

Флюсы и рециклинг алюминия

Пискарёв Д. В. (к.т.н), Ульянов Д. С., Тихонов А. В. (к.э.н.)

Одна из основных мировых тенденций в развитии алюминиевой индустрии – расширение из года в год объемов производства рециклированного алюминия, который все более активно заменяет в изделиях первичный алюминий и в развитых странах доля его в общем потреблении алюминия уже достигает 30% [1]. В последние несколько лет происходят заметные изменения в металлургии вторичного алюминия в России. Если в 90-е годы всё вторичное алюминиевое сырьё использовалось для производства литейных сплавов и чушковых раскислителей для чёрной металлургии (85 – 90 %), то сейчас начато производство профилей строительного назначения, электротехнической катанки и поршней для автомобильной промышленности, в небольших объёмах фасонного литья. Но такая замена первичных алюминиевых сплавов становится возможной, если качество рециклированного алюминия не уступает первичному металлу. Традиционно для очистки вторичных алюминиевых сплавов применяют флюсовое рафинирование. Во вторичной металлургии алюминия так же используют флюса:

- ◇ для очистки расплава от неметаллических и газовых включений
- ◇ для модифицирования
- ◇ для снижения содержания алюминия в шлаке и предотвращения окисления алюминия во время плавления
- ◇ для очистки алюминиевого сплава от магния
- ◇ для плавки шлаков, банки, стружки в роторных печах



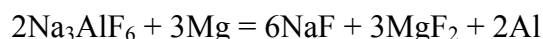
По данным компании «Alusil» к 2015 г. значительно увеличится доля легковесного скрапа: упаковочная фольга, банка для напитков, тонкостенные профили и т.д., а доля алюминиевых деформируемых сплавов с повышенным содержанием магния в ломах и отходах алюминия составит 70 %. Поэтому проблема рафинирования вторичных алюминиевых сплавов от избыточного магния, который поступает с ломом деформируемых сплавов будет оставаться актуальной и дальше. Типичная схема рафинирования вторичных алюминиевых сплавов от магния фторсодержащими флюсами приведена в таблице 1.

Т а б л и ц а 1. Типичная схема рафинирования алюминия от магния флюсами

№ пп	Операция	Время, мин
1	Предварительный замер температуры расплава	2 - 3
2	Съём шлака	10 – 15
3	Выключение горелок	1 - 2
4	Замер температуры расплава	2 – 3
5	Загрузка флюса на зеркало расплава с помощью МЗМ или погрузчика	2 - 3
6	Замешивание флюса в расплав	10 – 15
7	Включение горелки	1 - 2
8	Технологическая выдержка	8 - 12
9	Замешивание флюса в расплав	5 – 7
10	Отбор пробы на химический состав	1 - 2
11	Технологическая выдержка (горелка включена)	8 - 12
12	Замешивание флюса	3 – 5
13	Отбор пробы на химический состав	1 - 2
	ИТОГО:	54 - 83

Следует отметить, что указанные временные рамки достаточно условны и зависят от массы обрабатываемого расплава, количества подаваемого флюса, уровня концентраций магния, особенностей печи и способа замешивания флюса и т.д.

Безусловно, классическими методами удаления магния является обработка расплава криолитом в смеси с хлоридами натрия и калия. Обоснованность выбора рафинирования криолитом принципиальных сомнений не вызывает. Объясняется это, прежде всего, тем, что удаление магния из алюминиевого расплава устойчиво и стабильно протекает по известной реакции:



По стехиометрическому расчету реакций для удаления 1 кг магния требуется 5,8 кг Na_3AlF_6 . На практике расход криолита возрастает до 12 - 14 кг / 1 кг Mg (при концентрации магния до 0,3 % - прим. авт.), температура обработки 800 – 850 °С [2]. Повышенный расход активных реагентов можно объяснить безвозвратными, не вовлеченными в процесс потерями активного реагента на стадии его пребывания на поверхности расплава и неэффективного замешивания, а так же не правильным выбором температуры и времени рафинирования.

На рис. 1 показаны кинетические кривые рафинирования флюсом «Экораф – 3.1.1» вторичного алюминиевого сплава ADC12 для литья под давлением по стандарту JIS H5302-1990 (Япония), где содержание магния не должно превышать 0,3 %. На рис. 2 и 3 показаны зависимости расхода флюса «Экораф – 3.1.1» от температуры и уровня концентраций магния в расплаве.

Из кинетических кривых (рис. 1) видно, что в основном рафинирование происходит в первые 15 – 30 мин, далее идёт постепенное снижение концентрации, которое останавливается примерно через 45 - 60 мин от начала рафинирования.

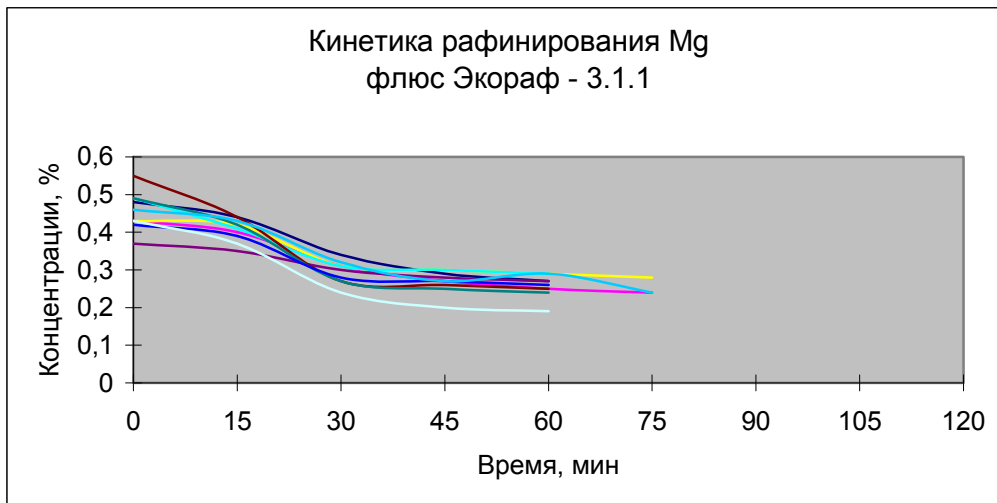


Рис. 1. Изменение содержания магния от времени при рафинировании флюсом Экораф – 3.1.1 (10 плавок)

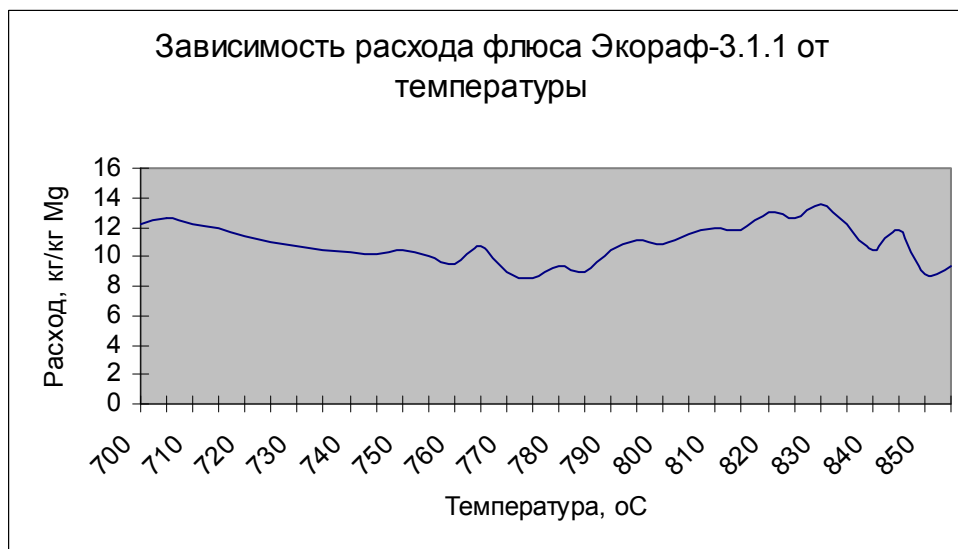


Рис. 2. Зависимость расхода флюса «Экораф – 3.1.1» от температуры

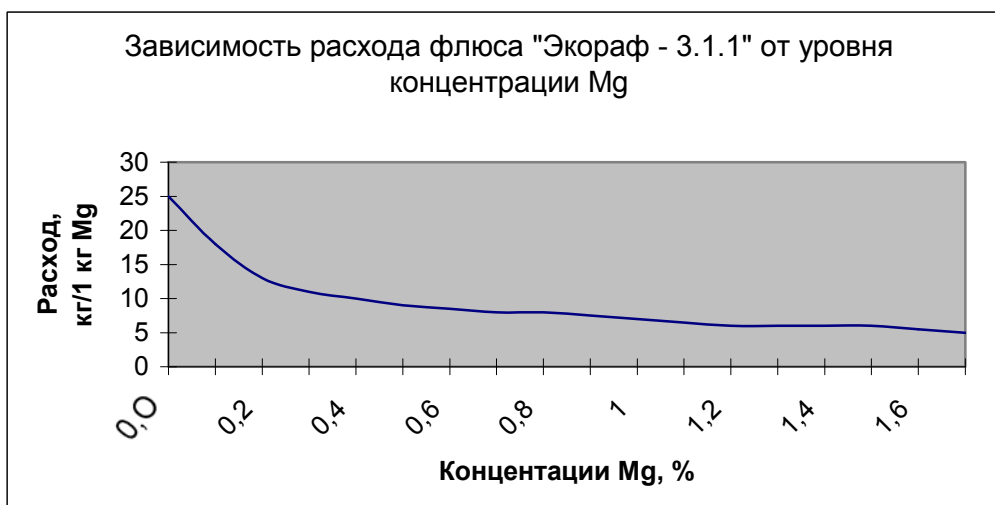


Рис. 3. Зависимость расхода флюса «Экораф – 3.1.1» от концентрации

Кривая зависимости расхода флюса от температуры имеет вид вогнутой кривой. Очевидно, что наиболее меньший расход флюса наблюдается в диапазоне температур 750 – 790 °С. Увеличение расхода отмечается, когда температура недостаточна высока или при высокой температуре, когда происходит испарение флюса. После 830 °С опять идёт снижение расхода, однако, скорее всего это связано с дополнительным выгоранием магния при высоких температурах.

Установлено, что после 10 – 15 минут замешивания температура расплава в миксере падает на 30 – 50 °С, на момент начала рафинирования температура расплава должна быть в диапазоне 750 – 780 °С. В среднем можно сказать, что при выключенных горелках, открытом окне и интенсивном промешивании расплава с помощью МЗМ (мульдо-завалочная машина) или погрузчиком каждую минуту расплав теряет 2 - 3 °С.

Скорость химической реакции зависит не только от температуры, известно, что при повышении температуры на 10 К (10 °С) скорость химической реакции возрастает в 2 – 4 раза, но и от концентрации веществ. Из закона действующих масс следует, что скорость химической реакции возрастает с повышением концентраций веществ, участвующих в реакции, поэтому при повышении содержания магния в алюминиевом расплаве практический расход уменьшается, приближаясь к стехиометрическому расходу (рис. 3).

Вероятность столкновения молекулы активного реагента (АР) с молекулой магния возрастает при увеличении концентрации Mg. Если в определённом объёме содержится только по одной молекуле АР : Mg = 1 : 1, то вероятность их столкновения равна 1. Однако, это вероятность возрастает за тот же промежуток времени в десять раз, если отношение АР : Mg = 10 : 1 и в сто раз при отношении АР : Mg = 10 : 10. Повышение числа столкновений молекул АР и Mg приводит к возрастанию скорости реакции и снижению практического расхода флюса. Наглядно количество столкновений иллюстрирует рис. 4.

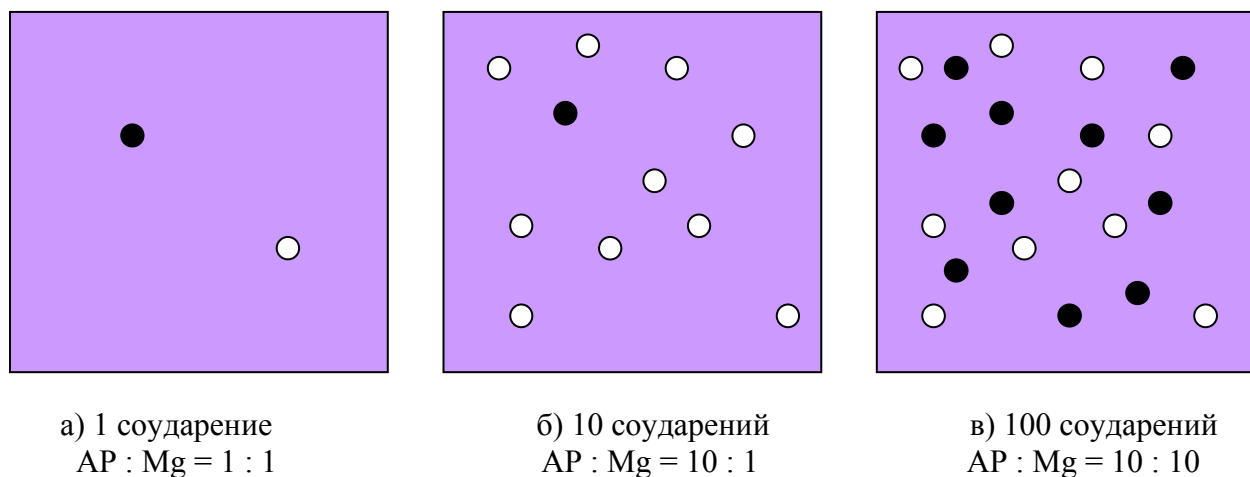


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая вероятность соударения молекулами флюса и магния в зависимости от концентрации веществ за одно и то же время.

При выборе флюса для рафинирования алюминия от магния правильно учитывать не только расход флюса, время рафинирования и температуру при которой наиболее устойчиво проходит реакция взаимодействия магния с АР, но и необходимость дополнительного использования хлористых солей (смесь NaCl : KCl = 1 : 1), а так же шлакообразование, которое происходит в процессе рафинирования. Шлакообразование оценивается, как Кшл – коэффициент шлакообразования, определяется как отношение образовавшегося шлака к загруженному флюсу.

Чем больше Кшл, тем больше потерь алюминия в процессе рафинирования, как в виде алюминия металлического снятого вместе со шлаком после обработки расплава флюсом, так и в виде оксида алюминия. Окисление алюминия происходит как в процессе контакта с воздухом в процессе перемешивания, так и в результате окисления кислородом при использовании натрий содержащих флюсов, где натрий является катализатором окислительных процессов[3] (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Энергии Гиббса реакций

№	Реакция	Энергия Гиббса ΔG_{1000} , кДж/моль
1	$2Na_3AlF_6 + 3Mg = 6NaF + 3MgF_2 + 2Al$	- 148,7
2	$NaF + 3Al + 3/2 O_2 = AlF_3 + Al_2O_3 + Na$	- 2383,5
3	$4Na + O_2 = 2Na_2O$	- 552,0
4	$3Na_2O + 2Al = Al_2O_3 + 6Na$	- 533,5

Шлакообразование в процессе рафинирования можно рассмотреть, как сумму следующих слагаемых:

- непосредственно сам флюс;
- продукты реакции (фторид магния);
- оксид алюминия;
- алюминий металлический.

Экономический расчёт эффективности флюсов для рафинирования от магния представлен в таблице 3.

Т а б л и ц а 3. Экономический расчёт эффективности флюсов для рафинирования алюминиевых сплавов от магния

Параметр	Криолит	Экораф – 3.1.1
Практический расход, кг AP / 1 кг Mg	14	10
Стехиометрический расход, кг флюса / 1 кг Mg	5,7	4,6
Коэффициент полезного действия	0,40	0,46
Стоимость активного реагента (AP), руб/т	32,35	27,0
Расход смеси NaCl + KCl, кг смеси/ 1 кг Mg	14	Не требует
Стоимость хлористых солей, руб/кг	4	-
Расход готового флюса, кг флюса / 1 кг Mg	28	10
Стоимость готового флюса, руб/ кг	18,17	27,0
Затраты на рафинирование, руб/ 1 кг Mg	508	270
Время обработки, мин	45 - 80	45 - 60
Температура обработки, °С	800 - 850	750 - 780
Шлакообразование, Кшл	1,28	1,13
Количество образовавшегося шлака, кг	35,8	11,3
Содержание алюминия в шлаке, %	15	15
Содержание алюминия в шлаке, кг	5,4	1,7
Стоимость вторичного алюминия, руб/ кг	59,4	59,4
Потери алюминия, руб	320,7	100,1
Общие затраты на рафинирование с учётом потерь Al со шлаком, руб/ 1 кг Mg	828,7	370,1

Переработка шлаков, стружки, банки, другого низкосортного сырья (НС) занимает особое место в алюминиевом бизнесе. Прежде всего тем, что требует особого типа плавильных агрегатов – роторных печей с постоянной или наклоняющейся осью. Metallургический выход зависит не только от прямого содержания алюминия в шлаке и другого НС, но и от температуры слива, типа и скорости вращения печи, правильного моделирования теплообмена и подбора флюсов.

При плавлении шлака во вращающейся роторной печи с неподвижной осью добавка флюса определяется из расчёта 0,8 – 1,2 % от оксидной части шихты, при этом образуется жидкотекучий расплав шлака, который выпускается после окончания процесса плавления через лётку.

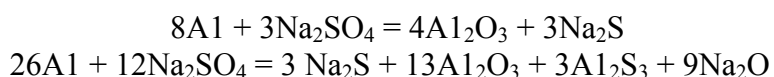
При плавке шлака в наклонных барабанных печах работа ведётся с меньшим добавлением флюса 0,2 – 0,6 % от массы оксидов. Это приводит к тому, что образуется не жидкотекучий шлак, а сухой рассыпчатый шлак, который в заключительной стадии процесса механически удаляется из опрокинутой печи.

Большинство переработчиков, имеющих в США и Канаде роторные печи, покупают уже предварительно готовый флюс, характеризующийся, как эквимольная смесь NaCl – KCl с добавкой криолита в количестве 5 %. В России такой флюс производит компания «Стройбис – XXI» под маркой «ФПК – 5». При таком соотношении компонентов солей потери металла минимальны. Размеры частиц солей должны быть примерно одинаковы, что обеспечить однородное смешивание, но в тоже время не должны быть очень мелкими, чтобы не было пыли. Наилучший размер частиц – 2 - 3 мм. В этом случае происходит надлежащее смешивание солей с материалом загрузки и минимизировано пыление.

Необходимая температура плавления обеспечивается заданным соотношением компонентов, требуемым гранулометрическим составом солей и степенью их перемешивания. Если хотя бы одно из вышеперечисленных требований не будет соблюдено, плавление флюса будет происходить при более высокой, чем 660 °С, температуре, поскольку температуры плавления индивидуальных компонентов флюса составляют: NaCl - 801 °С, KCl - 781 °С, Na₃AlF₆- 1006 °С. Как видно, разница в температурах плавления соли и алюминия может составлять более 120 °С. Такой перегрев повлечет за собой дополнительные потери металла за счет окисления, снижение срока службы футеровки и потребует дополнительного времени на расплавление флюса, что, соответственно, приведет к снижению производительности плавильного агрегата.

Примеси, которые имеются во флюсах, оказывают резко выраженное влияние на эффективность процесса переплавки лома. Использование флюса с низкой влажностью диктуется как экономическими причинами (плата за воду в соли, а не за соль), так и технологическими, поскольку содержащаяся во флюсе влага может реагировать с алюминием, вызывая его дополнительное окисление. Согласно реакции: $2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2$ каждый 1 кг воды может окислить 1 кг алюминия. Освободившийся при реакции водород частично растворяется в алюминии, ухудшая его свойства.

Сульфат натрия часто сопутствует NaCl в месторождениях и может достигать 3 – 5 %. При плавке сульфат натрия реагирует с расплавленным алюминием связывая его безвозвратно в оксид и сульфид. Это лучше всего объяснить на примере реакций:



Из первых двух равенств можно подсчитать, что каждый 1 кг Na_2SO_4 , содержащегося в солевом флюсе, уничтожит 0,5 кг алюминия.

Пленка окисей и сульфидов, образующаяся вокруг капель жидкого алюминия, препятствует их слиянию и способствует образованию дополнительного шлака. Нерастворимые вещества не растворяются в расплавленном солевом флюсе и обычно не растворяются в воде. Примером являются окись алюминия, окись железа, кремнезем, грязь. Эти вещества являются вредными, так как препятствуют слиянию отдельных капель металла, и они снижают способность солевого флюса удерживать в себе оксиды (емкость флюса).

Флюс должен храниться в сухом специально отведенном месте и транспортироваться в закрытых вагонах в герметичной водонепроницаемой упаковке во избежание насыщения влагой. Флюс подвергнувшийся открытой транспортировке и хранению «навалом» на улице как правило содержит от 3 до 10 % воды и 2 – 5 % механических примесей. Для контроля за работой печи, получения оптимального металлургического выхода и сохранения экономических показателей очень важно точное взвешивание флюса. Недостаточное количество флюса приведёт к повышенному окислению металла, а, следовательно, к более низкому металлургическому выходу. Излишнее количество флюса также приведет к дополнительным потерям металла, увлекаемого вместе с солевым кеком.

Например, если 1 т шлака содержит 50% неметаллической части (оксида), а загрузка шлака предполагает 10 т, то при сухой плавке в роторной наклонной печи потребуется добавить около 1,5 т флюса. При среднем содержании в неподготовленном флюсе 5 % воды и 3 % сульфатов потери алюминия составят примерно 70 – 90 кг или снижение металлургического выхода на 0,7 – 0,9 %.

В заключении хочется ещё раз обратиться к руководителям и технологам предприятий. При выборе флюсов для плавки алюминия необходимо руководствоваться не только принципами достаточности, как это зачастую бывает, но и принципами эффективности и целесообразности и сознательно управлять процессами плавки алюминия.

1. Макаров Г. С., Высокие технологии в рециклинге алюминия: возможности и перспективы. // Сборник докладов 3 международной конференции «Рециклинг Алюминия – 2007».
2. Худяков И. Ф., Дорошкевич А. П., Карелов С. В. // Металлургия вторичных цветных сплавов, М. Металлургия, 1987
3. Новичков С. Б., Погодаев А. М., Прошкин А. В., Взаимодействие жидкого алюминия с растворами галогенидов// Цветная металлургия, 2001, № 2 – 3.