

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ-ДИАГРАММНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОДСИСТЕМ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ
TiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂**

С. О. Байсанов, д.т.н., Н. З. Нурғали, М. С. Апмагамбетов

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

Металлургиялык жождардыц непж курайтын CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ жуйесжц термодинамикалык-диаграммалыц талдау эдюмен куй диаграммасы зерттелыт нактыланган. Ол 21 туракты элементарлы тетраэдрдан куралатыны аныкталган. Алынган мэл1меттер бескомпонен-ггi TiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ жуйесжц конгруэнтп балцитын политоптарга карама-кайшыльцсыз белшектелелнж керсетед! ТуyiiHfii свздер: бай титанды кож, диаграмма, термодинамикалык-диаграммалык талдау, конгруэнтп, тетраэдр.

The correctness of tetrahedral form of phase structure diagram of the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ is confirmed and it is a basic factor for a consistent division of five-component system TiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ into stable polytopes. The data obtained make possible to determine phase composition of slag melts at smelting of rich titanium slags and various ferrotitanium grades.

Key words: titanium slags, slag melts, thermodynamic-diagram analysis.

Диаграммы состояния многокомпонентных оксидных систем содержат полновесную информацию о составе и структуре предполагаемых продуктов плавки и служат для получения шлаков, максимально близких к заданным составам, и определения температурной зоны процесса, тем самым, предопределяя их свойства и способы технологических режимов их получения.

Реальные богатые титановые шлаки (БТШ), предназначенные для получения губчатого титана, и шлаки от производства ферротитана представляют собой многокомпонентную систему оксидных продуктов восстановления ильменитовых концентратов. Однако их основу составляет относительно небольшое количество оксидов. Фазовый состав БТШ и шлаков ферротитана можно охарактеризовать пятикомпонентной системой TiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ которая состоит из пяти четверных систем: TiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃, TiO₂-CaO-MgO-SiO₂, TiO₂-

CaO-Al₂O₃-SiO₂, TiO₂-MgO-Al₂O₃-SiO₂ и CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂[1]. Последняя подсистема является главной составной частью ряда многокомпонентных систем, в том числе девятикомпонентной системы CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Cr₂O₃-Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂-SiO₂, в которую входит большинство шлаковых продуктов металлургического производства.

Установлено, что пятикомпонентная система TiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ с учетом инконгруэнтных соединений состоит из 58 элементарных пентатопов сосуществующих фаз [2]. При этом для каждого из пентатопов найдены численные значения коэффициентов *a*, *b*, *c*, *d* и *e*, что позволяет рассчитать равновесный фазовый состав при любом сочетании оксидов TiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃ и SiO₂ в сырье или изделии. Система CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ состоит из 38 элементарных тетраэдров с учетом метастабильных соединений [1]. На рис. 1 представлена данная система с элементарными тетраэдрами, стабильными как в жидком, так и в твердом состоянии. На рис. 2, 3 для облегчения восприятия этой диаграммы и ее фазового строения она раздвинута на составные части.

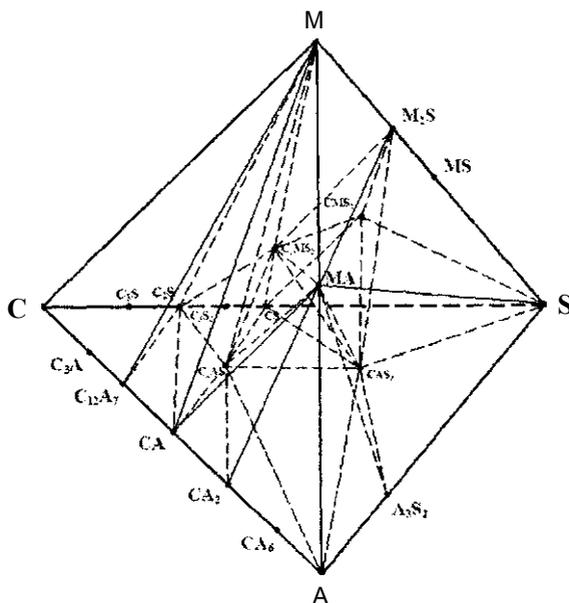


Рис. 1. Система CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂

В рассматриваемую диаграмму были внесены многочисленные коррективы и уточнения, касающиеся ее высокоглиноземистой области [3]. Также существенное противоречие фазового состава этой диаграммы наблюдается вследствие наличия на ее граничной тройной системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ квазибинарной линии $SiO_2-MgO \cdot Al_2O_3$. В этом случае внутри системы $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ образуется квазитройная система $2CaO \cdot SiO_2-MgO \cdot Al_2O_3-SiO_2$ [1], которая во многих местах пересекается с несколькими истинно квазитройными плоскостями $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2-2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2-CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2-CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2-SiO_2$ и другими. Согласно общепринятым принципам фазовых соотношений в многокомпонентных системах вышеуказанный факт невозможен [4]. В противном случае в местах пересечения квазибинарных линий $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2-2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ с плоскостью $2CaO \cdot SiO_2-MgO \cdot Al_2O_3-SiO_2$ должны образоваться четырехкомпонентные соединения. Однако последние по настоящее время не обнаружены.

Следовательно, исходя из указанного и учитывая данные [5], согласно которым квазибинарность линии $2CaO \cdot SiO_2-MgO \cdot Al_2O_3$ яв-

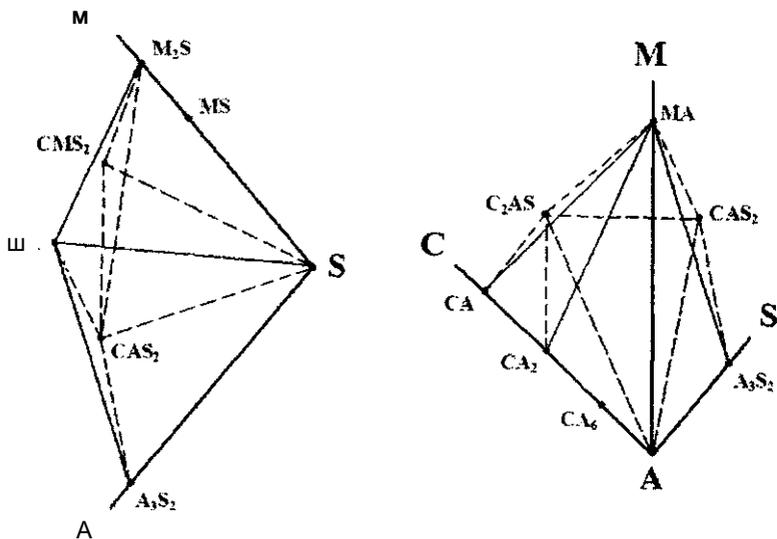
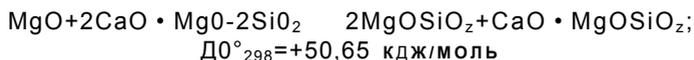


Рис. 2. Составные части системы $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$.

ляется очевидной, поля кристаллизации фаз и их соотношения в системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ требуют уточнений и дополнительных исследований, что было осуществлено авторами данной работы.

Исследования энергетики взаимодействия сосуществующих фаз $\text{MgO-2CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (периклаз-геленит) и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ (ларнит-шпинель) показали, что при температурах выше 900 К величина свободной энергии Гиббса положительная ($\Delta G_{900} > 0$), т. е. реакция протекает между исходными веществами:



Вследствие этого вместо коннод $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{MgO-SiO}_2\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ появляются равноценные квазибинарные линии $\text{MgO-2CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{MgO-2CaO} \cdot \text{MgO-2SiO}_2$ (рис. 3), за счет которых снимаются вышеуказанные противоречия, связанные с пересечением плоскостей и образованием четверных соединений.

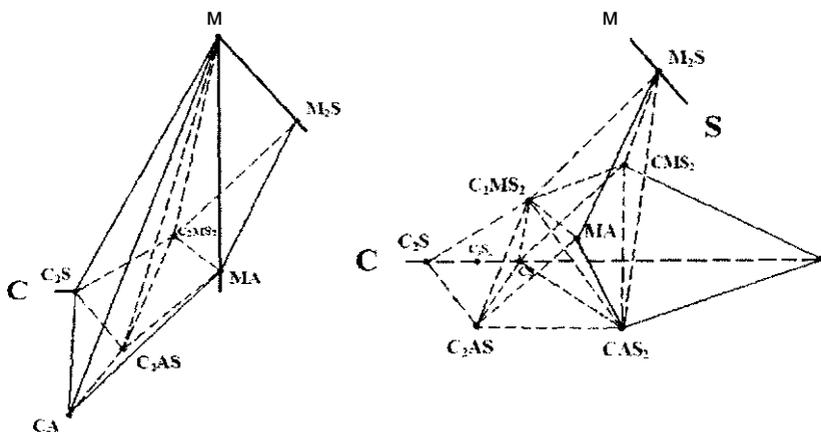


Рис. 3. Составные части системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

В результате внесенных изменений, приведенных на диаграмме фазового строения системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, она разбивает-

ся на 21 стабильный тетраэдр, с образованием новых пяти под № 17-21 (таблица, где C-CaO, M-MgO, A-Al₂O₃, S-SiO₂).

Разбивка общей системы осуществлена с учетом конгруэнтно плавящихся соединений и объединением метастабильных коннод инконгруэнтных компонентов в стабильные тетраэдры. Сумма относительных объемов элементарных тетраэдров системы, рассчитанных методом обобщенного правила о «центре тяжести» [6], равна единице (0,999999).

Элементарные тетраэдры системы CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂

| № п/п | Элементарные тетраэдры | Объем |
|-------|---|-----------------|
| 1. | C-M-C ₁₂ A ₇ -C ₂ S | 0,179735 |
| 2. | M-C ₁₂ A ₇ -CA-C ₂ S | 0,04537 |
| 3. | CA-CAJ-CJAS-MA | 0,008615 |
| 4. | CAJ-CJAS-MA-A | 0,013387 |
| 5. | CJAS-CASJ-MA-A | 0,037368 |
| 6. | A₃S₂-CAS₂-ma-A | 0,016121 |
| 7. | A₃S₂-CAS₂-ma-S | 0,041045 |
| 8. | M₂S-CAS₂-ma-S | 0,08299 |
| 9. | M₂S-CAS₂-CMS₂-S | 0,054465 |
| 10. | CS-CAS₂-CMS₂-S | 0,032971 |
| 11. | M₂S-CAS₂-C₂ms₂-ma | 0,063558 |
| 12. | M₂S-CAS₂-C₂ms₂-CMS₂ | 0,017976 |
| 13. | CS-CAS₂-C₂ms₂-CMS₂ | 0,007252 |
| 14. | CS-CAS [^] CYVS-CJMSJ | 0,011451 |
| 15. | CASJ-CJAS-CJMSJ-MA | 0,032667 |
| 16. | CJS-CS-CJMSJ-CJAS | 0,009249 |
| 17. | M-CJS-CJAS-CA | 0,045978 |
| 18. | M-C ₂ S-C ₂ MS ₂ -C ₂ AS | 0,053439 |
| 19. | M-CJAS-CA-MA | 0,055743 |
| 20. | M-CJMS [^] JAS-MA | 0,064788 |
| 21. | M-MJS-CJMSJ-MA | 0,125831 |
| | Сумма | 0,999999 |

Таким образом, результаты проведенных расчетов подтверждают верность тетраэдрации диаграммы фазового строения системы CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ и являются основополагающими для непротиворечивого разбиения пятикомпонентной системы TiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ на стабильные политопы. При этом полученные данные позволяют определить фазовый состав шлаковых расплавов при выплавке богатых титановых шлаков и различных марок ферротитана.

Литература

1. *Бережной А. С.* Многокомпонентные системы окислов. - Киев: Наукова думка, 1970. - 544 с.
2. *Акбердин А. А., Новиков В. С., Марсуверский Б. А.* Фазовая диаграмма системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ в аналитических выражениях // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1989. - № 12. - С. 23-30.
3. *Габдулин Т. Г., Такенов Т. Д., Байсанов С. О., Букетов Е. А.* Физико-химические свойства марганцевых шлаков. - Алма-Ата, 1984. - 232 с.
4. *Захаров А. М.* Диаграммы состояния четверных систем. - М.: Металлургия, 1978. - 295 с.
5. *Prince A. T.* Phase Equilibrium Relationships in a Portion of the System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ II T. Am. Ceram. Soc. - 1951. - V. 34, № 2. - P. 44-51.
6. *Палатник Л. С.* // ДАН СССР. - 1954. - Т. 95, № 6. - С. 1227.

ИНФОРМАЦИЯ

НТ2007К2071

ГИДРОЦИКЛОННАЯ НЕФТЕЛОВУШКА

Назначение - разделение трехкомпонентной жидкости на составляющие,

Гидроциклон снабжен гидрозлеватором и устанавливается на всасывающей линии центробежного насоса. Насос не подвержен абразивному износу. Срок службы насоса увеличивается в 2-3 раза.

| | |
|--------------------------------|--|
| <i>Этапы разработки</i> | Бизнес-план |
| <i>Состояние защиты</i> | Патент(ы) |
| <i>Организация-разработчик</i> | Таразский государственный университет им. М. Х. Дулати |