

Полный термодинамический анализ реакции рафинирования алюминиевых сплавов карбонатом кальция

Студент гр. 104127 Яковский Д.Д.

Научный руководитель – Задруцкий С.П.

Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Обработка сплава АК12оч карбонатом кальция не вызывает увеличение общего переохлаждения при кристаллизации, что подтверждает результаты термодинамических расчетов и свидетельствует об отсутствии перехода кальция в расплав, сохранения морфологии эвтектического кремния в силуминах при минимизации развития газосадочной пористости из-за увеличения температурного коэффициента объемного расширения и, как следствие, величины объемной усадки при затвердевании, повышения газосодержания сплавов, в частности, повышения водородосодержания, расширения интервала кристаллизации в результате снижения температуры солидус при модифицировании, а также изменения механизма кристаллизации модифицированных силуминов в сторону объемной кристаллизации.

Полный термодинамический анализ в исследованном диапазоне температур и давлений рафинирующей обработки расплавов на основе алюминия однозначно свидетельствует о протекании реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} = 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ в сторону образования окиси углерода, причем с повышением температуры и снижением давления изучаемая реакция становится более термодинамически выгодной, так как сопровождается уменьшением ΔG . Так, при температуре 943 К для давлений 101,33 кПа (на поверхности расплава) и 124,64 кПа (глубина погружения колокольчика 1,0 м), изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции взаимодействия карбоната кальция с алюминием составит соответственно -684,82 кДж/моль и -679,90 кДж/моль, а для температуры 1173 К соответствующие показатели будут -768,42 кДж/моль и -762,45 кДж/моль. Необходимо заметить, что с фиксированным повышением давления значение увеличения изменения изобарно-изотермического потенциала при каждой конкретной температуре снижается, причем указанное явление больше проявляется при повышенных температурах, в то время, как аналогичный показатель уменьшения изменения энергии Гиббса для фиксированного повышения температуры при каждом конкретном давлении распределен с тенденцией снижения разности значений изменений изобарно-изотермического потенциала при повышении давления в системе. Так, для температуры 943 К разница между изменениями энергии Гиббса при повышении давления в рассматриваемой системе с 101,33 кПа до 107,15 кПа (погружение карбоната кальция с поверхности расплава алюминия на глубину 0,25 м) составит 1,53 кДж/моль, а при повышении давления с 118,81 кПа до 124,64 кПа (погружение карбоната кальция с глубины 0,75 м до 1,0 м) – соответственно 0,99 кДж/моль. Для температуры 1173 К разница между изменениями изобарно-изотермического потенциала при повышении давления в рассматриваемой системе с 101,33 кПа до 107,00 кПа (погружение карбоната кальция с поверхности расплава алюминия на глубину 0,25 м) составит 1,85 кДж/моль, а при повышении давления с 118,35 кПа до 124,02 кПа (погружение карбоната кальция с глубины 0,75 м до 1,0 м) –

соответственно 1,19 кДж/моль. Общее приращение изменения изобарно-изотермического потенциала системы при погружении карбоната кальция с поверхности расплава алюминия на глубину 1,0 м для 943 К и 1173 К составит соответственно 4,93 кДж/моль и 5,97 кДж/моль. Аналогично, для давления 101,33 кПа (на зеркале расплава) разница между изменениями энергии Гиббса при увеличении температуры рассматриваемой системы с 943 К до 993 К составит -18,44 кДж/моль, а при увеличении температуры с 1123 К до 1173 К – соответственно -17,91 кДж/моль. Для глубины погружения 1,0 м разница между изменениями изобарно-изотермического потенциала при увеличении температуры рассматриваемой системы с 943 К до 993 К составит -18,21 кДж/моль, а при увеличении температуры с 1123 К до 1173 К соответственно -17,69 кДж/моль. Общее приращение изменения изобарно-изотермического потенциала системы при увеличении температуры с 943 К до 1173 К на зеркале расплава и на глубине 1,0 м составит соответственно -83,60 кДж/моль и -82,56 кДж/моль.

Об интенсивности протекания реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} = 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ можно судить по количеству образующейся газовой фазы СО. Термодинамический анализ зависимости количества выделяющегося СО при протекании реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} = 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ в сторону образования рафинирующей газовой фазы от температуры при различной глубине погружения карбоната кальция в расплав алюминия, проведенный на основе изучения температурных зависимостей при различных давлениях равновесных мольных концентраций исходных веществ и продуктов изучаемой реакции, свидетельствует об интенсификации взаимодействия CaCO_3 с Al при определенных давлениях и температурах. Так, протекание реакции $3\text{CaCO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$ при давлении 101,33 кПа, что соответствует взаимодействию карбоната с жидким алюминием на зеркале металла, интенсифицируется в температурном диапазоне 1033 – 1061 К, а при погружении навески CaCO_3 на глубину 1,0 м интенсификация реакции происходит в температурном диапазоне 1041 – 1069 К. Учитывая температурную зависимость плотности жидкого алюминия соответствующие давления на глубине 1,0 м в расплаве при этом составят 124,37 кПа и 124,30 кПа для температур 1041 К и 1069 К соответственно.

Приведенные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности проведения рафинирующей обработки расплавов на основе алюминия карбонатом кальция.

Некоторые технологические моменты рафинирования расплавов на основе алюминия карбонатом кальция.