

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НАТРИЕВОСИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА КАК МЕТОД СОГЛАСОВАНИЯ БАЗЫ ДАННЫХ

Королева¹ О.Н., Тупицын² А.А., Бычинский² В.А.

¹*Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, e-mail: koroleva@mineralogy.ru*

²*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: val@igc.irk.ru*

Силикатные расплавы относятся к важнейшему классу высокотемпературных оксидных систем и играют важную роль, как в природе, так и в промышленности. Одним из наиболее эффективных методов изучения структуры расплавов *in situ* является высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света. Однако, эти экспериментальные исследования расплавов достаточно сложны и трудоемки и, кроме того, могут быть выполнены только на относительно простых по составу модельных системах. В связи с этим актуальным является использование термодинамического моделирования для получения информации о структуре силикатных расплавов в зависимости от состава и температуры. Формирование термодинамической модели расплавов подразумевает создание базы данных силикатов, согласование их термодинамических характеристик на основе экспериментальных результатов спектроскопии комбинационного рассеяния и возможность прогнозирования структурных особенностей расплавов в широком диапазоне составов и температур.

Важной особенностью силикатных расплавов является образование неупорядоченных полимеризованных анионов, из которых формируются структурные единицы расплавов, стекол и кристаллических силикатов. В данной системе это кремнекислородные тетраэдры, состоящие из центрального атома кремния и четырех атомов кислорода, объединяющиеся в анионные группировки. Экспериментальная информация о содержании структурных единиц стекол и расплавов, получаемая методами колебательной спектроскопии и ЯМР, представляет собой распределение структурных единиц Q^n – кремнекислородных тетраэдров с различным числом мостиковых атомов кислорода n , в зависимости от состава и температуры [Maekawa et al., 1991; Mysen, Frantz, 1994; Анфилогов и др., 2005; Malfait et al., 2007].

Для сопоставления результатов спектроскопических исследований с данными термодинамического моделирования предполагаем, что свободные энергии образования (ΔG_f°) кристаллических силикатов могут использоваться для оценки термодинамических характеристик структурных единиц Q^n . В работе [Hess, 1977] показано, что энергетика процессов взаимодействия в силикатных системах определяется ‘короткодействующими’ силами, следовательно, такое квазикристаллическое приближение может быть использовано для термодинамического описания силикатных расплавов. Поэтому в список вероятных компонентов модели включены силикаты, стехиометрически соответствующие структурным единицам Q^n . Для оценочной калибровки адекватности термодинамической модели использованы результаты высокотемпературной спектроскопии КР.

Вследствие особенностей способов обработки результатов калориметрии и методов оценки неизвестных термодинамических свойств в справочниках и периодической научной литературе встречаются резко отличающиеся величины термодинамических потенциалов силикатов натрия, калия и лития [Тупицын и др., 2009]. Исходные данные, на основе которых могут быть сконструированы формуляры термодинамических свойств силикатов щелочных металлов в конденсированном состоянии, приводятся только для K_2SiO_3 и $K_2Si_2O_5$ в фундаментальном справочном издании [ТСИВ, Т. 4, кн. 1]. В справочниках JANAF [JANAF], ТКВ [ТКВ, X, 1; ТКВ, X, 2] и ряде научных публикаций [Téqui et al., 1992; Kleykamp, 1996; Fasshauer et al., 1998; Бабушкин и др., 1972; Labban et al., 2007; Naylor, 1945; Richet et al., 1984] приводятся отрывочные, как экспериментальные, так и расчетные сведения для K_2SiO_3 , Li_2SiO_3 , $Na_2Si_2O_5$, Na_2SiO_3 .

Поскольку согласование термодинамических величин следует выполнять на основе представительного количества изоструктурных веществ, расчеты проводились одновременно для силикатов калия, лития и натрия. Получены зависимости термодинамических свойств от

типа структурных единиц, позволившие согласовать существенно различающиеся величины термодинамических потенциалов, а также рассчитать термодинамические свойства и оценить температуры плавления неисследованных ранее силикатов щелочных металлов методами, описанными в работе [Тупицын и др., 2009]

В программном комплексе «Селектор» [Карпов и др., 2001] для расчета фазового состава систем, у которых температура плавления ниже температуры плавления чистых компонентов, предусмотрено отдельное описание твердого, жидкого и газообразного состояния индивидуальных веществ. Для этого используется вид представления термодинамических свойств, аналогичный применяемому в справочнике [JANAF]. Принципы экстраполяции термодинамических функций вещества в жидком состоянии от температуры плавления к отчетной температуре (298.15 К) описаны в книге [Тупицын и др., 2009].

Результат обработки спектров комбинационного рассеяния представляет собой распределение структурных единиц Q^n в зависимости от температуры и состава. Исходя из предположения о квазикристалличности, термодинамические функции кремнекислородных тетраэдров Q^0 - Q^3 приняты, равными термодинамическим функциям Na_2SiO_3 , $0.5Na_2Si_2O_5$, Na_4SiO_4 и $0.5Na_6Si_2O_7$, тогда, как структурная единица Q^4 характеризуется термодинамическими функциями чистого SiO_2 .

База данных для силикатов щелочных металлов была создана на основе вышеописанных методов [Тупицын и др., 2009; Королева, 2009; Королева и др., 2009] и встроена в *Селектор-С*. База включает в себя термодинамические характеристики силикатов лития, натрия и калия в диапазоне температур от 298.15 до 6000 К. Для формирования моделей рассматривалось влияние исходного химического состава (соотношения SiO_2/Na_2O) и температуры на компонентный состав силикатного расплава. Состав расплава менялся от чистого кремнезема до ортосиликата натрия (67 мол % Na_2O), температурный диапазон задавался от 298.15 до 1473 К. В системе Na-Si-O задаваемый список потенциально возможных веществ в равновесии состоял из 25 зависимых компонентов.

Обычно при термодинамических расчетах взаимодействие компонентов расплава, влияющее на равновесие рассматриваемой системы, учитывается с помощью коэффициентов активности. Несмотря на то, что расчет коэффициентов активности для компонентов сложного силикатного расплава затруднен, в термодинамических моделях, рассчитываемых с помощью ПК «Селектор», взаимное влияние компонентов расплава можно оценить. Для этого в модель вводятся известные из экспериментальных данных ограничения на содержание индивидуальных компонентов и на основе результатов расчетов вынужденных равновесий производится корректировка термодинамических функций [Карпов и др., 2001]. Полученные термодинамические функции компонентов расплава могут быть использованы в качестве их исходных термодинамических свойств. В результате введения поправок происходит корректировка исходной базы термодинамических данных силикатов. В этом случае результаты расчета в модели без ограничений, но с новыми термодинамическими данными, с высокой точностью описывают результаты экспериментальных исследований.

На рисунке 1 представлено сопоставление распределения структурных единиц в зависимости от температуры для системы $x\%Na_2O \times (1-x)\%SiO_2$, при $x = 33, 50, 60, 67$, соответственно, с результатами спектроскопии КР для расплавов и стекол [Королева, 2009] и ЯМР [Maekawa et al., 1991] для стекол. При увеличении температуры и переходе стекло-расплав наблюдается разупорядочение структуры для состава 33 мол % (а), что соответствует сдвигу соответствующего равновесия вправо в сторону образования структурных единиц Q^2 и Q^4 . Для состава 50 мол % (б) результаты моделирования находятся в пределах погрешности экспериментального метода. Для состава 60 мол % (в) экспериментальные данные представлены в узком интервале температур, тем не менее, можно говорить о качественном соответствии модели. Для состава 67 мол % Na_2O (г) экспериментальные данные ограничиваются одной точкой при температуре 1143 К, однако в целом результаты термодинамического моделирования и эксперимента качественно совпадают.

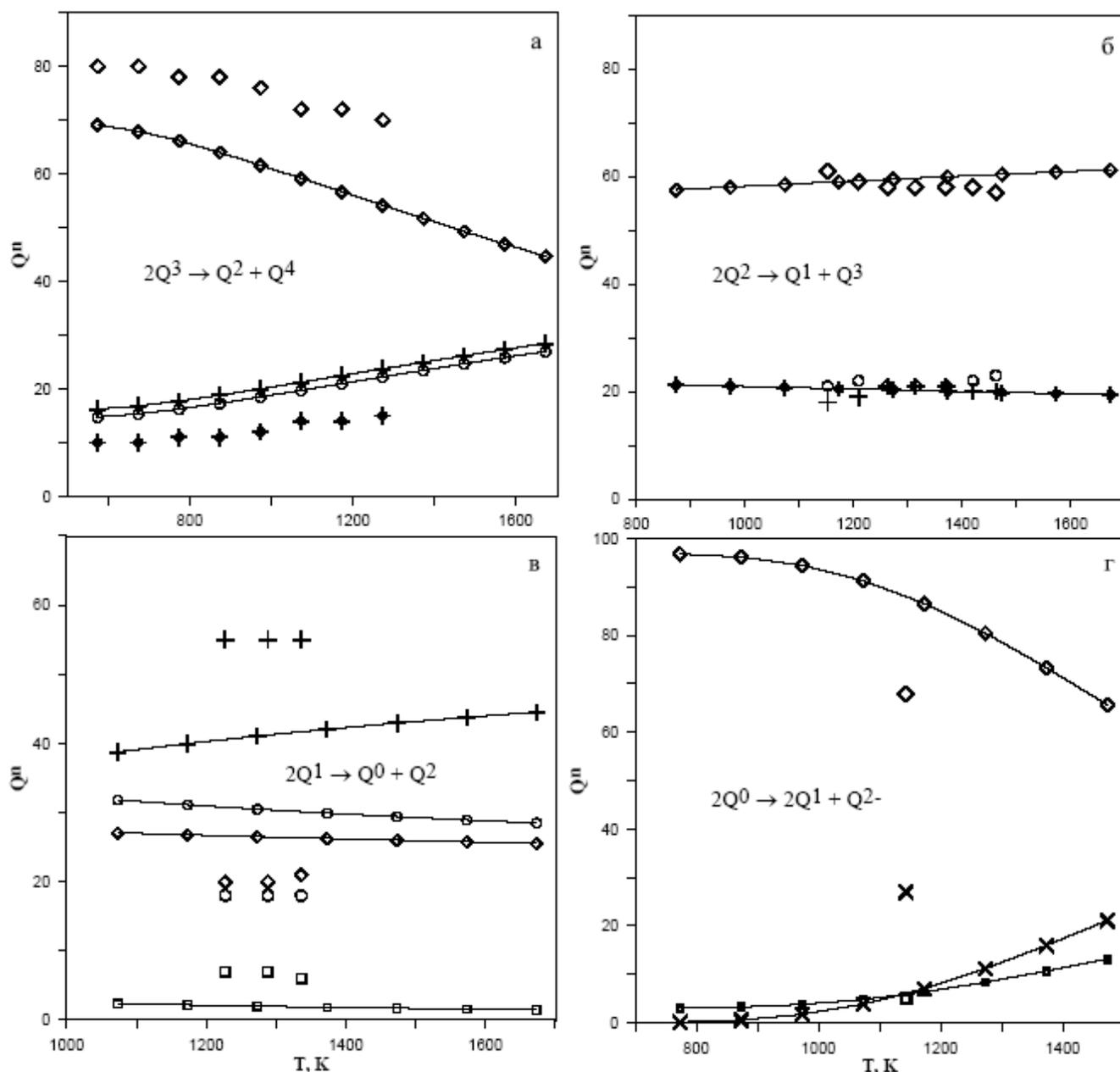


Рис. 1 Распределение структурных единиц Q^n в зависимости от температуры для системы $x\text{Na}_2\text{O} \times (1-x)\text{SiO}_2$, при $x = 33$ (а), 50 (б), 60 (в), 67 (г) мол. % (точки – экспериментальные данные спектроскопии КР [Королева, 2009]).

В итоге были сформированы база данных силикатов натрия и термодинамическая модель натриевосиликатного расплава, работающая в области составов от 0 до 67 мол. % Na_2O . Показано, что результаты моделирования процесса распределения структурных единиц расплава от его химического состава находятся в хорошем соответствии с результатами высокотемпературной спектроскопии КР. Для низкощелочных составов термодинамическая модель описывает влияние температуры на структуру расплава в пределах погрешности измерений. Для высокощелочных расплавов достигнуто качественное соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке грантами РФФИ №12-05-00294-а и №12-05-90824-мол_рф_нр, гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (МК-109.2011.5) и гранта молодых ученых УрО РАН.

Литература

- Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. – М.: Наука, 2005. – 361 с.
- Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П.; Термодинамика силикатов, 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во лит. по строительству, 1972. – 351 с.
- Карпов И. К., Чудненко К. В., Кулик Д. А., Авченко О. В., Бычинский В. А. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. 2001. № 11. С. 1207-1219.
- Королева О.Н. Термодинамическое моделирование и спектроскопия комбинационного рассеяния силикатных расплавов (диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук) / Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук. Екатеринбург, 2009. – 154 с.
- Королева О.Н., Тупицын А.А., Бычинский В.А., Согласование и оценка термодинамических свойств силикатов щелочных металлов // Материалы XVII Международной конференции по химической термодинамике в России, Казань, 2009. С. 60.
- Тупицын А. А., Мухетдинова А. В., Бычинский В. А.. Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных технологических процессов. – Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2009. – 303 с.
- Термические константы веществ : справ. под ред. В. П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1981. – Вып. 10, ч. 1. – 299 с.
- Термические константы веществ : справ. под ред. В. П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1981. – Вып. 10, ч. 2. – 441 с.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справ. изд. : в 4 т. / Л. В. Гурвич [и др.]. – 3-е изд., перераб. и расш. – М.: Наука, 1982. Т. 4, кн. 1. – 623 с.
- Fasshauer D. W., Wunder B., Chatterjee N. D., Höhne G. W. H. Heat capacity of wadeite-type $K_2Si_4O_9$ and the pressure-induced stable decomposition of K-feldspar // Contrib. Min. Petrol. 1998. V. 131. P. 210-218.
- Hess P.C. Structure of silicate melts // Can. Mineral. 1977. V. 15. P. 162-178.
- JANAF Thermochemical Tables. Part I, Al–Co / M. W. Chase [et al.]. 3th ed. // J. of Phys. and Chem. Ref. Data. – Washington: 1985. V. 14. Sup. 1. – 926 p.
- JANAF Thermochemical Tables. Part II, Cr–Zr / M. W. Chase [et al.]. 3th ed. // J. of Phys. and Chem. Ref. Data. – Washington: 1985. V. 14. Sup. 1. – 929 p.
- Kleykamp H. Enthalpy, heat capacity, second-order transitions and enthalpy of fusion of Li_4SiO_4 by high-temperature calorimetry // Thermochim. acta. 1996. V. 2. № 2. P. 191-201.
- Labban A., Berg R., Zhou J., Johnson D.A., Westrum E.F. Heat capacities and derived thermodynamic properties of lithium, sodium, and potassium disilicates from $T = (5 \text{ to } 350) \text{ K}$ in both vitreous and crystalline states // J. of Chem. Thermodynamics. 2007. № 39 (7). P. 991-1000.
- Maekawa H., Maekawa T., Kamamura K., Yokokawa T. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 127, 53.
- Malfait W.J., Zakaznova-Herzog V.P., Halter W.E. Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts // J Non-Cryst Solids. 2007. V. 353. P. 4029-4042.
- Mysen B.O., Frantz J.D., Silicate melts at magmatic temperatures: in-situ structure determination to 1651 °C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units // Contrib Mineral Petrol, 1994, 117:1-14.
- Naylor B. F. High-temperature heat contents of sodium metasilicate and sodium disilicate / Naylor B. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 466-467.
- Richet P., Bottinga Y., Téqui C. Heat capacity of sodium silicate liquids // Comm. Amer. Ceram. Soc. 1984. P. C.6-C.8.
- Téqui C., Grinspan P., Richet P. Thermodynamic Properties of Alkali Silicates: Heat Capacity of Li_2SiO_3 and Lithium-Bearing Melts // J. Amer. Ceram. Soc. 1992. V. 75., № 9. P. 2601-2604.