

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ»
ОТКРЫТОГО АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА
«ТАДЖИКСКАЯ АЛЮМИНИЕВАЯ КОМПАНИЯ»

На правах рукописи

УДК 546.621:622.7(575.3)



АХМАДШОЕВ Иброхим Шарифович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ ФЛЮСОВ ИЗ МЕСТНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА**

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание ученой степени доктора философии (PhD) – доктор
по специальности 6D072000 – Химическая технология
неорганических веществ**

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент
Рузиев Джура Рахимназарович

Душанбе – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЕЙНЫХ ФЛЮСОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ (Обзор литературы).....	11
1.1. Состав и физико-химические свойства рафинирующих флюсов.....	11
1.2. Температуры плавления флюсов на основе смеси NaCl–KCl (1:1) и на основе карналлита (MgCl ₂ -KCl).....	14
1.3. Методы рафинирования алюминиевых расплавов.....	16
1.4. Рафинирование расплава алюминия солевыми композициями.....	27
1.5. Заключение по литературному обзору и определение направлений исследований.....	36
ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛЮСОВ ИЗ МЕСТНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА	38
2.1. Характеристика используемого сырья.....	38
2.2. Термодинамика процессов получения флюсов из местного минерального сырья и отходов производства.....	43
2.3. Разработка рецептуры флюсов с использованием отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» и фтористых солей.....	48
2.4. Разработка технологии производства рафинирующих флюсов с использованием флюоритового концентрата ОАО «ТалКо Флюорит».....	55
2.5. Разработка технологии производства флюса с использованием флюоритового концентрата и фторида алюминия.....	60
2.6. Разработка технологии производства флюса с применением электролитного оборота ОАО «ТалКо».....	63

2.7. Разработка технологии производства флюса на основе промышленных отходов предприятий Республики Таджикистан.....	67
2.8. Разработка рецептуры флюса с использованием хлорида кальция.....	71
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПРОИЗВОДСТВА ЛИТЕЙНЫХ ФЛЮСОВ, ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАКОВ И ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ.....	76
3.1. Технологическая схема производства флюса с использованием отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» и фтористых солей.....	76
3.2. Технологическая схема производства флюса с использованием флюоритового концентрата ОАО «ТАЛКо Флюорит».....	81
3.3. Технологическая схема производства флюса с использованием флюоритового концентрата и фторида алюминия.....	84
3.4. Технологическая схема производства флюса с применением электролитного оборота ОАО «ТАЛКо»	85
3.5. Технологическая схема производства флюса на основе промышленных отходов предприятий Республики Таджикистан.....	88
3.6. Технологическая схема переработки шлаков литейного производства.....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	92
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	94
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследований. Для защиты поверхности алюминиевого расплава от контакта и взаимодействия с окружающей средой применяют флюсы на основе хлоридов и фторидов щелочных металлов, функции которых заключаются в снижении потерь металла в составе шлака. В связи с этим, большое внимание со стороны исследователей уделяется поиску новых высокоэффективных, экологически безвредных рафинирующих и рафинирующе-модифицирующих составов, обеспечивающих высокую стабильность получаемых результатов. Химический состав этих флюсов в основном состоит из смеси солей хлоридов и фторидов. При обработке металла с флюсом разрушают оксидную пленку на расплаве и освобождают захваченный ею алюминий.

Флюсы, используемые при литье алюминия, можно разделить на два основных вида -покровные и рафинирующие. Покровные – это сравнительно легкоплавкие флюсы, которые, покрывая поверхность жидкого алюминия в процессе литья и транспортировки, защищают его от окисления. Рафинирующие флюсы предназначены для очистки расплавленного алюминия от неметаллических и газовых включений, а также от примесей щелочных и щелочноземельных металлов.

В настоящее время в литейном производстве Открытого акционерного общества «Таджикская алюминиевая компания» (ОАО «ТАЛКО») для очистки первичного алюминия, в основном, используют флюс, изготавливаемый на предприятии из криолита и поваренной соли. Одним из основных недостатков этого флюса является использование в его производстве фтористого алюминия и криолита, которые значительно увеличивают себестоимость выпускаемого продукта. Кроме того, частично используется флюс, импортируемый из Российской Федерации. По ряду показателей импортный флюс превосходит флюс ОАО «ТАЛКО», однако его цена почти в 4 раза выше стоимости заводского флюса.

Исходя из этого, изучение возможности производства эффективного, сравнительно недорогого покровно-рафинирующего флюса из местного сырья и отходов промышленных предприятий республики Таджикистан является актуальной задачей.

Степень изученности научной проблемы. Для очистки алюминиевых расплавов от различных примесей и предотвращения окисления алюминия исследовано более 100 видов флюсов. Более известные флюсы разработанные на основе NaCl и KCl для рафинирования расплавленного алюминия. В данной диссертационной работе приведены разработки технологии рецептуры флюса из флюоритового концентрата ООО «ТалКо Флюорит», хлорсодержащего отхода ОАО «Таджикхимпром», фторсодержащего отхода ООО «ТалКо Кемикал».

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель исследования: определение физико-химических и технологических основ переработки местного сырья и отходов промышленных предприятий Республики Таджикистан с целью получения экономичных литейных покровно-рафинирующих флюсов и переработки шлаков алюминиевого производства.

Объект исследования: отходы ОАО «Таджикхимпром», ООО «Талко Кемикал», флюоритовый концентрат ООО «ТалКо Флюорит», электролитный оборот ОАО «ТалКо, криолит, фторид алюминия и натрия, также шлак литейного производства.

Предмет исследования: физико-химические и экологические показатели флюсов разного состава, полученного из местного сырья и отходов промышленных предприятий Республики Таджикистан.

Задачи исследования:

- изучение химического и минералогического составов местного сырья и отходов производственных предприятий республики;
- изучение термодинамики процессов получения покровно-рафинирующего флюса из хлорсодержащего и фторсодержащего компонентов;
- определение оптимальных условий получения покровно-рафинирующего флюса из местного сырья и отходов производственных предприятий республики;
- установление влияния параметров при переработке шлаков литейного производства ОАО «ТалКо», а также изучение содержания компонентов в металле и кеке;
- физико-химический анализ исходных материалов и конечных продуктов;
- проведение опытно-промышленного испытания флюса в миксере литейного производства ОАО «ТалКо»;

- разработка принципиальной технологической схемы получения флюса из местного сырья и отходов промышленных предприятий республики.

Методы исследования. В исследовании использованы физико-химические методы, рентгенофазовый анализ (РФА) и другие методы химического анализа, которые были применены для получения достоверных и обоснованных результатов, имеющих высокую точность и воспроизводимость экспериментальных данных. Обработка информации выполнена с помощью программного пакета Microsoft Office Excel и ANSYS CFX.

Отрасль исследования: химический и минералогический состав отходов: шламовых полей ОАО «Таджикхимпром», отходов ООО «ТАЛКО Кемикал», флюоритового концентрата ООО «ТАЛКО Флюорит» и электролитный оборот ОАО «ТАЛКО». Определено, что основными его компонентами являются: хлориды натрия, кальция, криолит, фториды кальция, алюминия и натрия.

Этапы исследования. На первом этапе (2018-2019 гг.) проведен анализ литературы по теме работы; определена её актуальность, сформулированы цель и задачи исследования.

На втором этапе (2019-2020гг.) изучены физико-химические основы получения флюсов из местного минерального сырья и отходов производства.

На третьем этапе (2019-2020гг.) проведены опытно-промышленные испытания переработки шлаков литейного производства ОАО «ТАЛКО»; подведены итоги, сделаны выводы по проведённому исследованию, осуществлена работа по оформлению диссертации.

Основная информационная и экспериментальная база. Работа выполнена на кафедре прикладной химии Таджикского национального университета и в лаборатории экологических исследований и переработки промышленных отходов Государственного учреждения «Научно-исследовательского института металлургии» открытого акционерного общества «Таджикская Алюминиевая Компания».

Достоверность диссертационных результатов. Достоверность полученные данные обеспечены и обоснованы использованием в работе современных физико-химических методов исследования, статической обработки результатов.

Научная новизна исследования:

1. Установлены основные физико-химические характеристики процессов получения покровно-рафинирующего флюса из фтористых солей и отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром».

2. Выявлены физико-химические параметры и технология переработки шлака, образуемого в миксере после обработки флюса.

Теоретическая ценность исследования. Достигнутые результаты в процессе исследования имеют фундаментальное значение и используются для рафинирования первичного алюминия в литейном отделе ОАО «ТалКо».

Практическая ценность исследования заключается в том, что предложенные способы совместной переработки местных минеральных ресурсов и отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» позволяют получить более доступный покровно-рафинирующий флюс (Акт испытания прилагается).

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты физико-химических исследований состава и свойств местного сырья и отходов промышленных предприятий республики;
- результаты рецептуры и технологии производства флюса из местного сырья и отходов производства;
- результаты опытно-промышленных испытаний разработанных флюсов в литейном производстве ОАО «ТалКо»;
- результаты химических анализов на содержание основных компонентов в металле и кеке при использовании различных видов флюсов.

Личный вклад соискателя заключается в постановке задачи исследования, определении путей и методов их решения, получении и обработке большинства экспериментальных данных, анализе и обобщении

результатов экспериментов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Результаты диссертационной работы обсуждены на: республиканской научно-практической конференции «Проблемы металлургии Таджикистана и пути их решения» (Душанбе, 2016); республиканской научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». (Душанбе, 2017); республиканской научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2017); на «Научно-практическом семинаре» посвящённом 100 летию НИТУ «МИСиС» (Турсунзаде, 2017); в сборнике материалов XV Нумановских чтений «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (Душанбе, 2019г); Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021)» и «400-летию Миробида Сайило Насафи» (Душанбе, 2019); IV Международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии», посвященной памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Хамида Мухсиновича и Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича (Душанбе, 2019); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» (Иркутск, 2020); Республиканской научно-практической конференции «Основы развития и перспективы химической науки в республике Таджикистан», посвященной 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора Академика АН РТ Нуманова Ишонкула Усмоновича (Душанбе, 2020).

Опубликование результатов диссертации. По теме диссертации опубликованы 14 статей, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 11 статей в материалах международных и республиканских конференций. Получено малый патент Республики Таджикистан, а также 5-актов внедрения (прилагаются в приложении).

Структура и объём диссертации: диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка использованной литературы из 114 наименований на русском и иностранных языках и приложения. Общий объём диссертационной работы составляет 124 страниц, включает 17 рисунков и 29 таблиц.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛЮСОВ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ АЛЮМИНИЯ (Обзор литературы)

1.1. Состав и физико-химические свойства рафинирующих флюсов

Из литературных данных известно, что в настоящее время для очистки алюминиевых расплавов от различных примесей и предотвращения окисления алюминия исследовано более 100 видов флюсов. Более известные флюсы разработаны на основе NaCl и KCl для рафинирования расплавленного алюминия.

В работе [1] приведены часто используемые флюсы с содержанием NaCl и KCl, температуры плавления которых составляют до 660°C.

Флюсы, содержащиеся в составе NaCl и KCl, используются в виде покровного флюса без использования фторсодержащих солей. В литейном производстве алюминия для защиты расплавленного металла от окисления, для покрытия поверхности жидкого алюминия применяют флюс содержащий следующий химический состав (% асс.): 6,2-Na₃AlF₆, 4,8-CaF₂, 37-NaCl и 52 KCl. Также существуют другие виды флюсов с добавлением до 5,0% K₃AlF₆, NaF, KF и AlF₃, имеющие хорошие покрывные свойства для предотвращения окисления металла от воздуха [2].

Для рафинирования алюминиевых сплавов в основном используются флюсы, содержащие 5 – 25% криолита, 35 – 55% хлорида калия и 25 – 45% хлорида натрия, а также для повышения рафинирующих свойств натриевый криолит заменяют на калиевый криолит.

За последние годы опубликованные в международных журналах статьи про флюсы с применением Na₂SiF₆ и K₂SiF₆ для производства алюминия [3] сообщают, что себестоимость кремнефтористых солей ниже себестоимости других фтористых солей, поэтому рекомендовано их применение для рафинирования алюминия сырца. После использования флюса на основе кремнефтористой соли выяснилось, что данный флюс не имеет достаточно рафинирующих свойств. Также определено, что флюсы с добавками NaF,

CaF_2 и Na_3AlF_6 обладает достаточно хорошими рафинирующими свойствами [4,5].

В процессе плавления деформируемых сплавов и алюминиево – магниевых сплавов используют флюсы с применением карналлита (MgCl_2 и KCl).

Флюсы на основе карналлита (33 – 57% хлорида калия и 43 – 67% хлорида магния) обычно используют без добавки фтористых солей, и для улучшения рафинирующих свойств в состав флюсов добавляются до 16% CaF_2 и MgF_2 [6,7]. При этом данные флюсы особо не отличаются от других рафинирующих флюсов для очистки магниевых сплавов от газовых включений и примесей щелочных металлов неметаллических примесей и газовых включений [8].

Основными недостатками рафинирующих флюсов с содержанием смеси хлорида калия и магния ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -карналлит) являются высокое содержание летучих веществ и гигроскопичность, при которых выделяются пары соляной кислоты, что приводит к загрязнению рабочей зоны, а при добавке фтористых солей во флюсах снижается содержание газообразных вредных веществ [9]. Флюс с соотношением 35-55% хлорида калия, 35-45% хлорида магния, 5-20% калиевого криолита имеет хорошие покровно-рафинирующие и технологические свойства [10].

Авторами [11] разработана рецептура флюса с содержанием литиевых солей, которая состоит из смеси солей LiCl , KCl , NaCl , также содержит от 2,0 до 20,0% криолита и от 5,0 до 40,0% фторида натрия и калия, 5-10% фторида кальция, 5 – 50% фторида лития и до 20% фторида алюминия. Флюс с таким содержанием плавится при низкой температуре и имеет повышенное рафинирующее свойство. Также в соединение фтористого лития добавляют фтористый алюминий от 5,0 до 20,0 % LiF/AlF_3 , от 10,0 до 50,0% LiCl , от 10,0 до 50,0% KCl , от 10 до 50,0% UP .

Недостатком литиевых флюсов является высокая гигроскопичность, из-за которой его практически не используют при рафинировании алюминиевых расплавов.

В работе [12] информируется о составах флюсов с максимальным содержанием фтористых солей и воздействии этих флюсов на уровень выхода алюминия при переплавке алюминиевых порошков. При использовании флюсов, которые изготавливаются из двух солей с соотношением компонентов шихты 1:1 (фторида калия – хлорида калия, фторида калия – хлорида натрия, фторида калия – хлорида лития, фторида натрия – хлорида калия, фторида алюминия – хлорида натрия, фторида алюминия – хлорида лития, фторида алюминия – фторида натрия, фторида калия – фторида алюминия) максимальный выход алюминия достигается до 80-90%, а в тройных системах становятся ещё более эффективнее (хлорида калия (хлорида натрия) – фторида калия (фторида натрия) с добавлением фторида алюминия).

Флюс с содержанием смеси фторидов щелочных металлов и фтористого алюминия имеет более эффективные рафинирующие свойства. Их составы ближе к криолиту или смеси различных криолитов при избытке фторида алюминия, например, 35 – 40 фторида алюминия, 60 – 65 фторида калия, который не дает разлагаться фторидам с восстановлением щелочных металлов [13]. Флюсы таких составов тугоплавки и не оказывают рафинирующего эффекта при разливе на первичный металл. Использование калиевого криолита как добавки к хлоридным флюсам может дать положительный эффект, так как это аналог натриевого криолита, при котором возможно восстановление калия. Флюс с таким содержанием не оказывает значительного отрицательного влияния на качество разливочного металла [14].

При рафинировании жидкого алюминия с флюсом, содержащим NaCl и KCl с добавлением 20% фторида натрия и 10% натриевого криолита или флюсом с дополнительным содержанием 5-10% фторида стронция, наблюдаются дополнительные модифицирующие действия [15], кроме того, флюсы с содержанием NaCl, KCl, K_2TiF_6 и KBF_4 как и предыдущие флюсы имеют положительные покровно-рафинирующие свойства по

отношению к первичному алюминию [16].

Композиционные свойства рафинирующих флюсов идентифицируют по свойствам солей фторидов и хлоридов, а также перед применением рафинирующих флюсов. В литейном производстве определяются взаимодействия используемых солей при различных температурах, вязкость расплавленной шихты, летучесть вещества в составе шихты при термической обработке, плотность исходной шихты флюса, гигроскопичность образуемого флюса, смачиваемости флюса при обработке металла и др.

Авторами работы [17,18] исследовано, что к эвтектическому типу принадлежат диаграммы состояния значительной части солевых систем.

1.2. Температуры плавления флюсов на основе смеси NaCl – KCl (1:1) и на основе карналлита (MgCl₂-KCl)

Действие флюса имеющего в своём составе K₃AlF₆ аналогично влиянию флюса Na₃AlF₆, а содержание MgF₂ приводит к повышению температуры плавления флюса, по сравнению с CaF₂. При добавлении K₂ZrF₆ температура плавления карналлита значительно увеличивается. Данное явление связано с образованием MgF₂ которой, мало растворяется в карналлите и протекает согласно следующей реакции: $K_2ZrF_6 + MgCl_2 \rightarrow MgF_2 + KCl + 3ZrCl$.

Если в флюсовой системе образуется соединение, то плотность флюса, содержащего в своём составе соединения хлоридов и хлоридо-фторидов, не подчиняется аддитивному закону. Таким образом, снижение содержания фтористой соли в составе хлорида калия и натрия с соотношением 1 к 1 или смеси хлоридов калия и магния приводит к повышению плотности флюса. Плотность карналлита при температуре 650°C составляет 1617,5 кг/м³, однако, температурный коэффициент плотности равен 0,65 кг/(м³•°C), который приведён в работе [19]. Также при добавке одного процента фторида кальция к карналлиту плотность смеси увеличивается на 6 кг/м³.

Авторами работы [20] авторами изучена зависимость изменения плотности флюса при различных соотношениях хлорида натрия и калия и

при увеличении температуры до 700 °С плотность флюса составляет 1575 кг / м³. Добавление одного процента фторида натрия и криолита приводит к изменению плотности шихты от 4 до 4,5 кг/м³ [21].

Фтортитанат калия в системе с хлоридом калия оказывает аналогичное действие [22]. Установлено, что при добавлении фтортитаната по порциям, плотность флюса увеличивается на 6 кг/м³. При этом температурный коэффициент не изменяется и составляет 0,62 кг/ (м³•°С).

Рафинирующие флюсы на основе солей фторидов и хлоридов имеют незначительные вязкости и равны 2 мН•с/м², которые мало зависят от температуры. В этих системах вязкость повышается при образовавшейся твердой фазе. Содержащееся в шихте флюса соли КСl и MgCl₂ при термической обработке от 600 до 720 °С вязкость расплавленной среды постепенно уменьшается до 2,5 мН•с/м². При добавлении концентрата флюорита вязкость расплавленной смеси солей повышается при температуре 710 °С. При плавлении смеси хлорида магния, хлорида калия и хлорида лития при температуре 700 °С вязкость равна 1,2 мН•с/м².

Вязкость флюсов с содержанием фтористой соли равна 1 – 2 мН•с/м² [23]. При смешивании оксида алюминия от 10 до 45% с флюсом вязкость флюса увеличивается до 20 – 30 мН•с/м² и данный процесс при повышении температуры играет существенную роль. Поэтому авторами работ [20,24] исследована вязкость флюса, которая при повышении температуры на 100°С понижается на 10 мН•с/м².

Летучесть солей хлоридов и фторидов определяется по упругости их паров. По данным работ [20, 23] авторами изучены упругости паров фторидов на 1-2 порядка и ниже упругости паров хлоридов. Во флюсах упругости паров солей изменяется аддитивно в зависимости от содержания в нем компонентов. Только при образовании соединений упругость пар становится выше или ниже. Определено, что летучесть хлорида магния больше, чем летучесть карналлита, однако, смесь фторида натрия и алюминия имеет очень высокую летучесть [23].

Взаимодействие флюсов с оксидами. Оксиды в хлоридных системах очень медленно растворяются. При температуре 900°C в системе хлоридов натрия и калия (1:1) - Fe₂O₃ растворяется соответственно до 0,0036%, BeO до 0,0001, SiO₂ до 0,0018 и Al₂O₃ до 0,000001 [25]. Согласно мнению авторов [26], в системе хлоридов натрия и калия (1:1) растворимость Al₂O₃ составляет 0,005 – 0,008%. Добавление CaF₂ в эти системы особо не влияет на растворимость Al₂O₃. Но при добавлении натриевого криолита в состав флюса с содержанием NaCl – KCl (1:1) увеличивается растворимость Al₂O₃, и с повышением температуры до 1000°C оксид алюминия растворяется до 0,5%.

Оксид магния в системе NaCl-KCl растворяется до 0,00012% в интервале температур от 850 до 1000°C, однако в карналите его растворимость достигает до 0,0013-0,0044% при температуре 800°C. Согласно авторам [27] теплота растворения оксида магния имеет положительное значение и составляет 50-100 кДж/моль.

Поверхностные свойства рафинирующих флюсов. Поверхностное натяжение рафинирующих флюсов с содержанием смеси солей фторидов в два раза больше, чем флюсов с содержанием хлористых солей. По данным авторов [20] рафинирующие флюсы, состоящие из смеси солей хлоридов и фторидов, вносят аддитивные изменения. Таким образом, поверхностное натяжение смеси хлоридов натрия и калия (1:1) при обработке в температурном режиме 690-710°C образует 120 мН/м, а при температурном режиме 790-810 °C составляет 105 мН/м. При этом коэффициент поверхностного натяжения составляет 0,06 мН/ (м•°C).

1.3. Методы рафинирования алюминиевых расплавов

При очистке металлов от примесей жидкого алюминия в литейном производстве в основном используется флюс содержащий смесь солей хлоридов и фторидов. Смесь солей растворяется в жидком металле и происходит процесс сорбции.

Целесообразность рафинирующих флюсов зависит от их физических и

химических свойств. Однако, удаление примеси состава жидкого металла зависит от различных технологических параметров рафинации, которые являются следующими: удельный расход флюса; удельная поверхность их взаимодействия; интенсивность перемешивания металла и флюса; удельный расход.

Таким образом, совершенствование методов флюсовой обработки алюминиевых расплавов заключается не только в улучшении рафинирующих свойств, а также в улучшении технологических процессов и устройств.

В последние годы было разработано несколько новых методов очистки алюминиевых расплавов.

1. Рафинирование расплава алюминия в раздаточном ковше проводят перед разливом и наливают нужную порцию жидкого флюса. Во время наполнения ковша флюс перемешивается с металлом и покрывает поверхность расплава.

2. В индукционной печи, в которой благодаря индукционному перемешиванию производится интенсивная промывка поверхностных слоев металла проводится рафинирование расплава алюминия жидким флюсом.

3. Механическое диспергирование флюса в металле с помощью пропеллера.

4. Обработка жидкого алюминия магнитодинамическими устройствами [28].

В магнитодинамической установке активный контакт между металлом и флюсом обеспечивается рециркуляцией жидкого металла под воздействием электромагнитных сил на границе раздела флюс-металл. Наилучший эффект при рафинировании алюминия получается с помощью повышения скорости циркуляции расплава алюминия и дополнительного его дробления во флюсе.

5. Сущность электрофлюсового рафинирования заключается в очистке металла от примесей. Действие данного способа заключается в рафинировании струи металла путем пропускания ее через слои флюса и наложения поля электрического тока на границе металл – флюс [29, 33]. При

данном способе появляется возможность широко варьировать величину поверхности контакта и флюса, температуру и время взаимодействия. Наложение электрического поля на границе металла с флюсом улучшает физико-химические условия рафинирования.

Авторами работ [1, 30] было изучено, что водород связан в комплексное соединение алюминия, содержащейся в алюминиевых расплавах, а также при очистке водорода в расплаве алюминия понижается содержание оксида алюминия. Таким образом, удаление водорода протекает с последовательностью уменьшения содержания Al_2O_3 .

Согласно авторам [31, 32] в литейном производстве для переработки алюминиевых расплавов применяются несколько методов очистки и дегазации, но для очистки жидкого алюминия от примесей выбирают наиболее эффективны способ, учитывающий обстановку литейного цеха. Качество получаемого металла зависит от используемого метода и рафинирующих препаратов. В основном способы рафинирования расплавов алюминия делятся на две группы, адсорбционные и неадсорбционные. Адсорбционные методы изменяют равновесие только в системах комплексного расплава алюминия, а неадсорбционные методы нарушают равновесие во всём объёме металла.

Адсорбционный способ рафинирования алюминия относится к дегазации расплавленного алюминия инертными газами, очистке жидкого алюминия геттерами водорода, методам фильтрации со стеклотканевыми материалами и металлическими сетками, хлористыми солями и рафинированию алюминия методом флюсования.

По данным авторов [33-37] к неадсорбционным способам обработки алюминия относятся метод дегазации расплава алюминия инертными газами с постоянным электрическим током, вакуумирование расплава алюминия, рафинирование жидкого алюминия ультразвуком и др.

В литейном производстве для обработки расплава алюминия наиболее предпочтительным и простым методом является отстаивание жидкого

алюминия. При использовании метода отстаивания жидкого алюминия легкие частицы включения поднимаются на верхнюю часть расплавленного алюминия, но тяжёлые частицы примесей осаждаются на нижней части печи. Также при отстаивании расплава алюминия растворенные газы внутри металла выделяются наружу.

По данным авторов [31] в расплавленном жидком алюминии содержащем до 0,02% глинозема размер его фракции составляет до одного микрометра. Если в составе расплава металлического алюминия глинозем существует, в виде гранул при этом эффективность времени отстаивания оксида алюминия определяется по закону Стокса.

Если в составе флюса глинозем содержится в размере 0,02 микрометра, то при этом продолжительность процесса отстаивания достигает до 210 минут, а при размере фракции до 0,2 микрометр продолжительность отстаивания уменьшается до 3,0 минут [38-39].

В процессе отстаивания расплава жидкого алюминия недостатком являются продолжительность процесса отстаивания, а также низкая производительность литейного оборудования. В процессе очистки расплава жидкого алюминия способом отстаивания необходимо проводить этот процесс в течение десяти часов, чтобы улучшить качество металла в два раза [40]. Также качество получаемого металла методом отстаивания зависит не только от продолжительности процесса отстаивания, но и от влаги используемых печей, поэтому при каждом цикле определяется влажность атмосферы литейного цеха.

В процессе обработки металлического алюминия термодинамическая вероятность с использованием рафинирующих газов фракционной неметаллической оксидной фракции за счет их взаимной с рафинирующими газами $W_{\alpha(M)}^{p-p}$ [31]:

$$W_{\alpha(M)}^{p-p} = -2\sigma_M \cos\theta_{M-B} \quad (1.1.)$$

где: $W_{\text{г}}^{\text{р-р}}$ - использование рафинирующих газов при взаимодействии фракции; σ_{M} - поверхностное натяжение на границе между конденсированными фазами; θ - краевой угол смачивания металлом включения.

По результатам исследования авторы [31] выявили тот факт, что глинозем при температурном режиме 760-810 °С не смачивается с жидким металлом

С этой целью использование рафинирующих газов является рациональной. В результате проведенных расчетов, если содержание влаги при температуре 100 °С высушивалось, то при этом технологическом режиме не происходит окисление металла в процессе разрушения между фракциями и разделение образуемых твердых частиц под влиянием турбулентного потока расплава жидкого алюминия. В этом процессе вероятно происходит броуновское движения или ортокинетическая коагуляция. Процесс образования частиц в расплавленном жидком алюминии происходит самопроизвольно и происходит в кинетической области. Также в данном процессе формируется двухслойная электронная оболочка, мешающая их соединению.

В соответствии с данными авторам [41] для получения качественного металла в литейном производстве наиболее преимущественными и эффективными способами являются следующие: рафинирование и дегазация расплавленного алюминия: обработка жидкого алюминия методом фильтрации с стеклотканевыми материалами и металлическими сетками; дегазации расплава инертными газами; вакуумирование расплава; рафинирование жидкого металла специальными рафинирующими препаратами.

Способ рафинирования расплавленного металла с применением инертного газа протекает в две стадии.

- удаление диффундировавшего в пузырек инертного газа – водорода;
- удаление включений за счет флотирующего воздействия на них пузырьков газа.

Процесс рафинации жидкого металла способом продувки благородными газами протекает с уменьшением диаметра микропузырьков и их размещением в объёме расплавленного алюминия.

Ниже приведена очистка водорода из жидкого металла, который протекает в газовых пузырьках и загрязняет качество расплава.

- 1) Перемещение атомов водорода в жидком металле к границе раздела металл-газ.
- 2) Переход атомов водорода через границу раздела;
- 3) Образование молекул водорода вблизи границы раздела;
- 4) Переход молекул водорода в газовую фазу.

Согласно данным авторов [42] атомы водорода удаляются из состава расплавленного металла вместе с пузырьками газа, которое описывают уравнение массопереноса.

$$dn = \beta F (c - c_p) dt \quad (1.2),$$

где:

dn – количество водорода, перешедшее из расплава в пузырек газа; τ - время; β - коэффициент массопереноса, учитывающий скорость как диффузионного, так и кинетического звеньев процесса в обеих фазах; c , c_p - концентрации водорода в момент времени τ в расплаве и на границе газ-металл соответственно; F - поверхность контакта газ-металл,

По формуле (1.3) определяется, что с повышением поверхности контакта результативность обработкой газами удваивается. При рафинировании расплава алюминия методом дегазации благородными газами с использованием трубки диаметром 20 мм получаются пузырьки с

диаметром более 15 мм, которые не имеют рафинирующее свойство. А также при дегазации с помощью трубки большого размера происходит разрушение защитной оксидной пленки на поверхности жидкого алюминия, при котором повышается уровень окисления алюминия. В результате сильного барботажа алюминиевого расплава верхняя часть окислившейся плёнки смешивается с расплавом и тем самым приводит к снижению качества металла. Исходя из этого в данный момент для барботажа алюминиевых расплавов применяют керамическую приставку, имеющую более пористую структуру. При использовании данной приставки размер пузырьков при продувке снижается примерно на три миллиметра, тем самым улучшается использование рафинирующих газов и повышается связь между жидким металлом и рафинирующим газом.

В процессе обработки жидкого алюминия при непрерывной продувке рафинирующих газов окисные пленки смешиваются с жидким металлом и снижают качество производимого алюминия. Исходя из этого, в настоящее время для рафинирования алюминия с использованием рафинирующих газов устанавливают высококачественные керамические вставки. При барботаже жидкого алюминия с использованием высококачественных керамических вставок размер газовых пузырьков снижается до трёх миллиметров, что обуславливает повышение эффективности дегазации жидкого алюминия.

Основным недостатком метода дегазации является ограниченная возможность интенсификации процесса из-за повышения давления инертных газов от 0,07 – 0,15 атмосферы, которое значительно увеличивает себестоимость производимого алюминия.

Согласно данным авторов [31] с повышением давления инертного газа повышается и «живое» сечение пор.

При рафинировании расплава алюминия методом дегазации вследствие низкой смачиваемости материала пробки жидкого металла в среде инертного газа образуются пузырьки размером 0,8 – 0,9 мм, перекрывающие некоторые отверстия, тем самым понижая эффективность данного метода [42,43].

Также степень очистки металла зависит от продолжительности времени дегазации, соотношения расплава алюминия и рафинирующего газа на поверхности раздела газ-металл и физико-химических свойств поверхности раздела инертного газа и расплава алюминия [44].

Согласно авторам [45] в сфере обработки алюминиевых расплавов методом дегазации, наиболее эффективнее являются исследования сотрудников Московского института стали и сплавов. Метод дегазации имеет высокую эффективность по отношению к первичному алюминию, но при применении данного метода требуется использование особого технологического оборудования и обезвоживание используемого газа. Процесс рафинации алюминиевого расплава методом дегазации может привести к затвердеванию жидкого металла, в результате которого происходит ухудшение литья металла при отливке.

В соответствии с мнениями авторов [46, 47] в данное время особую очистку водорода из расплава алюминия проводят при высоких температурах и использованием струй аргона. Поверхность между фазами повышается с 0,0011 до 0,00853 м² при плазменном рафинировании, которое протекает в области использования плазменной струи. Увеличение температуры в области рафинации приведёт к повышению диффузии атомарного водорода в расплавленном металле, а с повышением температуры более 800°C начинается разложение оксидной плёнки поверхности металла. Данные явления приводят к рафинации и удалению атомарного водорода в виде пузырьков газа и замедлению процесса дегазации. Стоит отметить, что удаление водорода данным методом требует аппаратуру, которая экономически является не выгодна.

Согласно авторам [46] наилучшей эффективной плазменной обработкой расплава алюминия является фторид алюминия [46]. Применение фтора, хлора и их соединений для обработки жидкого алюминия с образованием вредных веществ, опасно для здоровья работников и для окружающей среды [48].

По данным [49-54] высокоэффективным способом обработки алюминия является метод дегазации с продувкой расплава алюминия рафинирующими газами. Данный метод привлекает высококачественное оборудование и разработку смеси рафинирующих газов [55-58].

В литейном производстве для удаления неметаллических примесей и улучшения качества металла используют метод фильтрации с использованием сетчатых, керамических, зернистых, пористых фильтров [41, 44]. В процессе фильтрации неметаллические примеси, которые содержатся в составе жидкого алюминия, фильтруют с применением вышеуказанных фильтров. Данный процесс относится к физико-химической адсорбции жидкого металла на границе раздела расплавленного алюминия и фильтра, кроме того, при фильтрации задерживаются другие примеси, находящиеся в составе расплава алюминия.

В ходе фильтрования алюминиевых расплавов стеклотканью неметаллические примеси осаждаются и удерживаются механическим методом. При рафинировании жидкого металла способом фильтрации наилучший эффект дает адгезионное рафинирование расплава [41]

При адгезионном рафинировании расплав алюминия проходит через толщу фильтра, где получают хорошие условия контакта неметаллических примесей с материалом фильтра и примеси задерживаются. Результативность данного метода зависит от степени адгезии примесей к фильтру $W_{\alpha(m)}^{s-\psi}$ в

среде металла [21, 59,60] (1.3),

где: $W_{\alpha(m)}^{s-\psi}$ – работа адгезии включений к фильтру в газообразной среде (воздух); σ_M – поверхностное натяжение металла; θ_{B-M} – краевой угол смачивания металлом включения; $\theta_{\Phi-M}$ – краевой угол смачивания материала фильтра расплавом.

По данным авторов [61] наилучший эффект рафинирования получается

при применении фильтров, которые изготавливаются из фтористых материалов.

Согласно работе [62] авторами для снижения содержания оксида алюминия в составе жидкого металла применяется метод фильтрации через многослойные фильтры с количеством слоёв от 5 до 10, которые задерживают примеси размером более 10-20 микрон и эффективность данного способа является положительной для очистки расплавленного алюминия от крупных примесей.

В работе [63, 64] по мнению авторов, более эффективным является процесс рафинирования алюминиевых расплавов комбинированным методом.

Другой способ комбинированного рафинирования жидкого алюминия приведён в работе. Для рафинирования жидкого алюминия в качестве емкости используется футерованный ковш, в котором содержатся газонепроницаемые элементы и фильтр из нефтяного кокса. Во время работы жидкий металл сливается в ковш и фильтруется через фильтр из нефтяного кокса, для защиты от окисления используются благородные газы [65].

По данным авторов [31, 66] применение ячеистых фильтров является более экономичным и не дает большого падения температуры жидкого металла, однако качество фильтрации при этом зависит от ячеек, имеющих конечный размер. Например, жидкий металл через многослойные сетчатые фильтры с размером ячейки менее 0,6x0,6 мм не может проходить без дополнительного давления. С этой целью для рафинирования жидкого алюминия используются сетчатые фильтры с размером ячейки более 0,6x0,6 мм [31, 66].

Согласно автору [42] при фильтрации расплавленного металла содержащиеся примеси с наименьшими размерами частиц за счет своих механических свойств проникают через ячейки используемой сетки. Исходя из этого, использование метода фильтрации жидкого металла с применением пористой сетки не является тонкодисперсным методом очистки примесей. В

качестве очистителя при фильтрации применяются керамические пористые сетки с содержанием фтористых адсорбентов, в число которых входит криолит, фторид алюминия и прочие. Целесообразность данного метода заключается в использовании значительно большего слоев сеток при фильтрации, в зависимости от степени чистоты расплавленного металла при удалении неметаллических и газовых примесей, который рекомендован предприятием Обществом с ограниченной ответственностью «ПромФильтр».

В работе [31] приведено, что при производстве алюминиевых сплавов наиболее распространенным является методом выстаивание жидкого металла в вакууме. Использование данного метода очистки оправдано продувкой газами алюминиевых сплавов. В процессе осаждения расплавов в вакууме снижается содержание водорода в жидком металле.

Обнаружено, что в случае загрязнения поверхности расплавленного металла происходит разделение пузырьков в верхнем слое ванны с металлом, где значения критического радиуса зародыша газовой фазы наименьшие [67].

Выделение пузырьков газа при плавлении в загрязнённой атмосфере рабочей зоны с остаточным давлением ~ 24 кПа давит на поверхность расплавленного металла на глубине 1,5-2 см и распространяется в течение 10-15 секунд. Увеличение температуры металла в вакуумном процессе приводит к повышению скорости выделения газов.

Данный способ очистки расплава металла с применением особой дегазации не дает ожидаемого результата, так как содержание примеси снижается незначительно. Для предотвращения поглощения газов при рафинации, используя избыточное давление с помощью установленного трубопровода на поверхности подиной повышают скорость литья расплава. Следует отметить, что использование вакуумных смесителей в промышленности имеет особое затруднение и при этом эффективность данного способа должна быть заранее рассчитана. Исходя из этого, вышесказанный способ рафинации жидкого металла используется в авиационной промышленности.

1.4. Рафинирование расплава алюминия солевыми композициями

По данным авторов [31] для защиты от доступа атмосферного воздуха и рафинирования алюминиевых сплавов в литейном производстве по изготовлению разных изделий применяются флюсы с содержанием специальных рафинирующих солевых композиций.

В последние годы в литейном производстве для защиты жидкого алюминия от доступа атмосферного воздуха и очистки неметаллических примесей используют флюсы с содержанием смеси солей фторидов и хлоридов. Эффективность данного метода состоит в том, что при обработке расплава алюминия флюс поглощает до 10,0% Al_2O_3 и растворяет его до одного процента, а также при применении рафинирующих флюсов очищается водород, содержащийся в составе расплавленного алюминия [68,69]. Часто используют флюсов с содержанием NaCl и KCl, которые плавятся при низкой температуре ($660^{\circ}C$) [70]. С добавлением других соединений температура плавления шихты существенно повышается [70-72]. В основном для защиты поверхности жидкого алюминия от окисления применяют флюсы с содержанием смеси солей хлоридов (NaCl:KCl) без добавления фторидов. Также в данное время для улучшения покрывных свойств флюса добавляют NaF, KF, K_3AlF_6 и AlF_3 с составом до пяти процентов [41].

Согласно автору [31] в процессе обработки жидкого алюминия в основном применяют рафинирующие флюсы с содержанием криолита в разных соотношениях. В настоящее время изготавливают рецептуры флюсов с добавлением таких соединений, как кремнефтористый натрий, кремнефтористый калий, фтористый алюминий, фтористый литий, хлористый литий и другие.

Также в литейных производствах для рафинирования расплавов применяют универсальные флюсы, которые при обработке алюминия позволяют совместить ряд операций: рафинирование, защиту и модифицирование [68]. При рафинировании алюминия расплавление Na, Sr,

Ti, В и других элементов относится к модифицирующему действию. В работе [41] приведено, что универсальные флюсы на основе NaCl и KCl с добавлением 30% фтористого натрия и 10% натриевого криолита или рафинирующие флюсы с этими компонентами с применением от 5,0 до 10,0 % фторида стронция или K_2TiF_6 и KBF_4 имеют не только покровные, но рафинирующие свойства.

Эффективные свойства рафинирующих флюсов определяются по температуре плавления, удельному расходу, содержанию металла в шлаке, экологическим показателям, вязкости, гигроскопичности и другим.

- Температура плавления покровно-рафинирующих флюсов не должна превышать $710^{\circ}C$, то есть должна быть ниже температуры расплава при литье алюминия.

- Плотность расплавленных флюсов и шлаков не должна быть выше плотности расплавленного алюминия для всплытия их на поверхность жидкого металла в ковше или печи;

- Вязкость флюсовых систем должна быть невелика и мало отличаться от вязкости расплава (при $700^{\circ}C$ значения динамического коэффициента вязкости флюсов находятся в пределах $1-2 \text{ мНс/м}^2$, а чистого алюминия - $1,5 \text{ мНс/м}^2$ [73, 74];

- Флюсы должны иметь адгезивные свойства, чтобы смачивать неметаллические примеси или расплавлять их.

- Гигроскопичность рафинирующих флюсов должна быть меньше, чтобы предотвратить загрязнение расплава водородом.

- В процессе отделения флюса от металла флюсы должны легко отделяться от поверхности металла.

Основным недостатком применения флюсов на основе смеси солей хлоридов и фторидов является то, что в процессе обработки алюминиевых расплавов с такими флюсами при высоких температурах выделяются вредные газы. Для улучшения экологических показателей при обработке жидкого алюминия нужно снизить содержание хлоридов и фторидов и

использовать экологически чистые компоненты [75-78]. В качестве примеров малотоксичных соединений для разработки рафинирующих флюсов можно упомянуть следующие компоненты: 45% карбонат натрия + 40% тетрабората натрия + 12% оксида кремния + 3% натриевого криолита, 55% карбоната кальция + 35% тетрабората натрия + 7% оксида кремния + 3% натриевого криолита [75], 32% оксида натрия + 22% K_2O оксида калия + 36% B_2O_3 оксида бора + 10% оксида кремния [76], 66% нитрата натрия + 0,5-10% нитрита натрия + 15-35% оксида кремния [79], 38% карбоната калия + 57% оксида ванадия + 5% серы [80], 55% хлорида натрия + 13% хлорида калия + 17% натриевого криолита + 10% карбоната натрия + 5% доломита [81], таким способом при обработке алюминиевых расплавов в составе рафинирующих флюсов с целью понижения выделения вредных веществ в рабочей зоне частично были заменены на карбонат кальция, оксид ванадия, оксид кремния и доломит.

В связи с этим при рафинировании алюминиевых сплавов с применением флюсов, которые имеют низкую токсичность, они не дают положительный эффект по отношению к металлу. Также при использовании таких рецептур флюсов повышается содержание алюминия в составе шлака.

Процесс рафинирования алюминиевых расплавов с использованием флюсов, состоящих из смеси солей фторидов и хлоридов, протекает за счет адсорбции примесей щелочных и щелочноземельных металлов. Данный способ обработки жидкого металла проводится при следующих стадиях [82].

- агрегация (ассимиляция) флюсом включений;
- доставка включений потоком металла в зону контакта металл-флюс;
- переход включений из потока металла на поверхность раздела металл-флюс;

При обработке алюминия процесс взаимодействия между флюсом и металлическим алюминии протекает при температуре 700 – 710 °С. Поэтому температура плавления флюса не должна превышать более 710 °С. Флюсы имеющие высокую температуру плавления не предотвращают угар металла.

При использовании флюса, имеющего хорошие смачиваемые свойства, при обработке алюминия, неметаллические части переходят в шлак.

Согласно авторам [83] для выявления свойств поглощаемости рафинируемого флюса определяют степень натяжения неметаллических и оксидных примесей жидким флюсом.

Также адсорбция примесей в расплавленном флюсе и высокое натяжение приводят к улучшению разделения накапливаемого включения от расплава алюминия [55, 83].

Исходя из этого, флюс проникает вовнутрь расплавленного металла, адсорбируя содержащие примеси, вытягивает на верхнюю часть, тем самым происходит процесс рафинации. Смачивание примеси флюсом приводит к улучшению адсорбции. Флюсы на основе смеси солей хлоридов натрия, калия, фторида натрия и криолита смачивают примеси оксида алюминия под углом от двадцати до сорока градусов. Из-за незначительной вязкости флюс смачивается с частицами оксида алюминия при длительности от десяти до двадцати секунд [31].

Согласно автору [84] состав и свойство рафинирующего флюса не является единственной по отношению с целесообразностью удаления примесей расплавленного металла, оно зависит и от разности путей вытягивания включений на поверхность сплава. Разности путей вытягивания примесей приведены ниже:

- а) свободная конвертация потоками расплавленного алюминия без принудительного смешивания;
- б) принудительно циркулирующими потоками;
- в) принудительным перемешиванием флюса в металле с диспергированием его в капли;
- г) переход жидкого алюминия через слой расплавленного флюса.

Контакт между расплавом и флюсом повышается при перемешивании жидкого металла с рафинируемым флюсом. Процесс замешивания флюса с металлом проводят 10 – 15 минут, для адсорбции включений процесс

перемешивания задерживают.

По данным автора [84] диффузия вытягивания примесей происходит тогда, когда размер частиц составляет менее 0,001 мкм.

В ряде методов рафинирования алюминия самым перспективным является метод электрофлюсового рафинирования. Данный способ проводится после плавления флюса на поверхности жидкого алюминия с напряжением 10 В, при котором образуется поле постоянного электрического тока. В процессе электрофлюсового рафинирования, флюс адсорбирует неметаллические примеси за счёт снижения межфазного натяжения.

Авторы [31] утверждают, что рафинирующие флюсы, содержащие $MnCl_2$ и $ZnCl_2$ относятся к самым эффективным и распространённым препаратам среди известных методов обработки жидкого алюминия. В процессе рафинирования алюминия с использованием флюсов, содержащих $MnCl_2$ и $ZnCl_2$ образуются газовые пузырьки, которые повышают уровень рафинирующего свойства.

Для рафинирования алюминиевых сплавов флюс типа «Дегазер» [72, 87], содержащий гексахлорэтана и хлорида бария (90% C_2Cl_6 -10% $BaCl_2$), очищающими свойствами превосходит флюсы с другими компонентами. В основном большую часть флюса типа «Дегазер» составляет гексахлорэтан, который имеет белый цвет с плотностью 2,091 г/см³ и при температуре 185,5 °С возгоняется. При возгонке взаимодействует с алюминиевым расплавом и образуются $AlCl_3$ и C_2Cl_4 [86].

В процесс рафинации погружной колокольчик используется для добавления вышесказанного соединения. Данный метод с использованием флюса «Дегазер» по своим качествам не уступает процессу дегазации с применением благородных газов, а также является целесообразным [88].

В последние годы широкое применение находят таблетированные флюсы с использованием гамма солевых компонентов. Флюсы, содержащие гамма солевые компоненты имеют хорошие рафинирующие свойства по отношению к первичному алюминию. Также можно отметить, что флюс

«ТПФ – 2» (с добавлением серы) и препараты с дегазирующими свойствами обладают хорошими покровными и рафинирующими свойствами по отношению алюминиевых сплавов. С целью снижения вредных веществ в рабочей зоне компании «Schafer» и «Пром – Фильтр» рекомендуют флюсы собственного производства с использованием азотосодержащих соединений.

Цирконий и титан в составе металлического алюминия имеют дегазирующие свойства т.к. они относятся к переходным металлам и при обработке алюминия цирконий и титан поглощают водород. Авторы [89] утверждают, что рафинирующие препараты, содержащие K_2ZrF_6 и K_2TiF_6 уменьшают размер зёрен, при котором, происходит взаимодействие между водородом и гидридом, в результате чего образуются гидриды металлов, которые предотвращают образование пор. При обработке расплава алюминия в температурном интервале от 690 до 750 °С разрушаются молекулы солей хлоридов и фторидов и образуются пузырьки фтористого алюминия, которые действуют как и другие газовые пузырьки.

При обработке жидкого алюминия с применением различных рафинирующих препаратов в не которых случаях образуются удушливые и токсичные газа также как фтор и хлор, которые повышают уровень ПДК в рабочей зоне и ухудшают здоровье присутствующих в рабочей зоне. Однако не которые безвредные рафинирующие препараты не имеют рафинирующие свойства по отношению с первичному алюминию.

Необходимо подчеркнуть, что для рафинирования алюминиевых сплавов перспективными являются карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, особенно карбонат кальция.

В работах [80, 90] авторами выполнен термодинамический анализ реакций взаимодействия карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов с компонентами алюминиевых сплавов и выявлено, что при температуре 933-1100 К протекает реакция диссоциации Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , $SrCO_3$, K_2CO_3 , $BaCO_3$ с переходом в щелочные и щелочноземельные металлы из их оксидов компонентами сплава и материалом тиглей -

углеродом, в то время, как карбонат кальция в исследуемых условиях, как и его оксиды, являются относительно устойчивыми [91].

Расчеты термодинамических анализов авторов [80, 90], свидетельствует о том, что реакция диссоциации карбоната кальция возможна при температурах свыше 1104,18 К, а при температурах свыше 2035,63 К, 6353,77 К, 3929,50 К протекают реакции восстановления кальция, оксидом алюминия, кремния, графитом.

Результаты литературного анализа показали, что методы рафинирования сплавов на основе алюминия не влияют на размеры и структурные составляющие литейных алюминиевых сплавов. В некоторых случаях без проведения цикла модифицирования эвтектического кремния невозможно получить алюминиевое литьё из силуминов.

В работе [92-94] исследовано использование натрия в составе флюса, который приводит к ограничению продолжительности сохранения модифицирующего эффекта. Через 30 минут начинается испарение и окисление легкоплавкого натрия.

Согласно авторам [95-99] применение флюсов, содержащих стронций и его хлористые, фтористые и азотистые соединения, приводит к осложнению охраны окружающей среды.

Скорость кристаллизации и диффузии водорода приводит к обогащению его в алюминиевом сплаве [87, 100-102]. Водород выделяется в процессе охлаждения, между слоями жидкой и твердой части металла. Если в данном процессе содержание водорода увеличивается, при этом сохраняется равновесие концентрации водорода между жидкой и твердой частью металла. В данном процессе ионы водорода рекомбинируют в молекулы, и это приводит к выделению газовых пузырей [100].

Авторами [103, 104] исследовано, что скорость диффузии зависит от температуры и структуры металла. Поэтому при увеличении температуры скорость диффузии возрастает. Также скорость диффузии газов водорода зависит от химического состава сплава алюминия [87]. Увеличение

содержание кремния до 8% резко уменьшает коэффициент диффузии проницаемости водорода, и при этом минимальное содержание кремния составляет 4-8%. Повышение содержания кремния до 12% приводит к стабильности коэффициента диффузии и проницаемости водорода. Однако, при этом цикле значение водорода становится меньше по сравнению с чистым металлическим алюминием. Важно отметить, что добавление кремния до шести процентов приводит к увеличению микрогруппировочных частиц.

Авторами [100] выявлено, что с увеличением температуры снижается содержание и размер частиц микрогруппировок, которые способствуют росту диффузии.

Для повышения степени чистоты алюминиевых расплавов по содержанию водорода и неметаллических примесей необходимо контролировать приготовление препарата флюса, условия хранения, необходимого оборудования, и расход флюса для рафинирования расплавленного алюминия [44, 105, 106].

После рафинирования расплав алюминия должен соответствовать техническим требованиям литейного производства [87, 107, 108].

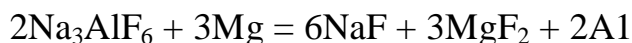
При обработке расплавленного алюминия флюс должен расплавиться и иметь покровно-рафинирующие свойства. Поэтому к нему добавляются фтористые соли с целью уменьшения поверхностного натяжения между слоями солевых расплавов и металлами [109].

Хлорид магния является гигроскопичным соединением и содержит в своём составе от 2, 4 и 6 молекул воды. В составе хлористого натрия присутствует соединение ионов магния, поэтому соль очищается с помощью ортофосфата натрия [110].

Сотрудниками научно-исследовательского Братского индустриального института разработана рецептура флюса, химический состав которого соответствует следующему мас. %: пена электролитная 8-12, сульфат алюминия- 4-16, смешенное хлоро-фтористое соединение, а также щелочно-щелочноземельное

соединение -65-85. Флюс содержащихся хлоро-фтористых соединений использовался следующего состава, мас. %: 7-NaF; 18-Na₃AlF₆; 38-NaCl- и 37-KCl.

Известный метод очистки щелочных металлов заключается в обработке расплавленных металлов с криолитом. Выяснилось, что рафинирование примесей из алюминиевого расплава стабильно протекает по следующим химическим реакциям:



Вышеуказанные химические реакции протекают при температуре 850 – 900°C, а для уменьшения температуры плавления совместно с криолитом добавляют 40% хлористого натрия и 20% хлористого калия, что требует нежелательные затраты [111]. При температуре 800 °C и рафинировании металла данная смесь переходит в жидкое состояние. Расход криолита по теоретическому расчету составляет 5,73 кг на 1 кг магния. Однако, в практических условиях криолит добавляют в 2 – 3 раза выше.

В производстве алюминия применяется известный органический реагент – гексахлорэтан. Данный органический реагент не имеет гигроскопических свойств по сравнению с другими хлористыми солями. Поэтому использование данного реагента не требует специального хранения [112].

Таблетки, содержащие гексахлорэтан, добавляются с помощью колокольчика в количестве от 0,3 до 0,7% от массы расплава алюминия. Данные таблетки разработаны сотрудниками научно-исследовательской фирмы «Фосеко»; в них содержится 12,06%-NaCl, 0,3%-ультрамаринового красителя, 87%-органического вещества гексахлорэтана [113].

Рафинирование расплава металла производится с помощью тигельной печи подачи фторида алюминия, и инертным газом вводится поверхностный слой металла. Данный способ запатентован авторами работы [114].

1.5. Заключение литературного обзора и направление исследований

В инновационной технологии для развития химического производства основным процессом является переработка образуемых отходов, а также безотходные технологии, что способствуют охране окружающей среды и безопасности жизнедеятельности.

Безотходные технологии зависят от проектируемых предприятий, от используемого оборудования, технологического режима выпускаемой продукции, а также качества используемого исходного сырья.

В данной диссертационной работе важным шагом безотходной технологии заключается разработка рецептуры рафинирующего флюса с использованием местного фторсодержащего сырья и хлорсодержащих отходов электрохимических заводов.

Республика Таджикистан является, горным регионом, примерно 93% территории региона составляют горы.

Это объясняется неудовлетворительной, а порой и кризисной экологической обстановкой окружающей среды в густонаселенных долинах, негативными тенденциями в ее изменениях.

В данной диссертационной работе просвещена разработки технологии рецептура флюса из местного кальций- фторсодержащего минерала, хлорсодержащего отходы ОАО «Таджикхимпром» и фторсодержащего отходы ООО «ТалКо-Кемикал».

В данное время отходы названного производства хранятся на свалке твердых отходов и загрязняют окружающую среду региона. Для разработки технологии с использованием этих отходов проведен химический анализ. В результате проведенных химических анализов выяснилось, что основном в нем содержатся хлориды и фториды натрия, которые можно использовать, как исходное сырьё для флюса.

В результате проведенного поиска литературного обзора выяснилось, что утилизации хлор-фторсодержащих отходов посвящено несколько работ, однако с методикой получения покровно- рафинирующего флюса для

производства алюминия не рассмотрены в достаточном объеме.

Исходя из этого, целесообразно проведение исследований по следующим направлениям:

- изучение химического и минералогического составов местного кальций- фторсодержащего минерала и отходов ОАО «Таджикхимпром» и ООО «ТалКо-Кемикал»;

- определение оптимальных условий получения покровно-рафинирующего флюса;

- изучение содержания компонентов в металле и кеке;

- проведение опытно-промышленного испытания флюса в миксере литейного производства ОАО «ТалКо»;

- разработка принципиальной технологической схемы получения флюса из местного сырья и отходов промышленных предприятий республики.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛЮСОВ ИЗ МЕСТНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

2.1. Характеристика используемого сырья

Смесь солей хлоридов (из шламов ОАО «Таджикхимпром»). Внешний вид: куски и порошок бело - серого цвета. Фракционный состав: 0,1-20 мм.

Примерный химический состав смеси солей хлоридов приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав отходов

№	Наименование показателей	% мас.
1.	Массовая доля натрия	15,0-30,0
2.	Массовая доля кальция	7,0-15,0
3.	Массовая доля хлора	30,0- 50,0
4.	Массовая доля воды	0,5-4,0
5.	Массовая доля железа в пересчете на Fe ₂ O ₃	0,01-0,5
6.	Массовая доля кремния в пересчете на SiO ₂ ,	0.01-0,2

Фторид алюминия (ГОСТ-19181-78)

Внешний вид: бело-серый цвет.

Таблица 2.2 – Химический состав фтористого алюминия по ГОСТ-у 19181-78

№	Наименование показателей	Норма
1	Фторид алюминия, % не менее	93
2	Свободный Al ₂ O ₃ , % не более	18
3	(SiO ₂ + Fe ₂ O ₃) , % не более	0,3
4	SO ₄ , % не более	0,5
5	P ₂ O ₅ , % не более	0,05
6	п.п.п., % не более	2,5

Фтористый натрий

Крупнокристаллический порошок белого или серого цвета фтористый натрий марки А используется при электролитическом получении алюминия в составе пусковой шихты при пуске ванн на электролиз и для корректировки состава электролита после пускового периода работы электролизера.

Таблица 2.3 – Требования к фтористому натрию по ТУ 113-08-586-86

Наименование показателей	Марка А	
	Высший сорт	Первый сорт
Массовая доля фтористого натрия, %, не менее	97	95
Массовая доля сульфатов, в пересчете на Na_2SO_4 , %, не более	0,3	0,6
Массовая доля углекислого натрия, %, не более	Отсутствует	Отсутствует
Массовая доля воды, %, не более	0,2	0,3
Массовая доля нерастворимого в воде осадка, %, не более	0,7	2,0

Фтористый натрий является ядовитым и сильно гигроскопическим веществом, поэтому он упаковывается в стальные барабаны или полиэтиленовые мешки. На упаковке должна быть надпись «ЯД».

Фтористый натрий хранят в закрытых складах. Упаковка вскрывается только перед непосредственным использованием по назначению.

Криолит (Na_3AlF_6)

Искусственный технический криолит - мелкокристаллический мягкий порошок от слабо-розового до серовато-белого цвета, комкается при сжатии в руке. Плотность $2,95 \text{ г/см}^3$. Насыпная плотность $1,2 \text{ г/см}^3$. Температура плавления $1010 \text{ }^\circ\text{C}$. В чистом криолите содержится: 32,8% Na; 12,8% Al; 54,4% F. Химический состав его представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Химический состав криолита по ГОСТ-у 10561-80

Содержание компонентов	Марки криолита	
	Высший сорт КА	Первый сорт КА
Фтор, %, не менее	54,0	54,0
Криолитовый модуль, не менее	1,7	1,5
Алюминий, %, не более	18	19
Натрий, %, не менее	23	22
Двуоксид кремния, %, не более	0,5	0,9
Оксид железа, %, не более	0,06	0,09
Сульфаты, в пересчете на SO ₄ , %, не более	0,5	1,0
Влага, %, не более	0,2	0,5
Пятиоксид фосфора, %, не более	0,05	0,2

Фторид кальция (CaF₂)

Порошок темно-серого цвета, представляющий собой флотационный концентрат флюорита (плавикового шпата). Температура плавления 1418 °С. Плотность 3,18 г/см³. Флюорит (плавиковый шпат) CaF₂ относится к переходящим минералам и образуется в различных геологических условиях: Основная масса флюорита, которая имеет промышленное значение сконцентрирована в жилах (месторождениях) гидротермального типа и осадочных образованиях, а в остальных носит рассеянный характер.

Среди флюоритовых месторождений гидротермального типа выделяется четыре формации:

Кварц (SiO₂) – барит (BaSO₄) – флюорит (CaF₂) - сульфидная;

Кварц – флюоритовая;

Карбонатно – флюоритовая;

Серицит – флюоритовая;

Химический состав флюорита в месторождениях имеет различные соотношения и ориентировочно состоит из следующих компонентов (%мас.):

Ca – 51,2 - 51,45%, F – 48,8 – 49,5%, SiO₂ – 0,01 -1,0%, SO₃ – 0,00 – 0,05%, S – 0,00 – 0,05%, BaO– 0,00 – 0,01%, MgO– 0,00 – 0,010 до 0,50%, Fe₂O₃ – 0,01 – 0,50 и более%, FeO – 0,01 – 0,30%, Al₂O₃ – 0,01 – 0,5%, Na₂O – 0,02 – 0,1,0%, K₂O – 0,01 – 0,20%, H₂O – 0,01 – 0,04%.

Флюорит содержит примеси многих элементов. К числу постоянных относятся Cu, Mg, Al, Ti, Mn, Fe (0,00п – 0,00п %). Характерно наличие Cu во всех флюоритах: Ag, Bi, Pb, Zn, Cd(0.0п – 0.00п %) – характерные элементы примеси флюоритов из полиметаллических месторождений кварц – серицитовой формации.

Флюорит имеет широкое практическое применение. Он используется в алюминиевой промышленности для производства фтористых солей, в расплаве которых получают алюминии; в черной металлургии плавиковый шпат позволяет снижать температуру плавления шихты и тем самым уменьшать энерго – затраты, что снижает стоимость производства металла. Флюоритовый концентрат также применяется в цементной промышленности – для того, чтобы снизить температуру обжига клинкера и повысить его качество. В химической промышленности из флюорита получают ряд флюоритовых соединений, из которых плавиковая кислота (HF) используется для гравирования не стекле, получения перекиси водорода из перекиси натрия и т.п., искусственно получаемый криолит (Na₃AlF₆) применяется для получения электролизом металлического алюминия из глинозема и для других целей.

Обогащение обычно осуществляется на механических флотомашинах. Конечным продуктом флотационного передела должен быть флюорит с содержанием более 95% (ФФ – 97 до ФФ – 98%). Состав плавикошпатового концентрата обычно состоит из следующих компонентов: флюорит (CaF₂) – 90-92 и более%, диоксида кремния (SiO₂) – 2.0 – 3.5 %, карбонат кальция (CaCO₃) – 2.5 – 4.5%, серы (S) – 0,1 – 0,2%, фосфор (P) - 0,03 – 0,06% , других – 1,5-2,6%, влажность 0,1%, помол – 44 мкм.

Промышленные запасы и прогнозные ресурсы
флюоритовых руд Таджикистана

Таджикистан обладает значительными промышленными запасами и прогнозными ресурсами флюоритовых руд. Они сосредоточены на 8-и горно – геологических площадях:

К Такобской площади относятся следующие месторождения: Центральная зона Такоба, Кондара, Бигар, Красные Холмы, Зона №11, Магау, Кальтуч, Майхура и др. Все перечисленные месторождения локализованы в различных зонах разломов (Такобской, Джурязкой, Мяговской и др.) и связаны с различным комплексом интрузивных пород. Между ветвями разломов размещены основные рудные тела, которые представлены жилами кварц – флюоритового ($\text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$), флюоритового (CaF_2), барит (BaSO_4) – кварц (SiO_2)- флюоритового (CaF_2) составов с свинцово – цинковыми и сульфидными минералами. Содержание флюорита от 27,29% до 54%, среднее -34,2%. Параметры рудных тел различные и составляют: длина от 15 – 20 м до 800 и более метров, мощность от 0,5- 0,7 до 13,1 м. По падению прослеживаются от 100 до 600 м.

Указанные месторождения оценены, подсчитаны запасы по промышленным категориям – 1865 тыс. т руды и 637 тыс. флюорита. Ниже приводится краткое описание месторождений с балансовыми запасами и прогнозными ресурсами.

Такобское рудное поле локализовано в зоне Такобского тектонического разлома, представленного на площади месторождения двумя параллельными ветвями (Такобский и Приконтактный разломы) с серией оперяющих трещин северо – западного и субширотного простирания. Между ветвями расположены основные рудные тела, сложенные жилами кварц – флюоритового ($\text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$) с сульфидами состава. Наиболее крупное рудное тело- Центральное, приурочено к основной ветке Такобского разлома, остальные к оперяющим трещинам. На месторождении выявлено и разведано 10 промышленных рудных тел, из них 6 слепых, 3-перекрыты

четвертичными отложениями и только одно- Центральное выходит на дневную поверхность. Все рудные тела – жилообразные, имеют изменчивую морфологию, очень крутое падение, характеризуются наличием раздувов и пережимов. Центральное рудное тело, которое содержит до 43% запасов руды, имеет в среднем следующие параметры: длина 800 м, ширина 290 м, мощность 2,2 м. Остальные рудоносные залежи имеют протяженность от 70 до 350 м, ширину от 25 до 300 м и мощность 1,12-13,1 м. Руды месторождения сульфидно- флюоритовые. Содержание плавикового шпата в руде 27,29%, свинца 1,95% и серебра 10,44%. Вредные примеси; окись кремния-51,8%, углекислый кальций -2,83%, сера -1,09%, фосфор -26%.

2.2. Термодинамика процессов получения флюсов из местного минерального сырья и отходов производства

При плавлении алюминия, особенно при переплавке литейных отходов и другого алюминиевого лома, обычно в том или ином количестве – малом или большом – образуются оксиды алюминия и других металлов, а также неметаллические загрязнения. Эти загрязнения имеют вид жидких или твердых включений, которые могут попадать в алюминиевые изделия. Эти включения возникают в алюминиевом расплаве от загрязненных инструментов, материалов литейных форм, шлака, футеровки печи, оксидов алюминия и легирующих элементов сплавов.

При разработке нового состава флюса и эффективной технологии рафинирования исходили из следующих соображений. Современные рафинирующие флюсы изготавливаются на основе натрий- и калийсодержащих солей, и их соединений. Эти элементы имеют низкую температуру сублимации (1155 и 1103 К соответственно), поэтому их использование сопровождается обильным дымовыделением. Дымы представляют собой аэрозольные системы, содержащие образовавшиеся в процессе плавления газы (CO, CO₂, H₂, N₂, H₂O, NO и др.), твердые частицы оксидов, а также частицы, десорбированные с поверхности компонентов шихты. Они опасны для здоровья работающего персонала и состояния

окружающей среды уже при температурах жидкого алюминия и резко ухудшают экологическую обстановку. Образующиеся газы и дым увлекают за собой дисперсные частицы шихтовых материалов и могут приводить к значительным (до 3-10% от массы проплавляемой шихты) выбросам и потере полезных элементов. Для очистки отходящих газов и улавливания ценных веществ требуются затраты, размер которых зачастую превышает стоимость технологического оборудования.

Теоретический анализ, проведенный в работе, показал, что процесс рафинирования алюминиевого расплава обусловлен адсорбционными и адгезионными процессами, которые, как правило, протекают одновременно. Равновесие реакции образования неметаллической фазы в условиях непрерывного изменения температуры расплава не успевает установиться ввиду трудности гомогенного зарождения включений, недостатка гетерогенных зародышей и ограниченной скорости доставки к ним компонентов. Поэтому неравновесность реальных расплавов создает предпосылки очистки расплава путем введения в него готовых подложек для выделения неметаллической фазы.

Для достижения наиболее эффективной очистки расплавов от дисперсных включений и плен необходимо использовать в составе рафинирующего реагента материалы, несмачиваемые расплавом; вводить в состав рафинирующего реагента мелкодисперсные частицы для увеличения их удельной поверхности.

Поэтому с целью научного обоснования получения рафинирующего флюса из местного минерального сырья и отходов производства проведен расчет термодинамических параметров, что позволяет добиться значительного экономического эффекта.

В качестве исходных материалов для рафинирующего флюса были использованы отходы ОАО «Таджикхимпром», ООО «ТалкоКемикал», флюоритовый концентрат ООО «ТАЛКО Флюорит», электролитный оборот ОАО «ТАЛКО, криолит, фторид алюминия и натрия, химический состав,

которых представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Химический состав используемых материалов для получения покровно-рафинирующих флюсов

№ п/п	Содержанные компонентов, %	Наименование материалов						
		Отходы ОАО «Таджихимпром»	Флюоритовый Концентрат	Отходы ООО «ТалКоКемикал»	Оборотный электролит	Криолит	Фторид алюминия	Фторид натрия
1	CaCO ₃	-	0.489	-	-	-	-	-
2	Fe ₂ O ₃	0.018	0.051	-	0,053	0,02-0,06	0,12-0,240	0,080
3	SiO ₂	1.830	0.329	-	0,011	0,25-0,40	0.15-0,25	0,090
4	Al ₂ O ₃	-	-	-	3,0-6,000	-	4,0-7,0	-
5	NaF	-	-	14.80	-	-	-	95-97
6	AlF ₃	-	-	19.68	13,200	-	88,0-93,00	-
7	CaCl ₂	7.600	-	-	-	-	-	-
8	Na ₃ AlF ₆	-	-	65.47	73,270	95,00	-	-
9	NaCl	89.430	-	-	-	-	-	-
10	CaF ₂	-	97.940	-	-	-	-	-
11	Na ₂ CO ₃	-	-	-	-	-	0.052	0,042
12	HF	-	-	-	-	-	0.014	-
Температура плавления, °С		780	1360	900	1050	1013	1291	710

При плавлении флюсов в состав которых входят компоненты, представленные в таблице 2.5 появляется возможность протекания следующих химических превращений:





Для подтверждения протекания указанных химических реакций была изучена термодинамика процесса получения флюсов в области температур от 873 до 1073К, а также были рассчитаны константы равновесий реакций и изменения свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии.

Расчёт значений энтальпии для всех исследуемых реакций проведен по уравнению Кирхгоффа. Сравнение зависимостей, наблюдаемых в таблице 2.6 (изменения теплоёмкости реакций от температуры) и таблице 2.7 (изменения энтальпии реакций от температуры), свидетельствует о сходстве влияния температуры изменения термодинамических параметров, что указывает на правильность выбора возможных реакций при спекании шихты.

Проведенные термодинамические расчёты при различных температурах (таблица 2.7) и полученные данные свидетельствуют о том, что значения ΔG для всех реакции меньше нуля и процесс спекания с образованием флюса при условиях эксперимента протекает самопроизвольно.

Таблица 2.6 – Зависимость значений изменения энтальпии от температуры (по уравнению Кирхгоффа)

№ реакции	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$, Дж/моль			Расчёт изменения энтальпии (ΔH) по уравнению Кирхгофа, кДж/моль					
	A	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^{-5}$						
				298К	873К	923К	973К	1023К	1073К
1	28.09	-0.0622	-828000	398.93	-6619.35	-8012.76	-9602.91	-11343.6	-13236.4
2	7.2	-0.0179	-330000	88.61	-2526.95	-3794.83	-5150.23	-6593.1	-8124.25
3	-36.43	0.0574	-2086000	337.59	-5895.29	-5268.86	-4486.42	-3547.96	-2457.65
4	6.98	-0.03941	-384000	239.79	-9863.60	-11307.92	-12848.45	-14485.21	-16916.96
5	-0.67	0.00101	-637100	511.56	-1042.28	-1069.93	-1091.23	-1106.18	-1116.06

Таблица 2.7 – Значения термодинамических параметров реакций, которые протекают при спекании

№ реакции	T = 298 К			T=873К	T=923К	T=973К	T=1023К	T=1073К
	-ΔH, кДж моль	ΔS, кДж/ Моль	ΔG кДж/ моль	ΔG, кДж/ моль	ΔG, кДж/ моль	ΔG, кДж/ моль	ΔG, кДж/ моль	ΔG, кДж/ моль
1.	398.93	-0.0828	423.6	-6547.07	-7936.34	-9522.35	-11258.9	-13150.6
2.	88.61	-0.00174	89.12	-2525.43	-3793.22	-5148.53	-6591.36	-8122.38
3.	337.59	-0.0341	347.76	-5865.48	-5237.35	-4453.20	-3513.03	-2421.02
4.	239.79	-0.0415	252.157	-9827.37	-11269.6	-12808.0	-14442,7	-16872.4
5.	411.56	-0.0091	414.27	-1034.33	-1061.53	-1082.37	-1096.87	-1106.04

В области температур 298, 873, 923, 973, 1023, 1073 К были определены зависимости изменения свободной энергии Гиббса (ΔG^0) от температуры (рисунок 2.1).

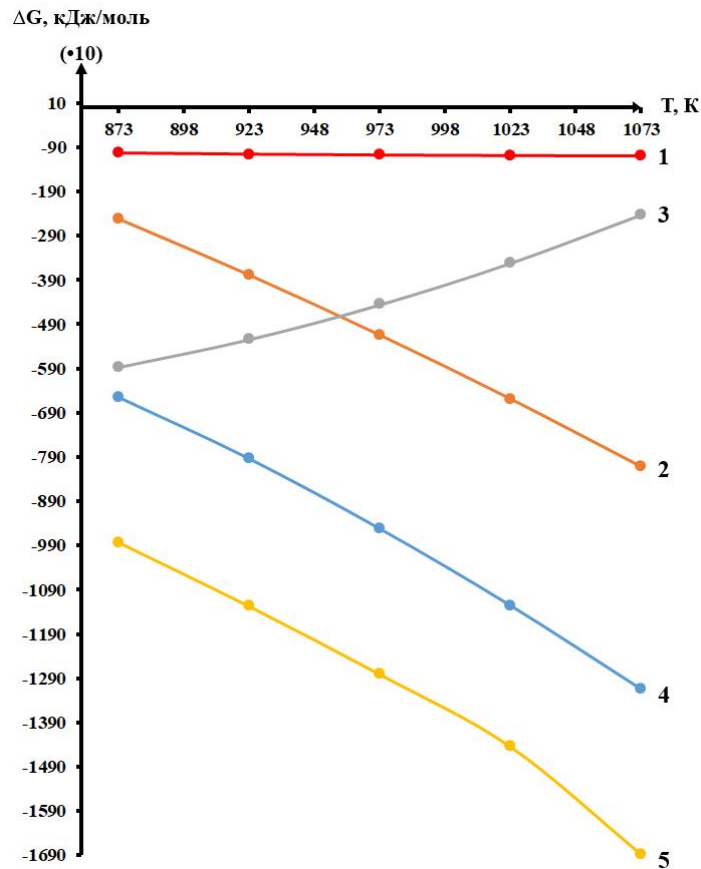


Рисунок 2.1 – Зависимость свободной энергии Гиббса реакции от температуры

Из рисунка 2.1 видно, что при возрастании температуры плавление флюсов значения изменений свободной энергии Гиббса для реакции 2.1, 2.2, 2.4 и 2.5 отрицательны и плавно уменьшаются.

Для реакции 2.3 все значения ΔG отрицательны, однако с возрастанием температуры ход прямой зависимости изменения свободной энергии Гиббса от температуры имеет обратный характер по сравнению с другими реакциями. Это свидетельствует о том, что при условиях эксперимента реакция 2.3 протекает также самопроизвольно, однако возрастание температуры замедляет ход реакции.

Таким образом, полученные данные термодинамических расчётов процесса плавления флюсов свидетельствуют о положительной вероятности протекания всех предполагаемых реакций в области температур от 873 до 1073 К.

2.3. Разработка рецептуры флюса на основе отходов шламовых полей

ОАО «Таджихимпром» с применением фтористых солей (НИИМ)

В литейном производстве ОАО «ТАЛКо» для рафинирования алюминия используется флюс собственного производства, состоящий из синтетического криолита (50 мас.%) и галита (50 мас.%) Одним из основных недостатков этого флюса является высокая температура его плавления, вследствие чего флюс не покрывает поверхность металла и не защищает его от воздействия кислорода воздуха. Это приводит к дополнительным потерям алюминия и повышению его себестоимости.

С целью устранения этих недостатков были проведены опытно-промышленные испытания флюса ООО «Стройбис» ФПР-23. Испытания показали, что в отличие от флюса, используемого в ОАО «ТАЛКо», флюс ФПР-23 имеет более низкую температуру плавления (690 °С), т.е. является покровно-рафинирующим флюсом и его удельный расход на тонну алюминия почти в 1,5 раза меньше. Кроме того, согласно данным ООО «Стройбис», флюс ФПР-23 снижает смачиваемость шлака алюминием, вследствие чего содержание металла в шлаке существенно понижается.

Учитывая высокую стоимость флюса ФПР-23, проведены исследования по вопросу уменьшения шлакообразования при обработке алюминия и разработке рецептуры собственного флюса на основе местного сырья.

Анализ физико-химических свойств ФПР-23 и литературные источники показывают, что основными компонентами покровно-рафинирующих флюсов являются тетрафтороалюминат натрия и хлориды кальция, магния и натрия. Учитывая это, была поставлена задача по изучению возможности получения сырьевых компонентов из местного минерального сырья и отходов промышленных предприятий республики.

Согласно диаграмме состояния системы NaF-AlF₃ тетрафтороалюминат натрия образуется при мольном соотношении:



Исходя из этого, тетрафтороалюминат натрия был получен путем смешивания и спекания 55,5 мас.% Na₃AlF₆ и 44,5 мас.% AlF₃. Как видно из таблицы 2.8 температура плавления приготовленной смеси (смесь С) равна 680 °С, что соответствует температуре плавления тетрафтороалюмината натрия на диаграмме состояния системы NaF-AlF₃. Исходя из наличия вблизи ОАО «ТалКо» месторождения доломита, содержащего 54,3 мас.% CaCO₃ и 45,3 мас.% MgCO₃ была изучена возможность получения смеси хлоридов из них, путем взаимодействия с 20 мас.% соляной кислоты.

При дальнейшем упаривании раствора образовалась смесь, содержащая 53,9 мас.% CaCl₂ и 46,1 мас.% MgCl₂, которая плавится при 750°С. Из этой смеси в количестве 70 мас.% с добавлением 30 мас.% тетрафтороалюмината натрия был получен флюс с температурой плавления 700°С. Однако, учитывая стоимость и отсутствие промышленного объема соляной кислоты в республике, дальнейшие исследования были направлены на получение флюса из промышленных отходов ОАО «Таджикхимпром».

На 11 картах шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» накоплены сотни тысяч тонн отходов, в которых содержание хлоридов кальция и натрия колеблется от 20 до 30 мас.%.

Таблица 2.8 – Составы и температуры плавления смесей и флюсов, полученных на их основе

№ п/п	Наименование смеси и флюса	Al ₂ O ₃	Na ₃ AlF ₆	Na ₂ SO ₄	С	NaF	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	AlF ₃	CaCl ₂	NaCl	Температура плавления, °С
1	Смесь А	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20,8	79,2	740
2	Смесь В	-	-	-	-	-	-	-	-	-	67,3	32,7	505
3	Смесь С	-	55,5	-	-	-	-	-	-	44,5	-	-	680
4	Флюс АС 91	-	5,5	-	-	-	-	-	-	4,5	18	72	735
5	Флюс АС 41	-	11	-	-	-	-	-	-	9	16	64	725
6	Флюс АС 73	-	16,5	-	-	-	-	-	-	13,5	14	56	700
7	Флюс ВС 9505	-	2,8	-	-	-	-	-	-	2,2	63,6	31,4	560
8	Флюс ВС 91	-	5,6	-	-	-	-	-	-	4,4	60,3	29,7	610
9	Флюс ВС 8515	-	8,4	-	-	-	-	-	-	6,6	56,9	28,1	655
10	Флюс ВС 41	-	11,2	-	-	-	-	-	-	8,8	53,6	26,4	670
11	Флюс АСК 71515	6,2	12,6	0,4	0,2	1,3	0,2	0,2	1,4	6,7	14	56	700

Примечание: Цифры после наименования флюса показывают массовое соотношение смеси во флюсе.

При упаривании раствора шламового поля №4 была получена смесь с содержанием 20,8 мас.% CaCl_2 и 79,2 мас.% NaCl , которая имела температуру плавления 740°C (таблица 2.8).

Известно, что для вываливания поваренной соли из рассолов применяют прямое высаливание хлоридом кальция или политермическую кристаллизацию в присутствии хлорида кальция. Теоретической основой этих способов является диаграмма растворимости NaCl в CaCl_2 (рисунок 2.2), из которой следует, что абсолютная растворимость NaCl уменьшается, а температурный коэффициент растворимости возрастает при увеличении концентрации CaCl_2 в растворе.

Таким образом, высаливание NaCl целесообразно проводить наиболее концентрированными растворами CaCl_2 при низких температурах ($15\text{-}25^\circ\text{C}$).

Как видно из данных таблицы 2.9 при поликристаллической перекристаллизации NaCl в растворах CaCl_2 , наибольшее количество NaCl выделяется при охлаждении растворов, содержащих 30-40г $\text{CaCl}_2/100\text{г H}_2\text{O}$, т.е. при проведении нескольких циклов растворения и охлаждения до $20\text{-}25^\circ\text{C}$, содержание NaCl в растворе можно довести до 1-2 мас.%.

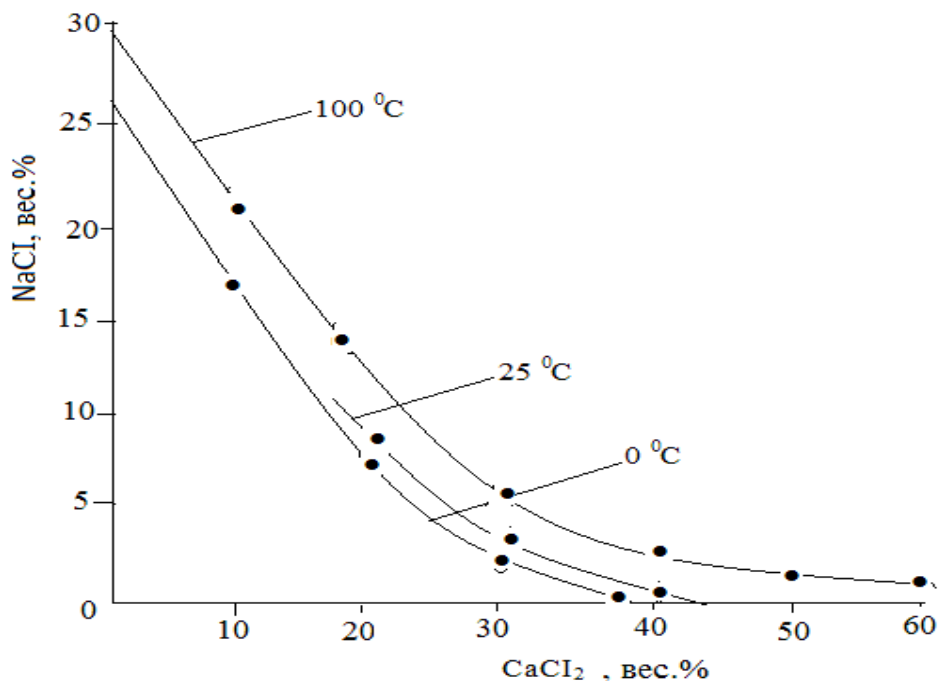


Рисунок 2.2 – Растворимость NaCl в растворах CaCl_2

Таблица 2.9 – Выход NaCl при охлаждении до 0 °С насыщенных при температуре кипения растворов NaCl с различным содержанием CaCl₂

Содержание CaCl ₂ , г/100 г H ₂ O	Растворимость NaCl, г/100 г H ₂ O		Темпера- тура кипения, °С	C _t / C ₀	Выход NaCl, г/100 г H ₂ O
	при 0 °С (C ₀)	при t _{кип} (C _t)			
0	35,6	39,7	107,7	1,15	4,1
20	17,2	52,2	109,2	1,52	9,0
40	4,0	13,6	113	3,40	9,6
58	0,8	7,4	119	9,25	6,6

Исходя из вышеизложенного, для повышения содержания CaCl₂ в смеси был проведен двукратный цикл выпаривания и охлаждения раствора.

На первой стадии выпаривания и охлаждения была получена смесь, содержащая 92 мас.% NaCl и 8 мас.% CaCl₂. На второй стадии выпаривания была получена смесь, содержащая 67,3 мас.% CaCl₂ и 32,7 мас.% NaCl. Температура плавления первой смеси составила 755°С, а второй смеси – 505°С. Эти результаты хорошо согласуются с данными диаграммы состояния системы NaCl-CaCl₂ (рисунок 2.3).

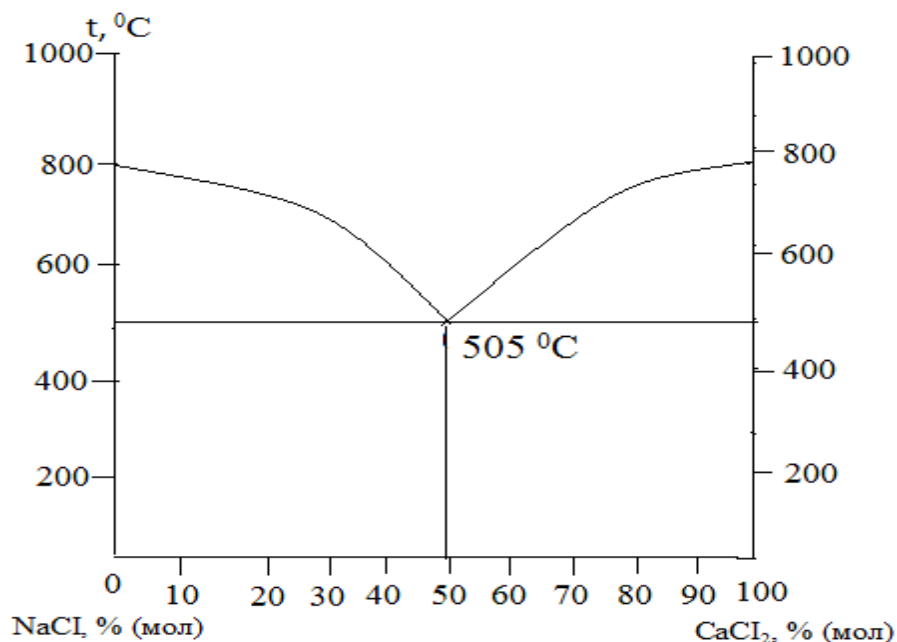


Рисунок 2.3 – Диаграмма состояния системы NaCl-CaCl₂

Исходя из вышеизложенного, в качестве исходных компонентов для получения флюса были выбраны следующие смеси (таблица 2.9):

- А – 20,8 мас.% CaCl_2 + 79,2 мас.% NaCl .
- В – 67,3 мас.% CaCl_2 + 32,7 мас.% NaCl .
- С – 55,5 мас.% Na_3AlF_6 + 44,5 мас.% NaF .
- КГК – 6,2 мас.% Al_2O_3 + 12,6 мас.% Na_3AlF_6 + 1,3 мас.% NaF + 1,4 мас.% Na_2O + 6,7 мас.% AlF_3 с суммарным содержанием примесей (Na_2SO_4 , SiO_2 , Fe_2O_3 , С) менее 3,2 мас.%.

Учитывая, что обязательным компонентом флюса является наличие в нем тетрафтороалюмината натрия (смесь С), рецептура флюсов разрабатывалась при смешивании этой смеси со смесями А, В и КГК в различных массовых соотношениях, т.е. разрабатывались три типа флюса:

- 1) АС (А+С); 2) ВС (В+С); 3) АКС (А+КГК+С).

Исходя из того, что одной из основных положительных характеристик флюса являются его покровные свойства (защита жидкого алюминия от окисления кислородом воздуха), в первую очередь, была исследована зависимость температуры плавления флюсов от содержания в нем низкоплавкой смеси С (тетрафтороалюмината натрия).

Как видно из рисунка 2.4 для флюса типа АС с ростом в нем содержания смеси С температура плавления понижается, а для флюса типа ВС – повышается.

Поэтому флюсы типа АС с содержанием в них смеси С менее 30 мас.% (АС 91, АС 41), с температурой плавления более 700°C , и не имеющие покровного характера, не представляют практический интерес для дальнейших исследований, и опытно-промышленные испытания разработанных флюсов, с целью установления их рафинирующих и поверхностно-активных свойств, были начаты с флюса АС 73.

Результаты испытаний, проведенных в литейном производстве №1 ОАО «ТАЛКО» (таблица 2.10) показали, что флюс АС 73 (А=70%,С=30%) по

своим показателям не уступает флюсу ФПР-23 (ООО «Стройбис») и превосходит флюс, используемый на ОАО «ТалКо».

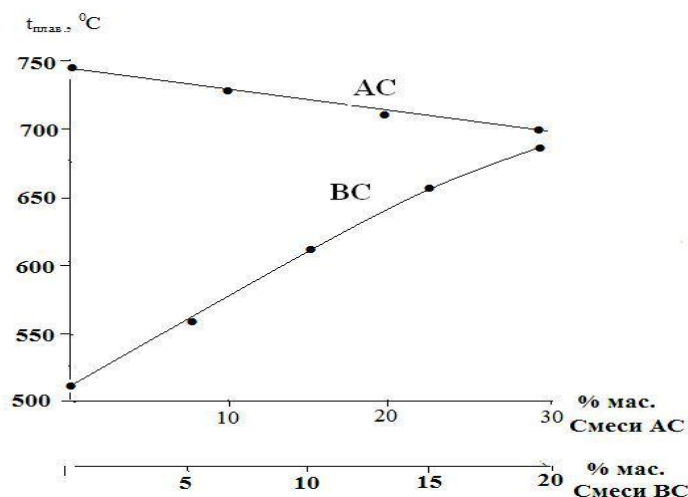


Рисунок 2.4 – Зависимость температуры плавления флюсов типа АС и ВС от содержания в них смеси С4

Таблица 2.10 – Сравнительные характеристики флюсов

характеристики флюсов	Флюсы		
	ОАО «ТалКо»	ФПР-23	Флюс «НИИМ»
Температура плавления, t ^{°C}	720	690	700
Кол-во металла в миксере, т.	16	16	7,3
Расход флюса, Кг	25,9	11,36	7
Удельный расход флюса, кг/т	1,62	0,71	0,96
Масса шлака, кг	86	80	35,8
Удельное кол-во шлака, кг /т	5,4	5	4,9
Содержание алюминия в шлаке, %	38,8	32,9	33,0
Цена флюса за 1 т, долл. США	635	1700	~560
Удельные затраты, долл. США/т	1028,7	1207,0	537,6

Кроме того, при использовании флюса ГУ «НИИМ» удельные затраты на очистку 1 тонны алюминия почти в два раза ниже по сравнению с другими флюсами.

Содержание алюминия в шлаках, полученных различными флюсами, четко проявляется на фото (рисунок 2.5).



а)

б)

в)

Рисунок 2.5 – Внешний вид шлака после обработки флюсами:

а) ОАО «ТАЛКО»; б) ФПР-23; в) ГУ «НИИМ»

2.4. Разработка технологии рафинирующих флюсов для первичного алюминия с использованием местного флюоритового концентрата

Флюсы для алюминия представляют собой солевые системы, предварительно прошедшие термическую (сушка, прокалка, спекание, переплав) и механическую (измельчение, миксирование) обработки. Компонентный состав и предварительная подготовка композиций обеспечивают получение требуемых механических, эксплуатационных свойств литых заготовок и максимальную эффективность, технологичность, экологическую безопасность процессов их промышленного применения. Алюминиевые флюсы для литья и плавки классифицируются по назначению на покровные, покровно-рафинирующие и модифицирующие. Имеют внешний вид: порошкообразный, гранулированный и таблетированный.

Многообразие составов обусловлено их многоцелевым назначением и большим разнообразием составов соответствующих сплавов.

В литейном производстве ОАО «ТАЛКО» для сокращения потерь алюминия применяют флюсы, химический состав которых, в основном, представлен смесью солей – хлоридов и фторидов. Флюсы, используемые при литье алюминия, разделяют на два основных вида: покровные и рафинирующие. К покровным флюсам относят сравнительно легкоплавкие смеси солей, которые, покрывая поверхность жидкого алюминия в процессе литья и транспортировки, защищают его от доступа атмосферного воздуха и дальнейшего окисления. Рафинирующие флюсы предназначены для очистки расплавленного алюминия от неметаллических и газовых включений, а также от примесей щелочных и щелочноземельных металлов. При обработке алюминия рафинирующий флюс разрушает оксидную пленку на расплаве и высвобождает металл, тем самым уменьшая его содержание в шлаке.

В настоящее время в литейном производстве ОАО «ТАЛКО» для рафинирования алюминия взамен ранее применявшейся смеси галлита с криолитом успешно используется импортируемый флюс ФПР-23. Одним из основных недостатков указанных флюсов является использование в их составах дорогостоящих фторсолей, которые значительно увеличивают себестоимость выпускаемого металла, а также вызывают повышенное содержание вредных веществ в рабочей зоне.

С целью уменьшения в составе используемого флюса содержания дорогостоящих фторидов были разработаны рецептуры с использованием относительно небольшого количества фторидов натрия и алюминия за счет применения флюорита Такобского ГОКа и отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром». Химический состав используемого сырья и флюса приведен в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Химический состав используемого сырья и флюса

№ п/п	Содержанные компонентов, %	Наименование смеси и флюса			
		Отходы «Таджикхимпром»	Фторид натрия	Флюоритовый концентрат	Флюс
1	CaCO ₃	-	-	0,489	0,0733
2	Fe ₂ O ₃	0,018	0,003	0,051	0,0207
3	SiO ₂	1,83	0,23	0,329	1,364
4	NaF	-	99,6	-	14,94
5	CaCl ₂	7.6	-	-	5,32
6	NaCl	89.43	-	-	62,601
7	CaF ₂	-	-	97.94	14,691
8	Na ₂ CO ₃	-	0,052	-	0,0078
9	HF	-	0,014	-	0,0021
10	Температура плавления, °C	780	993	1360	710

Для достоверности химического состава используемого сырья и флюса проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рисунке 2.6.

Результаты проведенного рентгенофазового анализа подтверждают химический анализ используемых материалов и полученного флюса.

Из литературных данных известно, что для получения покровно-рафинирующих свойств используются хлор-фторсодержащие реагенты. Из таблицы 2.11 видно, что в составе отходов «Таджикхимпром» содержится 89,43% хлористого натрия, 7,6% хлористого кальция, в флюоритовом концентрате существует 97,94% фтористого кальция и в реагенте фтористого натрия имеется 99,6% фтористого натрия. Кроме того, в данной таблице (2.11) приведены температуры плавления отдельных наименований компонентов. Согласно техническим требованиям, температура плавления

флюса должна быть 710-720 °С, а также основным влияющим фактором для производства флюса является соотношение компонентов.

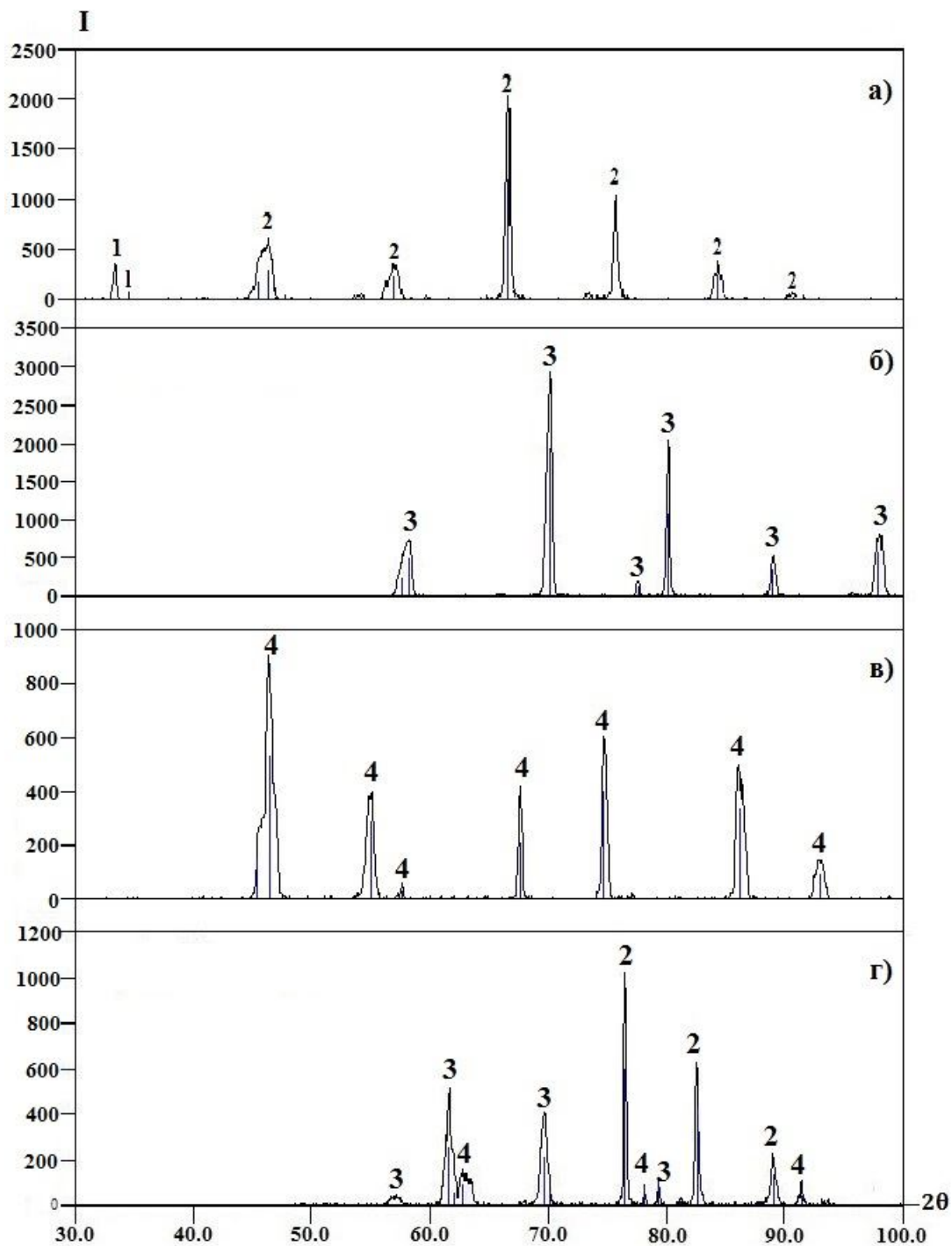


Рисунок 2.6 – Рентгенограммы: а) отходы «Таджикхимпром», б) фторид натрия, в) флюоритовый концентрат и флюорит при оптимальном соотношении шихты. 1 - хлорид кальция (CaCl_2); 2 – хлорид натрия (NaCl); 3 – фторид натрия (NaF); 4 – фторид кальция (CaF_2)

Поэтому, для выявления оптимальных технологических параметров были изучены составы и температуры плавления различных рецептур флюсов в лабораторных условиях, результаты исследований которых представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 – Состав и температура плавления флюсов разного состава

№ п/п	Состав флюса, мас. %			Температура плавления, °С
	Отходы «Таджикхимпром»	Флюорит Такобского ГОК	Фторид натрия	
1	70	20	10	850
2	70	15	15	710
3	70	10	20	700
4	60	30	10	750
5	60	20	20	720
6	60	10	30	710
7	50	40	10	730
8	50	30	20	720
9	50	20	30	710
10	50	10	40	715
11	40	50	10	860
12	40	40	20	720
13	40	30	30	830
14	40	20	40	720
15	40	10	50	740

Как видно из данных таблицы 2.12, исходя из температуры плавления (менее 730 °С), для получения флюса могут быть использованы рецептуры следующих опытных составов: 2, 3, 5, 6, 8, 9, 10, 12 и 14. Однако, с учетом себестоимости (содержание дорогостоящих компонентов), наиболее

рациональной является рецептура 2, имеющая следующее массовое соотношение компонентов:

$$m_{\text{отх}}:m_{\text{фл.}}:m_{\text{NaF}} = 7,0 : 1,5 : 1,5$$

По результатам исследований на действующей линии по выпуску флюса была произведена опытная партия флюса и в миксере №7 ЛО-2 литейного производства ОАО «ТалКо» были проведены его опытно-промышленные испытания.

2.5. Получение рафинирующих флюсов для первичного алюминия с использованием местного флюоритового концентрата и фтористого алюминия (ФЛЮС – 3)

Во флюсах применяют много веществ – около 3 десятков — все они являются солями. Большинство из них – это хлориды и фториды. Добавки этих солей во флюсы повышают их специфические свойства: текучесть, смачиваемость, химическую активность. Самые известные из них – хлористый натрий (поваренная соль) и хлористый калий. Температура их плавления в чистом виде – 801 и 770°C, соответственно.

Фтористые соли щелочных металлов действуют как поверхностно-активные вещества, снижающие поверхностное натяжение между флюсом и металлом, а также между флюсом и оксидами. Хлористые соли, также, как и AlF_3 и MgF_2 , проявляют это свойства.

Поэтому было исследовано получение рафинирующих флюсов для первичного алюминия с использованием местного флюоритового концентрата и фтористого алюминия. Химический состав и температура плавления используемого сырья представлены в таблице 2.13.

Как видно из таблицы 2.13, по наименованию и содержанию солей можно использовать исходное сырьё для получения покровно-рафинирующего флюса, однако по отдельности температура плавления отдельных наименований сырья не соответствует использованию их как флюса.

Таблица 2.13 – Химический состав используемого сырья и флюса

№ п/п	Содержанные компонентов, %	Наименование смеси и флюса			
		Отходы «Гаджикхим пром»	Флюоритовый концентрат	Фторид алюминия	«ФЛЮС»
1	CaCO ₃	-	0,489	-	0,0684
2	Fe ₂ O ₃	0,018	0,051	0,014	0,0219
3	SiO ₂	1,83	0,329	0,11	1,228
4	Al ₂ O ₃	-	-	2,37	0,3792
5	P ₂ O ₅	-	-	0,02	0,0032
6	AlF ₃	-	-	97,55	15,608
7	CaCl ₂	7.6	-	-	5,32
8	Na ₃ AlF ₆	-	-	-	-
9	NaCl	89.43	-	-	62,601
10	CaF ₂	-	97.94	-	13,7116
11	Na ₂ CO ₃	-	-	-	-
12	HF	-	-	0,014	0,0021
	Температура плавления, °C	780	1360	1291	710

Поэтому было исследовано соотношение сырья для выявления температуры плавления шихты с целью получения покровно-рафинирующего флюса, результаты которого представлены в таблице 2.14.

В результате проведенных исследований было установлено, что флюс при соотношении массовых компонентов:

$$m_{\text{отх}} : m_{\text{фл.}} : m_{\text{AlF}_3} = 7,0 : 1,4 : 1,6$$

по содержанию дорогостоящих компонентов и температуре плавления может быть использован в качестве недорогого покровно-рафинирующего флюса.

Для достоверности химического анализа используемого сырья и образовавшегося флюса при оптимальном соотношении шихты был проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рисунке 2.7.

Таблица 2.14 – Состав и температура плавления шихты

№ п/п	Состав флюса, мас. %			Температура плавления °С
	Отходы ОАО «Таджикхимпром»	Фторид алюминия (AlF ₃)	Флюоритовый концентрат ООО «ТАЛКО Флюорит»	
1	76	14	10	710
2	74	14	12	710
3	72	14	14	710
4	70	15	15	710
5	78	14	8	720
6	71	14	15	740
7	73	12	15	790
8	77	8	15	860
9	75	10	15	860

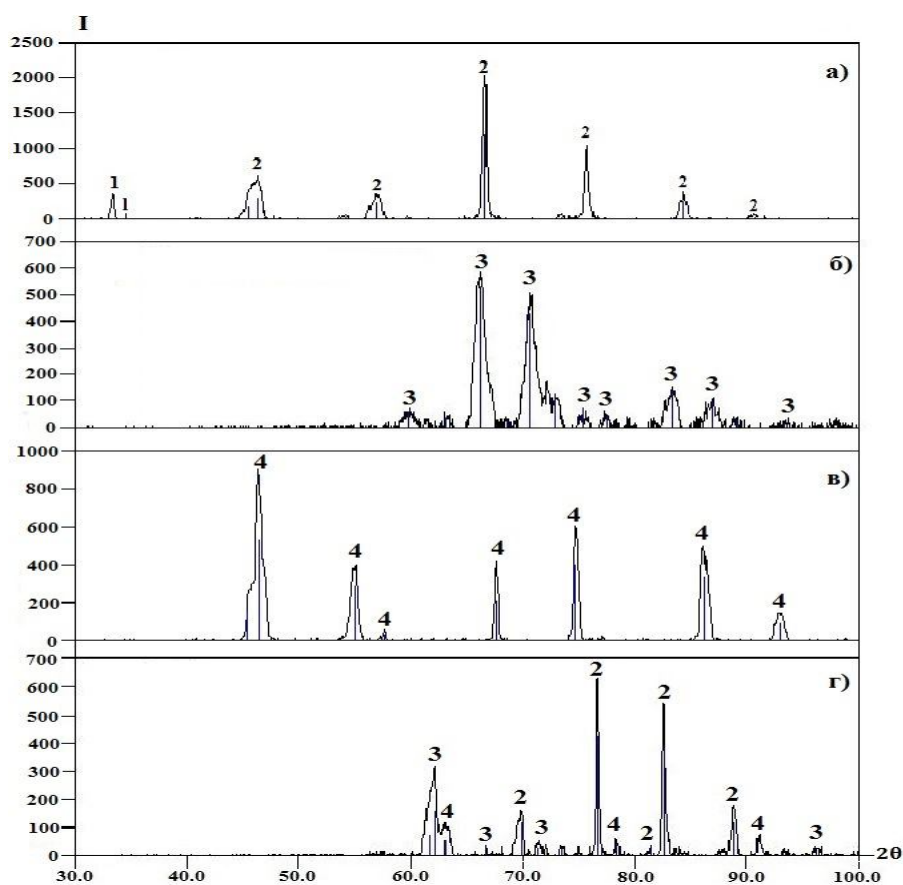


Рисунок 2.7 – Рентгенограммы: а) отходы «Таджикхимпром», б) фторид алюминия, в) флюоритовый концентрат г) флюс при оптимальном соотношении шихты. 1 - хлорид кальция (CaCl₂); 2 – хлорид натрия (NaCl); 3 – фторид алюминия (AlF₃); 4 – фторид кальция (CaF₂)

На рентгенограмме (рисунок 2.7г) при оптимальном соотношении шихты появляются линии хлоридов кальция и натрия, фторид алюминия, а также минерала флюорита. Это свидетельствует о том, что результаты проведенных химического и рентгенофазового анализов согласуются.

Исходя из этого, была произведена опытная партия флюса и проведены его опытно-промышленные испытания в миксере №7 ЛО-2 литейного производства ОАО «ТАЛКО».

2.6. Технология получения флюса с применением электролитного оборота производства алюминия

Для защиты поверхности алюминиевого расплава от контакта и взаимодействия с окружающей средой применяют флюсы на основе хлоридов и фторидов щелочных металлов, функции которых заключаются в снижении потерь металла в составе шлака. В связи с этим, большое внимание со стороны исследователей уделяется поиску новых высокоэффективных, экологически безвредных рафинирующих и рафинирующе-модифицирующих составов, обеспечивающих высокую стабильность получаемых результатов.

В данной диссертации рассмотрены технологические основы получения флюса с применением электролитного оборота производства алюминия. Для разработки новой рецептуры флюса были использованы отходы ОАО «Таджикхимпром», флюоритовый концентрат ООО «ТАЛКО Флюорит» и электролитный оборот ОАО «ТАЛКО». Химический состав основных сырьевых компонентов представлен в таблице 2.15.

Как видно из таблицы 2.15 в составе хлорсодержащих отходов ОАО «Таджикхимпром» содержится более 97% хлоридов натрия и кальция, способствующих рафинированию алюминия. В составе электролитного оборота содержится более 86 % фтористых солей, что дает возможность понизить температуру плавления шихты.

Таблица 2.15 – Химический состав используемого сырья и флюса (мас.%)

№ п/п	Химический состав	Промышленные отходы	Флюоритовый концентрат	Оборотный электролит	Флюс
1	CaCO ₃	-	0.489	-	0.0489
2	Fe ₂ O ₃	0.018	0.051	0.053	0.0318
3	SiO ₂	1.83	0.329	0.011	1.1342
4	Al ₂ O ₃	-	-	1.37	0.411
5	P ₂ O ₅	-	-	0.086	0.0258
6	AlF ₃	-	-	13.2	3.96
7	CaCl ₂	7.6	-	-	4.56
8	Na ₃ AlF ₆	-	-	73.27	21.981
9	NaCl	89.43	-	-	53.658
10	CaF ₂	-	97.94	-	9.794
11	Na ₂ SO ₄	-	-	5.84	1.752
Температура плавления, °C		780	1360	1050	710

Одной из основных характеристик флюса является температура его плавления, которая зависит от соотношения компонентов шихты. В таблице 2.16 приведены данные по зависимости температуры плавления флюса от содержания компонентов шихты.

В результате проведенных исследований подобран состав шихты, включающий: отходы ОАО «Таджикхимпром» – 60%, флюоритовый концентрат – 10% и электролитный оборот – 30%. Температура плавления составила 710°C, флюс обладает покровно-рафинирующими свойствами по отношению к первичному алюминию.

Для определения химического состава сырьевых компонентов шихты использован рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рисунок 2.8.

Таблица 2.16 – Состав и температура плавления шихты

№ п/п	Состав компонентов шихты, %			Температура плавления, °С
	Отходы ОАО «Таджикхимпром»	Оборотный электролит производства алюминия	Флюоритовый концентрат	
1	80	10	10	780
2	75	15	10	780
3	70	15	15	740
4	70	20	10	720
5	70	10	20	750
6	60	25	15	730
7	60	30	10	710
8	60	20	20	740
9	60	10	30	770
10	60	15	25	770
11	50	25	25	750
12	50	40	10	710
13	50	30	20	720
14	50	20	30	780
15	50	15	35	805
16	50	35	15	700
17	40	40	20	700
18	40	50	10	680
19	40	40	20	730
20	40	30	30	790

Как видно из рентгенограммы отходов ОАО «Таджикхимпром» (рисунок 2.8а) основные линии относятся к хлоридам натрия и кальция. Линии на рентгенограммах оборотного электролита и флюоритового

концентрата (рисунок 2.8б, в) относятся к криолиту, фториду алюминия, глинозему и флюориту. Рентгенограммы шихты оптимального состава (рисунок 2.8г) показывают содержание хлоридов натрия и кальция, а также фторидов натрия и алюминия, что подтверждают результаты химического анализа исходного вещества и конечного продукта.

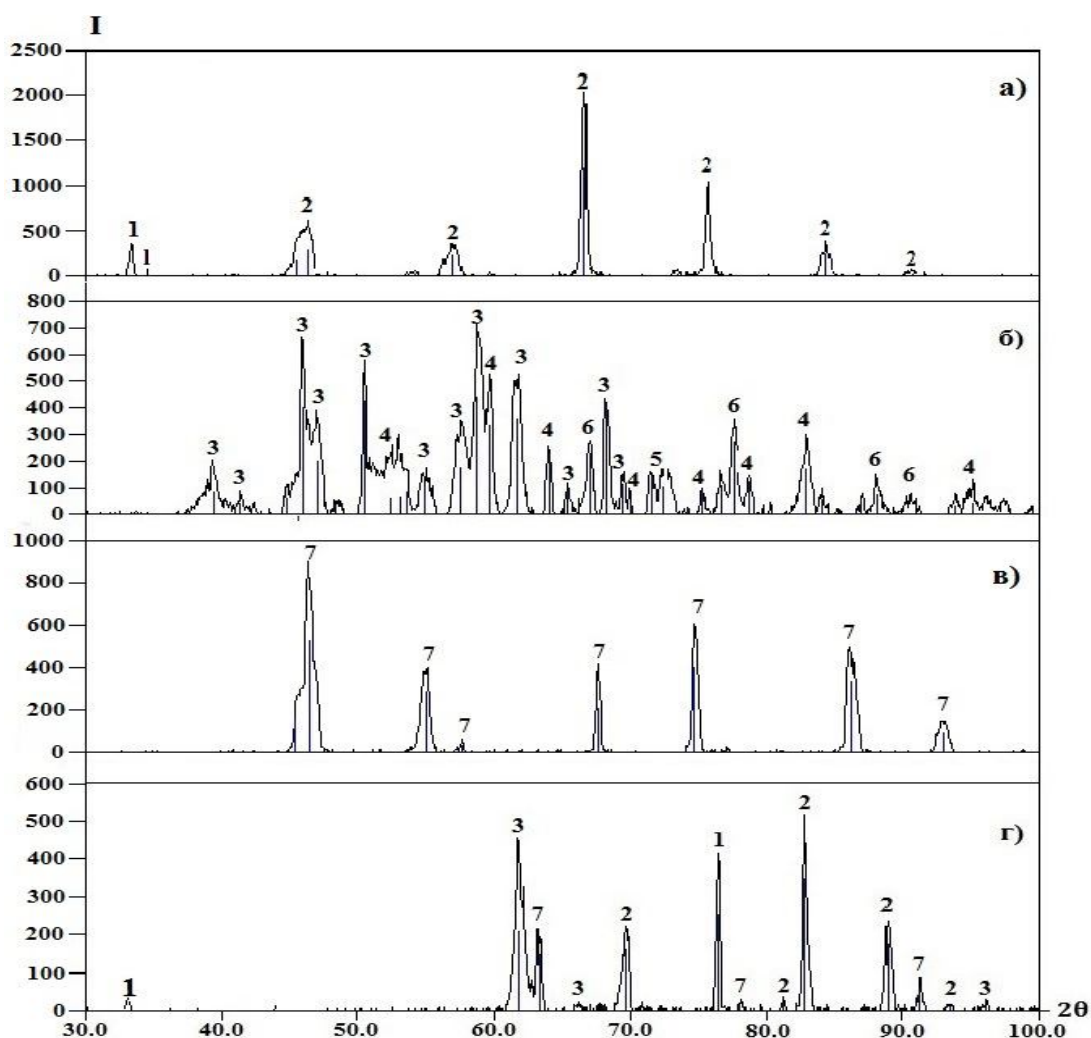


Рисунок 2.8 – Рентгенограммы: Отходы ОАО «Таджикхимпром» (а), обратный электролит производства алюминия (б), флюоритовый концентрат ООО «ТалКо Флюорит» (в), шихта (г). 1-хлорид кальция (CaCl_2); 2 - хлорид натрия (NaCl); 3- криолит (Na_3AlF_6); 4 - фторид алюминия (AlF_3); 5 - кварц (SiO_2); 6 - глинозем (Al_2O_3), 7 – флюорит

2.7. Разработка технологии производства флюса на основе промышленных отходов (ФЛЮС -5)

В связи с увеличением доли вторичных материалов в шлаке литейного производства важной проблемой отечественной и зарубежной практики производства алюминия и его сплавов является разработка новых экологически чистых составов флюсов и эффективных технологий рафинирования.

Известно, что причиной образования газовых и неметаллических включений при плавке алюминия и его сплавов являются преимущественно водород и кислород. С алюминиемводород химических соединений практически не образует, находится в растворенном состоянии и является причиной газовой пористости в отливках. Кислород, находящийся в расплаве в виде оксида алюминия, образует твердые неметаллические включения.

Для достижения наиболее эффективной очистки расплавов от дисперсных включений и пленок необходимо использовать в составе рафинирующего реагента ингредиенты, не смачиваемые расплавом; вводить в состав рафинирующего реагента мелкодисперсные частицы с целью увеличения их удельной поверхности.

Разработана новая рецептура флюса из отходов ОАО «Таджикхимпром», ОАО «ТАЛКО Кемикал» и флюоритового концентрата месторождения «Такоб», химический состав которого представлен в таблице 2.17.

Как видно из таблицы 2.17 хлорсодержащие отходы ОАО «Таджикхимпром» составляют более 97 %. Для снижения температуры плавления хлорсодержащих компонентов используют фтористые соли – в составе отходов ОАО «ТАЛКО Кемикал», суммарное содержание фторсодержащих соединений (криолита, фтористого алюминия и фтористого натрия) составляет более 99 % (таблица 2.17).

Таблица 2.17 – Химический состав используемого сырья и флюса

№ п/п	Содержание компонентов, %	Наименование смеси и флюса				
		Отходы ОАО «Таджикхимпром»	Флюоритовый Концентрат	Отходы ООО «ТалКоКемикал»	Фторид Алюминия	Флюс
1	CaCO ₃	-	0.489	-	-	0.0489
2	Fe ₂ O ₃	0.018	0.051	-	0.014	0.015
3	SiO ₂	1.83	0.329	-	0.011	1.245
4	Al ₂ O ₃	-	-	-	2.37	0.237
5	NaF	-	-	14.8	-	4.44
6	AlF ₃	-	-	19.68	-	15.659
7	CaCl ₂	7.6	-	-	-	3.8
8	Na ₃ AlF ₆	-	-	65.47	-	19.641
9	NaCl	89.43	-	-	-	44.715
10	CaF ₂	-	97.94	-	-	9.794
11	Na ₂ CO ₃	-	-	-	0.052	0.0052
12	HF	-	-	-	0.014	0.014
	Температура плавления, °C	780	1360	900	1291	710

При разработке технологических параметров производства флюса одним из ключевых факторов является температура его плавления, находящаяся в зависимости от состава и соотношения компонентов шихты.

В результате проведенных исследований подобран оптимальный состав шихты, включающий: отходы – 80%, флюоритовый концентрат – 10% и фторид алюминия – 10%, химический состав которого представлен в таблице 2.18.

Таблица 2.18 – Состав и температура плавления шихты

№ п/п	Состав флюса, мас. %				Температура плавления, °С
	Отходы ОАО «Таджик химпром»	Отходы ООО «ТАЛКо Кемикал»	Фторид алюминия	Флюоритовый концентрат	
1	60	25	-	15	760
2	60	30	-	10	760
3	45	40	-	15	765
4	55	25	5	15	730
5	45	45	5	5	750
6	65	20	5	10	750
7	60	30	10	-	720
8	60	25	15	-	710
9	60	30	10	-	725
10	50	30	10	10	710
11	50	30	5	15	730
12	50	35	5	10	720
13	50	20	20	10	670
14	50	15	25	10	650
15	50	-	30	20	700
16	50	-	20	30	730
17	50	40	-	10	740
18	70	20	-	10	770
19	70	10	10	10	760
20	60	20	10	10	725
21	60	10	20	10	710
22	60	10	10	20	730
23	60	5	30	5	700
24	40	30	20	10	680
25	40	40	10	10	700
26	40	40	5	15	725
27	40	20	20	20	720

Флюс с температурой плавления 710 °С. имеет покрывно-рафинирующие свойства по отношению к первичному алюминию. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 2.9.

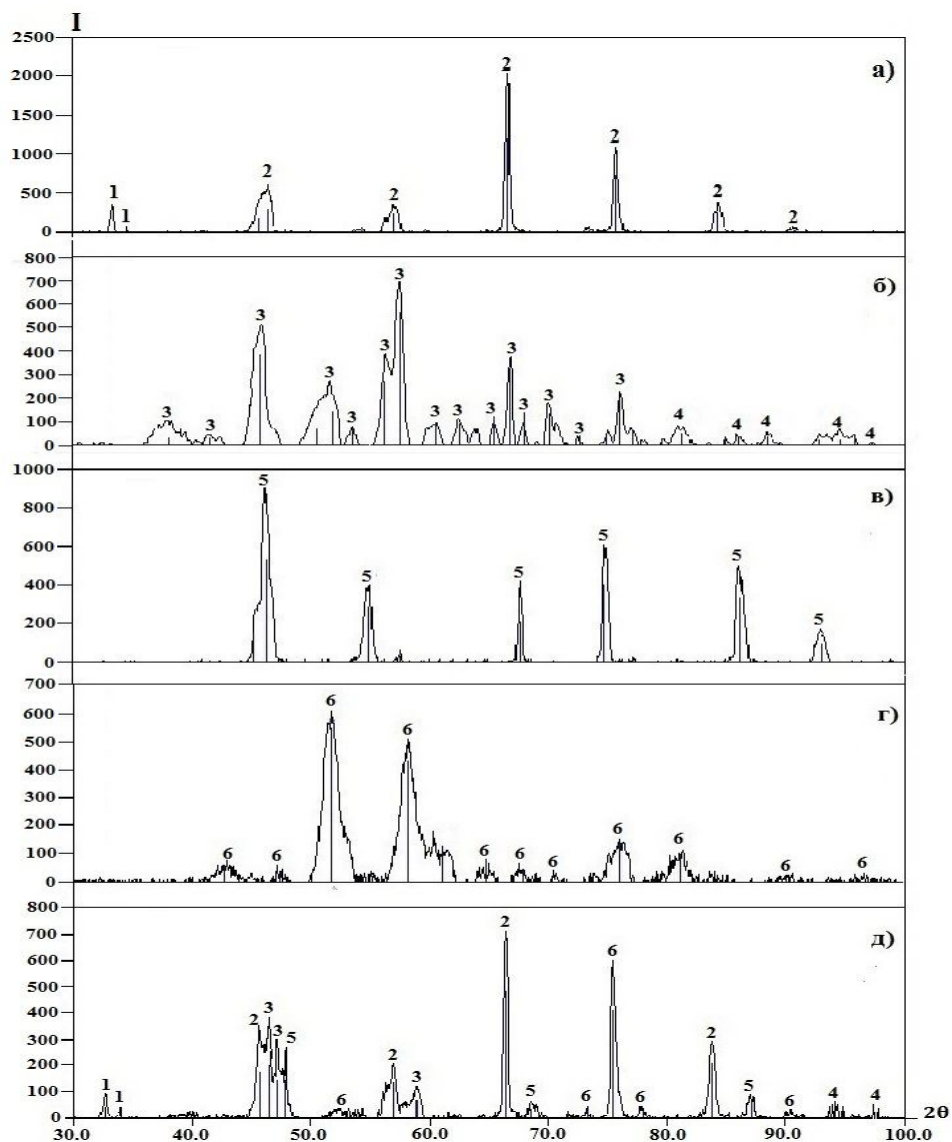


Рисунок 2.9 – Рентгенограммы: отходы ОАО «Таджикхимпром» (а), отходы ООО «ТалКоКемикал» (б), флюоритовый концентрат месторождения «Такоб» (в), фторид алюминия (г), шихта (д).

1- хлорид кальция (CaCl_2); 2 - хлорид натрия (NaCl); 3 - криолит (Na_3AlF_6); 4 - фторид натрия (NaF); 5 - флюорит (CaF_2); 6 - фторид алюминия (AlF_3)

Как видно из рисунка 2.9а в составе отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» основными минералами являются NaCl (галит) и CaCl_2 . К

основным линиям рентгенограммы отходов ООО «ТАЛКо Кемикал» (рисунок 2.9б) относятся криолит и фторид натрия.

На рентгенограммах флюоритового концентрата и фтористого алюминия (рисунок 2.9в, г), обнаружены линии фторида кальция и фтористого алюминия.

Из рисунка 2.9д видно, что в составе шихты, содержащей отходы ОАО «Таджикхимпром» и ООО «ТАЛКо Кемикал», а также во фторидах алюминия и флюоритового концентрата обнаружены следующие основные минералы, такие как галит, криолит, виллиомит, флюорит.

2.8. Разработка рецептуры флюса на основе хлорида кальция

С целью уменьшения содержания дорогостоящих фторидов в составе литейного флюса, применяемого на ОАО «ТАЛКо», была разработана рецептура нового флюса на основе хлорида кальция с использованием хлоридсодержащих отходов ОАО «Таджикхимпром», некондиционного флюоритового концентрата ООО «ТАЛКо Кемикал» и электролитного оборота ОАО «ТАЛКо».

В первую очередь для разработки новой рецептуры флюса был изучен химический состав используемого сырья, который приведён в таблице 2.19.

Как видно из таблицы 2.19 в составе хлоридсодержащих отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» содержится более 97 % хлоридов натрия и кальция, способствующих рафинированию алюминия. В составе электролитного оборота содержится более 86 % фтористых солей, что дает возможность понизить температуру плавления шихты. Температура обработки расплава флюсом также имеет большое значение, так как она должна быть достаточно высокой для достижения хорошего физического отделения загрязнений от расплава и эффективного прохождения необходимых химических реакций.

С этой целью была изучена зависимость температуры плавления флюса от содержания компонентов шихты. Результаты приведены в таблице 2.20.

Таблица 2.19 – Химический состав используемого сырья и флюса (мас.%)

№ п/п	Содержание компонентов, %	Наименование смеси и флюса				
		Отходы ОАО «Таджикхим- пром»	Флюоритовый концентрат	Хлорид кальция	Оборотный электролит	Флюс на основе хлорида кальция
1	CaCO ₃	-	0,5	-	-	0,0489
2	Fe ₂ O ₃	0,018	0,051	0,0023	0,053	0,026
3	SiO ₂	1,83	0,329	-	0,011	0,7864
4	Al ₂ O ₃	-	-	-	1,37	0,3425
5	P ₂ O ₅	-	0,005	-	0,086	0,022
6	MgCl ₂			0,91	-	0,2275
7	AlF ₃	-	-	-	13,2	3,3
8	CaCl ₂	7.6	-	97,3	-	27.365
9	Na ₃ AlF ₆	-	-	-	73,27	18,375
10	Na ₂ SO ₄	-	-	-	1,58	0,395
11	NaCl	89.43	-	1,3	-	35,772
12	CaF ₂	-	97.94	-	5,84	11,254
13	Температура плавления, °C	780	1360	900	1050	710

Таблица 2.20 – Состав и температура плавления шихты

№ п/п	Состав компонентов шихты, %				Температура плавления, °C
	Отходы ОАО «Таджикхимпром»	Оборотный электролит	Флюоритовый концентрат	Хлорид кальция	
1	60	10	10	20	790
2	55	15	10	20	775
3	55	15	15	15	750
4	50	20	10	20	730
5	40	25	10	25	710
6	40	25	15	20	730
7	40	30	10	20	720
8	30	50	10	10	750
9	20	50	10	20	740
10	40	40	10	10	765
11	50	30	10	10	765
12	40	20	20	20	730
13	60	20	10	10	780
14	20	40	30	10	790
15	40	10	10	40	665
16	40	15	15	30	730

Подобран оптимальный состав шихты, включающий: отходы шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» – 40%, некондиционный флюоритовый концентрат – 10 %, электролитный оборот производства алюминия – 25% и хлорид кальция 25%. При этом температура плавления шихты составляет 710 °С. Также для определения химического состава сырьевых компонентов шихты были проведены рентгенофазовые анализы, результаты которых представлены на рисунке 2.10.

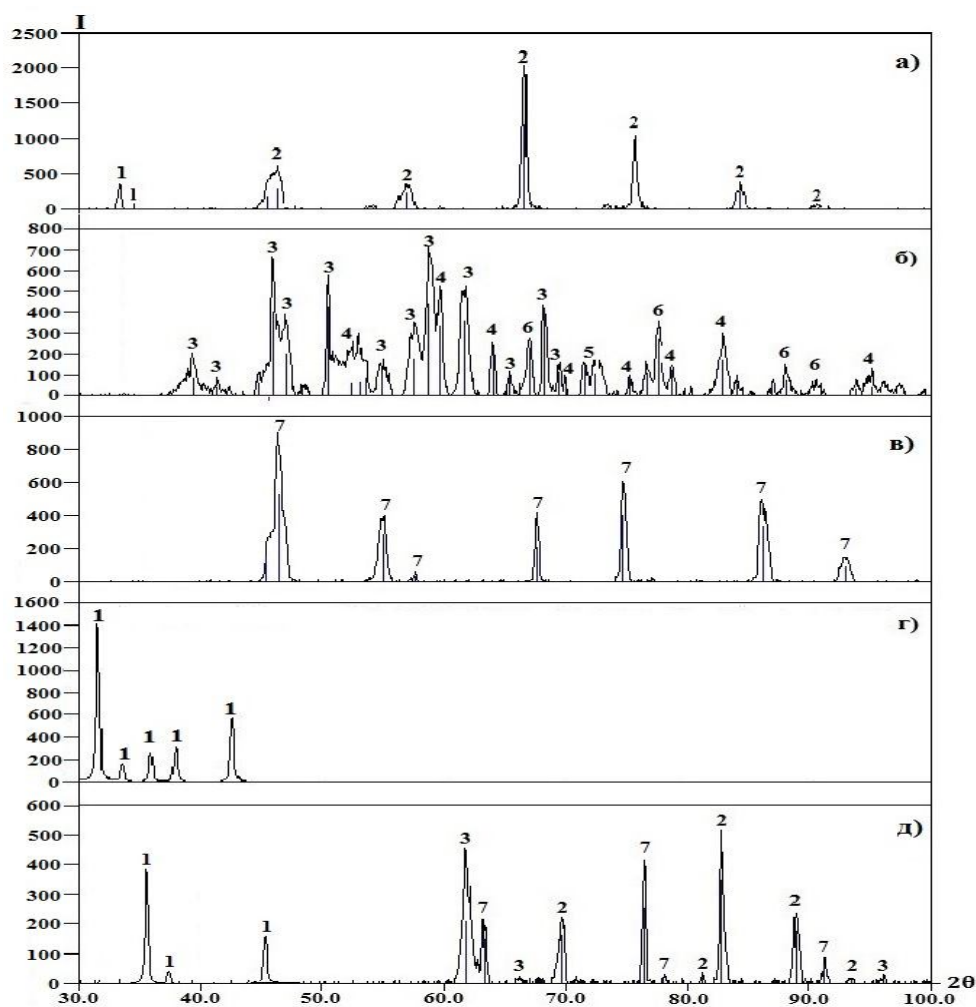


Рисунок 2.10 – Рентгенограммы: отходы ОАО «Таджикхимпром» (а), оборотный электролит производства алюминия (б), флюоритовый концентрат ООО «ТАЛКо Флюорит» (в), хлорид кальция(г), шихта (д).

1-хлорид кальция (CaCl_2); 2 - хлорид натрия (NaCl); 3- криолит (Na_3AlF_6);
 4 - фторид алюминия (AlF_3); 5 - кварц (SiO_2); 6 - глинозем (Al_2O_3);
 7 - флюорит

Как видно из рентгенограммы отходов ОАО «Таджикхимпром» (рисунок 2.10а) основные линии относятся к хлоридам натрия и кальция. Линии на рентгенограммах оборотного электролита и флюоритового концентрата (рисунок 2.10б, в) относятся к криолиту, фториду алюминия, глинозему и флюориту. На рентгенограммах (рисунок 2.10г) все линии относятся только к хлориду кальция. Рентгенограмма шихты оптимального состава (рисунок 2.10д) показывает содержание хлоридов натрия и кальция, а также наличие фторида алюминия, что подтверждают результаты химического анализа исходного вещества и конечного продукта.

По результатам проведенных исследований в лабораторных условиях разработана принципиальная технологическая схема производства флюса на основе хлорида кальция, представленная на рисунке 2.11.

Согласно этой принципиальной технологической схеме, на производстве флюса на основе хлорида кальция, отходы шламовых полей предварительно обезвоживают, подвергая термообработке при 250-300°C. Затем обезвоженную массу измельчают до размера частиц менее 3-5 мм и далее измельченные отходы шихтуют.

Технологический процесс получения флюса не требует больших энергетических затрат и позволяет существенно снизить себестоимость флюса и выплавляемого алюминия.

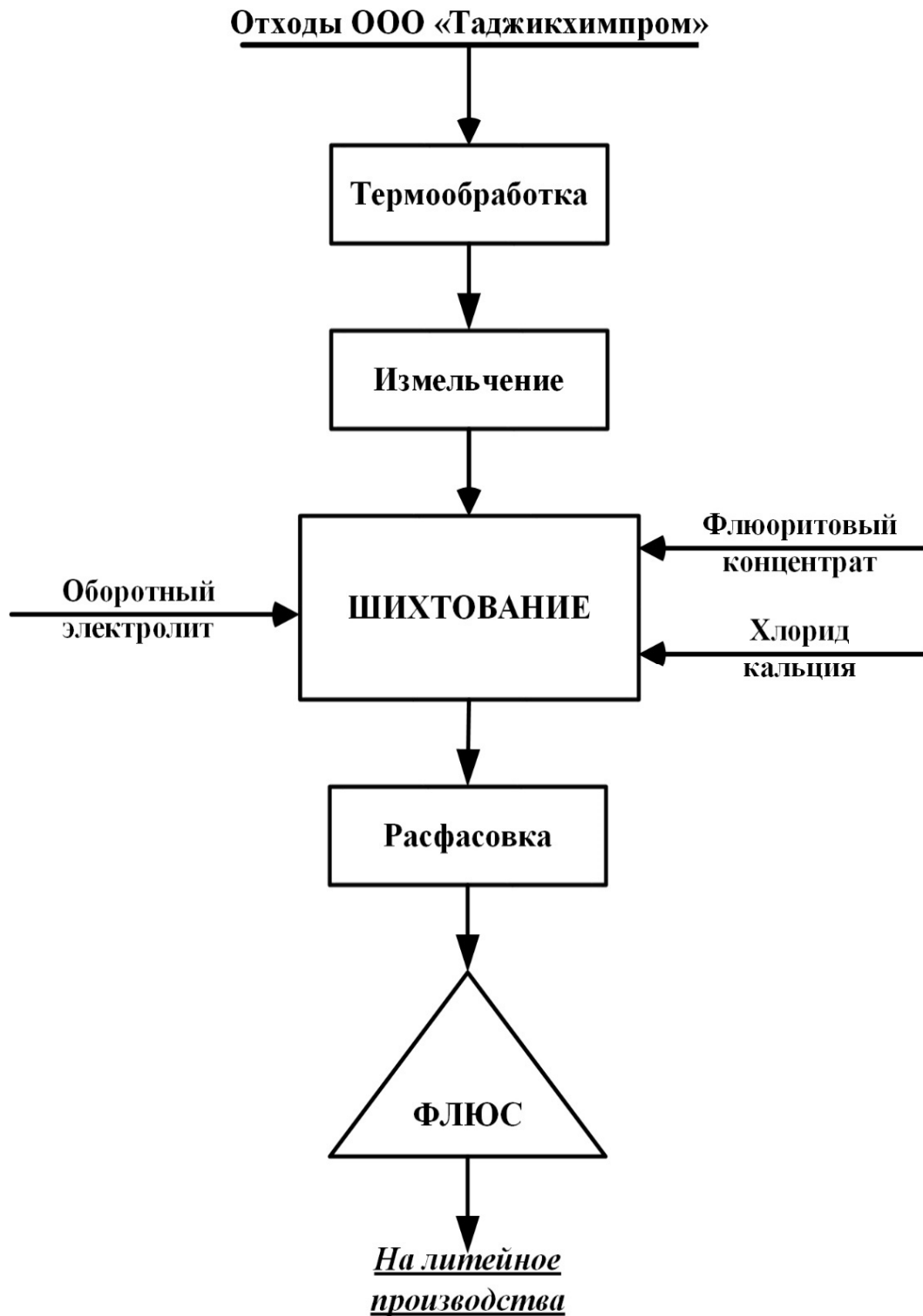


Рисунок 2.11 – Принципиальная технологическая схема производства флюса на основе хлорида кальция

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПРОИЗВОДСТВА ЛИТЕЙНЫХ ФЛЮСОВ, ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАКОВ И ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

3.1. Технологическая схема производства флюса с использованием отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» и фтористых солей

На основе проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема производства флюса на основе отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» с применением фтористых солей (так условного названия флюса-«НИИМ») (рисунок 3.1).

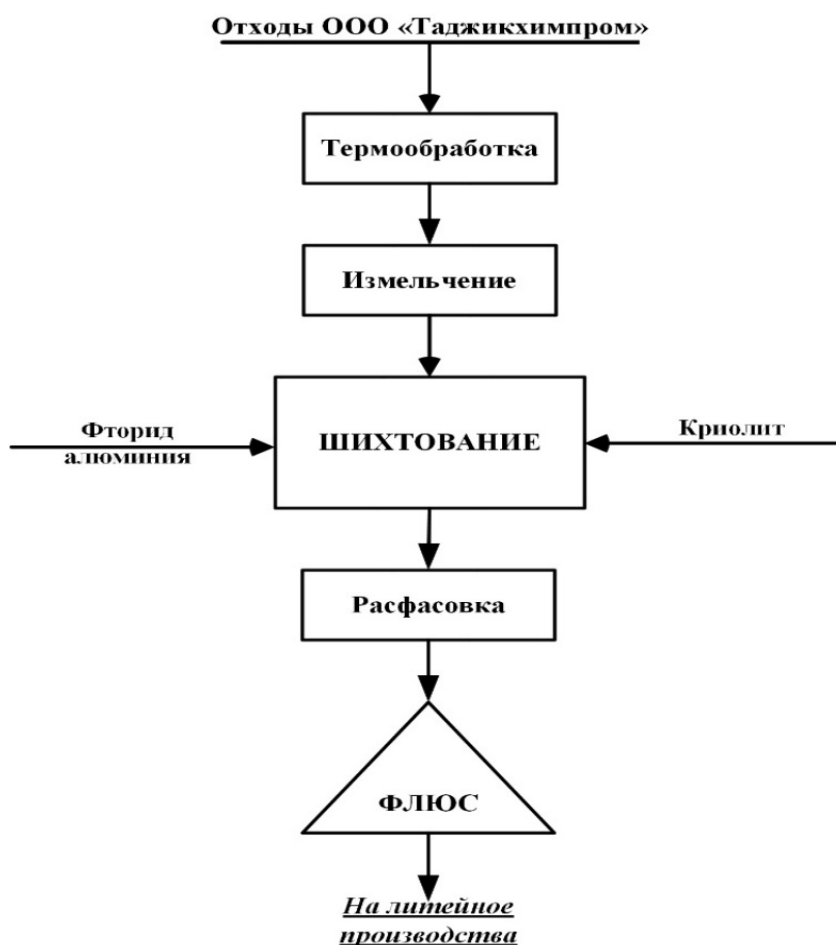


Рисунок 3.1 - Принципиальная технологическая схема производства флюса на основе отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» с применением фтористых солей

Для апробации разработанной технологии и рецептуры было получено 40кг флюса ГУ «НИИМ», испытания которого были произведены на одном из миксеров литейного производства ОАО «ТалКо».

С учетом положительных результатов этих испытаний были произведены 3 тонны флюса и осуществлены его опытно-промышленные испытания на одном из миксеров литейного производства.

С этой целью со шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» было завезено 5 тонн смеси хлоридов, которые после сушки и измельчения были смешаны с фторсолями (со складов ОАО «ТалКо»). Флюс, в количестве 3 т, расфасованный в водонепроницаемые пакеты вместимостью 25 кг, был передан в литейное производство ОАО «ТалКо».

Проведены опытно-промышленные испытания флюса ГУ «НИИМ» типа АС-73. Согласно данным специалистов литейного производства в этот период, было переплавлено 1987,260 т алюминия и израсходовано 1900 кг флюса, т.е. удельный расход флюса составил 0,96 кг/т. При этом было получено 1947,750 т товарного металла в виде Т-образных слитков массой $750 \pm 37,5$ кг. Масса образовавшегося шлака составила 16166 кг с удельной массой шлака 8,3 кг/т. При этом содержание алюминия в шлаке составляло менее 30%, т.е. удельная масса алюминия в шлаке, передаваемого в ЭП, составляла 2,49 кг/т. Общие удельные потери металла составляли 13,04 кг/т, в том числе, безвозвратные потери металла – 6,56 кг/т, безвозвратные потери металла с отходами – 3,45 кг/т и прочие безвозвратные потери (угар) – 3,11 кг/т.

Таким образом, расход металла на тонну товарного алюминия с учетом общих потерь составил 1013,04 кг/т, т.е. выход товарного алюминия с учетом общих потерь составил 98,71%, расход металла на тонну товарного алюминия с учетом только безвозвратных потерь – 1006,56 кг/т, таким образом, выход товарного алюминия с учетом безвозвратных потерь – 99,35%.

Содержание алюминия в шлаке было определено в лаборатории путем расплавления металла, содержащегося в шлаке, в печи, при температуре 750⁰С в течение 15 минут. Расплавленный металл отделяли от кека, очищали и взвешивали. По полученной массе алюминия рассчитали его процентное содержание в шлаке, которое составило 29,1 мас.%. Анализ содержания компонентов в металле и кеке показал, что содержание алюминия в металле составляет 99,62 мас.%, а связанного алюминия в кеке – 41,5 мас.%. Анализ содержания вредных веществ в рабочей зоне показал, что концентрации HF_{газ}, пыли и фторсолей не превышают ПДК.

Себестоимость 1т пробной партии флюса составила 4850,94 сомони или ~1000 долларов США.

Сравнение технологических показателей, используемых на предприятии флюсов: заводского флюса, импортного ФПР-23 (РФ) и ГУ «НИИМ» (таблица 3.1) показывает, что по своим технологическим показателям флюс ГУ «НИИМ» превосходит заводской флюс и идентичен флюсу ФПР-23.

Таблица 3.1 – Технологические показатели использованных флюсов

Флюс	Температура плавления флюса, °С	Удельный расход флюса, кг/т	Удельная масса шлака, кг/т	Содержание металла в шлаке, мас.%
ОАО «ТалКо»	720	1,1	6,26	31,3
ФПР-23	690	0,96	5,60	27,9
«НИИМ»	700	0,96	8,3	29,1

По содержанию компонентов в металле и кеке, получаемых из шлака (таблица 3.2), использованные флюсы существенно не различаются.

Таблица 3.2 – Содержание компонентов в металле и кеке шлака

Флюс	Содержание компонентов в металле, мас. %.			Содержание компонентов в кеке, мас. %						П.П.П.
	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>Na</i>	<i>SO₄</i>	<i>F</i>	
ОАО «ТалКо»	99,80	0,08	0,11	37,3	0,92	0,25	17,5	0,92	11,9	5,1
ФПР-23	99,75	0,09	0,15	33,9	1,82	0,36	13,1	0,16	2,34	16,4
«НИИМ»	99,72	0,09	0,15	41,5	0,49	0,14	18,3	0,38	6,48	4,4

Сравнение экономических показателей флюсов показывает, что себестоимость флюса ГУ «НИИМ» превышает себестоимость заводского флюса примерно в 1,5 раза, но в 2 раза ниже цены флюса ФПР-23 (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Экономические и экологические показатели использованных флюсов

Флюс	Себестоимость 1т флюса, долл. США	Удельные затраты на 1т Al, долл. США	Содержание в воздухе у миксера, мг/м ³		
			HF _{газ}	Пыль	Фторсоли
ОАО «ТалКо»	635	0,7	0,34	2,5	0,31
ФПР-23	2000 (цена)	2,0	0,41	2,8	0,33
«НИИМ»	1000	1,0	0,36	3,7	0,52
Предельно допустимая концентрация (ПДК)			0,5	6,0	1,0

Однако, при этом удельный расход флюса ГУ «НИИМ» (таблица 3.1) и потери металла (таблица 3.4) при использовании флюса ГУ «НИИМ» существенно ниже этих показателей заводского флюса и примерно равны показателям флюса ФПР-23.

Таблица 3.4 – Удельные потери металла при литье Т-образных слитков с использованием различных флюсов, кг/т

Удельная потеря металла	Флюс		
	ОАО «ТАЛКО»	ФПР-23	ГУ «НИИМ»
Общая потеря (ОП)	13,50	13,20	13,04
Безвозвратные потери (БП)	6,90	6,67	6,56
Безвозвратные потери с отходами (БПО)	3,60	3,49	3,45
Угар (ПБП)	3,30	3,18	3,11
Al в шлаке, передаваемом в ЭП	2,61	2,52	2,49
Уд. вес образования съемов	4,70	4,70	4,70
Al в съеме	4,00	3,99	3,99
Расход Al с учетом ОП	1013,50	1013,19	1013,04
Выход товарного Al, %	98,67	98,70	98,71
Расход Al с учетом БП	1006,90	1006,67	1006,56
Выход Al с учетом БП, %	99,31	99,34	99,35

По результатам проведенных работ специалистами ЛО-2 литейного производства совместно с сотрудниками ГУ «НИИМ» был подготовлен Акт опытно-промышленных испытаний, согласно которому флюс ГУ «НИИМ» имеет покровно-рафинирующий эффект и по своим технологическим параметрам соответствует флюсу ФПР-23; при его использовании на внутренних стенках миксера не наблюдается образование наростов, не происходит разрушение футеровки, и разработанный флюс может быть рекомендован для использования в промышленном масштабе в литейном производстве ОАО «ТАЛКО».

Ожидаемый экономический эффект от использования в литейном производстве флюса ГУ «НИИМ» вместо флюса ФПР-23 (при годовом объеме потребления, равном 350 т), составит более 300 тыс. долл. США.

При промышленном производстве флюса «НИИМ» за счет снижения его себестоимости ожидаемый экономический эффект может повыситься до 500 тыс. долл. США в год, что позволит в определенной мере снизить себестоимость производимого металла.

3.2. Технологическая схема производства флюса с использованием флюоритового концентрата ОАО «ТалКо Флюорит»

Учитывая хорошие покровно-рафинирующие свойства, экологические и экономические показатели, разработана принципиальная технологическая схема получения флюса на основе местного сырья и промышленных отходов (рисунок 3.2).

Как видно, технологический процесс получения флюса не требует больших энергетических затрат на его организацию. В зависимости от доступности того или иного сырьевого компонента можно организовать бесперебойный выпуск флюса.

Поэтому был организован участок производства флюса, который до настоящего времени обеспечивает литейное производство предприятия. В связи со строительством и запуском завода по выпуску криолита и фтористого алюминия в г.Яван, на территории данного завода организовывается участок по выпуску флюса. Месторасположение участка выбрано не случайно, т.к. все компоненты флюса: отходы ОАО «Таджикхимпром» и фторсоли ООО «ТАЛКО Кимиё», используемые для производства флюса, находятся компактно на одной территории, что позволяет свести к минимуму транспортные расходы и как следствие, снизить себестоимость флюса и выплавляемого алюминия.

Исходя из этого, была произведена опытная партия флюса (обозначенного «ПИТМ») и проведено его опытно-промышленное испытание

в миксере №7 ЛО-2 литейного производства ОАО «ТалКо» (*Приложение*). Физико-химические показатели флюсов разного состава (таблица 3.5). Как видно из таблицы 3.5, по своим физико-химическим и экологическим показателям флюс «ПИТМ» существенно не отличается от флюса «НИИМ» при более низкой (в 1,5 раза) себестоимости.

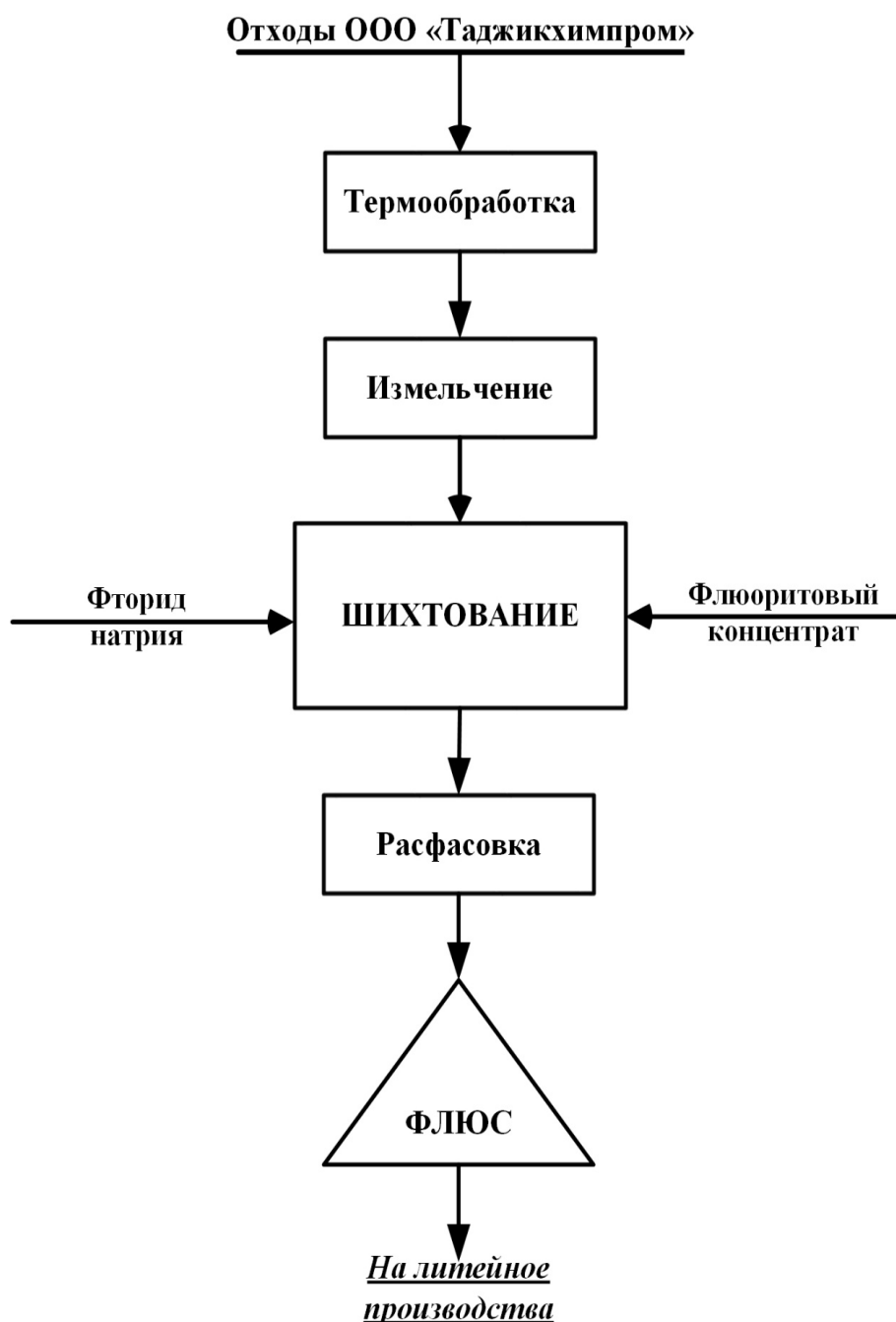


Рисунок 3.2 – Принципиальная технологическая схема получения флюса с использованием местного флюоритового концентрата

Таблица 3.5 – Физико-химические показатели флюсов разного состава

Марка флюса	t плав., °С	Уд. расход, кг/т Al	Содержание металла в шлаке, мас.%	Содержание в рабочей зоне, мг/м ³		
				HF _{газ}	Пыль	F _{ТВ}
Заводской	720	1,0	31,3	0,34	2,5	0,31
ФПР-23	690	0,96	27,9	0,41	2,8	0,33
«НИИМ»	700	0,84	29,1	0,39	3,0	0,34
«ПИТМ»	700	0,90	28,3	0,09	2,9	0,03

Анализ содержания вредных веществ в рабочей зоне показал, что концентрации фтористого водорода, пыли и фторсолей не превышают ПДК. «ПИТМ» по своим физико-химическим показателям идентичен ранее разработанным флюсам, а себестоимость его в 1,4 раза ниже себестоимости флюса «НИИМ».

Содержание алюминия в шлаке составляет 28-29 мас.%. Анализ содержания компонентов в металле и кеке показал, что содержание алюминия в металле составляет 99,62 мас.%, а связанного алюминия в кеке – 41,5 мас.% (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Содержание компонентов в металле и кеке шлака

Флюс	Содержание компонентов в металле, мас.%			Содержание компонентов в кеке, мас.%						П.П.П.
	Al	Si	Fe	Al	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na	SO ₄	F	
ОАО «ТалКо»	99,80	0,08	0,11	37,3	0,92	0,25	17,5	0,92	11,9	5,1
ФПР-23	99,75	0,09	0,15	33,9	1,82	0,36	13,1	0,16	2,34	16,4
ГУ «НИИМ»	99,72	0,09	0,15	41,5	0,49	0,14	18,3	0,38	6,48	4,4

3.3. Технологическая схема производства флюса с использованием флюоритового концентрата и фторида алюминия

Для разработки экономически эффективной технологии производства покровно-рафинирующего флюса с использованием местного минерального сырья был проведен цикл исследований согласно технологической схеме, которая отражена на рисунке 3.3.

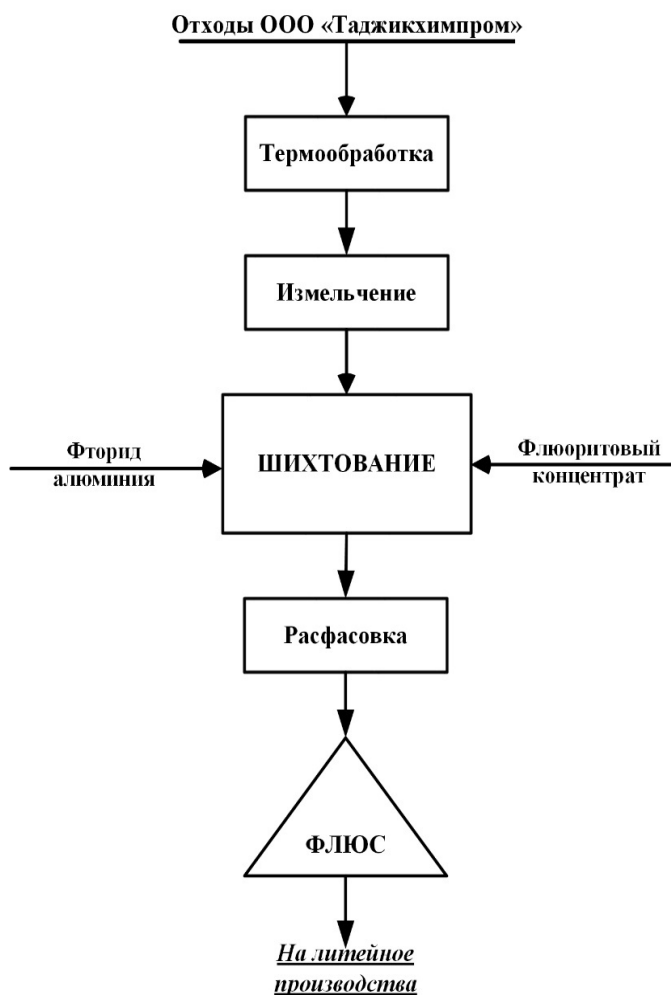


Рисунок 3.3 – Принципиальная технологическая схема получения флюса с использованием местного флюоритового концентрата и фтористого алюминия

Со шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» были отобраны пробы промышленных отходов, содержащие хлориды натрия и кальция, которые после сушки и измельчения были смешаны с флюоритовым концентратом ООО «ТалКо Флюорит» и фтористым алюминием.

Произведена опытная партия флюса (обозначенного «ФЛЮС-3») и проведены его опытно-промышленные испытания в миксере №7 ЛО-2 литейного производства ОАО «ГалКо» (*Приложение*).

Физико-химические показатели различных флюсов приведено в таблице 3.7. Как видно из таблицы 3.7 «ФЛЮС-3» по своим физико-химическим показателям идентичен ранее разработанным флюсам, хотя по себестоимости в 1,4 раза дешевле флюса «НИИМ».

Таблица 3.7 – Физико-химические показатели различных флюсов

Марка флюса	t плав., °С	Уд. расход, кг/т Al	Содержание металла в шлаке, мас. %	Содержание в рабочей зоне, мг/м ³		
				HF _{газ}	Пыль	F _{ТВ}
ОАО «ГалКо»	720	1,0	31,3	0,34	2,5	0,31
ФПР-23	690	0,96	27,9	0,41	2,8	0,33
«НИИМ»	700	0,84	29,1	0,39	3,0	0,34
«ПИТМ»	700	0,90	28,3	0,09	2,9	0,03
«ФЛЮС-3»	710	1,0	24,6	0,33	4,77	0,46

3.4. Технологическая схема производства флюса с применением электролитного оборота ОАО «ГалКо»

По результатам проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема производства флюса на основе оборотного электролита, представленная на рисунке 3.4.

Технологический цикл включает следующие стадии: термообработку отходов ОАО «Гаджикхимпром», измельчение, шихтование с флюоритовым концентратом ООО «ГалКо Флюорит» и оборотным электролитом, расфасовку.

Согласно технологическому циклу, отходы шламовых полей

предварительно обезвоживают, подвергая термообработке при 250-300°C. Обезвоженную массу измельчают до размера частиц менее 3-5 мм. Далее измельченные отходы шихтуют со смесью флюоритового концентрата и электролитного оборота.

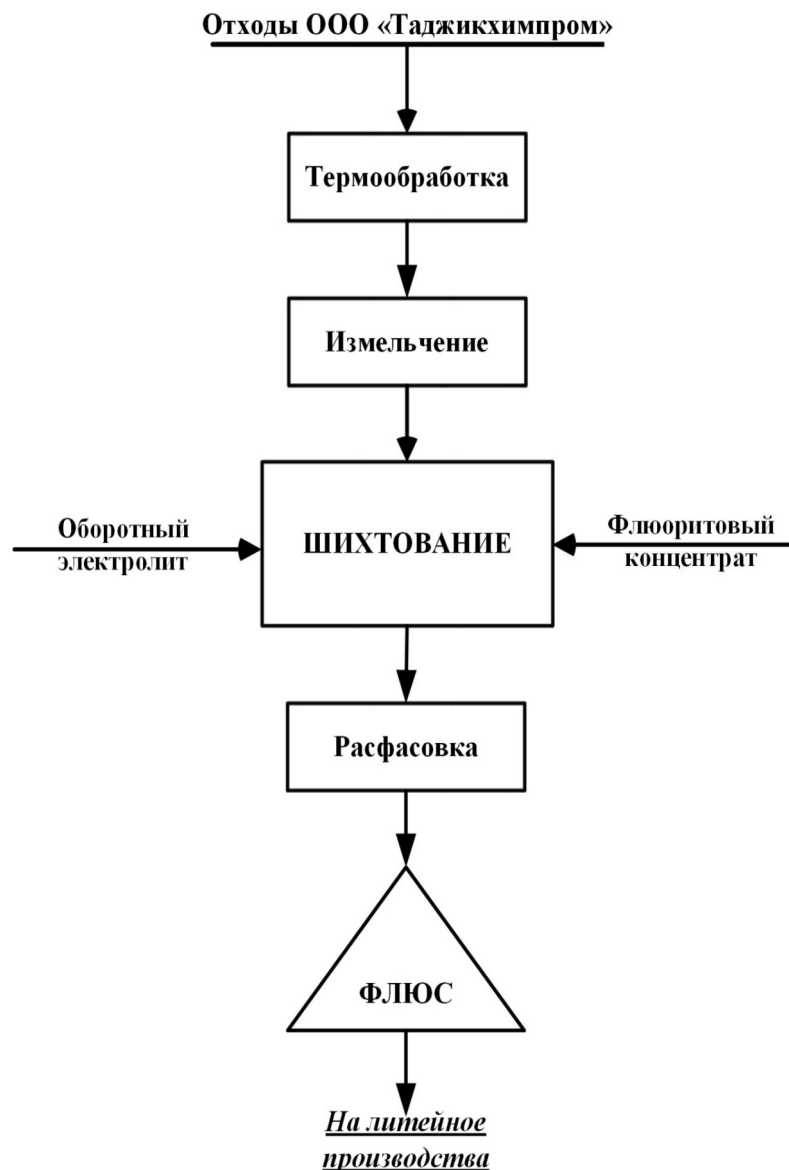


Рисунок 3.4 – Принципиальная технологическая схема производства флюса на основе электролитного оборота

Технологический процесс получения флюса не требует больших энергетических затрат и позволяет существенно снизить себестоимость флюса и выплавляемого алюминия.

С 50 кг полученного флюса (так называемого флюса-4) согласно

технологической схеме успешно проведены опытно-промышленные испытания в миксере №8 литейного отделения (ЛО-2) ОАО «ТалКо» (*Приложение*). В ходе проведения испытаний были определены физико-химические показатели полученного флюса. Сопоставительные результаты анализов, включающие данные об использованных предприятием флюсов, представлены в сводной таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Физико-химические и экологические показатели флюсов разного состава

Марка флюса	Темп. Плав., °С	Уд. расход, кг/т Al	Содержание металла в шлаке, %	Содержание в рабочей зоне, мг/м ³		
				HF _{газ}	Пыль	F _{тв}
ОАО «ТалКо»	720	1.0	31.3	0.34	2.5	0.31
ФПР-23	690	0.96	27.9	0.41	2.8	0.33
«НИИМ»	700	0,84	29,1	0,39	3,0	0,34
«ПИТМ»	700	0,90	28,3	0,09	2,9	0,03
«ФЛЮС-3»	710	1,0	24,6	0,33	4,77	0,46
«ФЛЮС-4»	710	0.91	29.5	0.041	1.33	0.07

Примечание: ПДК HF_{газ} = 0,5; Пыль = 6,0; F_{тв} = 0,5

Результаты опытно-промышленных испытаний свидетельствуют о том, что основные физико-химические характеристики и экологические показатели флюса с применением электролитного оборота производства алюминия – температура плавления, удельный расход, содержание металла в шлаке и содержание вредных веществ в рабочей зоне существенно не отличаются от аналогичных показателей традиционно применяемых флюсов и соответствуют нормативным показателям. Себестоимость полученного флюса значительно ниже себестоимости используемых флюсов. Результаты

опытно-промышленных испытаний показали, что экспериментальный флюс с применением электролитного оборота производства алюминия можно рекомендовать к использованию в литейном производстве ОАО «ТалКо».

3.5. Технологическая схема производства флюса на основе промышленных отходов предприятий Республики Таджикистан

По результатам проведенных исследований разработана общая принципиальная технологическая схема флюса на основе промышленных отходов (получившая наименование «ФЛЮС-5»), представленная на рисунке 3.5.

По полученным в лабораторных условиях результатам было выработано 100 кг «ФЛЮС-5», включающего 50% отходов ОАО «Таджикхимпром», 30 % отходов ООО «ТалкоКемикал», 10 % фторида алюминия и 10 % флюоритового концентрата и успешно проведены опытно-промышленные испытания в миксере №7 литейного отделения ЛО-2 ОАО «ТалКо (Приложение). В ходе проведения испытаний были определены физико-химические показатели приготовленного флюса. В таблице 3.9 представлены данные по физико-химическим и экологическим показателям экспериментального флюса и флюсов, используемых в литейном производстве ОАО «ТалКо».

Результаты опытно-промышленных испытаний свидетельствуют о том, что основные физико-химические характеристики и экологические показатели «ФЛЮС-5» – температура плавления, удельный расход, содержание металла в шлаке и содержание вредных веществ в рабочей зоне существенно не отличаются от аналогичных показателей традиционно применяемых флюсов и соответствуют нормативным показателям. Себестоимость полученного флюса значительно ниже себестоимости ранее используемых флюсов. Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что экспериментальный «ФЛЮС-5» можно рекомендовать к использованию в литейном производстве ОАО «ТалКо».

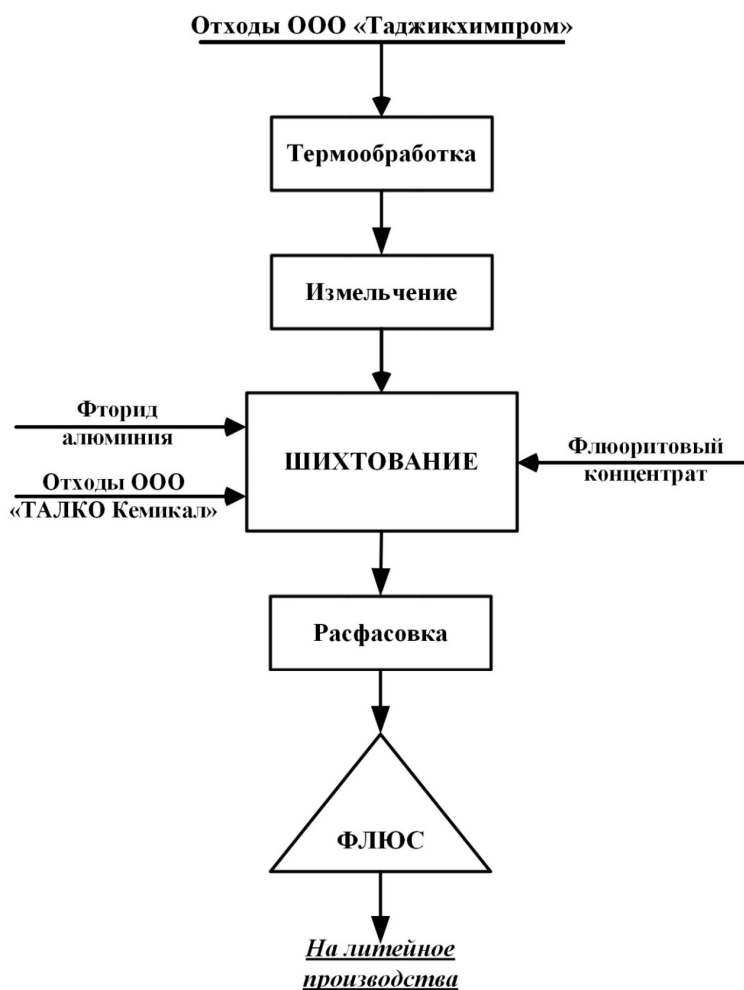


Рисунок 3.5 –Принципиальная технологическая схема производства флюса на основе промышленных отходов

Таблица 3.9 – Физико-химические и экологические показатели флюсов разного состава

Марка флюса	Темп. плав., °С	Уд. расход, кг/т Al	Содержание металла в шлаке, %	Содержание в рабочей зоне, мг/м ³		
				HF _{газ}	Пыль	F _{ТВ}
ОАО «ТАЛКО»	720	1,0	31,3	0,34	2,5	0,31
ФПР-23	690	0,96	27,9	0,41	2,8	0,33
«НИИМ»	700	0,84	29,1	0,39	3,0	0,34
«ПИТМ»	700	0,90	28,3	0,09	2,9	0,03
«ФЛЮС-3»	710	1,0	24,6	0,33	4,77	0,46
«ФЛЮС-4»	710	0,91	29,5	0,041	1,33	0,07
«ФЛЮС-5»	710	0,88	24,5	0,23	3,18	0,06

Примечание: ПДК HF_{газ} = 0,5; Пыль = 6,0; F_{ТВ} = 0,5

3.6. Технологическая схема переработки шлаков литейного производства

В процессе плавления металлического алюминия на поверхности образуется пенный шлак, представляющий собой смесь продуктов взаимодействия алюминия с воздухом. Смесь включает оксид алюминия и некоторые другие компоненты. Перед выпуском плавки и разливкой шлак удаляется.

В процессе удаления шлака с поверхности он уплотняется в грязеобразные комки, которые могут представлять собой как маленькие куски (не более 2,5 см в диаметре), так и агломераты с диаметром порядка 30 см. Содержание чистого металла (или сплава) в шлаке может меняться от 30 до 95% по массе, в зависимости от многих факторов: состава сплава, метода получения расплава, аккуратности удаления шлака.

В силу высокого содержания алюминия в шлаке и постоянного характера потерь делаются попытки перерабатывать шлак с целью максимального выделения алюминия. Обычно применяемые методы включают сбор, измельчение, сортировку и последующее плавление с использованием солевых флюсов.

Поэтому, с целью переработки шлаков была разработана принципиальная технологическая схема получения алюминия из шлаков литейного производства ОАО «ТалКо», которая представлена на рисунке 3.6.

Согласно методике отбора проб из этого склада были отобраны пробы из 93 точек с общей массой 400 кг. Взятую пробу усреднили и из неё взяли 100 кг. По технологической схеме сначала эту пробу измельчали до размера частиц менее 0,5-1,0 мм, а затем просеивали. Крупную фракцию, содержащую алюминий, подвергали плавке в индукционной печи СЧЛЦ ОАО «ТалКо» (*Приложение*).

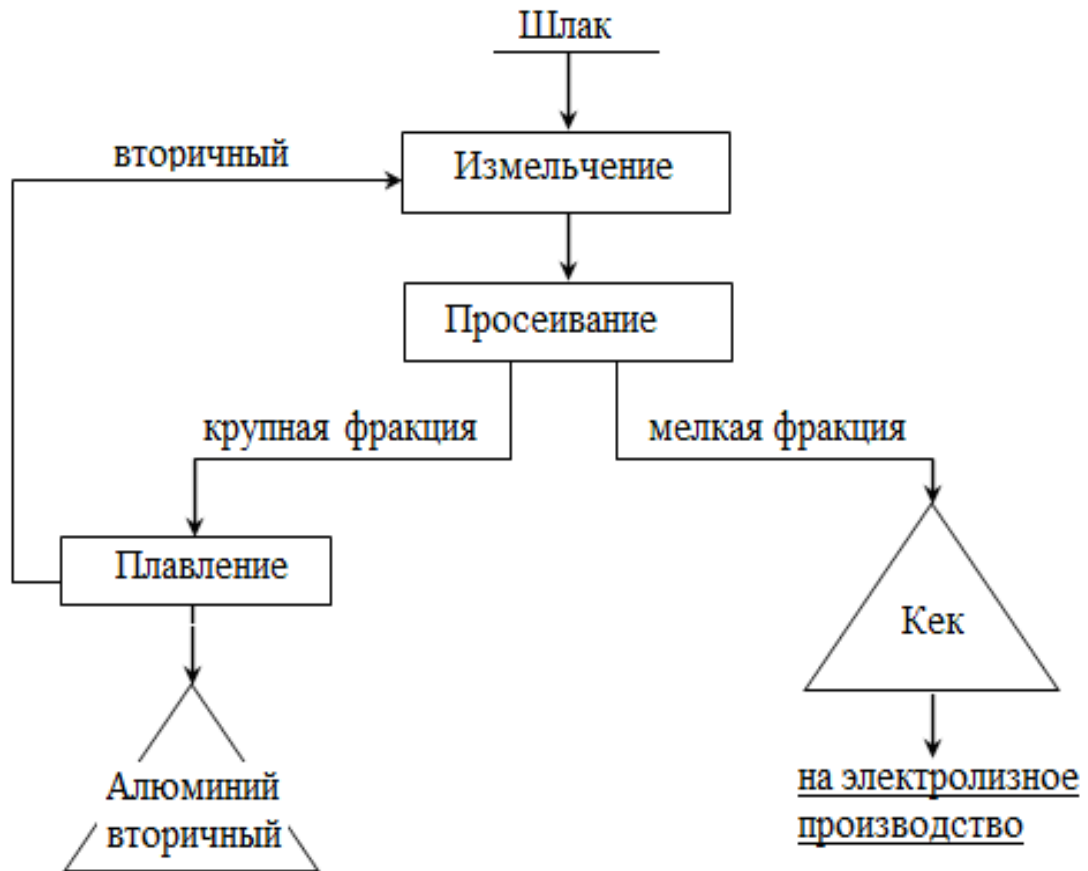


Рисунок 3.6 – Принципиальная технологическая схема переработки шлаков литейного производства

В результате получили металл, составляющий 30-35% массы исходного шлака. Вторичный шлак, содержащий до 10% алюминия, возвращается на стадию измельчения.

Мелкая фракция – в виде кека, содержащего (мас.%) до 75 – Al_2O_3 , 15-20 – солей, менее 0,5 – SiO_2 и 0,4 – Fe_2O_3 , после переработки может быть использована в качестве добавочного сырья при производстве алюминия.

Таким образом, по разработанной технологии из одной тонны шлака можно получить свыше 300 кг вторичного алюминия и до 700 кг добавочного сырья для электролизного производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты исследования:

1. Физико-химическими методами анализов установлен химический состав отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром», отходов ООО «ТАЛКо Кемикал», флюоритового концентрата ООО «ТАЛКо Флюорит» и электролитный оборот ОАО «ТАЛКо». Выявлено, что основными его компонентами являются: хлориды натрия, кальция, криолит, фториды кальция, алюминия и натрия [1, 2, 4, 7, 8, 9, 11, 13-А].

2. Проведен термодинамический анализ процесса плавления флюсов, получаемых из местного минерального сырья и отходов химических производств, что свидетельствует о положительной вероятности протекания всех предполагаемых реакций в области температур от 873 до 1073 К [3-А].

3. На основе проведённых физико-химических анализов в лабораторных условиях разработаны рецептуры покровно рафинирующих флюсов с использованием местного минерального сырья и отходов химического производства, температура плавления, которой составила 700-710 °С [1, 2, 4, 7, 8, 9, 11, 13, 15-А].

4. На основе проведенных лабораторных исследований произведена опытная партия покровно - рафинирующих флюсов и проведены опытно-промышленные испытания в миксере литейного производства ОАО «ТАЛКо». В результате проведенных испытаний получены положительные акты [5, 6, 12, 14-А].

5. В результате проведенных опытно-промышленных испытаний выяснилось, что разработанные рецептуры флюсов на основе местного минерального сырья и отходов химических производств соответствуют требованиям литейного производства, а также себестоимость полученных флюсов в 6-7 раз ниже импортного флюса ФПР-23 [5, 6, 12, 14-А].

6. Установлены технологические параметры переработки шлаков

литейного производства ОАО «ТалКо» с получением металлического алюминия в лабораторных условиях и проведены опытно-промышленные испытания, а также получен положительный акт об испытании [10-А].

7. Разработаны принципиальные технологические схемы получения покровно-рафинирующих флюсов с использованием местного минерального сырья и отходов химических производств, а также переработки шлаков литейного производства ОАО «ТалКо» [1, 2, 10-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- результаты работ рекомендуются инженерно-техническим работникам, работавшим на химических и металлургических предприятиях, также проектно-конструкторским организациям при проектировании заводов по производству флюсов различных солей хлоридов и фторидов с целью получения покровно-рафинирующих препаратов;

- часть результатов можно рекомендовать студентам средних и высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Металлургия цветных металлов» и «Прикладной химии».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Список использованных источников:

- [1]. Коршунов, Б.Г. Диаграммы плавкости хлоридных систем / Г.Коршунов. - Л., «Химия», 1972 384 с.
- [2]. Никитинский, А. М. Влияние хлорида калия на технологические свойства флюса/ А. М.Никитинский, С. В.Егорычев, С. А.Пигалов, Е. А.Герасимов // Будущее технической науки: Сборник тезисов докладов III Всероссийской молодежной научно-технической конференции. - Н. Новгород, НГТУ, 2004. -С.138.
- [3]. Проблема переработки кремнефтористоводородной кислоты на базовые фторсодержащие продукты / В.В.Туманов, С.В.Островский, А.Г.Старостин // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. - 2017. - № 1. - С. 138-148.
- [4]. Слетова, Н.В. Создание препаратов для рафинирования и модифицирования Al-сплавов, обеспечивающих стабильные показатели качества отливок.: Дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. 05.16.04 / Н.В. Слетова. – БНТУ. – Минск, 2014, 172с.
- [5]. Бухалова, Г. А. Четверные взаимные системы из фторидов и хлоридов натрия, калия, кальция и бария как основа флюсов для переплавки вторичных легких металлов / Г. А. Бухалова, А. Г. Бергман // Журнал прикладной химии. – 1955. – Т. XXVIII. – С. 1266-1274.
- [6]. Курдюмов, А.В.Литейное производство цветных и редких металлов / А.В. Курдюмов, М.В.Пикунов, В.М. Чурсин //М., «Металлургия», 1972.496 с.
- [7]. Альтман, М.Б.Плавка и литье легких сплавов / М.Б.Альтман, А. А. Лебедев, М. В. Чухров // М., ”Металлургия”, 1969. 680 с.
- [8]. Бранчуков Д.Н., Панфилов А. В. Теоретическое обоснование выбора

- составов новых комбинированных флюсов для рафинирования алюминиевых сплавов // Прогрессивные литейные технологии / Под ред. В. Д. Белова, Н. А. Белова. М.: Лаборатория рекламы и печати, 2009. С. 124–129.
- [9]. Рабинович, М.Х. и др. Влияние ВТМО на развитие деформации и разрушения в сплаве В93 при растяжении / М.Х.Рабинович, Р.Я. Лутфуллин, В.И.Добролюбов // *Металловедение и литье легких сплавов*. — М.: *Металлургия*, 1977.-С. 136-147.
- [10]. Немененок Б.М., Задруцкий С.П. и др. Экологически чистый способ рафинирования и модифицирования расплавов на основе алюминия // *Литейное производство 2000*, №5, с. 26-27.
- [11]. Напалков В.И., Махов С.В., Бобрышев Б.Л., Моисеев В.С. Физико-химические процессы рафинирования алюминия и его сплавов/ Под ред. В.И. Напалкова. - М.: *Теплотехник*, 2011. с.496.
- [12]. Лютый, И.В. Электрошлаковая выплавка и рафинирование металлов / И.В. Лютый, Ю.В. Ла-таш. - Киев: *Наук. Думка*, 1982. - 188 с.
- [13]. Вилсон, Д. - В кн.: Электрошлаковый переплав / Д. Вилсон, П.Хуг, М. Гобл // М., «*Металлургия*», 1971, 258с.
- [14]. Выбор флюса для рафинирования сплавов группы АК/С.В.Белова, А. Ф. Миляев, В. В. Закомолдин, Е. А. Ребезова //Прогрессивные технологии изготовления форм и стержней для производства отливок: Тез. докл. науч. конф. – Челябинск. - 1990.- С. 80-81.
- [15]. Курдюмов, А.В.–«Технология, организация и механизация литейного производства» / А.В.Курдюмов, А.А.Махно // № 6. М., НИИ Информтяжмаш, 1975, с. 16—20 с.
- [16]. Цементационное получение «мастер-сплава» из фторидно-хлоридных расплавов / С.П. Яценко [и др.] // *Расплавы*. – 2006. – № 5. – С. 29-36.
- [17]. Воскресенской, Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Под ред. / Н.К. Воскресенской // М., Изд-во

- АН СССР, 1961. 845 с.
- [18]. Воскресенской, Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т-2. Под ред. / Н.К. Воскресенской// М., Изд.-во АН СССР, 1961. 585 с.
- [19]. Андреев, А.Е.- В кн.: Metallургия и химия титана. Т. II / А.Е.Андреев, В. В. Родякин // М., «Metallургия», 1968, 274 с.
- [20]. Павлов, В.В. Зависимость межфазного натяжения от состава температуры / В.В. Павлов, С.И. Попель, О.А. Есин // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. - Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство. - 1965. - С. 136-141.
- [21]. Напалков, В.И. Физико-химические процессы рафинирования алюминия и его сплавов: учеб.-справочное пособие [и др.]; Под. ред. / В.И. Напалков // – М.: Теплотехник, 2011. – 489 с.
- [22]. Верховцев, В.Г. - В кн.: Metallургия и химия титана. Т. I / В.Г. Верховцев, Л.Н.Антипин // М., «Metallургия», 1967, 231с.
- [23]. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия / А. А. Костюков, Ю. В. Баймаков, И. Г. Киль и др. ; ред. : Ю. В. Баймаков, Я. Е. Конторович. - М. : Metallургия, 1971. - 560 с.
- [24]. Коршунов, Б.Г. Диаграммы плавкости солевых систем переходных элементов / Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов, Д.В. Дробот // – М.: Metallургиздат, 1977. – 248 с. 98.
- [25]. Барсукова, З.С. Минеральное сырье / З.С.Барсукова, И. Л.Иванова // М., «Недра», 1970, 210с.
- [26]. Беляев, А.И. Исследование физико-химического действия жидкого флюса при плавке вторичного алюминия / А.И. Беляев, Е.А. Жемчужина, Л.А. Фирсанова // Цветные металлы, 1953, № I, с .51-58 .
- [27]. Инюшкина, Т.Л. О растворимости окиси магния в расплаве хлоридов щелочных металлов/Т. Л. Инюшкина, Л.П.Петухова, В.Г. Корнилова //

- Ж. неорг. хим. 1975. - №4. - С. 1058-1060.
- [28]. Юдкин, С.А. Гидродинамические факторы очистки алюминиевых сплавов / С.А. Юдкин, В.И. Дубоделов, В.П. Полищук // Литейное производство, 1973, №7, с. 6-7.
- [29]. Пат. 2089639 РФ МКИ С22В21/06, Способ рафинирования алюминия и его сплавов, включающий обработку расплава флюсом, продувку газом и фильтрование / А.И. Паленко, С.В. Шустеров, М.П. Кононов, Л.П. Липинский, И.В. Волков, В.А. Васильев, А.П. Оскольских, Г.Ф. Шеметев, Т.А. Чупалова, А.В. Криушин, В.С. Чулков. – Оpubл. 1997. Бюл. №8.
- [30]. Пименов, Ю.П. Изучение влияния окиси алюминия на взаимодействие жидкого алюминия с водородом /Ю.П.Пименов, А.И.Деменков, А.М. Расшивалкина // Технология легких сплавов. – 1973. - № 5. - С 83-86.
- [31]. Тимошкин, А.В. Комплексное рафинирование и модифицирование силуминов методом высокоскоростной струйной обработки расплава: Дис. канд. техн. наук: 05.16.04, 05.16.01 / А.В. Тимошкин // – М., 2003. – 210с.
- [32]. Коротков, В.Г. Рафинирование литейных алюминиевых сплавов / В.Г. Коротков// –М.: Свердловск, Машгиз, 1963.- 127 с.
- [33]. Цветное литье. Легкие сплавы: монография / Б. А. Арбузов [и др.] ; ред. И. Ф. Колобнев. - Москва : Машиностроение, 1966. - 392 с.
- [34]. Ефимов, В.А. Специальные способы литья. Справочник / В.А.Ефимов, Г. А. Анисович, В.Н.Бабиц и др. Под. общ. ред. В.А. Ефимова. - М.: Машиностроение, 1991.- 436 с.
- [35]. Эскин, Г.И. Ультразвуковая обработка расплавленного алюминия. / Г.И.Эскин // - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия, 1983. - 232 с.
- [36]. Кучаев, А.А. Влияние вращающегося магнитного поля на дегазацию жидких алюминиевых сплавов //А. А. Кучаев, Н.Г.Руденко Литейное производство- 1990.- №11.- С. 13-14.

- [37]. Крушенко, Г.Г. Виброимпульсная дегазация алюминиевых сплавов на примере сплава АЛ2 /Г.Г. Крушенко, А.А. Иванов //Изв. вузов. Цветная металлургия- 1992.- №1-2.- С. 146-148.
- [38]. Макаров, Г.С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами / Г. С. Макаров // - М.: Металлургия 1983. - 118 с.
- [39]. Бурцев, В.Т. Десорбция газа из жидкого металла в вакууме / В.Т.Бурцев // – М.: Металлургия, 1987. - 233 с.
- [40]. Колачев, Б.А. Водородная хрупкость алюминиевых сплавов и методы ее предупреждения /Б. А. Колачев// Технология легких сплавов. – 1994. - № 5-6. –С. 1928.
- [41]. Курдюмов, А.В. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых сплавов / А. В. Курдюмов, С.В.Инкин, В.С. Чулков, Н.И. Графас // - М.: Металлургия, 1980. 149 с.
- [42]. Альтман, М.Б. Металлургия литейных алюминиевых сплавов / М.Б.Альтман // – М.: Металлургия, 1972. - с. 152.
- [43]. Стрельцов, Ф.Н. Дегазация алюминиевых сплавов инертными газами, продуваемыми через пористую керамику / Ф.Н. Стрельцов, Ю.М. Лейбов // Физика и химия обработки материалов, М., 1973, №1, с. 154-157.
- [44]. Курдюмов, А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов: Учебник для вузов / А.В. Курдюмов, М.В.Пикунов, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибииков.- М.: Металлургия, 1986.- 416с.
- [45]. Палачев, В.А. Повышение эффективности дегазации алюминиевых сплавов продувкой инертными газами / В.А.Палачев, С.В.Инкин, В.Д.Белов, А.В. Курдюмов // Литейное производство.- 1992.- №3.- С.10-11.
- [46]. Найдек, В. Л. Глубинная обработка расплавов высокотемпературными средами /В. Л. Найдек, А.В. Наривский, В.И. Синичак, Ю.П. Ленда // Литейное производство. – 1992.- №9.- С.5-6.

- [47]. Бурцев, В.Т. Десорбция газа из жидкого металла в вакууме /В.Т.Бурцев // М.: Metallurgiya, 1987, 233 с.
- [48]. GuoShu, Q.Reinigen vonaluminium schmel zendurch zugabe von wassers toffal spul gasima bayas/Q. GuoShu, M. Ichmura //Aluminium (BRD).- 1985.- 61, №12.- S.906-910.
- [49]. Garat, M. Progresdans ledegazade et la desoxydation des alliagesd'aluminium de fonderie le traitement ALPUR appeique aux Calypso /M. Garat //Hommes et fonderie.-1989.- №200.- P.17-20.
- [50]. Jaunich, H. Umweltfre und liches Entgasen und Reinigen von Aluminium schmelzen in Gie?ereien / H. Jaunich // Int GIFA - Kongr. Giessereitechn'94.- Dusseldorf, 1994.- S.356-365.
- [51]. Пат. 5342429 США, МКИ С 22 В 21/06. Porificationuf molten aluminium using upper and lover impellers / Murrysville Ho Yu, Stevens Judith C // (США); Aluminium Co of america.- №57156; Заявл. 05.05.1993; Оpubл. 30.08.1994; НКИ 75 / 680.- 3 с.
- [52]. Галевский, Г.В. Metallurgiya вторичного алюминия / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис // . – Новосибирск: Наука, 1998. – 289 с.
- [53]. Курдюмов, А.В., Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых сплавов / А.В. Курдюмов, С.В. Инкин, В.С. Чулков, Н.И. Графас // – Москва: Metallurgiya, 1980. С. 68-149.
- [54]. Пат. 5364450 США, МКИС 22 В 139/05. Molten metalt reatment / Eckert С. //(США). - № 91608; Заявл. 13.07.1993; Оpubл.: 15.11.1994.НКИ 75/678.- с.
- [55]. Orbon, A. Engasungs und Reinigungs verfahren fur Aluminium schmelzen / A. Orbon //Giesserei.-1990.- 77, №3.- P.95-97.
- [56]. Томович, С. Влияние дегазации алюминиевых сплавов газовой смесью азота и фреона на качество отливок /С. Томович, М. Томович, З. Арчинович, З. Гулишие // Литейное производство.-1994.- №7.- С.12-13.
- [57]. Паленко, А.И. Исследование кинетики рафинирования алюминиевых

- расплавов от примесей при обработке газодлюсовыми смесями /А.И. Паленко, С.В. Шустрев, Г.С. Макароп // Цветные металлы.- 1995. С.61-64.
- [58]. Задруцкий, С. П. Методы способы технологии материалы для производства сложных качественных отливок из алюминиевых сплавов /С.П. Задруцкий, С.П.Королев, Б.М. Немененок, А.Г. Шешко, В.М.Михайловский // Литейщик России. – 2005.- №6.- С.27-34.
- [59]. Бялик,О.М.К вопросу адсорбции водорода на примесях Al_2O_3 в кристалле алюминия /О.М.Бялик, Н.П. Волкотруб, М.В.Пинчуки др // - К.: Киевский политехнический институт, 1988. – 6с.
- [60]. Смутьский, А.А. Водород и неметаллические включения в алюминиевых сплавах /А.А.Смутьский, Г.Е.Дегтяренко, З.К.Кузьминская // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах: Тез. докл. 5 респ. науч.-техн. конф. - Запорожье, 1988.- С. 314-315.
- [61]. Majidi O, Study of fluxing <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013606007837> temperature in molten aluminum refiningprocess<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013606007837> / O. Majidi, S.Shabestari, M. Aboutalebi // Journal of Materials Processing Technology, Vol. 182, Iss. 1–3, 2 Feb. 2007, P. 450-455.
- [62]. Курдюмов, А.В. Плавка и затвердевание сплавов цветных металлов. / А.В.Курдюмов, М.В.Пикунов, Р.А.Бахтиаров - М.: Металлургия, 1968. - 228 с.
- [63]. Горохов, В.П. Промышленное внедрение непрерывного рафинирования алюминиевых сплавов продувкой азотом и фильтрацией через гранулированную окись алюминия /В.П.Горохов, В.А.Ливанов // Цветные металлы.- 1974.- №5.- С.50-52.
- [64]. Ливанов,В.А.Фильтрация алюминиевых расплавов через окись алюминия с одновременной дегазацией нейтральными газами /В.А.Ливанов, В.П.Горохов, Б.А.Колачев // Газы в легких металлах: Сб.

- ст. под ред. В.А.Ливанова.- М.: Металлургия, 1970.- С.88-93.
- [65]. Bohm G. Das Filtrieren und Entgasen von Aluminium schmelzen in Durchlauf verfahren / G. Bohm // Aluminium.-1973. - Bd. 49, №11. - S.743-747.
- [66]. Morimoto Kazufumi, Awano Yoji, Nakamura Motoyuki.
Исследование влияния газосодержания сплавов на усадку отливок из силуминов / Kazufumi Morimoto, Yoji Awano, Motoyuki Nakamura // Имоно. Jap. Foundrymens Soc.- 1991.-63, №9.- С. 757-762.
- [67]. Альтман, М.Б. Вакуумирование алюминиевых сплавов / М.Б.Альтман, Е.Б.Глотов, В.А.Засыпкин. - М.: Металлургия, 1977. - 240 с.
- [68]. Строганов, Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б.Строганов, В.А.Ротенберг, Г.Б.Гершман.- М.: Металлургия, 1977.-272 с.
- [69]. Белова, С.В. Выбор флюса для рафинирования сплавов группы АК / С.В.Белова, А. Ф. Миляев, В.В. Закомолдин, Е.А. Ребезова // Прогрессивные технологии изготовления форм и стержней для производства отливок: Тез. док. науч. конф.- Челябинск.- 1990.- С.80-81.
- [70]. Коршунов, Б.Г. Диаграммы плавкости хлоридных систем / Б.Г.Коршунов. - Л.: Химия, 1972. - 84 с.
- [71]. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т1. Под ред. Воскресенской Н.К., Изд-во АН СССР, 1961, 845 с.
- [72]. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. / Под ред. Н.К. Воскресенской. - Изд-во АН СССР.- Т.2. - 1961.- 585 с.
- [73]. Бондаренко, Н.В. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков- Т.1. / Н.В.Бондаренко // - К.: Наукова думка, 1969. -С. 227-286.
- [74]. А.С. 798548 СССР, М.Клз G 01 N 11/00. Устройство для измерения вязкости. М.В. Кулоков, А.Н. Дубовец, Б.Г. Лях. - № 2758498/18-25. Оpubл. в Б.И. 1981, № 3.
- [75]. Пат. 127297 ПНР, МКИ С 22 С1/06. Srodek do topienia mosiadzo

- waluminiowych / Adamski Cseslaw, Postolek Henryk, Zborowski Michal, Piwowarczyk Tadeusz, Kucharski Marian (ПНР); Rzadkosz Stanislaw Staszica.- №228981; Заявл. 31.12.1980; Опубл. 30.07.1985 // *Металлургия*.- 1986.- №4.- С.23.
- [76]. Петров, С.М. Исследование комплексных оксидных флюсов для обработки силуминов/С.М.Петров, С.Г.Петрова, А.И. Конягин и др. // *Совершенствование производства алюминиевых сплавов и полуфабрикатов: Сб.ст. под ред. В.П.Киселёва*.- Л.: ВАМИ, 1983.- С.27-29.
- [77]. Петров С.М., Петрова С.Г., Конягин А.И. Флюсы для обработки алюминиево-кремниевых сплавов /С.М.Петров, С.Г.Петрова, А.И. Конягин// *Высокопрочные цветные сплавы и прогрессивные методы производства отливок: Сб.ст. под ред. Н.С.Постникова*.- М.: МЛНТП, 1983.- С.53-55.
- [78]. Заявка 59-47337 Япония, МКИ С 22 В 21/06. Флюс для рафинирования алюминия или алюминиевого сплава/ ОсумиКэнди, Такахаси Тору, Иосите Иосихиро, АратаниТосихико; к.к. КобэСэйкосе, Югэн кайся фосэкодзяпан. лимитэддо.- №57-147249; Заявл. 24.08.1982; Опубл. 17.03.1984 // *Металлургия*.- 1985.- №10.- С.24.
- [79]. Пат. 149590 ПНР, МКИ С 221321/06 С22 С1/06. Środek Rafinujący Dla Aluminium Lub Stopow Aluminium/ Adamski Cseslaw, Kucharski Witola, Rzadkosz Stanislaw, Bak Wujciech, Piwowarczyk Tadeusz (ПНР); Akademia Gorkiczo-Hutniczaim Stanislaw Staszica. - №262973; Заявл. Чурсин В.М., Бидуля П.Н. *Технология цветного литья*. - М: *Металлургия*, 1967. - 252 с.
- [80]. Задруцкий, С.П. Создание экологически чистых технологий модифицирования и рафинирования силуминов, обеспечивающих получение плотных отливок: / С.П.Задруцкий // *Дис.канд.техн.наук: 05.16.04. – Минск, 1999. – 169с.*

- [81]. Румянцева, Г.А. Низкотоксичные флюсы и препараты, обеспечивающие экологическую безопасность процессов плавки и рафинирования силуминов / Г.А.Румянцева. -Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.04. – Минск, 2012. – 22 с.
- [82]. Samuel A.M., Samuel F.H. Variensas pectsin volve dинthe pro ductio no flow-hydrogen aluminium castings. // J. Matter. Sci. – 1992. -V. 27, № 24. - p. 65336563.
- [83]. Колачев, Б.А. М. Водородная хрупкость цветных металлов / Б.А.Колачев.-Металлургия, 1966, 256 с.
- [84]. Промышленные алюминиевые сплавы / Белов А.Ф., Добаткин В.И., Квасов Ф.И. и др. - М.: Metallurgy, 1984.С. 528.
- [85]. Алюминиевые сплавы. Справочник.- М.: Metallurgy, 1979. 679 с.
- [86]. Постников, Н.С. Плавка алюминиевых сплавов / Н.С.Постников, А.В.Мельников, В.М.Лебедев // - М.: Metallurgy, 1971. С. 152.
- [87]. Чернега, Д.Ф. Водород в литейных алюминиевых сплавах / Д.Ф.Чернега, О.М.Бялик.– К: Техника, 1972. – 148с.
- [88]. Хохлев, В.М. Производство литейных алюминиево-кремниевых сплавов / В.М.Хохлев // - М.: Metallurgy, 1980. – 68 с.
- [89]. Condon, J.B. Hydrogen bubbles in metals /J.B.Condon, T.Schober // Nucl. Mater.- 1993.- 207.- P.1-24.
- [90]. Немененок, Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов: Монография / Б.М.Немененок.- Мн.: Технопринт, 1999. – 272 с.
- [91]. Задруцкий, С.П. Повышение экологической безопасности процессов плавки и рафинирования алюминиевых сплавов / С.П. Задруцкий [и др.]. – Минск: БНТУ, 2012. – 231 с. – ISBN 978-985-550-149-8.
- [92]. Модифицирование силуминов стронцием / Под ред. К.В. Горева.- Мн.: Наука и техника, 1985.- 143с.
- [93]. Верховский, Ю.Т. Новые модификаторы для силуминов / Ю.Т.

- Верховский, Т.А. Пивнева // Повышение технического уровня и совершенствование технологических процессов производства отливок. Тез. докл. Респ. науч. техн. конф. - Днепропетровск, 1990. - С. 58-59.
- [94]. Федотов, В.М. Влияние модифицирования на свойства сплавов АЛ9 / В.М. Федотов // Новые материалы и технологии: Тез. докл. рос. научн. техн. конф. - М.: 1994. - С. 3-21.
- [95]. Ганиев, И.Н. Модифицирование силуминов стронцием / И.Н. Ганиев, П.А. Пархутик, А.В. Вахобов, Ю.И. Куприянова // - М: Наука и техника, 1985. - 143 с.
- [96]. А.с. 572512 СССР, МКИ С22в 9/10. Флюс для обработки алюминиевых сплавов / А.В. Суздальцев, М.Д. Молчанов, Н.А. Сухорукова, В.А. Шеламов и А.И. Орехов (СССР). - №2350783/02; Заявлено 16.04.76; Оpubл. 15.09.77; Бюл. №34. - 3с.
- [97]. А.с. 986948 СССР, МКИ С22в 9/10. Флюс для обработки алюминиевых сплавов / А.А. Андрушевич, Д.А. Волков, Г.М. Пронина и И.А. Храменков (СССР). - №3232885/22-02; Заявлено 09.01.81; Оpubл. 07.01.83; Бюл. №1. - 3с.
- [98]. А.с. 616316 СССР, МКИ С22в 9/10. Универсальный флюс для обработки алюминиево-кремниевых сплавов / В.С. Гребенкин (СССР). - №2445542/22-02; Заявлено 25.01.77; Оpubл. 25.07.78; Бюл. №27. - 3с.
- [99]. А.с. 618432 СССР, МКИ С22в 9/10. Состав для обработки сплавов алюминия с кремнием / В.П. Ефименко, В.М. Гудкевич, Е.Ф. Горелов и О.П. Микуляк (СССР). - №2424293/22-02; Заявлено 29.11.76; Оpubл. 05.08.78; Бюл. №9. - 3с.
- [100]. Чернега, Д.Ф. Газы в цветных металлах и сплавах / Д. Ф. Чернега, О.М. Бялик, Д.Ф. Иванчук, Г.А. Ремизов // - М.: Металлургия, 1982. - 72с.
- [101]. Hicter, J-M. Method es employees en fonderie pour l'elaboration dalliages d'aluminium de qualite / J-M. Hicter // Rev. Alum. - 1982. - №522. - P. 471-479.
- [102]. Соболев, В.В. Динамика захвата пузырьков фронтом кристаллизации

- /В. В. Соболев, Н.А.Нестеров //Изв.вузов. Черная металлургия. – 1990.- №5. - С. 67-69.
- [103]. Строганов Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы / Г.Б.Строганов.-М.: Металлургия, 1985.- 216с.
- [104]. Eklund, J.E. The types and formation mechanisms of casting defects in aluminium alloy castings /J.E.Eklund,S.S.Voorinen // 60th World Foundry Congr.-Zoetermeer.- 1993.- P.30.3-30.10.
- [105]. Martins, M.M. Tratamento do aluminioliquidoparafundicao [Resumo] /M.M.Martins // Miner. Met. - 1991.- 55, № 521.- P.14.
- [106]. Turdy M. Zavislost obsahuplynu v hlinikovych taveninach nadruhutavici chpeci /M.Turdy, S.Bayer // Slivarenstvi.-1969.- Vol. 17, №2.- P.2.
- [107]. Hetke A.L. Let the product drive the process. Part II /A.L.Hetke // Foundry Manag. and Technol.- 1994.- 122, №10.- P.22-25.
- [108]. SiNaichao, YinGany, HuDaming, XiaoWeimin // Рафинирование силуминов // Zhuzao - Foundry.-1993.- №1.- P.3-8.
- [109]. Десятников О.Г. Влияние добавок фторидов на выход по току при электролизе магния. Труды ВАМИ / О. Г.Десятников. – Л.:ВАМИ, 1960. – № 44. – С. 168.
- [110]. Химия: Справ. изд. / В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак и др.: Пер. с нем.– М.: Химия, 1989.– Пер. изд.: ГДР, 1986.– 648 с.
- [111]. Худяков, И. Ф. Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов: учебник для вузов / И. Ф. Худяков, А. П. Дорошкевич, С. В. Карелов. - Москва: Металлургия, 1987.
- [112]. Липницкий, А.М. Технология цветного литья / А.М.Липницкий, И.В. Морозов, А.А. Яценко. Ленинград, "Машиностроение", Ленинградское отделение, 1986 год, 224 с., ил.
- [113]. Иванов, В.Н. Словарь справочник по литейному производству / В.Н.Иванов. Изд. 2-е. М.: «Машиностроение». 2001. - 460с.
- [114]. Rasch B. Refining of potroom metal using the Hydro RAMC reducible Fluxing Process / B. Rasch, E. Myrbostand, K. Hafsas // TMS Light metals, 1998

Список научных публикаций соискателя по теме диссертации:

[1-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Технология производства флюса с применением электролитного оборота / И.Ш. Ахмадшоев, Н.П. Мухамедиев, А.Х. Сафиев, Р.С. Рафиев, Дж.Р. Рузиев, Ш.С. Джумаев, Х. Сафиев // Известия АН Республики Таджикистан. – 2018. – №4 (173). – С. 138-144.

[2-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Физико-химические аспекты технологии производства литейного флюса / И.Ш. Ахмадшоев, Н.П. Мухамедиев, А.Х. Сафиев, Р.С. Рафиев, Дж.Р. Рузиев, Х. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан.- Т.62.- 2019.- №5-6.- с.333-339.

[3-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Термодинамика процессов получения флюсов из местного минерального сырья и отходов производства / И.Ш. Ахмадшоев, Р.С. Рафиев, К.Дж. Суяров, Дж.Р. Рузиев, Н.А. Наимов // Политехнический вестник. Серия Инженерные исследования. №1 (49) – 2020.- С. 67-71.

[4-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Разработка рецептуры получения флюса из местного сырья и отходов производства / И.Ш. Ахмадшоев, Б.С.Азизов, Ш.Х. Раджабов, А.Х.Сафиев, Дж.Р. Рузиев // Материалы республиканской научно-практической конференции «Проблемы металлургии Таджикистана и пути их решения» (29-30 апреля 2016 г.) Душанбе-2016г, с.143-146.

[5-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Опытнo-промышленные испытания новых флюсов из местного минерального сырья и отходов производства / И.Ш. Ахмадшоев, Х. Сафиев, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Дж.Р. Рузиев // Материалы республиканской научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». Душанбе – 2017г. с.4-7.

[6-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Производства и опытнo-промышленные испытания флюса «НИИМ» / И.Ш. Ахмадшоев, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Дж.Р. Рузиев // Материалы республиканской научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». Душанбе – 2017г. – с.10-12.

[7-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Разработка технологии производства покровно- рафинирующих флюсов для производства алюминия / Ш.Кабир, И.Ш. Ахмадшоев, М.А. Джураев, А. Хомидзода, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Дж.Р. Рузиев // Материалы «Научно-практического семинара»- посвящается 100 летию НИТУ «МИСиС» Турсунзаде-2017г. с.54-58.

[8-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Технология получения флюса на основе электролитного оборота производства алюминия / И.Ш. Ахмадшоев, Р.С. Рафиев, Дж.Р. Рузиев, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021)» и «400-летию Миробида Сайидо Насафи», 20-27 апреля 2019 года, Том-1, с.108.

[9-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Технология получения флюса на основе отходов ОАО «Таджикхимпром» и фторсолей ООО «Талко Кемикал» / И.Ш.Ахмадшоев, Р.С. Рафиев, Дж.Р. Рузиев, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021)» и «400-летию Миробида Сайило Насафи», 20-27 апреля 2019 года, Том-1, с.109.

[10-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Технология получения алюминия из шлаков литейного производства ОАО «ТАЛКО» / И.Ш. Ахмадшоев, Р.С. Рафиев, Дж.Р. Рузиев, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021)» и «400-летию Миробида Сайило Насафи», 20-27 апреля 2019 года, Том-1, стр. 110-111.

[11-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Разработка технологии получения флюсов из флюоритного концентрата и отходов производства / И.Ш. Ахмадшоев, Р.С. Рафиев, Дж.Р. Рузиев, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев // Материалы

Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021)» и «400-летию Миробида Сайило Насафи», 20-27 апреля 2019 года, Том-1, с.111.



[12-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Производства и опытно-промышленные испытания флюса на основе отходов промышленности / И.Ш.Ахмадшоев, Р.С.Рафиев, Дж.Р. Рузиев, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев // Материалы IV международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химий», посвященной памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Хамида Мухсиновича и Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича, Душанбе-2019, стр. 180-183.

[13-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Получение флюса на основе промышленных отходов / И.Ш. Ахмадшоев, Р.С. Рафиев, Д.Р. Рузиев, А.Х. Сафиев, Х. Сафиев // Академия наук Республики Таджикистан Институт химии им. В.И. Никитина сборник материалов XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве республики Таджикистан». Душанбе-24 октября 2019 г. С. 52-53.

[14-А]. **Ахмадшоев, И.Ш.** Технологии производства и опытно-промышленные испытания литейных флюсов / И.Ш. Ахмадшоев, Н.П. Мухамедиев, А.Х. Сафиев, Р.С. Рафиев, Дж.Р. Рузиев // «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» (Иркутск, 22–24 апреля 2020 г.) Материалы X Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (Иркутск, 22–24 апреля 2020 г.) с.101-103.

[15-А]. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 784, МПК С22 С01/06, С22В9/10. Способ получения покровно-рафинирующего флюса / заявители и патентообладатели: Кабир Шерали, Хомидзода А, Сафиев Х., Азизов Б.С., Бобоев Х.Э., Раджабов Ш.Х., Рузиев Дж.Р., Сафиев А.Х., Хаитов А.М., **Ахмадшоев И.Ш.**, Мухамедиев Н.П. // №1601029; заявл. 15.04.2016; опубл.19.08.2016, Бюл.120, 2016. -3с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТӢ
ГУВОҲНОМА		
Шаҳрванд Аҳмадшоев И.Ш.		
муаллифи ихтирои ТАРЗИ ҲОСИЛ НАМУДАНИ ФЛЮСИ ТОЗАКУНАНДАИ САТҲИ БОЛОӢ		
Ба ихтироъ нахустпатенти	№ ТҶ 784	дода шудааст.
Дорандаи нахустпатент	МД "ПИТМ" КВД "ШАТ"	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Кабиrow Ш.О., Хомидзода А., Сафиев Х., Азизов Б.С.,	
	Бобоев Х.Э., Рузиев Ҷ.Р., Раҷабов Ш.Х., Сафиев А.Х., Ҳайтов А.М.,	
	Мухамедиев Н.П.	
Аввалияти ихтироъ	15.04.2016	
Таърихи рузи пешниҳоди ариза	15.04.2016	
Аризаи №	1601029	
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон		
19 августи	с. 2016 ба кайд гирифта шуд	
Нахустпатент	этибор дорад аз 15 апрели с. 2016 то 15 апрели с2026	
Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад		
ДИРЕКТОР	 Қ. Қумъахонзода	

«Согласовано»
 Директор ГУ «НИИМ»
 ГУП «ТалКо»
 Сафиев Х.
 2016г.

«Утверждаю»
 Директор литейного
 производства
 Холов А.Б.
 2016г.

АКТ

об испытании флюса «ПИТМ», полученного из местного сырья и отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: начальник ПТО ЛП Алаев А.Т., старший производственный мастер ЛО-2 ЛП Абдувалиев Р.М., ведущий инженер-технолог ПТО ЛП Хаитов А.М., заместитель директора ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» по научной работе Бобоев Х.Э., зав. лабораторией экологических исследований и комплексной переработки отходов ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» Сафиев А.Х., старший научный сотрудник лаборатории экологических исследований и комплексной переработки отходов ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» Раджабов Ш.Х., инженер-технолог опытно-промышленных участков ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» Ахмадшоев И.Ш. и научный консультант, д.т.н. Рузиев Дж.Р., составили настоящий Акт о том, что из местного сырья и отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» в лабораторных условиях получен покровно-рафинирующий флюс «ПИТМ».

В миксере №7 ЛО-2 литейного производства предприятия были проведены опытно-промышленные испытания полученного флюса.

В таблице представлены данные по температуре плавления, удельному расходу флюса, содержанию металла в шлаке и экологическим показателям экспериментального флюса «ПИТМ» и флюсов, используемых в литейном производстве ГУП «ТалКо».

Таблица

Физико-химические показатели флюсов

Марка флюса	t плав., °С	Уд. расход, кг/т Al	Содержание металла в шлаке, %мас.	Содержание в рабочей зоне, мг/м ³		
				HF _{газ}	Пыль	F _{тв}
Заводской	720	1,0	31,3	0,34	2,5	0,31
ФПР-23	690	0,96	27,9	0,41	2,8	0,33
«НИИМ»	700	0,84	29,1	0,39	3,0	0,34
«ПИТМ»	700	0,90	28,3	0,09	2,9	0,03

Примечание: ПДК HF_{газ}=0,5; Пыль=6,0; F_{тв}=1,0

Данные таблицы свидетельствуют о том, что основные физико-химические характеристики и экологические показатели флюса «ПИТМ» – температура плавления, удельный расход, содержание металла в шлаке и содержание вредных веществ в рабочей зоне существенно не отличаются от аналогичных показателей традиционно применяемых в литейном производстве флюсов и соответствуют нормативным показателям. Себестоимость полученного флюса значительно ниже себестоимости используемых флюсов. Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что экспериментальный флюс «ПИТМ» можно рекомендовать к использованию в литейном производстве ГУП «ТалКо».

Подписи:

	Бобоев Х.Э.
	Алаев А.Т.
	Рузиев Дж.Р.
	Сафиев А.Х.
	Абдувалиев Р.М.
	Хаитов А.М.
	Раджабов Ш.Х.
	Ахмадшоев И.Ш.



АКТ

об испытании флюса «ФЛЮС-3», полученного из местного сырья и отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: начальник ПТО ЛП Алаев А.Т., производственный мастер смены ЛО-2 ЛП Буриев А.С., ведущий инженер-технолог ПТО ЛП Хаитов А.М., заместитель директора ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» по научной работе Бобоев Х.Э., зав. лабораторией экологических исследований и комплексной переработки отходов ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» Сафиев А.Х., старший научный сотрудник лаборатории экологических исследований и комплексной переработки отходов ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» Раджабов Ш.Х., инженер-технолог опытно-промышленных участков ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» Ахмадшоев И.Ш. и научный консультант, д.т.н. Рузиев Дж.Р., составили настоящий Акт о том, что из местного сырья и отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» в лабораторных условиях получен покровно-рафинирующий флюс «ФЛЮС-3».

В миксере №7 ЛО-2 литейного производства предприятия были проведены опытно-промышленные испытания полученного флюса.

В таблице представлены данные по температуре плавления, удельному расходу флюса, содержанию металла в шлаке и экологическим показателям экспериментального флюса «ФЛЮС-3» и флюсов, используемых в литейном производстве ГУП «ТалКо».

Таблица

Физико-химические показатели флюсов

Марка флюса	t плав., °С	Уд. расход, кг/т Al	Содержание металла в шлаке, %мас.	Содержание в рабочей зоне, мг/м ³		
				HF _{газ}	Пыль	F _{тв}
Заводской	720	1,1	31,3	0,34	2,5	0,31
ФПР-23	690	0,96	27,9	0,41	2,8	0,33
«НИИМ»	700	0,84	29,1	0,39	3,0	0,34
«ПИТМ»	700	0,90	28,3	0,09	2,9	0,03
«ФЛЮС-3»	710	1,0	24,6	0,33	4,77	0,46

Примечание: ПДК HF_{газ}=0,5; Пыль=6,0; F_{тв}=1,0

Данные таблицы свидетельствуют о том, что основные физико-химические характеристики и экологические показатели флюса «ФЛЮС-3» – температура плавления, удельный расход, содержание металла в шлаке и содержание вредных веществ в рабочей зоне существенно не отличаются от аналогичных показателей традиционно применяемых в литейном производстве флюсов и соответствуют нормативным показателям. Себестоимость полученного флюса значительно ниже себестоимости используемых флюсов. Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что экспериментальный флюс «ФЛЮС-3» можно рекомендовать к использованию в литейном производстве ГУП «ТалКо».

Подписи:

	Бобоев Х.Э.
	Алаев А.Т.
	Рузиев Дж.Р.
	Сафиев А.Х.
	Буриев А.С.
	Хаитов А.М.
	Раджабов Ш.Х.
	Ахмадшоев И.Ш.

«Согласовано»
 Директор ГУ «НИИМ»
 ГУП «ТалКо»



Сафиев Х.
 2017г.

«Утверждаю»
 Директор литейного
 производства



Холов А.Б.
 2017г.

АКТ

Об испытаниях флюса «ФЛЮС-4», полученного из электролитного оборота, флюоритового концентрата и отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: начальник ПТО ЛП Алаев А.Т., старший производственный мастер ЛО-2 ЛП Абдувалиев Р.М., ведущий инженер-технолог ПТО ЛП Хаитов А.М., заместитель директора ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» по научной работе Бобоев Х.Э., зав. лабораторией экологических исследований и комплексной переработки отходов ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» Сафиев А.Х., зав. лабораторией переработки и использования местного глинозем-и углеродсодержащего сырья ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» Раджабов Ш.Х. инженер-технолог лаборатории экологических исследований и комплексной переработки отходов ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» Ахмадшоев И.Ш., инженер-технолог лаборатории экологических исследований и комплексной переработки отходов ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» Шоев И.С. и д.т.н. Рузиев Д.Р., составили настоящий Акт о том, что из электролитного оборота, флюоритового концентрата и отходов шламовых полей ОАО «Таджикхимпром» в лабораторных условиях было приготовлено 50 кг флюса «ФЛЮС-4» для проведения опытно-промышленных испытаний в литейном производстве для рафинирования первичного алюминия.

13.06.2017г было проведено опытно - промышленное испытание полученного флюса в литейном отделении ЛО-2 в миксере №8. В ходе проведения испытания были определены физико-химические показатели приготовленного флюса. Для сравнения показателей были использованы данные о ранее используемых предприятием флюсов. Результаты сравнений представлены в таблице.

Марка флюса	$t_{\text{плав.}}$ °C	Уд.расход, кг/т Al	Содержание металла в шлаке, %мас.	Содержание в рабочей зоне, мг/м ³		
				HF _{гвз}	Пыль	F _{тв}
Заводской	720	1,0	31,3	0,34	2,5	0,31
ФПР-23	690	0,96	27,9	0,41	2,8	0,33
«НИИМ»	700	0,84	29,1	0,39	3,0	0,34
«ПИТМ»	700	0,90	28,3	0,09	2,9	0,03
«ФЛЮС-3»	710	1,0	24,6	0,33	4,77	0,46
«ФЛЮС-4»	710	0,91	29,5	0,041	1,33	0,07

Примечание: ПДК HF_{гвз}=0,5; Пыль=6,0; F_{тв}=1,0

Результаты свидетельствуют о том, что основные физико-химические характеристики и экологические показатели флюса «ФЛЮС-4» – температура плавления, удельный расход, содержание металла в шлаке и содержание вредных веществ в рабочей зоне существенно не отличается от аналогичных показателей традиционно применяемых флюсов и соответствуют нормативным показателям. Себестоимость полученного флюса значительно ниже себестоимости ранее используемых флюсов. Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что экспериментальный флюс «ФЛЮС-4» можно рекомендовать к использованию в литейном производстве ГУП «ТАЛКО».

Подписи:

	Алаев А.Т.
	Абдувалиев Р.М.
	Хаитов А.
	Бобоев Х.Э.М.
	Сафиев А.Х.
	Раджабов Ш.Х.
	Ахмадшоев И.Ш.
	Шоев И.С.
	Рузиев Д.Р.

«Согласовано»
 Директор ГУ «НИИМ»
 ГУП «ТалКо»

 Сафиев Х.
 2018г.

«Утверждаю»
 Директор литейного
 производства

 Холов А.Б.
 2018г.

АКТ
об испытании литейного флюса «ФЛЮС-5»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: начальник ПТО ЛП Алаев А.Т., старший производственный мастер ЛО-2 ЛП Абдувалиев Р.М., ведущий инженер-технолог ПТО ЛП Хаитов А.М., заместитель директора ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» по научной работе, к.х.н. Бобоев Х.Э., зав. лабораторией экологических исследований и переработки промышленных отходов ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо», к.т.н. Сафиев А.Х., инженер-технолог лаборатории экологических исследований и переработки промышленных отходов ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо», к.т.н. Айматов У.А., инженер-технолог лаборатории экологических исследований и переработки промышленных отходов ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» Ахмадшоев И.Ш., инженер-технолог лаборатории экологических исследований и переработки промышленных отходов ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» Савров З.А., инженер-технолог лаборатории переработки местного глинозем- и углеродсодержащего сырья ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо» Наимов Н.А., главный научный сотрудник лаборатории переработки местного глинозем- и углеродсодержащего сырья ГУ «НИИМ» ГУП «ТалКо», д.т.н. Рузиев Д.Р., составили настоящий Акт о том, что из хлорсодержащих отходов ОАО «Таджикхимпром», фторсодержащих отходов и некондиционного фторсодержащего сырья ООО «Талко Кемикал» в лабораторных условиях получено 100 кг покровно-рафинирующего флюса, получившего наименование «ФЛЮС-5».

27.06.2018г. в миксере №7 литейного отделения ЛО-2 проведены опытно-промышленные испытания «ФЛЮС-5». В таблице представлены данные по физико-химическим и экологическим показателям экспериментального флюса и флюсов, используемых в литейном производстве ГУП «ТАЛКО».

Таблица











Физико-химические и экологические показатели флюсов

Марка флюса	$t_{\text{плав.}}$ °С	Уд.расход, кг/т Al	Содержание металла в шлаке, мас. %	Содержание в рабочей зоне, мг/м ³		
				HF _{газ}	Пыль	F _{тв}
Заводской	720	1,0	31,3	0,34	2,5	0,31
ФПР-23	690	0,96	27,9	0,41	2,8	0,33
«НИИМ»	700	0,84	29,1	0,39	3,0	0,34
«ПИТМ»	700	0,90	28,3	0,09	2,9	0,03
«ФЛЮС-3»	710	1,0	24,6	0,33	4,77	0,46
«ФЛЮС-4»	710	0,91	29,5	0,041	1,33	0,07
«ФЛЮС-5»	710	0,88	24,5	0,23	3,18	0,06

Примечание: ПДК HF_{газ}=0,5; Пыль=6,0; F_{тв}=1,0

Сравнительный анализ свидетельствует о том, что основные физико-химические характеристики и экологические показатели флюса «ФЛЮС-5» – температура плавления, удельный расход, содержание металла в шлаке и содержание вредных веществ в рабочей зоне существенно не отличаются от аналогичных показателей традиционно применяемых флюсов и соответствуют нормативным показателям. Себестоимость полученного флюса значительно ниже себестоимости ранее используемых флюсов за счет отказа от дорогостоящих фтористых солей и применения в рецептуре исключительно отходов и некондиционного сырья. Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что экспериментальный флюс «ФЛЮС-5» можно рекомендовать к использованию в литейном производстве ГУП «ТалКо».

Подписи:

 Алаев А.Т.
 Абдувалиев Р.М.
 Хаитов А.М.
 Бобоев Х.Э.
 Сафиев А.Х.
 Айматов У.А.
 Ахмадшоев И.Ш.
 Савров З.А.
 Наимов Н.А.
 Рузиев Д.Р.

«Согласовано»


 Директор ГУ «НИИМ»
 ГУП «ТАЛКО»
 Сафиев Х.
 01 2020г.

«Утверждаю»


 Директор по развитию
 ГУП «ТАЛКО»
 Бердиев М.У.
 01 2020г.

А К Т

опытно-промышленных испытаний технологии переработки шлаков литейного производства ГУП «ТАЛКО»

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе: от ГУП «ТАЛКО» – начальник СЧЛЦ Урумбаев С.А., заведующий складом №5 Шарипова С., от ГУ «НИИМ» ГУП «ТАЛКО» – заместитель директора по внедрению - главный инженер Мирпочаев Х.А., заместитель начальника отдела внедрения инновационных технологий Усмонов Х.Х., с.н.с. лаборатории экологических исследований и переработки промышленных отходов Ахмадшоев И.Ш., инженер-технолог лаборатории экологических исследований и переработки промышленных отходов Шокаримов С.М., зав лабораторией переработки местного глинозем- и углеродсодержащего сырья, к.т.н. Наимов Н.А., главный научный сотрудник лаборатории переработки местного глинозем- и углеродсодержащего сырья, д.т.н. Рузиев Дж.Р., по согласованию – зав кафедрой прикладной химии Таджикского национального университета, к.х.н. Рафиев Р.С., составили настоящий Акт о том, что 01.11.2019г. в СЧЛЦ по технологии, разработанной сотрудниками ГУ «НИИМ» ГУП «ТАЛКО», проведены опытно-промышленные испытания переработки шлаков литейного производства с выплавкой вторичного алюминия и получением дополнительного сырья для электролизного производства ГУП «ТАЛКО».

Согласно методике отбора проб на складе № 5 ГУП «ТАЛКО» выбрана партия шлака общей массой 400 кг из 93 точек хранения. Усредненную пробу в количестве 100 кг измельчили до размера частиц 0,2-0,5 мм и просеяли. Крупную (алюминийсодержащую) фракцию, составившую примерно 60-65% от







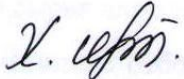


общей массы отходов, подвергли нагреву в индукционной печи СЧЛЦ при 700-750⁰С, в результате чего выплавлен вторичный алюминий с отделением от примесей. Масса выплавленного и отформованного металла составила 30-35% от общей массы шлака. Химический анализ показал, что выделенный из шлака алюминий соответствует марке АВ97 с содержанием: Al – 97,6%, SiO₂ – 0,50% и Fe – 0,86%. Вторичный шлак, содержащий до 10% алюминия, возвращали на стадию измельчения. Мелкую фракцию отходов, включающую 60-70% Al₂O₃, 15-20% смеси фторидов и хлоридов, 0,5% SiO₂ и 0,4% Fe₂O₃, после переработки можно использовать в качестве подпиточного сырья в электролизерах.

В результате переработки отобранных проб из одной тонны шлака выплавлено свыше 300 кг вторичного алюминия и получено около 700 кг добавочного сырья для электролизного производства.

Заключение

Комиссия считает результаты опытно-промышленных испытаний положительными и, учитывая актуальность проблемы переработки промышленных отходов, рекомендует внедрить в производство предложенную технологию переработки литейных шлаков.

Подписи:

Урумбаев С.А.		Ахмадшоев И.Ш.	
Шарипова С.		Шокаримов С.М.	
Мирпочаев Х.А.		Наимов Н.А.	
Усмонов Х.Х.		Рузиев Дж.Р.	
		Рафиев Р.С.	

ГУП «Таджикская Алюминиевая Компания»	ДОКУМЕНТАЦИЯ СИСТЕМЫ МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА	
Код документа: МВИ 055-03-16	Дата введения: « » 2017г	Действителен до: « » 2021г

Для служебного
пользования № _____

«Утверждаю»
Директор ГУ «Научно-
исследовательский институт
металлургии»
ГУП «Таджикская Алюминиевая
Компания»



X. Сафиев
Х. Сафиев
2018г

«Согласовано»
Директор по охране труда,
экологии и качеству

Н.А. Кодиров
Н.А. Кодиров
«16» 2018г

МЕТОДИКА

определения количества металла в составе шлака
литейного производства ГУП «ТАЛКО»
(применяется впервые)

Редакция 1

Стр.: 1 из 4

332 (D) 28.12.18. *Сафиев*

ГУП «Таджикская Алюминиевая Компания»	ДОКУМЕНТАЦИЯ СИСТЕМЫ МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА	
Код документа: МВИ 055-03-16	Дата введения: « » 2017г	Действителен до: « » 2021г

1. Назначение и отрасль применения МВИ.

1.1. Настоящая методика предназначена для определения состава шлака, образующегося в литейном производстве.

1.2. Настоящая методика предусматривает определение количества металла в составе шлака гравиметрическим методом.

2. Требования безопасности при проведении работ.

2.1. В процессе проведения работ должны соблюдаться требования инструкции безопасности труда для сотрудников лабораторий ГУ «НИИМ» и лаборантов отдела химии ЛМК БМ 131-16.

2.2. При проведении работ должны соблюдаться требования нормативных документов к условиям эксплуатации используемого оборудования и приборов.

3. Требования к квалификации лаборанта.

3.1. К выполнению работ и обработке результатов допускаются лаборанты-исследователи с категорией не ниже 4-ой.

4. Основа методики.

Сущность способа заключается в дроблении и просеивании шлака через сито (0,8-1,0мм) с отделением металлического алюминия и определения его количества гравиметрическим методом.

5. Применяемое оборудование.

5.1. Лабораторные весы – класс точности не менее 2 по ГОСТ 24104-01 либо весы с дискретностью 0,0002 г.

5.2. Фарфоровая ступка с пестиком или лабораторная шаровая мельница.

5.3. Лабораторное сито с размером ячейки 0,8-1,0мм.

5.4. Муфельная электрическая печь с температурой нагрева до 1000°C.

6. Порядок выполнения работ.

6.1. Навеску (100г) шлака литейного производства измельчают в фарфоровой ступке или в шаровой мельнице и просеивают через сито с ячейками 0,8-1,0 мм. Металлический алюминий остается на сите, а шлак и другие примеси проходят через сито. Металл сплавляют в муфельной печи при 650-700°C, образовавшийся шлак отделяют и совместно с ранее отделенными примесями взвешивают, содержание металла рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{m_m}{m_{ш}} \cdot 100 \%$$

где:

x – содержание металла в шлаке, %;

m_m – масса металла, г;

$m_{ш}$ – навеска шлака, 100г.

7.1. Контроль погрешности измерений.

- за результат анализа принимают среднее арифметическое 2-х параллельных определений, при доверительной вероятности $P=0,95$, они не должны превышать значений, приведенных в таблице.

ГУП «Таджикская Алюминиевая Компания»	ДОКУМЕНТАЦИЯ СИСТЕМЫ МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА	
Код документа: МВИ 055-03-16	Дата введения: «__»_____2017г	Действителен до: «__»_____2021г

Содержание металла в шлаке , в %	Допускаемые расхождения между определениями в абсолютных значениях, в %
До 10,00	0,15
От 10,00 до 20,00	0,25
Свыше 20,0	0,50

Качество выделенного из шлака алюминия определяют по принятой на заводе методике, спектральным анализом, после расплавления при температуре 700-750°C и отливки в стандартную форму.

Использованная литература

1 В.В. Василев Аналитическая химия. Титрометрический и гравиметрический методы анализа // Москва из-во Профи 2005 -336 стр

ПОДГОТОВЛЕНО:

Заместитель директора по научной работе
ГУ «Научно-исследовательский
институт металлургии»

ГУП «Таджикская Алюминиевая Компания»  Ж.Э. Бобоев

Заведующий ЛЭИиППО

Инженер-технолог ЛЭИиППО



А.С. Сафиев

И.Ш. Ахмадшоев

СОГЛАСОВАНО:

Начальник ЦЗЛ

Начальник ООТиТБ

Главный метролог- начальник ОГМ

Начальник бюро переводов



Н.С. Джумаев



М.Б. Темуров



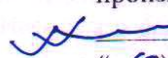
А.Б. Шарипов



С.Л. Хидоятов

ГУИТ Таджикская алюминиевая компания	Документация интегрированной системы менеджмента	
Код документа: ВТИ 093-03-14	Дата ввода в действие: « 13 » 08 2014г.	Действителен до: « 13 » 08 2019 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

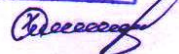
/ Директор по обеспечению
производства
 М.Б. Бабаджанов
« 13 » 08 2014 г.

К О Н Т Р О Л Ь Н Ы Й
Э К З Е М П Л Я Р

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ
ПО ПРИГОТОВЛЕНИЮ ФЛЮСА «НИИМ»
(Взамен ВТИ-093-03-13)

ЭП

Продлен до 13.08.2019
расч. №391 от 11.10.2019г



ГУП Таджикская алюминиевая компания	Документация интегрированной системы менеджмента	
Код документа: ВТИ 093-03-14	Дата ввода в действие: « 13 » 08 2014г.	Действителен до: « 13 » 08 2019 г.

оградительные* устройства, которые устанавливаются с целью обеспечения безопасности от движущихся частей машин и механизмов, ограждение токоведущих частей электрооборудования, а также участков ведения технологических процессов и т.д.

Разработано:

Начальник ЦГО
Старший мастер УУПО ЦГО
СОГЛАСОВАНО:

Начальник УГЭ – главный
энергетик

Начальник ООС

Начальник ООТиТН

Начальник ОГМ - главный метролог

Начальник ОУИСМ

Начальник ЦЗЛ

Начальник БСиС

Зав.лаборатории ЭИ и КПО

ГУ «НИИМ» ГУП «ТАЛКо»

Инженер-технолог ЛЭИ

и КПО ГУ НИИМ ГУП «ТАЛКо»

С.И. Султонов

М.М. Якубов

У.И. Халилов

Н.А. Кадиров

М.Б. Темуров

А.Б. Шарипов

Т.В. Галиус

Ш.С. Джумаев

Т.Г. Авганова

Дж.Р. Рузиев

И.Ш. Ахмадшоев