
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 669.714+541.123

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ С ХЛОРИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ

Е.А. Трофимов, Т.А. Бендера
e-mail: tea@zb-susu.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 28 декабря 2004 г.

Системы на основе алюминия, хлора, щелочных и щелочноземельных металлов являются основой для процессов рафинирования алюминиевых расплавов от металлических и неметаллических примесей продувкой хлором.

Для анализа этих процессов могут быть полезны диаграммы, связывающие количественные изменения в составах металла и взаимодействующего с ним газа, с качественными изменениями в составе образующихся в результате взаимодействия неметаллических фаз.

Построение таких диаграмм для систем Al—Na—Cl , Al—Mg—Cl , Al—K—Cl , а так же для системы Al—Mg—Na—Cl в области температур 680—840 °С стало целью данной работы.

Общие принципы методики расчета таких диаграмм изложены в работах [1, 2]. Термодинамические данные, использованные в ходе расчета, сведены в табл. 1 и 2. Они рассчитаны на основе данных о свободной энергии Гиббса процессов образования неметаллических веществ из чистых компонентов (заимствованных из работ [3—5]) с использованием информации о энергии Гиббса процессов растворения магния, калия и натрия в жидком алюминии, полученной в ходе обработки данных работ [6—9]. По результатам экспериментальных исследований, обобщенных в работе [6], получены следующие значения температурных зависимостей предельной растворимости (N^{\max} , мольные доли) натрия и калия в жидком алюминии:

$$\lg N_{\text{Na}}^{\max} = -1301/T - 1,356, \quad \lg N_{\text{K}}^{\max} = -1310/T - 2,102,$$

которые использовались в ходе расчетов диаграмм систем, включающих эти элементы.

Информация о положении линии ликвидус в хлоридных системах $\text{AlCl}_3\text{—NaCl}$, $\text{AlCl}_3\text{—KCl}$ и $\text{AlCl}_3\text{—MgCl}_2$ заимствована из работ [10, 11].

На рис. 1 представлена рассчитанная диаграмма системы Al—Na—Cl .

Границы между областями фазовых равновесий показаны контрастными линиями. Тонкими линиями проведены изотермы, демонстрирующие влияние парциального давления хлора в газовой фазе на процесс образования неметаллических веществ. Образование неметаллических продуктов взаимодействия при данной температуре возможно в случае, если давление хлора выше, чем то, которое показывает соответствующая этой температуре изотерма.

Диаграмма характеризуется наличием следующих областей фазовых равновесий:

I — в которой расплавленный алюминий с низким содержанием натрия находится в равновесии с газом, состоящим, главным образом, из AlCl_3 , NaAlCl_4 и AlCl ;

II — в которой металл находится в равновесии с хлоралюминатным расплавом;

III — в которой равновесным продуктом взаимодействия между жидким металлом и газом является твердый NaCl .

Таблица 1

Температурные зависимости констант равновесия процессов взаимодействия газа с конденсированными фазами.

№	Процесс	Температурная зависимость, $\lg K$
1	$(\text{AlCl}_3) = \text{Al} + 1,5\{\text{Cl}_2\}$	$-34256 / T + 7,735$
2	$(\text{Al}_2\text{Cl}_6) = 2\text{Al} + 3\{\text{Cl}_2\}$	$-72378 / T + 17,461$
3	$\{\text{AlCl}_3\} = \text{Al} + 1,5\{\text{Cl}_2\}$	$-31463 / T + 3,551$
4	$\{\text{AlCl}\} = \text{Al} + 0,5\{\text{Cl}_2\}$	$-4047 / T - 3,039$
5	$\text{Al} = \{\text{Al}\}$	$-15918 / T + 5,721$
6	$[\text{NaCl}] = [\text{Na}] + 0,5\{\text{Cl}_2\}$	$-22159 / T + 8,012$
7	$(\text{NaCl}) = [\text{Na}] + 0,5\{\text{Cl}_2\}$	$-18739 / T + 4,850$
8	$(\text{NaAlCl}_4) = [\text{Na}] + \text{Al} + 2\{\text{Cl}_2\}$	$-57446 / T + 13,955$
9	$(\text{NaAl}_2\text{Cl}_7) = [\text{Na}] + 2\text{Al} + 3,5\{\text{Cl}_2\}$	$-92029 / T + 21,938$
10	$(\text{NaAl}_3\text{Cl}_{10}) = [\text{Na}] + 3\text{Al} + 5\{\text{Cl}_2\}$	$-126612 / T + 29,921$
11	$\{\text{NaAlCl}_4\} = [\text{Na}] + \text{Al} + 2\{\text{Cl}_2\}$	$-52231 / T + 9,739$
12	$[\text{Na}] = \{\text{Na}\}$	$-6594 / T + 3,236$
13	$[\text{KCl}] = [\text{K}] + 0,5\{\text{Cl}_2\}$	$-21473 / T + 7,034$
14	$(\text{KCl}) = [\text{K}] + 0,5\{\text{Cl}_2\}$	$-19048 / T + 4,708$
15	$(\text{KAlCl}_4) = [\text{K}] + \text{Al} + 2\{\text{Cl}_2\}$	$-58806 / T + 13,944$
16	$(\text{KAl}_2\text{Cl}_7) = [\text{K}] + 2\text{Al} + 3,5\{\text{Cl}_2\}$	$-93297 / T + 21,902$
17	$(\text{KAl}_3\text{Cl}_{10}) = [\text{K}] + 3\text{Al} + 5\{\text{Cl}_2\}$	$-127788 / T + 29,860$
18	$\{\text{KAlCl}_4\} = [\text{K}] + \text{Al} + 2\{\text{Cl}_2\}$	$-51803 / T + 8,447$
19	$[\text{K}] = \{\text{K}\}$	$-5722 / T + 2,181$
20	$[\text{MgCl}_2] = [\text{Mg}] + \{\text{Cl}_2\}$	$-40958 / T + 15,411$
21	$(\text{MgCl}_2) = [\text{Mg}] + \{\text{Cl}_2\}$	$-32455 / T + 7,085$
22	$(\text{Mg}_{0,5}\text{AlCl}_4) = 0,5[\text{Mg}] + \text{Al} + 2\{\text{Cl}_2\}$	$-54193 / T + 12,988$
23	$(\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_2\text{Cl}_7) = 0,5[\text{Mg}] + 2\text{Al} + 3,5\{\text{Cl}_2\}$	$-88449 / T + 20,723$
24	$(\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_3\text{Cl}_{10}) = 0,5[\text{Mg}] + 3\text{Al} + 5\{\text{Cl}_2\}$	$-122705 / T + 28,458$
25	$\{\text{MgAl}_2\text{Cl}_8\} = [\text{Mg}] + 2\text{Al} + 4\{\text{Cl}_2\}$	$-97852 / T + 16,394$
26	$\{\text{MgAl}_3\text{Cl}_{11}\} = [\text{Mg}] + 3\text{Al} + 5,5\{\text{Cl}_2\}$	$-132108 / T + 24,129$
27	$[\text{Mg}] = \{\text{Mg}\}$	$-5882 / T + 4,166$

Таблица 2

Параметры взаимодействия первого порядка в жидком алюминии

№	Параметр взаимодействия	Температурная зависимость
1	$\varepsilon_{\text{Mg}}^{\text{Mg}}$	$-12700 / T + 10,025$
2	$\varepsilon_{\text{Na}}^{\text{Na}}$	$9512000 / T - 6627$
3	$\varepsilon_{\text{K}}^{\text{K}}$	$67710000 / T - 46660$

Положение границы между областями I и II зависит от давления компонентов газовой фазы. На рис. 1 показаны положения этой границы, рассчитанные исходя из суммарного давления газовой фазы 0,101 МПа (сплошные линии) и 0,304 МПа (штриховые линии границ и изотерм). Металл, состав которого отражает граница между областями I и II, находится в равновесии с двумя хлоридными фазами: расплавом хлоридов и газом. Металл, состав которого определен на границе между областями II и III, находится в равновесии с расплавом хлоридов и твердым хлоридом натрия.

Диаграмма системы Al—Na—Cl, представленная на рис. 1, может быть полезна для анализа процесса рафинирования алюминия от натрия в ходе продувки металлического расплава хлором. В частности, посредством этой диаграммы можно установить, как меняется с температурой нижний предел удаления натрия. Можно проследить и то, как связана величина этого предела с давлением газа в системе.

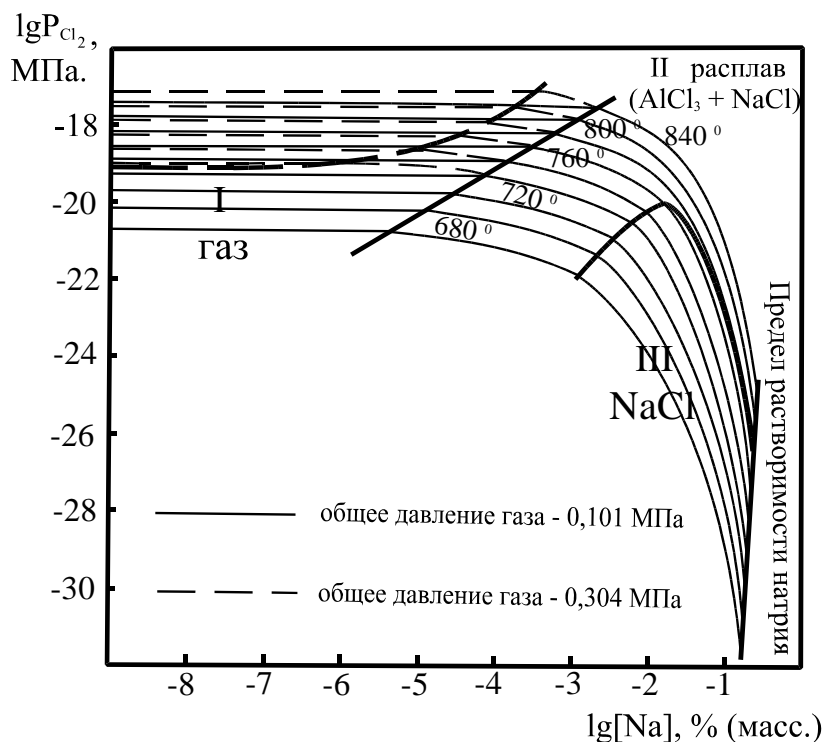


Рис. 1. Диаграмма системы Al—Na—Cl

Диаграммы систем Al—K—Cl и Al—Mg—Cl представлены на рис. 2 и 3. Как и на рассмотренной ранее диаграмме системы Al—Na—Cl, на этих диаграммах три области: область образования твердого хлорида (KCl или MgCl₂ соответственно), область солевого расплава и область, в которой в результате взаимодействия хлора с жидким металлом образуются только газообразные продукты реакции.

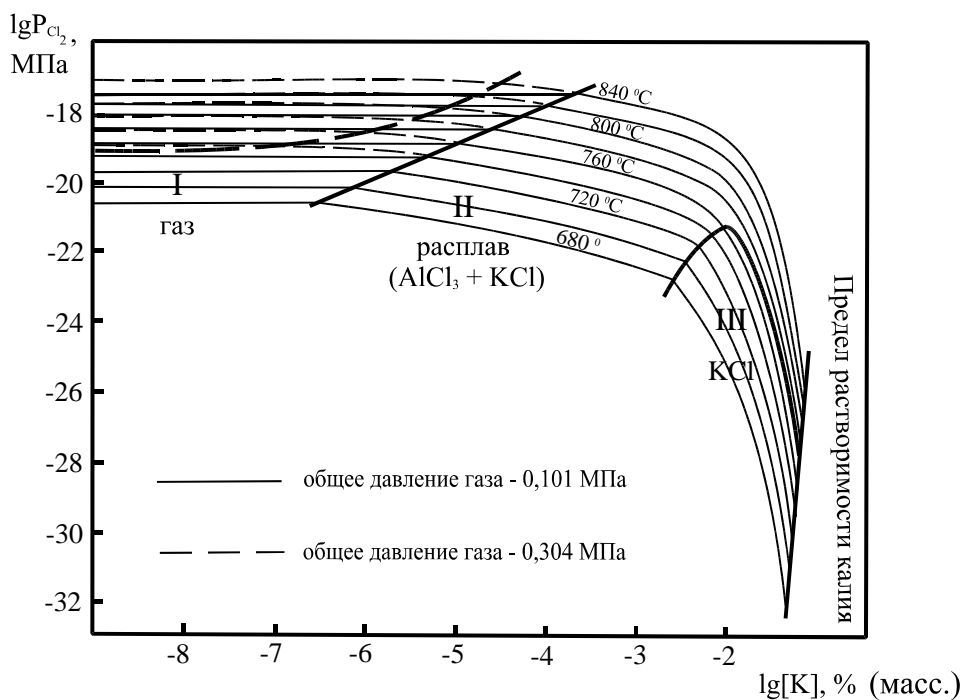


Рис. 2. Диаграмма системы Al—K—Cl

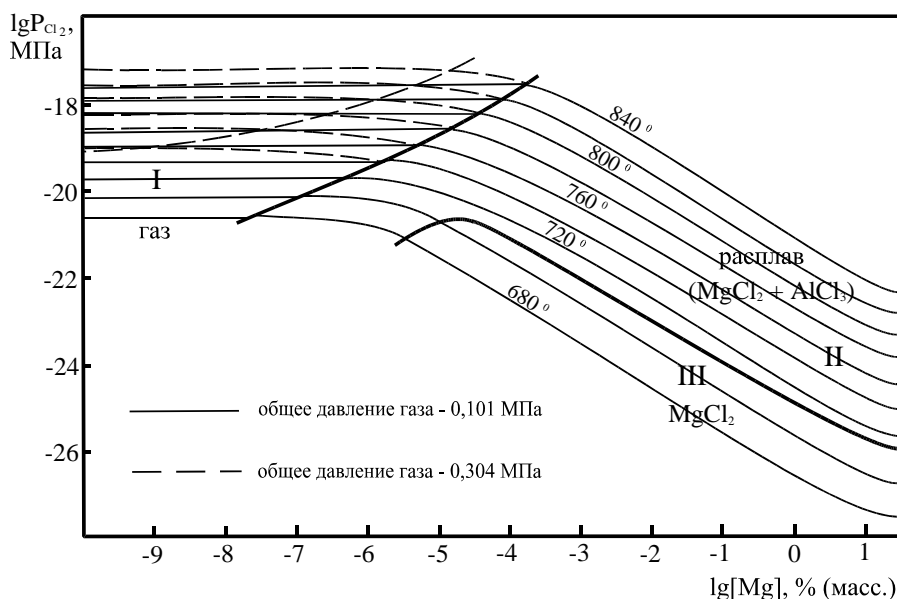


Рис. 3. Диаграмма системы Al—Mg—Cl

Положение границ между последними двумя областями зависит от общего давления газа в системе. Как и для системы Al—Na—Cl, для этих двух систем рассчитаны два варианта границ между областями I и II — при общем давлении, равном 0,101 и 0,304 МПа.

Анализ литературных данных (приводимых, в частности, в работах [12, 13]) о качественном составе неметаллических включений в алюминии, а также о нижнем пределе удаления элементов в ходе процесса рафинирования алюминия хлором, в целом, подтверждают достоверность результатов проведенного расчета.

Заключение

1. Разработана система термодинамических параметров, позволяющая рассчитывать равновесные составы жидкого алюминия и сопряженных с ним неметаллических фаз в системах Al—Na—Cl, Al—Mg—Cl, и Al—K—Cl.

2. Посредством построения диаграмм состояния особого типа для систем Al—Na—Cl, Al—Mg—Cl и Al—K—Cl проанализировано взаимодействие между жидким алюминием, содержащим магний, натрий и калий, и газом, содержащим хлор, с образованием различных неметаллических фаз.

3. Анализ литературных данных о качественном составе неметаллических включений в алюминии и результатах процесса рафинирования алюминия хлором, в целом, подтверждает достоверность результатов расчета.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 04–03–32081–а).

Список литературы

1. Михайлов Г.Г., Поволоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали. М.: Металлургия, 1993. 144 с.
2. Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г. Физико-химический анализ процессов взаимодействия элементов растворенных в жидкой меди с кислородом // Известия вузов. Цветная металлургия, 2003. № 3. С. 9–12.
3. Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казанцев Г.Ф. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов. М.: Наука; 1993. 251 с.
4. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. М.: Металлургия, 1985. 344 с.
5. Термические константы веществ: Справочник. Вып. 9: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1979. 574 с.
6. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1979. 640 с.
7. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. М.: Металлургия, 1983. 159 с.

8. Вязнер М.Я., Морачевский А.Г., Тайц А.Ю. Термодинамические свойства жидких сплавов системы магний — алюминий // Журнал прикладной химии, 1971. № 4. С. 722—726.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 3 т: Справочник / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 991 с.
10. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А., Грызлова Е.С., Афонова В.Н., Петрова Н.Н., Попова И.Г., Гусева З.Л., Шемятенкова В.Т. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I. Двойные системы с общим анионом (от AgBr—CsBr до $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3\text{—Rb}_2\text{WO}_4$). Справочник. М.: Металлургия, 1977. 416 с.
11. Сандлер Р.А., Ратнер А.Х. Электрометаллургия алюминия и магния. Л.: Изд ЛГИ, 1983. 95 с.
12. Макаров Г.С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами. М.: Металлургия, 1983. 118 с.
13. Альтман М.Б. Неметаллические включения в алюминиевых сплавах. М.: Металлургия, 1965. 127 с.