

ФЛЮСОВАЯ ОБРАБОТКА. ПРОСТО И ДОСТУПНО.

Д. В. Пискарев, к.т.н, Директор по науке и технологии

П. В. Казаков, Руководитель проекта

ООО «Стройбис венчур»

+7 495 647 98 41

www.stroibis.ru

e-mail: stroibis@stroibis.com

ИСТОРИЯ ФЛЮСОВОЙ ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЯ

Флюсы при плавке алюминия применяются вот уже более 100 лет, т.е практически сразу после открытия Чарльзом Холлом промышленного способа получения алюминия в 1886 году.

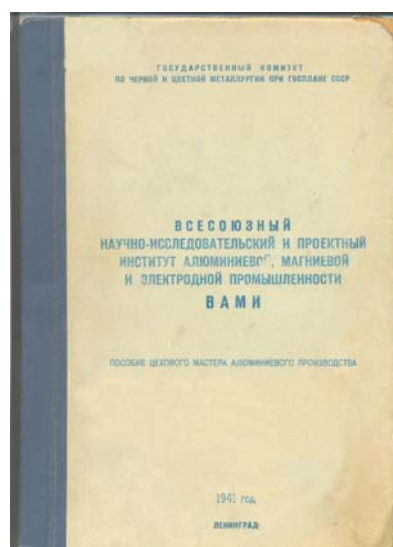
Одно из первых упоминание о применении флюсов в металлургии алюминия встречается в книге Николая Жукова «Алюминий и его металлургия» изданной в России в 1893 году (рис. 1). Книга представляла собой аналитический сборник патентов и различных руководств с разделами: теория электролиза, электрические и химические способы производства, обработка, сплавы, соединения алюминия и рафинировка [1].

Наиболее подробное описание применяемых при плавке алюминия флюсов представлено в книге Роя Андерсена «Вторичный алюминий», опубликованной в 1931 году в США и переведённой на русский язык и изданной в СССР в 1934 году. В книге приведена классификация флюсов по назначению, свойства солей и требования которым должны соответствовать флюсы.

В СССР на алюминиевых заводах флюсы применяются с начала 40-х годов, когда в январе 1941 года ВАМИ разрабатывает «Пособие цеховых мастеров алюминиевых производств» (рис. 2), где в качестве флюсов рекомендуется использовать соли натрия и калия с добавками криолита и фтористого кальция.



Р и с. 1 Книга Николай Жукова «Алюминий и его металлургия», 1893



Р и с. 2 Пособие цехового мастера разработанное ВАМИ ,1941

Толчком для проведения фундаментальных исследований в области флюсовой обработки стало окончание второй мировой войны и появившееся огромное количество

алюминиевого лома, из которого надо было получить качественный металл с наименьшими потерями, а так же послевоенное восстановление и промышленная индустриализация страны. За двадцать лет с 1945 по 1965 в СССР было введено в эксплуатацию 11 заводов алюминиевой отрасли. Для сравнения – за двадцать лет с 1985 года построен только один алюминиевый завод в Хакасии мощностью 300 тыс. тонн алюминия в год. Хроника тех лет поражает своим масштабом строительства:

- 1945 - Богословский Алюминиевый завод (180 тыс. тонн Al год);
- 1945 - Каменск-уральский металлургический завод;
- 1946 - Волховский алюминиевый завод (восстановлен, 24 тыс. тонн Al год);
- 1947 - Завод № 95, ныне известный как ВИЛС (восстановлен);
- 1949 – Запорожский алюминиевый комбинат (восстановлен, 110 тыс. тонн Al год));
- 1951 – Кандалакшский алюминиевый завод (75 тыс. тонн Al год);
- 1954 – Надвоицкий алюминиевый завод (80 тыс. тонн Al год);
- 1954 – Белокалитвенское металлургическое производственное объединение;
- 1959 – Самарский металлургический завод;
- 1959 – Волгоградский алюминиевый завод (160 тыс. тонн Al год);
- 1962 – Иркутский алюминиевый завод (290 тыс. тонн Al год);
- 1964 – Красноярский алюминиевый завод (900 тыс. тонн Al год);

О том, что в эту эпоху параллельно со становлением советской алюминиевой отрасли закладывался фундамент современной флюсовой обработки, говорят года издания и названия публикации учёных Московского института цветных металлов и золота им. Н. И. Калинина (ныне МИСиС). Вот некоторые из них: «Температуры плавления некоторых флюсов для плавки алюминия» (1948, авт. И. Т. Гульдина), «О действии жидких флюсов при плавке алюминиевых отходов» (1948, А. Д. Маяц), «Исследования физико-химического действия жидкого флюса при плавке алюминия» (1953, авт. А. И. Беляева и Е. А. Жемчужина), «Роль поверхностных явлений при плавке алюминия с флюсами» (1955, авт. А. И. Беляева и Е. А. Жемчужина), «Физическая химия расплавленных солей» (1957, авт. А. И. Беляева и Е. А. Жемчужина), «Поверхностные процессы и адсорбция окиси алюминия флюсами» (1958, авт. А. И. Беляева и Е. А. Жемчужины), «Исследование реакций алюминия с флюсами» (1958, авт. А. Я. Радин), «Некоторые свойства расплавленных солевых флюсов и их роль при плавке и рафинировании алюминия» (1959, авт. Н. И. Графас и А. И. Беляев) «Межфазное натяжение жидкого алюминия на границе с солевыми расплавами» (1962, авт. А. И. Беляева и Е. А. Жемчужина).

В 70-е годы прошлого столетия так же учёные МИСиСа под руководством А. В. Курдюмова продолжили исследования в области флюсовой обработки алюминия, результатами которых металлурги пользуются до сих пор. «Криолитсодержащий» флюс и флюс «МХЗ» были введены в серийную технологию на всех алюминиевых заводах в СССР, а флюсы № 4 и 7 на моторных заводах для обработки Al-Si сплавов.

После участвовавших авиакатастроф в СССР в начале 80-х годов, когда за 5 лет с 1980 по 1985-й произошло 152 катастрофы, 8-е управление минавиапрома СССР на металлургических заводах ввело так называемую «директивную технологию», где для выпуска сплавов авиационного назначения были введены ограничения по использованию шихты и легирующих материалов, а так же обязательная операция рафинирования флюсами. Директивная технология была разработана в 1986 году ведущим отраслевым институтом ВИЛСом.

За рубежом в эти годы так же много уделялось внимания флюсовой обработке. Наиболее интересные публикации и патенты Японии, США, Канады, Великобритании, Австралии, Польши и др. стран рассмотрены в аналитических обзорах «Современные способы рафинирования алюминиевых сплавов» за 1973 – 1977 г.г. и 1978 – 1983 г.г. под редакцией Г. С. Макарова и Б. И. Бондарева издательства ВИЛС (ДСП).

После развала СССР, а вслед за ним и научной базы, вопросам флюсовой обработки алюминия в России уделялось мало внимания. В связи с трудностями в финансировании научно-исследовательские работы стали возможны только при поддержке немногих частных предприятий, таких как «Стройбис венчур» и «ЛСТ-Металл».

ФЛЮСЫ В МЕТАЛЛУРГИИ АЛЮМИНИЯ

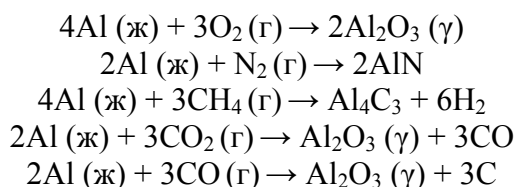
Флюсы, которые применяются в металлургии алюминия можно разделить на две основные группы – покровные и рафинирующие. В литейном производстве ещё используются флюсы для модифицирования силуминов.

ПОКРОВНЫЕ ФЛЮСЫ

Главное назначение покровных флюсов – это увеличение металлургического выхода годного, а, следовательно, сокращение себестоимости готовой продукции. Функционально покровные флюсы предназначены для следующего:

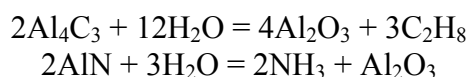
1. Предотвращение окисления (угара) алюминия

Предотвращение окисления алюминия от окисления во время транспортировки алюминия в вакуум-ковше из электролизного корпуса в литейное производство и во время плавки необходимо, так как расплавленный алюминий вступает со всеми компонентами воздуха и печной атмосферы:



Как видно из реакций для расплавленного алюминия не существует защитной атмосферы и даже азот, который активно используется металлургами для продувки алюминия из-за своей дешевизны окисляет алюминий. Азот, хоть и инертный газ (при нормальных условиях), но при рабочих температурах ведения плавки согласно Вольфу [2] образование нитрида алюминия начинается при температуре выше 720 °С, а Чижевский [3] утверждает, что реакция идёт уже при 400 °С. При продувке сплавов системы Al-Mg азотом возможно образование Mg₃N₂, поэтому для дегазации сплавов серии 5xxx продувать рекомендуется аргоном [4].

Значительное количество нитрида алюминия выявляется при рентгеноструктурном анализе отвальных шлаках. В среднем нитрид алюминия составляет около трети неметаллической и не солевой составляющей шлака. На практике наличие нитрида алюминия проявляется в дождливую погоду в виде резкого аммиачного запаха, а наличие карбидов проявляется в виде специфического запаха ацетилена или пропана, причём реакция проходит с выделением большого количества тепла и нагревом шлака:



2. Снижение содержания алюминия в шлаке

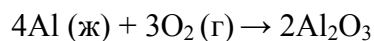
Так как алюминий хорошо смачивает оксиды, то при съёме шлака вместе с ними замешивается большое количество металла. При разных способах съёма (ручной или механический), а так же от мастерства плавильщика или оператора мультисовалочной машины содержание алюминия без обработки флюсом может составлять от 50 до 70 %. Поэтому шлак необходимо обеднять с помощью флюса – простой и дешёвой операции.



Рис. 3 Схема процесса отделения алюминия от шлака с помощью флюса

3. Предотвращение окисления алюминия в шлаке после съёма

Не редко, особенно на сплавах, где легирующие выступают катализаторами возгорания шлак, после съёма алюминия загорается по реакции:



По данным Объединения немецких плавильных заводов (VDS) за одну минуту интенсивного горения шлака окисляется 1 % алюминия [5]. Перемешиваясь со шлаком, снятым с миксера расплавленный флюс снижает доступ воздуха к алюминию в шлаке, тем самым не даёт ему разгораться.



Рис. 4 Шлак без обработки флюсом (слева), и обработанный флюсом (справа)

Технолог на любом алюминиевом заводе может сам выполнить следующий эксперимент. Как видно по реакции окисления к двум атомам алюминия присоединяется три атома кислорода, иными словами у шлака идёт прирост массы за счёт кислорода в количестве 88,89 % от массы алюминия.

Прирост массы можно рассмотреть на простом примере. Пусть вы сняли с миксера 370 кг шлака с содержанием алюминия 52 %, что равно 192,4 кг алюминия. После того, как шлак «сгорит» к нему присоединится кислород из воздуха в количестве 88,89 % от 192,4 кг или 171,02 кг и тогда вес шлака, когда остынет, станет равен $370 + 171,02 = 541,02$ кг. Фактически прирост массы шлака составляет меньше, т.к. алюминий выгорает не весь и в шлаке может остаться 15 – 25 % алюминия. На практике для определения потерь алюминия во время окисления в шлаке после съёма можно пользоваться следующей формулой:

	$n_a * m_a$	$2 * 26,98$	
$M_{п} =$	$\frac{\quad}{\quad} * W$	$= \frac{\quad}{\quad} * 171,02$	$= 192,38$
	$n_k * m_k$	$3 * 15,99$	

где, $M_{п}$ – масса потерь алюминия, кг;
 n_k и n_a – количество атомов кислорода и алюминия,
 $m_k + m_a$ – атомные веса кислорода и алюминия;
 W – фактический прирост массы шлака, кг

4. Переработка шлаков и низкосортных отходов в роторных печах

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. Металлургический 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 роторных наклонных печах (РНП) работа ведётся с меньшим добавлением флюса 0,2 – 0,4 % 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.

При переработке шлаков содержащих флюс расход свежего флюса при сухой плавке в РНП сокращается до нуля, а в печи с постоянной осью до $(0,5 - 0,9) * Al_2O_3$. Объясняется это следующим примером.

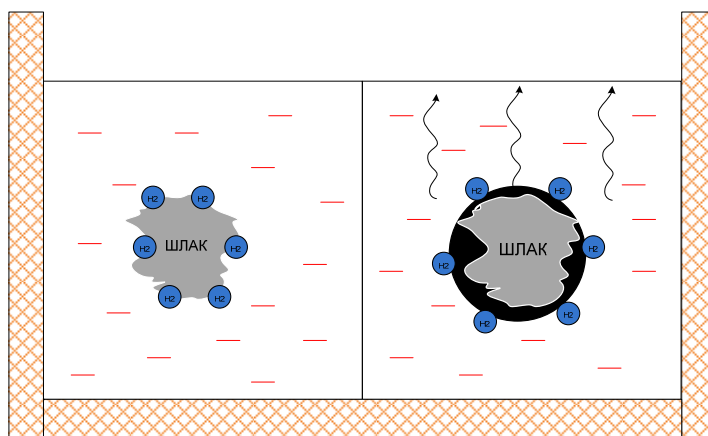
На алюминиевых заводах при производстве АТЧ шлакообразование составляет в среднем 4,5 кг/т из которых 0,8 кг – это флюс, который остался в шлаке после обработки, что составляет 17 %. А при переработке 40 % безсолевого шлака в РНП необходимо добавить 12 - 16 % соли. Таким образом, содержание соли во флюсованном шлаке полностью компенсирует необходимое количество флюса при переработке шлака в РНП.



Рис. 5 Наклонная роторная печь TTRF (16 тонн), Испания

РАФИНИРУЮЩИЕ ФЛЮСЫ

Рафинирующие флюсы предназначены для очистки жидкого алюминия от неметаллических и газовых включений, таких как, водород, оксид алюминия, карбид алюминия, шпинели и нитрида алюминия, а так же от примесей щелочных и щелочно-земельных металлов – натрия, лития, магния и кальция. Действие рафинирующих флюсов основано на флотации при очистке от неметаллических и газовых включений (рис. 6) и на химическом взаимодействии ЩМ и ЩЗМ с активными реагентами – фторидами, сульфатами или хлоридами (табл. 1 и рис. 7).



на поверхности включения
адсорбирован водород

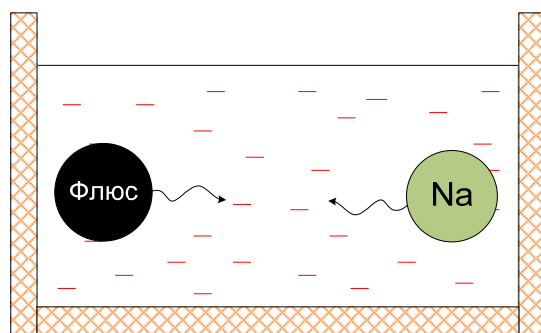
флюс, удаляет включения, а
вместе с ним и водород

Р и с. 6 Схема очистки алюминия от неметаллических и газовых включений флюсом

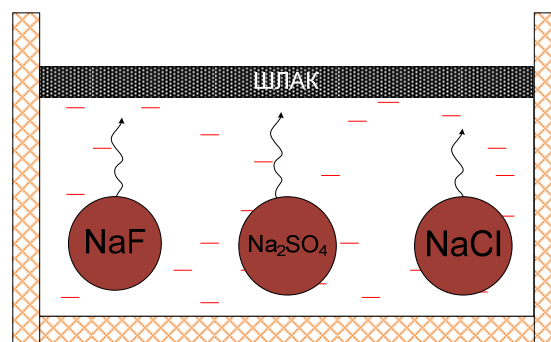
Т а б л и ц а 1.

Реакции окисления натрия калиевым криолимом, сульфатом калия и гексахлорэтаном

№	Реакция	Энергия Гиббса ΔG_{1000} , кДж/моль
3	$KAlF_4 + 3Na = KF + 3NaF + Al$	-281,4
4	$K_2SO_4 + 2Na = Na_2SO_4 + 2K$	-22,2
5	$C_2Cl_6 + 6Na = 6NaCl + 2C$	-2043,9



в расплаве флюс встречается с примесями ЦМ и ЦЗМ



Продукты реакции всплывают в шлак

Р и с. 7 Схема очистки алюминия от примесей ЦМ и ЦЗМ флюсом

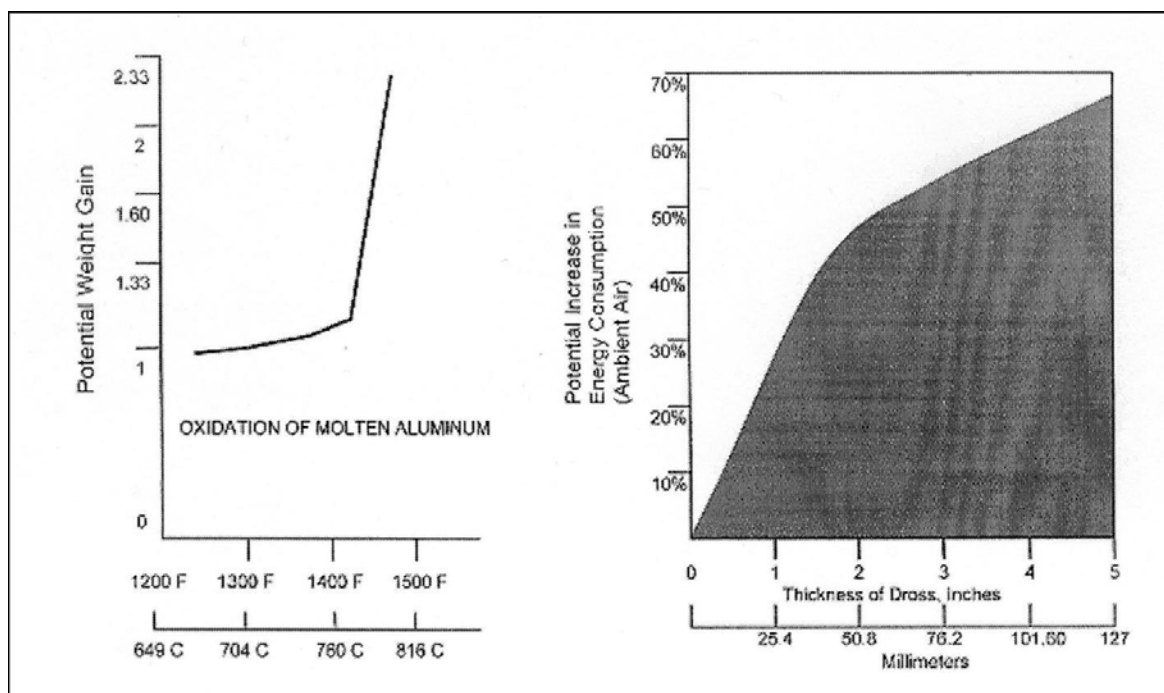
ФЛЮСОВАЯ ОБРАБОТКА В ВАКУУМ-КОВШЕ НА АЛЮМИНИЕВОМ ЗАВОДЕ

Потерям алюминия в вакуум-ковше на участке электролизёр-миксер никогда не уделялось много внимания, считается, что основные потери металла происходят в миксере во время заливки из ковша в миксер, при приготовлении сплавов и разливке в изложницы или слитки. В сравнении со средней рабочей температурой ведения плавки в миксере равной 720 - 740 °С, при выливке из электролизёра в ковш (920 – 950 °С) алюминий во время контакта с воздухом окисляется значительно быстрее, так как теоретически скорость химической реакции при повышении температуры на 10 К (10 °С) возрастает в 2 – 4 раза [6]. Наглядно зависимость окисления алюминия от температуры показана на рис. 8 (график слева). На графике справа рис. 8 показана зависимость потери энергии от толщины шлака [7].

По данным компании «Aluminium Smelters Associates» (США) и «Hoesch Metallurgie GmbH» (Германия) [8] снижение концентрации натрия ещё на этапе транспортных ковшей с 50 до 5 ppm, обеспечит снижение на 20 - 23 % шлакообразования в литейном корпусе, а потери металла нетто уменьшатся с 0,250 до 0,135 % от общего объёма производства металла, т.е. почти в 2 раза! Снижение потерь металла (угар) объясняется главным образом удалением щелочных металлов как катализаторов циклических окислительных процессов (Рис. 9).

Провести обработку каждого ковша сразу после выливки, например, на установках инъекции флюса не представляется возможным из-за нехватки времени, т.к. на обработку одного ковша уйдёт как минимум 30 минут и их просто не будут успевать обслуживать. Гораздо проще в литейном производстве после заливки ковша в миксер и его опорожнения, на дно ковша насыпать рафинирующий флюс из расчёта 0,5 - 1 кг/ т алюминия –сырца. При выливке алюминия из электролизёра в ковш флюс замешается в расплав и решит сразу три задачи. Во-первых, он снизит содержание натрия, а во-вторых, снизит шлакообразование и в третьих после расплавления всплывёт на поверхность

расплава и будет предохранять алюминий от окисления во время транспортировки ковша из электролизного корпуса в литейное производство.



Р и с. 8 Зависимость окисления алюминия от температуры (слева) и зависимость потребления энергии на прогрев алюминия от толщины шлака (мм)

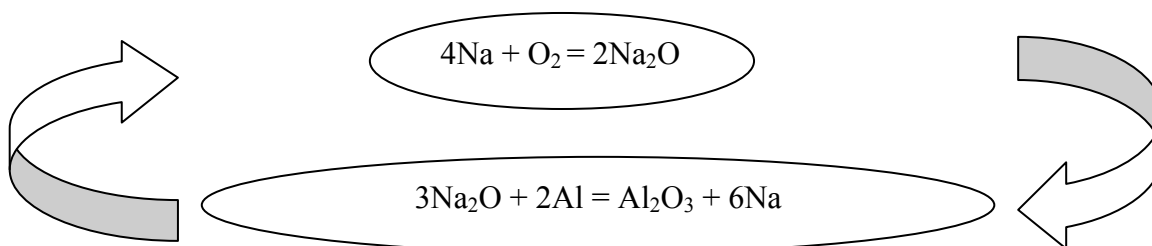


Рис. 9 Циклическое окисление алюминия натрием

ФЛЮСОВАЯ ОБРАБОТКА В МИКСЕРЕ

Основное назначение флюсовой обработки в миксере - это сокращение потерь алюминия. При правильной обработке можно увеличить металлургический выход годного на 0,2 – 0,4 %, а при переработки ломов до 1,5 %.

1. Снижение шлакообразования во время перелива алюминия

В карман миксера перед заливкой из вакуум-ковша или печи под каждый ковш засыпается флюс из расчёта 0,5 – 1,0 кг/т (первичный алюминий) или 5 – 25 кг/т (лом, обрезь, стружка и т.д.). При заливке алюминия в миксер струя металла сразу замешивает флюс в расплав, а окислы вступают во взаимодействие с флюсом и всплывают в шлак.

2. Снижение шлакообразования во время легирования и перемешивания расплава

Во время присадки легирующих и перемешивания расплава для получения однородного состава жидкий алюминий активно вступает в химическое взаимодействие с элементами воздуха и печной атмосферы, что естественно влечёт к дополнительному шлакообразованию. Для снижения количества шлака и металла в нём, шлак необходимо обработать флюсом из расчёта 0,3 – 2,0 кг/т алюминия, в зависимости от количества легирующих.

3. Снижение шлакообразования и содержания алюминия в шлаке

Во время плавления алюминия или добавки твёрдой шихты в жидкую образуется шлак и здесь снижать шлакообразование необходимо по следующим соображениям. Во-первых, чем больше шлака, тем больше вы потеряете алюминия, который запутается в него во время съёма. И во-вторых, чем больше «шапка» шлака, тем больше энергозатраты. Шлак – оксид или по своей сути огнеупор, является хорошим теплоизолятором, так при толщине «шапки» 100 мм на плавление алюминия будет затрачено на 30 % больше энергии, чем при толщине шлака в 25 мм (рис. 9).

Для уменьшения потерь алюминия со шлаком шлак следует обработать флюсом, тогда, как уже было показано на рис. 3 при выдержке шлака на фор-камере в течение 5 – 7 минут алюминий будет отделяться, и стекать обратно в миксер. Таким образом можно снизить содержание металла в шлаке в 1,5 – 2 раза, а шлак получится сухим, рассыпчатым и удобным для съёма.

4. Рафинирование алюминия

Рафинирование от неметаллических и газовых включений и примесей ЩМ и ЩЗМ проводят в конце плавки. Температура расплава на момент обработки как правило колеблется от 720 до 780 °С, реже в диапазоне 700 – 800 °С в зависимости от флюса, стараясь зря не перегреть металл, чтобы температура обработки флюсом была приближена к температуре разливки в изложницы или кристаллизатор. Расход флюса при рафинировании первичных сплавов может составлять 0,5 кг/т при инъекции в составе газофлюсовой смеси и 1 кг при замешивании через зеркало расплава. На сплавах, приготовленных из ломов и отходов или с их привлечением норма расхода флюса может быть увеличена в разы – от 5 до 25 кг/т.

Выводы:

На каждом конкретном заводе в зависимости от оборудования и особенностей металлургических агрегатов, шихтовых материалов и целей флюсовой обработки технологи должны сами выбрать место, время и способ подачи флюса, а так же расход флюса и температуру обработки. Основные, наиболее распространённые правила приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Операция	Место и время	Способ обработки	Расход флюса
Снижение шлакообразования и предотвращение окисления алюминия	Выливка алюминия из электролизёра в вакуум-ковш и его транспортировка в литейное производство	Флюс подаётся на дно ковша перед выливкой из электролизёра	0,5 – 1 кг/т Al-сырца
	Перелив алюминия из вакуум-ковша в миксер	Флюс подаётся в карман под заливку каждого ковша	0,5 – 1 кг/т Al-сырца
	В миксере/печи во время плавения и или добавления твёрдой шихты	Флюс может подаваться послойно вместе с твёрдой шихтой, на шихту после загрузки или на поверхность расплава	0,5 – 1 кг/т Al-сырца; 1 – 3 кг/т твёрдых отходов; 5 – 25 кг/т лома алюминия (кусок, обрезь, стружка)
	В миксере/печи при подачи легирующих и перемешивания расплава для получения однородного состава	Флюс подаётся на образовавшийся шлак	0,3 – 2 кг/т Al, в зависимости от типа легирующих материалов и их количества;
Снижение содержания алюминия в шлаке и шлакообразования	В миксере/печи в конце плавки перед съёмом шлака	Флюс подаётся на образовавшийся шлак	0,5 – 1 кг/т Al при производстве АТЧ; 1 – 3 кг/т Al при производстве сплавов; 5 – 15 кг/т Al при производстве вторичных сплавов
Рафинирование от неметаллических и газовых включений – AlN, Al ₂ C ₃ , Al ₂ O ₃ , H ₂	В миксере/печи в конце плавки	Подача флюса в расплав с помощью установок инъекции флюса и последующим отстоем	0,5 – 1 кг/т Al
		Ручное или механическое замешивание флюса в расплав через зеркало металла и последующим отстоем	2 – 3 кг/т Al
Рафинирование от примесей щелочных и щелочно-земельных металлов – Na, Ca, Mg и Li	В ковше	Ручное замешивание через зеркало расплава	1 – 2 кг/т Al
		Флюс подаётся на дно ковша перед выливкой из электролизёра	0,5 – 1 кг/т Al
		Подача флюса в расплав в составе газо-флюсовой смеси на установках инъекции флюса	0,5 – 1 кг/т Al
	В миксере/печи	Подача флюса в расплав помощью установок инъекции флюса	0,5 – 1 кг/т Al
		Ручное или механическое замешивание флюса в расплав через зеркало металла	1 – 3 кг/т Al при производстве первичных сплавов; 10 кг/ 1 кг Mg при производстве вторичных сплавов из лома алюминия;
		Флюс загружается на дно миксера под сливное отверстие перед переливом	
	Перелив алюминия из вакуум-ковша в миксер	Флюс подаётся в карман под заливку каждого ковша	0,5 – 1 кг/т Al

Список литературы:

1. История металлургии легких сплавов в СССР. 1917 – 1945. М.: Наука.
2. F. Wolf. Zur Darstellung von Aluminiumnitrid aus den Elementen, Zt. anorg Chem., 1913
3. N. Tschischewski. // The Occurrence and Influence on Nitrogen on Iron and Steel, JI. Iron and Steel Inst, 1915
4. Добаткин В.И., Габидулин Р.М., Колачев Б.А., Макаров Г.С. // Газы и окислы в алюминиевых деформированных сплавах/– М.: Металлургия, 1976
5. Клаус Кроне //Рециклинг алюминия: от исходного материала до готового сплава. М.: АСТШ, 2003
6. В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак, Справочник Химия. Химия, 2000.
7. Ден Зенг, Е. А. Панков // Лучшее оборудование в России для переработки алюминийсодержащих отходов и опыт его использования на заводе ВМС// Сборник докладов 3-й международной конференции и выставки «Рециклинг алюминия»
8. Попов Ю.Н., М. Adkins, R. Bauer, M. Burkhardt // Экономическая эффективность литиевых электролитов с учётом очистки алюминия от лития и других примесей. // Сборник докладов IX Международной Конференции «Алюминий Сибири – 2003».