

На правах рукописи

Ибрагимов Владислав Эдуардович



**РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ
АЛЮМИНИЕВЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР
СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-МАГНИЙ-КРЕМНИЙ**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и
редких металлов*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель

доктор технических наук, доцент

Бажин Владимир Юрьевич

Официальные оппоненты:

Никитин Константин Владимирович

доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», факультет машиностроения, металлургии и транспорта, декан

Белоусов Михаил Викторович

кандидат технических наук, муниципальное автономное учреждение «Уральский инновационный молодежный центр», директор


Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Иркутский государственный технический университет», г. Иркутск

Защита диссертации состоится 28 декабря 2020 г. в 12 ч 30 мин на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия, д.2, ауд. 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 28 октября 2020 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



БОДУЭН
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Ежегодно происходит рост вовлечения вторичного металлургического сырья в оборот производства алюминиевых сплавов. При плавке и разливке алюминиевых сплавов в результате взаимодействия с кислородной атмосферой образуется большое количество шлаков с высоким содержанием металлов. В зависимости от уровня технологии плавки и рафинирования, шлаки содержат в среднем от 25% до 60% металла, диспергированного в оксидной пленке. Традиционный процесс плавки алюминиевых ломов и шлаков по существующим заводским техническим условиям (ТУ) с использованием солей щелочных и щелочноземельных металлов, а также газогенерирующих хлористых реагентов приводит к продуцированию токсичных солевых шлаков и вредных газов 2 и 3 класса опасности.

Сплавы и лигатуры системы Al-Mg-Si в последнее время все чаще используются в транспортной и приборостроительной промышленности. В этой связи, необходим поиск экономически эффективных и экологически ориентированных бессолевого технологий переработки металлургического низкосортного сырья. При этом, остается весьма важным вовлечение в производство алюминиевых сплавов и лигатур вторичных сплавов и шлаков, и для этого необходима корректировка традиционных технологических схем.

Актуальной является разработка научно-технических решений по повышению эффективности переработки металлургических алюминиевых отходов для получения лигатур системы Al-Mg-Si при снижении экологической нагрузки на территории.

Степень разработанности темы исследования

Производители алюминиевых сплавов лигатур применяют свои собственные разработки для экологически ориентированного производства лигатур и сплавов, и для обеспечения конкурентоспособности. Большой вклад в разработку ресурсосберегающих экологически ориентированных технологий внесли известные ученые Федотов В.М., Чернов Г.А., Шустеров А.Ю., Маценко Ю.А. Капур Е.П., Медведев Л.Н., Курдюмов А.В., Инкин С.В., Чулков В.С., Никитин В.И., Графас Н. а также зарубежные специалисты Shinzato M. C., R. Napolito, Ueda M., S. Tsukamoto, Hermsmeyer D., R. Diekmann,

Amer A., Lavoie S., Dube G., Gripenberg H., Grab H., Flesch G., Mullerthann M. и другие. Проработкой данных технологий занимались ведущие институты в области получения алюминиевых сплавов и лигатур: ОАО РУСАЛ ВАМИ, НИТУ «МИСиС», «Alcan International» LLC, «Reynolds Metals Company» LLC и другие.

Разработанные ранее технологии характеризуются высокими затратами, связанными со стоимостью флюсов и вводом дополнительного оборудования и расходом электроэнергии. Нуждаются в уточнении вопросы, связанные с влиянием флюсовых реагентов на технологические показатели синтеза лигатур и сплавов системы алюминий-магний-кремний.

Актуальной является разработка технологии, направленная на применение бессолевого флюса, присадок на основе оксидов металлов, карбонатов, позволяющих локально обработать расплав, и разделить шлаковую и металлическую фазу в печных агрегатах.

Цель работы. Разработка эффективных научно-технических решений получения лигатур системы Al-Mg-Si из металлизированного алюминиевого сырья с использованием реагентов, предотвращающих образование вредных газообразных выбросов и твердых токсичных шлаков.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается при решении следующих задач:

1. Изучение ключевых технологических направлений и известных технических решений, направленных на получение алюминиевых сплавов и лигатур из металлизированных отходов.

2. Анализ ресурсосберегающих и экологически чистых способов рафинирования алюминиевых и магниевых сплавов от газовых и неметаллических включений.

3. Разработка и обоснование состава рафинирующего экологически безопасного флюса комплексного действия для сплавов системы Al-Mg-Si, способствующего эффективному разделению оксидных плен и металла в расплаве.

4. Обоснование выбора реагента и способа его применения для дегазации и модифицирования лигатур системы Al-Mg-Si при снижении выбросов вредных веществ.

5. Разработка комплексной технологии получения лигатур Al-Mg-Si из металлизированных алюминиевых отходов.

6. Экономическое обоснование использования в производстве лигатур флюсов нового типа и способов рафинирования.

Научная новизна работы:

- Термодинамическое обоснование выбора реагента $MnCO_3$ и соответствие технологических режимов его применения для безопасной дегазации и очистки от неметаллических включений в сплавах и лигатурах систем Al-Mg, Al-Mg-Si.

- Разработан способ применения основного реагента флюсовой композиции $MnCO_3$ для модифицирования и рафинирования расплавов системы Al-Mg-Si от неметаллических и газовых включений, что исключает использование хлористых, фтористых веществ, солей щелочных и щелочноземельных металлов.

- Установлен состав и выбраны технологические параметры применения флюса комплексного действия на основе компонентов B_2O_3 , SiO_2 , K_2O для сплавов системы Al-Mg-Si, что обеспечивает снижение количества выбросов на 85-95%.

- Разработано комплексное техническое решение по получению лигатур Al-Mg-Si из металлизированных алюминиевых отходов посредством эффективного разделения оксидной и металлической фаз с восстановлением кремния из используемого реагента, для безопасного рафинирования от газовых и неметаллических включений с получением сыпучего мелкодисперсного шлака, пригодного для последующего использования в отраслях.

Теоретическая и практическая значимость работы

- Разработана и внедрена ресурсосберегающая технология переработки металлизированных алюминиевых отходов для получения лигатур системы Al-Mg-Si, что дает возможность осуществлять процесс переработки с отсутствием токсичных выбросов, выполнять операции переплава, рафинирования и модифицирования в одном металлургическом агрегате, с получением продукта с высокой добавленной стоимостью.

- Разработан и апробирован способ рафинирования от газовых и неметаллических включений с параллельным модифицированием сплавов и лигатур системы алюминий-магний-кремний, сопро-

возрастающий отсутствием токсичных выбросов 2 класса опасности (процесс сопровождается выбросами 4 класса опасности), что снижает экологическую нагрузку на территории.

- Апробирован состав оксидного флюса, отвечающий поставленным технологическим задачам разделения оксидной и металлической фаз в алюминиевом расплаве, при этом процесс сопровождается отсутствием токсичных выбросов.

Часть экспериментов проведены в рамках производственной стажировки на предприятии ОАО «Орион-Спецсплав-Гатчина» (г. Гатчина, Ленинградской обл.). Полученные теоретические и экспериментальные данные работы рекомендованы к использованию в учебных дисциплинах при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Металлургия».

Методология и методы исследования

При разработке технологии переработки металлизированных отходов из металлизированного сырья для поиска необходимых реагентов переплава использовалась методика термодинамического моделирования реакций взаимодействия используемых реагентов с расплавами системы Al-Mg-Si посредством программного пакета «Hsc Chemistry» фирмы «Outotec», позволяющего комплексно проанализировать вероятности протекания реакций исходя из технологических условий, конструктивных особенностей печей. Для проверки физико-химических расчетов, а также для проведения экспериментов применялось оборудование кафедры «Металлургии» Санкт-Петербургского Горного Университета. В работе были использованы физические и физико-химические методы анализов: рентгенофлуоресцентный (РФА), рентгеноспектральный (РСА), металлографический анализ, полученных структур.

На защиту выносятся следующие научные положения:

1. Результаты термодинамического моделирования процессов рафинирования и модифицирования в системах $MnCO_3$ -Al-Mg-Si при выборе рациональных технологических параметров, доказывают снижение количества вредных компонентов на 85-95% при получении сплава Al-Mg-Si из металлизированных отходов, по сравнению со стандартными технологиями обработки хлорсодержащими флюсами.

2. Выбор рационального состава флюса системы $B_2O_3-K_2O-SiO_2$ при заданном технологическом режиме обеспечивает полное разделение шлаковых включений Al_2O_3 в расплаве при последующем рафинировании и синтезе лигатуры Al-Mg-Si.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена необходимым объемом теоретических, экспериментальных исследований и полученных данных, а также результатами применения стандартизированных методов физико-химического анализа, обработки теоретических и эмпирических данных с использованием ЭВМ, статистической представительностью выборок данных, корректным методом математической обработки данных, непротиворечивостью полученных результатов, подтверждением прогнозных выводов результатами испытаний, апробацией основных положений диссертационного исследования в публикациях автора и выступлениях на научных конференциях.

Апробация результатов. Основные достижения в области проводимых исследований в рамках научно-квалификационной работы прошли апробацию на IX Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии научного развития», г. Казань, 20 мая 2018 г., Всероссийской научно-практической конференции "Национальная безопасность России: актуальные аспекты", г. Санкт-Петербург, 31 мая 2018 г, принято участие в международном симпозиуме «Нанозифика и наноматериалы», г. Санкт-Петербург 29 ноября 2018 г, обсуждались результаты исследований в рамках международного семинара «Передовые технологии в материаловедении, машиностроении и автоматизации», г. Красноярск, 4-6 апреля 2019.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, известных технических решений, направленных на получение алюминиевых сплавов и лигатур из металлизированного алюминиевого сырья, анализе способов эко-рафинирования алюминиевых и магниевых сплавов от газовых и неметаллических включений, обосновании актуальности, постановке целей и задач исследования, определении теоретической и методической проработки выбранного направления исследований, формулировании защищаемых положений

ний, разработке научно-технических решений для экологически благоприятной ресурсосберегающей переработки металлизированных алюминиевых отходов для получения лигатур системы Al-Mg-Si. Внесены дополнения в регламент плавки на ОАО «Орион-Спецсплав-Гатчина».

Публикации. Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 7 печатных работах, в том числе в 3 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), и 1 в издании, входящем в международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 108 наименований. Диссертация изложена на 105 страницах, содержит 20 рисунков и 10 таблиц.

Реализация результатов работы.

Работа поддержана грантом Фонда содействия инновациям (договор № 13476ГУ/2018 от 20.07.2018) по теме: «Разработка эффективной технологии переработки металлизированных алюминиевых и магниевых отходов для получения лигатур системы алюминий-магний», и соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ по п. 6 «Рациональное природопользование» (утв. Указом Президента РФ от 7 июля 2011 г. N 899).

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность директору предприятия «Орион-Спецсплав-Гатчина» В.Н. Шеховцову, главному инженеру ООО «Орион-Спецсплав-Гатчина» Войцеховскому В.М. и коллективу предприятия за поддержку исследования во время производственной стажировки. Директору предприятия АО «ЦКБМ» Пархоменко А.Н. за консультирование и предоставление возможности проведения опытов на оборудовании предприятия в рамках производственной стажировки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность направления исследования в рамках научно-квалификационной работы, представлена оценка современного состояния проблемы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость, и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ существующих на сегодняшний день научно-технических решений по переработке металлизированных отходов: при применении стандартных и известных технологий с использованием хлоридов, фторидов и других токсичных реагентов, приведен анализ их неблагоприятного влияния на окружающую среду. Так же проведен патентный обзор существующих в настоящее время бессолевых технологий переработки металлизированного алюминиевого сырья, технологий рафинирования и модифицирования расплавов и лигатур системы Al-Mg-Si. Дана экспертная оценка по технологической применимости существующих технологий. Рассмотрены физико-химические механизмы удаления газовых и неметаллических включений из расплава. Так же, изучены современные технологии по производству лигатур систем Al-Mg, Al-Si, Al-Mg-Si. Найдены принципы, по которым существует возможность получать данные сплавы из низкосортного металлизированного алюминиевого сырья.

Во второй главе изложена методика проведения экспериментальных и теоретических исследований, методика расчета вероятности протекания физико-химических процессов посредством программного обеспечения. Представлена методика исследования механических и технологических свойств сплавов, методика исследования рафинирования и модифицирования сплавов системы Al-Mg-Si. Описана схема лабораторной установки, методика определения выделяющихся в процессе обработки расплава в печную атмосферу веществ, методика определения кинетики процесса, методика определения микроструктурных характеристик сплавов.

В третьей главе проанализированы физико-химические особенности переработки металлизированных алюминиевых отходов с использованием рафинирующих смачивающих и газогенерирующих реагентов. Обоснован выбор реагента $MnCO_3$ в качестве

газогенерирующего вещества для расплава системы Al-Mg-Si. Выполнен анализ химических реакций и теплота образования отдельных компонентов в системе $MnCO_3$ -Al-Mg-Si, системе SiO_2 -Al-Mg-Si в качестве рафинирующего агента и перехода кремния в расплав, систему SiO_2 - K_2O - B_2O_3 -Al-Mg-Si в качестве покровно-рафинирующего флюса для защиты сплава от повторного окисления расплава. Выполнен термодинамический расчет температуры ликвидуса системы B_2O_3 - K_2O - SiO_2 .

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований процесса получения тройных лигатур Al-Mg-Si. Определен режим последовательности загрузки шихтовых компонентов и последовательность обработки флюсовыми реагентами. Проведены экспериментальные исследования по определению необходимого количества реагента $MnCO_3$ для сплавов системы Al-Mg-Si с целью определения параметров рафинирования от газовых включений и измельчения зерна сплавов системы Al-Mg-Si. Определен оптимальный состав и технологический режим применения флюса системы B_2O_3 - K_2O - SiO_2 для разделения шлаковых включений и металла. Экспериментально определен оптимальный технологический режим, выход годного, определены материальные потери.

В пятой главе дана сравнительная экономическая оценка процесса при модернизации технологии и использовании новых видов сырья на одном из предприятий алюминиевой промышленности.

В заключении приводится обобщение полученных результатов, выводы и рекомендации по материалам выполненных исследований и разработок.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях.

1. Результаты термодинамического моделирования процесса рафинирования и модифицирования в системах $MnCO_3$ -Al-Mg-Si при выборе рациональных технологических параметров, доказывают снижение количества вредных компонентов на 85-95% при получении лигатур Al-Mg-Si из металлизированных отходов, по сравнению со стандартными технологиями обработки хлорсодержащими флюсами.

При использовании программного комплекса HRC Chemistry (LLC«Outotec») был проанализирован основной реагент флюса – карбонат марганца, для проведения операции рафинирования расплавленного металла. В расчетах учитывалось экологичность его применения по сравнению со стандартным флюсом, на основе гексахлорэтана, с учетом влияния на синтез получаемых лигатур системы Al-Mg-Si.

Для анализируемых реакций рассчитывали изобарно-изотермический потенциал ΔG в зависимости от различных значений давлений в заданном интервале температур. Расчет выполнялся при условии использования незамкнутой системы, при погружении рафинирующего состава в расплав на глубину 1 м от поверхности расплавленного металла, при разнице давлений 101,33-129,04 кПа в температурном интервале 953-1173 К, что соответствует реальным условиям и технологическим режимам флюсовой обработки в производстве. Термодинамический анализ суммарной реакции $MnCO_3 + Al \rightarrow Mn + Al_2O_3 + CO_{(r)}$ в системе Al-Mg-Si доказывает возможность генерации газовой фазы CO 4 класса опасности, при одновременном рафинировании расплава от газовых включений по всей глубине расплава. Численные результаты моделирования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения термодинамических параметров реакции $MnCO_3 + Al = MnO + Al_2O_3 + CO(g)$ в заданных условиях программного комплекса HRC Chemistry

T К	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kJ	K	Log(K)
933	-1021,82	385,95	-1381,91	2,362E+77	77,37
973	-1066,66	337,95	-1395,48	8,34E+74	74,921
1013	-1062,02	342,70	-1409,18	4,67E+72	72,669
1053	-1064,16	340,63	-1422,85	3,86E+70	70,587
1093	-1066,40	338,55	-1436,43	4,50E+68	68,653
1133	-1068,74	336,45	-1449,93	7,11E+66	66,852
1173	-1071,19	334,32	-1463,35	1,48E+65	65,169

Результаты обработки данных (рисунок 1), и анализ рассматриваемых реакций процесса, указывают на возможность диссоциации карбонатов марганца с металлотермическим восстановлением металла из оксидов компонентами сплава в заданных температурных интервалах. Реакция, в целом, является экзотермической, а значение энергии Гиббса ΔG смещается в отрицательные значения по мере возрастания температуры процесса и составляет от -1388,71 кДж/моль до -1463,35 кДж/моль во всем интервале температур при давлении 129,04 кПа. Необходимо отметить, что диссоциация оксида MnO с выделением марганца в расплав в виде отдельной фазы способствует дополнительному модифицированию сплавов системы Al-Mg-Si, и снижает влияние железа в расплаве.

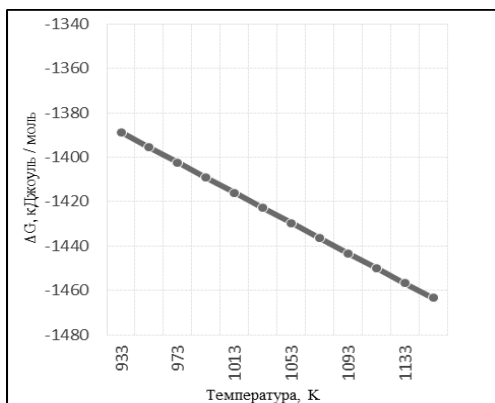


Рисунок 1 - Значение энергии Гиббса реакции разложения карбоната марганца в зависимости от температуры расплава

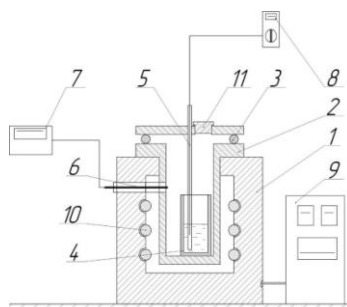


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки

Для определения технологических параметров применения карбоната марганца использовали лабораторную установку (рисунок 2), согласно схеме: 1 – корпус с футеровкой, 2 – герметичный реактор, 3 – уплотнение реактора, поз. 4 – тигель для расплавленного металла, 5 – внутренняя хромель-алюмелевая термопара, 6 – термопара печи, 7 – преобразователь, 8 – измеритель ПИД-регулятор, 9 – измеритель ПИД-регулятор.

пульт управления печи, 10 – силитовые стержни, 11 – технологическое операционное отверстие.

В расплаве при 1013К оксид марганца MnO образуется (замещается) MgO по следующей реакции $Mg + MnCO_3 \rightarrow MgO + Mn + CO$, ($\Delta G = -549,262$ кДж/моль при 1013К). Взаимодействие карбоната марганца с кремнием происходит по реакции $MnCO_3 + Si = Mn + SiO_2 + CO$, ($\Delta G = -85,167$ кДж / моль при 1013К), и марганец выделяется в виде отдельной фазы.

В системе Al-Mg-Si, образующийся в ходе процесса газ CO при выходе на поверхность расплава взаимодействует с кислородом воздуха O_2 и переходит в диоксид углерода CO_2 по реакции $CO + O_2 = CO_2$ ($\Delta G = -392,32$ кДж / моль), это подтверждается результатами газоулавливания, и при визуальном наблюдении цвета пламени на поверхности расплава. Фаза Al_4C_3 может образовываться по реакции углекислого газа и атомов алюминия при перегреве расплава выше $900^\circ C$, когда при взаимодействии с магнием выделяются частицы углерода. Микроструктурным анализом образцов их практически не обнаружено. Это связано с тем, что процесс рафинирования в системе CO-Al-Mg не является замкнутой системой, а CO находится в неравновесном состоянии ($P_{CO} = 0.038$ атм) с воздухом, и стремится прийти в равновесие, особенно при подъеме пузырьков к поверхности расплава, при их кратковременном контакте с Mg и Al.

Анализом установлено, что применение карбоната марганца в качестве рафинирующего модифицирующего реагента обеспечивает очистку алюминиевого расплава от водорода до степени, не превышающей 1 балл газовой пористости согласно ГОСТ 1583, с продуцированием отходов 4 класса опасности. Происходит образование эффективных гетерогенных нуклеиновых частиц (комплексов), таких как MgO, Al_4C_3 и интерметаллид Al_8Mn_5 , что способствует к улучшению структуры.

Таким образом, на основании термодинамических расчетов протекания реакций и структурного исследования образцов в условиях разложения карбоната марганца из металлизированных алюминиевых отходов с учетом переходных состояний, в рассматриваемой системе основной реагент положительно влияет на синтез лигатур и сплавов системы Al-Mg-Si.

В матрице планирования эксперимента, в параметры которой входили значения размеров фракции компонентов рафинирующей смеси, количество флюса на массу расплава, время обработки расплава, температура выдержки, для каждого фактора были отобраны пять соответствующих рангов. К показателям эффективности процесса и качества относили плотность расплава, размер зерна, равномерность микроструктуры, количество неметаллических включений, соответствие химического состава, выход годного продукта. Результаты многофакторного эксперимента использовались, чтобы получить оптимальные ранговые комбинации. Влияние каждого фактора было определено дисперсионным анализом.

После проведения экспериментов, и анализа численных показателей эффективности процесса, были выявлены рациональные параметры (температура обработки 720-730 °С, и необходимая фракция компонента в состоянии загрузки флюсовой композиции – 60-80 мкм, время рафинирующей обработки – 3 минуты). Получены зависимости количества карбоната марганца введенного в расплав от степени дегазации расплава с учетом плотности отливок. Результаты экспериментов представлены на рисунке 3.

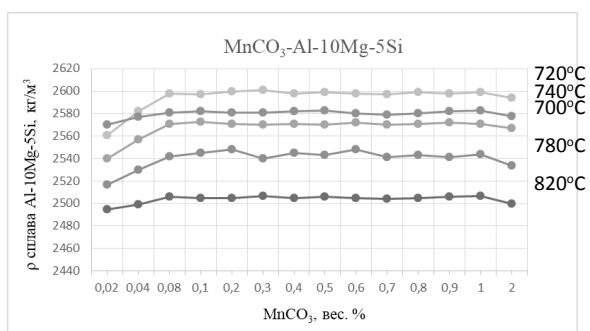


Рисунок 3 – Зависимость плотности расплава от количества вводимого карбоната марганца, %

Металлографический и рентгенофлуоресцентный анализ подтвердил устойчивую равномерную структуру зерен после модифицирования, где интерметаллиды Al_8Mn_5 выступают центрами кристаллизации. В результате, достигнут высокий уровень модифици-

рования сплава системы Al-10Mg-5Si с получение равномерной мелкозернистой структуры. Изменение размера зерна от количества вводимого карбоната представлено в виде графической зависимости на рисунке 4. Микроструктурная структура представлена на рисунке 5.

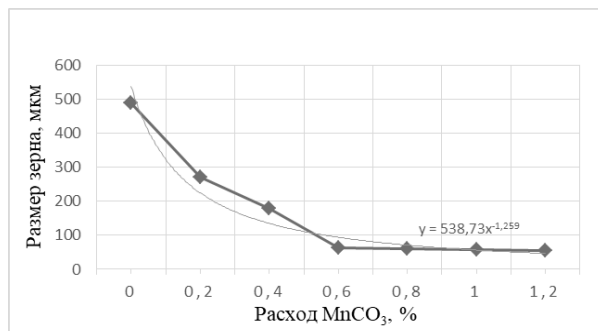


Рисунок 4 – Размеры зерна сплава Al-10Mg-5Si в зависимости от количества расхода реагента $MnCO$

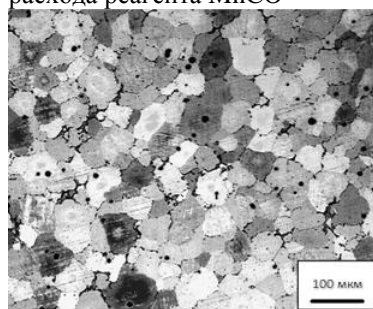


Рисунок 5 – Микроструктура сплава Al-10Mg-5Si с добавкой 0,6 мас.% $MnCO_3$

Результаты оптической электронной микроскопии показывают мелкие и равноосные кристаллиты с размером зерен 58-62 мкм.

При рафинирующей и модифицирующей обработке расплава во время барботаж расплава, анализ отходящих газов использовался масс-спектрометр Pfeiffer Vacuum Termostar GSD301T3, который при интерпретации измеренных масс спектров показал выделение CO_2 . Это свидетельствует об окислении CO до CO_2 на поверхности расплава, и уменьшению «углеродного следа» до нетоксичного вы-

броса 4 класса опасности. Таким образом, подтверждаются результаты термодинамического моделирования реакции рафинирования и модифицирования в системе $MnCO_3-Al-Mg-Si$, что доказывается снижением экологической нагрузки и количеством вредных газообразных выбросов 2 класса опасности при получении лигатур $Al-Mg-Si$ из металлизированных отходов.

2. Выбор рационального состава флюса системы $B_2O_3-K_2O-SiO_2$ при заданном технологическом режиме обеспечивает полное разделение шлаковых включений Al_2O_3 в расплаве при последующем рафинировании и синтезе лигатуры $Al-Mg-Si$

В качестве реагентов для отделения оксидных плен от металла чаще всего используются реагенты на основе хлоридов и фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов при температурах 720-820°C, в которых растворяется до 0,3-0,5%.

Для уменьшения экологической нагрузки процесса плавки в качестве компонентов флюсов для исследований были выбраны оксиды бора и калия в смеси с оксидом кремния. Оксид бора и калия образуют легкоплавкую эвтектику при выбранном соотношении 28% B_2O_3 к 72% K_2O , что способствует качественному разделению шлаковой и металлической фазы, при всплытии на поверхность расплава, и обеспечивает подвижность шлака. Восстановление кремния в процессе обработки технологически приемлемо при синтезе лигатур системы $Al-Mg-Si$, что положительно влияет на основной механизм разделения шлаковой и металлической фаз с образованием сыпучего шлака. Переход калия и бора в расплав до 10% от первоначальной массы загрузки флюса, также положительно влияет на качество и технологические свойства лигатур, а также механические свойства стандартных сплавов по ГОСТ 4784-97 и др.

Мелкодисперсный оксид кремния в исследуемом диапазоне температур 760-880 °C и заданных технологических параметров взаимодействует с алюминиевым расплавом по реакции: $SiO_2 + Al = Si + Al_2O_3$.

Качественное разделение оксидной и металлической составляющей с получением мелкодисперсного вторичного шлака достигается локальным перегревом шлака, т.е. является следствием металлотермического восстановления кремния из оксида, в результате

чего γ -фаза Al_2O_3 , которая активна к водороду, и имеет оксидные пленки, и которые переходят в неактивную к водороду α -фазу Al_2O_3 . В результате, это и обеспечивает разрушение равновесия «газ-металл-газ-оксид», и образование мелкодисперсного сыпучего шлака на поверхности расплава.

Данные экспериментов по плавке литейного шлака силуминов с использованием разработанного рафинирующего экологически безопасного флюса 6-8% K_2O ; 2-4 % B_2O_3 ; 88-92% SiO_2 комплексного действия для сплавов системы Al-Mg-Si, способствуют эффективному разделению оксидной и металлической фаз в расплаве представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты экспериментов в зависимости от состава применяемого флюса при переработке отходов

№	Переработка алюминиевого шлака с использованием реагента	Состав Al-Si шлака	Количество шлака в шихте	Выход годного металла	Выделение токсичных газов и шлаков
1	47% KCl, 30% NaCl, 23% Na_3AlF_6 при 780°C	Al-55%, Si-8%, Al_2O_3 - 30%	30%	79,4%	да
2	7% K_2O , 3% B_2O_3 , 90% SiO_2 при 780°C	Al-55%, Si-8%, Al_2O_3 - 30%	30%	87%	нет
3	3% K_2O , 1% B_2O_3 , 96% SiO_2 при 780°C	Al-55%, Si-8%, Al_2O_3 - 30%	30%	83,1%	нет
4	12% K_2O , 6% B_2O_3 , 82% SiO_2 при 780°C	Al-55%, Si-8%, Al_2O_3 - 30%	30%	87,5%	нет
5	17% K_2O , 8% B_2O_3 , 75% SiO_2 при 780°C	Al-55%, Si-8%, Al_2O_3 - 30%	30%	87,9%	нет

Установлено, что рациональным составом флюса является композиция №2, по причине того, что дальнейшее уменьшение в составе SiO_2 незначительно повышает выход годного. Оксиды бора и калия частично восстанавливаются алюминием, но кинетика перехода металлов в расплав незначительна. Минимизация количества K_2O и B_2O_3 в составе флюса соответствует тенденции достижения максимальной рентабельности использования флюса.

Результатом исследования является разработанное техническое решение по переработке металлизированных отходов, которое включает в себя способ получения лигатуры алюминий-магний-

кремний, по следующим этапам: расплавление металлизированных алюминиевых и магниевых отходов, ввод алюминиевых литейных шлаков и активных реагентов и флюса, съем сухого шлака. В качестве активных веществ используются оксидная смесь в количестве 5-10% от массы расплава, мас. %: оксида калия 6-8, оксида бора 2-4, оксида кремния 88-92 с последовательностью операций, и условиями применения, температурой перемешивания в расплав 770-780°C, временем выдержки расплава 20 минут, а в качестве дополнительного рафинирующего дегазирующего и модифицирующего реагента используется порошок карбоната марганца в количестве 0,6-0,8% от массы расплава с заданным температурным интервале 720-730°C.

В ходе экспериментов в атмосферу металлургического цеха практически не выделялось вредных газообразных веществ. Получившийся в результате вторичный сыпучий шлак экологически безопасен, и пригоден для использования в отраслях в качестве сырья, в частности, для получения оксихлоридных или оксисульфатных коагулянтов. Определен рациональный состав лигатуры системы Al-Mg-Si имеет следующий элементный состав: Mg: 19-27%; Si: 9-14,7 %, Al: 57,6-70%; Mn: 0,23-0,31%; Fe: 0,16-0,28%, остальное 0,5%. Определен основной состав сыпучего шлака: 70-90% Al₂O₃; 1-5% MgO; 1-3% SiO₂; 0,5-2% K₂O и B₂O₃.

В ходе проведения промышленных экспериментов по разработанному способу получали 83,77-84,15% годной лигатуры, и 15,88-15,97% вторичного сыпучего шлака (доли от общей загрузки шихты, при переработке вторичного металлизированного алюминиевого и магниевого сырья, в том числе 30% литейных силуминовых шлаков). В структуре полученных лигатур не наблюдалось выраженных газовых пор. Проведенный анализ химических соединений в лигатуре подтверждает полноту реакций синтеза лигатуры Al-Mg-Si с равномерной мелкозернистой структурой.

Разработанная технология характеризуется тем, что в шихте используются алюминиевые отходы, а сплавление компонентов, рафинирование, модифицирование при получении лигатур выполняется в одном металлургическом агрегате, что позволяет производить продукт с высокой добавленной стоимостью с повышением уровня рентабельности на 25-40% выше, чем при стандартных способах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований в рамках диссертационной работы разработаны и научно обоснованы технические решения для получения лигатур Al-Mg-Si из металлизированных отходов, которые заключаются в следующих основных выводах:

1. Изучены основные технологические направления и известные технические решения, направленные на получение алюминиевых сплавов и лигатур из металлизированных отходов.

2. Анализ способов экологически безвредного рафинирования алюминиевых и магниевых сплавов от газовых и неметаллических включений, доказывает на возможность эффективного рафинирования безсолевыми флюсами.

3. Разработан рафинирующий флюс комплексного действия, в состав которого входят оксиды соотношением компонентов, мас%: 6-8 K₂O; 2-4 B₂O₃; 88-92 SiO₂, и при температуре 780-790°C, в количестве 5-10 мас.% от массы расплава. Установлено время выдержки расплава в течении 20 минут для обеспечения первичного разделения шлаковой и металлической фаз.

4. Подтверждена возможность применение флюса 6-8% – K₂O; 2-4 % – B₂O₃; 88-92% – SiO₂ в качестве покровного в количестве 1-2 кг/м² (площади расплава).

5. Разработан и обоснован способ применения карбоната марганца MnCO₃ для рафинирования и модифицирования расплава Al-Mg-Si при температуре 720-730°C, и установлено рациональное количество вводимого реагента в количестве 0,6-0,8 мас. %.

6. Выявлено оптимальное время протекания реакции рафинирования и модифицирования MnCO₃ – 3-4 минуты при которой обеспечивается измельчение кристаллитов до размера 58-62 мкм.

7. Физико-химически обосновано, что карбонат марганца MnCO₃ разлагается в алюминиево-магниевом расплаве по реакции $MnCO_3 + Al \rightarrow Mn + Al_2O_3 + CO_{(г)}$, с образованием газовой фазы CO и далее CO₂. При переходе марганца установлено образование и влияние интерметаллидов Al₈Mn₅, модифицирующих расплав.

8. Доказана экологическая и экономическая эффективность разработанной технологии. Шлаки и газообразные отходы по инно-

вационному решению соответствуют 4 классу опасности в сравнении с отходами, продуцируемыми по типичным солевым технологиям, – 2-го и 3-го класса опасности, что повышает рентабельность процесса на 25-40%.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК

1. Ибрагимов, В.Э. Термодинамическое моделирование реакции рафинирования и модифицирования расплава системы Al-Mg-Si карбонатом марганца / Ибрагимов В.Э., Бажин В.Ю. // Журнал «Естественные и технические науки». – 2020. – № 6. – С. 163-167. DOI:10.25633/ETN.2020.06.14 (ВАК, Chemical Abstracts)

2. Ибрагимов, В.Э. Современные технологии переработки алюминиевых шлаков на основе бессолевого экологически ориентированных способов / Ибрагимов В.Э., Бажин В.Ю. // Журнал «Естественные и технические науки». – 2020. – № 6. – С. 155-162. DOI: 10.25633/ETN.2020.06.14 (ВАК, Chemical Abstracts)

3. Ибрагимов, В.Э. Плавка тонкостенного лома с лакокрасочными покрытиями для получения алюминиевого сплава / Ибрагимов В.Э., Гарсия Л.М., Бажин В.Ю. // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – №2 (44), часть 2. – С. 14-17. DOI: 10.18454/IRJ.2016.44.068 (ВАК, AGRIS);

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (SCOPUS, WOS)

4. Ibragimov, V.E. Remelting of highly polluted metallic aluminum scrap with ecological refining reagents / Ibragimov V.E., Bazhin V.Yu. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE). – 2019. – №537 (6). – PP. 1-7. – статья № 062087. – DOI: 10.1088/1757-899X/537/6/062087.- URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/537/6/062087/pdf> (дата обращения: 01.09.2019) (Scopus, Web of Science)