

ДК 621.745: 669.714.1

С. В. Конончук, В. В. Пукалов

Центральноукраїнський національний технічний університет, м. Кропивницький

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕСУ
РАФІНУВАННЯ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ ХЛОРИСТИМ ЦИНКОМ**

Оскільки алюмінієві сплави завдяки своїм відомим перевагам широко застосовуються в ливарному виробництві, дослідження, спрямовані на удосконалення процесів їх плавки та рафінування є актуальними. Аналіз термодинамічних характеристик хімічних реакцій, що протікають під час рафінування дозволяє вирішувати задачі впливу зовнішніх факторів на інтенсивність процесу, розробляти рекомендації по спрямуванню процесу в необхідному напрямку.

Як відомо, очищення алюмінієвих ливарних сплавів від зважених неметалічних включень і водню до встановлених норм здійснюють за допомогою хлористих солей і флюсів, вакуумуванням, фільтруванням, тощо.

Для рафінування застосовують хлористий цинк, хлористий марганець, гексахлоретан, чотирихлористий вуглець та інші хлориди. Введення їх в розплав здійснюють за допомогою занурного дзвіночка при температурі розплаву 700-730 °С. Зі зниженням температури ефективність рафінування зменшується в зв'язку з підвищенням в'язкості розплаву; рафінування при більш високих температурах недоцільно, оскільки воно пов'язане з інтенсивним окисненням розплаву. Дзвіночок із сіллю занурюють на дно розплаву і для більш повного очищення безперервно перемішують розплав до припинення виділення газоподібних продуктів реакції. При цьому хлористий цинк взаємодіє з алюмінієм за реакцією: $3\text{ZnCl}_2 + 2\text{Al} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Zn}$. Бульбашки хлористого алюмінію, піднімаючись на поверхню розплаву, захоплюють зважені неметалеві включення; всередину бульбашок дифундує розчинений в металі водень, відбувається очищення розплаву.

Розрахунок термодинамічних характеристик (ентальпія ΔH , ентропія ΔS , вільна енергія Гібса ΔG , логарифм константи рівноваги $\ln K_p$) вказаної реакції здійснюємо в інтервалі температур 298...1198 К скориставшись довідковими даними термодинамічних властивостей реагентів [1]. Методика розрахунку описана в [2]. Результати розрахунку представлено на рис. 1 – 4.

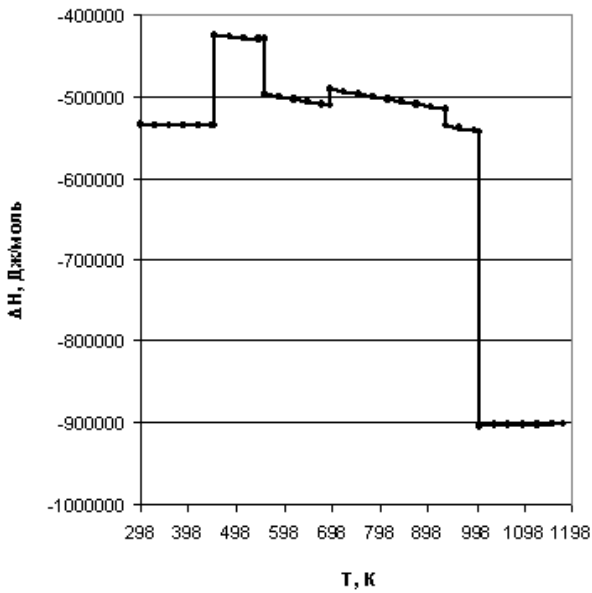


Рисунок 1 – Графік залежності ентальпії реакції від температури

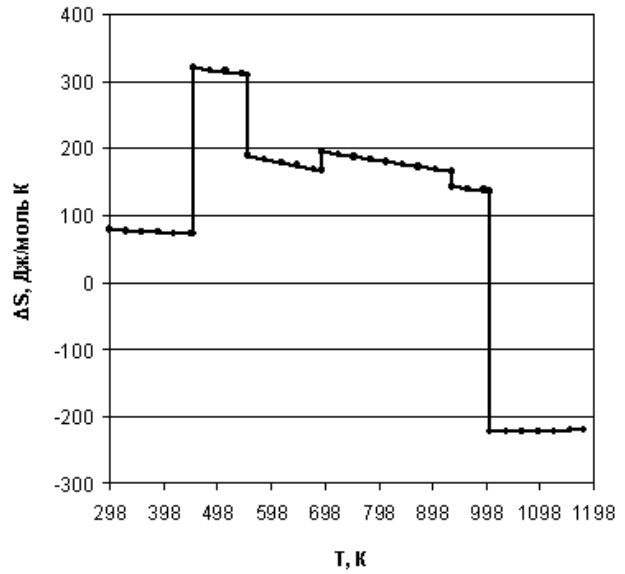


Рисунок 2 – Графік залежності ентропії реакції від температури

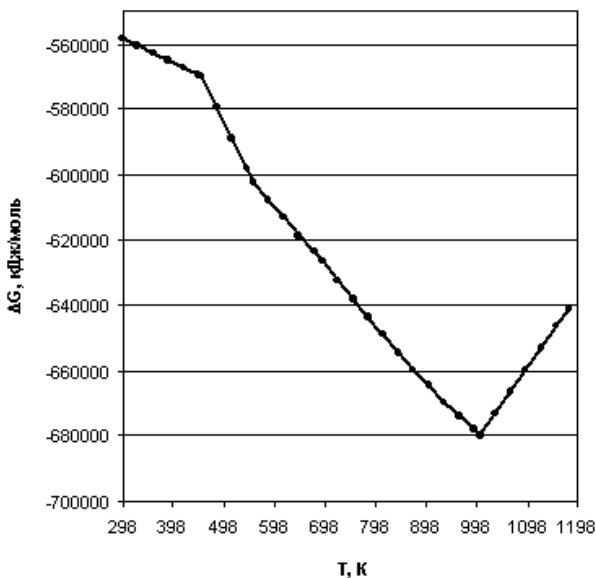


Рисунок 3 – Графік залежності енергії Гібса реакції від температури

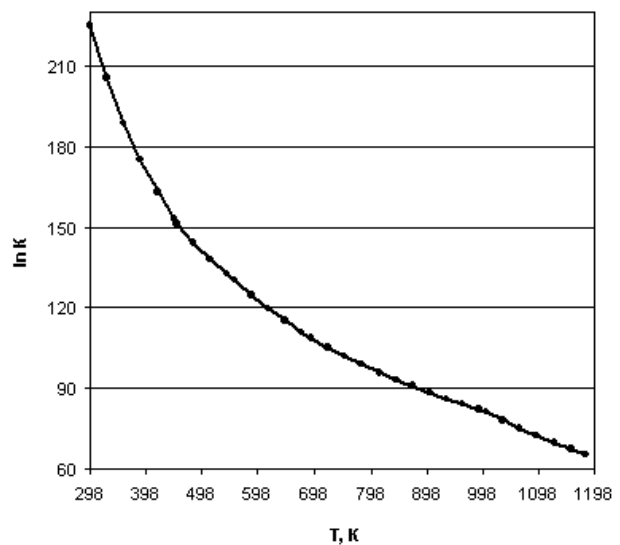


Рисунок 4 – Графік залежності логарифму K_p реакції від температури

З графіка залежності $\Delta H = f(T)$ видно, що реакція екзотермічна на всьому температурному інтервалі – протікає з виділенням теплоти, про що свідчать від’ємні значення ентальпії. При температурах фазових перетворень на графіку спостерігаються стрибки. Характер залежності ентропії в цілому такий же, як і у ентальпії. Виходячи з першого слідства з принципу Потилицина–Ле-Шалельє–Брауна (ПЛБ) підвищення температури буде гальмувати протікання даної реакції. Отже рафінування необхідно проводити відразу після розплавлення, коли температура металу відносно не висока.

Вільна енергія Гібса від'ємна на всьому температурному інтервалі, спадаюча функція з мінімальним значенням при температурі 1005 К (732 °С). Реакція необоротна, протікає в прямому напрямку.

З другого слідства з принципу ПЛБ слідує, що при зменшенні тиску в системі повинен проходити процес, який супроводжується збільшенням кількості газоподібних молекул і навпаки. Оскільки, згідно з хімічною реакцією $3\text{ZnCl}_2 + 2\text{Al} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Zn}$ відбувається збільшення кількості газоподібних молекул, а саме AlCl_3 , то для інтенсифікації даного процесу необхідно зменшувати тиск і рафінування доцільно поєднувати з вакуумуванням.

З третього слідства з принципу ПЛБ слідує, що для того щоб реакція протікала якомога повніше необхідно підвищувати концентрацію вихідних речовин, а саме ZnCl_2 і зменшувати концентрацію продуктів реакції, зокрема AlCl_3 .

Список литературы

1. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под ред. *А.П. Зефирова*. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
2. *Сабірзянов Т.Г.* Теплотехніка ливарних процесів [Навчальний посібник для студентів-ливарників] / *Т.Г. Сабірзянов, В.М. Кропівний*. – Кіровоград: КНТУ, 2005. – 402с.