

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202491966 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.10.01

(51) Int. Cl. C22B 21/06 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2023.02.01

(54) СПОСОБ СНИЖЕНИЯ МАГНИЯ В ЖИДКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

(31) 102022000001697

(72) Изобретатель:

(32) 2022.02.01

Буицца Дарио, Францони Франческо
(IT)

(33) IT

(86) PCT/IB2023/050871

(74) Представитель:

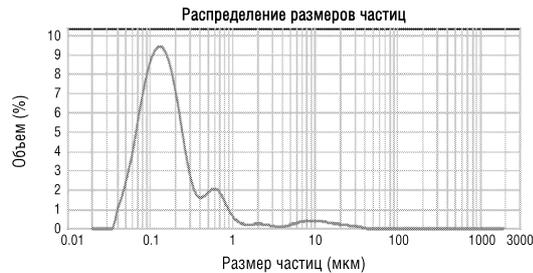
(87) WO 2023/148627 2023.08.10

Медведев В.Н. (RU)

(71) Заявитель:

РАФФМЕТАЛЬ С.П.А. А СОЧО
УНИКО (IT)

(57) Настоящее изобретение описывает способ снижения содержания магния в жидком алюминиевом сплаве, в частности в жидком вторичном алюминиевом сплаве, включающий реагирование при подходящих рабочих условиях микрометрового аморфного кремнезема, соответствующим образом диспергированного в контактном слое на основе солевой смеси, с жидким алюминиевым сплавом, превращение и удаление первоначально присутствующего магния в виде шпинели и оксида магния. Способ по изобретению легко применим ко всем промышленным печам без какой-либо необходимости в модификации или дополнении оборудования.



A1

202491966

202491966

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-581887EA/071

СПОСОБ СНИЖЕНИЯ МАГНИЯ В ЖИДКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ЗАЯВКИ

Данная патентная заявка испрашивает приоритет заявки на патент Италии № 102022000001697, поданной 1 февраля 2022 года, полное раскрытие которой включено в настоящее описание посредством ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к области металлургии. В частности, настоящее изобретение относится к способу снижения содержания магния в жидких алюминиевых сплавах. В частности, настоящий способ относится к жидким алюминиевым вторичным сплавам.

ОПИСАНИЕ ПРЕДШЕСТВУЮЩЕГО УРОВНЯ ТЕХНИКИ

Алюминий является одним из наиболее широко используемых металлов в мире и, благодаря исключительному сочетанию свойств изделий из него, находит широкое применение в различных отраслях промышленности.

Важным источником поставок алюминия является промышленность вторичного алюминия, которая основана на переработке старых алюминиевых изделий и, прежде всего, отходов и лома промышленной переработки алюминия и его сплавов.

Однако на сегодняшний день вторичный алюминий не соответствует требованиям к чистоте по сравнению с первичным алюминием.

Например, для алюминиевых сплавов и, в частности, алюминиевых сплавов на основе кремния, используемых для литья под давлением, требуется максимальное содержание магния 0,1%. Однако часто подлежащий переработке алюминиевый лом имеет содержание магния до 5%, из которого получается вторичный алюминий, непригодный для использования в алюминиевых сплавах для литья под давлением, поскольку содержание магния превышает требуемые стандарты.

В связи с этим проблема удаления магния из алюминиевой ванны интенсивно решалась и было найдено множество решений, но все они, как станет очевидно позже, имеют существенные ограничения.

Самый простой способ контролировать уровень магния заключается в соответствующем смешивании алюминиевого лома, характеризующегося высоким содержанием магния, с ломом с низким содержанием магния.

Однако нехватка лома с низким содержанием магния, связанная с его чрезмерной стоимостью, стимулировала разработку методов химической обработки, основанных на введении специальных реагентов, которые способствуют образованию более стабильных и нерастворимых соединений магния в жидком металле по сравнению с соединениями с алюминием, облегчении их отделения путем осаждения или декантации в соответствии с их плотностью.

Вышеупомянутые методы, касающиеся введения специальных реагентов, таких как

флюсы или другие, и направленные на удаление магния из алюминиевой ванны, включают:

- окисление в газовой среде кислородом, воздухом, смесями кислорода и нейтрального газа (например, аргона) и диоксидом углерода;
- хлорирование;
- использование повышающих текучесть добавок на основе фтора.

При рассмотрении отдельных перечисленных способов становятся очевидными их ограничения.

Удаление магния путем окисления, учитывая высокое сродство магния к кислороду, приводит к образованию оксида магния (MgO) и может показаться простейшим способом. Однако даже при повышенных температурах порядка $900-1000^{\circ}C$ и длительном времени обработки удаление магния не является удовлетворительным. Кроме того, из-за эффекта массы этот процесс сопровождается значительными потерями алюминия из-за его окисления до глинозема (Al_2O_3), поэтому от этого способа почти отказались.

Для уменьшения потерь алюминия воздух, кислород или их смеси были заменены слабоокисляющим реагентом, таким как диоксид углерода (CO_2). Однако даже такая окислительная обработка не давала удовлетворительных показателей чистоты вторичного алюминия.

В качестве альтернативы окислительным способам, хлорирование способствует селективной реакции между хлором и магнием, что позволяет удалять магний из сплава в виде хлорида магния ($MgCl_2$). Хлор вводится в расплав путем прямого впрыска газа или в виде хлорированного органического продукта.

Объективные ограничения этой обработки включают образование значительных количеств газообразного хлорида алюминия ($AlCl_3$), в дополнение к высокой стоимости как реагентов, так и технологического оборудования, необходимого для снижения рисков, связанных с использованием этого токсичного газа, чрезвычайно вредного для здоровья человека и окружающей среды (хлор является основой формирования диоксинов) и очень агрессивного для технологического оборудования.

При других видах обработки используются повышающие текучесть добавки на основе фтора. По отношению к ряду хлоридов образование фторидов и, в частности, фторида магния более благоприятно при температурах процесса.

На практике при многих обработках для удаления магния в виде фторида используются коммерческие продукты на основе смесей, содержащих фторид алюминия, такие как, например, потоки на основе криолита (Na_3AlF_6) или фторалюмината калия (K_3AlF_6).

Однако несомненная эффективность обработок фторированными солями вступает в серьезное противоречие с экологическими аспектами: высокое давление паров этих солей и их способность вступать в реакцию с водяным паром, всегда присутствующим в топочных газах, с образованием фтороводородной кислоты (HF) приводит к

значительному увеличению выбросов этой кислоты.

Чтобы справиться с ограничениями, присущими перечисленным выше способам, производители вторичного алюминия разработали альтернативные способы: в одном из них используются реагенты на основе кремнезема (SiO_2). Влияние кремнезема на удаление магния проявляется главным образом в конечном образовании шпинели (MgAl_2O_4). Хотя процесс на основе кремнезема обладает рядом преимуществ, таких как отсутствие паров или загрязняющих веществ в процессе удаления магния, он еще не был внедрен в промышленных условиях, а только в лабораторном масштабе.

Из технической литературы следует, что вдувание кварцевого порошка на дно тигля с помощью инертного газа позволяет удалить до 90% присутствующего магния всего лишь за чуть более чем час процесса (около 75 минут) при температурах от 750 до 800°C. Наилучшие результаты были получены при более высоких температурах, с кварцем с малыми размерами частиц и при длительной продувке, что способствует увеличению времени подъема частиц кварца в жидкой ванне. Однако кинетика удаления магния оказывается очень медленной. Чтобы ускорить скорость реакции, в некоторых исследованиях было предложено работать с ванной при температурах, превышающих 900°C, за счет предварительного нагрева кварцевого порошка до 300°C перед его дозированной подачей с интенсивной струей аргона для способствования перемешиванию.

Для улучшения кинетики реакции известны способы, основанные на использовании цеолитов (содержащих более 50% массовых SiO_2), которые часто легируются порошком кремнезема и вводятся в жидкий сплав посредством инертного газа-носителя. На самом деле, по сравнению с кварцем, цеолиты имеют большую площадь поверхности, что ускоряет кинетику реакции.

В качестве примера ниже также приведены некоторые патентные предложения, о промышленных применениях или разработках которых, однако, ничего не известно.

В российском патенте RU2318029C1 представлен способ, применяемый в общем в металлургии цветных металлов и, в частности, к алюминиевым сплавам для рафинирования их от газов, оксидов и других присутствующих неметаллических включений. В патенте предлагается смешивать поток солей, состоящий из KCl , NaCl и Na_3AlF_6 , очень разнообразного состава, с тугоплавкими оксидами алюминия и кремния. Смесь реагентов готовят в пастообразном состоянии путем нагревания ее до температуры 730°C, после чего ее подают в обрабатываемый расплав, однако без указания его системы. Согласно этому способу поток взаимодействует со сплавом, рафинируя его от растворенных газов и неметаллических включений. Таким образом, система предназначена не для обработки демагнетизацией, а в целом для обычной рафинирующей обработки сплава с целью его очистки от газов и включений, а не конкретно от магния или других металлов. В качестве "тугоплавкого" реагента в процессе используется метакаолинит, прокаленный при температуре свыше 600°C (предпочтительно выше 800°C), т.е. подвергнутый термической обработке, которая

необходима для удаления как влаги, так и, прежде всего, кристаллизационной воды, всегда присутствующей в его молекуле, учитывая его химический состав: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Однако российский патент имеет целый ряд осложнений и противопоказаний, основными из которых являются: в нем используется криолит, двойная соль, которая, диссоциируя при нагревании, выделяет пары фтора, вызывающие серьезный экологический вред; в нем предварительно нагревают смесь реагентов, состоящую из солей и метакаолина, доводя ее до полурасплавленного состояния перед подачей в ванну, что, помимо существенного увеличения затрат на обработку, влечет за собой опасные осложнения на этапах последующего дозирования в ванну; в нем используется метакаолин, материал, который, помимо его добычи в карьерах, при очевидном истощении природных ресурсов, должен быть подвергнут соответствующей обработке прокаливанием, чтобы удалить кристаллизационную воду, присутствующую в его молекуле (чтобы избежать опасности взрывов и образования водорода, если он попадет в расплавленную ванну), процесс, безусловно, дорогостоящий с энергетической точки зрения; среди прочего, прокаленный метакаолин, являясь двойным оксидом ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), значительно более стабилен по сравнению с соответствующими простыми оксидами и, следовательно, менее реакционноспособен; поскольку это процесс рафинирования, а не демагнетизации ванны, дозировка обрабатываемого потока, как по количеству, так и по качеству, относящаяся к соотношению солевой смеси и метакаолина, зависит только от типа сплава, а не от уровня содержания магния. Таким образом, способ по российскому патенту, помимо того, что не предназначен специально для удаления магния из жидкой алюминиевой ванны, является явно дорогостоящим по описанным выше причинам и, прежде всего, не очень эффективным при удалении магния, в дополнение к объективным трудностям управления.

В патенте US4097270A описана система для снижения магния из алюминиевого сплава с содержанием элемента до 10% путем подачи твердого реагента, например кремнезема. Но сложность введения твердых частиц, которые имеют тенденцию всплывать в расплаве, характеризующемся более высокой плотностью, не "смачиваясь" им, вынуждает работать с большим избытком реагента; а избыток реагента, помимо увеличения количества образующегося шлака, также вступает в реакцию с алюминием с образованием глинозема, что, следовательно, снижает выход расплава. Кроме того, именно для повышения ограниченной реакционной способности системы предлагается "активировать" реагент, например, путем предварительного нагрева кремнезема или подачи уже частично прореагировавшего реагента. Очевидны серьезные ограничения способа.

В японской патентной заявке JP2010275620A предлагается способ снижения содержания магния в жидком алюминиевом сплаве путем добавления порошка вулканического происхождения, присутствующего в Японии в больших количествах. Это очень легкий материал, основанный на кремнеземе и глиноземе и подаваемый с размером менее 600 мкм. Однако материал должен быть подготовлен, высушен для удаления влаги, просеян для выбора желаемого размера, и он также содержит непренебрежимые

процентные количества Fe_2O_3 , которые вредны для конечного состава ванны (следует отметить, что Fe часто является вредным элементом в сплавах Al). Однако эта система, в дополнение к ограничениям, диктуемым типом и приготовлением реагента, имеет важные кинетические ограничения.

Однако, как уже было хорошо подмечено, известные в настоящее время способы удаления магния из жидких алюминиевых сплавов с помощью реагентов на основе кварца или его соединений, таких как метакаолин, цеолиты или другие материалы, представляют очевидные проблемы:

- большинству из них требуется нейтральный газ для переноса реагента, что сказывается как на экономической эффективности процесса, учитывая необходимость использования внешней тепловой энергии для компенсации энтальпийных потерь, связанных с использованием газа, так и на технологическом оборудовании, учитывая необходимость использовать нетрадиционные печи с жидкими ваннами большой массы для обеспечения достаточного времени контакта частиц поднимающегося реагента со сплавом,

- стоимость реагентов, главным образом в случае цеолитов или метакаолина, и опасность для здоровья, например, при проявлениях силикоза, вызванного вдыханием порошков, содержащих кристаллический кремнезем, таких как кварц,

- необходимость работы с большими избытками реагента по сравнению со стехиометрическими потребностями, однако без достижения нулевого конечного содержания магния, и при расходе того же алюминия,

- эффективность как функция исходного содержания магния: более высокая эффективность для сплавов, характеризующихся высоким содержанием магния,

- сложность калибровки подачи порошкообразного реагента или любых его смесей,

- необходимость предварительной обработки реагентов (физическая финальная обработка и/или легирование, предварительный нагрев, прокаливание), что влечет за собой значительные дополнительные затраты в дополнение к использованию специально предназначенных установок,

- сложность отделения продукта реакции, например, из-за прилипания шпинели ко дну тигля,

- отсутствие реализации процесса в промышленном масштабе.

ЦЕЛЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Поэтому целью настоящего изобретения является создание способа снижения содержания магния в жидком алюминиевом сплаве, в частности, в жидком вторичном алюминиевом сплаве, который позволяет преодолеть ранее установленные ограничения и который является эффективным, промышленно применимым, быстрым, экономичным и полностью соответствующим требованиям окружающей среды и здоровья операторов.

В соответствии с этой целью настоящее изобретение относится к способу по пункту 1 формулы изобретения.

Настоящий способ особенно выгоден тем, что в нем в качестве окисляющего

реагента используется аморфный кремнезем, который по сравнению с другими реагентами на основе кремнезема (SiO_2) в кристаллической форме, такими как, например, кварцевый порошок или другие его соединения, не создает проблем для окружающей среды и здоровья операторов.

Кроме того, микрометровые размеры частиц аморфного кремнезема гарантируют большую реакционную способность реагента: кинетика реакции между кремнеземом и магнием фактически улучшается благодаря высокой удельной поверхности частиц микрометрового размера без необходимости в увеличении рабочих температур и времени обработки.

Отсюда следует, что, в отличие от использования кварца или других его соединений, способ по настоящему изобретению не требует предварительной подготовки реагента (такой как, например, физическая финальная обработка, сушка, прокаливание, предварительный нагрев и/или легирование), адаптированной для повышения его реакционной способности, с очевидными преимуществами с точки зрения экономики, упрощения установки и скорости работы.

Кроме того, учитывая высокую реакционную способность реагента, настоящее изобретение позволяет оптимизировать выходы при обработке, используя добавки реагента в стехиометрических или даже слегка субстехиометрических количествах, что позволяет снизить потребление и, следовательно, затраты на обработку, а также избежать окисления самого алюминия.

Преимущественно, микрометровый аморфный кремнезем, используемый в способе по изобретению, подают в жидкий алюминиевый сплав без необходимости в использовании дорогостоящего газа-носителя. Это приводит к снижению энтальпийных потерь и, как следствие, экономии энергии. Кроме того, больше не применимы ограничения, связанные с технологическим оборудованием, например, высота жидкой ванны теперь не имеет отношения к кинетике реакции. Согласно последнему аспекту, способ по изобретению легко применим к современным промышленным печам, обычно характеризующимся жидкими ваннами с малыми массами, без какой-либо необходимости в модификации или интеграции систем подачи, что позволяет работать со значительными количествами сплава.

Дополнительное преимущество способа по изобретению перед уровнем техники заключается в том, что его эффективность не зависит от исходного содержания магния, что позволяет достичь нулевого содержания магния, начиная с жидких алюминиевых сплавов с низким содержанием магния.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Дополнительные характеристики и преимущества настоящего изобретения станут очевидными из подробного описания, приведенного ниже, из примеров, представленных в иллюстративных и неограничивающих целях, и из фигуры 1, причем:

фигура 1 показывает гранулометрическое распределение микрометрового аморфного кремнезема, используемого в способе согласно варианту осуществления

изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В настоящем изобретении описан способ снижения содержания магния в жидком алюминиевом сплаве, в частности, в жидком вторичном алюминиевом сплаве, включающий этапы:

(а) помещение упомянутого жидкого алюминиевого сплава в реакционную камеру, поддерживаемую при заданной реакционной температуре, с образованием жидкой ванны в реакционной камере;

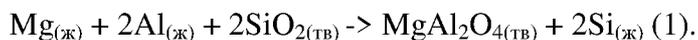
(b) добавление в реакционную камеру солевой смеси, образующей контактный слой с упомянутым жидким алюминиевым сплавом, покрывающий по меньшей мере свободную поверхность упомянутого жидкого алюминиевого сплава;

(с) реагирование микрометрового аморфного кремнезема, диспергированного в упомянутом контактном слое, с упомянутым жидким алюминиевым сплавом; и

(d) шлакование упомянутого контактного слоя, включающего продукты реакции на основе магния.

Способ по изобретению применяется, в частности, но не обязательно, для жидких алюминиево-кремниевых сплавов.

Среди этапов способа согласно изобретению этап (с) относится к наиболее важной реакции для снижения содержания магния в жидком алюминиевом сплаве. Фактически, этап (с) состоит в реагировании кремнезема (SiO_2), по существу микрометрового аморфного кремнезема, с жидким алюминиевым сплавом, с получением в качестве основного продукта реакции шпинели ($\text{MgAl}_2\text{O}_{4(\text{ТВ})}$) согласно следующей реакции (1):

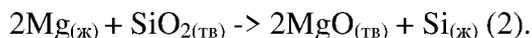


Стехиометрическое соотношение между кремнеземом и магнием составляет 2:1. Другими словами, на каждый килограмм магния стехиометрически расходуется 4,94 кг SiO_2 .

Вышеупомянутая реакция (1) при температурах процесса, составляющих в диапазоне от 700°C до 800°C , обычно 750°C , характеризуется свободной энергией, равной $\Delta G^\circ_{750^\circ\text{C}} = -85,12$ ккал, и энтальпией, равной $\Delta H^\circ_{750^\circ\text{C}} = -99,95$ ккал, и, следовательно, является реакцией, с термодинамической точки зрения, определенно благоприятной для ее развития и экзотермической.

Учитывая значительную экзотермичность реакции (1), способ по изобретению может быть преимущественно осуществлен в отсутствие внешней тепловой энергии.

Наряду с реакцией (1), этап (с) реагирования кремнезема, по существу микрометрового аморфного кремнезема, с жидким алюминиевым сплавом также приводит к образованию оксида магния ($\text{MgO}_{(\text{ТВ})}$) согласно реакции (2):



В этом случае стехиометрическое соотношение между кремнеземом и магнием составляет 1:2. Другими словами, на каждый килограмм магния стехиометрически расходуется 1,40 кг SiO_2 .

Вышеупомянутая реакция (2) при температурах процесса, составляющих в диапазоне от 700°C до 800°C, обычно 750°C, характеризуется свободной энергией, равной $\Delta G^{\circ}_{750^{\circ}\text{C}} = -42,818$ ккал, и энтальпией, равной $\Delta H^{\circ}_{750^{\circ}\text{C}} = -66,08$ ккал. Исходя из этих термодинамических значений, реакция (2) менее термодинамически благоприятна, чем реакция (1).

Следовательно, этап (с) способа по изобретению приводит к образованию двух продуктов реакции на основе магния: шпинели и оксида магния. Последний в значительно меньшем количестве по сравнению с количеством шпинели, учитывая значительную разницу в свободной энергии между реакцией (1) и реакцией (2).

В дополнение к рассмотренным выше термодинамическим аспектам, этап (с) также предполагает соображения кинетического типа.

Использование микрометрового аморфного кремнезема улучшает общую кинетику реакции (1), увеличивая скорость кинетически лимитирующей стадии, определяемой диффузией магния к поверхности микрометрового аморфного кремнезема. Фактически, микрометровые размеры способствуют высокой удельной поверхности аморфного кремнезема, с результирующим увеличением числа столкновений между магнием и открытыми поверхностями кремнезема.

Учитывая низкую концентрацию магния в жидком алюминиевом сплаве, а также термодинамически благоприятные рабочие условия, кинетически определяемой стадией реакции является диффузия магния изнутри жидкого алюминиевого сплава к поверхности наружного кремнезема.

Известно, что химическая реакция, контролируемая диффузионными процессами, является функцией коэффициента диффузии, который зависит от многих факторов, среди которых наиболее важными являются относительная скорость между кремнеземом и магнием, содержащимся в жидком сплаве, на которую влияет перемешивание, события на поверхности кремнезема, на которые влияет размер частиц аморфного кремнезема, и свойства жидкого сплава.

Способ по изобретению воздействует главным образом на события, происходящие на поверхности: микрометровые размеры влекут за собой сильное увеличение удельной поверхности и, следовательно, увеличение реакционных ударов. Таким образом, кинетика процесса повышается без необходимости в увеличении температуры и времени реакции, преимуществами по энергии и для установки.

На кинетику реакции также влияет непрерывное перемешивание жидкого сплава, как будет подробно описано ниже.

Исходя из соображений термодинамического и, прежде всего, кинетического характера, микрометровый аморфный кремнезем, используемый в способе по изобретению, является материалом с высокой реакционной способностью, и, следовательно, нет необходимости работать с избытком микрометрового аморфного кремнезема по отношению к стехиометрическим потребностям, но микрометровый аморфный кремнезем отмеряют стехиометрически или субстехиометрически по

отношению к реакции (1).

Работа с избытком микрометрового аморфного кремнезема даже контрпродуктивна в том смысле, что после первоначального образования оксида магния вследствие окисления магния его стабилизация в виде шпинели в присутствии избытка кремнезема, а также глинозема может быть также осуществлена тем же кремнеземом, с образованием соединения $MgO \cdot SiO_2$ или предпочтительно $2MgO \cdot SiO_2$, приводящим к увеличению количества шлака и, наоборот, к уменьшению доступного реагента.

Микрометровый аморфный кремнезем, используемый на этапе (с) способа по изобретению, имеет средние размеры, составляющие в диапазоне от 0,01 мкм до 1 мкм, предпочтительно, в диапазоне от 0,03 мкм до 0,3 мкм.

Предпочтительно, чтобы микрометровый аморфный кремнезем, принимающий участие на этапе (с) способа по изобретению, представляет собой микрокремнезем (также известный как «кремнеземная пыль» или «кремнистый дым»).

Микрокремнезем - это ультрадисперсный порошок, получаемый в качестве побочного продукта при производстве металлического кремния или железо-кремниевых сплавов в дуговых электропечах под флюсом. Таким образом, будучи побочным продуктом, использование микрокремнезема в способе по изобретению выгодно повышает экономическую эффективность способа, учитывая низкую стоимость реагента, при соблюдении принципа экономии за счет замкнутого цикла. Частицы микрокремнезема имеют сферическую форму и обладают следующими химико-физическими характеристиками:

- средние размеры составляют от 0,03 мкм до 0,3 мкм,
- удельная площадь составляет от 13 м²/г до 30 м²/г,
- содержание кремнезема составляет от 85% до 98% в зависимости от производственного процесса, в ходе которого извлекается микрокремнезем. Например, в случае производства металлического кремния получают микрокремнезем с содержанием кремнезема в диапазоне от 93% до 98% по отношению к другим оксидам, присутствующим в микрокремнеземе (например, оксиду кальция).

В качестве примера и с учетом реакции (1), расход микрокремнезема, который варьируется в зависимости от содержания в нем кремнезема, составляет от 4,5 кг до 5,5 кг на килограмм магния, что близко к стехиометрическому или даже ниже его.

Учитывая более низкую плотность микрометрового аморфного кремнезема, чем у жидкого алюминиевого сплава, кремнезем имеет тенденцию всплывать на поверхность жидкого сплава, что вредит его реакционной способности.

Например, микрокремнезем имеет плотность, составляющую от 130 до 430 кг/м³ (в зависимости от возможного процесса уплотнения) по сравнению с плотностью жидкого алюминиевого сплава, равной 2400 кг/м³.

В дополнение к низкой плотности, микрометровый аморфный кремнезем также обладает низкой смачиваемостью, что способствует агрегации кремнезема на поверхности жидкого алюминиевого сплава, снижая его реакционную способность и, как следствие,

ухудшая кинетику реакции и выходы продуктов реакции.

Чтобы устранить эти недостатки, способ по изобретению включает этап (b) добавления солевой смеси к жидкому алюминиевому сплаву, предшествующий этапу (c) реагирования микрометрового аморфного кремнезема с алюминиевым сплавом.

Солевая смесь действует как поверхностно-активная добавка, снижающая поверхностное натяжение жидкого алюминиевого сплава, а значит, и энергию на границе раздела.

Затем солевая смесь образует расплавленный контактный слой на поверхности жидкого алюминиевого сплава, на котором микрометровый аморфный кремнезем, добавленный на последующем этапе (c), однородно диспергируется и вступает в контакт с жидким алюминиевым сплавом. Таким образом оптимизируется реакция между микрометровым аморфным кремнеземом и магнием в соответствии с реакциями (1) и (2).

Предпочтительно, солевая смесь включает смеси хлорида калия (KCl) и хлорида натрия (NaCl), без какого-либо добавления фторированных солей или других низкокипящих соединений или потенциального источника загрязнения, для решения уже описанных проблем. Массовый состав солевой смеси не имеет отношения к результату способа по изобретению.

Более предпочтительно, солевая смесь богата хлоридом калия или содержит только хлорид калия. На самом деле, хлорид калия - это соль, которая обладает низкой вязкостью при рабочих температурах и поэтому способствует лучшей смачиваемости микрометрового аморфного кремнезема.

При температурах процесса, составляющих в диапазоне от 700°C до 800°C, обычно 750°C, солевая смесь обладает незначительной летучестью, и это позволяет сохранять ее количество практически неизменным в течение процесса.

Помимо обеспечения однородной дисперсии микрометрового аморфного кремнезема, контактный слой на поверхности жидкого алюминиевого сплава способствует снижению потерь алюминия, сводя к минимуму окисление жидкого сплава.

Контактный слой, помимо содержащегося в нем гомогенно диспергированного микрометрового аморфного кремнезема, включает продукты реакции на основе магния, образующиеся в результате этапа (c) способа по изобретению.

Продукты реакции на основе магния включают шпинель и, в меньшей степени, оксид магния, которые, будучи более плотными, чем жидкий алюминиевый сплав (плотность шпинели равна 3600 кг/м³, а плотность оксида магния равна 3580 кг/м³), не могли бы быть легко удалены с поверхности жидкого сплава.

Следовательно, заключительный этап способа по изобретению относится к этапу (d) шлакования контактного слоя, включающего продукты реакции на основе магния.

Необязательно, за этапом (d) следует этап выделения солевой смеси и продуктов реакции на основе магния из контактного слоя.

Например, этап выделения солевой смеси и продуктов реакции из контактного слоя может осуществляться путем выщелачивания в воде.

Продукты реакции на основе магния, выделенные таким образом из солевой смеси, могут быть легко использованы в различных отраслях, в то время как солевая смесь может быть повторно использована в способе по изобретению.

Этапы (b)-(d) способа по изобретению осуществляют в реакционной камере. Фактически, перед этапом (b) способ по изобретению включает этап (a) помещения жидкого алюминиевого сплава в реакционную камеру, поддерживаемую при заданной реакционной температуре.

Заданная реакционная температура находится в диапазоне от 700°C до 800°C, предпочтительно в диапазоне от 750°C до 800°C, более предпочтительно на уровне 750°C, что соответствует температуре, при которой алюминиевый сплав достиг состояния плавления на этапе перед способом по изобретению.

Реакционная камера предпочтительно содержит датчики температуры (например, погружные термомпары или оптические пирометры) и нагревательные средства (например, рабочие горелки). Последние предпочтительно приводятся в действие, когда датчики температуры обнаруживают температуру ниже 750°C. Фактически, как правило, нет необходимости поддерживать нагревательные средства активными в ходе этапов способа по изобретению, поскольку экзотермичность реакции (1), а также реакции (2) достаточна для компенсации теплового рассеяния системы с выгодой в энергетическом отношении.

Предпочтительно, реакционная камера представляет собой обычную промышленную печь или тигель. Более предпочтительно, чтобы это была либо трубчатая, либо вращающаяся трубчатая, либо чашеобразная печь.

Как уже предполагалось при обсуждении кинетических аспектов реакции (1) со ссылкой на этап (c) способа по изобретению, в дополнение к микрометровым размерам аморфного кремнезема, кинетику реакции (1) можно дополнительно улучшить, предпочтительно сохраняя перемешивание жидкой ванны. Фактически, непрерывное перемешивание жидкого алюминиевого сплава влияет на диффузионные процессы и, в частности, на относительную скорость микрометрового аморфного кремнезема и магния, которые характеризуют кинетически лимитирующую стадию реакции (1).

Предпочтительно, жидкую ванну поддерживают при перемешивании путем вращения самой реакционной камеры или с помощью наведенных токов или других систем в случае статической реакционной камеры. Например, перемешивание достигается путем приведения в действие средств перемешивания, включенных в саму реакционную камеру (например, электромагнитных мешалок в случае чашеобразных печей или ряда радиально расположенных смесителей в случае вращающейся трубчатой печи) или вдувания газа.

Необязательно, алюминиевый сплав может быть химически охарактеризован для определения количества магния и установления количества магния, которое необходимо уменьшить. Фактически, хотя способ по изобретению позволяет свести количество магния к нулю, может оказаться выгодным снизить содержание магния немного ниже предельного значения, допускаемого аналитическим составом получаемого сплава,

поскольку остаточный магний защищает алюминий от окисления.

Что касается количества солевой смеси, добавляемой на этапе (b), то оно зависит от двух параметров:

- размеров реакционной камеры, которая определяет свободную поверхность жидкого алюминиевого сплава, которая должна быть полностью покрыта солевой смесью,
- снижаемого количества магния, которое определяет количество микрометрового аморфного кремнезема, которое должно прореагировать на этапе (c), и, следовательно, количества продуктов реакции на основе магния в виде шлака (этап (d)).

Однако толщина контактного слоя, образованного солевой смесью, варьируется от минимума, составляющего в диапазоне от 1 мм до 2 мм, предпочтительно 1 мм, т.е. высоты, необходимой для придания физической целостности контактному слою, в случае печей с большими свободными поверхностями, например, в случае чашеобразных печей, до максимума, составляющего в диапазоне от 3 см до 5 см, предпочтительно 5 см, в противоположном случае вместо тигельных печей, отличающихся, напротив, очень ограниченными свободными поверхностями. В случае вращающихся трубчатых печей, характеризующихся свободными поверхностями промежуточных размеров по сравнению с предыдущими предельными случаями, высота контактного слоя будет характеризоваться промежуточными значениями и, в любом случае, всегда пропорциональна снижаемому количеству Mg, чтобы правильно управлять полной "смачиваемостью" порошкообразного реагента.

Кроме того, количество солевой смеси, определяющее толщину контактного слоя, удобно оценивать в соотношении, близком к 1:1, с дозируемым количеством микрометрового аморфного кремнезема.

Вместо этого, что касается количества микрометрового аморфного кремнезема на этапе (c), то оно должно быть стехиометрическим или субстехиометрическим по отношению к реакции (1), т.е. массовое соотношение между микрометровым аморфным кремнеземом и магнием не должно превышать 5.

Как правило, микрометровый аморфный кремнезем дозируют непосредственно в реакционную камеру без какой-либо необходимости в его физической, химической и/или термической предварительной обработке.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения стехиометрическое или субстехиометрическое количество микрометрового аморфного кремнезема полностью прореагирует с жидким алюминиевым сплавом на этапе (c).

В альтернативном варианте осуществления способа общее стехиометрическое или субстехиометрическое количество микрометрового аморфного кремнезема фракционируют так, чтобы каждая фракция реагировала с жидким сплавом на последовательных этапах, каждый с интервалами в несколько минут. Таким образом, обеспечивается лучшее диспергирование микрометрового аморфного кремнезема в контактном слое с результирующим улучшением контакта между кремнеземом и жидким алюминиевым сплавом, что приводит к оптимизации реакций (1) и (2). Например, в

соответствии с этим вариантом осуществления охлаждение жидкого алюминиевого сплава из-за рассеивания тепла в системе и введения реагента при комнатной температуре сдерживается благодаря энтальпийной непрерывности.

В другом варианте осуществления способа и предпочтительно в том случае, когда подлежащее снижению содержание магния является высоким, этапы (b), (c) и (d) повторяют последовательно по меньшей мере один раз, фракционируя количество микрометрового аморфного кремнезема с учетом общего стехиометрического или субстехиометрического количества, используемого на этапе (c). Фракционированное количество микрометрового аморфного кремнезема также определяет фракционированное количество солевой смеси, добавляемой к жидкому алюминиевому сплаву на этапе (b). Например, после этапа (d) шлакования повторяют этап (b') добавления оставшегося количества солевой смеси, а также следуют этапы (c') реагирования оставшегося количества микрометрового аморфного кремнезема и этап (d') шлакования получившегося контактного слоя, включающего последующие продукты реакции на основе магния.

ПРИМЕРЫ

Ниже приведены некоторые примеры, описывающие эффективность способа в соответствии с изобретением.

Было проведено несколько экспериментальных испытаний в различных масштабах и с различными режимами работы, связанными как с режимом добавления реагента, так и с его количеством по отношению к стехиометрии реакции (1).

Испытания всегда проводили на жидких алюминиевых сплавах с низким исходным содержанием магния, чтобы проверить наиболее сложные условия эксплуатации.

1. Химико-физическая характеристика микрометрового аморфного кремнезема

Микрометровый аморфный кремнезем, используемый в способе согласно изобретению, представляет собой микрокремнезем, получаемый в качестве побочного продукта производства металлического кремния.

Размер частиц, потери при прокаливании и химический состав микрокремнезема определяли соответственно с помощью лазерной дифракции, прокаливании в муфеле при 950°C и рентгеновской флуоресценции.

На фигуре 1 показано распределение размеров частиц микрокремнезема, использованного в примерах.

По результатам химико-физического анализа микрокремнезема были получены следующие характеристики:

- потери при прокаливании при температуре 950°C: 2,5%
- удельная поверхность: 19 м²/г
- SiO₂: 93%
- Fe₂O₃-Al₂O₃-CaO: 0,10% - 0,15%
- MgO: 0,50% - 0,70%
- Na₂O: 0,80% - 1,00%

- K_2O : 2,00% - 2,50%

- C: <2,2%

2. Способ согласно изобретению в лабораторном масштабе

Способ согласно изобретению был первоначально осуществлен и испытан в низкочастотной (50 Гц) минипечи, оснащенной тиглем из карбида кремния емкостью 11 литров.

Было выплавлено ровно 5427 г сплава типа 48000, имеющего установленный и известный химический состав и характеризующегося содержанием Mg, равным 1,00564%, что, следовательно, соответствует его первоначальному содержанию 54,57 г Mg. Затем на расплавленный сплав при температуре 750°C подавали 250 г солевой смеси, образованной NaCl-KCl в массовом соотношении 85-15, создавая контактный слой толщиной примерно 3 мм. Затем на контактный слой дозировали 289 г микрокремнезема (титр $SiO_2 = 93\%$), что соответствует стехиометрическому количеству для обнуления Mg с образованием шпинели.

Следует отметить, что кинетике реакции способствовали не только микрометровые размеры микрокремнезема, но и наведенные токи, генерируемые индукционной печью. Они, создавая "фонтаноподобное" движение сплава, способствовали непрерывной смене сплава по поверхности и, следовательно, перемешиванию микрокремнезема и сплава, что способствует тесному контакту между двумя реагентами.

По истечении 1 часа контактный слой, включавший продукт реакции на основе магния (шпинель и оксид магния), был зашлакован.

Жидкий сплав, полученный в конце испытания, имеет конечное содержание магния, равное 0,03466%, при процентном его снижении более чем на 95%. Помимо прочего, при отборе образцов сплава в разное время во время проведения испытания оказалось, что уже через 15 минут было получено снижение содержания Mg на 37%, которое увеличивается до 65% только через 30 минут.

3. Способ согласно изобретению в полупромышленном масштабе

Способ согласно изобретению осуществляли в опытной вращающейся трубчатой минипечи вместимостью до 900 кг жидкой шихты.

Опытная вращающаяся трубчатая минипечь достигает максимальной скорости вращения, равной 3,5 об/мин, за счет 4 лопастей, расположенных внутри минипечи.

Операции по шлакованию и очистке минипечи были проведены перед загрузкой 900 кг жидкого алюминиевого сплава при температуре 750°C во вращающуюся трубчатую минипечь.

Жидкий алюминиевый сплав химически охарактеризовали, определив начальное содержание магния, равное 1,208%, что соответствует 10,872 кг массы содержания Mg.

Вращающаяся трубчатая минипечь работала на максимальной скорости вращения, при этом рабочая кислородно-метановая горелка была выключена на протяжении всего испытания без существенных изменений значения температуры.

По вибрирующему каналу к алюминиевому сплаву добавляли 45 кг солевой смеси,

образованной NaCl-KCl в массовом соотношении 20-80, достигая высоты контактного слоя примерно 15 мм.

Когда солевая смесь равномерно покрывает поверхность жидкого сплава, по вибрирующему каналу добавляли 52 кг микрокремнезема с ранее описанными химико-физическими характеристиками, без комков. Масса подаваемого реагента составляет 90% от стехиометрического количества, необходимого для образования шпинели.

По истечении 1 часа контактный слой, который собирает продукты реакции и солевую смесь, был зашлакован.

Полученный жидкий алюминиевый сплав имеет содержание магния, равное 0,082%, демонстрируя снижение более чем на 93%, из-за образования также MgO вместе со шпинелью.

На практике было обнаружено, что способ по изобретению достигает намеченных целей.

В частности, способ по изобретению показывает превосходную производительность по сравнению с известными способами снижения магния в жидком алюминиевом сплаве как с точки зрения выхода, так и времени реакции, с использованием недорогих реагентов без необходимости в их предварительной подготовке, при полном уважении к окружающей среде, установкам и операторам.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ снижения содержания магния в жидком алюминиевом сплаве, в частности в жидком вторичном алюминиевом сплаве, включающий этапы:

(а) помещение упомянутого жидкого алюминиевого сплава в реакционную камеру, поддерживаемую при заданной реакционной температуре, с образованием жидкой ванны в реакционной камере;

(b) добавление в реакционную камеру солевой смеси, образующей с упомянутым жидким алюминиевым сплавом контактный слой, покрывающий по меньшей мере свободную поверхность упомянутого жидкого алюминиевого сплава;

(с) реагирование микрометрового аморфного кремнезема, диспергированного в упомянутом контактном слое, с упомянутым жидким алюминиевым сплавом, и

(d) шлакование упомянутого контактного слоя, включающего продукты реакции на основе магния.

2. Способ по пункту 1, в котором реакционная камера представляет собой обычную промышленную печь, независимо от высоты масс жидкой ванны, причем жидкую ванну следует постоянно перемешивать.

3. Способ по пункту 1 или 2, в котором микрометровый аморфный кремнезем дозируют непосредственно в реакционную камеру без какой-либо необходимости в его физической, химической и/или термической предварительной обработке.

4. Способ по одному из предшествующих пунктов, в котором контактный слой имеет толщину, составляющую в диапазоне от 1 мм до 5 см, в зависимости от реакционной камеры и/или количества микрометрового аморфного кремнезема.

5. Способ по одному из предшествующих пунктов, в котором микрометровый аморфный кремнезем имеет средние размеры, составляющие в диапазоне от 0,01 мкм до 1 мкм.

6. Способ по одному из предшествующих пунктов, в котором микрометровый аморфный кремнезем представляет собой микрокремнезем, составляющий по размеру в диапазоне от 0,03 мкм до 0,3 мкм и обладающий площадью поверхности в диапазоне от 13 м²/г до 30 м²/г.

7. Способ по пункту 6, в котором микрокремнезем имеет содержание кремнезема, составляющее в диапазоне от 85% до 98%.

8. Способ по одному из предшествующих пунктов, в котором микрометровый аморфный кремнезем дозируют стехиометрически или субстехиометрически относительно реакции, приводящей к образованию шпинели (MgAl₂O₄).

9. Способ по пункту 8, в котором стехиометрическая или субстехиометрическая доза микрометрового аморфного кремнезема соответствует массовому соотношению между микрометровым аморфным кремнеземом и магнием, не превышающему 5.

10. Способ по одному из предшествующих пунктов, в котором солевая смесь содержит хлорид калия и хлорид натрия, в частности, солевая смесь богата хлоридом калия, без какого-либо добавления фторированных солей или других низкокипящих

соединений или потенциального источника загрязнения.

11. Способ по одному из предшествующих пунктов, в котором этап (с) включает один или более подэтапов, характеризующихся фракционированием стехиометрической или субстехиометрической дозы аморфного кремнезема на упомянутые подэтапы.

12. Способ по одному из предшествующих пунктов, в котором этапы (b), (c) и (d) последовательно повторяют по меньшей мере один раз ((b'), (c') и (d')) путем фракционирования дозы аморфного кремнезема на этап (c) относительно стехиометрической или субстехиометрической дозы и реагирования оставшегося количества микрометрового аморфного кремнезема на этапе (c').

13. Способ по одному из предшествующих пунктов, в котором заданная реакционная температура составляет в диапазоне между 700°C и 800°C, предпочтительно, в диапазоне от 750°C до 800°C.

14. Способ по одному из предшествующих пунктов, в котором этап (c) имеет продолжительность по времени, не превышающую одного часа, обеспечивая высокие выходы реакции.

По доверенности

ФИГ.1

