

УДК 544.016.2-549.4

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
СаО–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> ШЛАКОВ**© 2019 г. А. Корытцева<sup>a, b</sup>, А. Навротски<sup>a, \*</sup><sup>a</sup> Peter A. Rock Thermochemistry Laboratory and NEAT ORU, University of California Davis,  
Davis, CA 95616 USA<sup>b</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
химический факультет, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: anavrotsky@ucdavis.edu

Поступила в редакцию 12.06.2018

После доработки 21.06.2018

Принята к публикации 22.06.2018

Методом дроп-калориметрии измерены энтальпии растворения шлакообразующих оксидов в шлаке СаО–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO при 1450°С. Энтальпии растворения становятся более экзотермичными в порядке Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, СаО, SiO<sub>2</sub>, что отражает относительно основной характер этого шлака с низким содержанием кремнезема. Наблюдаемые тенденции согласуются с имеющимися других расплавов, при этом наблюдаемые различия в величинах отражают различия в кислотно-щелочном характере расплавов. Полученные результаты дают достоверные данные для будущего моделирования теплового баланса как сталеплавильных печей, так и разнообразных процессов в геологических и керамических системах.

*Ключевые слова:* калориметрия, шлак, энтальпия, оксид железа, оксид алюминия, оксид кремния.

DOI: 10.1134/S0235010619010092

**ВВЕДЕНИЕ**

Все сталеплавильные процессы осуществляются при тесном взаимодействии металла и шлака. Шлаки являются неизбежным побочным продуктом любого современного способа производства стали в открытых агрегатах. Химический состав шлака, его свойства определяют качество готового металла и производительность процесса. Несмотря на то, что термодинамические свойств шлаков необходимы для расчетов тепловых балансов современных доменных процессов, а также для оценки их реакционной способности они плохо изучены [1]. Также шлаки являются интересными научными объектами, образуя континуум составов с силикатными расплавами геологического происхождения [2]. Таким образом, соответствующее термодинамическое описание шлаковых систем имеет важное значение и применение в фундаментальной химии и физике высоких температур.

Высокотемпературная дроп-калориметрия является прямым способом измерения энтальпий образования и смешения в расплавленном состоянии. Парциальную мольную энтальпию растворения твердого компонента в расплавленной смеси можно измерить путем растворения небольших количеств твердого вещества в большом объеме расплава при постоянной температуре. Это можно сделать с высокой точностью ( $\pm 1-2\%$ ) до примерно 900°С [3]. При более высоких температурах измерения более трудны и менее точны. Наша группа имеет большой опыт использования калориметров Setaram Inc., NT-1500 и его преемника, МНТС-96, для проведения таких измерений до 1500°С. Единственный калориметрический детектор в этом приборе измеряет поток тепла между реакционной ячейкой и ячейкой сравнения, расположенной непосредственно

под первой, соединенными термобатареей из Pt–Rh термопар. Энтальпия дроп-растворения ( $\Delta H_{\text{drop sol}}$ ) содержит вклады от нагревания образца от комнатной до температуры калориметре и от его растворения при температуре калориметра. Точность, полученная в  $\Delta H_{\text{drop sol}}$ , составляет около 3–4% при 1000°C и 7–10% при 1400–1500°C.

Наши предшествующие измерения энергетики растворения оксидов в силикатных расплавах выше 1000°C проводились на модельных бинарных и тройных оксидных системах [4–9]. Настоящее исследование расширяет эту работу и посвящено изучению растворения оксидных компонентов в доменном шлаке состава “диоксид кремния–оксид алюминия–оксид кальция–оксид магния” при типичной рабочей температуре доменной печи 1450°C.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения был выбран упрощенный состав типичного шлака азиатской доменной печи: CaO (45.9 мол. %), SiO<sub>2</sub> (35.1 мол. %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.3 мол. %) и MgO (10.7 мол. %). Калориметрический растворитель (шлак) получали смешением стехиометрических количеств кристаллических оксидов высокой степени чистоты (>99%) в агатовой ступке. Фазовая чистота исходных оксидов проверялась рентгеновской порошковой дифракцией с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance с излучением CuK $\alpha$ , калиброванного с использованием кварцевого стандарта. Перед смешением оксиды нагревали до 1200°C для удаления адсорбированной воды. Для каждого эксперимента мы сплавляли смесь оксидов непосредственно в калориметрическом тигле.

В качестве растворяемых веществ использовались те же оксиды, что и для приготовления шлаков. Таблетки прессовали вручную на стальном прессе из порошков, предварительно нагретых 12 ч при 500°C для SiO<sub>2</sub>, 1400°C для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 400°C для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Работа с гигроскопичными CaO и MgO проводилась с особой тщательностью: таблетки сначала прессовали, а потом отжигали при 1200°C для CaO и 1000°C для MgO. Спеченные и уплотненные таблетки не так быстро поглощали воду при взвешивании (точность взвешивания  $\pm 0.001$  мг). Время между взвешиванием и вбрасыванием оксидов в калориметр было до 2 мин.

Высокотемпературную дроп-калориметрию при 1450°C проводили с использованием калориметра Setaram МНТС-96. Эксперименты включали в себя вброс таблетированного образца от комнатной температуры в калориметрический растворитель (шлак), содержащийся в платиновом тигле при 1450°C. Верхняя часть калориметрической ячейки непрерывно продувалась аргоном или воздухом со скоростью 1.2 л/ч. Калибровочный коэффициент для калориметра (Дж/мВ · с) получали путем сброса 10 мг таблеток корунда в пустой платиновый тигель при тех же условиях эксплуатации. Методология была подробно описана ранее [4–9]. От пяти до десяти таблеток одного и того же оксида (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) последовательно вбрасывали в калориметрический растворитель. Для каждой серии экспериментов использовали свежий растворитель. Масса каждой таблетки составляла приблизительно 10 мг, а шлака – 3 г. Большинство калориметрических опытов возвращалось к базовой линии через 10–30 мин в зависимости от образца. Различные временные интервалы при растворении разных оксидов обусловлены двумя основными факторами: скоростью растворения и величиной теплового эффекта.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Усредненные энтальпии  $\Delta H_{\text{drop sol}}$  (табл. 1) показывают стандартные отклонения 5–10%, что типично для калориметрии в этом интервале температур [4–9]. По видимому, такая погрешность вызвана случайными фоновыми флуктуациями, связанными с вибрацией свободно висящего калориметрического детектора и/или небольшими колебаниями температуры. Они также видны в калибровочных опытах в отсутствии расплава. Концентрация оксида в расплаве после завершения калориметрического эксперимента (до 10 таблеток) изменялась на 0.13 мол. % для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.17 мол. % для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.16 мол. % для CaO;

Таблица 1

## Усредненные энтальпии дроб-растворения и растворения в шлаке при 1450°C

Оксид	$\Delta H_{\text{drop sol}}$ , кДж/моль	$\Delta H_{\text{sol}}$ , кДж/моль
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	483.74 ± 20.78 (21)*, 493.77 ± 17.08 (30)**	279.3 ± 20.8, 289.3 ± 17.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	214.65 ± 11.39 (11)	41.6 ± 11.3
CaO	70.12 ± 2.35 (15)	-4.3 ± 2.3
MgO	127.41 ± 9.11 (23)	56.7 ± 9.1
SiO <sub>2</sub>	77.40 ± 4.36 (8)	-20.4 ± 4.4

\* В скобках показано число параллельных измерений. Опыты на воздухе. Ошибка – удвоенное стандартное отклонение от среднего значения.

\*\* Опыты на воздухе и в аргоне.

Таблица 2

## Энтальпии растворения оксидов в разных расплавах по данным этой работы и по литературным данным

Оксид	Химический состав расплава			
	(5.27CaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –1.23MgO–4.02SiO <sub>2</sub> ), 1450°C	(Li, Na) <sub>2</sub> O–B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 800°C, [12, 13]	2PbO–B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 700°C [3]	3Na <sub>2</sub> O–4MoO <sub>3</sub> , 700°C [3]
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	279.3 ± 20.8*	–	72.54 ± 1.34 (800°C)	0.42 ± 0.50
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.6 ± 11.3	52.59 ± 1.13	32.35 ± 0.15	–
CaO	-4.3 ± 2.3	-23.39 ± 0.88	-54.91 ± 1.9	-123.81 ± 1.8
MgO	56.7 ± 9.1	25.94 ± 0.42	5.04 ± 0.50	-37.23 ± 0.15
SiO <sub>2</sub>	-20.4 ± 4.4	-12.13 ± 0.42	-4.07 ± 0.4	–

\* Во всех данных для шлаков ошибка в энтальпиях растворения указана по ошибке энтальпии дроб-растворения, т.к. ошибка в определении теплосодержания значительно меньше.

0.34 мол. % для MgO; 0.2 мол. % для SiO<sub>2</sub>. Четкой зависимости энтальпии с увеличением концентрации растворенного вещества в исследуемом диапазоне обнаружено не было: наблюдался разброс данных в пределах экспериментальной ошибки [10]. Для проверки возможности протекания в аргоне восстановления  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$ , мы выполнили одну калориметрическую серию в аргоне, три в атмосфере воздуха. Систематических различий в измеренных энтальпиях для указанных экспериментов обнаружено не было, хотя на воздухе был меньший разброс экспериментальных данных. Мы не исследовали реакции восстановления более подробно, хотя они могут быть важными в реальной доменной печи с меньшей фугитивностью кислорода.

Вычитая теплосодержание данного оксида для соответствующей температуры [11], можно рассчитать энтальпию растворения ( $\Delta H_{\text{sol}}$ ) (табл. 1). Сравнение энтальпий растворения оксидов показывает, что кварц (кислотный оксид) имеет самую экзотермическую реакцию из-за сильного взаимодействия с относительно основным шлаком. CaO реагирует более экзотермично, чем MgO, что отражает его большую основность. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет теплоту растворения промежуточную между таковыми теплотами для CaO и MgO. Оксид железа имеет сильно эндотермическую теплоту растворения и растворяется медленнее, что предполагает его менее благоприятное смешение со шлаковыми компонентами. Некоторое восстановление Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> также может способствовать большей эндотермичности реакции.

Аналогичные тенденции наблюдаются в других оксидных расплавах, в том числе в боратах и молибдатах (табл. 2). Более экзотермические энтальпии растворения CaO,

MgO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в молибдате натрия подтверждают более кислый характер этого расплава [3]. Энтальпии растворения SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаке, а также в боратах свинца и щелочных металлов, относительно похожи, эти расплавы имеют схожую кислотность. Отметим, что эксперименты в разных расплавах были проведены при температурах от 700 до 1450°C, и возможный эффект температуры на теплоту растворения не учитывали.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Энтальпии раствора CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> согласуются с высокоосновной и деполимеризованной природой низкокремнистого шлака. Термодинамическая роль состояния окисления железа в шлаке, особенно при низкой фугитивности кислорода, нуждается в дальнейшем исследовании. Системное поведение как функция кислотно-основного характера расплава полезно для моделирования других керамических, металлургических и геологических процессов с участием силикатных расплавов различных составов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Omori Y., Ed., Blast Furnace Phenomena and Modelling. Elsevier Applied Science, New York, U.S.A. 1987.
2. Navrotsky A. Energetics of Silicate Melts // *Rev. Mineral.* 1995. № 32. P. 121–144.
3. Navrotsky A. Progress and New Directions in Calorimetry: A 2014 Perspective // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. № 97. P. 3349–3359.
4. Gan H., Wilding M.C., Navrotsky A. Ti<sup>4+</sup> in Silicate Melts: Energetics from High-Temperature Calorimetric Studies and Implications for Melt Structure // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. № 60. P. 4123–4131.
5. Wilding M.C., Navrotsky A. The Dissolution of Silica and Alumina in Silicate Melts: in situ High Temperature Calorimetric Studies // *Neues Jahrbuch für Mineralogie.* 172. Rosenhauer Memorial Volume. 1998. P. 177–201.
6. Wilding M.C., Navrotsky A. High Temperature Calorimetric Studies of the Heat of Solution of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Silicate Liquids // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. № 265. P. 238–251.
7. Morishita M., Navrotsky A., Wilding M.C. Direct Measurement of Relative Partial Molar Enthalpy of SiO<sub>2</sub> in SiO<sub>2</sub>–M<sub>2</sub>O (M = Li, Na, K, Cs) Binary and SiO<sub>2</sub>–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary Melts // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. № 87. P. 1550–1555.
8. Morcos R.M., Ellis B.G., Navrotsky A. The Energetics of Hematite Dissolution in Iron Oxide Rich Melts: in situ High Temperature Calorimetric Studies // *Amer. Miner.* 2007. № 92. P. 1064–1070.
9. Morcos R.M., Navrotsky A. Iron Ore Sintering: Characterization by Calorimetry and Thermal Analysis // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. № 96. P. 353–341.
10. Koryttseva A., Navrotsky A. High-temperature calorimetric study of oxide component dissolution in a CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> slag at 1450°C. // *J Am Ceram Soc.* 2017. № 100. P. 1172–1177.
11. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables // *J. Physical and Chemical Reference Data.* 1998. № 9. ACS/AIP/NIST.
12. Geiger C.A., Kleppa O.J., Mysen B.O., Lattimer J. M., Grossman L. // Enthalpies of Formation of CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (Hibonite) by High Temperature, Alkali Borate Solution Calorimetry // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988. № 52. P. 1729–1736.
13. Brousse C., Newton R.C., Kleppa O.J. Enthalpy of Formation of Forsterite, Enstatite, Akermanite, Monticellite and Merwinite at 1073 K Determined by Alkali Borate Solution Calorimetry // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1984. № 48. P. 1081–1088.

**High-Temperature Calorimetric Research of CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Slags***A. Korytseva<sup>1, 2</sup>, A. Navrotsky<sup>1</sup>*<sup>1</sup>*Peter A. Rock Thermochemistry Laboratory and NEAT ORU, University of California Davis, Davis, CA 95616 USA*<sup>2</sup>*Department of Chemistry, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, av. Gagarina, 23, Nizhny Novgorod, 603950 Russian Federation*

The enthalpy of dissolving slag-forming oxides in slag CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO at 1450°C was measured by drop-calorimetry. The enthalpy of dissolution becomes more exothermic in the order of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>, which reflects the relatively basic nature of this slag with a low silica content. The observed trends are consistent with the available other melts, while the observed differences in the values reflect differences in the acid-alkaline character of the melts. The obtained results give reliable data for the future modeling of the thermal balance of both steelmaking furnaces and various processes in geological and ceramic systems.

*Keywords:* calorimetry, slag, enthalpy, iron oxide, aluminum oxide, silicon oxide

## REFERENCES

1. Omori Y., Ed., Blast Furnace Phenomena and Modelling. Elsevier Applied Science, New York, U.S.A. 1987.
2. Navrotsky A. Energetics of Silicate Melts // Rev. Mineral. 1995. № 32. P. 121–144.
3. Navrotsky A. Progress and New Directions in Calorimetry: A 2014 Perspective // J. Am. Ceram. Soc. 2014. № 97. P. 3349–3359.
4. Gan H., Wilding M.C., Navrotsky A. Ti<sup>4+</sup> in Silicate Melts: Energetics from High-Temperature Calorimetric Studies and Implications for Melt Structure // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. № 60. P. 4123–4131.
5. Wilding M.C., Navrotsky A. The Dissolution of Silica and Alumina in Silicate Melts: in situ High Temperature Calorimetric Studies // Neues Jahrbuch für Mineralogie. 172. Rosenhauer Memorial Volume. 1998. P. 177–201.
6. Wilding M.C., Navrotsky A. High Temperature Calorimetric Studies of the Heat of Solution of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Silicate Liquids // J. Non-Cryst. Solids. 2000. № 265. P. 238–251.
7. Morishita M., Navrotsky A., Wilding M.C. Direct Measurement of Relative Partial Molar Enthalpy of SiO<sub>2</sub> in SiO<sub>2</sub>–M<sub>2</sub>O (M = Li, Na, K, Cs) Binary and SiO<sub>2</sub>–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary Melts // J. Am. Ceram. Soc. 2004. № 87. P. 1550–1555.
8. Morcos R.M., Ellis B.G., Navrotsky A. The Energetics of Hematite Dissolution in Iron Oxide Rich Melts: in situ High Temperature Calorimetric Studies // Amer. Miner. 2007. № 92. P. 1064–1070.
9. Morcos R.M., Navrotsky A. Iron Ore Sintering: Characterization by Calorimetry and Thermal Analysis // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. № 96. P. 353–341.
10. Korytseva A., Navrotsky A. High-temperature calorimetric study of oxide component dissolution in a CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> slag at 1450°C // J. Am. Ceram. Soc. 2017. № 100. P. 172–1177.
11. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables // J. Physical and Chemical Reference Data. 1998. № 9. ACS/AIP/NIST.
12. Geiger C.A., Kleppa O.J., Mysen B.O., Lattimer J.M., Grossman L. // Enthalpies of Formation of CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (Hibonite) by High Temperature, Alkali Borate Solution Calorimetry // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. № 52. P. 1729–1736.
13. Brousse C., Newton R.C., Kleppa O.J. Enthalpy of Formation of Forsterite, Enstatite, Akermanite, Monticellite and Merwinite at 1073 K Determined by Alkali Borate Solution Calorimetry // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. № 48. P. 1081–1088.