

**Для цитирования:**

Волокитин О.Г., Скрипникова Н.К. Расчет кривых плавкости многокомпонентных силикатных систем. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 50–54.

**For citation:**

Volokitin O.G., Skripnikova N.K. Calculation of melting curves of multi component silicate systems. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 50–54.

УДК 666.19

**О.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова**

Олег Геннадиевич Волокитин (✉), Нелли Карповна Скрипникова  
Кафедра прикладной механики и материаловедения, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Соляная пл., 2, Томск, Российская Федерация, 634003  
E-mail: volokitin\_oleg@mail.ru(✉), nks2003@mail.ru

## РАСЧЕТ КРИВЫХ ПЛАВКОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

*Работа посвящена исследованию неравновесных процессов плавления силикатных систем с различным содержанием оксида кремния от 50 до 99%. Произведен расчет кривых плавкости исследуемых материалов с учетом фактического химического состава и определена их температура плавления с использованием диаграмм состояния. Проведено сравнение кривых плавкости для модельных и реальных систем.*

**Ключевые слова:** силикатное сырье, силикатный расплав, диаграммы состояний, кривые плавкости, температура плавления

UDC 666.19

**O.G. Volokitin, N.K. Skripnikova**

Oleg G. Volokitin (✉), Nelly K. Skripnikova  
Department of Applied Mechanics and Materials, Tomsk State Architecture - Building University, Solyanaya sq., 2, Tomsk, 634003, Russia  
E-mail: volokitin\_oleg@mail.ru (✉), nks2003@mail.ru

## CALCULATION OF MELTING CURVES OF MULTI COMPONENT SILICATE SYSTEMS

*The work is devoted to the study of non-equilibrium processes of melting silicate systems with varying silica content from 50 to 99%. The calculation of the melting curves of materials based on the actual chemical composition and determination of their melting temperature using state diagrams was carried out. Melting curves were constructed for the analysis of non-stationary processes investigated raw materials using a consistent method of melting eutectics and their comparison with the melting curves, created by traditional method whereby the conversion to the ternary system. Principles of the melting curves for materials taking into account their actual chemical composition are reduced to consider all options for the binary and ternary systems included in the studied multicomponent. Further eutectic arranged to increase the melting tem-*

*perature and the amount of liquid phase is determined for each of them. With increasing temperatures the formation of the liquid phase is not due to eutectic melting followed by dissolution refractory components. According to calculations, the melting point of the raw material increases with the content of silicon oxide It was confirmed by experimental research by comparison of the phase diagrams of equilibrium processes and by the formation of a melt of multi-component systems and their real chemical composition. It was found that during slow heating rates both in the real and in model systems the increase in the liquid phase is carried out by melting eutectics and further by melting the refractory components. The melting experiments carried out on silicate systems using the plasma energy (fast blend heating) revealed the melt preparation connects with the simultaneous melting of all phases.*

**Key words:** silicate raw materials, silicate melt, state diagrams, melting curves, melting point

В процессе плавления силикатных систем происходит ряд многообразных физико-химических и фазовых превращений, интенсификация которых возрастает с увеличением температур [1]. Исследование указанных превращений, а также определение особенностей поведения силикатных систем с учетом их химического состава целесообразно проводить с использованием диаграмм состояния и кривых плавкости, отражающих количество и состав жидкой фазы при изменении температуры. Для предварительной оценки процесса плавления сырьевых компонентов были построены кривые плавкости с использованием диаграммы состояния системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

В качестве исходных материалов для получения высокотемпературных силикатных расплавов использовались:

- базальтовая порода;
- продукты сжигания горючих сланцев;
- кварцевый песок.

Химический состав указанных сырьевых материалов представлен в табл. 1.

**Таблица 1**

**Химический состав исходных сырьевых материалов до плазменного нагрева**  
**Table 1. Chemical composition of initial raw materials before plasma heating**

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас. %						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{R}_2\text{O}$	$\Delta m_{np}$
Базальтовая порода	50,40	16,17	7,24	8,98	3,37	2,14	11,70
Продукты сжигания сланцев	61,59	23,36	7,91	1,60	1,27	1,34	2,93
Кварцевый песок Туганского месторождения	98,15	0,67	0,12	0,07	0,05	0,01	0,93

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что все используемые сырьевые материалы содержат более 50%  $\text{SiO}_2$ , который является основным стеклообразователем. Предельное содержание оксида кремния туганского песка составляет 98,15 мас. %, т.е. отсеvy песка являются высококремнеземистым продуктом с достаточно низким содержанием примесей [2].

Для анализа нестационарных процессов исследуемых сырьевых материалов были построены кривые плавкости с использованием метода последовательного плавления эвтектик и сравнение их с кривыми плавкости, построенными традиционным методом, посредством пересчета на трехкомпонентную систему. Принципы построения кривых плавкости для материалов с учетом их фактического химического состава сводятся к рассмотрению всех вариантов бинарных и тройных систем, входящих в исследуемую многокомпонентную. Далее эвтектики располагаются по увеличению температуры плавления, и определяется количество жидкой фазы для каждой из них. С повышением температур образование жидкой фазы происходит не за счет плавления эвтектик, а за счет растворения тугоплавких компонентов.

Ниже приведены результаты расчетов изменения количества расплава при плавлении базальта с учетом его химического состава (табл. 2).

Анализ процессов образования расплава базальта [3] с учетом фактического химического состава показал, что первичный расплав образуется при температуре 1170 °C – 35,92%. Данные процессы являются неравновесными и отражают плавление материалов традиционным методом в ваннах печах при технических скоростях нагрева. Плавление следующей эвтектики, имеющей в своем составе 38%  $\text{SiO}_2$  и 62%  $\text{FeO}$ , происходит при температуре 1178 °C с образованием 9,99% эвтектического расплава. Далее образование расплава

происходит за счет связывания  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , при температуре  $1355\text{ }^\circ\text{C}$  суммарное количество расплава –  $60,35\%$ . При дальнейшем повышении температуры расплав образуется не за счет плавления эвтектик, а путем растворения оксидов кремния и алюминия, и при температуре  $1370\text{ }^\circ\text{C}$  базальт полностью расплавится.

Таблица 2

Расчет изменения количества расплава базальта методом последовательного плавления эвтектик  
Table 2. Calculation of change of melt amount of basalt by the method of consecutive melting eutectics

Система	Состав эвтектики, вес. %	Температура, $^\circ\text{C}$	Количество эвтектического расплава, %	Суммарное количество расплава, %
CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$	$SiO_2 - 60$	1170	35,92	35,92
	$Al_2O_3 - 15$			
	$CaO - 25$			
FeO- $SiO_2$	$SiO_2 - 38$	1178	9,99	45,91
	$FeO - 62$			
MgO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$	$MgO - 21$	1355	14,44	60,35
	$Al_2O_3 - 22$			
	$SiO_2 - 47$			
CaO-MgO- $SiO_2$	$SiO_2 - 43,6$	1400	–	–
	$MgO - 9,2$			
	$CaO - 47,2$			
CaO- $SiO_2$	$SiO_2 - 63$	1436	–	–
	$CaO - 37$			
MgO- $SiO_2$	$SiO_2 - 65$	1543	–	–
	$MgO - 35$			
Полное расплавление		1370	–	100

Анализ кривых плавкости базальтовой породы (рис. 1) показал, что температура начала образования расплава для модельной и реальной систем соответствует температуре  $1170\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом 100%-й расплав базальта образуется в пределах  $1350\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ . По кривым плавкости базальт характеризуется относительно большим количеством первичного расплава:  $52\%$  – для равновесного процесса,  $35,92\%$  – для неравновесного процесса. Зависимость дальнейшего повышения жидкой фазы с увеличением температуры не имеет принципиальных отличий (кр. 1, 2). Температурный интервал от образования первичного расплава до полного расплавления составляет  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Отличие кривых плавкости, приведенных к тройной системе, и для фактического химического состава заключается в различной скорости образования жидкой фазы. Для фактического состава

скорость меньше ввиду наличия примесных компонентов ( $Fe_2O_3 \sim 7\%$  и др.). Однако с увеличением температуры более  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  скорость образования расплава увеличивается.

Следующим объектом исследований стали отходы после сжигания горючих сланцев, температура плавления которых около  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  [4]. Результаты химического анализа продуктов сжигания горючих сланцев (табл. 1) дают возможность предположить, что наряду с базальтовыми породами они могут быть использованы для получения высокотемпературного силикатного расплава (табл. 3).

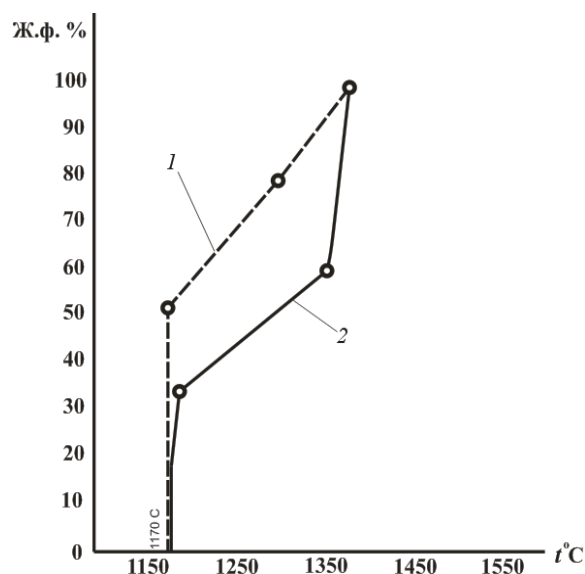


Рис. 1. Кривые плавкости базальта: 1 – равновесная зависимость в системе CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ ; 2 – неравновесная зависимость для фактического химического состава

Fig. 1. Curves of basalt melting: 1 – equilibrium dependence in the CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  system; 2 – non-equilibrium dependence for the actual chemical composition

Анализ процессов образования расплава продуктов сжигания сланцев с учетом фактического химического состава показал, что относительно небольшое количество первичного расплава образуется при температуре  $1170\text{ }^\circ\text{C}$  –  $6,4\%$ . Плавление следующей эвтектики, имеющей в своем составе  $38\%$   $SiO_2$  и  $62\%$   $FeO$ , происходит при температуре  $1178\text{ }^\circ\text{C}$  с образованием  $10,92\%$  эвтектического расплава. Далее образование расплава происходит за счет связывания  $MgO$  и  $SiO_2$ , при температуре  $1355\text{ }^\circ\text{C}$  суммарное количество расплава –  $22,76\%$ . При дальнейшем повышении температуры происходит увеличение количества расплава, и при температуре  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  продукт сжигания горючих сланцев полностью расплавится.

Таблица 3

Расчет изменения количества расплава продуктов сжигания сланцев методом последовательного плавления эвтектик

Table 3. Calculation of change of melt amount of products combustion of slates by the method of consecutive melting eutectics

Система	Состав эвтектики, вес. %	Температура, °C	Количество эвтектического расплава, %	Суммарное количество расплава, %
CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> – 60	1170	6,4	6,4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15			
	CaO – 25			
FeO-SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> – 38	1178	10,92	17,32
	FeO – 62			
MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	MgO – 21	1355	5,44	22,76
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 22			
	SiO <sub>2</sub> – 47			
CaO-MgO-SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> – 43,6	1400	–	–
	MgO – 9,2			
	CaO – 47,2			
CaO-SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> – 63	1436	–	–
	CaO – 37			
Образование расплава за счет растворения Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и SiO <sub>2</sub>		1500		43
MgO-SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> – 65	1543	–	–
	MgO – 35			
Образование расплава за счет растворения Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и SiO <sub>2</sub>		1550		62
Полное расплавление		1600	–	100

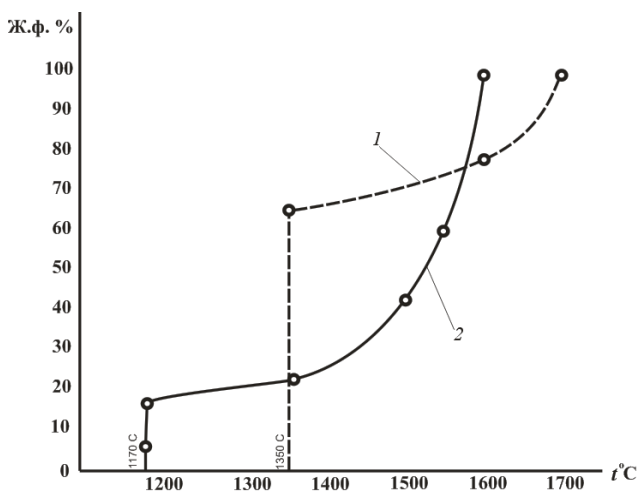


Рис. 2. Кривые плавкости продуктов сжигания сланцев: 1 – равновесная зависимость в системе CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; 2 – неравновесная зависимость для фактического химического состава

Fig. 2. Melting curves of products of slates combustion: 1 – equilibrium dependence in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system; 2 – non-equilibrium dependence for the actual chemical composition

Анализ кривых плавкости (рис. 2) показал, что температура начала образования расплава продукта сжигания сланцев не превышает 1350 °C. При этом количество первичного расплава 6,4% в реальной системе образуется при 1170 °C, а в модельной при 1350 °C образуется 66% расплава. Образование 100%-го расплава продукта сжигания сланцев в модельной системе происходит при температуре 1700 °C, однако с учетом реального химического состава продукт сжигания сланцев полностью расплавится при температуре 1600 °C. Различие в скорости образования расплава для кривых плавкости (1, 2) связано с учетом плавления примесных компонентов, характерных для фактического химического состава продуктов сжигания сланцев, их наличие усложняет процесс образования 100%-го расплава.

На следующем этапе были получены данные о процессах плавления кварцевого песка [5], результаты которых представлены в табл. 4 и на рис. 3.

Анализ процессов образования расплава кварцевого песка с учетом фактического химического состава показал, что небольшое количество

Таблица 4

Расчет изменения количества расплава кварцевого песка методом последовательного плавления эвтектик  
Table 4. Calculation of change of melt amount of quartz sand by the method of consecutive melting eutectics

Система	Состав эвтектики, вес. %	Температура, °C	Количество эвтектического расплава, %	Суммарное количество расплава, %
CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> – 60	1170	1,8	1,8
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15			
	CaO – 25			
FeO-SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> – 38	1178	0,17	1,97
	FeO – 62			
MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	MgO – 21	1355	0,23	2,2
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 22			
	SiO <sub>2</sub> – 47			
CaO-MgO-SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> – 43,6	1400	–	–
	MgO – 9,2			
	CaO – 47,2			
CaO-SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> – 63	1436	–	–
	CaO – 37			
Образование расплава за счет растворения SiO <sub>2</sub>		1500	–	12
MgO-SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> – 65	1543	–	–
	MgO – 35			
Образование расплава за счет растворения SiO <sub>2</sub>		1600	–	77
Полное расплавление		1610	–	100

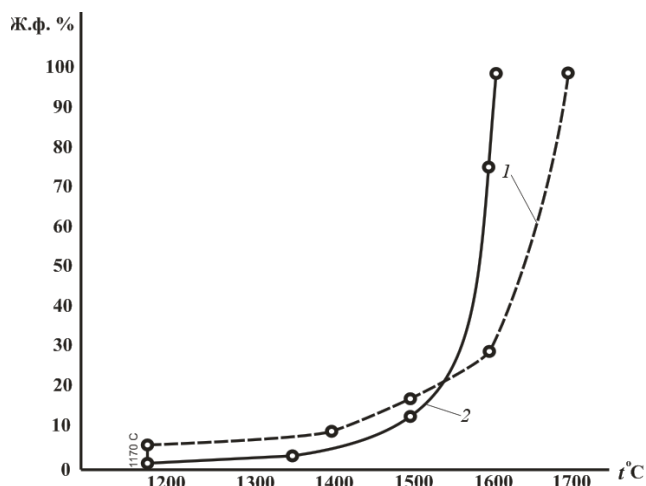


Рис. 3. Кривые плавкости кварцевого песка: 1 – равновесная зависимость в системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ; 2 – неравновесная зависимость для фактического химического состава  
 Fig. 3. Melting curves of quartz sand: 1 – equilibrium dependence in the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system; 2 – non-equilibrium dependence for the actual chemical composition

первичного расплава образуется при температуре  $1170^\circ\text{C}$  – 1,8%. Плавление следующей эвтектики, имеющей в своем составе 38%  $\text{SiO}_2$  и 62%  $\text{FeO}$ , происходит при температуре  $1178^\circ\text{C}$  с образованием 0,17% эвтектического расплава. Далее образование расплава происходит за счет связывания  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , при температуре  $1355^\circ\text{C}$  суммарное количество расплава – 2,2%. При дальнейшем повышении температуры расплав образуется не за счет плавления эвтектик, а путем растворения оксида кремния. При температуре до  $1500^\circ\text{C}$  суммарное количество жидкой фазы не

превышает 12%. Далее с повышением температуры происходит резкое возрастание суммарного количества расплава до 77% при  $1600^\circ\text{C}$ , и при  $1610^\circ\text{C}$  кварцевый песок полностью расплавится.

Анализ кривых плавкости (рис. 3) показал, что температура начала образования расплава кварцевого песка  $1170^\circ\text{C}$ . При этом по модельной системе количество первичного расплава 8%, а по реальной системе 1,8%. Дальнейшее увеличение жидкой фазы проходит аналогично для модельной и реальной систем. Образование 100%-го расплава кварцевого песка в модельной системе происходит при температуре  $1700^\circ\text{C}$ , однако с учетом реального химического состава кварцевый песок полностью расплавится при температуре  $1610^\circ\text{C}$  [6].

Таким образом, на основании проделанного анализа были получены расчетные данные, отражающие особенности получения расплава из исследуемых материалов с учетом их реального химического состава при медленных скоростях нагрева. Согласно расчетам, температура плавления сырья увеличивается с увеличением содержания в их составе оксида кремния, что и подтверждено результатами экспериментальных исследований. Проведено сравнение по диаграммам состояния равновесных процессов образования расплава и многокомпонентных систем реального химического состава. Установлено, что при медленных скоростях нагрева как в реальной, так и в модельной системах увеличение жидкой фазы осуществляется за счет плавления эвтектик и далее за счет растворения тугоплавких компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Килимник А.Б. Физическая химия. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. 2008. 108 с.
2. Волокитин О.Г., Верещагин В.И., Шеховцов В.В. Процессы получения расплава из кварцевого песка в агрегатах низкотемпературной плазмы. *Иzv. вузов. Химия и химическая технология*. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 62-65.
3. Махова М.Ф., Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий. М.: Теплоэнергетик. 2002. 170 с.
4. Пешенко А.Д., Мычко Д.И. Горючие сланцы Беларуси: ресурсы и перспективы использования. *Хімія: праблемы выкладання*. 2011. № 8. С. 3-13.
5. Рихванов Л.П., Кропанин С.С., Бабенко С.А. Циркон-илменитовые россыпные месторождения как потенциальный источник развития Западно-Сибирского региона. Кемерово: ООО «Сарае». 2001. 214 с.
6. Физическая химия силикатов. Под ред. А.А. Пашенко. М.: Высш. шк. 1986. 368 с.

#### REFERENCES

1. Kilimnik A.B. Physical chemistry. Tambov: Publishing House of the Tambov State Techn. University Press. 2008. 108 p. (in Russian).
2. Volokytin O.G., Vereshchagin V.I., Shekhovtsov V.V. Processes of obtaining a melt from quartz sand aggregates in the low-temperature plasma. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 1. P. 62-65 (in Russian).
3. Makhova M.F., Dzhigiris D.D. Fundamentals of production of basalt fibers and products. M.: Teploenergetik. 2002. 170 p. (in Russian).
4. Peschenko A.D., Mychko D.I. Oil shale of Belarus: resources and perspectives. *Khimiya: problemy vykladannya*. 2011. N 8. P. 3-13 (in Belarusian).
5. Rikhvanov L.P., Kropanin S.S., Babenko S.A. Zircon-ilmenite placer deposits as a potential source of development of the West Siberian region. Kemerovo: OOO "Sarae". 2001. 214 p. (in Russian).
6. Physical chemistry of silicates. Ed. A.A. Pashchenko. M.: Vyssh. shk. 1986. 368 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 15.04.2016

Принята к опубликованию 20.09.2016

Received 15.04.2016

Accepted 20.09.2016