



УДК 541.123; 536.7

*И. И. КАНТОРОВИЧ, Е. И. МАРЧЕНКОВ,
А. А. ВЕЧЕР, Л. И. СЕВКОВСКАЯ*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫХОДА ОКСИДА ИТТРИЯ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Низкотемпературная плазма достаточно широко используется для получения оксидных неорганических соединений [1, 2]. Весьма перспективным является получение указанных соединений, в том числе и оксидов РЗЭ, в высокочастотной плазме, использование которой обеспечивает максимальную чистоту целевого продукта [2].

Ввиду энергоемкости плазмохимических процессов важное значение имеет поиск путей снижения удельных энергозатрат. В случае, если процессы в плазме близки к равновесным (при использовании ВЧ плазмы при не слишком низких давлениях [3]), одним из таких путей является выбор оптимальных параметров с помощью предварительных термодинамических расчетов [4]. Синтез оксидов РЗЭ представляет собой сложную экспериментальную задачу, и термодинамические исследования позволяют более надежно и с меньшими затратами проводить соответствующие эксперименты.

Таким образом, термодинамический анализ близких к равновесным плазмохимических процессов имеет самостоятельное значение и должен предшествовать экспериментальным исследованиям.

В работе [5] показано, что удельные энергозатраты при плазмохимическом синтезе оксида иттрия снижаются с уменьшением температуры. Однако при температуре порядка 1000 К происходит резкое уменьшение выхода целевого продукта. При введении в ВЧ плазму водного раствора хлорида иттрия возрастает скорость перемешивания реагентов. Это дает возможность проводить синтез при более низкой, чем при вводе в плазму порошков, температуре, которая может быть близка к температурной границе области существования оксида иттрия. Кроме того, изменяя состав плазмообразующего газа, расход и положение ввода раствора, можно менять степень перемешивания и регулировать дисперсность. При этом температура в зоне реакции может варьироваться в достаточно широких пределах. Обнаруженное в [5] резкое изменение выхода оксида иттрия при понижении температуры приводит к тому, что удельные энергозатраты и параметры синтезируемого порошка становятся чувствительными к небольшим изменениям температуры. В связи с этим нами проведено более детальное исследование нижней температурной границы области существования оксида иттрия T_1 . Отметим, что температура T_1 характеризует также границу области максимального выхода сложных оксидных соединений алюминия и иттрия [6].

Термодинамический анализ проводился в предположении постоянных давления и температуры с использованием метода минимизации изобарно-изотермического потенциала. Наибольшие трудности в реализации этого метода возникают при расчете равновесного состава смеси, содержащей конденсированные компоненты. Мы воспользовались методом,

основанным на предположении о взаимной нерастворимости конденсированных компонент [7, 8]. Такое рассмотрение вполне пригодно для описания термодинамики гетерогенных смесей в плазменном потоке. Действительно, конденсированное вещество в реакционной зоне представляет собой совокупность мелкодисперсных частиц, каждую из которых можно считать состоящей из одной компоненты.

При построении алгоритма использован подход, разработанный в [8]. По сравнению с [8] изменено определение постоянной A в выражении для мольных долей конденсированных компонент. С учетом этого систему нелинейных уравнений, определяющую мольные доли M_i и множители Лагранжа λ_j , можно представить в следующем более компактном виде:

$$\sum_{i=1}^k r_{ij} \exp x_i = P \delta_{ij}; \quad j = 1, \dots, m, \quad (1)$$

$$\text{где } r_{ij} = n_{ij} - \frac{n_{i1} N_j}{N_1} + \alpha_{ij};$$

$$\alpha_{ij} = \begin{cases} \delta_{ij}; & i \leq k' \\ 0; & i > k' \end{cases};$$

$$x_{ij} = \ln z M_i = \frac{A_i}{R} \left(\Phi_i + \sum_{j=1}^m n_{ij} \lambda_j \right),$$

$$A_i = \begin{cases} 1; & i \leq k' \\ A; & i > k' \end{cases};$$

$$Z = \frac{1}{N_1} \sum_{i=1}^k n_{ij} \exp x_i;$$

Φ_i — полный приведенный изобарно-изотермический потенциал i -ой компоненты при давлении 1 атм; k — полное число компонент; k' — число газообразных компонент; P — давление, δ_{ij} — символ Кронекера; $(m-1)$ — число химических элементов; N_j — число молей j -го химического элемента на один килограмм смеси; n_{ij} — число атомов j -го элемента в i -ой компоненте для $j < m$ или кратность ионизации i -ой компоненты при $j = m$; R — универсальная газовая постоянная, A — достаточно

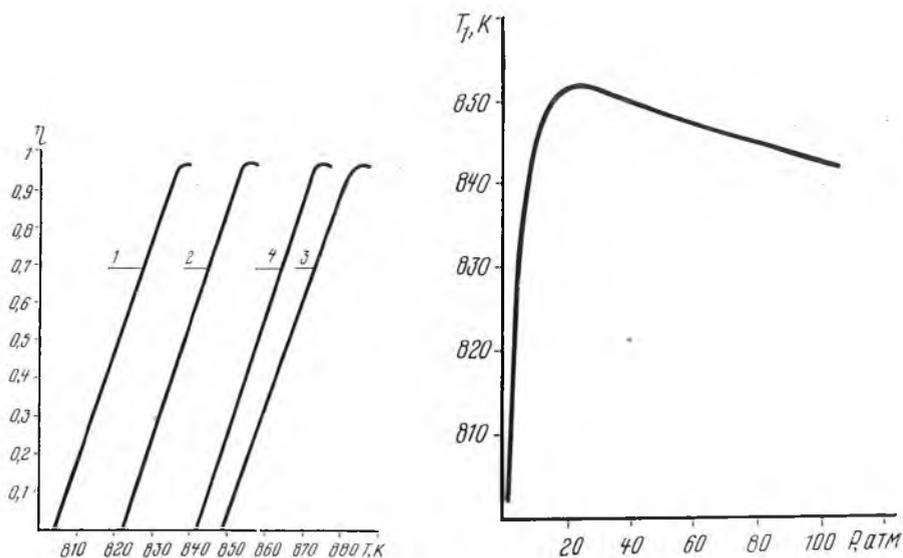


Рис. 1. Зависимость выхода Y_2O_3 от температуры:
1 — $P = 1$ атм; 2 — 2 атм; 3 — 10 атм; 4 — 100 атм

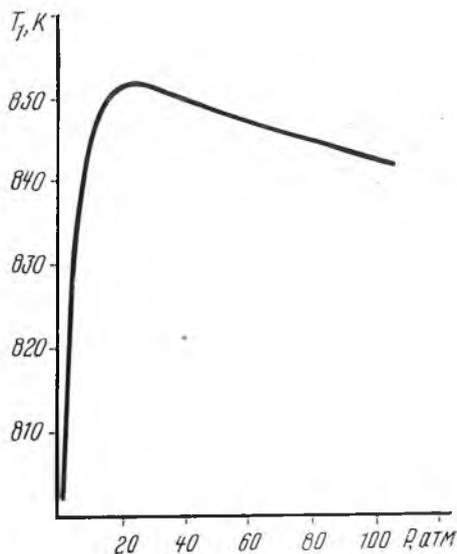


Рис. 2. Зависимость нижней температурной границы области существования Y_2O_3 от давления

большое число (результаты расчета не зависят от величины постоянной A , если значение A велико).

Выход оксида иттрия определялся по найденному из решения системы

(1) значению M_s соотношением $\eta = M_s / \tilde{M}_s$, $\tilde{M}_s = \min(N_j / n_{sj})$; $1 \leq j \leq m-1$, где s — номер целевого продукта (оксида иттрия) в списке возможных компонент. Расчеты проводились для тех же исходных данных, что и в [5].

На рис. 1 изображена зависимость выхода оксида иттрия от температуры T для различных давлений. Функция $\eta(T)$ хорошо аппроксимируется прямой линией, причем угловой коэффициент можно считать не зависящим от давления и равным 0,035. Таким образом, зависимость $\eta(T)$ можно представить в виде: $\eta(T) = 0,035[T - T_1(P)]$; $T_1' < T < T_1$.

Ширина температурного интервала, на котором выход изменяется от максимального значения до нуля, слабо зависит от давления и составляет примерно 30° .

Зависимость нижней границы области существования оксида иттрия T_1 от давления смеси P показана на рис. 2, из которого видно, что функция $T_1(P)$ является немонотонной. Максимальная температура, достигаемая при давлении 22 атм, равна 853 К. Слева от максимума функция $T_1(P)$ убывает гораздо быстрее, чем в области высоких давлений. Таким образом, для получения минимальных энергозатрат синтез оксида иттрия необходимо проводить при низких давлениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пархоменко В. Д., Верещак В. Г., Петровский В. А., Голобородько В. П.— В сб.: Плазмохимия-79. Тез. докл. 3-го Всесоюз. симпозиума по плазмохимии, т. 2. М., 1979, с. 43.
2. Рыкалин Н. Н., Кулагин И. Д., Сорокин Л. М.— В сб.: Проблемы химии и химической технологии. М., 1977, с. 11.
3. Гойхман В. Х., Гольдфарб В. М.— В сб.: Плазмохимические реакции и процессы. М., 1977, с. 232.
4. Слынько Л. Е.— В сб.: Плазмохимические реакции и процессы. М., 1977, с. 164.
5. Канторович И. И., Бабаевский А. Н., Вечер А. А., Марченков Е. И.— ИФЖ, 1979, т. 37, № 6, с. 1063.
6. Вечер А. А., Канторович И. И., Марченков Е. И., Бабаевский А. Н.— ИФЖ, 1981, № 1, с. 143.
7. Сиярев Г. Б.— Труды МВТУ, 1973, № 159, с. 35.
8. Сиярев Г. Б., Трусов Б. Г., Слынько Л. Е.— Там же, с. 60.

Поступила в редакцию
10.11.83.

Кафедра физической химии

УДК 541.11

А. Ф. ПОЛУЯН, А. А. ВЕЧЕР,
В. В. САМОХВАЛ, А. А. САВИЦКИЙ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАШИРЕНИЕ ОКСИДА ВИСМУТА И НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Ранее обнаружено существование четырех кристаллических модификаций оксида висмута: α , δ , γ и β [1—4]. Метастабильные γ - и β -модификации существуют только при определенных условиях. Низкотемпературная α -фаза Bi_2O_3 , имеющая моноклинную решетку с псевдоромбической элементарной ячейкой, переходит в δ -фазу при $725\text{—}730^\circ\text{C}$ [5]. Высокотемпературная δ -фаза Bi_2O_3 , для которой характерна гранецентрированная кубическая решетка типа флюорита, плавится при температуре $824 \pm 2^\circ\text{C}$ [4]. Кубическая объемноцентрированная γ -фаза Bi_2O_3 образуется из δ -фазы при особых условиях охлаждения от температуры 750°C [6]. β -Модификация Bi_2O_3 с тетрагональной структурой возникает в результате охлаждения $\delta\text{—Bi}_2\text{O}_3$ при температуре 650°C , а затем переходит в $\alpha\text{—Bi}_2\text{O}_3$ в интервале $650\text{—}500^\circ\text{C}$ [7]. В работе [6] отмечено, что температуры превращений $\delta \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \alpha$, $\delta \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \alpha$ зависят от скорости охлаждения и термической предыстории образца. Температура перехода