

基于最小 Gibbs 自由能原理的 CaO-SiO₂ 炉渣和 Si-Ca 金属两相体系平衡热力学模型

王 飞¹, 郭汉杰¹, 杨学民²

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083 ;

2. 中国科学院 过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

摘 要: 基于封闭平衡体系 Gibbs 自由能最小原理对精炼 Si 液中杂质 Ca 的炉渣-金属体系建立热力学模型, 由该热力学模型得到 Si 液中 Ca 的摩尔分数 x_{Ca} 与 CaO-SiO₂ 二元渣系 CaO 的摩尔分数 x_{CaO} 的关系和文献报道的实验结果吻合良好, 即 $0.3 < x_{\text{CaO}} < 0.4$ 较有利于 Si 液脱 Ca。热力学模型计算结果表明: Si 液中 Si 和 Ca 的活度分别与 SiO₂ 和 CaO 质量作用浓度的比值符合炉渣-金属组元活度之间的关系式, 且计算结果比文献报道的数据精度更高。因此, 基于炉渣离子-分子共存理论的质量作用浓度可与经典的炉渣活度一样表征 CaO-SiO₂ 二元渣系组元的反应能力。由建立的热力学模型计算结果确定的反应 $[\text{Ca}] + 0.5(\text{SiO}_2) = (\text{CaO}) + 0.5[\text{Si}]$ 的标准摩尔反应 Gibbs 自由能变化表达式为 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus = -89\,532.7 - 21.8T$ (J/mol)。

关键词: CaO-SiO₂ 渣系; Si-Ca 熔体; 最小自由能原理; 热力学模型; 离子-分子共存理论; Si 液精炼; 活度
中图分类号: TF61 **文献标志码:** A

Thermodynamic model of CaO-SiO₂ binary slags equilibrated with Si-Ca binary metal system based on minimized Gibbs free energy principle

WANG Fei¹, GUO Han-jie¹, YANG Xue-min²

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China;

2. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: A thermodynamic model was developed for a close system of CaO-SiO₂ binary slags equilibrated with Si-Ca binary metal system based on the minimized Gibbs free energy principle of a close system, in which the reaction ability of components in slags was presented by the mass action concentration according to the ion and molecule coexistence theory. The calculated relationship between mole fraction of Ca, x_{Ca} , in silicon melt and mole fraction of CaO, x_{CaO} , in CaO-SiO₂ slags is in good agreement with the reported results, i.e., the optimal composition range for x_{CaO} is $0.3 < x_{\text{CaO}} < 0.4$. The calculated relationship between the ratio of Si activity in melt to mass action concentration of SiO₂ in slags and the ratio of Ca activity in melt to mass action concentration of CaO in slags follows the intrinsic relation, while the calculated results has higher accuracy than that from the reported results based on experiments. Therefore, the mass action concentrations of components in CaO-SiO₂ slags can be successfully used to present reaction ability like component activity in slags. The determined standard molar Gibbs free energy change for reaction $[\text{Ca}] + 0.5(\text{SiO}_2) = (\text{CaO}) + 0.5[\text{Si}]$ from the developed thermodynamic model is $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus = -89\,532.7 - 21.8T$ (J/mol) with reliable feasibility.
Key words: CaO-SiO₂ binary slags; Si-Ca metal system; minimized free energy principle; thermodynamic model; ion-molecule coexistence theory; silicon refining; activity

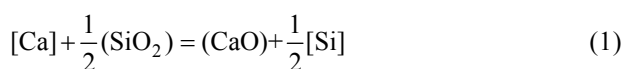
大量使用化石燃料产生的污染物和温室气体排放以及化石燃料储量有限性使得世界各国投入大量人力和财力研究清洁能源。太阳能作为古老的清洁能源之一无疑受到广泛重视。高纯硅或太阳能级硅($w(\text{Si}) > 99.999\%$)是高效利用太阳能的重要基本材料。太阳能级硅以 $w(\text{Si}) > 99.7\%$ 的金属硅为原料。含有少量 Ca、Al 等杂质元素的金属硅主要采用 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣系精炼获得；其中脱除 Ca 的基本原理为 Si 液中的杂质元素 Ca 被 CaO-SiO_2 二元渣系中 SiO_2 氧化为 CaO 进入渣中。为此，KUME 等^[1]和 WEISS 等^[2]研究 CaO-SiO_2 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系在 1 823~1 873 K 温度范围平衡条件下 Ca 在该渣系与 Si 液间的分配规律；MIKI 等^[3-4]研究了 Si-Ca 二元金属体系中 Ca 的活度 a_{Ca} 和 Ca 活度系数 γ_{Ca} 。ZHANG 等^[5-7]、张鉴^[8]以及 YANG 等^[9]采用炉渣离子-分子共存理论研究 CaO-SiO_2 二元炉渣结构单元或离子对(相当于传统冶金物理化学中的组元)的质量作用浓度(相当于传统物理化学中的活度)。结果表明^[5-9]， CaO-SiO_2 二元渣系中结构单元的质量作用浓度 N_i 可与组元的活度 a_i 建立良好对应关系。

由于前人对 CaO-SiO_2 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系的平衡反应研究报道尚不多，且 CaO-SiO_2 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系平衡反应的标准摩尔 Gibbs 反应自由能变化 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 也彼此不一致，缺少公认的表达式^[10, 13-15]。因此，本文作者在分别采用炉渣离子-分子共存理论表征 CaO-SiO_2 二元渣系组元反应能力和基于 Henry 定律表征 Si-Ca 二元金属体系中 Ca 的活度 a_{Ca} 的基础上，基于该炉渣-金属构成的封闭平衡体系自由能最小原理，研究 CaO-SiO_2 二元渣系和 Si-Ca 二元金属系两相间反应热力学平衡。其目的不仅是将已证明^[5-9]适用于钢铁冶金成分范围内的炉渣离子-分子共存理论拓展到 Si 精炼成分范围内 CaO-SiO_2 二元渣系的组元反应能力表征，同时为 CaO-SiO_2 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系组成的平衡体系提供更完整、更精确的反应热力学数据和标准摩尔 Gibbs 反应自由能变化通用表达式。

1 模型的建立

1.1 体系及平衡描述

CaO-SiO_2 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系的炉渣-金属界面处反应^[1, 10]可表征为



$$\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus = -RT \ln \left(\frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{Si}}^{1/2}}{a_{\text{Ca}} a_{\text{SiO}_2}^{1/2}} \right) \quad (\text{J/mol}) \quad (2)$$

式中： a 表示各反应物或产物的活度。

由于 CaO-SiO_2 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系构成的 Si 液中脱除 Ca 的精炼过程是封闭的，根据相律分析可知，当温度 T 一定且 CaO-SiO_2 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系两相系中任意两个组元的浓度(或活度)确定后，则该封闭体系的平衡状态亦确定，即 CaO-SiO_2 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系达到热力学平衡^[12]的充分必要条件为该封闭体系的总 Gibbs 自由能最小。

1.2 基于炉渣离子-分子共存理论的 CaO-SiO_2 二元渣系中结构单元反应能力表征

1.2.1 CaO-SiO_2 二元渣系的炉渣离子-分子共存理论假定

根据文献[5-9]报道的炉渣离子-分子共存理论的假设，采用炉渣离子-分子共存理论表征 CaO-SiO_2 二元渣系的结构单元或离子对的质量作用浓度时的主要假设可概括如下：

1) 与 Si 液平衡的 CaO-SiO_2 二元渣系中结构单元由 Ca^{2+} 和 O^{2-} 简单离子、 SiO_2 简单分子及 CaO-SiO_2 等为代表的硅酸盐复杂大分子组成。每个结构单元在熔渣中占有其独立位置，但由同一组元离解的阳离子和阴离子参与形成复杂大分子反应时以如 $(\text{Me}^{2+} + \text{O}^{2-})$ 所表征的离子对形式参与反应；

2) 由离子对和简单分子生成复杂大分子的反应保持化学动态平衡；

3) 在一定温度和浓度范围内，与 Si-Ca 二元金属体系反应的 CaO-SiO_2 二元渣系中所有结构单元具有连续性；

4) 形成复杂大分子的化学反应服从质量作用定律。

1.2.2 CaO-SiO_2 二元渣系中结构单元或离子对及其质量作用浓度

根据前已述及的 CaO-SiO_2 二元渣系的炉渣离子-分子共存理论^[5-9]的基本假设以及在 Si 液精炼的温度范围内(1 823~1 873 K)的 CaO-SiO_2 二元渣系的相图， CaO-SiO_2 二元渣系中存在两种复杂大分子 2CaO-SiO_2 和 CaO-SiO_2 。根据炉渣离子-分子共存理论^[5-9]，炉渣中结构单元的质量作用浓度 N_i 可由下式表征：

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (-) \quad (3)$$

对炉渣中以 $(\text{Me}^{2+} + \text{O}^{2-})$ 表征的离子对，其质量作

用浓度 N_{MeO} 可表征为

$$N_{\text{MeO}} = N_{\text{Me}^{2+}, \text{MeO}} + N_{\text{O}^{2-}, \text{MeO}} = \frac{n_{\text{Me}^{2+}, \text{MeO}} + n_{\text{O}^{2-}, \text{MeO}}}{\sum n_i} = \frac{2n_{\text{MeO}}}{\sum n_i} \quad (-) \quad (4)$$

式中: $\sum n_i$ 为炉渣-金属反应平衡时一定质量的炉渣中所有结构单元的摩尔数总和, mol; n_i 为炉渣-金属反应平衡时一定质量的炉渣中结构单元 i 的摩尔数, mol。

本研究以 100 g 炉渣质量为基进行计算。显然, 基于炉渣离子-分子共存理论^[5-9]计算的 CaO-SiO₂ 二元渣系中结构单元的 N_i 的物理化学意义为摩尔分数, 且炉渣中所有结构单元的 N_i 之和为 1.0, 即

$$N_{\text{CaO}} + N_{\text{SiO}_2} + N_{\text{CaO-SiO}_2} + N_{2\text{CaO-SiO}_2} = 1.0 \quad (-) \quad (5)$$

以纯物质为标准态, 摩尔分数为浓度单位的经典冶金物理化学所定义的炉渣组元的活度 a_i 与炉渣组元的质量作用浓度 N_i 的物理意义一致, 所以在表征上述封闭体系中各炉渣组元的纯物质标准摩尔 Gibbs 自由能 $G_{\text{m},i}^\ominus$ 可采用质量作用浓度 N_i 替代活度 a_i , 则炉渣的总 Gibbs 自由能(G_i)可表达为

$$G_i = n_i(G_{\text{m},i}^\ominus + RT \ln a_i) = n_i(G_{\text{m},i}^\ominus + RT \ln N_i) \quad (J) \quad (6)$$

1.3 Si-Ca 二元金属体系中组元的活度

Si-Ca 二元金属体系中 Si 为溶剂, 其活度服从 Raoult 定律, Si 的活度系数 γ_{Si} 以 1.0 计; Si 液中的 Ca 的活度 a_{Ca} 服从 Henry 定律。研究表明^[3]: Si-Ca 二元金属体系 Ca 活度系数 γ_{Ca} 可表征为

$$\gamma_{\text{Ca}} = 10^{\frac{-7670}{T} + 1.53} \quad (-) \quad (7)$$

因此, Si-Ca 二元金属体系中, $a_{\text{Si}} \approx 1.0$, $a_{\text{Ca}} = x_{\text{Ca}} \gamma_{\text{Ca}}$

1.4 CaO-SiO₂ 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系构成的封闭体系标准摩尔 Gibbs 自由能表征

对任意的多相封闭体系, 当温度和压力确定后, 体系中所有反应达到热力学平衡的充分必要条件是: 该封闭体系总的标准摩尔 Gibbs 自由能最小, 且该体系中的各元素物质质量守恒^[12]。由一定质量 CaO-SiO₂ 二元渣系和一定质量 Si-Ca 二元金属体系组成的封闭体系的总 Gibbs 自由能 G_s 可表征为

$$\min. G_s = \sum_{i=1}^C n_i G_i = \sum_{i=1}^C n_i (G_{\text{m},i}^\ominus + RT \ln a_i) = n_{\text{Ca}} [G_{\text{m},\text{Ca}}^\ominus + RT \ln (x_{\text{Ca}} \gamma_{\text{Ca}})] +$$

$$n_{\text{Si}} [G_{\text{m},\text{Si}}^\ominus + RT \ln (x_{\text{Si}} \gamma_{\text{Si}})] + n_{\text{CaO}} (G_{\text{m},\text{CaO}}^\ominus + RT \ln N_{\text{CaO}}) + n_{\text{SiO}_2} (G_{\text{m},\text{SiO}_2}^\ominus + RT \ln N_{\text{SiO}_2}) + n_{\text{CaO-SiO}_2} (G_{\text{m},\text{CaO-SiO}_2}^\ominus + RT \ln N_{\text{CaO-SiO}_2}) + n_{2\text{CaO-SiO}_2} (G_{\text{m},2\text{CaO-SiO}_2}^\ominus + RT \ln N_{2\text{CaO-SiO}_2}) \quad (J) \quad (8)$$

式中: $\min. G_s$ 为 G_s 最小值; C 为体系的总的组元个数, 6, (-); $G_{\text{m},i}^\ominus$ 为组元 i 或结构单元 i 的标准摩尔 Gibbs 自由能, J/mol; n_i 为 100 g 炉渣或 100 g Si 液中组元 i 达到渣-金反应平衡时的摩尔数, mol; a_i 为炉渣中组元 i 或 Si 液中组元 i 以纯物质为标准态的活度, (-); x_i 为 Si 液中组元 i 的摩尔分数, 即 $n_i / \sum n_{\text{metal}}$, (-); N_i 为炉渣中各结构单元的质量作用浓度, 即摩尔分数 $n_i / \sum n_{\text{slag}}$, (-); $\sum n_{\text{metal}}$ 为 100 g Si 液中组元的总摩尔数, mol; $\sum n_{\text{slag}}$ 为 100 g 炉渣中结构单元的总摩尔数, mol, 即

$$\sum n_{\text{metal}} = n_{\text{Ca}} + n_{\text{Si}} \quad (\text{mol}) \quad (9)$$

$$\sum n_{\text{slag}} = 2n_{\text{CaO}} + n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{CaO-SiO}_2} + n_{2\text{CaO-SiO}_2} \quad (\text{mol}) \quad (10)$$

式(10)中的 $\sum n_{\text{slag}}$ 与式(4)中的 $\sum n_i$ 的数值和物理意义完全一样。由 100 g 的 CaO-SiO₂ 二元渣系和 100 g 的 Si 液构成的封闭体系中独立元素为 Ca、Si 和 O 且物质质量守恒。Ca、Si 和 O 的物质质量守恒表达式为

$$\sum n_{\text{Ca}} = n_{\text{Ca}} + n_{\text{CaO}} + n_{\text{CaO-SiO}_2} + 2n_{2\text{CaO-SiO}_2} \quad (\text{mol}) \quad (11)$$

$$\sum n_{\text{Si}} = n_{\text{Si}} + n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{CaO-SiO}_2} + n_{2\text{CaO-SiO}_2} \quad (\text{mol}) \quad (12)$$

$$\sum n_{\text{O}} = n_{\text{CaO}} + 2n_{\text{SiO}_2} + 3n_{\text{CaO-SiO}_2} + 4n_{2\text{CaO-SiO}_2} \quad (\text{mol}) \quad (13)$$

显然, 式(8)为目标函数和式(9)~(13)为约束条件。当式(8)中 G_s 达到最小值时, 该封闭体系反应达到平衡。本研究采用 Lingo 6.0 软件求解了 1 823 K 和 1 873 K 时, 不同 Ca 含量 Si-Ca 二元金属体系对应的平衡 CaO-SiO₂ 二元渣系中所有结构单元的质量作用浓度 N_i 。采用的 CaO-SiO₂ 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系构成的封闭体系中所有物相纯物质标准摩尔 Gibbs 自由能 $G_{\text{m},i}^\ominus$ 如表 1^[11]所列。

2 结果与讨论

2.1 模型计算结果

采用前文所述的热力学模型, 对文献[1-2]报道的

1 823 K 和 1 873 K 温度时 CaO-SiO₂ 二元渣系对应 Si-Ca 二元金属体系平衡组分进行计算, 结果如表 2 所列。为了比较, 将文献[1-2]报道的 Si-Ca 二元金属体系平衡实验数据也总结于表 2。

表 1 CaO-SiO₂ 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系中各组元或结构单元的标准摩尔 Gibbs 自由能数据^[11]

Table 1 Standard molar Gibbs free energies of all possible species or structural units in both CaO-SiO₂ binary slags and Si-Ca binary metal system^[11]

Species in metal and structural units in slag	$G_{m,i}^{\ominus}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
Ca	$G_{m,\text{Ca}}^{\ominus} = -34\,482 - 66T$
Si	$G_{m,\text{Si}}^{\ominus} = 90\,644.3 - 94.1T$
(Ca ²⁺ +O ²⁻) or CaO	$G_{m,\text{CaO}}^{\ominus} = -552\,418 - 131.8T$
SiO ₂	$G_{m,\text{SiO}_2}^{\ominus} = -802\,113 - 162.2T$
CaO·SiO ₂	$G_{m,\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2}^{\ominus} = -1\,393\,485 - 323.2T$
2CaO·SiO ₂	$G_{m,2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2}^{\ominus} = -2\,006\,338 - 450T$

文献[1-2]报道和本研究计算的温度为 1 823 K 和 1 873 K 时 Si 液中 Ca 的摩尔分数 x_{CaO} 随 CaO-SiO₂ 二元渣系中 CaO 的摩尔分数 $x_{\text{CaO}}(x_{\text{CaO}} < 0.5)$ 的变化关系如图 1 所示。由图 1 可知, 本研究计算的结果和文献[1-2]报道的实测结果吻合较好。随温度升高, CaO-SiO₂ 二元渣系中相同 CaO 摩尔分数 x_{CaO} 对应的平衡 Si 液中 Ca 摩尔分数 x_{Ca} 减小。这表明, 温度由 1 823 K 提高到 1 873 K, 有助于该二元渣系对 Si 中杂质元素 Ca 的脱除。当该渣系中 $x_{\text{CaO}} < 0.4$ 时, 增加炉渣中 x_{CaO} 对 Si 液中 x_{Ca} 影响较小; 炉渣中 $x_{\text{CaO}} > 0.4$ 时, 增加炉渣中 x_{CaO} , Si 液中 x_{Ca} 明显增加。这表明, 在高 CaO 含量的炉渣成分范围内, 增加 CaO 含量不但不能脱除 Si 液中 Ca, 反而会明显增加杂质 Ca 在 Si 液中的含量。虽然 CaO 含量较低的该二元渣系有利于脱除 Si 液中杂质 Ca, 但过低的 CaO 使得该渣系二元简单碱度 ($w(\text{CaO})/w(\text{SiO}_2)$) 减少, 炉渣黏度增大, 进而使得该渣系炉渣流动性变差, 降低炉渣-金属间反应速率, 还会造成炉渣和 Si 液难以分离。显然, $0.3 < x_{\text{CaO}} < 0.4$ 较有利于该二元渣系脱除 Si 液中杂质元素 Ca。

表 2 CaO-SiO₂ 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系平衡实验实测数据和模型计算结果的比较^[1-2]

Table 2 Comparison of measured compositions of CaO-SiO₂ binary slags equilibrated with Si-Ca binary metal system and calculated results^[1-2]

Temperature/ K	Measured composition of CaO-SiO ₂ binary slag (-)		Measured composition in Si-Ca metal phase(-)		Calculated composition in Si-Ca metal phase (-)		Calculated N_i of structural unit in CaO-SiO ₂ binary slag (-)			
	x_{SiO_2}	x_{CaO}	$x_{\text{Ca, tested}}$	$x_{\text{Si, tested}}$	$x_{\text{Ca, cal}}$	$x_{\text{Si, cal}}$	N_{CaO}	N_{SiO_2}	$N_{\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2}$	$N_{2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2}$
1 823	0.645 ^[1]	0.355 ^[1]	0.000 352 ^[1]	0.999 648 ^[1]	0.000 307	0.999 693	0.002 250	0.482 581	0.483 887	0.032 407
1 823	0.597 ^[1]	0.403 ^[1]	0.000 515 ^[1]	0.999 485 ^[1]	0.000 505	0.999 495	0.003 281	0.381 190	0.561 983	0.055 187
1 823	0.547 ^[1]	0.453 ^[1]	0.000 735 ^[1]	0.999 265 ^[1]	0.001 052	0.998 948	0.005 619	0.252 491	0.638 295	0.106 404
1 823	0.506 ^[1]	0.494 ^[1]	0.001 927 ^[1]	0.998 073 ^[1]	0.002 151	0.997 849	0.009 312	0.157 099	0.659 787	0.178 458
1 873	0.604 ^[1]	0.396 ^[1]	0.000 391 ^[1]	0.999 609 ^[1]	0.000 446	0.999 554	0.003 244	0.395 219	0.553 453	0.049 706
1 873	0.559 ^[1]	0.441 ^[1]	0.000 819 ^[1]	0.999 181 ^[1]	0.000 765	0.999 235	0.004 822	0.295 573	0.619 331	0.082 686
1 873	0.510 ^[1]	0.490 ^[1]	0.001 688 ^[1]	0.998 312 ^[1]	0.001 572	0.998 428	0.008 071	0.188 393	0.662 027	0.145 545
1 873	0.494 ^[1]	0.506 ^[1]	0.002 067 ^[1]	0.997 933 ^[1]	0.002 064	0.997 936	0.009 809	0.155 916	0.664 300	0.174 880
1 873	0.677 ^[2]	0.323 ^[2]	0.000 176 ^[2]	0.999 824 ^[2]	0.000 215	0.999 785	0.001 802	0.545 599	0.431 532	0.021 968
1 873	0.679 ^[2]	0.320 ^[2]	0.000 146 ^[2]	0.999 854 ^[2]	0.000 211	0.999 789	0.001 797	0.549 578	0.428 068	0.021 455
1 873	0.674 ^[2]	0.326 ^[2]	0.000 181 ^[2]	0.999 819 ^[2]	0.000 221	0.999 779	0.001 879	0.539 637	0.436 665	0.022 759

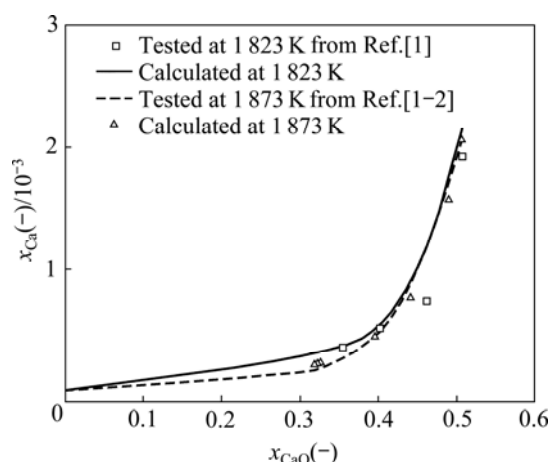


图 1 温度为 1 823 K 和 1 873 K 时 CaO-SiO₂ 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系平衡体系中 CaO 的摩尔分数 x_{CaO} 与 Si 液中 Ca 的摩尔分数 x_{Ca} 之间关系

Fig. 1 Relationship between mole fraction of CaO in CaO-SiO₂ binary slags and mole fraction of Ca in Si-Ca binary metal system at 1 823 K and 1 873 K

2.2 CaO-SiO₂ 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系中组元反应能力或活度间的关系及炉渣-金属反应的

$$\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$$

2.2.1 CaO-SiO₂ 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系中组元反应能力或活度间的关系

前已述及, 基于炉渣离子-分子共存理论^[5-9]所定义的炉渣结构单元的质量作用浓度 N_i 与经典冶金物理化学所定义的炉渣组元活度 a_i 一样表征炉渣组元反应能力, 因此, 式(1)所示的 CaO-SiO₂ 二元渣系脱除 Si-Ca 二元金属体系中 Ca 的反应平衡常数 K 可表征为

$$K = \frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{Si}}^{1/2}}{a_{\text{Ca}} a_{\text{SiO}_2}^{1/2}} = \frac{N_{\text{CaO}} a_{\text{Si}}^{1/2}}{a_{\text{Ca}} N_{\text{SiO}_2}^{1/2}} \approx \frac{N_{\text{CaO}}}{x_{\text{Ca}} \gamma_{\text{Ca}} N_{\text{SiO}_2}^{1/2}} \quad (-) \quad (14)$$

式(14)可变形为

$$\frac{a_{\text{Si}}}{N_{\text{SiO}_2}} = \left(K \frac{a_{\text{Ca}}}{N_{\text{CaO}}} \right)^2 = \left(K \frac{x_{\text{Ca}} \gamma_{\text{Ca}}}{N_{\text{CaO}}} \right)^2 \approx \frac{1}{N_{\text{SiO}_2}} \quad (-) \quad (15)$$

显然, $1/N_{\text{SiO}_2}$ 与 $a_{\text{Ca}}/N_{\text{CaO}}$ 应存在良好的二次方关系。采用本研究得到的 N_{SiO_2} 和 N_{CaO} 分别与 $a_{\text{Ca, cal}} = x_{\text{Ca, cal}} \gamma_{\text{Ca}}$ 和 $a_{\text{Ca, tested}} = x_{\text{Ca, tested}} \gamma_{\text{Ca}}$ 得到的 $1/N_{\text{SiO}_2}$ 与 $a_{\text{Ca}}/N_{\text{CaO}}$ 分别示于图 2。显然, 计算的 $a_{\text{Ca, cal}}$ 与采用实测数据表征 $a_{\text{Ca, tested}}$ 十分吻合。这表明基于炉渣离子-分子共存理论^[5-9]计算得到的 Si 液精炼成分适用范围内的 CaO-SiO₂ 二元渣系中 CaO 和 SiO₂ 的

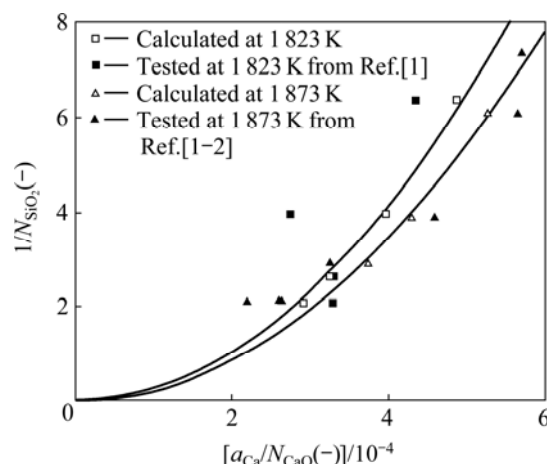


图 2 温度为 1 823 K 和 1 873 K 时 CaO-SiO₂ 二元渣系和 Si-Ca 二元金属体系平衡体系中 $a_{\text{Ca}}/N_{\text{CaO}}$ 与 $a_{\text{Si}}/N_{\text{SiO}_2}$ 的关系

Fig. 2 Relationship between $a_{\text{Ca}}/N_{\text{CaO}}$ and $a_{\text{Si}}/N_{\text{SiO}_2}$ with $a_{\text{Ca, cal}}$ and $a_{\text{Ca, tested}}$ presenting a_{Ca} in close system composed of CaO-SiO₂ binary slags and Si-Ca binary metal system at 1 823 K and 1 873 K

质量作用浓度 N_i 可准确表征该渣系的反应能力。根据计算的 $1/N_{\text{SiO}_2}$ 与 $a_{\text{Ca}}/N_{\text{CaO}}$ 拟合出的 K_{1823} 和 K_{1873} 分别为 5 061 和 4 322.7。

2.2.2 炉渣-金属间反应的标准摩尔反应 Gibbs 自由能变化 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$

根据 2.2.1 节确定的 K_{1823} 和 K_{1873} , 采用 CaO-SiO₂ 二元渣系脱除 Si 液中 Ca 反应的标准摩尔 Gibbs 反应能变化 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 与平衡常数 K 的关系 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus = -RT \ln K$, 可确定出 1823 K 和 1873 K 时的 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 。据此回归出的 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 表达式为

$$\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus = -89\,532.7 - 21.8T \quad (\text{J/mol}) \quad (16)$$

本研究得到的温度在 1 823~1 873 K 范围 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 与文献[13-15]报道相近温度范围内的 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 分别示于图 3。由图 3 可知, 在 1 823~1 873 K 温度范围内, WAKASUGI 和 SANO^[13] 确定的 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 最大, 本研究得到 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 的次之, MIN 和 SANO^[15] 确定的 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 较小, SATA 等^[14] 确定的 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 最小。但 MIN 和 SANO^[15] 与 WAKASUGI 和 SANO^[13] 确定的 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 与本研究得到的 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 差别不大。本研究得到的 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 与 WAKASUGI 和 SANO^[13] 确定的 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 最大差值为 9 303.32 J/mol, SATA 等^[14] 与 WAKASUGI 和 SANO^[13] 确定的 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$ 最大差值 30 111 J/mol, MIN 和 SANO^[15] 与 WAKASUGI 和 SANO^[13] 确定的 $\Delta_r G_{\text{m, CaO}}^\ominus$

最大差值 14 392.7 J/mol。WAKASUGI 和 SANO^[13]通过实验指出,较大的 $\Delta_r G_{m, \text{CaO}}^\ominus$ 值较为合理。本研究确定的 $\Delta_r G_{m, \text{CaO}}^\ominus$ 与 WAKASUGI 和 SANO^[13]通过实验确定的 $\Delta_r G_{m, \text{CaO}}^\ominus$ 较为接近,且本研究建立的模型对各组元活度描述更为准确,因此其结果更加可靠。

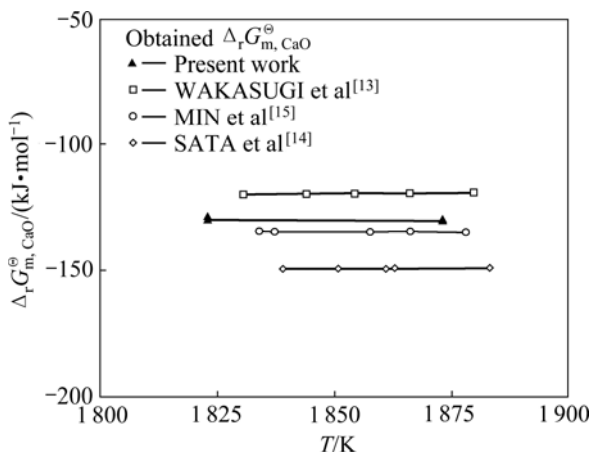


图 3 $[\text{Ca}] + 0.5(\text{SiO}_2) = (\text{CaO}) + 0.5[\text{Si}]$ 反应的标准摩尔反应 Gibbs 自由能变化 $\Delta_r G_{m, \text{CaO}}^\ominus$ 的比较

Fig. 3 Comparison of obtained standard molar reaction Gibbs free energy change $\Delta_r G_{m, \text{CaO}}^\ominus$ for $[\text{Ca}] + 0.5(\text{SiO}_2) = (\text{CaO}) + 0.5[\text{Si}]$ by present study and other researchers

3 结论

1) 基于平衡体系 Gibbs 自由能最小原理对精炼 Si 液中杂质 Ca 的炉渣-金属体系建立了热力学模型,由热力学模型得到的 Si 液中 Ca 的摩尔分数 x_{Ca} 与 CaO-SiO₂ 二元渣系 CaO 的摩尔分数 x_{CaO} 的结果和文献报道的实验结果良好吻合,即 $0.3 < x_{\text{CaO}} < 0.4$ 较有利于 Si 液脱 Ca。

2) 建立的热力学模型计算结果表明, Si 液中 Si 和 Ca 的活度分别与 SiO₂ 和 CaO 质量作用浓度的比值符合炉渣-金属间组元活度之间的关系式,且计算结果比文献报道的数据精度更高。因此,基于炉渣离子-分子共存理论的质量作用浓度可与经典的炉渣组元活度一样表征 CaO-SiO₂ 二元渣系组元的反应能力。

3) 由热力学模型计算结果确定的炉渣-金属间反应 $[\text{Ca}] + 0.5(\text{SiO}_2) = (\text{CaO}) + 0.5[\text{Si}]$ 的标准摩尔反应自由能变化表达式为 $\Delta_r G_{m, \text{CaO}}^\ominus = -89\,532.7 - 21.8T \text{ J/mol}$ 。

REFERENCES

[1] KUME K, MORITA K, MIKI T, SANO N. Activity measurement of CaO-SiO₂-AlO_{1.5}-MgO slags equilibrated with

silicon alloys[J]. ISIJ International, 2000, 40(6): 561-566.

- [2] WEISS T, SCHWERTFEGER K. Chemical equilibria between silicon and slag melts[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1994, 25(4): 497-504.
- [3] MIKI T, MORITA K, SANO N. Thermodynamic properties of aluminum, magnesium, and calcium in molten silicon[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1999, 29(5): 1043-1049.
- [4] MIKI T, MORITA K, SANO N. Thermodynamic properties of Si-Al, -Ca, -Mg binary and Si-Ca-Al, -Ti, -Fe ternary alloys[J]. Materials Transactions (JIM), 1999, 40(10): 1108-1116.
- [5] ZHANG Jian. The application of the law of mass action in combination with the coexistence theory of slag structure to the multicomponent slag systems[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 14 (3): 177-190.
- [6] ZHANG Jian. Applicability of mass action law to sulphur distribution between slag melts and liquid iron[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2002, 9 (2): 90-98.
- [7] ZHANG Jian. Application of annexation principle to the study of thermodynamic properties of ternary molten salts CaCl₂-MgCl₂-NaCl[J]. Rare Metals, 2004, 23 (3): 209-213.
- [8] 张 鉴. 冶金熔体的计算热力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [9] ZHANG Jian. Computational thermodynamics of metallurgical melts and solutions[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [10] YANG Xue-min, JIAO Jin-sha, DING Ru-cai, SHI Cheng-bin, GUO Han-jie. A thermodynamic model for calculating sulphur distribution ratio between CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ iron making slags and carbon saturated hot metal based on the ion and molecule coexistence theory[J]. ISIJ International, 2009, 49 (12): 1828-1837.
- [11] WANG Xin-guo, DING Wei-zhong, TANG Kai, JIANG Guo-chang, XU Kuang-di. Experimental thermodynamic research on equilibrium between silicon alloy and SiO₂-CaO-Al₂O₃ melt[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2001, 11(4): 535-539.
- [12] BARIN I. Thermochemical data of pure substances[M]. 3rd ed (part I, II). Weinheim: Federal Republic of Germany, 1995.
- [13] WHITE W B, JOUNSON S M, DANTZIC G B. Chemical equilibrium in complex mixtures[J]. The Journal of Chemical Physics, 1958, 28(5): 751-755.
- [14] WAKASUGI T, SANO N. Re-evaluation of standard free energy of formation of CaO[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1989, 20(3): 431-433.
- [15] SATA T, SASAMOTO T, MATSUMOTO K. High-temperature vaporization of calcium oxide[J]. High Temperatures-High Pressures, 1982, 14(4): 399-408.
- [16] MIN D J, SANO N. Determination of standard free energies of formation of Ca₃P₂ and Ca₂Sn at high temperatures[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1988, 19(3): 433-439.

(编辑 李艳红)