

УДК 544.32

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ОКСИДНО-СУЛЬФИДНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ca,Fe//O,S

© С. Е. Працкова*, А. О. Марданов

*Челябинский государственный университет
Россия, 454001 Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129.*

Тел.: +7 (351) 799 70 69.

*Email: se_pratskova@mail.ru

В статье приведены результаты термодинамического моделирования системы Ca,Fe//O,S в рамках обобщенной теории «регулярных» ионных растворов. Выведены уравнения для расчета активности компонентов исследуемой системы. Рассчитаны энергетические параметры модели с учетом опытных данных и характеристик плавления чистых оксидов и сульфидов для систем CaO–CaS, FeO–FeS, FeS–CaS, FeO–CaO. Рассчитанные значения энергетических параметров хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для расплавов бинарных систем CaO–CaS, FeO–FeS, FeS–CaS оценены значения молярных функций смешения и избыточных функций. Дано описание систем с точки зрения полученных термодинамических функций.

Ключевые слова: обобщенная модель «регулярных» ионных растворов, активности компонентов, термодинамические функции.

Термодинамические свойства расплавов системы Ca,Fe//O,S представляют значительный интерес для металлургии [1], для изучения процессов удаления из жидкого металла вредных примесей – серы, кислорода. Диаграмма FeO–FeS является основной в пирометаллургии сульфидного сырья, впервые изучалась Я. И. Ольшанским [2–3]. Экспериментальные данные по диаграммам CaO–CaS, FeS–CaS, FeO–CaO представлены в [3–4]. Принятые значения термодинамических величин, характеризующие процессы плавления оксидов и сульфидов кальция, железа, следующие: $\Delta H_{\text{пл}}(\text{CaO}) = 52$ кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{CaO}) = 2900$ К; $\Delta H_{\text{пл}}(\text{CaS}) =$

70 кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{CaS}) = 2800$ К; $\Delta H_{\text{пл}}(\text{FeO}) = 30$ кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{FeO}) = 1650$ К; $\Delta H_{\text{пл}}(\text{FeS}) = 32$ кДж/моль, $T_{\text{пл}}(\text{FeS}) = 1460$ К [5].

Расчеты проводились в рамках обобщенной модели «регулярных» ионных растворов [6–7]. Система Ca,Fe//O,S является четверной системой с двумя катионами (Fe^{2+} , Ca^{2+}) и двумя анионами (O^{2-} , S^{2-}). Введем следующие обозначения: $x_1 = x_{\text{Fe}^{2+}}$, $x_2 = x_{\text{Ca}^{2+}}$ – катионные доли, $y_1 = x_{\text{O}^{2-}}$, $y_2 = x_{\text{S}^{2-}}$ – анионные доли. Из условия нормировки состава: $x_1 + x_2 = 1$ и $y_1 + y_2 = 1$.

Выражения для активностей компонентов оксидно-сульфидного расплава следующие:

$$\begin{aligned} RT \ln a(\text{FeO})_{\text{ж}} &= RT \ln x_1 y_1 + \xi \cdot x_2 y_2 \cdot \Delta G_{11}^{22} + \\ &+ y_1 x_2^2 \cdot \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1 - 2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\ &+ y_2 x_2^2 \cdot \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1 - 2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\ &+ x_1 y_2^2 \cdot \left[2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12} + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\ &+ x_2 y_2^2 \cdot \left[2y_1 \cdot Q_{(2,1)}^{12} + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right], \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} RT \ln a(\text{FeS})_{\text{ж}} &= RT \ln x_1 y_2 + \xi \cdot x_2 y_1 \cdot \Delta G_{12}^{21} + \\ &+ y_1 x_2^2 \cdot \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(1,1)} + (1 - 2x_1) \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\ &+ y_2 x_2^2 \cdot \left[2x_1 \cdot Q_{12}^{(2,1)} + (1 - 2x_1) \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_1(2 - 3x_1) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\ &+ x_1 y_1^2 \cdot \left[(1 - 2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\ &+ x_2 y_2^2 \cdot \left[(1 - 2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right], \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} RT \ln a(\text{CaO})_{\text{ж}} &= RT \ln x_2 y_1 + \xi \cdot x_1 y_2 \cdot \Delta G_{21}^{12} + \\ &+ y_1 x_1^2 \cdot \left[(1 - 2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2 - 3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\ &+ y_2 x_1^2 \cdot \left[(1 - 2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2 - 3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\ &+ x_1 y_2^2 \cdot \left[2y_1 \cdot Q_{(1,1)}^{12} + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\ &+ x_2 y_2^2 \cdot \left[2y_1 \cdot Q_{(2,1)}^{12} + (1 - 2y_1) \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_1(2 - 3y_1) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right], \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}
RT \ln a(\text{CaS})_{\text{жс}} = & RT \ln x_2 y_2 + \xi \cdot x_1 y_1 \cdot \Delta G_{11}^{22} + \\
& + y_1 x_1^2 \cdot \left[(1 - 2x_2) \cdot Q_{12}^{(1,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(1,2)} + x_2(2 - 3x_2) \cdot Q_{12}^{(1,3)} \right] + \\
& + y_2 x_1^2 \cdot \left[(1 - 2x_2) \cdot Q_{12}^{(2,1)} + 2x_2 \cdot Q_{12}^{(2,2)} + x_2(2 - 3x_2) \cdot Q_{12}^{(2,3)} \right] + \\
& + x_1 y_1^2 \cdot \left[(1 - 2y_2) \cdot Q_{(1,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(1,2)}^{12} + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(1,3)}^{12} \right] + \\
& + x_2 y_1^2 \cdot \left[(1 - 2y_2) \cdot Q_{(2,1)}^{12} + 2y_2 \cdot Q_{(2,2)}^{12} + y_2(2 - 3y_2) \cdot Q_{(2,3)}^{12} \right].
\end{aligned} \quad (4)$$

Параметр ξ – отношение общего количества катионов к общему количеству анионов – для рассматриваемой системы равен 1. $\Delta_r G_T^0 = \Delta G_{11}^{22} = \Delta G_{22}^{11} = -\Delta G_{12}^{21} = -\Delta G_{21}^{12}$ – энергия Гиббса обменной реакции (для расчетов в данном случае не использовалась).

Зависимость энергий связей от состава раствора и температуры дополнительно характеризуется значениями энергетических параметров $Q(T)$. Оценка этих энергетических параметров проводилась путем обработки экспериментальных данных по диаграммам состояния с учетом теплот и температур плавления оксидов, сульфидов железа и кальция.

Полученные значения параметров расплавов подсистемы FeO–FeS следующие [8] (Q – в кДж/моль):

$$\begin{aligned}
Q_{(1,1)}^{12}(T) &= -132700 - 82.85T + 0.13T^2, \\
Q_{(1,2)}^{12}(T) &= 1099100 - 1980T + 0.87T^2, \\
Q_{(1,3)}^{12}(T) &= 116900 + 418T - 0.34T^2.
\end{aligned}$$

Аналогично для CaO–CaS [9]:

$$\begin{aligned}
Q_{(2,1)}^{12}(T) &= 2.05 \cdot 10^7 - 15000T + 2.73T^2, \\
Q_{(2,2)}^{12}(T) &= 1.5 \cdot 10^7 - 12300T + 2.50T^2, \\
Q_{(2,3)}^{12}(T) &= -3.4 \cdot 10^7 + 25500T - 4.77T^2.
\end{aligned}$$

Аналогично для FeO–CaO:

$$\begin{aligned}
Q_{12}^{(1,1)}(T) &= 5.110^5 - 894T + 0.36T^2, \\
Q_{12}^{(1,2)}(T) &= 7.510^5 - 1100T + 0.35T^2, \\
Q_{12}^{(1,3)}(T) &= -4.410^5 + 800T - 0.25T^2.
\end{aligned}$$

Аналогично для FeS–CaS [10]:

$$\begin{aligned}
Q_{12}^{(2,1)}(T) &= -8.1 \cdot 10^6 + 8858T - 2.21T^2, \\
Q_{12}^{(2,2)}(T) &= -8.8 \cdot 10^7 + 96900T - 25.396T^2, \\
Q_{12}^{(2,3)}(T) &= 1.26 \cdot 10^8 - 136900T + 35.99T^2.
\end{aligned}$$

Используя регрессионные уравнения температурных зависимостей энергетических параметров расплавов системы Fe,Ca//O,S по уравнениям (1)–(4) рассчитывали термодинамические активности компонентов, а далее молярные функции смешения G_m^M , H_m^M , S_m^M и избыточные термодинамические функции G^E , H^E , S^E [11].

Молярная энергия Гиббса смешения при образовании реального расплава определяется соотношением:

$$G_m^M = G_m - \sum_{i=1}^k N_i \mu_i^0 = RT \sum_{i=1}^k N_i \ln a_i = \sum_{i=1}^k N_i \Delta \mu_i, \quad (5)$$

где N_i – молярная доля компонента (оксида или сульфида) в растворе; a_i – его термодинамическая активность; $\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0$ – относительный химический потенциал компонента. Аналогично определяются молярные энтальпии и энтропии смешения:

$$H_m^M = H_m - \sum_{i=1}^k N_i H_i^0, S_m^M = S_m - \sum_{i=1}^k N_i S_i^0. \quad (6)$$

где H_i^0 , S_i^0 – молярные энтальпия и энтропия чистых жидких компонентов.

Энтальпию H_m^M и энтропию S_m^M смешения удобно рассчитывать через соответствующую энергию Гиббса G_m^M по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$H_m^M = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G_m^M}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, N_i}, S_m^M = - \left(\frac{\partial G_m^M}{\partial T} \right)_{p, N_i}. \quad (7)$$

Химический потенциал компонента (st) совершенного ионного раствора

$$\mu_{st}^{coe} = \mu_{st}^0 + RT \ln \left(x_s^{v_{st}^+} \cdot y_t^{v_{st}^-} \right). \quad (8)$$

Тогда избыточный химический потенциал оксида или сульфида исследуемой системы:

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_{st}^{coe} = RT \left(\ln a_i - \ln \left(x_s^{v_{st}^+} \cdot y_t^{v_{st}^-} \right) \right). \quad (9)$$

Избыточная энергия Гиббса расплава:

$$G^E = G_m - G_{st}^{coe} = G_m^M - G_m^{M,coe} = \sum_{i=1}^k N_i \mu_i^E. \quad (10)$$

Для избыточной энтальпии раствора:

$$H^E = H_m^M = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G_m^M}{T} \right)}{\partial T} \right]_{p, N_i}, \quad (11)$$

Избыточная энтропия смешения:

$$S^E = S_m - S_{st}^{coe} = \frac{H^E - G^E}{T} = - \left(\frac{\partial G_m^M}{\partial T} \right)_{p, N_i}. \quad (12)$$

Результаты расчетов термодинамических функций для расплавов системы FeS–CaS в интервале температур 1773–2073 К, FeO–FeS в интервале 1373–1573 К, CaO–CaS в интервале 2373–2573 К представлены в табл. 1–3.

Таблица 1

Результаты расчетов молярных функций смешения и избыточных функций для системы FeS–CaS

Состав расплава, мол. доли		$H^E = H_m^M$, кДж/моль	S_m^M , Дж/(моль·К)	G_m^M , кДж/моль	S^E , Дж/(моль·К)	G^E , кДж/моль
FeS	CaS					
$T = 1773 \text{ K}$						
0.95	0.05	-869.88	-834.98	610.54	-836.63	613.47
0.90	0.10	-729.08	-932.45	924.16	-935.15	928.95
0.85	0.15	-668.65	-945.60	1007.90	-949.12	1014.13
0.80	0.20	-654.06	-889.24	922.55	-893.39	929.92
0.75	0.25	-657.92	-778.41	722.20	-783.08	730.48
$T = 1873 \text{ K}$						
0.95	0.05	-475.87	-254.72	1.21	-256.37	4.30
0.90	0.10	-501.55	-241.01	-50.13	-243.71	-45.07
0.85	0.15	-446.96	-166.18	-135.70	-169.69	-129.12
0.80	0.20	-348.38	-58.40	-238.98	-62.56	-231.19
0.75	0.25	-235.50	58.88	-345.80	54.21	-337.05
0.72	0.28	-170.78	125.88	-406.57	120.96	-397.34
$T = 1973 \text{ K}$						
0.95	0.05	-60.24	-31.35	1.61	-33.00	4.87
0.90	0.10	-261.54	-106.49	-51.43	-109.19	-46.10
0.85	0.15	-213.10	-36.85	-140.39	-40.36	-133.46
0.80	0.20	-25.93	112.71	-248.33	108.56	-240.12
0.75	0.25	210.09	289.28	-360.67	284.61	-351.45
0.70	0.30	426.26	451.84	-465.22	446.76	-455.20
0.65	0.35	575.00	571.30	-552.17	565.92	-541.56
$T = 2073 \text{ K}$						
0.95	0.05	376.98	181.65	0.41	-33.00	3.83
0.9	0.10	-9.05	22.24	-55.16	-109.19	-49.56
0.85	0.15	32.91	87.32	-148.10	-40.36	-140.82
0.8	0.20	313.28	277.28	-261.54	108.56	-252.92
0.75	0.25	678.85	511.18	-380.82	284.61	-371.13
0.7	0.30	1012.91	726.74	-493.62	446.76	-483.10
0.65	0.35	1235.14	880.39	-589.90	565.92	-578.75
0.6	0.40	1301.68	947.25	-661.96	941.65	-650.37
0.58	0.42	1281.82	947.68	-682.72	942.02	-671.00

Таблица 2

Результаты расчетов молярных функций смешения и избыточных функций для системы FeO–FeS

Состав расплава, мол. доли		$H^E = H_m^M$, кДж/моль	S_m^M , Дж/(моль·К)	G_m^M , кДж/моль	S^E , Дж/(моль·К)	G^E , кДж/моль
FeO	FeS					
$T = 1373 \text{ K}$						
0.54	0.46	-205.07	-65.10	-115.69	-70.83	-107.81
0.50	0.50	-191.14	-47.40	-126.06	-53.16	-118.16
0.45	0.55	-181.81	-32.77	-136.82	-38.49	-128.97
0.40	0.60	-185.89	-30.20	-144.43	-35.79	-136.75
0.35	0.65	-208.89	-44.24	-148.15	-49.62	-140.77
0.30	0.70	-257.12	-80.03	-147.24	-85.11	-140.27
0.25	0.75	-337.70	-143.31	-140.93	-147.98	-134.52
0.20	0.80	-458.51	-240.40	-128.45	-244.55	-122.74
0.19	0.81	-488.26	-264.47	-125.14	-268.51	-119.60
$T = 1473 \text{ K}$						
0.65	0.35	-296.96	-149.08	-77.36	-154.46	-69.44
0.60	0.40	-268.59	-119.30	-92.86	-124.90	-84.62
0.55	0.45	-241.91	-91.32	-107.40	-97.03	-98.98
0.50	0.50	-220.67	-68.15	-120.29	-73.91	-111.80
0.45	0.55	-209.55	-53.45	-130.81	-59.17	-122.39
0.40	0.60	-214.09	-51.48	-138.26	-57.07	-130.02
0.35	0.65	-240.76	-67.10	-141.92	-72.48	-133.99
0.30	0.70	-296.90	-105.79	-141.07	-110.86	-133.60
0.25	0.75	-390.77	-173.63	-135.01	-178.31	-128.13
0.20	0.80	-531.52	-277.34	-123.01	-281.49	-116.88
0.15	0.85	-729.19	-424.22	-104.32	-427.73	-99.15
0.10	0.90	-994.73	-622.22	-78.21	-624.92	-74.23
0.05	0.95	-1339.98	-879.93	-43.84	-881.58	-41.41

Таблица 3

Результаты расчетов молярных функций смешения и избыточных функций для системы CaO–CaS

Состав расплава, мол. доли		$H^E = H_m^M$, кДж/моль	S_m^M , Дж/(моль·К)	G_m^M , кДж/моль	S^E , Дж/(моль·К)	G^E , кДж/моль
CaO	CaS					
$T = 2373$ К						
0.40	0.60	367.40	167.41	-29.86	161.81	-16.59
0.35	0.65	365.42	167.05	-30.98	161.67	-18.21
0.30	0.70	342.23	156.99	-30.30	151.91	-18.25
0.25	0.75	309.93	142.37	-27.91	137.69	-16.82
0.24	0.76	304.00	139.59	-27.24	135.01	-16.37
$T = 2473$ К						
0.58	0.43	46.23	29.23	-26.06	23.57	-12.05
0.55	0.45	72.34	40.75	-28.45	35.04	-14.30
0.50	0.50	126.67	64.32	-32.39	58.56	-18.15
0.35	0.65	174.98	85.29	-35.95	79.91	-22.65
0.30	0.70	129.42	66.13	-34.13	61.06	-21.57
0.25	0.75	55.12	34.77	-30.87	30.10	-19.31
0.22	0.78	0.49	11.64	-28.29	7.26	-17.46
$T = 2573$ К						
0.58	0.43	-133.85	-39.64	-31.86	-45.31	-17.28
0.55	0.45	-106.79	-28.58	-33.26	-34.29	-18.55
0.50	0.50	-52.86	-6.84	-35.27	-12.60	-20.45
0.45	0.55	-12.56	9.15	-36.10	3.43	-21.39
0.40	0.60	0.75	14.17	-35.72	8.58	-21.33
0.35	0.65	-23.32	4.20	-34.12	-1.18	-20.27
0.30	0.70	-92.18	-23.63	-31.37	-28.71	-18.31
0.25	0.75	-210.20	-70.97	-27.59	-75.65	-15.57
0.20	0.80	-378.81	-138.30	-22.97	-142.46	-12.27
0.16	0.85	-572.55	-215.42	-18.27	-219.00	-9.05

Расплавы системы FeS–CaS неустойчивы при температуре 1773 К и устойчивы при более высокой температурах, испытывают отрицательные отклонения от идеальности ($G^E < 0$) при температурах 1873–2073 К, образуются с выделением тепла при температурах 1773–1873 К ($H_m^M < 0$), при 1973–2073 К – с поглощением тепла, с упорядочением ($S^E < 0$) при 1773–1873 К, с разупорядочением при 1973–2073 К.

Растворы системы FeO–FeS неустойчивы ($G_m^M > 0$) при низких температурах, испытывают отрицательные отклонения от идеальности ($G^E < 0$) при температурах сталеварения. Раствор образуется с выделением тепла с разупорядочением.

Вид полученных зависимостей свидетельствует о том, что система CaO–CaS при 2373–2573 К устойчива ($G_m^M < 0$), испытывает отрицательные отклонения от идеальности ($G^E < 0$). При температурах 2373–2473 К раствор образуется с поглощением тепла ($H_m^M > 0$), разупорядочением ($S^E > 0$), при 2573 К – с выделением тепла ($H_m^M < 0$) и упорядочением ($S^E < 0$).

Выводы

Для описания термодинамических свойств оксидно-сульфидных расплавов системы Ca, Fe // O, S предложена обобщенная теория «регулярных» ионных растворов. Получены уравнения для активностей компонентов, функций смешения и избыточных функций растворов. Определены параметры модели, позволяющие описывать расплавы в интервале температур 1373–2573 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Истомина С. А., Денисов В. М., Денисова Л. Т., Пастухов Э. А., Белоусова Н. В. Фазовый состав и термодинамические свойства оксидно-фторидных систем. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 184 с.
2. Мечев В. В., Быстров В. П., Тарасов А. В. Автогенные процессы в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1991. 413 с.
3. Kor G. W., Richardson F. D. Sulphide solubilities in some crystalline alkaline oxides // Trans. Inst. Mining and Metallurgy. 1970. №6. P.148-156.
4. Поволоцкий Д. Я. Физико-химические основы процессов производства стали: учеб. пособие. Челябинск: изд-во ЮУрГУ. 2006. 183 с.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / под ред. В. П. Глушко. М.: Наука. 1981. Т. 3. Кн. 1. 472 с.
6. Тюрин А. Г. К термодинамике молекулярных и ионных растворов // Металлы. 1993. №2. С. 48–56.
7. Працкова С. Е. Термодинамическое моделирование диаграммы состояния системы NaF–CaF₂–AlF₃ // Вестник Баш. ун-та. 2016. Т. 21. №3. С. 610–613.
8. Марданов А. О., Працкова С. Е. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий расплавов системы FeO–FeS // Достижения молодых ученых: хим. науки II Всероссийская молодежная конф.. Уфа: РИЦ БашГУ. 2016. С. 249.
9. Марданов А. О., Працкова С. Е. Термодинамическое исследование оксидно-сульфидных расплавов системы CaO–CaS // Естественнонаучные, инженерные и экономические исследования в технике, промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Белгород: изд. дом «Белгород». 2017. С. 522–525.
10. Марданов А. О., Працкова С. Е. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий расплавов системы FeO–FeS // Достижения молодых ученых: хим. науки II Всероссийская молодежная конф. Уфа: РИЦ БашГУ. 2016. С. 249.
11. Працкова С. Е. К термодинамике оксидно-фторидных расплавов системы Ca²⁺, Al³⁺ // O²⁻, F⁻ // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». 2013. Т. 5. №1. С. 23–27.

Поступила в редакцию 22.06.2018 г.

STUDY OF THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF OXIDE-SULPHIDE MELTS OF THE SYSTEM Ca,Fe//O,S

© S. E. Pratskova*, A. O. Mardanov

*Chelyabinsk State University
129 Br: Kashirinykh Street, 454001 Chelyabinsk, Russia.*

Phone: +7 (351) 799 70 69.

**Email: se_pratskova@mail.ru*

The thermodynamic properties of the melts of the system Ca,Fe//O,S are of considerable interest for metallurgy, for the study of the processes of removal of harmful impurities, such as sulfur or oxygen, from liquid metal. The FeO-FeS diagram is the main one in pyrometallurgy of sulphide raw materials. The results of thermodynamic modeling in the framework of the generalized theory of “regular” ionic solutions of the system Ca,Fe//O,S are presented in the article. The equations for the calculation of the activity of the components of the studied system are derived. The energy parameters of the model were calculated taking into account the experimental data and melting characteristics of pure oxides and sulphides for CaO-CaS, FeO-FeS, FeS-CaS, FeO-CaO systems. The calculated values of the energy parameters are consistent with the experimental data. For melts of binary systems CaO-CaS, FeO-FeS, FeS-CaS, the values of molar mixing functions and excess functions were estimated. A description of the systems from the point of view of the thermodynamic functions obtained is given. The melts of the FeS-CaS system are unstable at 1773 K and stable at higher temperatures, show negative deviations from ideality. They are formed with the release of heat and with ordering at temperatures 1773–1873 K and with heat absorption and disordering at temperatures 1973–2073 K. The solutions of the FeO-FeS system undergo negative deviations from the ideal at steelmaking temperatures. The solution is formed with the release of heat and with disordering.

Keywords: model of “regular” ionic solutions, activity of components, thermodynamic functions.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Istomin S. A., Denisov V. M., Denisova L. T., Pastukhov E. A., Belousova N. V. Fazovyi sostav i termodinamicheskie svoystva oksidno-floridnykh system [Phase composition and thermodynamic properties of oxide-fluoride systems]. Ekaterinburg: RIO UrO RAN, 2013.
2. Mechev V. V., Bystrov V. P., Tarasov A. V. Avtogennyye protsessy v tsvetnoi metallurgii [Autogenous processes in non-ferrous metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1991.
3. Kor G. W., Richardson F. D. Trans. Inst. Mining and Metallurgy. 1970. No. 6. Pp. 148–156.
4. Povolotskii D. Ya. Fiziko-khimicheskie osnovy protsessov proizvodstva stali: ucheb. posobie [Physico-chemical bases of steel production processes: textbook]. Chelyabinsk: izd-vo YuUrGU. 2006.
5. Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv: spravochnik [Thermodynamic properties of individual substances: handbook]. Ed. V. P. Glushko. Moscow: Nauka. 1981. Vol. 3. Kn. 1.
6. Tyurin A. G. Metally. 1993. No. 2. Pp. 48–56.
7. Pratskova S. E. Vestnik Bash. un-ta. 2016. Vol. 21. No. 3. Pp. 610–613.
8. Mardanov A. O., Pratskova S. E. Dostizheniya molodykh uchenykh: khim. nauki II Vserossiiskaya molodezhnaya konf.. Ufa: RITs BashGU. 2016. Pp. 249.
9. Mardanov A. O., Pratskova S. E. Estestvennonauchnye, inzhenernye i ekonomicheskie issledovaniya v tekhnike, promyshlennosti, meditsine i sel'skom khozyaistve. Belgorod: izd. dom «Belgorod». 2017. Pp. 522–525.
10. Mardanov A. O., Pratskova S. E. Dostizheniya molodykh uchenykh: khim. nauki II Vserossiiskaya molodezhnaya konf. Ufa: RITs BashGU. 2016. Pp. 249.
11. Pratskova S. E. Vestnik YuUrGU. Ser. «Khimiya». 2013. Vol. 5. No. 1. Pp. 23–27.

Received 22.06.2018.