

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

ИБРАГИМОВ Владислав Эдуардович



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

Специальность 05.16.02 –Металлургия черных, цветных и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель
доктор технических наук, доцент
Владимир Юрьевич Бажин

Санкт-Петербург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР И ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ	13
1.1 Проблема продуцирования токсичных солевых шлаков при переработке металлизированных алюминиевых отходов	13
1.2 Проблема продуцирования токсичных газообразных выбросов при операциях дегазации, рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов	25
1.3 Обзор современных экологически ориентированных технологий переработки металлизированных алюминиевых отходов без продуцирования токсичных солевых шлаков.	27
1.4 Традиционные технологии рафинирующей обработки алюминиевых расплавов	41
1.5 Анализ современных способов получения лигатур системы Алюминий-Магний-Кремний.	44
1.6 Диаграммы состояния системы Алюминий-Магний-Кремний	46
1.7 Выводы по главе 1	47
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ	48
2.1 Методика проведения термодинамического моделирования пирометаллургических процессов	48
2.2 Методика исследования зависимости параметров переплава, рафинирования и синтеза сплавов.	49
2.3 Методика математического моделирования экспериментов	51
2.4 Методика определения выделяющихся в процессе обработки расплава в печную атмосферу веществ	52

2.5 Методика анализа структурных и фазовых характеристик сплавов.....	53
2.6 Выводы по главе 2	53
ГЛАВА 3 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР Al-Mg-Si ИЗ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ОТХОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБОНАТА МАРГАНЦА И ОСКИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ	54
3.1 Термодинамика флюсового рафинирования.....	54
3.2 Термодинамическое моделирование реакции рафинирования и модифицирования расплава системы Al-Mg-Si карбонатом марганца.....	58
3.3 Выбор состава и технологический режим применения флюса системы B_2O_3 - K_2O - SiO_2 для разделения шлаковых включений Al_2O_3 и металла в системе расплава Al-Mg-Si.....	62
3.4 Выводы по главе 3	64
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР Al-Mg-Si ИЗ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ОТХОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБОНАТА МАРГАНЦА И РАЗРАБОТАННЫХ ОСИДНЫХ ФЛЮСОВ.....	66
4.1 Технологические параметры применения смеси дисперсного карбоната $MnCO_3$, обеспечивающие оптимальную скорость процесса рафинирования от газовых включений и модифицирование сплавов системы Al-Mg-Si.	66
4.2 Исследование зависимости выхода годного металла в зависимости от состава применяемого оксидного флюса	69
4.3 Техническое решение по переработке металлизированных алюминиевых отходов для получения лигатур системы Al-Mg-Si.	75
4.4 Выводы по главе 4	79
ГЛАВА 5 ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ	80

5.1 Экономический обзор рынка лигатур.....	81
5.2 Расчет экономического эффекта	84
5.3 Маркетинговый план по реализации технологии.....	85
5.4 Финансовый план реализации лигатуры Al-Mg-Si.	87
5. 5 Выводы по главе 5	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	95

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы темы исследования и степень ее разработанности

Ежегодно происходит рост вовлечения вторичного металлизированного сырья в оборот производства алюминиевых сплавов. Человечество наращивает производство алюминия и, соответственно, оборачиваемость выпуска вторичных алюминиевых сплавов по принятым отраслевым подходам, что приводит к повышению экологической нагрузки на окружающую среду. 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 50% до 80% 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, что является острой экологической проблемой для производителей алюминиевых сплавов и лигатур, как в России, так и за рубежом.

В связи с увеличением требований современных экологических норм, сокращения площадей полигонов для хранения металлургических отходов и несовершенства современных технологий очистки алюминия от неметаллических и газовых включений, предприятиям по производству алюминия и его сплавов приходится изменять технологию с целью сокращения общего количества вредных газообразных и твердых выбросов из металлургических агрегатов.

Сплавы системы Al-Mg-Si согласно современным исследованиям все чаще используются в транспортной и приборостроительной промышленности. Сплавы перспективны для массового использования в аэрокосмической и авиационной отрасли из-за присущей им технологичности литья, устойчивости

к коррозии, сопротивлению пластическим деформациям, свариваемости, улучшениям при термической обработке. В этой связи, необходим поиск экономически эффективных и экологически ориентированных бессолевого технологий переработки металлизированного низкосортного сырья. При этом, остается весьма важным вовлечение в производство алюминиевых сплавов и лигатур нетрадиционных видов сырья и вторичных сплавов, для этого необходима корректировка традиционных технологических схем.

Разработка научно-технических решений по повышению эффективности переработки металлизированных алюминиевых отходов перспективна для получения лигатур системы Al-Mg-Si, позволит получать продукцию с высокой добавленной стоимостью при снижении экологической нагрузки на территории.

Известно, что некоторые производители алюминиевых сплавов начинают применять свои собственные разработки для экологически ориентированного производства лигатур и сплавов, 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. Hypolito, 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 вопроса занимались ведущие исследовательские институты в области алюминиевых сплавов: ОАО РУСАЛ ВАМИ, НИТУ «МИСиС», «AlcanInternationa» LLC, «ReynoldsMetalsCompany» LLC и другие.

Разработанные ранее технологии характеризуются высокими затратами, связанными со стоимостью дополнительного оборудования и расходом электроэнергии, а также различными условиями их эксплуатации, такими как скорость нагрева, регулирование атмосферы печи, изменение состава обрабатываемого шлага, резкое охлаждение и т.д. Нуждаются в уточнении вопросы, связанные с влиянием флюсовых реагентов и их влияние на

технологические показатели синтеза лигатур и сплавов системы алюминий-магний-кремний. Актуальной является разработка технологий, направленных на применение бессолевого флюса, присадок на основе оксидов металлов, карбонатов, позволяющих локализовать и обработать расплав и разделить шлаковую и металлическую фазу в различных печных агрегатах.

Цель и задачи

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

Поставленная в диссертационной работе цель достигается при решении следующих задач:

1. Изучение и патентный анализ ключевых технологических направлений, и известных технических решений, направленных на получение алюминиевых сплавов и лигатур из металлизированных алюминиевых отходов.
2. Анализ способов экологически безвредного рафинирования алюминиевых и магниевых сплавов от газовых и неметаллических включений.
3. Разработка рафинирующего экологически безопасного флюса комплексного действия для сплавов системы Al-Mg-Si, способствующего эффективному разделению оксидных плен и металла в расплаве.
4. Подбор реагента, физико-химическое обоснование и разработка способа его применения для дегазации и модифицирования лигатур системы Al-Mg-Si с целью снижения экологической нагрузки процесса.
5. Разработка комплексной технологии получения лигатур Al-Mg-Si из металлизированных алюминиевых отходов.
6. Экономическое обоснование использования новых флюсов и способов рафинирования.

Научная новизна

- Термодинамически обоснован выбор реагента $MnCO_3$ и технологические режимы его применения для безопасной дегазации, и очистки от

неметаллических включений с последующим модифицированием сплавов систем Al-Mg, Al-Mg-Si.

- Разработан способ применения реагента $MnCO_3$ 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 и других токсичных соединений.

- 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 дает снижение количества выбросов токсичного солевого шлака на 85-95%, при этом шлак является более экологически безопасным.

- 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, получать продукт с высокой добавленной стоимостью.

- Разработан и апробирован способ рафинирования от газовых и неметаллических включений с параллельным модифицированием сплавов и лигатур системы алюминий-магний-кремний, сопровождающийся отсутствием токсичных выбросов 2 класса опасности (процесс сопровождается выбросами 4 класса опасности), что снижает экологическую нагрузку на территории.

- Определен состав оксидного флюса, отвечающий поставленным технологическим задачам разделения оксидной и металлической фаз в алюминиевом расплаве, при этом процесс сопровождается отсутствием токсичных выбросов и получением сыпучего шлака только с оксидными включениями.

Часть экспериментов были проведены в рамках производственной стажировки на предприятии ОАО «Орион-Спецсплав-Гатчина» (г. Гатчина, Ленинградской обл.) и положительно оценены руководством предприятия. 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 алюминиевых отходов из металлизированного сырья для выявления необходимых реагентов для переплава использовалась методика термодинамического моделирования реакций взаимодействия используемых реагентов с расплавами системы Al-Mg-Si посредством программного пакета «HscChemistry» фирмы «Outotec», позволяющего комплексно проанализировать вероятности протекания реакций исходя из технологических условий плавки сырья, конструктивных особенностей печных агрегатов. Для проверки физико-химических расчетов, а также для проведения экспериментов применялось оборудование на базе кафедры «Металлургии» Санкт-Петербургского Горного Университета. В работе были использованы физические и физико-химические методы анализов: рентгенофлуоресцентный (РФА), рентгеноспектральный (РСА), металлографический.

Положения, выносимые на защиту

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 и металла в системе расплава Al-Mg-Si при последующем рафинировании и синтезе лигатуры Al-Mg-Si.

Степень достоверности и апробация результатов

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

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.

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 диссертации

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

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность и благодарность заведующему кафедрой металлургии, д.т.н. В.Н. Бричкину, 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.

Реализация результатов работы

Работа выполнена в соответствии с «Приоритетными направлениями научных исследований в минерально-сырьевом комплексе» по пункту 5 «Технологии эффективной переработки твердых полезных ископаемых, включая энергосберегающую комплексную переработку труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья с высокой степенью концентрации минеральных комплексов»

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 Российской Федерации по п. 6 «Рациональное природопользование» (утв. Указом Президента РФ от 7 июля 2011 г. N 899).

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР И ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Проблема продуцирования токсичных солевых шлаков при переработке металлизированных алюминиевых отходов

Шлак является неизбежным побочным продуктом производства алюминия. Он образуется на поверхности расплавленного металла при взаимодействии последнего с атмосферой печи. В зависимости от технологического процесса он содержит в среднем около 50% свободного алюминиевого металла, диспергированного в оксидном слое. Поскольку производство алюминия отличается высокой энергоемкостью, утилизация шлаков является весьма привлекательной как с энергетической, так и с экономической точек зрения. Обычный процесс рециркуляции с использованием соляных вращающихся печей является термически неэффективным и экологически неприемлемым из-за производства солевых шлаков.

За последние несколько лет предложено несколько бессолевых процессов очистки шлаков, аспекты данной проблемы будут рассмотрены в данном разделе [1].

Алюминиевый шлак при первичном и вторичном производстве образуется при взаимодействии расплавленного металла с печной атмосферой. Его доля составляет от 1 до 10% расплава и в зависимости от процесса может содержать в среднем от 30 до 60% свободного металлического алюминия, диспергированного в оксидном слое, хотя может иметь место более высокое и более низкое содержание [2].

Алюминиевые шлаки следует рассматривать как ценное техногенное сырье, к ресурсным характеристикам которого наряду с металлом, оцениваемым по металлургическому выходу, следует относить содержание в нем мелкодисперсного алюминия и оксида алюминия, которые могут явиться сырьем при получении коагулянтов для очистки воды от железа [3].

Традиционно, извлечение алюминиевого металла выполняется в роторной печи с применением солей щелочных и щелочно-земельных металлов, фторидов и хлоридов. В данном процессе шихта ломов алюминиевых сплавов или алюминиевый шлак с захваченным в окислы металлом загружаются вместе с солевым флюсом, (до 50% от массы шлака). Соль (обычно эвтектическая смесь NaCl-KCl) защищает металл от окисления, но разрушает защитную оксидную пленку, облегчает коагуляцию металлических капель, способствует отделению шлака от металла, тем самым увеличивая выход годного. На рисунке 1.1 показана схема процесса солевой переработки.



Рисунок 1.1 - Схема переработки металлизированных алюминиевых отходов в плавильном агрегате с применением солевых реагентов

Использование солевых флюсов в современных реалиях производства несет за собой комплекс сопутствующих процессу проблем, таких как их стоимость, экологическая опасность [5]. Неметаллический побочный продукт, называемый соляной шлак, представляющий собой смесь оксидов алюминия и нитридов алюминия, металла. На каждую тонну обработанного шлака производится более 1 тонны соленого шлака (или «кека», «спека»). Солевой шлак является растущей экологической проблемой с 1995 года [6], а в 2020 году становится особенно острой. Другие недостатки заключаются в том, что во время плавки пары соли выбрасываются из печи, способствуют зарастанию

футеровки, а также в том, что соль требует энергии для плавки и затрат на покупку, транспортировку [7].

В материалах III Международной конференции «Рециклинг алюминия» [8] отмечается, что в России ежегодно образуется до 100 тыс. тонн солевых шлаков, которые практически в полном объеме складываются в отвалах и полигонах, загрязняя окружающую среду и приводя к потере ценного техногенного сырья [9]. Промышленный опыт переработки сырья так же отсутствует, а стоимость захоронения с каждым годом увеличивается.

Таким образом, применение солей при производстве вторичного алюминия является не приемлемым не только с точки зрения экологии, но и с позиций ресурсосбережения, поскольку:

- на захоронение 1 т солевого шлака требуется порядка 100 \$;
- около 50 % металла в солевом шлаке безвозвратно теряется;
- безвозвратно теряется весь оксид алюминия [9]

С целью создания процесса без применения солевых реагентов, в течение последних 20 лет были проведены многочисленные НИОКР в различных местах по всему миру.

Повышение экономического давления в пользу выявления недорогих вторичных материалов побудило исследователей сконцентрироваться на поиске схем по переработке алюминиевых шлаков для производства высококачественных алюминиевых сплавов. Благодаря комплексу экономических и регуляторных факторов, которые характеризует современное состояние алюминиевой промышленности, погоня за менее дорогими вторичными материалами, которые обладали бы подходящими свойствами для включения их в процесс переплава алюминиевых сплавов, до настоящего времени набирает обороты. Производственные факторы, которые используются при переработке и переплаве металлизированного сырья, определяют объем, стоимость и другие характеристики производства алюминиевых сплавов. Содержание захваченного металла в алюминиевых шлаках определяет экономическую ценность для промышленного плавления.

Основная часть алюминиевого шлака состоит из оксида алюминия, который создается в результате способности алюминия окисляться при температурах процесса переплава алюминиевых сплавов. Плотность алюминиевого шлака составляет около 880 кг/м^3 , это в 3 раза меньше, чем плотность алюминия в жидком состоянии (около $2,375 \text{ кг/м}^3$), что приводит к скоплению шлака на поверхности расплава с другими материалами, обладающими низкой плотностью [11]. Чтобы избежать ухудшения свойств конечного алюминиевого сплава, алюминиевый шлак удаляется с поверхности жидкого металла в конце операции переплава [12]. Жидкий алюминий попадает в ловушку алюминиевого шлака в результате традиционного метода выпуска или сгребания шлака, в котором просматривается интенсивное взаимодействие между сплавом алюминия и алюминиевым шлаком [13]. Металл, попадающий в алюминиевый шлак из-за такого межфазного смешивания, вызывает больше потерь алюминия-чистого металла, чем алюминиевая оксидация [14].

Фотография алюминиевого шлака, на рисунке 1.2 показывает внешний вид материала и большую объемную долю оксида алюминия относительно захваченного металла [16].

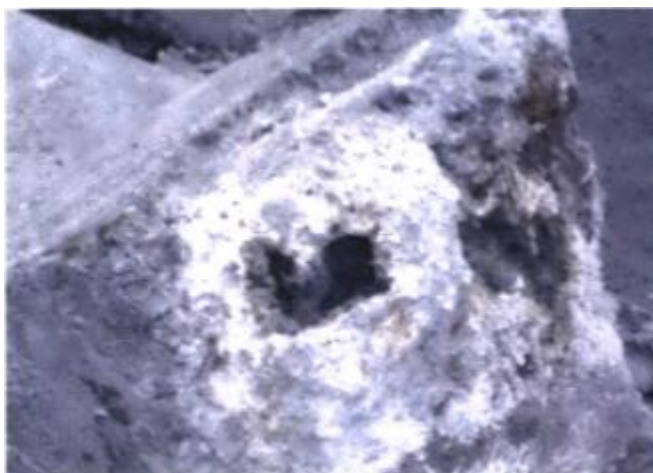


Рисунок 1.2 - Частица алюминиевого шлака с захваченным сплавом [15]

Соотношение металла и шлака может варьироваться в зависимости от производственных параметров, среднее содержание захваченного металла составляет порядка 65% [17]. В конечном итоге, выработка алюминиевого

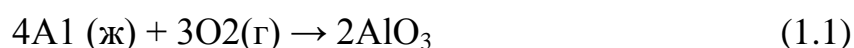
шлака в качестве побочного продукта представляет собой неэффективную переплавку алюминия и переработку сырья, потому что является значительным источником потерь алюминия; агрегирование общего веса алюминия в виде чистого металла может составлять до 80% по массе от шлака [18].

Существуют предприятия, которые плавят алюминий и предприятия, которые перерабатывают шлаки. Так же есть плавильные предприятия, которые собственными мощностями перерабатывают шлаки как возвратные отходы, дополнительно извлекая остаточный алюминий. Они по-разному видят ценность алюминиевого шлака. Первые стремятся свести к минимуму общую стоимость алюминиевого шлака и заземленного жидкого металла при переплаве, чтобы максимизировать доход. Однако, стоимость перепродажи шлака, как побочного продукта для тех, кто перерабатывает шлаки, увеличивается с увеличением содержания захваченного алюминия в шлаке. В дополнение к определяющим факторам образования алюминиевого шлака в качестве побочного продукта при переплаве являются свойства материала, определяющие его воздействие на окружающую среду.

Экологические проблемы, связанные с производством и утилизацией алюминиевого шлака, также побуждают исследователей искать новые методы переработки. Большой объем производства алюминиевого шлака в качестве побочного продукта является важной экологической проблемой: мировое производство его оценивается в 250,000 тонн в год [19]. Этот показатель учитывает отходы, продуцируемые большинством предприятий по переработке алюминия, также он учитывает дополнительные отходы, которые необходимо для того, чтобы обработать данный материал перед утилизацией, в связи с тем, что большинство государств в Европейском Союзе, запретили закапывание алюминиевого шлака в землю [20,21], к этим странам с 2014 года относится и Российская Федерация. Опасность образования потенциально вредных водорастворимых соединений и других компонентов алюминиевых шлаков, которые будут реагировать с водой, образуя опасные соединения, такие как пахучие, ядовитые и взрывоопасные газы привела к созданию регламента,

ограничивающего закапывание алюминиевого шлака [22]. Аммиак, ацетилен, метан и фосфин служат примерами опасных газов, которые генерируются и выделяются в атмосферу в результате дождевых осадков над полигонами захоронений необработанного шлака [23,24]. Обработка и переработка алюминиевых шлаков перед захоронением ограничивает появление таких экологически вредных выбросов, но увеличивает себестоимость производства вторичных алюминиевых сплавов [25]. В связи с неопределенной и переменной характеристикой алюминиевых шлаков, риски загрязнения также сковывают действия промышленных плавильщиков в импортировании шлака, который был произведен на других объектах.

Начиная с 2003-х годов на большинстве предприятий Европы и мира плавление ломов алюминия выполняется на комплексах из отражательных печей-миксеров и наклонных (и не наклонных) роторных печей. Такой выбор оборудования обосновывается экономической рентабельностью и относительной простотой в обслуживании. Шлак, который образуется в процессе плавки алюминия в отражательных и роторных печах идет на переработку на комплекс роторных печей. Пока съемы стоят, ожидая своей загрузки, в сплавах, где легирующие элементы являются катализаторами, случаются случаи возгорания. Шлак, после съёма алюминия загорается по реакции, выраженной по формуле (1.1):



По данным Объединения германских плавильных заводов (ОГЗ) (VDS) за одну минуту интенсивного горения шлака окисляется 1 % алюминия [26].

Переработка алюминиевого шлака с целью извлечения захваченного алюминия обычно сопровождается применением солевых флюсов, как наиболее эффективных на данный момент смачивающих шлак компонентов, обычно это эвтектическая смесь хлоридов и фторидов в количестве 13%-50% от загружаемого металла [27]. Время, которое затрачивается на переплавку съёмов с целью доизвлечения годного продукта составляет значительную часть в общем объеме работы роторных печей плавильного цеха. Но, что более важно,

такая технология создает другой отход, который обычно называют солевым шлаком (в Европе и США называют «солевым тортом» или «saltcake»), который представляет собой множество таких же экологических опасностей, как и алюминиевый шлак, закопанный без предварительной правильной переработки [28]. Ряд исследователей изучили этот вопрос, и предложили альтернативу захоронению для неметаллического «солевого шлака»: бетонные блоки, покровный флюс при производстве стали, огнеупорные материалы и покрытия, которые заменят почву при закапывании горных отходов [29, 30, 31]. Извлечение солевого флюса из «солевого шлака» так же возможно, потому что утилизированный хлорид калия может быть переработан в хлористый калий, который продается в качестве удобрения [32]. Кроме того, алюминий может быть переработан в форму сульфата алюминия по технологии, включающей в себя: дробление, калибровку, очистку воды, дублирование и изоляцию [33]. Тем не менее, реализация этих способов с учетом затрат приносит весьма небольшую, а иногда и отрицательную прибыль, в отличие от алюминия в виде чистого металла.

Объем мирового производства первичного и вторичного алюминия составляет около 64 миллиона тонн в 2020 году (рисунок 1.3). Когда завод производит одну тонну первичного алюминия, он также создает дополнительный 2,5% шлака, на некоторых производствах вторичного алюминия процент шлака достигает 10%. Для расчета мирового производства шлака использовали данные работы [26] по формуле (1.2,1.3):

$$T * x = y, \quad (1.2)$$

где, T-мировое производство первичного алюминия в тоннах в год, x- количество шлака на тонну производимого алюминия.

$$63,690 \cdot 10^6 \cdot 2,5\% = 51,7 \cdot 10^6 = 129,4 \cdot 10^4 = 1\,592\,250 \text{ т / год} \quad (1.3)$$

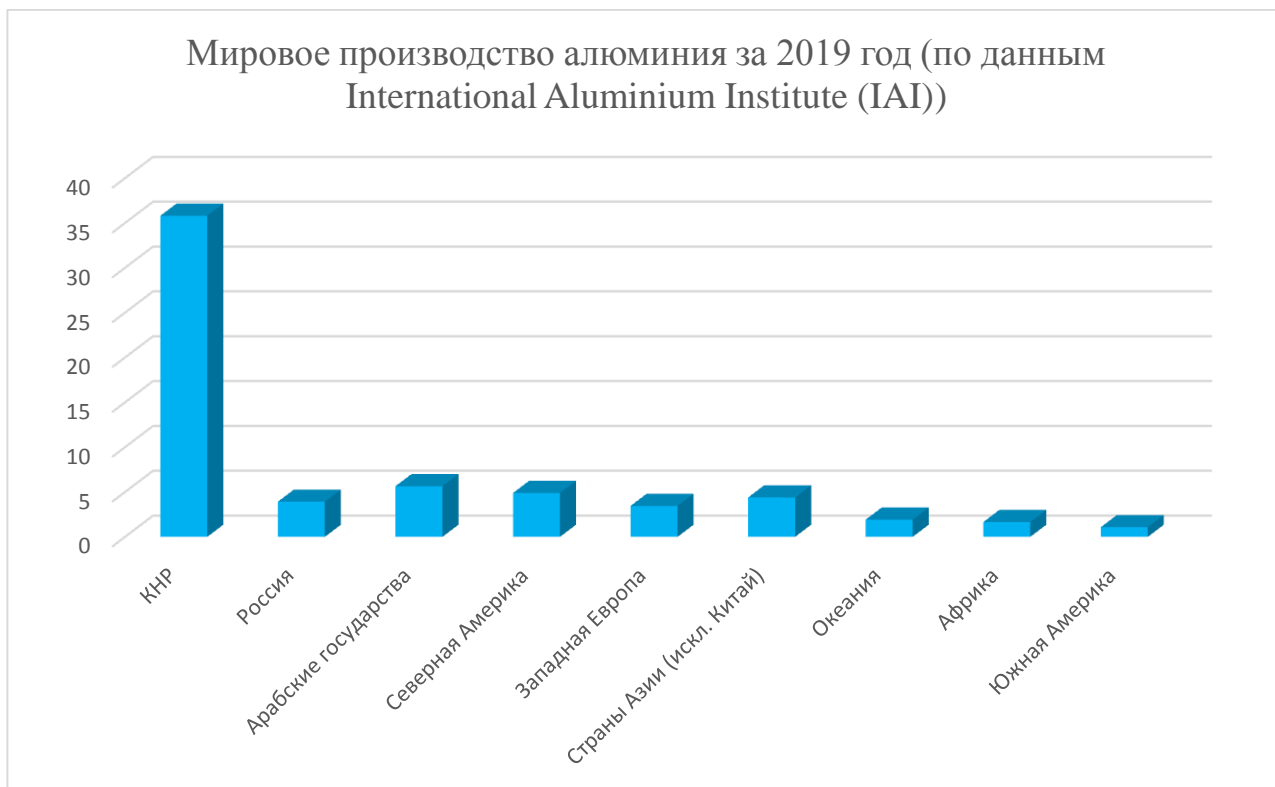


Рисунок 1.3 - Мировое производство алюминия за 2019 год (по данным International Aluminium Institute (IAI)) [2 , 32]

Таким образом, во всем мире будем иметь более 1 миллиона тонн шлака, который и вызывает негативное воздействие на окружающую среду.

Соответственно предприятия, перерабатывающие 1 тонну шлака с захваченным алюминием, производят до 1 тонны солевого шлака. Таким образом можно представить масштаб воздействия на экологию окружающей среды.

Для снижения нагрузки на окружающую среду (или повышения экологической эффективности) необходимо провести радикальные изменения как в системах потребления, так и в системах производства алюминия из металлизированного низкосортного сырья. Это может включать технологические инновации, закрытие циклов промышленного производства и потребления, изменение структуры управления технологическими переделами. В условиях промышленного производства существенную роль играют как постепенные, так и радикальные технологические изменения. С помощью инкрементных инноваций в промышленности в целом может быть достигнуто снижение нагрузки на окружающую среду на 10-30% в течение 50-

летнего периода времени, но также необходимы радикальные изменения для достижения большей экологической эффективности (80-95% снижение уровня воздействия) в области выбросов, отходов и энергопотребления [34].

Благодаря свойствам соляного шлака, он классифицируется как токсичные и опасные отходы [35], согласно европейскому каталогу опасных отходов. Он рассматривается как "легковоспламеняющиеся" (H3-A: вещества и препараты, которые при контакте с водой или влажным воздухом выделяют легковоспламеняющиеся газы в опасных количествах), "раздражающие" (H4: неагрессивные вещества или препараты, которые при непосредственном длительном или повторном контакте с кожей или слизистой оболочкой могут вызвать воспаление)," вредные" (H5: вещества и препараты, которые при вдыхании или проглатывании или при проникновении через кожу представляют собой ограниченный риск для здоровья) и "выщелачиваемые" (H13: вещества и препараты, способные любым способом после удаления, другого вещества) [36].

Утилизация солевых шлаков как побочного продукта после плавки является препятствием для наращивания производственных мощностей для алюминиевых предприятий Российской Федерации и становится мировой проблемой. Попадание в почву, воду любых токсичных соединений металлов серьезно повредит окружающей среде или даже загрязнит воздух [37].

Основная проблема заключается в его выщелачиваемости (H13) и высокой реакционной способности с водой или даже влажностью воздуха (H3-a), что приводит к образованию токсичных, вредных, взрывоопасных, ядовитых и неприятно пахнущих газов, таких как NH_3 , H_2 , и H_2S . газообразные выбросы из соляного шлака, образующиеся в результате контакта с водой, вызывают большую экологическую опасность [38].

В результате, когда шлак соли алюминия утилизируется на полигонах опасных отходов, можно наблюдать загрязнение грунтовых вод (например: F^- , Cl^- , NH_4^+ , CN^- , высокий pH) и окружающий воздух (например: CH_4 , NH_3). Однако из-за усиления местных экологических и институциональных барьеров на пути развития новых свалок захоронение остатков соляного шлака,

стало дефицитным и дорогостоящим, и, возможно, в скором времени будет вообще запрещено [38].

Все это подтверждает мнение автора о том, что более совершенная технология обращения с отходами является жизнеспособным и необходимым решением для будущего отрасли; и спрос на данную технологию в промышленно развитых или развивающихся странах, таких как Индия, Китай, Россия, Австралия, Гвинея, Ямайка или в Европе, такой как Норвегия, высок.

В зависимости от этого предприятия должны утилизировать шлак. В прошлом солевой шлак был захоронен без каких-либо методов обработки. Сегодня к минимизации захоронения шлака стремятся в Европе, США и Канаде. Алюминий и соль внутри шлака извлекаются. Грачик и др., Брукард и Вудкок, Дэвис и др., Лопес и др., Pereiraetal. сообщают, что солевые спеки очень дорого утилизировать на свалках отходов, поскольку они содержат много токсичных соединений и много водорастворимых соединений. Экологические проблемы ощутимы из-за их опасного воздействия.

Солевые шлаки являются побочными продуктами вторичной алюминиевой промышленности, которые должны быть переработаны и переработаны надлежащим образом с учетом воздействия на окружающую среду

Газообразные выбросы из соляного шлака (шлама), образующиеся в результате контакта с водой, представляют собой серьезную экологическую проблему. В процессе выщелачивания компоненты в шлаках вступают в реакцию с водой и выделяют взрывоопасные, ядовитые и/или неприятно пахнущие газы. Из-за растворимых остатков и опасного газовыделения солевой шлак не может быть просто сброшен. До сих пор лучшим способом является переработка соли, утилизация остатков и восстановление образующихся газов, что не рентабельно.

В обязанности металлургов входит не только выпуск высококачественной металлопродукции, но и защита окружающей среды и в дальнейшем охрана здоровья человека. За счет повышения качества побочных продуктов

промышленности и увеличения коэффициента использования остатков солевых шлаков может быть обеспечена охрана окружающей среды обитания и экономическое использование природных ресурсов [41].

Экономические и экологические мотивы утилизации пост-потребительского алюминиевого сырья привлекают исследователей к поиску технологий, которые бы соответствовали высоким производственным показателям рециклинга алюминия. Повышенная цена металлизированного алюминиевого сырья и ограниченные возможности по захоронению и переработке отходов солевых шлаков стали причиной поиска методов модернизации технических отходов для снижения себестоимости продукции вторичных материалов. Модернизация технологий по переработке и применению шлаков, описанные в предыдущем абзаце, демонстрируют большой потенциал для развития утилизации, но стоимость оборудования ограничивает широкое промышленное внедрение таких технологий, особенно на территории Российской Федерации. Самая распространенная до сих пор стратегия переработки алюминиевого шлака и алюминиевых сплавов остается переработка путем промышленного переплава с восстановлением заземленного металла с помощью солевых флюсов, что в свою очередь образует токсичный солевой шлак.

Следовательно, можно сказать, что весьма актуален поиск экологически безопасных эффективных технологий переработки вторичного алюминиевого сырья. Актуальным является разработка новых научно-технических решений по повышению эффективности переработки металлизированного сырья для синтеза алюминиевых сплавов системы Al-Mg. Известно, что некоторые частные фирмы – производители вторичных алюминиевых сплавов начинают применять свои собственные разработки для экологически чистого производства лигатур и сплавов, но как правило, технология применения, так же, как и состав активных рафинирующих агентов являются коммерческой тайной, обеспечивающей конкурентоспособность данных предприятий.

Перспективны поиски композиций флюсов с применением оксидных расплавов, способных растворять значительные количества Al_2O_3 , а также некоторых распространенных минералов горных пород, позволяющих существенно уменьшить выделение вредных выбросов при обработке алюминиевых расплавов.

Работы по развитию разработок в данной сфере уже осуществляются в ведущих научно-исследовательских университетах Российской Федерации, таких как Национальный Минерально-Сырьевой Университет «Горный» и Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», а также в университетах Соединенных Штатов Америки и Японии.

Ниже рассмотрим, что представляет собой фазовый состав типичного солевого шлака, идентифицированных в типичном солевом шлаке с помощью качественных методов XRD и других методов, включая SEM-исследование, EPMA и химический анализ с помощью различных методов, а так же ручной сортировки. Некоторые фазы имеют одинаковый состав, но разные кристаллические формы [42].

В российской федерации опыт переработки солевого шлака отсутствует. Без переработки соляного шлака, которая в Европе является обычной процедурой, солевой шлак захороняется на полигонах. При контакте солевого шлака с дождевой водой неизбежно выпускаются вредные газы. В зависимости от количества используемого флюса соли на тонну лома, типичный солевой шлак содержит 30-60 мас.% неметаллических продуктов, со следующим средним содержанием: 7-8% AlC_3 , 1% AlN , и около 0,1% AlP . Содержание AlN может возрасти до 5%, если вместе с ломом будут расплавлены более высокие количества окалины. То есть приравнивается к выбросу газа от 9,5 до 10,5 $m^3 CH_4$, 1,5-13,5 $m^3 NH_3$, и 0,1 $m^3 PH_3$ на тонну НМК в соляном шлаке. Такие неконтролируемые выбросы очень важны для окружающей среды. Метан имеет гораздо более высокий парниковый эффект, чем CO_2 , и фосфин (PH_3) это очень ядовитый газ [43,44,45].

Когда солевой шлак хранится в контакте с окружающим воздухом, всегда возникают характерные запахи, которые возникли из диффузных выбросов аммиака и фосфина. В обязанности металлургов входит не только выпуск высококачественной металлопродукции, но и защита окружающей среды и в дальнейшем охрана здоровья человека. За счет повышения качества продукции промышленности и увеличения коэффициента использования остатков солевых шлаков можно защитить окружающую среду.

Характерные данные показали, что солевые шлаки содержат по меньшей мере 12 основных элементов, присутствующих по меньшей мере в 19 идентифицируемых фазах. Основные элементы (более 1%) различались для каждой выборки, но также имели некоторые общие черты. Содержание алюминия сходно примерно на 37% Al, содержание фтора на 5% F и содержание калия на 3-4% K. однако содержание азота, которое присутствует в виде нитридов алюминия, колеблется от 2% до 7% N [46]. промежуточные элементы кальций и углерод присутствуют в аналогичных количествах, но другие (железо, магний и Титан) были переменными. Второстепенные элементы очень изменчивы. Эти различия трудно интерпретировать, но, по-видимому, они обусловлены различными запасами сырья и различиями в методах эксплуатации. Фазы, выявленные в двух солевых кеках по качественным признакам

1.2 Проблема продуцирования токсичных газообразных выбросов при операциях дегазации, рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов

В современной мировой промышленности вопрос экологичности металлургических производств все больше влияет на экономические показатели эффективности бизнеса. В процессе пирометаллургического производства алюминиевых сплавов и лигатур применяются таблетированные препараты, генерирующие газовую фазу, создающую эффект барботажа расплава, при котором генерируются пузырьки газа, в которые диффундирует водород,

присутствующий в расплаве, некоторые реагенты обладают параллельным модифицирующим действием. Таким способом рафинируют металл на большинстве российских предприятий отрасли. Для дегазации алюминиевых расплавов системы Al-Mg, Al-Mg-Si преимущественно используется таблетированный гексахлорэтан, который представляет собой реагент 2 класса опасности [47]. Применение веществ, дающих экологичные продукты реакции соответствует культуре экологичного производства. В мировой литературе нет данных по термодинамике поведения карбоната марганца в алюминиевом расплаве системы Al-Mg-Si.

В настоящее время самый распространенный метод рафинирования от газовых включений алюминиевых сплавов является метод дегазации с использованием газообразного хлора, газа хлористо-водородной кислоты, газообразным силикофторидом, газообразным фторидом бора, гексахлорэтаном, которые относятся ко 2 классу опасности и вредны для здоровья персонала металлургических предприятий. Температура, необходимая для осуществления данных процессов выше 800°C [48]. Авторы [49, 50, 51, 52, 56, 58, 60, 61, 62, 64] изучали влияние применения гексахлорэтана C_2Cl_6 , а также флюсов фторидов и хлоридов на окружающую среду при рафинировании расплава алюминия с особым акцентом на эмиссию хлорорганических соединений в атмосферу. Анализ представлен на рисунке 1.4

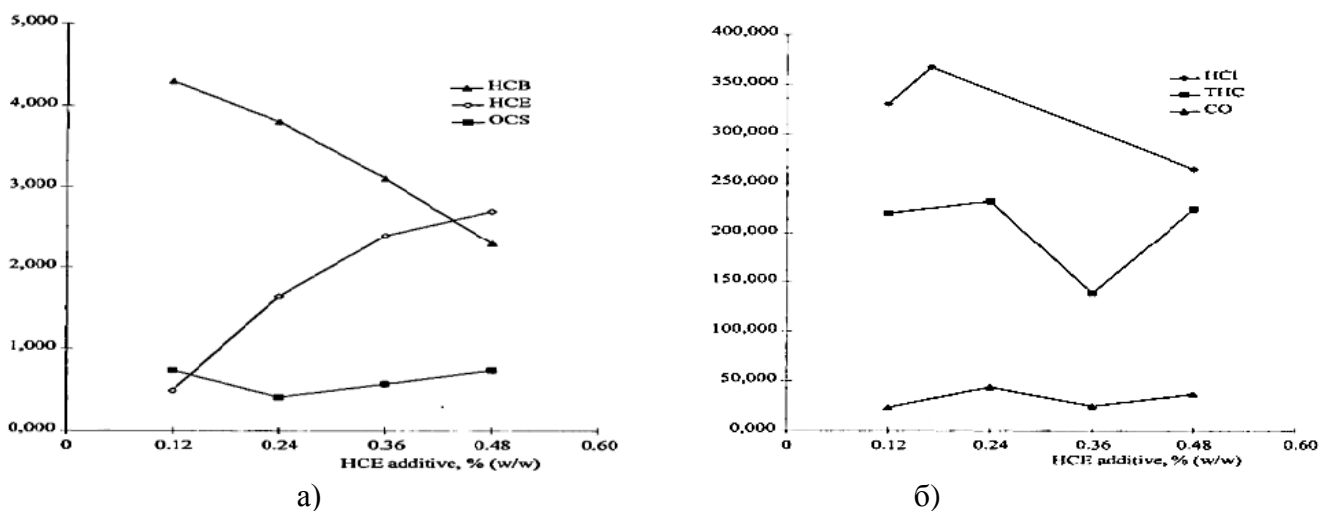


Рисунок 1.4 – а) выбросы октахлоростирена (ОС), гексахлорэтан (НСЕ) и гексахлорбензол (НСВ); б) выбросы оксида (СО), сумма углеводородов (ТНС) и хлористого водорода (НСI)

Описанные выше аспекты указывают на то, что для улучшения рабочих условий плавильного цеха и повышения экологической эффективности процесса необходимо исключить из технологий рафинирования продукты, продуцирующие экологически небезопасные газы и твердотельные токсичные шлаки, а именно компоненты, содержащие фториды и хлориды щелочных и щелочноземельных металлов.

Продувка расплава потоком инертного газа, исходящего из фурм, встроенных в металлургические печи весьма проблематична из-за частого зарастания фурмы, а погружные машины для рафинирования имеют сложную конструкцию и высокую стоимость. Поэтому применение реагентов, генерирующих рафинирующую газовую фазу в процессе переплава – эффективное техническое решение.

1.3 Обзор современных экологически ориентированных технологий переработки металлизированных алюминиевых отходов без продуцирования токсичных солевых шлаков.

Способ обработки алюминиевых шлаков «Alcan» с применением плазмотрона. Этот процесс, первоначально опробованный в 1987 году в Исследовательском центре «Hydro-Quebec», в течение последних 9 лет действует в Центре обработки воды «Alcan» в г. Жонкьере, Канада [50]. Вместо использования газовой или топливной горелки, как в роторной печи, плазменный факел используется для обеспечения необходимого тепла для нагрева шихты во вращающейся печи. Горелка установлена на загрузочной двери вращающейся печи, которая предназначена для поддержания плотного контроля состава атмосферы. Плазменная горелка состоит из двух охлаждаемых водой внутренних электродов, разделенных небольшим зазором, через который непрерывно впрыскивается технологический газ, - воздух или азот. Шлак

разогревается, дверца закрывается и при подаче высокого напряжения инициируется электрическая дуга между электродами горелки. Дуга нагревает газ до очень высокой температуры, в результате чего газ диссоциирует и частично ионизируется. Шихта нагревается до 700-800 °С при вращении печи. Алюминий в белом шлаке мелкодисперсный и заключен в оксидные пленки. При нагревании шлака плазмотроном, работающим с воздухом или азотом в качестве технологического газа, образуются дополнительные оксиды и нитриды, так как плазменные газы вступают в реакцию с некоторым количеством свободного металла, содержащегося в шлаке. Вращение печи обеспечивает механическое перемешивание, которое разрывает оксидную пленку, освобождая расплавленный металл и улучшает восстановление металла. Оксидная часть шлака, представляет собой сероватый порошок, содержащий в основном глинозем с переменными количествами нитрида алюминия и оксида магния в зависимости от состава сплава [50]. На рисунке 1.5 показана схема всего процесса плазменной обработки шлака.

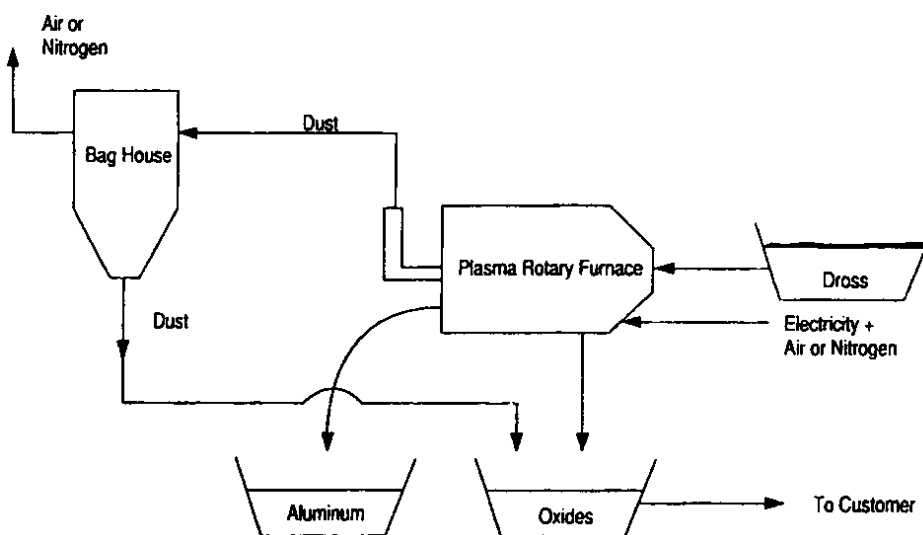


Рисунок 1.5 - Технологическая схема процесса плазменной обработки алюминиевого шлака (LavoieandDube, 1991)

Выход по энергии воздушной плазмы несколько выше, чем у плазмы азота, но в виду того, что азот дороже, предпочтительна воздушная плазма, которая используется в процессе «Alcan». Сообщается, что

энергоэффективность достигает 80-95% [51]. Входная энергия может также поступать от нитрирования и окисления металла в дополнение к тому, что поступает от горелки или электрической дуги. Потери происходят через стенки, дверь при открывании, а также в системе охлаждения воды. Окисление и нитрирование алюминия воздушной плазмой является важным источником тепла (28%). Это снижает извлечение алюминия на 5% и увеличивает количество остатков на 8%. [51].

Однако использование восстанавливаемого металлического алюминия в качестве топлива для нагрева печи не является экономичным и по возможности его следует избегать. Кроме того, в процессе с использованием плазмотрона, существует необходимость периодически извлекать факел из печи. Для обслуживания электрода требуется узкоспециализированный персонал [51]. Наличие водяного контура охлаждения повышает уровень опасности оборудования.

Графитовый дуговой процесс «DROSCAR». Компания «Hydro-Quebec» разработала и запатентовала другую бессолеую технологию с использованием вращающейся печи, нагреваемой электрической дугой постоянного тока между двумя графитовыми электродами, называемый «DROSCAR». Этот процесс проиллюстрирован на рисунке 3, который демонстрирует технологический маршрут всего процесса обработки белого шлака и ломов [51]. Процесс «DROSCAR» подразумевает использование электрической дуги постоянного тока, растянутую и поддерживаемую между двумя графитовыми электродами, чтобы нагреть заряд выше температуры плавления алюминия. Механизм передачи энергии — это главным образом излучение от дуги и проводимость между нагретыми огнеупорами и зарядом. Печь вращается во время нагрева шлака для обеспечения механического перемешивания. Вращение также предотвращает образование горячих точек на шихте или огнеупорах, а также улучшает передачу энергии [51]. По завершении нагрева металл сливается из печи через боковое леточное отверстие. Твердые остатки, оставшиеся в печи,

образуют сероватый порошок, который удаляется, как показано на рисунке 1.6 посредством наклона барабана печи.

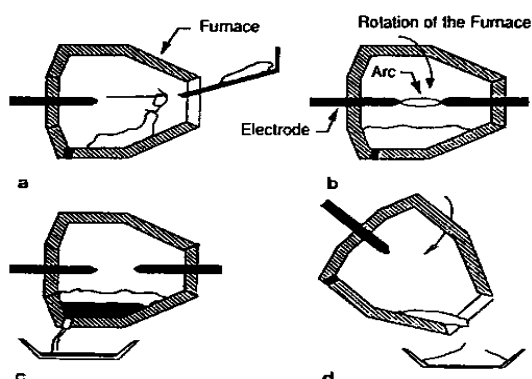


Рисунок 1.6 - Этапы процесса DROSCAR: (a) заряд шлака. b) отопление (c) слив алюминия d) выгрузка твердых остатков [51]

Аргон используется для стабилизации дуги, его свойства помогают создать инертную атмосферу внутри печи, значительно уменьшая реактивность между расплавленным алюминием и атмосферой печи. Поскольку процесс «DROSCAR» осуществляется в инертной атмосфере без добавления солей, остаточные продукты менее загрязнены, чем те, которые образуются с помощью воздушной плазменной горелки или топливной горелки. В отличие от процесса «Alcan», графитовая дуговая технология, предложенная компанией Hydro-Quebec, не использует охлаждающей воды и не требует интенсивного технического обслуживания, как это имеет место для технологии плазменной горелки[51].

Процесс «ALUREC». Использование электричества в качестве источника тепла было сочтено AGA и ее партнерами, Hoogovens Aluminum и MAN GHH, слишком сложным и дорогим. Вместо этого их усилия были сосредоточены на улучшении технологии вращающейся печи с подогревом топлива с использованием кислородно-топливной горелки и регулировании атмосферы в печи для ограничения окисления восстанавливаемого металлического алюминия [52].

Вращающаяся наклоняемая Конвертерная печь, используемая для процесса, называемого «ALUREC», показана на рисунке 1.7. Кислородно-топливная горелка и отверстие для отвода выхлопных газов расположены с одной и той же стороны. Эта конструкция обеспечивает высокую энергоэффективность и очень хорошие возможности для управления атмосферой печи [52].

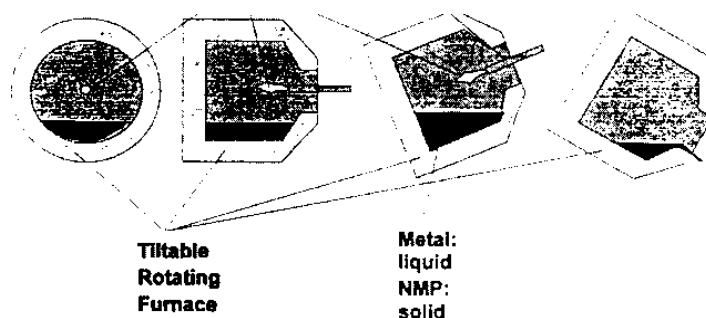


Рисунок 1.7 - Процесс ALUREC (Drouetetal, 1995)

Кислородно-топливная горелка нагревает огнеупорную стенку конвертера за короткое время до температуры около 1000°C. Через вращение печи тепло передается шихте, а далее тепло распределяется внутри шихты перемешиванием. Тепло также передается через прямое излучение от пламени к заряду [52]. Жидкий металл собирается на дне конвертера, твердая фаза неметаллических продуктов плавают на верхней части. Металл выпускается отдельно от неметаллических продуктов. [52].

В отличие от данного процесса, воздушно - топливные горелки и плазменные горелки (на воздушной или азотной основе) производят выхлопные газы с высокой концентрацией азота. Присутствие азота в пламени обеспечивает возможность образования нитридов алюминия, которые загрязняют побочный продукт процесса и могут повлиять на выход годного алюминия. Кроме того, присутствие азота в воздушной плазме также способствует образованию NO_x . В сравнении с солевой переработкой, в процессе «ALUREC» использует управляемую атмосферу для того, чтобы предотвратить оксидацию и поэтому добавление соли не требуется. В процессе

«ALUREC» выхлопной газ из кислородно-топливной горелки не содержит азота. Объем выхлопных газов от кислородно-топливной горелки невелик, всего лишь около 25% от объема топливоздушная горелки. Это ведет к меньшей конвекции и меньшему массопереносу между кислородно-топливным пламенем и зарядом. Кроме того, тепловой КПД печи с кислородным обогревом значительно выше из-за малого объема выхлопных газов [54]. Уменьшенный объем выхлопных газов в сочетании с повышенной температурой пламени приводит к более энергоэффективному процессу. По сравнению с воздушным топливом, потребление энергии будет ниже с кислородным топливом. Выбросы CO_2 и SO_2 будут сокращены, так как они пропорциональны расходу топлива. Образование NO_x уменьшатся, потому что азот исключается из процесса горения. В зависимости от состава шлака на каждую тонну шлака производится около 500 кг неметаллических продуктов. Это примерно половина объема побочного продукта по сравнению с процессом плавки с флюсами. Согласно результатам сопоставимых испытаний, степень извлечения металла, определяемая как соотношение годного металла к весу загруженного шлака, составляла 45-60% при расходе топлива в диапазоне 200-400 кВт-ч на тонну шлака [55,104-108].

Процесс «ECOCENT» - процесс переработки алюминия, при котором часть металла, содержащегося в шлаке, извлекается центрифугированием горячего шлака. Данный процесс разработан компанией FOCON в Австрии, основан на идее максимально быстрой обработки горячего шлака за одну операцию, чтобы избежать экзотермических потерь, промежуточного хранения и ненужной обработки, а также сэкономить энергию. В процессе ECOCENT горячий шлак подается без каких-либо флюсующих солевых добавок в конвертер, где можно регулировать соответствующие параметры для разделения, такие как температура и вязкость. Кроме того, большие куски шлака дробятся на более мелкие кусочки, чтобы улучшить последующее отделение металла. В процессе используется водяное охлаждение барабана печи. После гомогенизации и регулирования температуры горячий шлак как можно быстрее заливается в центрифугу. В ковше

или альтернативной в форме центрифуги центробежные силы используются для разъединения металла от алюминиевой окиси, главных составных частей шлака. Как только центрифугирование закончено, жидкий алюминий может быть вылит обратно в печь или может быть использован для разлива в чушки. После заливки металла "сухие" остатки удаляются просто наклоном ковша. [56]. В процессе ECOCENT, потребление энергии на 50% более низкое в сравнении с обычными технологиями обработки белого шлака. Основным недостатком процесса является временное ограничение при использовании горячего шлака, что может привести к простоям оборудования, а так же сложность механизмов оборудования.

В патенте [57] описан процесс «DROSRITE», - еще один бессолевого процесс обработки алюминиевого («белого») шлака. По данной технологии, горячий шлак обрабатывается в роторной печи. Печь «DROSRITE» загерметизирована, в рабочем пространстве печи поддерживается инертная атмосфера аргона. Печь вращается при обработке, примерно 15-30 мин. Отверстие литника раскрывают, и металл сливается в изложницы. Контролируемое количество кислорода затем впрыскивается в полость печи, сжигая часть не подлежащего восстановлению алюминиевого металла, содержащегося в остатке. Когда температура достигает целевого значения, обычно в диапазоне 800-900 °С, впрыск кислорода прекращается. Продувка кислородом повторяется до удаления остатков металла. Отходы процесса в виде мелкодисперсного глинозема особенно чисты [56, 58]. Данная технология активно внедряется на заводах Европы с 2016 года и по настоящее время, так как стала более-менее рентабельной в сравнении с технологией плавки в расплаве солей за счет растущих экологических ограничений.

Данный процесс также не требует подвода какой-либо внешней энергии. Технологическая энергия извлекается из твердого остатка, хранится в огнеупорной стенке печи и выделяется на следующую порцию свежего шлака. К тому же, процесс протекает одновременно с работой отражательной печи, где шлак был произведен. Таким образом, горячий металл может быть возвращен в

печь сразу же после слива в расплавленном виде. Экономия энергии по сравнению с обычными процессами может превышать 2.500 кВт·ч/т шлаков. Скорость восстановления в процессе «DROSRITE» оказалась на 10% больше, чем с использованием солевых флюсов. [59] Экологические преимущества еще более заметны. В отходах нет соляного шлака, требующего дорогостоящей утилизации. Не производится углекислых газов. Нитриды не образуются. Процесс характеризуется малым выпуском отходящего газа и производит остаток, который подходит для производства алюмината кальция или для другого полезного использования. В процессе исключено использование солей, обработка сделана под аргоном для предотвращения окисления восстановленного металла, однако затраты аргона на плавку, а также процесс обжига остатков сырья говорит об относительной рентабельности процесса по сравнению с технологией применения солей.

Авторами Капур Е.П., Медведева Л.Н. разработан способ переработки алюминиевых шлаков путем нагрева до температуры плавления извлекаемого металла и продувки газом, выбранным из группы, содержащей воздух, нейтральный или восстановительный по отношению к извлекаемому металлу газ. Отделение металла от шлака в данном способе осуществляется пористыми фильтрами, перфорированными огнеупорными материалами или металлическими сетками. [60].

Авторами Шустеровым А.Ю., Маценко Ю.А. был предложен способ переработки алюминиевых шлаков путем термического воздействия и выкручивания шлаков до сухого сыпучего состояния с применением погружной центрифуги в расплаве, в процессе не применяются соли щелочных и щелочно-земельных металлов. В работе выявлена количественная зависимость между степенью извлечения металлической составляющей шлаков и отношением количества металла – коллектора и шлака (оптимальное значение – 4,5-5,5/1). [61].

В настоящее время на некоторых заводах применяется технология, согласно которой алюминий, захваченный в горячем шлаке, изъятый из печи

при операциях разливки, выжимается при прессовании в специальной камере. Данный пресс имеет название «ALTEK». Оставшийся после отжима шлак обычно содержит остаточный алюминий, который затем идет на переработку в роторную солевую печь. [62] Проблема данной технологии заключается не в полном отжиге шлака и в том, что для полной отжимки шлак должен быть горячим для эффективности процесса, что в условиях перерабатывающих заводов не всегда эффективно с точки зрения такта производства.

Авторами [63] была разработана бессолева технология переработки алюминиевых сплавов. Формула изобретения заключается в создании условий для коагуляции оксидных частиц и их отделения от сплава алюминия. Способ заключается в воздействии на расплав присадками, содержащими вторичный алюминиевый шлак, оксиды алюминия и оксиды кремния.

Теми же авторами разработана еще одна технология переработки шлаков. Сущность изобретения заключается в следующем: в разогретый до 760-780°C вводят шлак производства алюминия и его сплавов. После растворения шлака в алюминиевой ванне в расплав вводят кварцевый песок в количестве 5-10% от массы расплава и выдерживают 10-20 минут. Затем расплав продувают водяным паром, снимают вторичный шлак и сливают металл [64].

Применение такой технологии в практике переработки вторичного алюминиевого сырья позволит не только эффективно извлекать металл, но и получать сыпучие вторичные шлаки, извлечение металла из которых осуществляется простой операцией классификации на виброситах. При этом металлические фракции более 1,6 мм могут быть возвращены в процесс. Одним из возможных направлений утилизации вторичного шлака фракции менее 1,6 мм может явиться использование его в качестве сырья для получения оксихлоридных или оксисульфатных коагулянтов [9], что в рамках описываемой технологии весьма перспективно в качестве применения. Однако к недостаткам данной технологии можно отнести обработку расплава водяным паром и наводороживание расплава, что может привести к дополнительным газовым включениям в расплаве и вынужденной интенсификации процесса

рафинирования расплава, процесс без обработки водяным паром характеризуется низкой активностью, что увеличивает время плавки и снижает выход годного продукта.

В работе [65] рассматривается технология плавления в дуговых печах постоянного тока (ДППТ). Печь представляет собой конструкцию, которая состоит: из цилиндрического кожуха с отворотным сводом, на котором установлен графитированный катод с механизмом его перемещения. При отводе свода осуществляется загрузка печи с помощью специальной загрузочной корзины с открывающимся дном. На цилиндрическом кожухе ДППТ имеются: носок для слива расплава, рабочее окно для замера температуры расплава и дозагрузки в расплав необходимых элементов, механизм наклона печи для слива расплава и скачивания шлака. Источник электропитания включает: трансформатор, тиристорный преобразователь, реакторы, теплообменник, пульты и щиты управления, систем автоматического управления работой печи и ведения процесса плавки. На ряде предприятия "Aluminium Alloys of Estonia AS" печь успешно используют для переработки вторсырья с выплавкой высококачественных алюминиевых сплавов и различных лигатур типа: AlSi (1-60), AlFe (10-80), AlTi (5-70), AlSr, AlMn и др.[66].

По сообщению авторов, общие затраты по приготовлению Al сплавов в ДППТ меньше по сравнению с их приготовлением в газовых печах примерно в 3,6 раза и более, несмотря на то, что затраты на газ при расплавлении 1 тонны алюминиевых сплавов ниже в 3 раза по сравнению с использованием электроэнергии для выплавки 1 т расплава в ДППТ. При выплавке Al сплавов из вторичного сырья затраты в газовых печах за счет более низкого качества шихты, увеличения использования в 5 раз флюсов и других вспомогательных материалов, увеличения безвозвратных потерь по сравнению с выплавкой в ДППТ увеличиваются дополнительно еще в несколько раз.[66].

Технология Alucус-это новый способ извлечения металлического алюминия из алюминиевых шлаков. Цель данной технологии - обеспечить практически полное извлечение алюминия из шлаков. По сравнению с

имеющимися современными технологиями выход металлического алюминия увеличен с 95% до 99%. Как утверждает автор технологии, технология «Alucус» является безотходной, - криолит и оставшийся оксид алюминия могут быть использованы в плавке первичного алюминия в качестве добавок [66].

Исследование, приведшее к этим результатам, получило финансирование от седьмой Рамочной программы Европейского Сообщества, управляемой РЭА (исследовательским исполнительным агентством) в соответствии с соглашением о гранте № 286676 [66].

Способ переработки алюминиевых шлаков реализуется следующим образом: переработку алюминиевого шлака проводят в электрошлаковой печи с тиглем с нижним электродом в качестве катода и верхним электродом в качестве анода. Плавление и растворение шлака происходит в диапазоне температур 800-2000 °С. Криолит ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) и оксид алюминия (Al_2O_3) загружают в тигель печи и расплавляют, затем в полученный жидкий расплав (электролит) загружают измельченный алюминиевый шлак (Al_2O_3 с захваченным металлическим алюминием) и криолит порциями с плавлением и растворением их в электролите. Извлечение жидкого металлического алюминия происходит на дне тигля, в области катода, а извлечение вторичного шлака в виде смеси криолита и глинозема происходит в области анода, после чего происходит разгрузка металла и вторичный шлак снимается. Способ позволяет практически полностью разделить металлическую фракцию и оксидную фракцию алюминиевого шлака, при этом извлечение металла составляет до 99%. Полученный металлический алюминий или алюминиевый сплав можно использовать для производства алюминиевых сплавов, а полученный вторичный шлак в виде смеси криолита и глинозема можно использовать в качестве сырья для производства первичного алюминия электролизом [67].

Конструктив печного агрегата следующий. На рисунке 1.8 представлена электрошлаковая печь 1, печь содержит тигель 2, который имеет нижний электрод, а именно катод 3, и съемный верхний электрод, а именно анод 4. Тигель 2 представляет собой емкость, изготовленную из материала,

который устойчив к воздействию криолита при высокой температуре (800-2000 °С). Кроме того, показан жидкий алюминий 5, извлеченный из шлака при переработке в нижней части тигля 2 рядом с катодом 3, и жидкий вторичный шлак 6, собирающийся около анода 4 в верхней части тигля 2. Печь 1 имеет источник питания 7, панель управления 8, система обработки и регистрации 9, а так же анод на приводе 10. Электрический потенциал подается от источника питания 7 для электродов, в частности, к нижнему электроду. На катод 3 подается отрицательный потенциал (-), а на анод 4, соответственно, подается положительный потенциал (+) [67].

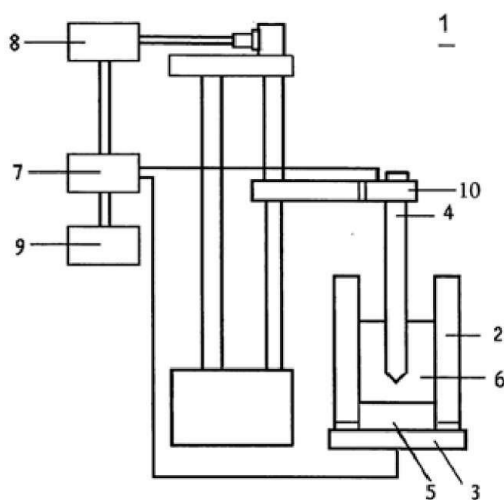


Рисунок 1.8 - Схематическое представление печи Alucус: 1 – электрошлаковая печь; 2 – тигель; 3 – катод; 4 – анод; 5 – жидкий алюминий; 6 – шлак; 7 – источник питания; 8 – панель управления; 9 – система обработки и регистрации; 10 – привод [67]

Необходимое количество (10-20% от полной загрузки) смеси криолита ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) и глинозема (Al_2O_3) загружается в тигель 2. Обычно компоненты эта смесь взята в соотношении 18% Al_2O_3 и 82% Na_3AlF_6 (возможны также другие концентрации и использование других компонентов и добавок). После загрузки начальной порции смеси верхний электрод, анод 4, погружается приводом 10 в тигель 2 до тех пор, пока он полностью не соприкоснется с катодом 3. Следовательно, возникает электрическая дуга, вызывающая плавление смеси, и образуется жидкий электролит; далее процесс плавления ведется в штатном режиме без электрической дуги. После полного расплавления и растворения

исходной порции смеси осуществляется последовательная загрузка порциями измельченного алюминиевого шлака (то есть механической смеси металлического алюминия и Al_2O_3) и криолита и, возможно, других компонентов [67].

Технология интересна, во-первых, своей простотой и уникальностью, что позволяет эффективно перерабатывать шлаки без образования токсичных отходов в окружающую среду [68]. Доход, полученный от продажи побочного продукта, который является полезным для алюминиевой промышленности, дополнительно покрывает некоторые расходы, понесенные в ходе монтажа оборудования, и принесет дополнительный доход после того, как проект достигнет точки безубыточности.

Криолит из кипящего алюминиевого шлака может быть использован в процессе первичной плавки алюминия, что имеет большое преимущество для промышленности, поскольку такая возможность уменьшает отходы от производства и в будущем минимизирует налоговые затраты за утилизацию.

Автор патента утверждает, что в сочетании с высокими экономическими показателями способ позволяет снизить загрязнение окружающей среды.

Так же в последнее время появились патенты КНР, Кореи, Германии по обработке алюминиевых шлаках в специальных устройствах по выкручиванию, механическому разделению жидкой и оксидных фаз. Системы представляют собой комплекс из технологических устройств конвейерного типа, направленных на минимизацию рабочей силы и транспортировки горячих шлаков, жидкой и оксидных фаз. Данные схемы имеют преимущества по сравнению с обычными центрифугированием или выжимкой расплава под действием пресса, однако остаются дорогими проектами к реализации на производствах [69, 70, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86]

Описанные выше технологии характеризовались различными условиями их эксплуатации, такими как способ осуществления, природа источника нагрева, атмосфера печи, тип обрабатываемого шлака, горячий или холодный шлак, тип охлаждения и т. д. Технологии также характеризуются различной

степенью извлечения металла, составом остатков обработки и стоимостью обработки.

Традиционно алюминиевый шлак перерабатывается с использованием солевых композиций. Для устранения экологических и финансовых недостатков традиционного процесса вращающейся роторной печи с использованием флюсов в течение последних 25 лет в алюминиевой промышленности было разработано несколько технологий обработки шлаков, но они как прежде не получили широкого распространения из-за нерентабельности. Поиск экономически эффективных бессолевых технологий переработки металлизированного низкосортного сырья остается весьма актуальным, так как за счет устранения необходимости в солевых флюсах сводится к минимуму потребление энергии, обеспечивается высокий выход металла, снижение объема дымовых газов и выбросов, а также должен производиться экологически чистый неметаллический побочный продукт, который может быть переработан. Однако экономическая оценка процессов позволяет полагать, что разработанные процессы все еще уступают или находятся на уровне с технологией обработки с применением флюсов [87].

По мнению авторов Напалкова В.И., Махова С.В. самым перспективным является способ получения лигатур в электролизерах для получения алюминия. Такое решение вопроса позволяет совместить в одном аппарате (электролизере) два отдельно существующих процесса: получение первичного алюминия и введение в него вторых компонентов. Этим способом можно получить следующие лигатуры: Al-Sc с содержанием Sc до 2,0 %; Al-Ti с содержанием Ti до 2,5 %; Al-Cr с содержанием Cr до 3,0 %; Al-Zr с содержанием Zr до 2,5 %; Al-Mn с содержанием Mn до 10 %[58] и другие.

Способ получения лигатур в электролизерах имеет следующие преимущества перед способом прямого сплавления:

- 1) в качестве исходного сырья возможно использование относительно дешевых соединений легирующих компонентов;

2) исключение безвозвратных потерь алюминия и легирующих компонентов;

3) получение качественных лигатур в отношении неметаллических включений и содержания водорода [58].

Соответственно переработка алюминиевых шлаков и другого низкосортного сырья в установках электрошлакового переплава является весьма перспективной, в ней можно совместить процесс переработки металлизированного алюминиевого сырья и синтез высококачественных лигатур. Однако в переработке низкосортного металлизированного сырья так же имеет место универсальность процесса как важный фактор экономики. Поэтому технологии, направленные на применение бессолевого флюса, присадок на основе оксидов металлов и локальные технологии обработки, позволяющие обработать расплав и разделить шлаковую и металлическую фазу в различных печных агрегатах, так же актуальны.

1.4 Традиционные технологии рафинирующей обработки алюминиевых расплавов

Существуют различные способы рафинирования алюминиевых сплавов от различных примесей, однако способов, отвечающих современным требованиям в металлургическом производстве есть несколько. Плавка с покровными флюсами, рафинирующими флюсами или флюсами комбинированного действия, вакууммирование, дегазация инертными газами, таблетированными препаратами, фильтрация через керамические и солевые фильтры.

Хлор является единственным газообразным веществом, которое используется в качестве флюса для удаления щелочных примесей путем непосредственного взаимодействия со щелочным металлом с образованием хлорида щелочного металла, а в сплавах, содержащих магний, взаимодействие с магнием с образованием хлорида магния, который затем реагирует со щелочью с образованием хлорида щелочного металла. В обоих этих случаях хлорид щелочи отделяется от расплава путем всплытия вверх. Хлор

добавляют к алюминию либо в виде чистого газа, либо в смеси с инертным газом, таким как аргон или азот, поскольку для эффективной очистки расплава не требуется 100% газообразного хлора. Струйный и роторный впрыск газа являются двумя наиболее распространенными методами подачи газа ниже поверхности расплава и его диспергирования по всему тиглю. Флюс неэффективен против газа по сравнению с данными методами, потому что пузырьки газа слишком велики, а удельная поверхность флюса слишком мала, чтобы быть эффективной. Его перемешивающая способность также ограничена и требует использования дополнительного способа перемешивания расплава. При роторном впрыске используется только часть газообразного хлора, используемого для флюсования фурмы, что помогает уменьшить выбросы и потребность в щелочных скрубберах. Использование газообразного хлора также снижает концентрацию водорода и оксидов в расплаве алюминия, пропуская эти примеси на поверхность.

В связи с ужесточением экологических норм, касающихся использования газообразного хлора, некоторые алюминиевые литейные цеха переходят к внедрению системы роторного впрыска солевого флюса для алюминиевых расплавов. Здесь используется химически активная соль, либо плавленый хлорид магния, либо фторид алюминия, и роторная система, предназначенная для впрыскивания твердой соли ниже поверхности расплава при перемешивании. Усилие сдвига вращающегося ротора приводит к немедленному сдвигу частиц соли, что уменьшает их размер и увеличивает их дисперсию в алюминии. Ротор также адекватно перемешивает весь объем алюминия, чтобы обеспечить обработку всего расплава. Преимущество этого метода заключается в том, что он практически не выделяет хлор и соляной газ, и сохраняет эффективность. Фторид алюминия также способствует удалению оксидов из расплава, поскольку он способствует смачиванию, агломерации и удалению этих примесей.

Методы Lance, RGI и RFI выполняются в литейной печи и являются адекватными методами для снижения концентрации щелочных металлов в

расплавах алюминия. RGI и RFI являются двумя наиболее широко используемыми процессами в алюминиевых литейных цехах из-за увеличения чистоты металла и снижения выбросов хлора. Ожидается, что в ближайшем будущем все литейные цеха примут технологию RFI, поскольку будут приняты более строгие природоохранные законы. Однако ни один из этих процессов флюса не может соответствовать установленным стандартам чистоты металла для большинства коммерческих целей, и необходимы дополнительные этапы обработки.

После выхода из литейной печи расплав передается в дегазатор, где расплавленный алюминий подвергается воздействию нескольких газовых роторов, аналогичных тем, которые используются в RGI. Процесс дегазации предназначен для снижения общего уровня водорода в расплаве путем флотации и проводится в закрытом сосуде. В качестве газа используется хлор, смешанный с азотом или аргоном. Присутствие хлора в подаче газа очень важно, так как низкие уровни водорода не могут быть достигнуты при его отсутствии, и это инициирует дальнейшее удаление щелочного металла. Двумя основными проблемами, стоящими перед современными установками дегазации, являются их зависимость от газообразного хлора и высокие потери расплава из-за того, что металл остается в емкости между разливом и заменой сплава. Разработка компактного дегазатора Alcan (ACD) помогла решить проблему удержания большого количества металла в обычных дегазаторах, выполнив процесс в закрытой системе литейных желобов. Этот метод предназначен для литников, в которых разливают различные сплавы и изделия.

Керамическая пена и жидкий слой флюса являются двумя наиболее часто используемыми фильтрами при обработке алюминиевых сплавов. Керамические пенные фильтры используют комбинацию флюса и глубинной фильтрации для удаления мелких примесей из расплава. Этот тип фильтра предназначен для одноразового использования, и они удаляются после каждого приведения. Это делает их идеальными для компаний, которые отливают ряд различных сплавов. Их размер и капитальные затраты невелики, что делает их пригодными

для небольших операций литья. С другой стороны, их небольшой размер приводит к заметным недостаткам, включая высокие скорости литья металла, низкую глубину фильтрации и большие поры. Все эти три фактора способствуют снижению эффективности фильтра. Фильтры с глубоким слоем признаны наиболее эффективным способом устранения или уменьшения мелких включений в расплавах алюминия. Эти фильтры очень большие по размеру и способствуют медленным скоростям течения расплава и хорошей глубинной фильтрации. Однако их размер, стоимость и использование одного сплава делают их непрактичными и неэкономичными для применения в большинстве небольших литейных цехов.

Для изоляции ванны жидкого алюминиевого сплава от печных газов может быть использован любой флюс, менее плотный и более легкоплавкий, чем алюминиевый сплав, не вступающий в химические реакции с металлом и газами печной атмосферы. В этом случае расплавленный флюс, являющийся ионным раствором солей, в котором растворимость оксида алюминия и кислорода при обычно применяемых температурах плавки и разлива алюминиевых сплавов крайне низка, служит надежной преградой для диффузии ионов кислорода или сложных ионов, содержащих кислород, к поверхности.

В результате реакций происходит образование субгалогидов и переход во флюс алюминия в виде ионов, которые путем диффузии и конвекции могут переноситься к наружной поверхности флюса, где одновалентный алюминий будет вступать в реакции с кислородом и водяным паром печной атмосферы.

1.5 Анализ современных способов получения лигатур системы

Al-Mg-Si

В данное время способ получения лигатур системы Al-Mg, Al-Si, Al-Mg-Si методом прямого сплавления компонентов является одним из самых распространенных. Недостатком данного способа является применение относительно дорогих исходных материалов в металлической форме, высокие

безвозвратные потери металла: алюминия до 10%, легирующих компонентов до 25%.

Так же существуют способы по переплаву алюминиевых литейных шлаков и ломов с применением расплавленных солей щелочных и щелочно-земельных металлов с целью разделения шлаковой и металлической фаз, очистки от неметаллических и газовых включений, извлечения металла, при этом конечное рафинирование, дегазация и модифицирование расплава осуществляется реагентами на основе хлористых соединений, что приводит к образованию токсичных твердотельных и газообразных отходов.

Известен способ получения алюминиево-кремниевой лигатуры [88]. Способ осуществляется следующим образом: в отражательную печь добавляется шихта из первичного алюминия и лома первичных алюминиевых сплавов, далее идет перегрев расплава до температуры 1000-1200°C, далее в расплав добавляется чистый кремний до необходимого процентного содержания. Затем получившуюся лигатуру применяют для изготовления марочных алюминий-кремниевых сплавов.

Недостатком способа является высокие потери металла в связи с перегревом расплава, высокий угар легирующих компонентов.

Известен способ переработки силуминовых литейных шлаков и отходов с дальнейшим получением сплавов на основе алюминия. Технология предусматривает нагрев шлаков в среде флюса - расплавленных солей при температуре до 950°C [89]. Недостатком способа является токсичность получающихся солевых шлаков, проблема их утилизации, интенсификация износа футеровки печи.

Известен способ извлечения алюминиевых сплавов из загрязненного сырья с использованием флюсов, содержащих криолит, фторидные и хлоридные соли: NaF 25-38 в мас.%; Na_3AlF_6 25-37 мас.%; NaCl - остальное [90]. Недостатком способа является токсичность солевых вторичных шлаков, выделение вредных газообразных веществ в атмосферу.

1.6 Диаграммы состояния системы Алюминий-Магний-Кремний

Al-Mg-Si сплавы все чаще используются в автомобильной и аэрокосмической промышленности индустрии для критических применений структуры из-за их превосходных литейных свойств и коррозионной стойкости и, в частности, хорошие механические свойства в термически обработанном состоянии. В этих сплавах магний преднамеренно добавлен для осаждения твердого раствора Mg_2Si , участков или Зоны Гинье – Престон.

Диаграмма состояния тройной системы Al-Mg-Si изучалась авторами [90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98]. Возможности термодинамических измерений для этой системы весьма ограничены. Активность Mg в жидкой фазе определяли с помощью ЭДС с использованием сплавов девяти различных составов при трех температурах, 700, 750 и 800°C. На сегодняшний день учеными определены удельные теплоемкости и энтальпии фазы превращения сплавов Al-Si и Al-Mg-Si изотермическим способом, калориметрические измерения. Тройная система была пересчитана по формуле использование значений фазовой стабильности для чистых элементов. Варианты диаграмм состояния сплавов системы Al-Mg-Si представлены на рисунках 1.9, 1.10, 1.11 соответственно [90,91,92,93].

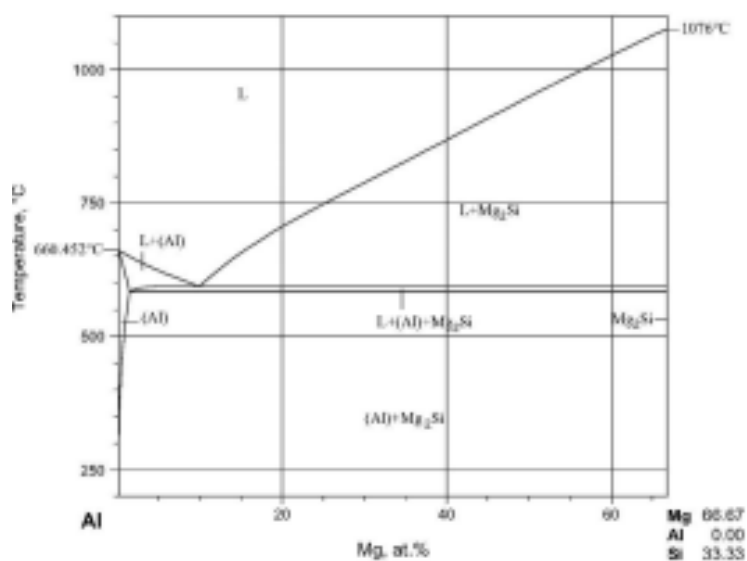


Рисунок 1.9 - Диаграмма состояния двойной системы Al-Mg₂Si

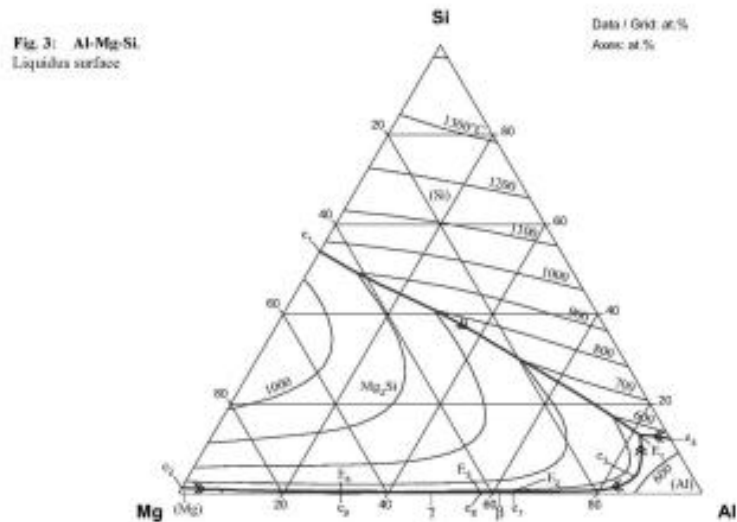


Рисунок 1.10 Диаграмма состояния тройной системы Al-Mg-Si

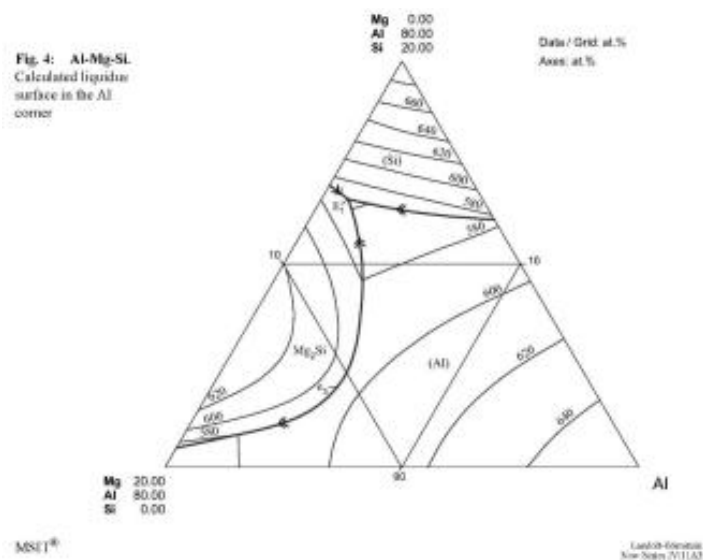


Рисунок 1.11 - Диаграмма состояния тройной системы Al-Mg-Si

1.7 Выводы по главе 1

В первой главе подробно изучены и проанализированы ключевые технологические направления и известные технические решения, направленные на получение алюминиевых сплавов и лигатур из металлизированных алюминиевых отходов.

Проанализированы способы экологически безвредного рафинирования алюминиевых и магниевых сплавов от газовых и неметаллических включений.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ

2.1 Методика проведения термодинамического моделирования пирометаллургических процессов

Вероятность протекания химических реакций, расчет термодинамических показателей и фазовых превращений в системе расплава $\text{MnCO}_3\text{-Al}$, $\text{MnCO}_3\text{-Mg}$, $\text{MnCO}_3\text{-Mg-Si}$ проводился с помощью программы HSC Chemistry («Outotec», Финляндия) при заданном диапазоне температур и давлений. Для всех возможных вариантов взаимодействия ключевых компонентов расплава с помощью данного программного обеспечения рассчитывались энтропия, энтальпия, изобарно-изотермический потенциал и константы равновесия реакций для гетерогенных высокотемпературных многокомпонентных систем.

2.2 Методика исследования зависимости параметров переплава, рафинирования и синтеза сплавов.

Для проверки физико-химических расчетов, а также для проведения экспериментов применялась собранная лабораторная установка (рисунок 2.1).

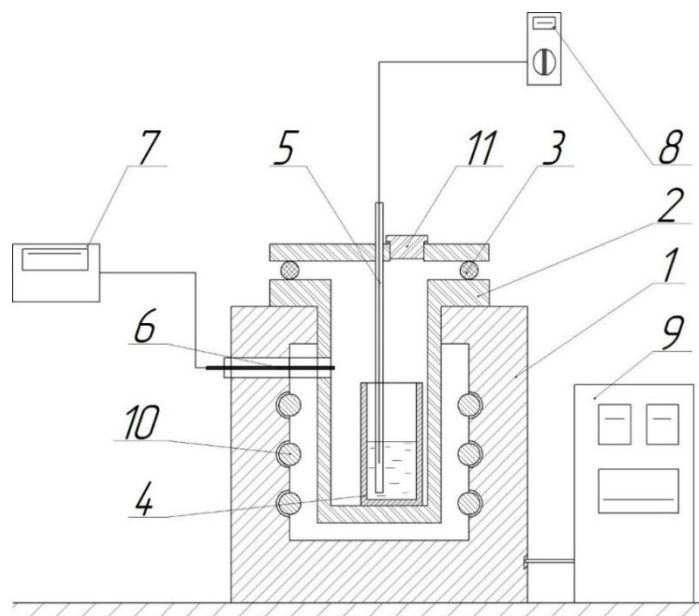


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки: 1 – шахтная электропечь с силиковыми нагревателями; 2 – герметичный реактор; 3 – уплотнение реактора; 4 – тигель для расплавленного металла; 5 – внутренняя хромель-алюмелевая термопара; 6 – термопара печи; 7 – преобразователь; 8 – измеритель; ПИД-регулятор; 9 – пульт управления печи; 10 – силиконовые нагреватели; 11 – технологическое операционное отверстие.

Определена методика исследования механических и технологических свойств сплавов, методика исследования рафинирования и модифицирования сплавов системы Al-Mg-Si. Методика моделирования эксперимента, методика определения выделяющихся в процессе обработки расплава в печную атмосферу веществ, методика определения кинетики процесса, методика микроструктурных характеристик сплавов.

Выявление всех равновесных параметров, термодинамических свойств, химического и фазового состава, осуществлялся путем минимизации изобарно-изотермического потенциала и максимизации энтропии системы при учете всех потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ.

В ходе исследования взаимных факторов переплава, рафинирования и синтеза, зависимостей переплава алюминий и магниевой шихты лома, литейных шлаков, применяемых выбранных реагентов, выявлено, что для максимальной эффективности технологии необходимо загружать компоненты расплава в следующей последовательности:

- 1) шихта алюминиевого лома (для расплавления первоначальной шихты-субстанции для формирования условий протекания процесса синтеза)
- 2) покровный флюс (разработанный оксидный флюс $B_2O_3-K_2O-SiO_2$ для предотвращения угара компонентов первоначальной шихты)
- 3) шихта литейного алюминиевого шлака (для эффективного нагрева и частичного растворения оксидных плен в расплаве для обеспечения наиболее эффективного дальнейшего рафинирования расплава)
- 4) оксидная смесь для рафинирования и разделения оксидной и металлической фаз расплава (оксидная смесь $B_2O_3-K_2O-SiO_2$ замешивается в расплав для разделения шлаковых оксидной составляющей и металлической фазы за счет локального перегрева, загружается до введения магния в расплав во избежание восстановления кремния магнием и формирования магниевых трудно выводимых окислов, таким образом оптимизируется себестоимость, так магниевый лом дороже алюминиевого).
- 5) Съём сыпучего шлака с поверхности расплава

6) Покровный флюс (после съема шлака могут остаться незакрытые участки на поверхности расплава)

7) Добавление магниевого лома (добавление лома магниевой шихты под зеркало расплава до необходимого содержания – определено содержание в 30 % как наиболее благоприятное для предотвращения окисления расплава и сохранения соотношения к восстановленному кремнию из оксидного флюса и лома)

8) Добавление рафинирующего дегазирующего и модифицирующего флюса (добавление карбоната марганца $MnCO_3$ для очистки от неметаллических, оксидных, газовых включений посредством формирования газовой фазы CO. А также для модифицирования структуры расплава перед разливкой).

9) Съем вторичного шлака (шлак снимается не полностью, необходима оставить малый слой для предотвращения излишнего угара)

10) Разливка расплава

11) Сбор оставшегося шлака

В ходе экспериментов проведены плавки из шихты алюминиевого, магниевого лома, силуминового литейного шлака в виде Полученные отливки из сплава были проанализированы химическими и металлографическими методами.

Для качественного определения количества измельченных банок использовали весы со шкалой от 5 г до 1000 г, и погрешностью в 0,1 г. Шихту загружали в графитовый тигель и помещали в камеру собранной лабораторной плавильной установки. Плавки проводили при температуре 700-920°C и. Сплав отливался в круглую форму, и после охлаждения взвешивался для расчета выхода годного металла по следующей формуле (2.1):

$$ВГ = \frac{M(\text{отливки})}{M(\text{навески})} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

При переработке лома алюминия с целью достижения более высокого уровня выхода годного металла, более подходящим способом подготовки

загрузки является прессование лома в «брикеты» [6]. Наряду с прессованием, для повышения выхода годного используется способ загрузки лома в уже расплавленный металл – «болото» [7].

2.3 Методика математического моделирования экспериментов

Для математического моделирования экспериментов использовался метод Г. Тагучи. Есть несколько влияющих на процесс факторов, такие как тип флюса, объем флюса, время активации, защитный газ, время выдержки и температура выдержки во время плавления, температура заливки, и т.д., и для каждого фактора, есть доля альтернативных рангов. Чтобы найти оптимальный процесс, нужно произвести опыты с многими комбинациями влияющих факторов и рангов. Метод Тагучи использует специальную модель ортогональных векторов чтобы анализировать все спланированные факторы с минимумом экспериментов, что относительно снижает стоимость экспериментов. Ортогональность означает, что факторы могут быть оценены друг независимо от друга; эффект одного фактора не создает помех для оценки влияния другого фактора [46].

Метод моделирования эксперимента Г. Тагучи использовался для оптимизации процесса переработки металлизированных алюминиевых и магниевых отходов с использованием необходимых флюсов. Так как предварительные результаты показывают, что степень восстановления была, прежде всего, определена несколькими ключевыми параметрами процесса, такими как тип флюса, отношение заусенцев к флюсу, время выдержки и температура выдержки во время плавления, существующая модель эксперимента приняла в расчет степень влияния каждого отдельного параметра процесса. Такое рассмотрение привело к выбору данных четырех влияющих факторов с тремя различными рангами. Результаты анализа факторных зависимостей были использованы, чтобы получить оптимальные ранговые комбинации. Влияние каждого фактора было определено дисперсионным анализом. Металлизированные отходы перерабатывались с рафинирующим

флюсом. Степень восстановления перерабатываемого металла определялась на основании весовых показателей. Анализ механических свойств и микроструктуры восстанавливаемого алюминиевого сплава гарантируют качество переработанного алюминия, магния, кремния.

2.4 Методика определения выделяющихся в процессе обработки расплава в печную атмосферу веществ

Моделирование эксперимента используется для оптимизации проведения опытов и минимизации их количества. За основу модели планирования экспериментов была взята ортогональная модель, разработанная Гэнъити Тагучи, или «метод Тагучи» [98].

Хроматографический и масс-спектрометрический анализ газов, выделяющийся в атмосферу в процессе переплава проводили по следующей методике. Для проведения анализа состава выделяющихся газов в виде химических соединений из алюминиевого расплава собирали отходящие газы с помощью капиллярной трубки, которую помещали в печь при заданной температуре.

Первый забор выделившихся компонентов проводили в течение 20 минут при закачке и вытяжке литра гелия через трубку. Выделившиеся вещества собирали в сорбционной трубке заполненной комбинированным угольным фильтром 300 из трех сорбентов, размещенных последовательно (угольный фильтр и сито SII). Полученные сорбционные трубки обрабатывали методом термической десорбции в агрегате Tekmar 6000. Определение фазового составов образцов на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ShimadzuXRD-6000, с использованием поисковой системы рентгенофазовой идентификации материалов. Отходящие газы анализировали с помощью масс-спектрометра Pfeiffer Vacuum Termosta r-GSD301T3 при интерпретации измеренных масс спектров.

2.5 Методика анализа структурных и фазовых характеристик сплавов

Для определения химического состава после плавки и литья алюминия в формы, отбирались требуемые для спектрометрического анализа аншлифы. Определение элементного и фазового составов образцов расплава проводили на дифрактометре ДИФРЕЙ-402 (г. Санкт-Петербург).

Темплеты, полученные путем разрезки отливок из исследуемой партии, отправлялись на полировку с последующим травлением раствором 10% фосфорной кислоты в течение 6 минут. Исследование микроструктуры осуществлялось методом рентгеновского микроанализа на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV (JEOL, Япония) с аналитической приставкой INCA (Великобритания).

2.6 Выводы по главе 2

На данном этапе составлена конкретная методика проведения экспериментов и выявления необходимых параметров переплава, рафинирования и синтеза сплавов. При разработке технологии переработки металлизированных алюминиевых отходов необходимо было руководствоваться задачами настоящей работы и подобрать методики для их осуществления. Для выявления окончательных необходимых реагентов для переплава использовалась методика термодинамического моделирования реакций взаимодействия используемых реагентов с расплавами системы Al-Mg посредством программного пакета «HSC Chemistry» фирмы «Outotec», позволяющего комплексно проанализировать вероятности протекания реакций исходя из технологических условий плавки сырья, конструктивных особенностей печных агрегатов, временных ресурсов. На основании исследований по первому этапу в качестве окончательного варианта использования реагентов был выбран карбонат марганца $MnCO_3$ и оксидная смесь $B_2O_3-K_2O-SiO_2$.

ГЛАВА 3 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР Al-Mg-Si ИЗ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ОТХОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБОНАТА МАРГАНЦА И ОСКИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

3.1 Термодинамика флюсового рафинирования.

После сближения включений с поверхностью флюса на расстояние 10-100 нм возможен переход включения во флюс под действием сил притяжения фаз. Термодинамика представляет собой совокупность явлений:

- 1 – адгезия включений к границе раздела металл – флюс;
- 2 – переход включения через границу раздела металл-флюс;
- 3 – отрыв включений от межфазной границы с переходом в объем флюса.

По уравнению (формула 3.1) можно оценить лишь энергию, затрачиваемую на отрыв включений от поверхности металла при переходе их во флюс. Данная энергия численно равна работе адгезии включения к поверхности металла в среде флюса. Она определяется уравнением Дюпре как разность свободной энергии:

$$\Delta G = G - G_0 = W^{\text{TM}} = g - \sigma \quad (3.1)$$

Уравнение, следовательно, характеризует термодинамику только третьей стадии процесса. Для первой стадии изменение свободной энергии системы при переходе включений из состояния 1 в состояние 2 равно работе адгезии, но с обратным знаком, поскольку переход включений на межфазную поверхность сопровождается уменьшением свободной энергии системы [58].

Кинетика флюсового рафинирования. На стадии выхода включений на межфазную поверхность кинетическая стабилизация проявляется в формировании устойчивой пленки металла, препятствующей сближению и взаимодействию разделяемых ею фаз. В металлургических системах устойчивые пленки металла, время жизни которых даже в деформированном

состоянии колеблется от 0,2 до 3 мин, практически предотвращают агрегацию включений срафинирующей средой и доставляемые флюсом включения вновь беспрепятственно уносятся от границы раздела в объем металла (рисунок 3.1, 3.2).

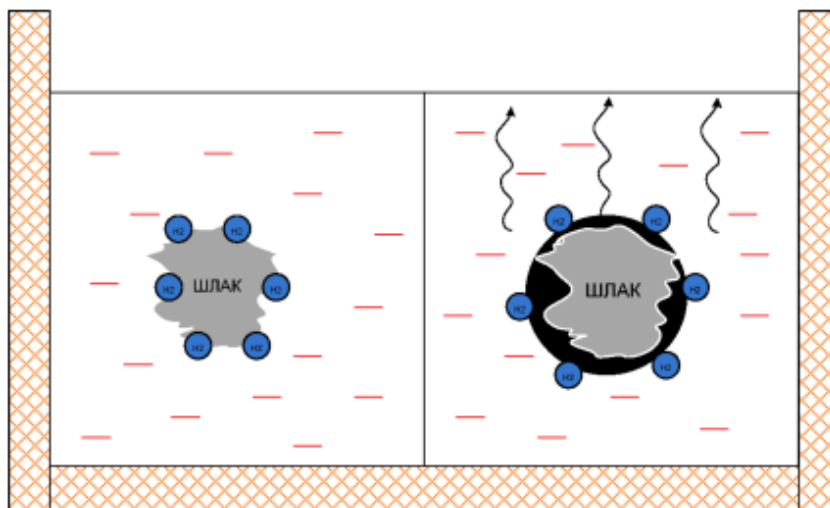
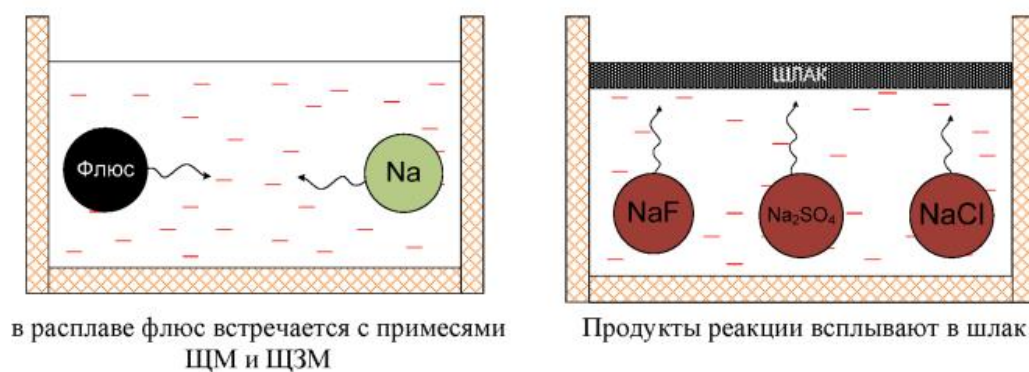


Рисунок 3.1 - Схема очистки алюминия от неметаллических и газовых включений флюсом



в расплаве флюс встречается с примесями ЩМ и ЩЗМ

Продукты реакции всплывают в шлак

Рисунок 3.2 - Очистка алюминия от примесей ЩМ и ЩЗМ флюсом

На практике для определения потерь алюминия во время окисления в шлаке после съема можно пользоваться следующей формулой (3.2):

$$Mn = \frac{na \cdot ma}{nk \cdot mk} \cdot W \quad (3.2)$$

1. Пленка устойчива при любых малых ее толщинах (расклинивающее действие $P > 0$).

2. Пленка устойчива до толщин, соответствующих S_d . Для уменьшения толщины пленки от S до S_d нужно затратить работу против сил расклинивающего давления и преодолеть энергетический барьер $E_2 = \sigma_d - \sigma_n$, за которым происходит самопроизвольное утонение и разрушение пленки.

3. Пленка неустойчива и самопроизвольно разрушается ($P < 0$).

Первый случай характерен для включений, хорошо смачиваемых металлом и для которых $AG > 0$. Третий случай — типичный для включений, которые не смачиваются металлом; $AG > 0$ и отсутствуют условия, стабилизирующие металлическую пленку. Оба варианта экспериментально наблюдали Ю.И. Уточкин, Ю.А. Минаев и В.А. Григорян: на смачиваемых включениях ZrC и TiC они обнаружили сопротивление пленки при толщинах 80-200 мкм, а в условиях несмачиваемого включения Al_2O_3 , — самопроизвольный прорыв пленки толщиной 2-10 мкм [58].

Вариант с энергетическим барьером рассмотренный А.В. Курдюмовым с сотрудниками, возможен при фильтрации алюминиевых сплавов через оксидные фильтры, когда взаимодействием слоев на границе металла с включением и фильтром создается положительное расклинивающее давление и переход включений на поверхность оксидного фильтра. При флюсовом рафинировании алюминиевых сплавов также возможны слияния межфазной границы, при которых формируются кинетически устойчивые пленки металла, препятствующие выходу включений на межфазную границу.

В этих условиях при некоторых значениях толщины прослойки металла энергия отталкивания наружных обкладок двойных электрических слоев превышает энергию притяжения, и для прорыва пленки металла необходимо совершить работу, равную высоте энергетического барьера E_2 .

Эффективная доставка включений и взаимодействие их с флюсом могут протекать самопроизвольно ($\Delta G, < 0$), лишь в том случае, если межфазная поверхность металл - флюс свободна от оксидных включений.

Вторая стадия процесса переноса не может быть лимитирующей в любом случае, так как переход включений через границу раздела металл - флюс

протекает очень быстро (за ~ 10 с) и зависит только от силы, действующей на включение, что выражено формулой (3.3), и некоторых гидродинамических параметров системы: вязкости флюса и металла, соотношения плотностей фаз и размера включений:

$$F = 2\pi r_B \sigma_B \cos \theta_{M-B}^{\text{фл}} \quad (3.3)$$

Лимитирующим звеном, сдерживающим протекание первой стадии процесса рафинирования в целом, является применительно к алюминиевым расплавам отвод оксидов с межфазной границы во флюс.

Состояние включений на межфазной поверхности термодинамически может быть очень устойчивым. Изменение свободной энергии системы при переводе включений с поверхности металла во флюс положительно и равно работе адгезии металла и включения в среде флюса. Несмотря на самопроизвольный в целом характер переноса ($\Delta G < 0$), включения для переноса во флюс должны преодолеть энергетический барьер.

Известную роль в процессе разрушения оксидной пленки играет химическое взаимодействие между металлом и компонентами флюса. Многие фториды достаточно активно реагируют с алюминием. Уменьшение смачиваемости пленки оксида алюминия и разрушение ее под влиянием фторидов и хлоридов используют на практике и в других методах рафинирования алюминиевых сплавов. На этом основан механизм действия добавок хлора, гексахлорэтана, порошка флюса и паров фторидов в инертный газ при продувке расплава.

Высокие рафинирующие свойства флюса достигаются при минимальной величине адгезии включений к металлу в среде флюса. Уменьшение адгезии должно происходить в большей мере за счет увеличения краевого угла смачивания включений металлом.

3.2 Термодинамическое моделирование реакции рафинирования и модифицирования расплава системы Al-Mg-Si карбонатом марганца

Для практического использования как в качестве модификаторов, так и в качестве рафинирующих реагентов представляют эффективность карбонаты. В частности для расплавов системы Al-Mg-Si перспективны карбонаты марганца, кальция, магния в виду своей приемлемой стоимости, доступности. При взаимодействии карбоната кальция и магния с расплавом системы алюминий-магний-кремний, кроме оксидов алюминия продуцируются так же оксиды данных металлов. При использовании карбонатов марганца, марганец восстанавливается алюминием, магнием и в свою очередь выполняет полезные для данной системы расплава функции.

В недавно проведенных исследованиях Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов [47] сплавов системы Al-Mg-Si выявлено, что структура гомогенизированных слитков характеризуется наличием в алюминиевом твердом растворе неравновесной фазы типа AlFeMn. Марганец в расплаве компенсирует вредное воздействие железа, изменяя морфологию железистой фазы с игольчатой на скелетообразную, не снижающую пластичности сплава[47]. Формируемые частицы можно идентифицировать как фазу $Al_8(Mn, Fe)_5$, в которой марганец и атомы железа легко заменяют друг друга без каких-либо изменений в кристаллической структуре из-за их сродства и сходства с точки зрения атомных радиусов. Данный факт особенно важен в процессах выплавки сплавов и лигатур, при которых в качестве шихты используется лом и алюминиевые шлаки, содержащие железо. Так же в исследовании было отмечено, что введение переходных металлов (Mn, Cr, V) приводит к эффективному упрочнению за счет выделения дисперсных частиц при распаде твердого раствора, а также препятствует процессу рекристаллизации расплавов системы Al-Mg-Si. Растворимость железа в магнии при введении марганца уменьшается вследствие образования с железом нерастворимых в расплаве соединений, которые в процессе отстаивания расплава осаждаются на дно печи [48].

С использованием программного комплекса HSC Chemistry был проанализирован реагент карбонат марганца для рафинирования расплавленного металла от растворенного водорода и других газов. Так же учитывался фактор экологичности применения в сравнении с применением распространенного гексахлорэтана и влияние на синтез лигатур системы Al-Mg-Si.

Для анализируемых реакций рассчитывался изобарно-изотермический потенциал ΔG в зависимости от различных значений давлений и температур по формуле (3.4):

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln P_{CO} = \\ &= \Delta H^0 - T \Delta S^0 + \Delta C_p^0 \Delta T + T \Delta C_p^0 \ln \left(\frac{T}{298} \right) + RT \ln P, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где данные термодинамических показателей: ΔH^0 – изменение энтальпии, ΔS^0 – изменение энтропии, ΔC_p^0 – изменение теплоёмкости; P_{CO} – парциальное давление газа, генерирующегося в процессе разложения; T – температура расплава в градусах Кельвина; P – давление в расплаве в зависимости от высоты под поверхностью расплава; R – универсальная газовая постоянная.

Расчет производился при условии незамкнутой системы, при погружении рафинирующего состава на глубину до 1,2 метра от поверхности расплавленного металла, что составляет диапазон давлений в 101,33 кПа - 129,04 кПа и в температурном диапазоне 953-1173К, что соответствует реальным условиям флюсовой обработки в производстве. Исследование термодинамических состояний и степеней свобод рассматриваемых реакций показало возможность диссоциации карбонатов марганца металлотермическим восстановлением металла из оксидов компонентами сплава. Выявилась перспектива использования карбоната марганца для рафинирования и модифицирования расплава Al-Mg-Si. Термодинамический анализ результирующей реакции $MnCO_3 + Al \rightarrow Mn + Al_2O_3 + CO_{(г)}$ в системе Al-Mg-Si показал возможность генерации газовой фазы CO 4 класса опасности и рафинированию расплава от газовых включений в каждой точке глубины

расплава. Реакция является экзотермической, значение энергии Гиббса ΔG становится более отрицательным по мере возрастания температуры и составляет от -1388,71 кДж/моль до -1463,35 кДж/моль на всем промежутке исследуемых температур при давлении 129,04 кПа, при этом разложение оксида MnO с выделением марганца в расплав способствует модифицированию сплавов системы Al-Mg-Si и компенсирует неблагоприятное влияние железа в расплаве по механизму, описанному выше. Численные результаты представлены в таблице 3.1 и рисунке 3.3.

Таблица 3.1 – значения термодинамических параметров реакции $3\text{MnCO}_3 + 2\text{Al} = 3\text{MnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}(\text{g})$ в исследуемых условиях

$3\text{MnCO}_3 + 4\text{Al} = 3\text{Mn} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}(\text{g})$					
T, К	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG , кДж	K	Log(K)
953	-1065,66	338,99	-1388,71	1,33E+76	76,122
973	-1066,66	337,95	-1395,48	8,34E+74	74,921
993	-1060,99	343,73	-1402,32	5,92E+73	73,772
1013	-1062,02	342,70	-1409,18	4,67E+72	72,669
1033	-1063,08	341,67	-1416,02	4,06E+71	71,609
1053	-1064,16	340,63	-1422,85	3,86E+70	70,587
1073	-1065,27	339,59	-1429,65	4,00E+69	69,602
1093	-1066,40	338,55	-1436,43	4,50E+68	68,653
1113	-1067,56	337,50	-1443,19	5,45E+67	67,737
1133	-1068,74	336,44	-1449,93	7,11E+66	66,852
1153	-1069,95	335,39	-1456,65	9,92E+65	65,996
1173	-1071,19	334,32	-1463,35	1,48E+65	65,169

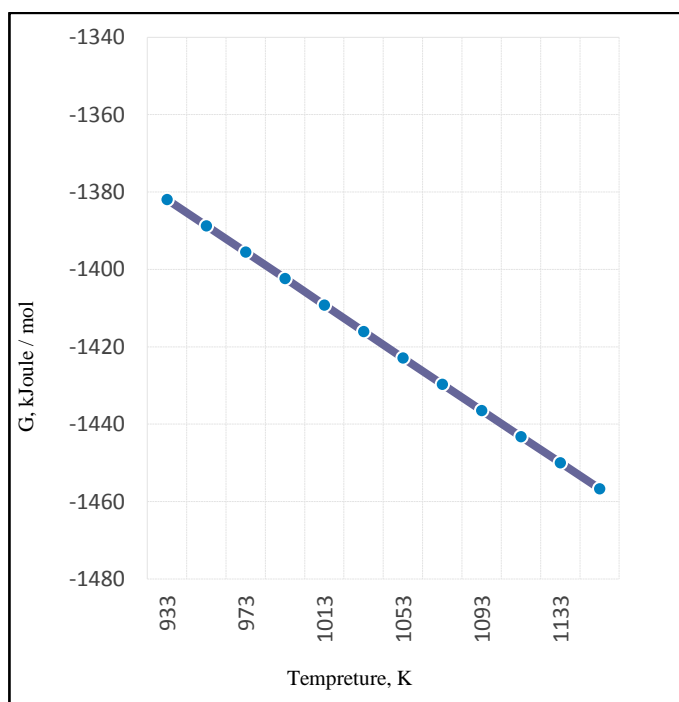
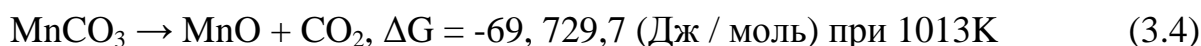


Рисунок 3.3 - Значение энергии Гиббса реакции разложения карбоната марганца в зависимости от температуры при давлении на 1,2 метра глубины расплава

На воздухе MnCO_3 разлагается с выделением диоксида углерода при температуре 473К, что может быть выражено реакцией (формула 3.4):



Однако, если MnCO_3 добавляют в расплав магния при 740°C , вместо MnO образуется MgO по следующей реакции $\text{Mg} + \text{MnCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{Mn} + \text{CO}$, ($\Delta G = -549,262$ Дж/моль при 1013К). Взаимодействие карбоната марганца с свободным кремнием по реакции $\text{MnCO}_3 + \text{Si} = \text{Mn} + \text{SiO}_2 + \text{CO}$, ($\Delta G = -549,262$ Дж / моль при 1013К) но кремний из образовавшегося оксида кремния почти сразу восстанавливается алюминием или магнием.

В системе Al-Mg-Si первично образующийся газ CO окисляется до CO_2 только на поверхности расплава, так как отрицательная динамика значения энергии Гиббса ΔG такого образования заканчивается на границе температуры около 700°C . Фаза Al_4C_3 может образовываться по реакции углекислого газа и атомов алюминия, а через взаимодействие с магнием может выделяться углерод. Однако у ряда исследователей, которые занимались изучением продувки сплавов системы Al-Mg газом CO_2 [6] этого не наблюдалось в микроструктуре образцов, так как фактический процесс не является замкнутой

системой, а углекислый газ при подъеме к поверхности расплава недостаточное время контактирует с магнием и алюминием.

Применение карбоната марганца в качестве рафинирующего модифицирующего реагента может обеспечить очистку алюминиевого расплава от водорода и других неблагоприятных газовых включений с продуцированием отходов 4 класса опасности. Образование эффективных гетерогенных нуклеиновых частиц, такие как MgO , Al_4C_3 и Al_8Mn_5 модифицируют расплав. На основании термодинамических вероятностей протекания реакции разложения карбоната марганца в рассматриваемой системе расплава можно сделать вывод, что реагент благоприятно влияет на синтез лигатур и сплавов системы алюминий-магний-кремний из металлизированных алюминиевых отходов [99,104-106].

3.3 Выбор состава и технологический режим применения флюса системы $B_2O_3-K_2O-SiO_2$ для разделения шлаковых включений Al_2O_3 и металла в системе расплава $Al-Mg-Si$.

Мелкодисперсный оксид кремния в исследуемом диапазоне температур и технологических параметров взаимодействует с алюминиевым расплавом по следующей реакции: $SiO_2 + Al = Si + Al_2O_3$, отображение изменения энергии Гиббса за счет температуры представлено на рисунке 3.4 [24].

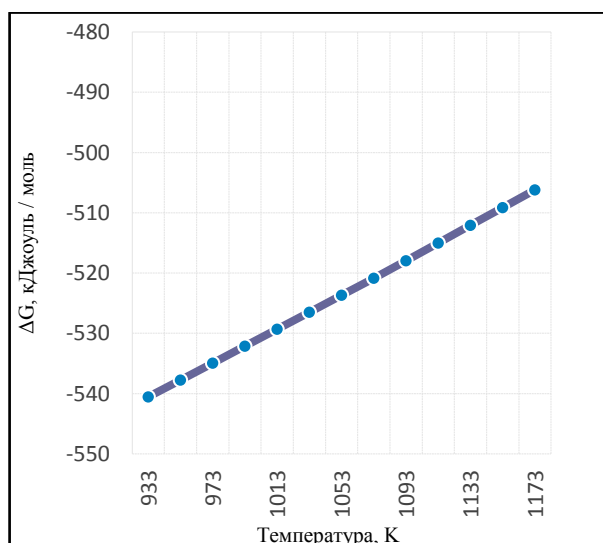


Рисунок 3.4 - Изменение энергии Гиббса реакции восстановления кремния алюминием.

Эффективное разделение оксидной и металлической составляющей с получением сухого вторичного шлака достигается локальным перегревом шлака, в результате чего фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая обычно активна к водороду и составляет оксидные пленки, переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, фазу, неактивную по отношению к водороду, что обеспечивает образование сыпучего шлака. Данное явление проявляется и при применении карбоната марганца в качестве рафинирующего реагента, при котором температура сплава увеличивается.

Известно, что в промышленных универсальных реагентах на основе хлоридов и фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов при температурах 720-820°C растворяется до 0,3-0,5% Al_2O_3 и других аналогичных по свойствам включений, в смеси оксидов бора и кремния – порядка 6% при 700°C, боратно-щелочные композиции флюсов растворяют до 20-30% Al_2O_3 , в смеси оксидов бора, натрия, калия растворяется до 24% Al_2O_3 при 700°C [85]. По этим причинам в качестве смачивающих неблагоприятные включения флюсов для исследований были выбраны именно оксиды бора и калия в смеси с оксидом кремния. Оксид бора и калия образуют легкоплавкую эвтектику, которая в смеси с оксидом кремния позволяет качественно разделить шлаковую и металлическую фазу, при всплытии на поверхность расплава обеспечивает подвижность шлака. При этом часть металлического кремния переходит в расплав, что в рамках синтеза лигатур системы Al-Mg-Si технологически приемлемо (рисунок 3.5).

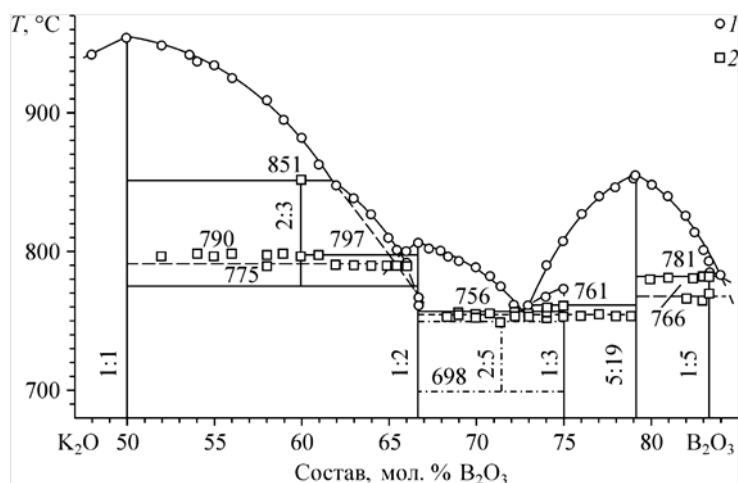


Рисунок 2.5 - Диаграмма состояния системы Система $\text{K}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ [72]

Незначительный переход калия и бора в расплав не влияет на качество и технологические свойства получаемых лигатур. Калий практически не усваивается алюминием, а бор является стандартным модификатором металлической структуры. Их совместное присутствие в расплаве, как и присутствие марганца не повлияет на дальнейшее лигирование марочных сплавов (по ГОСТ 4784-97 и др.).

3.4 Выводы по главе 3

Физико-химически обосновано, что карбонат марганца $MnCO_3$ разлагается в алюминиево-магниевом расплаве с генерацией рафинирующей газовой фазы по реакции $MnCO_3 + Al \rightarrow Mn + Al_2O_3 + CO_{(г)}$, так же $MnCO_3$ эффективно взаимодействует с присутствующими в расплаве Mg и Si в сторону формирования рафинирующей газовой фазы CO. Показана возможность перехода марганца в расплав и модифицирования расплавов системы Al-Mg-Si карбонатом марганца.

Установлен фазовый состав образования комплексных соединений. Применение карбоната марганца $MnCO_3$ в качестве рафинирующего модифицирующего реагента обеспечивает очистку алюминий-магниевого расплава от водорода и других неблагоприятных газовых включений с продуцированием отходов 4 класса опасности. Образование эффективных гетерогенных нуклеиновых частиц, такие как MgO, Al_4C_3 и Al_8Mn_5 модифицируют расплав. На основании исследований по первому этапу составлена методика определения оптимального состава и технологический режим применения флюса системы $B_2O_3-K_2O-SiO_2$ для разделения шлаковых включений и металла. При этом большая часть металлического кремния восстанавливается алюминием из кварцита SiO_2 , что в рамках синтеза лигатур системы Al-Mg, в частности Al-Mg-Si технологически приемлемо. Переход калия и бора в расплав не влияет на качество и технологические свойства получаемых лигатур. Калий практически не усваивается алюминием, не влияет на технологические свойства, бор является стандартным модификатором

металлической структуры. Их совместное присутствие в расплаве, как и присутствие марганца положительно влияет на дальнейшее легирование и модифицирование марочных сплавов.

**ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР Al-Mg-Si ИЗ
МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ОТХОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБОНАТА
МАРГАНЦА И РАЗРАБОТАННЫХ ОСИДНЫХ ФЛЮСОВ**

**4.1 Технологические параметры применения смеси дисперсного
карбоната $MnCO_3$, обеспечивающие оптимальную скорость процесса
рафинирования от газовых включений и модифицирование сплавов
системы Al-Mg-Si.**

Для определения технологических параметров применения карбоната марганца была разработана матрица планирования, в параметры которой входили такие факторы как фракции компонентов рафинирующей смеси, количество флюса на массу плавки, время обработки расплава, температура выдержки, и для каждого фактора были отобраны пять соответствующих рангов.

На основе метода Г. Тагучи была разработана матрица планирования, в параметры которой входили такие факторы как фракции компонентов рафинирующей смеси, количество флюсов на массу плавки, время выдержки, температура выдержки, и для каждого фактора были отобраны пять соответствующих рангов, данные представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Разработка факторов и рангов (уровней) экспериментального исследования согласно методу Г. Тагучи

Уровень	Факторы			
	А	С	Д	Е
	Фракция компонента $MnCO_3$, мкм	Расход компонента $MnCO_3$, % от массы плавки	Время выдержки при обработке, мин	Температура операции, °С
1	140	0,2	0,5	700
2	90	0,4	1	720
3	70	0,6	2	740
4	40	0,8	3	780
5	20	1	5	820

Так же были выбраны показатели эффективности процесса переработки и качество переработанного сплава: плотность расплава, размер зерна, характер микроструктуры, количество неметаллических включений, соответствие химического состава исходному составу, выход годного продукта. Результаты анализа факторных зависимостей были использованы, чтобы получить оптимальные ранговые комбинации. Влияние каждого фактора было определено дисперсионным анализом. В таблице 4.2 представлена сводная матрица результатов экспериментов для выявления оптимальных параметров рафинирующей обработки расплава системы Al-Mg-Si карбонатом марганца.

Таблица 4.2 – Сводные результаты экспериментов и оптимальные технологические параметры

Эксперимент №	A	B	C	D
	Фракция компонента $MnCO_3$, мкм	Расход компонента $MnCO_3$, % от массы плавки	Температура операции, °C	Время протекания реакции при обработке, мин
1	(1) 140	(5) 1	(3) 740	(4) 3
2	(2) 90	(1) 0,2	(1) 700	(1) 0,5
3	(3) 70	(2) 0,4	(2) 720	(2) 1
4	(4) 40	(3) 0,6	(4) 780	(3) 2
5	(5) 20	(4) 0,8	(5) 820	(5) 5
6	(1) 140	(4) 0,8	(2) 720	(3) 2
7	(2) 90	(5) 1	(5) 820	(5) 5
8	(3) 70	(3) 0,6	(4) 780	(4) 3
9	(4) 40	(2) 0,4	(3) 740	(2) 1
10	(5) 20	(1) 0,2	(1) 700	(1) 0,5
11	(1) 140	(3) 0,6	(1) 700	(2) 1
12	(2) 90	(1) 0,2	(5) 820	(1) 0,5
13	(3) 70	(2) 0,4	(4) 780	(3) 2
14	(4) 40	(1) 0,2	(3) 740	(4) 3
15	(5) 20	(5) 1	(2) 720	(5) 5
16	(1) 140	(2) 0,4	(5) 820	(1) 0,5
17	(2) 90	(1) 0,2	(4) 780	(5) 5
18	(3) 70	(3) 0,6	(3) 740	(4) 3
19	(4) 40	(4) 0,8	(2) 720	(3) 2
20	(5) 20	(5) 1	(1) 700	(2) 1
21	(1) 140	(1) 0,2	(4) 780	(5) 5
22	(2) 90	(2) 0,4	(3) 740	(3) 2
23	(3) 70	(3) 0,6	(2) 720	(4) 3
24	(4) 40	(4) 0,8	(1) 700	(2) 1
25	(5) 20	(5) 1	(5) 820	(1) 0,5

После проведения серии экспериментов и получении наиболее благоприятных численных показателей эффективности процесса, были выявлены наиболее предпочтительные параметры, составляющие температуру обработки 720°C, фракцию компонента 70мкм, время рафинирующей обработки – 3 минуты.

Далее были произведены эксперименты с целью установления зависимости вводимого количества карбоната марганца от степени дегазации расплава в пересчете на плотность отливок. Результаты представлены на рисунке 4.1.

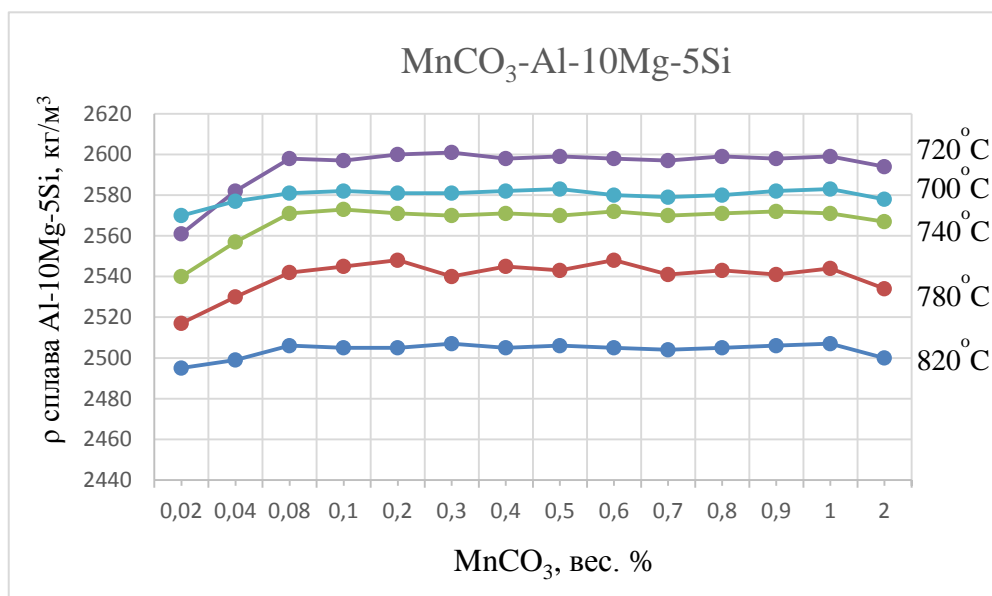


Рисунок 4.1- Зависимость плотности расплава от количества вводимого карбоната марганца

Из графика можно увидеть, что при температуре 720°C (993К) соответствует наилучшей степени дегазации сплава. Положительная динамика дегазации расплава идет до расхода компонента 2%. Далее плотность понижается, это связано с интенсивным бурлением расплава, повторному замешиванию газов в расплав.

Установлена зависимость модифицирования зерна сплава системы Al-10Mg-5Si. Характер изменения размера зерна сплава от количества вводимого карбоната представлен на рисунке 4.2. Микроструктурная структура представлена на рисунке 4.3.

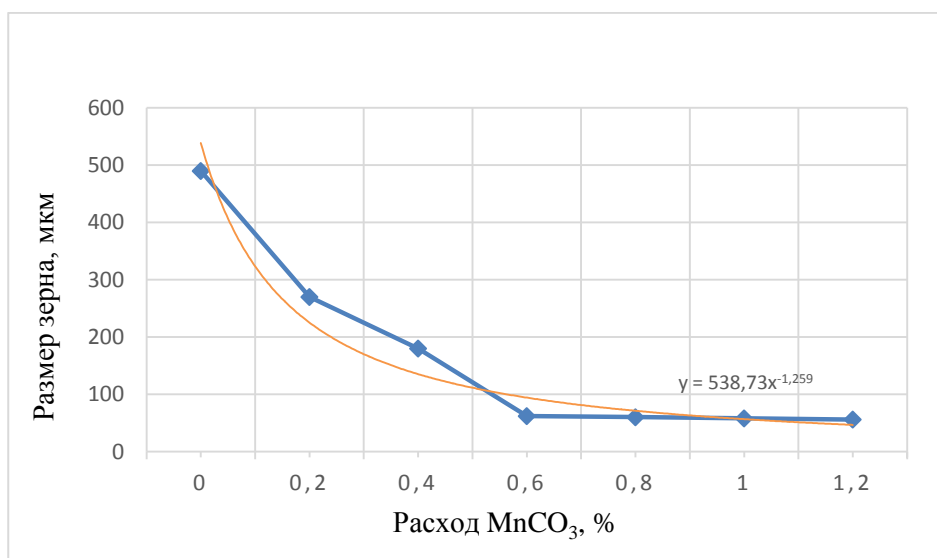


Рисунок 4.2 - Зависимость размера зерна сплава Al-10Mg в зависимости от количества расхода $MnCO_3$

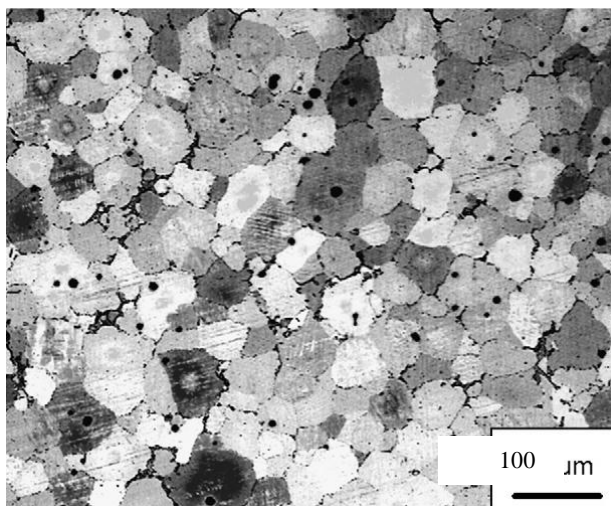


Рисунок 4.3 - Микроструктура сплава Al-10Mg-5Si с добавкой 0,6 мас.% $MnCO_3$.

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

При рафинирующей модифицирующей обработке расплава во время процесса барботажа, в атмосферу выделялся только углекислый не токсичный газ CO_2 4 класса опасности.

4.2 Исследование зависимости выхода годного металла в зависимости от состава применяемого оксидного флюса

После проведения серии экспериментов и получении наиболее благоприятных численных показателей эффективности процесса, оговоренных

в тигель из корунда и помещали в рабочее камерное пространство плавильной установки (рисунок 4.6)



Рисунок 4.5 – Взвешивание дробленых вторичных металлизированных отходов



Рисунок 4.6 – Плавильный лабораторный комплекс

Все плавки и технологические операции проводились при температуре 700-920°C. Изображение процесса представлены на рисунках 4.7, 4.8, 4.9.



Рисунок 4.7 – Взвешивание реагента



Рисунок 4.8 – Оснастка для операции рафинирования



Рисунок 4.9 – Отливка в чугунной изложнице

Для выявления максимально допустимого содержания металлизированных отходов при синтезе лигатуры в рамках ресурсосберегающей экологически ориентированной технологии необходимо было определить рекомендуемое содержание низкосортных шихтовых материалов в расплаве, содержащих значительное количество ценного компонента – металл, но имеющих в структуре диспергированные окислы в большом количестве, загрязняющие расплав. Ниже проведена серия экспериментов по получению лигатур с разным содержанием алюминиевых литейных шлаков в шихте. Результаты сформированы в таблицу 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты переплава литейного алюминиевого шлака

Способ переработки алюминиево-го шлака	Состав Al-Si шлака	Количество шлака в шихте	Выход годной лигатуры	Выход сыпучего шлака	Выделение токсичных газов и спеков	Наличие окисных включений
Пример 1	Al-51%, Si-11%, Al ₂ O ₃ -32%	30%	83,77%	15,97%	нет	нет
Пример 2	Al-51%, Si-11%, Al ₂ O ₃ -32%	20%	85,24%	14,50%	нет	нет
Пример 3	Al-51%, Si-11%, Al ₂ O ₃ -32%	25%	84,44%	15,31%	нет	нет
Пример 4	Al-51%, Si-11%, Al ₂ O ₃ -32%	40%	82,51%	17,24%	нет	да
Пример 5	Al-51%, Si-11%, Al ₂ O ₃ -32%	50%	81,60%	18,15%	нет	да

Пример 1. Для нагрева и плавления первоначальной шихты использовали печь с силитовыми нагревателями и алундовый тигель. Расплавляли шихту лома алюминий-кремниевого сплава АК12 в количестве 1 кг, рассыпали на поверхность расплава смесь 7% K_2O ; 3 % B_2O_3 ; 90% SiO_2 в количестве 1,5 кг/м². Далее загрузили в печь 300 грамм алюминиевого литейного шлака составом Al-51%, Si- 11%, Al_2O_3 - 32% (30% от массы первоначальной шихты лома алюминиевого сплава). Далее нагревали расплав до 780°C, затем замешали в расплав 7% K_2O ; 3% B_2O_3 ; 90% SiO_2 в количестве 10% от массы расплава. Выдержали расплав в течении 20 минут, затем сняли сыпучий шлак. Далее рассыпали на поверхность расплава смесь 7% K_2O ; 3 % B_2O_3 ; 90% SiO_2 в количестве 1,5 кг/м². Далее порционно ввели лом магниевого сплава МЛ5 до расчетного соотношения Si:Mg равного 1:1,8. Далее выровняли температуру расплава на уровне 720°C и ввели 0,65% вес. порошка карбоната марганца $MnCO_3$, после чего продолжался барботаж расплава порядка 3 минут, температура расплава незначительно повысилась. После завершения реакции сняли часть вторичного шлака. Далее приступили к разливке лигатуры в изложницы. После разливки в изложницы собрали остатки вторичного шлака. Получили 83,77% годной лигатуры, 15,97% вторичного сыпучего шлака. В структуре лигатур не наблюдалось пор, выраженных газообразных, оксидных, неметаллических включений. Продуцируемые твердые и газообразные отходы являются экологически безопасными.

Пример 2. Перерабатывали металлизированные отходы в условиях примера 1, при этом загружали силуминовый литейный шлак в количестве 20% от массы шихты первоначальной загрузки алюминиевого лома. Получили 85,24 % годной лигатуры, 14,5 % вторичного сыпучего шлака. В структуре лигатур не наблюдалось пор, выраженных газообразных, оксидных, неметаллических включений.

Пример 3. Перерабатывали металлизированные отходы в условиях примера 1, при этом загружали силуминовый литейный шлак в количестве 25% от массы шихты первоначальной загрузки алюминиевого лома. Получили

84,44% годной лигатуры, 15,31 % вторичного сыпучего шлака. В структуре лигатур не наблюдалось пор, выраженных газообразных, оксидных, неметаллических включений.

Пример 4. Перерабатывали металлизированные отходы в условиях примера 1, при этом загружали силуминовый литейный шлак в количестве 40% от массы первоначальной шихты алюминиевого лома. Получили 82,51 % годной лигатуры 17,24 % вторичного сыпучего шлака. В структуре лигатур наблюдались незначительные поры и оксидные включения, общая структура была плотной.

Пример 5. Перерабатывали металлизированные отходы в условиях примера 1, при этом загружали силуминовый литейный шлак в количестве 50% от массы первоначальной шихты алюминиевого лома. Получили 81,6 % годной лигатуры 18,15 % вторичного сыпучего шлака. В структуре лигатур наблюдались незначительные поры и неметаллические включения, общая структура была плотной.

В ходе экспериментов и анализа микроструктуры расплава выявлено, что оптимальное количество перерабатываемых литейных шлаков составляет 30% от первоначальной шихты. Что при продуцировании литейных отходов в количестве 8-12% от массы расплава обеспечивает положительную динамику переработки металлизированных отходов на предприятиях. Установлено, что для обеспечения мелкозернистой структуры необходима добавка карбоната марганца в количестве 0,6 % для максимального эффекта рафинирования и измельчения зерна расплава.

Далее была проведена серия плавов по вычислению наиболее эффективного по составу флюса, результаты которых представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Зависимость выхода годного металла от способа переработки алюминиевого шлака

№	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 ₃ AlF ₆ при 780°C	Al-55%, Si-8%, Al ₂ O ₃ - 30%	30%	79,4%	да
2	7% K ₂ O, 3% B ₂ O ₃ , 90% SiO ₂ при 780°C	Al-55%, Si-8%, Al ₂ O ₃ - 30%	30%	87%	нет
3	3% K ₂ O, 1% B ₂ O ₃ , 96% SiO ₂ при 780°C	Al-55%, Si-8%, Al ₂ O ₃ - 30%	30%	83,1%	нет
4	12% K ₂ O, 6% B ₂ O ₃ , 82% SiO ₂ при 780°C	Al-55%, Si-8%, Al ₂ O ₃ - 30%	30%	87,5%	нет
5	17% K ₂ O, 8% B ₂ O ₃ , 75% SiO ₂ при 780°C	Al-55%, Si-8%, Al ₂ O ₃ - 30%	30%	87,9%	нет

Таким образом, оптимальным составом флюса является состав под номером 2, так как дальнейшее уменьшение оксида кремния в составе не значительно способствует увеличению выхода годного металла. Оксиды бора и кремния обычно восстанавливаются алюминием, но кинетика перехода металлов в расплав незначительна, однако все же стоит сохранять тенденцию к нейтрализации флюсовых реагентов на общую композицию сплава. За исключением благоприятных реагентов, таких как оксид кремния при синтезе лигатур Al-Mg-Si.

4.3 Техническое решение по переработке металлизированных алюминиевых отходов для получения лигатур системы Al-Mg-Si.

Разработанная технология переработки вторичного металлизированного сырья с последующим получением лигатур и сплавов системы алюминий-магний с добавками кремния и марганца с применением специально разработанных флюсовых систем и методов рафинирования позволяет получать высокие показатели выхода годного продукта, снизить общее количество выбросов, формировать экологически чистые шлаки, экономически выгодные для перепродажи или переработки, что увеличивает общую экономическую эффективность процесса рециклинга металлизированных алюминиевых и

магниевого отходов. Так же процесс характеризуется тем, что в шихте используется литейные алюминиевые отходы, сплавление компонентов, рафинирование, модифицирование и создание легирующего мастер-сплава выполняется в одном металлургическом агрегате, что благодаря разработанному способу позволяет производить продукт с высокой добавленной стоимостью. На рисунке 4.10 представлена проектная схема переработки металлизированных алюминиевых отходов с получением лигатур Al-Mg-Si.

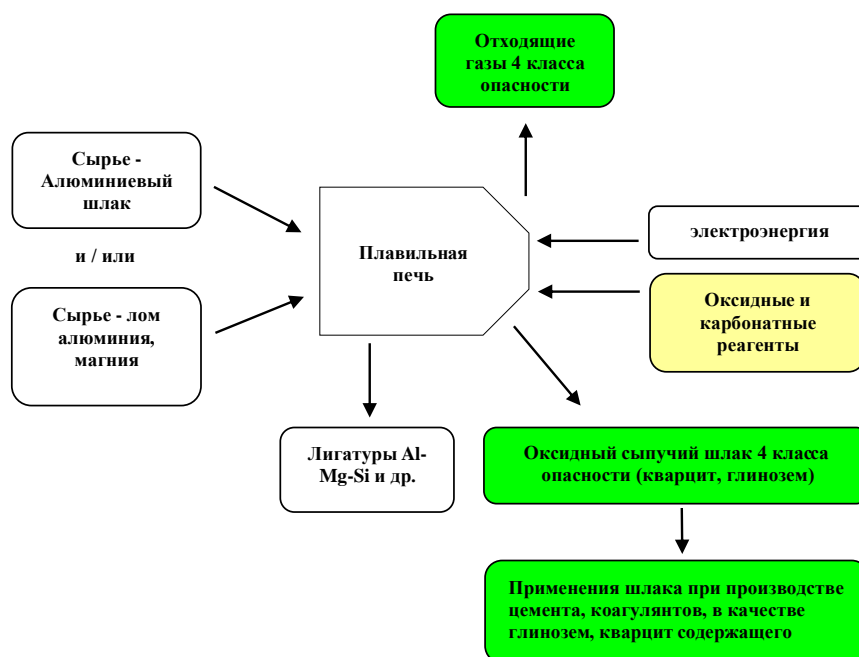


Рисунок 3.10 - Проектная схема переработки металлизированных алюминиевых отходов с получением лигатур Al-Mg-Si

Целью проведенного исследования являлась разработка экологически ориентированных и эффективных научно-технических решений для получения лигатур системы Al-Mg из металлизированных алюминиевых отходов с использованием реагентов, предотвращающих продуцирование вредных газообразных выбросов и твердотельных токсичных шлаков, не препятствующих дальнейшему применению лигатуры для легирования и модифицирования марочных сплавов системы Al-Mg, Al-Mg-Si.

В процессе работы проводились теоретические и экспериментальные исследования по подбору параметров экологически чистой технологии и

эффективной переработки металлизированных алюминиевых и магниевых отходов для синтеза лигатур системы Al-Mg с плотной мелкозернистой структурой.

В результате проведенных исследований были обоснованы параметры проведения рафинирующей обработки, определен окончательный состав рафинирующих реагентов, экспериментально подтверждены и оценены показатели возможности процесса переплава отходов, очистки расплава от неблагоприятных газовых, неметаллических, оксидных включений, выявлены оптимальные технологические параметры для обеспечения плотной мелкозернистой структуры лигатуры, ее элементного состава, оптимизирован состав шихты.

Итоговое техническое решение в результате проведенных исследований представляет собой способ получения лигатур системы алюминий-магний-кремний. Способ заключается в следующей последовательности металлургических операций.

Шихта лома алюминиевого сплава (рекомендуется лом силуминов в качестве первоначальной шихты) расплавляется и разогревается до температуры 720 °С, при этом после расплавления на поверхность расплава рассыпается смесь 6-8% K_2O ; 2-4 % B_2O_3 ; 88-92% SiO_2 в количестве 1-2 кг/м². Затем в шихту загружается алюминиевый шлак в количестве до 30% от массы шихты, содержанием Al_2O_3 – 50% или менее, Al и Si – остальное. Далее шихта нагревается до 780 градусов. Затем в шихту добавляется оксидная смесь составом: 6-8% K_2O ; 2-4 % B_2O_3 ; 88-92% SiO_2 в количестве 5-10% от массы расплава и замешивается в расплав. При этом происходят экзотермические реакции восстановления кремния алюминиевым расплавом, разрушается окисная пленка Al_2O_3 и переходит из γ фазы в неактивную к водороду α -фазу. Далее расплав выдерживается 20 минут, затем снимается сыпучий алюминиевый шлак. После этого на поверхность расплава рассыпают флюс 6-8% K_2O ; 2-4 % B_2O_3 ; 88-92% SiO_2 в количестве 1-2 кг/м² и вводится магниевая шихта в соотношении Si:Mg - 1:(1,6-2), после расплавления магния и

выравнивания температуры расплава производится нагрев до температуры 720°C и под зеркало расплава с помощью погружного устройства вводится карбонат марганца $MnCO_3$ в количестве 0,6%-0,7% от массы расплава для рафинирования и модифицирования сплава, далее происходит реакция рафинирования от газовых включений посредством формирования газовой фазы CO , барботаж расплава длится 3 минуты, температура расплава при этом незначительно повышается. Параллельно в расплав переходит марганец, тем самым происходит модифицирование расплава. Рекомендуется выдержать расплав в течение 5-10 минут для уменьшения содержания железа в расплаве посредством осаждения ферромарганцевых частиц, нерастворимых в магнии. После завершения реакции снимается большая часть вторичного шлака, на поверхности расплава остается количество, предупреждающее возгорание, при необходимости добавляется оксидная смесь, далее производится разливка металла в изложницы. Остатки шлака сгребаются в отвал. Микроструктура полученных лигатур представлена на рисунке 4.11, 4.12.

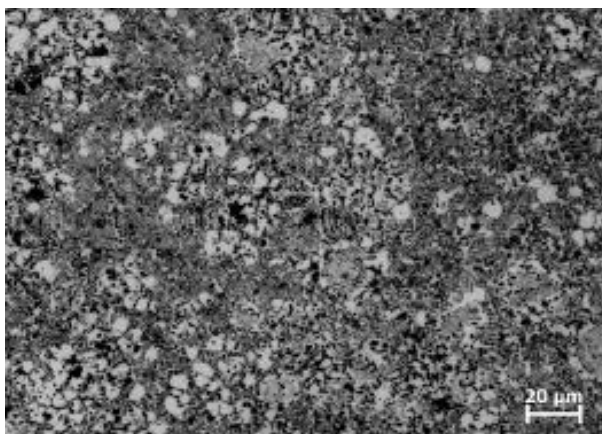


Рисунок 4.11 - Микроструктура лигатуры Al-Mg-Si

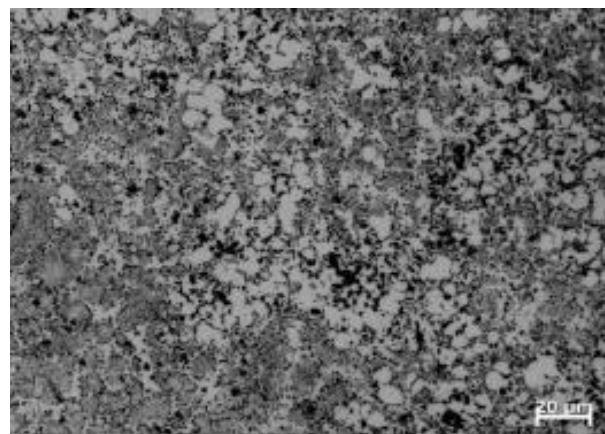


Рисунок 4.12 - Микроструктура лигатуры Al-Mg-Si

В ходе проведения экспериментов в атмосферу не выделялось вредных газообразных веществ, выделяющийся газ CO_2 относится к 4 классу опасности и не вреден для персонала металлургического цеха. Получившийся вторичный сыпучий шлак экологически безопасен и пригоден для использования в производстве цемента или в качестве сырья для получения оксихлоридных или

оксисульфатных коагулянтов. Получившийся состав лигатуры системы Al-Mg-Si в основном 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%, остальные элементы до 0,5% суммарно; что является пригодным для легирования марочных сплавов системы Al-Mg-Si. Основной состав сыпучего шлака: 70-90% Al_2O_3 ; 1-5% MgO; 1-3% SiO_2 ; 0,5-2% K_2O и B_2O_3 . В ходе проведения экспериментов по разработанному способу получали 83,77-84,15% годной лигатуры, 15,88-15,97% вторичного сыпучего шлака.

В структуре лигатур не наблюдалось пор, выраженных газовых неметаллических включений. Проведенные технологические параметры показали эффективную очистку расплава от неметаллических, оксидных, газовых включений, а также эффективность синтеза лигатур Al-Mg-Si с плотной мелкозернистой структурой.

4.4 Выводы по главе 4

Разработан рафинирующий экологически безопасный флюс комплексного действия, в состав которого входят оксиды соотношением: 6-8% K_2O ; 2-4 % B_2O_3 ; 88-92% SiO_2 , и способ его применения - температура 780-790°C, доля замешивания в расплав в количестве 5-10% от массы расплава. Установлена степень выдержки расплава в течении 20 минут для первичного разделения шлаковой и металлической фаз.

Подтверждена возможность применение флюса 6-8% K_2O ; 2-4 % B_2O_3 ; 88-92% SiO_2 в качестве покровного в количестве 1-2 кг/м²(м² – площадь зеркала расплава).

Разработана комплексная технология получения лигатур Al-Mg-Si из металлизированных алюминиевых отходов. Определены технологические параметры переплава, рафинирования, модифицирования последовательности и закономерности технологических операций переработки с применением разработанных реагентов и способов их применения.

ГЛАВА 5 ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Планируется перерабатывать металлизированные алюминиевые отходы (лом, литейные шлаки) и производить лигатуры системы Al-Mg-Si с заданным содержанием магния и кремния. Так же в рамках разработанной технологии возможно производить лигатуры системы Al-Mg, Al-Si и их сплавы. Лигатуры Al-Si-Mn, так же можно производить путем переработки металлизированных отходов, но для выявления технологических параметров при производстве данных лигатур необходимо провести дополнительные исследования.

Лигатура – это сплав из двух и более компонентов, предназначенный для введения в жидкий металл тугоплавких элементов. Это мастер-сплав с высоким содержанием легирующего компонента, необходимый для легирования и модифицирования марочных сплавов [100]. Лигатура способствует быстрому и экономичному внедрению и растворению необходимых элементов в расплаве, что сокращает время производства сплава. Способствует увеличению коэффициента внедрения легирующего элемента. При внедрении элементов отдельно в расплав, например магния и кремния, потеря элементов из-за угара может составлять до 25%, время усвоения 30-40 минут, что увеличивает время такта производства сплава и приводит к сокращению производственных возможностей. При применении лигатур для внедрения того же количества магния и кремния в алюминиевый расплав, время усвоения данных элементов составляет 2-5 минут, потеря компонентов – 0,5-2%. Некоторые лигатуры также обладают дополнительным модифицирующим эффектом, измельчают структуру сплава, уменьшают зерно, формируя более плотную структуру. Именно ввиду критериев, описанных выше, лигатуры востребованы в металлургической промышленности, спрос непрерывно растет вслед за ростом производства сплавов, а предложение растет меньшими темпами, так как производство лигатур является весьма наукоемким и специализированным бизнесом с высокой рентабельностью.

По проектной технологии планируется вести экологически чистую переработку металлизированных алюминиевых и магниевых отходов в индукционных печах или печах сопротивления с последующей операцией рафинирования разработанной смесью флюсовых добавок, которая позволит металлотермическим методом синтезировать необходимую лигатуру, очистить металл перед разливкой от металлических и газовых включений, с образованием экологически более чистых шлаков, пригодных для захоронения, переработки или продажи на сторону. При использовании данной технологии планируется получать лигатуры с высокой концентрацией магния и кремния в алюминии из металлизированных отходов, при этом в атмосферу не выделяется вредных газообразных веществ в виде хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Процесс синтеза и рафинирования происходит в диапазоне температур 943-1243 градусов кельвина во избежание излишнего угара компонентов расплава. Переплавление может вестись в инертной атмосфере или в атмосфере воздуха. Исходная шихта и флюсовые добавки должны быть тщательно просушены, содержание влаги должно быть близко к 5%, хотя допускается небольшое присутствие влаги. Полный цикл операций передела, продолжается не более 3 часов для рентабельности процесса. Лигатура, синтезированная по инновационной технологии, соответствует требованиям государственных стандартов, Al-Mg-Si ГОСТ Р 53777-2010. Лигатура в промышленном варианте должна отливаться в чушки массой 1,5 - 20 кг и маркироваться согласно требованиям государственных стандартов. В отливке не допускаются неметаллические и оксидные включения, наличие пор, раковин, вредных примесей. Микроструктура лигатуры должна быть мелкозернистой и однородной.

5.1 Экономический обзор рынка лигатур.

В настоящее время при производстве алюминий-магниевых лигатур из вторичного сырья и применении в качестве флюсовых рафинирующих препаратов хлоридов и фторидов щелочных и щелочно-

земельных металлов на одну тонну готовой лигатуры производится 8-12% по массе твердых солевых 2-го класса опасности, а также газообразных токсичных хлоридов и фторидов 2-го класса опасности. По проектной технологии производятся нетоксичные отходы 4-го класса опасности. На современном рынке производства лигатур нет подобных технологий и лигатуры в основном производятся методом прямого сплавления, а при использовании ломов и отходов возникают экологические проблемы. Объем рынка производства алюминиевых лигатур в России составляет значительный объем и растет вслед за ростом производства и потребления алюминиевых и магниевых сплавов. Также имеет место высокий процент импортозамещения данной лигатуры.

Ниже представлен список ведущих иностранных производителей лигатур на основе алюминия, продукция которых импортировалась в Россию [101, 102, 103]:

- CANGZHOU DONGSHENG METAL CO., LTD
- KBM AFFILIPS B.V.
- XIANGXI FENGDA ALLOYS LTD
- V-RESOURCE LTD
- ASTURIANA DE ALEACIONES S.A.
- AMG ALUMINUM UK LTD
- HEBEI SITONG NEW METAL MATERIAL CO., LTD
- HOESCH METALLURGIE GMBH
- HOESCH METALLURGIE (HK) LTD
- HOESCH METALS AND ALLOYS GMBH
- HOESCH METALLURGIE (LANGFANG) CO., LTD
- HUIZHOU BOYUANXIN INDUSTRIAL CO., LTD
- HOESCH METALS & ALLOYS (BEIJING) CO., LTD
- AMG ALUMINUM CHINE LTD
- BOSTLAN S.A.
- RITO INDUSTRIAL LTD
- SITONG TECHNOLOGY INTL TRADING (HK) CO., LTD

- KBM MASTER ALLOYS B.V.
- SHANXI PROVINCE YANGQUAN METALS & MINERALS IMPORT & EXPORT CO.

Перечень российских компаний, закупающих зарубежные лигатуры.
Лидер в данном сегменте – ОК «Русал» [96, 98, 99, 100]:

- АО `РУСАЛ КРАСНОЯРСКИЙ АЛЮМИНИЕВЫЙ ЗАВОД`
- АО `РУСАЛ САЯНОГОРСКИЙ АЛЮМИНИЕВЫЙ ЗАВОД`
- АО `АРКОНИК СМЗ`
- ОАО `КУМЗ`
- ПАО `РУСАЛ БРАТСК`
- АО `РУСАЛ НОВОКУЗНЕЦК`
- ООО `САНЗ ТРАК`
- АО `СУАЛ`
- ООО `КРАМЗ`
- ООО `КОМПАНИЯ `ЦМТ ГРУПП`
- ООО `ПКФ `РЕДМЕТ`
- ООО `ЭНТЕРПРАЙЗ`
- ООО `МЕТ-ИНЖИНИРИНГ`
- ИП УСКОВА Е.В.
- ПАО `КОРПОРАЦИЯ `ВСМПО-АВИСМА`
- АО `АМР`
- ООО `ТПК`
- АО `ТАТХИМФАРМПРЕПАРАТЫ`
- ООО `ДРАХЕ`

Суммарный объем российского рынка (с учетом лигатур, поставляемых иностранным партнерам) алюминиевых и магниевых лигатур в 2019 году составил порядка 42 млрд. руб. Объем рынка различных лигатур систем Al-Mg-Si составляет более 800 млн рублей в год. Согласно стратегии развития промышленности Российской Федерации и данным аналитических центров

потребление сплавов системы Al-Mg-Si с 2020 по 2024 годы вырастет в 1,8 раза. Тем самым Российский рынок увеличится до 1,6 млрд. рублей.

5.2 Расчет экономического эффекта

Для расчета экономического эффекта было произведено сравнение технологий для используемого реагента – карбоната марганца по сравнению с другими дегазирующими реагентами, также был рассчитан экономический эффект от внедрения комплексной технологии переработки. Результаты расчетов представлены в таблицах 5.1-5.3.

Таблица 5.1 – Расчет баланса карбоната марганца в сравнении с другими реагентами

Рафинирующий агент	Расход при дегазации, кг/т (аргон - баллон 40 л/т)	Для сплавов	Стоимость реагента, руб. (аргон - за баллон, остальное - за кг) ¹⁾	Зависимость качества рафинирования от зарастания фурмы печи	Экологичность реагента, класс опасности продуктов реакций (выше - безопаснее)	Затраты на 1 тонну расплава, руб.	Примечание
Аргон	1,05	Алюминиевые сплавы систем Al-Si, Al-Mg, Al-Mn, и др.	720,34	+	не регламентируется (безопасен)	252,119	Расход аргона - 1 баллон на 3 плавки
Таблетка DEGASAL	1		320,54	-	2 класс	320,536	
MnCO ₃ (в состоянии поставки)	1		4,33	-	4 класс	42,79	
1) Цены на аргон и DEGASAL на 22.04.2020.							
курс доллара:			77,8			-	

Таблица 5.2 - Экономический эффект от внедрения нового способа рафинирования в рублях

	Производительность по алюминиевым сплавам		
	12000 т/год ¹⁾	6000 т/год ¹⁾	3000 т/год ¹⁾
ЭЭ по сравнению с таблетками DEGASAL (DURSALIT) и аналогами, руб.	3332952	1666476	558547,206

ЭЭ по сравнению с аргонем (дополнительно, так как при введении аргона есть значительный недостаток - зарастание фурмы печи, а значит непредсказуемое качество дегазации), руб.	2511948	1255974	420960,619
1) Производительность предприятия по сплавам Al-Si, Al-Mg, Al-Mn и др.. Варианты. 2) Сплавы системы Al-Si, Al-Mg, Al-Mn при производстве которых были проведены операции дегазации			

Таблица 1.3 – Результаты расчета эффекта от внедрения комплексной технологии

Технология	Количество сплава	Для сплавов	Экологичность отходящих газов, класс опасности и продуктов в реакции (выше - безопаснее)	Экологичность продуцируемых шлаков, класс опасности продуктов реакции (выше - безопаснее)	Затраты на шихту и реагенты при производстве 1 т. сплава, руб.	Затраты на утилизацию отходов и экологические налоги на 1 т расплава	Примечание
Метод прямого сплавления	1	Алюминиевые сплавы систем Al-Si, Al-Cr, Al-Mn, Al-Zr и др.	2 класс	3 класс	248254	5641	Расход аргона - 1 баллон на 3 плавки
Переработка металлизированных отходов с применением солей щелочных и щелочно-земельных металлов и гексахлорэтана для дегазации	1		2 класс	2 класс	61945	12389	
Инновационная технология с применением оксидных и карбонатных флюсов	1		4 класс	4 класс	58647	945	
курс доллара:			77,8		-	-	

5.3 Маркетинговый план по реализации технологии

Себестоимость производства 1 тонны лигатур алюминий-магний-кремний составляет от 2800 до 3200 долларов за 1 тонну в зависимости от оборудования и технических параметров. Рыночная цена лигатур системы Al-Mg-Si и др. в

данной системе составляет порядка 4000-4500 долларов за тонну. При изготовлении по разработанной инновационной технологии имеет место экологичность процесса и снижение себестоимости производства 1 тонны до 1700–2000 долларов за тонну произведенной лигатуры. Конечным продуктом в рамках проекта будет являться произведенная по экологически чистой технологии лигатура Al-Mg-Si, которая будет использована на предприятиях металлургии алюминия и магния, где происходит синтез алюминий-магниевых марочных сплавов. Технологический процесс будет соответствовать культуре экологичного производства, а также позволит выводить продукт на рынок по сниженной на 30-45% себестоимости, что даст конкурентное преимущество. Конечным потребителем разработки являются предприятия металлургической промышленности, указанные в предыдущем разделе, основная ориентированность каналов сбыта продукции сосредоточена на предприятиях: ООО "Всеволожский завод алюминиевых сплавов", ООО "Русал", ООО "Мечел", ООО "Сталеплавильный Завод Старт" и другие зарубежные и отечественные предприятия. На основании анализа рисков, связанных с организационными расходами и производством составлена матрица рисков (рисунок 5.1)



Рисунок 4.1 - Риски по реализации лигатуры Al-Mg-Si

5.4 Финансовый план реализации лигатуры Al-Mg-Si.

Для реализации технологии спланирована финансовая сторона проекта. Планируется получать финансирование из государственного Фонда содействия инновациям в научно-технической сфере, по программе «Старт» для проведения дополнительных исследований для расширения ассортимента продукции по инновационной технологии, старта проекта, а также «Коммерциализация» для конечной реализации производства, возможно привлечение частных инвестиций и собственных средств.

Для планирования финансовой стратегии с целью выпуска конечной продукции – лигатур систем Al-Mg-Si из металлизированных отходов, необходимо было посчитать себестоимость в части сырья, организационных расходов, расходов на материальные и человеческие ресурсы и др. На рисунке 4.4 представлен пример расчета шихты и себестоимости сырья для синтеза лигатур из металлизированных отходов.

Сгенерированная модель, пример размещения плавильного комплекса, представлена на рисунке 5.2.

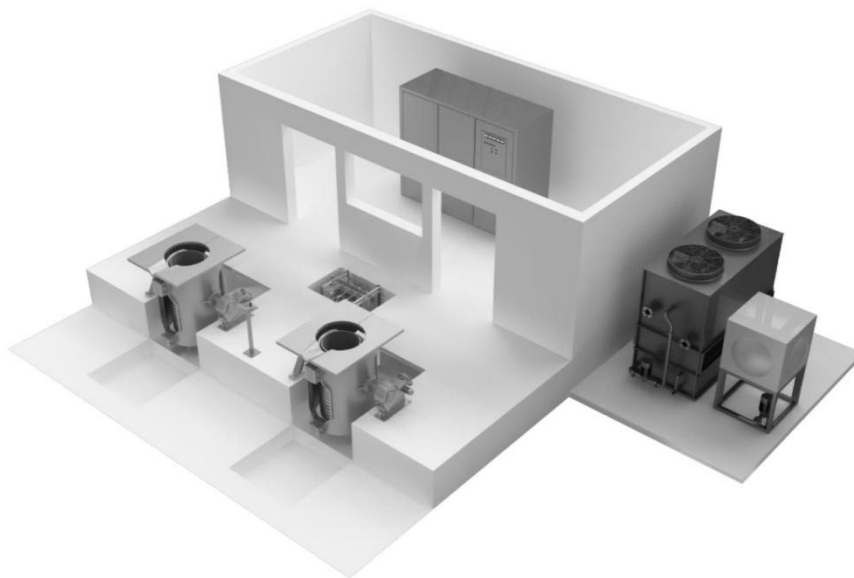


Рисунок 5.2 - Пример размещения плавильного комплекса

Далее был произведен анализ рынка оборудования для организации плавильного производства мощностью 370 тонн лигатуры в год, были получены

коммерческие предложения на поставку оборудования от 5 производителей плавильных комплексов и сформирована смета основных начальных организационных расходов, представленная в таблице 5.4.

Таблица 5.4. Смета расходов для организации плавильного производства

Наименование статьи расходов для организации производства	Сумма, руб. (1\$=77, 8 руб.)
Покупка - Печь плавильная индукционная, 2 шт.	5200000
Покупка - Литниковая система, конвейер для литья чушек	1200000
Оборудование производственных и офисных помещений	800000
Покупка - Станок токарный, типа 1К62 (проточка проб для спектрометра)	210000
Покупка - Спектрометра для оценки хим. состава сплава	900000
Покупка - Оснастка и инструмент для производственного процесса	700000
Установка индукционного нагрева и ПО	600000
Стилоскоп, складской инвентарь	60000
Установка вытяжной системы	500000
Покупка (онашение) Хим.лаб.(хим.посуда, фотометр,эл печи, др.)	150000
Покупка Весы для взвешивания штхты и годного металла	510000
Прочее, в т.ч: <i>верстак, гранулятор, слесарный инструмент, и др.</i>	90000
Заработная плата основных работников	250000
Моб.ресурс, в т.ч: <i>закупка приспособлений и материалов, монтаж и наладка оборудования, аттестация методик и технологии, создание учета движения материалов, команд. расходы и др.</i>	500000
Средства на закупку сырья для запуска производства	
ВСЕГО, руб.	11670000

Для оценки эффективности проекта были составлены статьи расходов в интервале планирования 12 месяцев (см. приложение 1), график движения и визуализация эффективности представлены на рисунке 5.3.

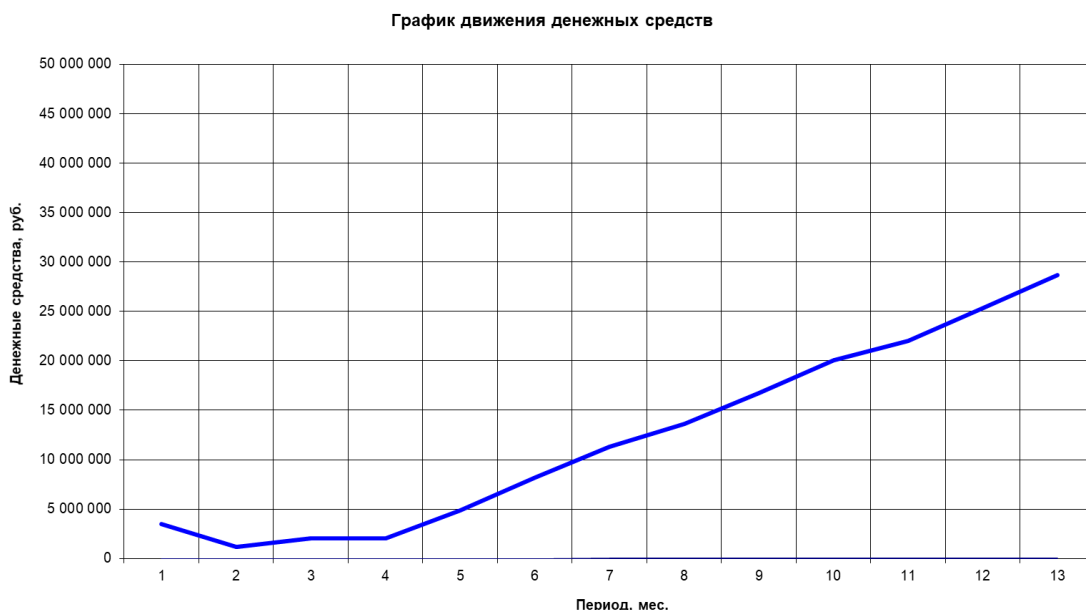


Рисунок 5.3 - График движения денежных средств предприятия в интервале планирования 12 месяцев

Показатели финансовой состоятельности и экономической эффективности проекта в периоде 12 месяцев сформированы в таблице 5.5

Таблица 5.5 - Показатели финансовой состоятельности и экономической эффективности проекта по производству лигатур Al-Mg-Si

Показатели финансовой состоятельности и экономической эффективности проекта:	Численный показатель
Сумма чистой прибыли за первый год деятельности предприятия (руб.)	22 768 500р.
Рентабельность продукции (прибыль / затраты) (%)	53%
Рентабельность общих вложений (прибыль / общая сумма финансирования) (%)	152%
Срок окупаемости общих вложений (мес.)	10

5.5 Выводы по главе 5

В данной главе приведен расчет экономического эффекта и план по реализации и внедрению инновационной технологии на одном из металлургических предприятий. Приведенные расчеты свидетельствуют о высоком потенциале коммерциализации технологии, что подтверждается расчетами в настоящем разделе диссертационной работы. Стоит отметить, что в рамках данной технологии потенциально возможно производить и другую

номенклатуру лигатур, с стронцием, марганцем, титаном в качестве дополнительного легирующего компонента. Для выявления технологических показателей синтеза данных лигатур необходимы дополнительные исследования. Предприятие по производству алюминиевых и магниевых лигатур является наукоемким, рентабельным и гибким бизнесом, что является основой для экономической стабильности производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В мире во время производства алюминия, его сплавов и лигатур образуется большое количество шлаков и алюминийсодержащих отходов, которые хранятся на полигонах или закрытых складах. Содержание алюминия в шлаках и съемах изменяется от 25-40%. В этой связи данный вид материалов можно считать дополнительным сырьевым источником. Для организации эффективного рециклинга шлаков, как правило, используют дополнительное оборудование в виде машин по отжимке шлаков или прессов. Но эти и другие подобные агрегаты не обеспечивают полного извлечения металлов и эффективного разделения оксидных включений.

В связи с увеличением требований современных экологических норм и в соответствии с одним из положений «Стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года» при разработке и реализации программ социально-экономического развития субъектов Российской Федерации, нормативных правовых актов и иных документов, необходимо достигнуть сокращения площадей полигонов для хранения металлургических отходов и несовершенства современных технологий очистки алюминия от неметаллических и газовых включений, предприятиям по производству алюминия и его сплавов приходится изменять технологию с целью сокращения общего количества вредных газообразных и твердых выбросов из металлургических агрегатов.

Стандартные способы дегазации и рафинирования связаны с выбросами хлористых и других вредных соединений, особенно при использовании солевых комбинаций хлоридов и фторидов. Необходимо решение вопросов по снижению экологической нагрузки и количества выбросов во время операций рафинирования и модифицирования.

В работе предлагается проведения операции рафинирования расплава алюминиевых лигатур с комбинированным бессолевым флюсом на основе карбоната марганца, при котором помимо удаления неметаллических включений и водорода происходит эффект модифицирования за счет

образования кластеров интерметаллидов Al_xMn_y .

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

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

2. Проанализированы способы экологически безвредного рафинирования алюминиевых и магниевых сплавов от газовых и неметаллических включений.

3. Разработан рафинирующий экологически безопасный флюс комплексного действия, в состав которого входят оксиды соотношением: 6-8% K_2O ; 2-4 % B_2O_3 ; 88-92% SiO_2 , и способ его применения - температура 780-790°C, доля замешивания в расплав в количестве 5-10% от массы расплава. Установлена степень выдержки расплава в течении 20 минут для первичного разделения шлаковой и металлической фаз.

4. Подтверждена возможность применение комбинированного флюса 6-8% K_2O ; 2-4 % B_2O_3 ; 88-92% SiO_2 в качестве покровного рафинирующего материала в количестве 1-2 кг/м²(м² – площадь зеркала расплава).

5. Разработан способ применения карбоната марганца $MnCO_3$ для эффективного рафинирования (дегазации), модифицирования расплава Al-Mg-Si при температуре 720-730°C, установлено эффективное количество вводимого реагента 0,6-0,8% вес.

6. Выявлено оптимальное время протекания реакции рафинирования и модифицирования $MnCO_3$ – 3-4 минуты. Подтверждена эффективность измельчения микроструктуры получаемой лигатуры карбонатом марганца, заключающаяся в измельчении кристаллитов лигатуры до размера 58-62 мкм от исходного размера кристаллитов 500-600 мкм за счет образования центров кристаллизации из интерметаллидов. Установлено, что образование эффективных гетерогенных нуклеиновых частиц Al_8Mn_5 , модифицирующих

расплав.

7. Физико-химически обосновано, что карбонат марганца $MnCO_3$ разлагается в алюминиево-магниевом расплаве с генерацией рафинирующей газовой фазы по реакции $MnCO_3 + Al \rightarrow Mn + Al_2O_3 + CO_{(г)}$, так же $MnCO_3$ эффективно взаимодействует с присутствующими в расплаве Mg и Si в сторону формирования рафинирующей газовой фазы CO. Показана возможность перехода марганца в расплав и модифицирования расплавов системы Al-Mg-Si карбонатом марганца.

8. Разработана комплексная технология получения лигатур Al-Mg-Si из металлизированных алюминиевых отходов и определены технологические параметры переплава, рафинирования, модифицирования последовательности и закономерности технологических операций переработки.

9. Рекомендации по внедрению технологии переработки металлизированных алюминиевых отходов для получения лигатур системы Al-Mg-Si заключаются в внедрении способа переплава металлизированных алюминиевых отходов с введением активных экологически безопасных реагентов, отличающегося тем, что в качестве активных веществ используются оксидная смесь в количестве 5-10% от массы расплава, составом мас. %: оксида калия 6-8, оксида бора 2-4, оксида кремния 88-92 с заданной последовательностью и условиями применения, температурой замешивания в расплав 770-780°C, временем выдержки расплава 20 минут, а в качестве рафинирующего дегазирующего и модифицирующего реагента используется порошок карбоната марганца в количестве 0,6-0,8% от массы расплава с заданными условиями применения 720-730°C. Способ позволяет извлекать алюминий из шлака, разделить шлаковую и металлическую фазу, получить стабильное качество лигатур Al-Mg-Si с мелкозернистой структурой, сопровождается продуцированием экологически безвредных газообразных выбросов, экологически безопасных твердотельных отходов, пригодных к промышленному применению.

10. Проведенный расчет экономического эффекта и экологическая оценка

процесса показали перспективность внедрения инновационной технологии переработки отходов алюминиевого производства, так как продуцируемые шлаки и газообразные отходы по проектному решению более безопасны, – 4 класс опасности в сравнении с отходами типичных солевых технологий, – 2-го и 3-го класса опасности, так же процесс характеризуется высокими показателями выхода годной лигатуры на уровне 83-85%, что повышает рентабельность процесса на 10-25% за счет снижения налогов на токсичные отходы и решения проблемы их утилизации.

11.Эффект достигается тем, что процесс характеризуется тем, что в шихте используется литейные алюминиевые отходы, сплавление компонентов, рафинирование, модифицирование и создание легирующего мастер-сплава выполняется в одном металлургическом агрегате, что благодаря разработанному способу позволяет производить продукт с высокой добавленной стоимостью.

Работа выполнена в соответствии с «Приоритетными направлениями научных исследований в минерально-сырьевом комплексе» по пункту 5 «Технологии эффективной переработки твердых полезных ископаемых, включая энергосберегающую комплексную переработку труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья с высокой степенью концентрации минеральных комплексов»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amer, A. Aluminum extraction from aluminum industrial wastes // JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 62(5), - 2010. P. 60-63.
2. Xiao, Y. Aluminium Recycling and Environmental Issues of Salt Slag Treatment / Y. Xiao, [et. al.] // Journal of Environmental Science and Health, Part A 40(10), - 2012 P. 1861-1875.
3. Wuth, W. Characterizing the physical and chemical properties of aluminum dross / W. Wuth, [et. al.] // JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol. 49, - 1997, - P. 48-51.
4. Urbach, R. Where are we now in the field of treatment of dross and salt cake from aluminum recycling // International Aluminum Recycling Workshop, Trondheim, Norway, - 2010., - P 2-4.
5. Drouet, M. G. Comparison of salt-free aluminum dross treatment processes / M. G. Drouet, [et. al.] // Resources, Conservation and Recycling 36(1), - 2002. – P. 61-72.
6. Yan, X. Chemical and Electrochemical Processing of Aluminum Dross Using Molten Salts // Metallurgical and Materials Transactions B 39(2), -2008, - P. 348-363.
7. Prillhofer, R. Treatment of residues during aluminum recycling / R. Prillhofer, [et. al.] // EPD Congress. M. TMS (The Minerals, & Materials Society), - 2009. - P. 857-862.
8. Макаров, Г. С. III Международная конференция и выставка «Рециклинг алюминия» // Metallurgia машиностроения, 2006.–№ 3.–С. 48–49.
9. Никитин В.И. Наследственность в литых сплавах / В.И. Никитин, К.В. Никитин. - [Изд. 2-е, перераб. и доп.]. - Москва : Машиностроение-1, 2005. - 474 с.
10. Union, T. C. Council directive on the landfill of waste // T. C. o. t. E. Union, Official Journal of the European Communities, - 1999, - P. 8-9.
11. Шмитц, К. Рециклинг алюминия // Алюсил. МВит, - 2008. - С. 367-368.

12. Shinzato, M. C. Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituent / M. C. Shinzato, [et.al.] // Waste Management 25(1), - 2005, - P. 37-46.
13. Ueda, M. Recovery of aluminum from oxide particles in aluminum dross using molten salt / M. Ueda, [et. al.] // Journal of Applied Electrochemistry 35(9), - 2005 P. 925-930.
14. Hermsmeyer, D. Physical properties of a soil substitute derived from an aluminum recycling by-product // Journal of Hazardous Materials 95(12), 2002, - P. 107-124.
15. Velasco, E. Recycling of aluminium scrap for secondary Al-Si alloys // Waste Manag. Res., - 2011- P. 686–93.
16. Pirker, A. Optimization of the Al-recycling process for low grade scraps / A. Pirker, [et. al.] // BHM Bergund Huttenmannische Monatshefte, -2009, - P. 320–27.
17. Hatch, J. Chlorine control by in-line fluxing operations // J. Air Pollut. Control Assoc., - 2016, - P. 145–47.
18. Goldsmith, F. Chemical Treatment Of Molten // Non-Ferrous Metals, -2008, - P. 139–147.
19. Goldsmith, F. Hong-Jun Purification effects of C_2Cl_6 on A00 aluminium // J.Shanghai Jiaotong University. - 2016 - P. 277–81.
20. Utigard, T. A. Dupuis The properties and uses of fluxes in molten aluminium processing / T. A. Utigard, [et. al.] // JOM Alum. Overv., - 1998, - P. 38–42.
21. Zhao, L. Degassing of aluminium alloys during remelting / L. Zhao, Q. Wang // Mater. Lett. - 2012 - P. 328–331.
22. Westberg, AI. Emissions of Some Organochlorine Compounds in Experimental Aluminium Degassing with Hexachloroethane Emissions of Some Organochlorine Compounds in Experimental Aluminium Degassing with Hexachloroethane / AI. Westberg, [et. al.] // Appl. Occup. Environ. Hyg., - 2011, - P. 31.

23. Gaevsky, S. G. Aluminium recycling: assessment, trends, forecasts // J. of Mining Institute, - 2007, - P. 143.
24. Napalkov, V. I. Physicochemical Processes of Refining of Aluminium and its alloyed / V. I. Napalkov, S. V. Makhov, B. L. Bodices, V. S. Moiseev // Irkutsk: Heat engineer, - 2011, - P. 47.
25. Галевский, Г. В. «Металлургия вторичного алюминия» / Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис // Наука. –1998. – С. 112.
26. Кроне, К. Рециклинг алюминия: от исходного материала до готового сплава» //- М.: АСТШ. – 2003. - С. 68-72.
27. Леон, Р. Управление качеством. Робастное проектирование. Метод Тагути. Монография / Р. Леон, А. Шумейкер, Р. Какар, Л. Кац, М. Фадке, Г. Тагути, Д. Спини, М. Грико, К. Лин, У. Назарет, У. Клиндер, В. Нэйр, К. Дехнад, Д. Прегибон // Пер с англ. — М: «СЕЙФИ» - 2002, С. 189-211.
28. Moloodi, A. Recycling of aluminium alloy turning scrap via cold pressing and melting with salt flux / A. Moloodi, [et. al.] // J. Mater. Process.Technol. - 2009. - P. 3138–42.
29. Mara, X. Y. Aluminium recycling and environmental issues of salt slag treatment // J. Environ. Sci. Heal. Part A Toxic Hazardous Subst. Environ. Eng. – 2005, - P. 1861–75.
30. Wang, L. Aluminium die casting alloys: alloy composition, microstructure, and properties-performance relationships / L. Wang, [et. al.] // International Materials Reviews 40. - 1995. P. 221-238.
31. Barekar, N. S. Improvement in silicon morphology and mechanical properties of Al–17Si alloy by melt conditioning shear technology / N. S. Barekar, [et. al.] // International Journal of Cast Metals Research, 23(4). – 2011, P. 225-230.
32. Tzamtzis, S. Microstructural refinement of AZ91D die-cast alloy by intensive shearing. / S. Tzamtzis, [et. al.] //Materials Science & Engineering: A, Vol. 527(12). - 2010 -P. 2929-2934.

33. Галевский, Г. В. *Металлургия вторичного алюминия* / Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис // Наука. – 1998г., – С. 112.
34. Gunasegaram, D. R. *Improved Quality and Reduced Cost through ATM High Pressure Die Casting* / D. R. Gunasegaram, [et. al.] // *Die casting engineer*, Vol. 52. – 2008. - P. 42-47.
35. Thirugnanam, M. *Modern High Pressure Die-Casting Processes for Aluminium Castings* // *Indian Foundry Journal*, Vol. 59 (7). – 2008. - P. 36-41.
36. Schmid, E. E. *Microstructure and properties of as-cast intermetallic Mg₂Si-Al alloys* / E. E. Schmid, K. Von Oldenburg, G. Frommeyer // *Zeitschrift für Metallkunde* Vol. 81. – 1990. – P. 17-19.
37. Frommeyer, G. *Microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed intermetallic Mg₂Si-Al alloys* / G. Frommeyer, [et. al.] // *Zeitschrift für Metallkunde*. -1994. – P. 372.
38. Zhang, J. *Microstructural refinement in Al–Mg₂Si in situ composites* / J. Zhang, [et. al.] // *Journal of Materials Science Letters*, 18(10). – 1999. - P. 783-784.
39. Li, C. *Refinement and modification performance of Al–P master alloy on primary Mg₂Si in Al–Mg–Si alloys* / C. Li, [et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 465. – 2008. - 145-150.
40. Li, C. *Microstructural formation in hypereutectic Al– Mg₂Si with extra Si* / C. Li, [et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 477. – 2009. - P. 212-216.
41. Zhang, J. *Microstructural evolution of the in situ Al-15wt.% Mg₂Si composite with extra Si contents* / J. Zhang, [et. al.] // *Scripta Materialia*, Vol. 48. – 2008, - P. 1101- 1106.
42. Zhao, Y. G. *In situ Mg₂Si / Al–Si composite modified by K₂TiF₆.* / Y. G. Zhao, [et. al.] // *Materials Letters*, Vol. 58. - 2016 - P. 2192-2194.
43. Qin, Q. D. *Microstructure evolution of in situ Mg₂Si/Al–Si–Cu composite in semisolid remelting processing* / Q. D. Qin, [et. al.] // *Materials Science and Engineering: A*, 407(1–2), 196-200.
44. Zhao, Y. G. *Process of the Ce-modified in situ Mg₂Si/Al–Si–Cu composite* / Y. G. Zhao, [et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. -2011. – P. 389.

45. Qin, Q. Effect of phosphorus on microstructure and growth manner of primary Mg₂Si crystal in Mg₂Si/Al composite // *Materials Science and Engineering: A*, 447(1–2). – 2007 P. 186-191.
46. Hadian, R. The effect of Li on the tensile properties of cast Al–Mg₂Si metal matrix composite // *Materials Science and Engineering*. – 2010. - P. 250-257.
47. Azarbarmas, M. The effects of boron additions on the microstructure, hardness and tensile properties of in situ Al–15% Mg₂Si composite // *Materials & Design*. – 2009. - P. 5049-5054.
48. Emamy, M. The microstructure, hardness and tensile properties of Al–15% Mg₂Si in situ composite with yttrium addition // *Materials & Design*, 32(8–9). – 2011. - P. 4559-4566.
49. Emamy, M. The influence of pure Na on the microstructure and tensile properties of Al-Mg₂Si metal matrix composite / M. Emamy, [et. al.] // *Materials Science and Engineering*. -2011 - P. 4337-4342.
50. Khorshidi, R. The study of Li effect on the microstructure and tensile properties of cast Al–Mg₂Si metal matrix composite // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – P. 9026-9033.
51. Ghorbani, M. R. Microstructural and mechanical characterization of Al–15% Mg₂Si composite containing chromium // *Materials & Design*. – 2012. - P. 4262-4269.
52. Nasiri, N. Microstructural evolution and tensile properties of the in situ Al–15%Mg₂Si composite with extra Si contents // *Materials & Design*, - 2008. -P. 215-222.
53. Georgatis, E. Development of a Cast Al-Mg₂Si-Si In Situ Composite: Microstructure, Heat Treatment, and Mechanical Properties / E. Georgatis, [et. al.] // *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1-13.
54. Li, H. Refinement of the Microstructure of an Al-Mg₂Si Hypereutectic Alloy by Intensive Melt Shearing / H. T. Li, G. Scamans, Z. Y. Fan, // *Materials Science Forum*, 765, 97-101.

55. Ибрагимов, В.Э. Современные технологии переработки алюминиевых шлаков на основе бессолевого экологически ориентированного способа / В.Э. Ибрагимов, В.Ю. Бажин // Журнал «Естественные и технические науки» № 6. - 2020. - С. 155-162.
56. Zhao, Y. h. Effects of Sb and heat treatment on the microstructure of Al-15.5 wt% Mg₂Si alloy // International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 20(7), - P. 653-658.
57. Lavoie, S. A salt-free treatment of aluminium dross using plasma heating / S. Lavoie, G. Dube // J Metals. - 1991. - P. 54-5.
58. Gripenberg, H. Alurecnew salt-free process // Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 12-15 November 1995, Point Clear, Alabama. The Mineral, Metals and Materials Society. - 1995. - P. 819-28.
59. Drouet, M. G. A rotary arc furnace for aluminium dross processing / M. G. Drouet, J. Meunier, C. B. Laflamme, M. D. Handfield, A. Biscaro, C. Lemire. In: Quenean PB, Peterson RD (editors) // Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 12-15 November 1995, Point Clear, Alabama. The Mineral, Metals and Materials Society. - 1995. - P. 803-12.
60. Gripenberg, H. Salt-free dross processing with Alurec - two years experience / H. Gripenberg, M. Mullerthann, N. Jager // Light Metals. -1997. - P. 1171 – 5.
61. Kos, B. Direct dross treatment by centrifuging of hot dross // Aluminium. -2000. - P. 35-36.
62. Патент № WO97/39155, Франция, кл. С 22 В 9/00. Способ извлечения жидкого алюминия при прессовании горячих шлаков // Оpubл. 1985.
63. Drouet, M. G. Drosrite salt-free processing of hot aluminium dross / M. G. Drouet, R. L. Leroy, P. G. Tsantrizos. In: Stewart DL, Daley JC, Stephens RL (editors) // 2000 TMS Fall Extraction and Process, Metallurgy Meeting, 22-25 October 2000, Pittsburgh, Pennsylvania. The Minerals, Metals and Materials Society. - 2000. -P. 1135 – 45.
64. Ruff, W.S. From waste to valuable raw material refinement of aluminium dross //Aluminium. 1998.74. p. 1 -2.

65. А.С. № 753919, СССР, кл. С 22 В 7/00/ Способ переработки металлургических шлаков / Е.П. Капур, Л.Н. Медведева // Оpubл.1980.
66. Шустров, А.Ю. Переработка шлаков алюминиевых сплавов методом центробежной фильтрации / А. Ю. Шустров, Ю. А. Маценко., В. А. Нагибин // Цветные металлы. № 1. 2004. № 1. С.70-73.
67. Патент № 2559786, Франция, кл. С 22 В 9/00 / Способ извлечения жидкого алюминия при прессовании горячих шлаков // Оpubл. 23.08.85.
68. Патент № 2004607, РФ, кл. С 22 В 7/00 / Способ переработки отходов алюминиевых сплавов / В. М. Федотов, Г. А. Червов, Н. М. Лучинин // Оpubл. 1993.
69. Патент № 2002831, РФ, кл. С 22 С 1/ 02 / Способ переработки шлака производства алюминия и его сплавов / В. М. Федотов, Г. А. Червов // Оpubл. 1993.
70. Малиновский, В. С. Плавка алюминиевых сплавов в дуговых печах постоянного тока. Статус и перспектива новой технологии / В. С. Малиновский, В. Д. Малиновский, М. А. Мешков, Л. В. Ярных // Metallurgy машиностроения. 2004. № 4. С. 2-7.
71. Патент № WO 2010/022742 A1, кл. С 22 В 7/04 / Способ электрошлакового плавления для переработки алюминиевого шлака / М. Terehhov // Оpubл. 2010.
72. Напалков, В. И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В. И. Напалков, С. В. Махов // - М.: МИСИС, 2002. - 117 с.: ил. - 1000 экз. - ISBN 5-87623-100-2: Б. ц.
73. Zhang, J. Microstructure and mechanical properties of in situ Al-Mg₂Si composites / J. Zhang, Z. Fan, Y. Q. Wang, B. L. Zhou // Materials science and technology, 16, 913-918.
74. Chen, J. Effect of minor content of Gd on the mechanical and degradable properties of as-cast Mg-2Zn-xGd-0.5Zr alloys / J. Chen [et. al.] // Journal of Materials Science and Technology. – 2019. – Vol. 35. – Is.4. – P. 503-511.

75. Liu, J. Role of the LPSO structure in the improvement of corrosion resistance of Mg-Gd-Zn-Zr alloys / J. Liu, [et. al.] // *Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 782. – P. 648-658.
76. Xu, Y. Effects of Gd solutes on hardness and yield strength of Mg alloys / Y. Xu, [et. al.] // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2018. – Vol. 28. – Is. 6. – P. 724-730.
77. Qian, S. Solute-homogenization model and its experimental verification in Mg-Gd-based alloys / S. Qian, [et. al.] // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2018. - Vol. 34. – Is.7. – P. 1132-1141.
78. Nagarajan, D. Anelasticity in cast Mg-Gd alloys / D. Nagarajan [et. al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – Vol. 695. – P. 14-19.
79. Zhao, L. Y. Study on the evolution pattern of grain orientation and misorientation during the static recrystallization of cold-rolled Mg-Zn-Gd alloy / L. Y. Zhao, [et. al.] // *Materials Characterization*. – 2019. – Vol. 150. – P. 252-266.
80. Wang. Creep behaviors of a highly concentrated Mg-18 wt%Gd binary alloy with and without artificial aging / Wang, [et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 774. – P. 1036-1045.
81. Chen, T. The role of long-period stacking ordered phases in the deformation behavior of a strong textured Mg-Zn-Gd-Y-Zr alloy sheet processed by hot extrusion / T. Chen, [et. al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2019. – Vol. 750. – P. 31-39.
82. Liu, X. Effects of Nd/Gd value on the microstructures and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Nd-Zr alloys / X. Liu, [et. al.] // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2016. – Vol. 4. – Is. 3. – P. 214-219.
83. Junxiu, C. Effect of minor content of Gd on the mechanical and degradable properties of as-cast Mg-2Zn-xGd-0.5Zr alloys / C. Junxiu, [et. al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2019. - Vol. 35. - Is. 4. - P. 503-511.
84. Рохлин, Л. Л. Механические свойства литых сплавов Mg-Y-Gd-Zr И Mg-Sm-Tb-Zr, полученных методом направленной кристаллизации // *Вестник Донбасской академии*. – 2014. – №1. – С. 129-133.

85. Yuling, X. Effects of Gd solutes on hardness and yield strength of Mg alloys / X. Yuling, [et. al.] // Progress in Natural Science: Materials International. – 2018. – Vol. 28. - Is. 6. – P. 724-730.
86. Jie, W. Microstructure refinement of Mg-Al-RE alloy by Gd addition / W. Jie, [et. al.] // Materials Letters. – 2019. – Vol. 246. – P. 125-128.
87. Kaye, A. Die Casting Metallurgy / A. Kaye, A. Street - London UK: Butterworths Scientific, 1982.
88. Upton, B. Pressure diecasting. Pt.1, Metals, machines, furnaces / Headinton Hill Hall, Oxford OX30BW, England, Pergamon Press Ltd.
89. Александровский, С.В. Металлотермические методы получения скандия повышенной чистоты и его лигатур / С. В. Александровский, В. М. Сизяков, Д. В. Куценко, А. Х. Ратнер. М.: Руда и металлы. 2004. 162 с.
90. Александровский, С. В. Применение лигатуры Al-Mg-Sc для получения высокопрочных алюминиевых сплавов / С. В. Александровский, В. В. Чижиков // Цветная металлургия. 1997. № 2-3. С. 29-34.
91. Патент РФ №261924. Способ получения скандий содержащей лигатуры / С. В. Александровский, В. М. Сизяков, Д. В. Куценко, Е. А. Брылевская, Д. А. Калужский. Заявлено 26.05.2004. Опубл. 10.10.2005. Бюл. №28.
92. Александровский, С. В. Получение дисперсных порошков титана, циркония и скандия / С. В. Александровский, В. М. Сизяков, В. Г. Гопиенко и др. // М.: Руда и металлы, 2006. – С. 244
93. Александровский, С. В. Получение скандийсодержащих лигатур путем металлотермического восстановления хлоридов / С. В. Александровский, В. М. Сизяков, Д. В. Куценко, А. Х. Ратнер, Е. А. Брылевская. // В кн.: «Научные исследования и проектные разработки в металлургии легких металлов». СПб.: ВАМИ. 2002. С.97-107.
94. Куценко, Д. В. Физико-химические основы металлотермического процесса получения кристаллического скандия и лигатур алюминий-магний-скандий / Д. В. Куценко, В. М. Сизяков, С. В. Александровский. // Тезисы докладов 4-й Международной научно-технической конференции молодых

- специалистов и ученых алюминиевой, магниевой и электродной промышленности. СПб.: ВАМИ. 2003. С.52-53.
95. Александровский, С. В. О возможности получения лигатур редких металлов путем восстановления оксидов / С. В. Александровский, В. М. Сизяков, Д. В. Куценко. // Тезисы докладов XV Международного симпозиума ICSOBA-2004 «Алюминиевая промышленность в мировой экономике: проблемы и перспективы развития». СПб.: ВАМИ. 2004. С.60-61.
96. Александровский, С. В. В сб. науч. тр. "Научные исследования и проектные разработки в металлургии легких металлов" / С. В. Александровский, В.М. Сизяков, Д. В. Куценко и др. // СПб.: ВАМИ. 2002. С.117-127.
97. Александровский, С. В., Сизяков, В. М., Куценко, Д. В. // Тез.докл. Междунар. науч.-техн. конф. молодых специалистов и ученых алюминиевой, магниевой и электродной промышленности / ВАМИ. СПб., 2003.- С.23-24.
98. Александровский, С. В., Сизяков, В.М., Ратнер, А.Х. // Тез. Междунар. научн. конф. "Металлургия XXI века. Шаг в будущее". Красноярск, 1998. - С.210-212.
99. Ибрагимов, В.Э. Термодинамическое моделирование реакции рафинирования и модифицирования расплава системы Al-Mg-Si карбонатом марганца / В.Э. Ибрагимов, В.Ю. Бажин // Журнал «Естественные и технические науки» № 6. - 2020. - С. 163-167.
100. Butler, B. Die casting handbook Rosemont, IL: North American Die Casting Association // North American Die Casting Association. – 2019, -P. 2-3.
101. Laukli, H. I. Recent Developments in Aluminum High Pressure Die Casting // Die casting engineer. -2020. - P. 20-23.
102. Fan, Z., Melt conditioning by advanced shear technology (MCAST) for refining solidification microstructures // International Journal of Cast Metals Research. – 2009. - P. 16-17.
103. Rometsch, P. A. Modelling dissolution of Mg₂Si and homogenisation in Al-Si-Mg casting alloys // International Journal of Cast Metals Research. -2019. - P.1-8.

104. 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).
105. Ибрагимов, В.Э. Плавка тонкостенного лома с лакокрасочными покрытиями для получения алюминиевого сплава / Ибрагимов В.Э., Гарсиа Л.М., Бажин В.Ю. // Международный научно-исследовательский журнал. №2 (44), часть 2. 2016. С. 14-17. - DOI: 10.18454/IRJ.2016.44.068.
106. Ибрагимов, В.Э. Проблема продуцирования экологически небезопасных твердых отходов при термическом рециклинге алюминиевых сплавов. Международный научный журнал "Инновационное развитие" № 5, г. Пермь 2017. - С. 18-20.
107. Ибрагимов, В.Э. Разработка бессолевого технологии переработки металлизированных алюминиевых отходов для получения лигатур системы алюминий-магний-кремний / IX Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии научного развития», 20 мая 2017 г. в г. Казань, сборник материалов, 2017. - С.68-71.
108. Ибрагимов, В.Э. «Проблемы повышения доли производства и потребления вторичных алюминиевых сплавов» Всероссийская научно-практическая конференция "Национальная безопасность России: актуальные аспекты". Материалы конференций ГНИИ «НАЦРАЗВИТИЕ». Май 2018: Сборник избранных статей. – СПб.: ГНИИ «НАЦРАЗВИТИЕ», 2018. - С. 52-57.