Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет
(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні
(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка
до кваліфікаційної роботи магістра

рівень вищої освіти *другий (магістерський) рівень*
(другий (магістерський) рівень)

на тему *Аналіз сучасного стану та напрями вдосконалення рафінування алюмінієвих розплавів, отриманих із вторинної сировини*

Виконав: студент *2* курсу, групи *8.1363-мкм-дн*

Дьомін О.С.
(ПІБ) (підпис)

спеціальності
136 Металургія
(шифр і назва)

спеціалізація
(шифр і назва)

освітньо-професійна програма
Металургія кольорових металів
(шифр і назва)

Керівник *Нестеренко Т.М.*
(прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент
Карпенко Г.В.
(прізвище та ініціали) (підпис)

Запоріжжя - 2025 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра *металургійних технологій, екології та техногенної безпеки*

Рівень вищої освіти *другий (магістерський) рівень*
(другий (магістерський) рівень)

Спеціальність *136 Металургія*
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма *Металургія кольорових металів*
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри *МТЕТБ*
Ю.О. Бєлоконь
"____" _____ 2024 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ) СТУДЕНТУ

Дьомін Олесій Сергійович
(**прізвище, ім'я, по батькові**)

1. Тема проекту (роботи) *Аналіз сучасного стану та напрями вдосконалення рафінування алюмінієвих розплавів, отриманих із вторинної сировини*

керівник роботи (проєкту) *Нестеренко Тетяна Миколаївна, к.т.н., доцент*
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від "28" 02 2024 року №*359-с*

2. Строк подання студентом роботи (проєкту) *30.01.2025 р.*

3. Вихідні дані до роботи (проєкту) *Масова частка магнію в алюмінієво-магнієвих розплавах до рафінування складає 1,10 %; 1,30 %; 5,15 %. Масова частка магнію в алюмінієвих розплавах після рафінування до 0,05 %; науково-технічна література, періодичні видання за фахом, патентний пошук.*

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) *Реферат. Зміст. Вступ. 1 Аналітична частина. 2 Методика дослідження. 3 Дослідницька частина. 4 Охорона праці та техногенна безпека. Висновки. Перелік джерел посилання. Додатки.*

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
Презентаційний матеріал на 15 слайдах (на 15 сторінках)

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата завдання прийняв
Аналітична частина	*Нестеренко Т.М., доцент*	07.02.25
Методика дослідження	*Нестеренко Т.М., доцент*	07.02.25
Дослідницька частина	*Нестеренко Т.М., доцент*	07.02.25
Охорона праці та техногенна безпека	*Нестеренко Т.М., доцент*	07.02.25
Нормоконтроль	*Бєлоконь Ю.О., завідувач кафедри*	07.02.25

7. Дата видачі завдання *01.03.2024*

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	**Примітка**
1	*Вступ*	*до 30.01.2025*	*Виконано*
2	*Реферат*	*до 30.01.2025*	*Виконано*
3	*Аналітична частина*	*до 30.06.2024*	*Виконано*
4	*Методика дослідження*	*до 18.01.2025*	*Виконано*
5	*Дослідницька частина*	*до 18.01.2025*	*Виконано*
6	*Охорона праці та техногенна безпека*	*до 25.01.2025*	*Виконано*
7	*Висновки*	*до 25.01.2025*	*Виконано*
8	*Графічна частина*	*до 30.01.2025*	*Виконано*

Студент _____ *О.С. Дьомін*
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи) _____ *Т.М. Нестеренко*
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 95 с., 22 табл., 14 рис., 20 джерел, 1 додаток.

АЛЮМІНІЄВО-МАГНІЄВИЙ РОЗПЛАВ, НАДЛИШКОВИЙ ВМІСТ МАГНІЮ, ЕЛЕКТРОЛІТ, КРІОЛІТОВЕ ВІДНОШЕННЯ, ФТОРИД АЛЮМІНІЮ.

Об’єкт дослідження – процес рафінування алюмінієво-магнієвих розплавів, отриманих з вторинної сировини, від надлишкової кількості магнію в електролітах, до складу яких входить фторид алюмінію та кріоліт.

Предмет дослідження – вплив вмісту магнію в алюмінієво-магнієвому розплаві, що рафінується, та складу електроліту на вміст магнію у відрафінованому алюмінієвому розплаві

Мета роботи – дослідити можливість рафінування та вибрати технологічні умови рафінування алюмінієвих розплавів отриманих з вторинної сировини, від надлишкової кількості магнію

Методи дослідження – спектральний аналіз; кристалооптичний метод визначення кріолітового відношення електроліту; електролітичне рафінування алюмінієвих розплавів від магнію; термодинамічний аналіз реакцій рафінування алюмінієвих розплавів від надлишкового вмісту магнію.

Одержані наслідки та їх новизна – експериментальними дослідженнями підтверджено вірогідність перебігу реакцій взаємодії магнію з фторидом алюмінію та кріолітом для рафінування алюмінієво-магнієвих розплавів, отриманих з вторинної сировини, від надлишкової кількості магнію; встановлено, що з алюмінієво-магнієвих розплавів домішки магнію та міді на 95 % переходять в електроліт; встановлено межу кількості магнію, що надходить із розплавом на рафінування, та визначено склад електроліту для отримання відрафінованого алюмінієвого розплаву з вмістом магнію до 0,02 %.

Результати досліджень можуть бути застосовані для рафінування алюмінієво-магнієвих розплавів, отриманих із вторинної сировини, від надлишкового вмісту домішки магнію.

ЗМІСТ

Вступ……..... 7
1 Аналітична частина..... 10
1.1 Сучасний стан виробництва алюмінієвих сплавів……... 10
1.2 Характеристика алюмінієвих сплавів та способів їх виробництва..... 12
1.2.1 Ливарні алюмінієві сплави……. 12
1.2.2 Деформівні алюмінієві сплави…….. 15
1.2.3 Спечені алюмінієві сплави……. 17
1.2.4 Алюмінієві сплави-розкислювачі…….. 17
1.2.5 Способи отримання алюмінієвих сплавів…… 18
1.3 Вплив магнію на окислювальність алюмінієвих сплавів..... 24
1.4 Рафінування алюмінієвих розплавів від магнію……... 30
2 Методика дослідження..... 37
2.1 Характеристика вихідних матеріалів і обладнання…….. 37
2.1.1 Характеристика вихідних матеріалів і реагентів..... 37
2.1.2 Характеристика обладнання…….. 38
2.2 Методика рафінування алюмінієвих розплавів від надлишкового магнію……..... 39
2.3 Методика спектрального аналізу…… 41
2.4 Методика визначення кріолітового відношення електроліту……. 42
2.5 Методика термодинамічних досліджень…… 42
3 Дослідницька частина..... 48
3.1 Термодинамічний аналіз реакцій рафінування алюмінієвих розплавів від надлишкового вмісту магнію…….. 48
3.2 Дослідження впливу складу електроліту на вміст магнію у відрафінованому металі…….. 56
3.3 Дослідження впливу вмісту магнію в алюмінієвому сплаві, що рафінується, на вміст магнію у відрафінованому металі……. 61
3.4 Організація виконання науково-дослідницької роботи……. 68

3.4.1 Планування етапів науково-дослідницької роботи..... 68
3.4.2 Визначення трудомісткості виконання НДР..... 69
3.4.3 Визначення числа виконавців НДР..... 70
3.4.4 Розрахунок тривалості етапів НДР..... 70
3.4.5 Побудова стрічкового графіка проведення науково-дослідної роботи..... 71
3.5 Розрахунок кошторису витрат на проведення дослідження..... 72
3.5.1 Розрахунок витрат на основні матеріали..... 72
3.5.2 Розрахунок витрат на амортизацію обладнання..... 73
3.5.3 Розрахунок витрат на електроенергію..... 74
3.5.4 Розрахунок заробітної плати та відрахування..... 75
3.5.5 Накладні витрати..... 78
3.5.6 Зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи..... 78
4 Охорона праці та техногенна безпека..... 80
4.1 Аналіз потенційно небезпечних та шкідливих чинників виробничого середовища……..... 80
4.2 Заходи щодо усунення шкідливих і небезпечних чинників виробничого середовища……..... 83
4.3 Розрахунок захисного заземлення..... 85
Висновки..... 89
Перелік джерел посилання……..... 91
Додаток. Тези на міжнародну науково-технічну конференцію студентів і молодих учених «МОЛОДА АКАДЕМІЯ-24» (м. Дніпро, 23-24 травня 2024 року)……... 93

ВСТУП

Алюміній – один з самих затребуваних металів у світі. Завдяки своїм унікальним характеристикам алюміній знаходить все більше застосування в багатьох сферах людської діяльності.

Важливу роль у виробництві алюмінію і виробів з нього займає залучення вторинної алюмінієвої сировини до технологічного процесу.

Характерною особливістю сьогодення є усвідомлення виробниками алюмінієвої продукції і споживачами кінцевих виробів вигоди та практичності переробки вторинної алюмінієвої сировини.

Алюміній, що рециклюють, стає важливим матеріалом нового століття. Поступово стираються відмінності між первинним і вторинним металом і знімається питання про походження сировини для отримання алюмінієвих сплавів: електролізний алюміній або вторинний алюміній.

Висока хімічна активність алюмінію та його сплавів в розплавленому стані, потрапляння в розплав з шихтовими матеріалами твердих неметалевих включень, металевих домішок і вологи приводять до підвищеного забруднення алюмінієвих розплавів, що отримують з брухту і відходів.

До найбільш шкідливих металевих домішок для алюмінієвих ливарних сплавів відноситься магній. Вдосконалення технології рафінування алюмінієвих сплавів, отриманих з алюмінієвого брухту і відходів, від металевих домішок, і зокрема, від магнію стоїть дуже гостро.

Відомі способи рафінування алюмінієво-магнієвих розплавів, отриманих із вторинної сировини, натрієвим кріолітом або хлором мають істотні недоліки. Кріоліт є дефіцитним та дорогим флюсом, який отримують з сировини, що купується за кордоном. Рафінування хлором приводить до підвищеного забруднення навколишнього середовища. Вакуумна дистиляція алюмінієво-магнієвих розплавів дозволяє повернути вловлений магнієвий конденсат у

технологічний процес, але потребує спеціалізованого обладнання та економічно доцільна при великих обсягах переробки вторинної сировини.

Отже, застосуванні в промисловому виробництві алюмінієвих сплавів способи рафінування, в основному, основані на видаленні надлишкового магнію шляхом переведення його у хлоридні або фторидні сполуки магнію, що в подальшому видаляються з процесу та втрачаються.

Крім того, по вітчизняним стандартам мінімальний допустимий вміст магнію у алюмінієвих сплавах, отриманих з вторинної сировини, складає від 0,35 % до 0,5 %, а по іноземним – 0,1 %. Отже, для виходу на міжнародний ринок потрібно істотно понизити вміст магнію, використовуючи ефективні методи рафінування розплавів від магнію.

У більшості промислових алюмінієвих сплавів вміст магнію визначає їх окислюваність, і, відповідно, величину газонасиченості розплавів і величину втрат металу зі шлаком при виготовленні алюмінієвих сплавів.

Тому в Україні існує проблема створення сучасних технологій рафінування від надлишкового вмісту магнію переплавленої вторинної алюмінієвої сировини для виготовлення високоякісних алюмінієвих сплавів.

Мета роботи – дослідити можливість рафінування та вибрати технологічні умови рафінування алюмінієвих розплавів отриманих з вторинної сировини, від надлишкової кількості магнію.

Завдання роботи:

1. Проаналізувати сучасний стан виробництва алюмінієвих сплавів в Україні.

2. Проаналізувати способи рафінування алюмінієво-магнієвих сплавів, отриманих з вторинної сировини, від надлишкового магнію.

3. Проаналізувати вірогідність рафінування алюмінієвих розплавів від надлишкової кількості магнію в електролітах, до складу яких входить фторид алюмінію та кріоліт.

4. Експериментально дослідити вплив складу електроліту на вміст магнію у відрафінованому алюмінієвому розплаві, отриманому із вторинної сировини.

5. Експериментально дослідити вплив вмісту магнію в алюмінієво-магнієвому розплаві, що рафінується, на вміст магнію у відрафінованому алюмінієвому розплаві.

Об'єкт дослідження – процес рафінування алюмінієво-магнієвих розплавів, отриманих з вторинної сировини, від надлишкової кількості магнію в електролітах, до складу яких входить фторид алюмінію та кріоліт.

Предмет дослідження – вплив вмісту магнію в алюмінієво-магнієвому розплаві, що рафінується, та складу електроліту на вміст магнію у відрафінованому алюмінієвому розплаві.

Наукова новизна:

Експериментальними дослідженнями підтверджено вірогідність перебігу реакцій взаємодії магнію з фторидом алюмінію та кріолітом при рафінуванні алюмінієво-магнієвих розплавів, отриманих з вторинної сировини, від надлишкової кількості магнію.

Практичне значення:

1. Експериментальними дослідженнями встановлено, що з алюмінієво-магнієвих розплавів домішки магнію та міді на 95 % переходять в електроліт.

2. Експериментальними дослідженнями встановлено межу кількості магнію, що надходить із розплавом на рафінування, та визначено склад електроліту для отримання відрафінованого алюмінієвого розплаву з вмістом магнію до 0,02 %.

1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 Сучасний стан виробництва алюмінієвих сплавів

Серед особливостей сучасного вітчизняного промислового виробництва алюмінієвих сплавів із вторинної сировини слід зазначити застосування застарілого устаткування і застарілих технологій. Так, аналізом роботи металургійних підприємств України, які здійснюють переплав вторинної алюмінієвої сировини, установлено, що від 10 % до 30 % усіх плавок є бракованими через перебільшення меж за магнієм, залізом, цинком і міддю, передбачених відповідними стандартами. При цьому 70 % усього браку пов'язано з перевищенням меж за магнієм, решта – за залізом, цинком і міддю. Такий високий відсоток пов'язаний з неможливістю повного відокремлення алюмінієвого брухту від магнієвого, внаслідок чого в переплавні печі потрапляють сплави різних систем.

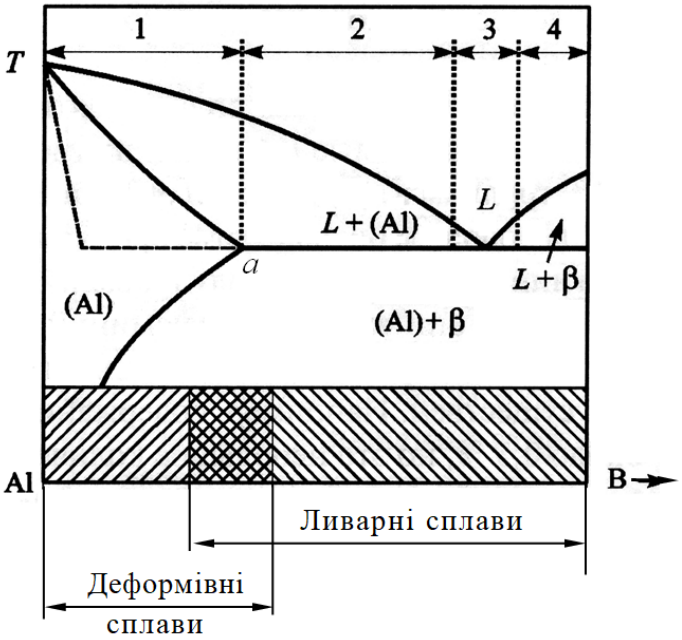
Алюмінієвими називають сплави, основними компонентами яких є алюміній. Щоб поліпшити властивості алюмінію, до нього додають мідь, магній, марганець, кремній, цинк, берилій, титан тощо.

Алюмінієві сплави відрізняються малою густиною (до 3,0 г/см^3), високими технологічними властивостями, корозійною стійкістю, теплопровідністю, електричною провідністю, жароміцністю, міцністю і пластичністю при низьких температурах, світовідбивною здатністю. На вироби з алюмінієвих сплавів легко наносяться захисні й декоративні покриття. Сплави легко обробляються різанням і зварюються контактним зварюванням, а деякі і зварюванням плавленням.

За способом виготовлення заготовок і виробів алюмінієві сплави поділяють на ливарні, деформівні та спечені. [1]. Ливарні сплави призначені для одержання фасонних виливок. Сплави, що знаходяться поблизу евтектичної точки, мають найкращі ливарні властивості (рис. 1.1).

З деформівних сплавів методом напівбезперервного лиття одержують круглі й плоскі злитки, що піддають гарячій і холодній обробці тиском (прокатці, пресуванню, штампуванню, куванню та ін.). Зона складів деформівних сплавів простягається від чистого алюмінію до сплавів поблизу точки граничної розчинності *a* (рис. 1.1). Основною структурною складовою цієї групи сплавів є α-розчин на основі алюмінію, а об'ємна частка крихких інтерметалідів порівняно невелика (5...10 %), що забезпечує високу деформівність цих сплавів.

Основні домішки, які присутні у всіх алюмінієвих сплавах, – це залізо і силіцій, що утворюють фази кристалізаційного походження голкоподібної або скелетної форми і, як правило, погіршують механічні і корозійні властивості.



B – другий компонент

Рисунок 1.1 – Схема подвійної діаграми Al–B евтектичного типу [2]

До складу алюмінієвих сплавів входять також так звані спечені алюмінієві сплави – замість злитка для подальшої деформації використовують брикет, спечений з порошків.

З вторинної алюмінієвої сировини виплавляють сплави трьох типів: ливарні, деформівні і розкислювачі.

1.2 Характеристика алюмінієвих сплавів та способів їх виробництва

1.2.1 Ливарні алюмінієві сплави

Хімічний склад і галузі застосування ливарних алюмінієвих сплавів досить різноманітні. Залежно від вмісту основних компонентів ці сплави відповідно до ДСТУ 2838 (ГОСТ 1583) поділяються на п’ять груп, до яких входять такі системи:

а) Al–Si–Mg (АК12 (АЛ2), АК9, АК9ч (АЛ4), АК7, АК7ч (АЛ9) та ін.);

б) Al–Si–Cu (АК5М (АЛ5), АК5М2, АК5М7, АК9М2, АК12ММгН (АЛ30), АК12М2, АК12М2МгН (АЛ25) та ін.);

в) Al– Cu (АМ5 (АЛ19), АМ4,5Кд (ВАЛ10));

г) Al–Mg (АМг5К (АЛ13), АМг6л (АЛ23), АМг10 (АЛ27) та ін.);

д) Al–інші компоненти (АК7Ц9 (АЛ11), АК9Ц6 (АК9Ц6р), АЦ4Мг (АЛ24)).

Основні легуючі елементи (магній, мідь, цинк, силіцій) утворюють з алюмінієм діаграми стану евтектичного типу з обмеженою розчинністю (рис. 1.1). Всі ливарні сплави можна класифікувати за структурою в литому стані на 4 групи:

1. сплави типу твердих розчинів, наприклад сплави типу АМ5 і АМг6л на базі систем Al–Cu і Al–Mg, для яких характерна наявність нерівноважної виродженої евтектики, що розчиняється при нагріванні під гартування;
2. доевтектичні сплави, у яких евтектика має, як правило, двофазну будову, наприклад силуміни типу АК7;
3. евтектичні сплави, у яких евтектика є основною структурною складовою, як у силумінах типу АК12;

4. сплави з первинними кристалами надлишкових фаз, наприклад заевтектичні силуміни.

Основну групу ливарних сплавів складають силуміни (сплави з силіцієм у кількості 4...22 %), з яких виготовляють понад 90 % всіх виливок.

Діапазон вмісту силіцію в силумінах можна умовно розділити на три частини: 4...9 %, 10...13 % і 14...22 %, які відповідно до подвійної діаграми Al–Si відповідають доевтектичним, евтектичним і заеэвтектичним силумінам. Відповідно до прийнятої класифікації силуміни відносяться до сплавів 2...4 груп (рис.1.1).

Найважливішими характеристиками силумінів, які визначають їхню технологічність і галузі застосування, є механічні, корозійні і ливарні властивості. Всі вони визначаються хімічним складом і структурою силумінів.

Силуміни за своєю природою є гетерофазними сплавами, вміст силіцію в алюмінієвій матриці не перевищує 1…1,5 %, а більша його частина входить до складу фаз кристалізаційного походження, насамперед силіцієвого твердого розчину (Si). Основними легуючими елементами в силумінах (після силіцію) є Cu і Mg, рідше Zn і Ni. Усі ці елементи сприяють підвищенню міцності й твердості, але знижують тією чи іншою мірою показники пластичності силумінів. Крім алюмінієвої матриці й (Si) у силумінах часто наявні надлишкові фази, що містять Fe, Cu, Mg, Mn, рідше – інші елементи, зокрема Ni і Be. Вплив деяких легуючих елементів на властивості алюмінієво-силіцієвих сплавів наведено у таблиці 1.1.

Залежно від призначення алюмінієво-силіцієві сплави поділяються на такі категорії:

а) конструкційні сплави (наприклад, АЛ4, АЛ9 і ін.);

б) жароміцні сплави (наприклад, АЛ30, АЛ25 і ін.);

в) сплави спеціального призначення (наприклад, антифрикційні сплави). В цю ж групу входять алюмінієво-силіцієві сплави, які використовуються в якості припоїв при паянні алюмінію і його сплавів (наприклад, алюмінієвий

припой, що містить 12 % Si).

Евтектичні алюмінієво-силіцієві сплави є складнолегованими. При цьому вміст легуючих компонентів буває різним. Ці сплави в основному використовують як матеріал для поршнів двигунів внутрішнього згоряння. Типовими представниками подібних сплавів є АК12М2МгН (АЛ25) і АК12ММгН (АЛ30).

Таблиця 1.1 – Вплив легуючих елементів на властивості алюмінієво-силіцієвих сплавів [1,3]

Легуючий елемент	Фаза у рівновазі з алюмінієм	Характеристика впливу на властивості сплаву
Купрум	$CuAl_2$	Підвищує механічні характеристики сплаву, але погіршує його корозійну стійкість
Магній	Mg_5Al_8	Сприяє різкому підвищенню механічних властивостей сплавів, збільшує пористість у виливках, підвищує корозійну стійкість алюмінію
Цинк	–	Підвищує механічні властивості сплавів, пгіршує їхні ливарні властивості
Манган	$MnAl_6$	Значно зменшує шкідливий вплив заліза на механічні властивості сплавів, підвищує їхню жароміцність і зменшує пористість у виливках
Хром	$CrAl_7$	Сприяє деякому зміцненню сплавів, підвищує корозійну стійкість
Ванадій	VAl_7	Те саме
Цирконій	$ZrAl_3$	Те саме
Берилій	$Al_4Fe_2Be_5$ ($Al_7Fe_3Be_7$)	Нейтралізує шкідливий вплив заліза на пластичність і в’язкість руйнування
Титан	$TiAl_3$	Подрібнює структуру сплавів і тим самим підвищує їхні механічні характеристики
Нікол	$NiAl_3$	Зменшує пластичність і корозійну стійкість
Ферум	$FeAl_3$	Різко знижує пластичність сплавів, але підвищує їхню жароміцність
Бор	AlB_2	Рафінує, дещо подрібнює структуру сплаву і тим самим сприяє підвищенню пластичності

Разом з досить високими міцнісними характеристиками алюмінієво-силіцієві сплави евтектичного типу мають малу густину, що дає можливість полегшити поршні й знизити інерційні сили. Крім зазначених властивостей евтектичні сплави мають порівняно високі технологічні характеристики.

Заевтектичні алюмінієво-силіцієві сплави, як і евтектичні, є складнолегованими і застосовуються також в основному для виготовлення поршнів. Заевтектичні сплави відрізняються від евтектичних в основному підвищеним вмістом Si. Для підвищення жароміцності до складу заевтектичних легованих алюмінієво-силіцієвих сплавів вводять до 0,2 % Ti, 0,8 % Co або 0,4...0,6 % Cr, а іноді підвищують вміст міді в сплаві до 3,5...4,5 % і вміст нікелю до 2,5...3,5 %.

Ливарні алюмінієві сплави, виготовлені з вторинної сировини, – це, як правило, силуміни, тобто сплави алюмінію з Si і добавками Cu, Mg, Mn й ін.

За хімічним складом ливарні сплави, що виготовляють з вторинної алюмінієвої сировини, майже ідентичні зі сплавами з первинного алюмінію і відповідають вимогам ДСТУ 2839–94 (ГОСТ 1583–93). Основна відмінність – підвищений вміст заліза й інших металевих домішок, що часто невраховують.

Відходи виробництва, особливо стружка, містять велику кількість оксидів, вологи, мастила та інших неметалевих домішок. Тому ливарні сплави, виготовлені з вторинної сировини (АК9, АК5М2, АК5М7, АК5М4, АК8М3, АК9М2 і ін.), порівнянно зі сплавами на основі первинного алюмінію (АК9пч, АК7пч, АК5Мч) дещо більше забруднені оксидами, розчиненими газами.

В міру удосконалювання методів переробки алюмінієвих відходів і брухту ступінь забруднення одержаних сплавів металевими і неметалевими домішками знижується, і по якості вони все більше наближаються до сплавів з первинної сировини.

1.2.2 Деформівні алюмінієві сплави

У литому стані основна структурна складова деформівних сплавів – дендрити α–розчину на основі алюмінію. Під мікроскопом звичайно видно межі

світлих дендритних комірок, що є перетинами гілок дендритів. По цих межах розташовуються фази евтектичного походження. Евтектики в деформівних сплавах з'являються, як правило, через нерівноважну кристалізацію. Структури загартованих і зістарених деформівних напівфабрикатів більш одноманітні в порівнянні зі структурами злитків.

Для позначення промислових деформівних сплавів широко використовують історично сформоване літерно-цифрове і літерне маркування, у якому цифри найчастіше є умовним номером сплаву і не визначають вміст легуючого елемента. Пізніше, відповідно до ДСТУ 4784, було введено, паралельне з традиційним, цілком цифрове маркування деформівних алюмінієвих сплавів.

Залежно від здатності зміцнюватися при гартуванні і наступному старінні, деформівні алюмінієві сплави поділяють на термічно незміцнювані і термічно зміцнювані.

Вторинні деформівні алюмінієві сплави. До деформівних сплавів, що виготовляються з вторинної сировини, відноситься порівняно невелика група сплавів, склад яких наведений в табл. 1.2 [4].

Таблиця 1.2 – Хімічний склад деформівних сплавів (ГОСТ 1131)

Марка сплаву	Масова частка, %								
	основних компонентів				домішок, не більше				
	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ni	Zn	сума
АВД1	Основа	2,5–5,0	0,1–1,0	0,1–1,0	0,8	0,8	0,1	0,5	0,2
АВД1–1	Основа	2,5–3,5	0,2–0,7	0,1–0,7	0,8	0,8	0,1	0,3	0,2

Вторинні деформівні сплави, так само, як і первинні – це сплави на основі системи Al–Cu–Mg з добавками Mn. Від аналогічних первинних сплавів вони відрізняються тим, що в домішках припускається більш високий вміст Si, Zn, Fe. Вони належать до групи дуралюмінів. Чушки цих сплавів використовують на заводах алюмінієвого прокату для підшихтування при виготовленні деформівних сплавів.

З метою додаткового зміцнення сплавів їх піддають термічній обробці (гартування–старіння). Основною фазою, що зміцнює, при старінні є фаза $CuAl_2$. Мідь і магній мають змінну розчинність, що забезпечує ефективність проведеної для цих сплавів термічної обробки. Під час нагрівання цих сплавів під гартування фази $CuAl_2$, Al_2CuMg і Mg_2Si, що виділилися при кристалізації, переходять до складу твердого розчину, а при відпуску виділяються з розчину в диспергованому стані.

1.2.3 Спечені алюмінієві сплави

Порошкові сплави застосовують для виготовлення деталей і вузлів малонавантажених конструкцій, що працюють в інтервалі 250...500 °С, високонавантажених конструкцій, що працюють при кімнатній температурі, у

приладобудуванні. Заготовки з порошкових алюмінієвих сплавів мають форму брикетів, з яких обробкою тиском одержують напівфабрикати. Розмір часточок порошкових сплавів 5...500 мкм, гранульованих – 1...2 мм.

Існують дві групи спечених алюмінієвих сплавів промислового значення: САП (спечена алюмінієва пудра) і САС (спечений алюмінієвий сплав). Ці алюмінієві сплави характеризуються низьким коефіцієнтом лінійного розширення і підвищеним модулем пружності. За цими характеристиками порошкові сплави помітно перевершують відповідні ливарні алюмінієві сплави.

1.2.4 Алюмінієві сплави-розкислювачі

Алюмінієві сплави-розкислювачі використовують для розкислення вуглецевих сталей, при виробництві феросплавів, металевого хрому, ванадієвих, титанових і кобальтових сплавів, одержуваних методами алюмотермії.

Сплави-розкислювачі звичайно виготовлюють з низькосортної вторинної алюмінієвої сировини або з первинного алюмінію, забрудненого розчиненим залізом. Хімічний склад цих сплавів відповідно до ДСТУ 3753 (ГОСТ 295) наведений у табл. 1.3 [1].

Таблиця 1.3 – Хімічний склад алюмінію для розкислення, виробництва феросплавів і алюмінотермії за ДСТУ 3753 (ГОСТ 295)

Марка сплаву	Масова частка, %							
	Al+Mg		домішки, не більше					
	усього, не менше	у тому числі Mg, не більше	Cu	Zn	Si	Pb	Sn	сума
АВ97	97,0	0,1	0,1	0,1	1,0	0,1	0,1	3,0
АВ91	91,0	3,0	3,0	0,8	3,0	0,3	0,2	9,0
АВ87	87,0	3,0	3,8	3,3	5,0	0,3	0,2	13,0

Як випливає з даних табл.1.3, існування на них стандарту і, отже, споживача відкриває можливість переробки сировини з підвищеним вмістом Mg, Zn, Pb, Sn. Однак чим менше підприємство випускає сплавів-розкислювачів, тим вище рентабельність і культура виробництва.

Нині розробляють методи виробництва фероалюмінію з низькосортних алюмінієвих відходів – зйомів, вигребів, що утворюються під час безфлюсової плавки. Застосування такого фероалюмінію дозволить скоротити витрату алюмінію марок АВ для розкислення сталей.

1.2.5 Способи отримання алюмінієвих сплавів

1.2.5.1 Електротермічний спосіб

Електротермічний спосіб одержання конструкційних ливарних алюмінієвих сплавів містить у собі три основні стадії: 1) підготовка сировини і готування шихти; 2) пряме безшлакове відновлення природних алюмосилікатів

у руднотермічній електропечі для одержання первинного алюмінієво-кремнієвого сплаву; 3) переробка первинного сплаву на марочні ливарні алюмінієві сплави [4,5].

Електротермічний спосіб дозволяє одержати алюмінієво-силіцієві сплавів прямим відновленням природних алюмосилікатів вуглецем у потужних руднотермічних електропечах. Одержаний первинний алюмінієво-силіцєвий сплав (силікоалюміній), що містить близько 35...40 % силіцію, розбавляють потім електролітичним або вторинним алюмінієм до складу, що відповідає різним маркам конструкційних алюмінієвих сплавів (ливарних і сплавів, що деформуються), рафінують від домішок і розливають у чушки.

Сировиною для виплавки сплавів (силікоалюмінію) є руди, що містять одночасно глинозем Al_2O_3 і кремнезем SiO_2: каоліни ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), кіаніти ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), дистенсиліманіти ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), низькозалізні боксити, різні алюмосилікати.

Реакція відновлення оксиду алюмінію вуглецем може бути виражена рівнянням:

$$Al_2O_3 + 3C = 2\ Al + 3CO - 1340\ кДж. \qquad (1.1)$$

Шихта складається з природних алюмосилікатів, вуглецевого відновника і в’яжучого для одержання брикетів. Вимоги до сировини різні в залежності від призначення одержуваного сплаву. Найважливіша домішка, на яку слід звертати увагу – залізо. Вміст заліза повинен бути мінімальним, якщо сплав надалі йде на приготування конструкційного сплаву. Значна кількість заліза припустима, якщо сплав призначений для розкислення. Як відновник при електротермічному виробництві алюмінієво-силіцієвих сплавів застосовуються різні види вуглецевих матеріалів з великою реакційною здатністю і досить високим електричним опором: деревне вугілля, торф’яний або нафтовий кокс, а також малозольні вугілля.

Для успішного проведення процесу відновлення необхідно тісне змішування основних компонентів шихти, що досягається подрібненням вихідних

матеріалів до крупності приблизно 0,1 мм і брикетуванням шихти. Для одержання досить міцних брикетів застосовують в'яжуче (сульфітно-спиртову барду, лігносульфонат та ін.). Кількість в'яжучого залежить від пластичності вихідних сировинних матеріалів: при використанні каолінів – приблизно 4 % від маси вихідної сировини, при переробці кіанітів – приблизно 6 % [6,7].

Дозування компонентів шихти ведуть у залежності від заданого складу одержуваного сплаву, причому вважається, що процес безшлаковий. Якщо у вихідній сировині є дефіцит оксиду алюмінію, то в шихту вводять розрахункову кількість глинозему або іншої глиноземвмісної сировини.

Електротермічний спосіб виробництва сплавів дозволяє повністю використовувати силіцій первинного алюмінієво-силіцієвого сплаву й одночасно скоротити витрату електролітичного алюмінію. Крім того, при виготовленні сплаву не потрібно спеціального додавання заліза, тому що воно міститься в необхідних кількостях у первинному сплаві.

1.2.5.2 Спосіб сплавлення

Алюмінієві ливарні сплави та сплави, що деформуються, виготовляють методом сплавлення на ливарних ділянках металургійних і машинобудівних заводів та у плавильних цехах металургійних заводів, що переплавляють вторинну алюмінієву сировину.

Технологічний процес виробництва алюмінієво-кремнієвих сплавів сплавленням рідкого електролітичного алюмінію та кристалічного кремнію включає такі основні стадії: а) підготовка шихтових матеріалів; б) вибір и підготовка плавильних агрегатів; в) плавка (приготування сплаву); г) рафінування; д) модифікування; є) розливання сплаву в чушки.

До шихтових матеріалів відносяться всі матеріали, необхідні для одержання сплавів певного хімічного складу: а) алюміній-сирець рідкий або твердий марок А7, А6, А5, А0; б) кристалічний кремній марок Кр1, Кр2 і Кр3;

в) алюміній-сирець з підвищеним вмістом кремнію, одержаний при переплавлянні зйомів виробництва силуміну; г) легуючі матеріали, необхідні для готування сплавів різних марок; д) лігатури або проміжні сплави; є) відходи виробництва (браковані деталі, випори, ливники, стружка, обрізь та ін.).

При використанні вторинної алюмінієвої сировини різноманітність її хімічного складу створює труднощі при наборі компонентів шихти на плавку. Тому для розрахунку шихти беруть типові комбінації, використання яких забезпечує сприятливі умови для раціональної витрати алюмінієвої сировини. Для одержання сплаву заданого хімічного складу шихту розраховують так, щоб використовувати мінімум первинних металів (Cu, Al, Si й ін.) і дотримуватись економічних вимог.

Вторинна алюмінієва сировина включає 76 видів найменувань. Для того щоб комплексно використовувати сировину і знизити втрати при її переробці застосовують складні, багатостадійні технологічні схеми [8,9]. Компонування конкретної технологічної схеми переробки вторинної алюмінієвої сировини визначається видами використовуваної сировини і застосовуваних плавильних агрегатів.

В основу створення технологічних схем переробки брухту і відходів покладений принцип максимального поліпшення якості при первинній обробці для досягнення найбільшої ефективності при металургійних операціях [4,10]. У загальному випадку технологічна схема переробки вторинної алюмінієвої сировини включає процеси приймання, первинної обробки, металургійної переробки і відвантаження готової продукції.

Основними плавильними агрегатами, які застосовують для виготовлення чушкових алюмінієво-кремнієвих сплавів в умовах алюмінієвих заводів, є поворотна відбивна електропіч опору САН, індукційна тигельна піч ІАТ, тигельна піч опору САТ. Поворотна відбивна електропіч опору САН використовується як міксер-накопичувач при розливанні алюмінію на чушки або для сплавлення кристалічного кремнію з електролітичним алюмінієм та легуючими

матеріалами. Індукційну тигельну піч використовують як плавильний агрегат, із якого готовий сплав переливають у встановлені на ливарних ділянках роздавальні електричні печі типу САТ, необхідні для витримки сплаву у вузьких інтервалах технологічних температур, рафінування і модифікування.

Під час плавки алюміній з киснем активно реагує , тому його поверхня завжди покрита оксидною плівкою:

$$2Al + 3/2O_2 = Al_2O_3 + 1680 \text{ кДж/моль}. \quad (1.2)$$

Інтенсивність окислювання залежить від вологості навколишнього середовища, температури нагрівання та складу сплаву.

Під час плавлення взаємодія алюмінієвого розплаву з пічними газами приводить до окислювання й ошлакування практично всіх складових сплаву. Однак у присутності магнію втрати металу різко зростають завдяки вибірковому окислюванню магнію, і прискоренню окислювання алюмінію з утворенням шпінелі $MgO \cdot Al_2O_3$:

$$2Al + 3/2\,O_2 = Al_2O_3, \quad (1.3)$$

$$6Al + 3SO_2 = 2Al_2O_3 + Al_2S_3, \quad (1.4)$$

$$6Al + 3CO_2 = Al_2O_3 + Al_4C_3, \quad (1.5)$$

$$2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2, \quad (1.6)$$

$$Mg + H_2O = MgO + H_2. \quad (1.7)$$

Металотермічні реакції у рідкій ванні характерні для алюмінію і магнію, крім збільшення втрат металу викликають перегрів ванни через їх високу екзотермічність:

$$2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe, \quad (1.8)$$

$$4Al + 3SiO_2 = 2Al_2O_3 + 3Si, \quad (1.9)$$

$$3Mg + Fe_2O_3 = 3MgO + 2Fe, \quad (1.10)$$

$$2Mg + SiO_2 = 2MgO + Si. \quad (1.11)$$

Хімічні втрати алюмінію різко зростають при додаванні до флюсів кріоліту:

$$5Al + Na_3AlF_6 = 6AlF + 3Na. \quad (1.12)$$

Механічні втрати металу обумовлені проникненням рідкого металу в шлак через поверхневі і в'язкісні явища та просоченням футеровки ванни в силу капілярних ефектів.

Після розплавлення завантажених у піч матеріалів, видалення шлаку, перемішування відбирають пробу розплаву на попередній експрес-аналіз, який рідко повністю відповідає марці сплаву, що виготовляється. Причина цієї невідповідності – неточність відомостей, зазначених у сертифікатах постачальників сировини, помилки при зважуванні, втрати на угар і ін.

Розрахунок ведуть так, щоб у печі залишався простір для довантаження матеріалів, якими коректують хімічний склад розплаву. За даними попереднього хімічного аналізу коректують склад розплаву – вводять компоненти, кількості яких не вистачає, або розбавляють надлишкові. Вміст компонентів-домішок зменшують додаванням у шихту первинного алюмінію або відходів чистого алюмінію. При необхідності легуючі компоненти (Si, Cu та ін.) доцільно вводити не чистими металами, а у вигляді брухту або відходів цих металів. На виробництві не завжди можна реалізувати такий підхід. Тому після розплавлення легуючих матеріалів або матеріалів для розшихтування відбирають пробу для остаточного хімічного аналізу, потім розливають метал на чушки.

Боротьбу з втратами металу зі шлаками слід проводити в трьох напрямках: зменшувати засміченість шихти і, таким чином, знижувати кількість одержаного шлаку; підвищувати рідкоплинність шлаків застосуванням достатньої кількості флюсів і створенням температурних умов,

які сприяють виділенню крапель металу із шлаку; організувати переробку власних шлаків, що дозволяє регенерувати метал у кількості до 2,1% готової продукції, а також хлоридні солі – до 90%.

1.3 Вплив магнію на окислювальність алюмінієвих сплавів

Вміст магнію в більшості промислових алюмінієвих сплавів визначає їх окислюваність, і, відповідно, величину газонасиченості розплавів і величину втрат металу зі шлаком при виплавці сплавів. Із збільшенням вмісту магнію зростає швидкість окислення і зменшується енергія активації. У складі оксидної плівки переважає оксид магнію [11]. При вмісті в сплавах домішки магнію до 0,01...0,02 % у складі плівок виявляють шпинель $MgAl_2O_4$ та γ-$A1_2O_3$, а при нагріванні до температури 700 °С і аморфну складову. При вмісті в алюмінієвому сплаві 0,01...0,1 % магнію оксидна плівка складається з суміші $MgAl_2O_4$ і MgO. На сплавах Д16, АК8, АК6, В95 и АК8, що містить більше, ніж 1 % магнію у складі плівки переважає оксид магнію [11,12].

Міцність оксидної плівки на алюмінієвих сплавах характеризує її структуру, щільність і стан під час плавки. Оксидна плівка є джерелом забруднення сплавів неметалічними включеннями, впливає на угар елементів, погіршує рідкоплинність сплавів та заповнюваність ливарної форми тощо.

Значно зменшують питому міцність плівки елементи з великою інтенсивністю адсорбції (натрій, літій, магній).

Оксидна плівка, що утворюється на поверхні алюмінієвих сплавів, у багатьох випадках є лімітуючою ланкою процесу газонасичення [12,13]. При безперервному видаленні оксидної плівки з поверхні розплаву швидкість газонасичення збільшується в два рази [14].

На кінетику окислення алюмінієвого сплаву, склад оксидної плівки істотно впливають легуючі елементи і домішки. Цей вплив визначається концентрацією елементів і їх физико-хімічними властивостями [11].

Окислюваність алюмінію і його сплавів збільшують елементи з критерієм Піллінга-Бедворса менше одиниці:

$$K_{П-Б} = n \cdot \frac{V_1}{V_2}, \quad (1.13)$$

де n – число моль оксиду, що утворюються з одного моль металу;

V_1 – молярний об'єм оксиду металу;

V_2 – молярний об'єм вихідного металу.

Особливо це помітно виявляється, якщо елемент є поверхнево-активним, володіє високим тиском пари і великою спорідненістю до кисню. На склад оксидної плівки сильно впливають метали з вільною енергією утворення оксидів, більшою відповідної енергії оксиду алюмінію, віднесеної до моля кисню (табл. 1.4).

Таблиця 1.4 – Термодинамічні характеристики оксидів деяких металів

Оксид	Ентальпія, кДж/моль	Ентропія, Дж/(моль·К)	Вільна енергія утворення оксиду (кДж/моль) за температури, К	
			300	1000
Li_2O	-596,6	37,98	-560,2	-467,7
Na_2O	-421,6	71,2	-381,4	-283,9
K_2O	-361,7	–	-320,7	-229,4
MgO	-601,6	27,4	-571,1	-498,6
CaO	-634,3	39,8	-603,7	-534,2
SrO	-604,6	54,4	-574,4	-504,1
BaO	-582	70,3	-552,7	-483,2

До таких металів відносяться літій, магній і лужноземельні елементи. Разом з натрієм і калієм вони мають критерій Піллінга-Бедворса менше одиниці та є поверхнево-активними. Найбільш високу інтенсивність адсорбції мають лужні метали. У ряду елементів поверхнева активність поєднується з високим тиском пари (табл. 1.5).

При вмісті в алюмінієвому сплаві 0,01 % натрію концентрація його в поверхневому шарі (3...4 атоми) складає 10 % [7]. При малому вмісті магнію в

алюмінії (1...5 %) поверхнева концентрація в 3 рази перевищує об'ємну [8].

Таблиця 1.5 – Властивості деяких поверхнево-активних металів [1,6]

Метал	Атомний радіус, Å	Іонний радіус, Å	Інтенсивність адсорбції, х10–8	Парціальний тиск пари, кПа	Критерій Піллінга-Бедводса
Натрій	2,24	1,43	6,0	20,0	0,59
Літій	2,15	1,26	0,06	0,11	0,57
Магній	1,60	0,78	0,03	1,33	0,79
Кальцій	1,97	1,06	0,02	0,03	0,63

Елементи з високим тиском пари і невеликою вільною енергією утворення оксиду (натрій, калій) при окисленні розплаву не залишаються в оксидній плівці, а утворюють оксиди за її межами, але проте вони збільшують швидкість окислення алюмінію [16]. Це пояснюється високою інтенсивністю випаровування цих металів, в результаті якого порушується суцільність оксидної плівки алюмінію. Через канали, що утворюються, кисень повітря вільно поступає до поверхні розплаву. Окислення при цьому відбувається згідно із законом, близькому до лінійного, і триває принаймні, до моменту припинення вигорання домішки) [17]. Аналогічний механізм збільшення окислюваності сплавів алюмінію з цинком при 800...850 °С, хоча при нижчих температурах цинк зменшує окислення алюмінію [18].

Лужноземельні метали збільшують окислюваність алюмінію (рис. 1.3), яка швидко зростає зі збільшенням концентрації магнію, кальцію, стронцію і барію. Це обумовлено вищою, ніж у алюмінію, ентальпією утворення оксидів лужноземельних металів і критерієм Піллінга-Бедворса, що менше одиниці. При концентрації цих елементів в алюмінії до 10 % і температурі до 1000...1200 °С зберігаються параболічний закон окислення і експоненціальна залежність швидкості окислення від температури [13]. Вплив легуючих елементів на окислюваність алюмінієвих сплавів, що окислювали протягом однієї години при 800 °С, зменшується від магнію до барію (рис. 1.2).

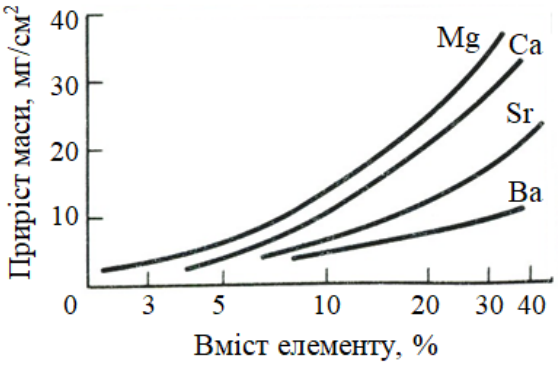


Рисунок 1.2 – Окислюваність алюмінієвих сплавів, що містять магній, кальцій, стронцій, барій при 800°С

Кінетика окислення алюмінієвих сплавів, легованих лужноземельними металами, описується рівнянням [13,14]:

$$\Delta m = k \cdot \exp(-Q/RT) \cdot \tau^n, \quad (1.14)$$

де Δm – питомий приріст маси металу, мг/см^2;

k – константа швидкості окислення;

Q – енергія активації дифузії кисню, кДж/моль;

R – універсальна газова постійна, 8,314 Дж/(моль·К);

Т – температура, К;

τ – тривалість окислення, с;

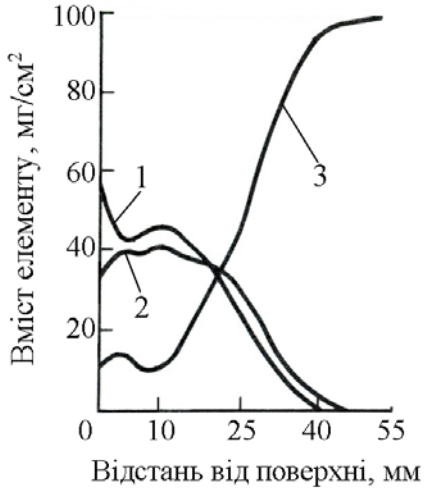
n – коефіцієнт, залежний від складу сплаву.

Оскільки для алюмінієвих сплавів з 10 % магнію енергія активації дифузії кисню Q=71 кДж/моль і n=0,5, розрахована за рівнянням (1.14) швидкість окислення алюмінієвих сплавів з 10 % Mg при 1000 °С протягом 5...10 хв. складає 0,33 г/(м^2·с) [14].

Окислення алюмінієвих сплавів в початковий період здійснюється за лінійним законом із-за утворення шару оксидів MgO, CaO, SrO або BaO. При окисленні алюмінієво-магнієвих сплавів спочатку на поверхні розплаву виникають частинки оксиду MgO, що не припиняють доступ кисню до

розплаву, потім утворюється шпінель $MgAl_2O_4$, яка виділяється з тонкої плівки аморфної субстанції, що є гомогенною сумішшю металу з якнайтоншими часточками оксидів метастабільного складу [15].

Оксидна плівка, що утворюється при температурі 450°С на поверхні алюмінієвого сплаву, легованого 2,2 % магнію, має багатошарову будову. У шарі оксиду завтовшки ~40 нм, прилеглому до поверхні алюмінієвого сплаву, вміст алюмінію монотонно зменшується у напрямі поверхні окислення до 10 % (рис. 1.3), а кількість магнію і кисню зростає до 40...50 % [11]. Вміст кисню у всіх шарах оксидної плівки нижче потрібного за стехіометрією для сполук MgO (50 % кисню) і Al_2O_3 (60 % кисню).



1 – магній; 2 – кисень; 3 – алюміній

Рисунок 1.3 – Розподіл алюмінію, магнію і кисню в оксидній плівці на поверхні алюмінієвого сплаву, легованого 2,2 % магнію

У поверхневому шарі завтовшки 10 нм склад плівки однорідний і вже, ймовірно, має кристалічну будову. Наростання плівки здійснюється масопереносом атомів металу до поверхні окислення. Рухливість атомів магнію значно вища, ніж атомів алюмінію. Коефіцієнт дифузії магнію в оксиді магнію [9] дорівнює:

$$D_1 = 0{,}25 \exp(-330000/RT), \quad (1.15)$$

де D_1 – коефіцієнт дифузії магнію в його оксиді.

Тоді як коефіцієнт дифузії кисню в цьому ж середовищі на декілька порядків нижче:

$$D_2 = 0{,}25 \cdot 10^{-5} \exp(-260000/RT), \quad (1.16)$$

де D_2 – коефіцієнт дифузії кисню.

При окисленні сплавів системи Al–Mg склад і будова оксидної плівки безперервно змінюються [11]. Виділяються три стадії окислення. На першій стадії утворюється аморфний оксидний шар завтовшки 10...100 нм. На другій стадії залежно від температури і вмісту магнію в сплаві відбувається виділення кристалічної фази γ-$A1_2O_3$, $MgA1_2O_4$ або MgO. Так, в сплаві із змістом магнію менше 1 % і температурі 400...500 °С у аморфному шарі утворюється γ-$A1_2O_3$, при більшому вмісті магнію і вищій температурі виникають $MgAl_2O_4$ і MgO. Поява в аморфному шарі кристалів порушує суцільність плівки і, отже, приводить до збільшення швидкості окислення. На третій стадії наростання товщини плівки знову сповільнюється, оскільки не утворюється нових ділянок несуцільності і окислення відбувається головним чином, доставкою магнію на поверхню плівки, сильно збагаченою магнієм і що має пористу, комірчасту будову [7,9].

Дані щодо впливу інших лужноземельних металів на склад оксидних плівок на алюмінієвих сплавах нечисленні. Так, на сплавах з високим вмістом барії утворюється плівка, що складається з BaO [10]. На сплавах з меншим вмістом барії плівка складається з шпинели $BaAl_2O_4$. В оксидній плівці, знятої з поверхні розплаву з кальцієм і стронцієм, виявляються CAO і SrO і шпинели складного складу, наприклад $3CaO \cdot Al_2O_3$.

Поведінка кальцію, барії і стронцію при окисленні алюмінієвого розплаву аналогічна магнію, про що свідчать дані з дифузійної рухливості елементів у власних оксидах. Так, коефіцієнт дифузії кальцію D_3 в оксиді кальцію

виражається залежністю:

$$D_3 = 0{,}4\exp(-238000/RT) \qquad (1.17)$$

близькою до залежності (1.15) для коефіцієнта дифузії магнію в оксиді магнію.

Окислюваність сплавів зменшується в послідовності Al–Mg, Al–Ca, Al–Sr, Al–Ba із-за збільшення атомного і іонного радіусів елементів від магнію до барію (табл.1.5).

Присутність у складі оксидних плівок на алюмінієвих сплавах металів IIB, IIIB, IVB и VB групп Періодичної системи Д. І. Менделєєва із-за їх низької спорідненості до кисню маловірогідно.

1.4 Рафінування алюмінієвих розплавів від магнію

Для отримання з алюмінієвих сплавів виробів з потрібними якостями, необхідні сплави певної чистоти, що не містять домішок. Домішки, що містять алюмінієві сплави, поділяють на три групи: метали, тверді неметалеві включення та гази.

Метали, що знаходяться в алюмінієвому сплаві, утворюють складну систему структурних складових, властивості, кількість і форма яких визначають властивості сплаву. Метали, що погіршують в даній композиції властивості сплаву, є шкідливими домішками і допускаються їх вміст не більше певної кількості. У більшості алюмінієвих сплавів шкідливою домішкою є залізо, в багатьох ливарних сплавах – також магній і цинк, а в сплавах, що деформуються, – силіцій. У деяких сплавах шкідливими домішками є свинець, олово та ін. [1,12].

Наявність у складі шихтових матеріалів відходів і повернень власного виробництва, а також вторинної алюмінієвої сировини, що містить дрібні часточки з інших металів, які важко відокремити, ще більше змінює хімічний склад розплаву, збільшуючи вміст металевих домішок. Тому поліпшення якості

виробів з алюмінієвих сплавів неможливо без зниження вмісту металевих і неметалевих домішок в сплавах.

Алюмінієві сплави, одержані шляхом переплавлення вторинної сировини, містять металеві домішки (магній, цинк, залізо й ін.) у більших кількостях, ніж передбачено стандартами.

Для рафінування алюмінієвих розплавів від надлишкового вмісту магнію розроблено такі методи: продування розплаву хлором (хлорування); вакуумна дистиляція; обробка солями, в тому числі вдування солей газами; флюсове рафінування та ін.

Продування розплаву хлором або сумішшю азоту з 7...10 % хлору, яка приводить до ошлакування хлориду магнію з алюмінієвого розплаву [1,4,9]:

$$Mg + Cl_2 = MgCl_2, \quad (1.18)$$

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3, \quad (1.19)$$

$$2AlCl_3 + 3Mg = 3MgCl_2 + 2Al. \quad (1.20)$$

По ступеню убування спорідненості до хлору при температурі близько 1000 °С різні метали можуть бути розташовані в наступний ряд: Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Si, Fe, Ni, Cu. Звідси витікає, що при обробці хлором розплавленого алюмінію з нього можуть бути видалені тільки Ca, Na, Mg. При рафінуванні алюмінію від магнію спочатку з хлором взаємодіє алюміній за реакцією (1.19), а потім протікає обмінна реакція (1.20). Хлорид магнію, що утворюється, спливає на поверхню металевої ванни і розчиняється в покривному шарі флюсу. Разом з магнієм практично повністю віддаляються з алюмінію домішки натрію і кальцію (залишковий вміст до 0,001 %).

Для запобігання перегріву металу через екзотермічність утворення хлориду магнію продувку рекомендується проводити при можливо більш низькій температурі або в розплав вводити суміш азоту з 7...10 % хлору. Одночасно майже повністю можна видалити зі сплаву домішки натрію і літію.

Обробку розплавів хлором здійснюють у герметичних камерах або ковшах, що мають кришку з відводом газів у вентиляційну систему. Хлор вводять у розплав через трубки з насадками при 710...720 °С. Тривалість рафінування при тиску хлору 0,11...0,20 МПа складає 10...12 хв., витрата хлору 0,3...0,5 $м^3$/т розплаву. Застосування хлорування розплавів у промислових умовах, незважаючи на високий рівень очищення, обмежено в зв'язку з токсичністю хлору.

Рекомендується застосовувати очищені від кисню і вологи гази, тому що ці домішки сприяють утворенню оксидної плівки на поверхні пузирків, що утрудняє дифузійне проникнення в них розчиненого в металі водню, і ефект очищення різко знижується. Відомо, що навіть невелика домішка кисню, води в застосовуваному інертному газі істотно знижує ефект дегазації сплавів. Тому при виборі газу, що рафінує, звертають увагу на ступінь його забруднення зазначеними домішками.

Рафінування первинного (електролітичного) алюмінію від магнію хлором ведуть при температурі 750...770 °С безпосередньо у ковшах. Для цього через розплавлений алюміній по кварцових або графітових трубках продувають газоподібний хлор. Для ковша ємністю 1200...1300 кг продування хлором займає 10…15 хв. Витрата хлору складає 0,1 % від маси металу, втрата алюмінію – близько 1 % [5,7].

Взаємодія з порошкоподібним хлоридом алюмінію, що вдувається в розплав в струмені азотом, відбувається за обмінною реакцією (1.20). При цьому хлор не виділяється в атмосферу, а $AlCl_3$, що не прореагував, і $MgCl_2$, що утворився, поглинаються покривним шаром флюсу. Вміст магнію знижується до 0,1...0,2 % [3,4].

Електролітичне рафінування полягає в анодному розчиненні чорнового алюмінію (технічної чистоти) і осадженні на катоді чистого алюмінію (алюмінію високої чистоти). Воно ґрунтується на різній поведінці іонів основного і домішкових металів при проходженні постійного струму через

електроліт. Електролітичне рафінування дійснюватися у шарі розплавленого електроліту, що містить 40...45 % кріоліту (к.в.=1,5...2,2), 55...60 % $BaCl_2$, 2...4 % NaCl. Процес ведуть при температурі електроліту 760...810 °С.

При електролітичному тришаровому рафінуванні для отримання алюмінію високої чистоти застосовують розчинні аноди – чорновий метал або відходи. На електродах протікають процеси, відповідні положенню металів в електрохімічному ряду напруги. Елементи, більш електронегативні, ніж алюміній (Mg, Na, Ca), переходять з анода в електроліт, але не виділяються на катоді до тих пір, поки зберігається висока концентрація іонів алюмінію в електроліті. Більш електропозитивні, ніж алюміній, елементи (Si, Fe, Cu) не можуть перейти з анода в електроліт, поки в анодному сплаві достатньо алюмінію.

При накопиченні в анодному сплаві домішок заліза і кремнію до 6...8 % вони випадають в тверду фазу у вигляді інтерметалевих сполук Al_7Cu_2Fe і $FeSiAl_5$. Ці інтерметаліди періодично витягують, що забезпечує підтримку концентрації заліза і кремнію в анодному сплаві на певному рівні. У такий спосіб може бути отримано алюміній чистотою 99,95...99,995 %.

Флюсове рафінування засноване на хімічній взаємодії активного компоненту флюсу з магнієм (домішковим металом), яка виводить сполуку, що утворюється, в шлакову фазу.

Для рафінування вторинних алюмінієвих сплавів від магнію найбільше розповсюдження знайшов метод, заснований на більшій спорідненості магнію до фтору порівнянно з алюмінієм. При використанні цього методу в промисловій практиці застосовують фторвмісний флюс кріоліт Na_3AlF_6, який вмішують у ванну рідкого алюмінію. Взаємодія алюмінієвого розплаву, що місить магній, з кріолітом відбувається при 850…900 °С за реакцією:

$$3Mg + 2Na_3AlF_6 = 3MgF_2 + 2Al + 6NaF. \quad (1.21)$$

Магній, що знаходиться як домішка в алюмінії, при взаємодії з кріолітом зв’язується у фторид MgF_2, який переходить в шлакову фазу. Теоретична

витрата кріоліту складає 6 кг на 1 кг магнію, що видаляється, на практиці він у 1,5...2 разу вище.

Для зниження температури рафінування до 800°С кріоліт вводять у суміші з 40 % NaCl і 20 % KCl. Вміст магнію знижується до 0,05 % [3,4].

Для рафінування алюмінієвих сплавів, що містять магній, також використовують наступні флюси:

а) 60 % $MgCl_2 \cdot KCl$ та 40 % CaF_2;

б) 12…15 % KCl, 80 % $MgCl_2 \cdot KCl$ та 5...8% $BaCl_2$;

в) 80 % $MgCl_2 \cdot KCl$ та 20 % CaF_2;

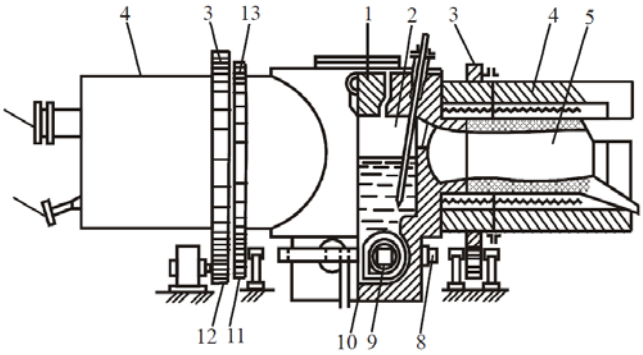
г) 85 % $MgCl_2 \cdot KCl$ та 15 % MgF_2;

д) 90 % $MgCl_2 \cdot KCl$ та 10 % K_3AlF_6;

є) 90 % $MgCl_2 \cdot KCl$ та 10 % KF;

ж) 90% $MgCl_2 \cdot KCl$ та 10% AlF_3 [4,5,14].

Вакуумна дистиляція алюмінієво-магнієвих сплавів відбувається при температурі 880...950 °С і залишковому тиску 10...15 Па в індукційній канальній дистиляційній печі ІАКД–6 (рис.1.4).



1 – футеровка кришки печі; 2 – плавильний простір; 3 – зубчатий венець; 4 – футеровка кожуха конденсатора; 5 – конденсатор; 6 – вікно для спостереження за процесом; 7 – фланец для зливу конденсату; 8 – залізна серцевина; 9 – первинна обмотка; 10 – футеровка подового каменя; 11 – опорний ролик; 12 – шестерня механізму приводу; 13 – опорний обід

Рисунок 1.4 – Поворотна електрична піч для вакуумної дистиляції

У цих умовах магній випаровується, його пари переходять в конденсатор, де охолоджуються до твердого стану. Одночасно з магнієм випаровуються компоненти, що також мають в цих умовах високий тиск пари (цинк, свинець та ін.). Після випаровування летких металів чистий алюміній зливають з печі у ківш і розливають по виливницях. Одноразовою дистиляцією можна одержати алюміній, що містить 0,1...0,2% магнію [4,8,14].

В останні роки поширення набули методи комплексного очищення алюмінієвих розплавів від домішок. Сутність їх полягає в комбінуванні окремих відомих методів під час обробки рідкого металу, внаслідок чого досягають видалення не певної домішки, а групи домішок. Особливо ефективні ці методи при використанні на останній стадії приготування сплавів – під час розливання.

Таким чином, з розглянутих способів рафінування алюмінієвих розплавів від домішок, зокрема магнію, можна зробити такі висновки.

Висока хімічна активність алюмінію та його сплавів в розплавленому стані, потрапляння в розплав з шихтовими матеріалами твердих неметалевих включеннь, металевих домішок і вологи приводять до підвищеного забруднення алюмінієвих сплавів, що отримують з брухту і відходів.

Рафінування алюмінієвих розплавів від металевих домішок здійснюють складнішими способами, ніж видалення неметалевих домішок.

Вміст магнію в більшості промислових алюмінієвих сплавів визначає їх окислюваність, і, відповідно, величину газонасиченості розплавів і величину втрат металу зі шлаком при виплавці сплавів. Тому магній відноситься до найбільш шкідливих металевих домішок для алюмінієвих сплавів.

Вдосконалення технології рафінування алюмінієвих сплавів, отриманих з алюмінієвого брухту і відходів, від металевих домішок, і зокрема, від магнію стоїть дуже гостро.

Відомі способи рафінування алюмінієво-магнієвих сплавів, отриманих з вторинної сировини, натрієвим кріолітом або хлором мають істотні недоліки.

Кріоліт є дефіцитним та дорогим флюсом, який отримують з сировини, що купується за кордоном. Рафінування хлором приводить до підвищеного забруднення навколишнього середовища. Вакуумна дистиляція алюмінієво-магнієвих сплавів дозволяє повернути вловлений магнієвий конденсат у технологічний процес, але потребує спеціалізованого обладнання та економічно доцільна при великих обсягах переробки вторинної сировини.

Застосувані в промисловому виробництві сплавів способи рафінування, в основному, основані на видаленні надлишкового магнію шляхом переведення його у хлоридні або фторидні сполуки магнію, що в подальшому видаляються з процесу та втрачаються.

Крім того, по вітчизняним стандартам мінімальний допустимий вміст магнію у сплавах, отриманих з вторинної сировини, складає 0,35...0,5 %, а по іноземним – 0,1 %. Отже, для виходу на міжнародний ринок потрібно істотно понизити вміст магнію, використовуючи ефективні методи рафінування сплавів від магнію.

2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Характеристика вихідних матеріалів і обладнання

2.1.1 Характеристика вихідних матеріалів і реагентів

Для дослідження рафінування алюмінієвих сплавів від металевих домішок шляхом електрохімічного очищення вихідною сировиною є алюмінієві сплави, що забруднені металевими домішками. Для дослідження заздалегідь приготовляються вихідні алюмінієві сплави із заданим вмістом металевої домішки (магнію) шляхом сплавляння розрахункової кількості алюмінієвих гранул разом з певною кількістю металевого магнію (домішки). Як складові шихти для сплавляння використовуються металеві гранули кольорових металів технічної чистоти розміром близько 5±0,3 мм:

– алюміній технічний марки А5 по ДСТУ 11069 (табл. 2.1);

– магній технічний марки Мг96 за ДСТУ 804 (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Хімічний склад алюмінію та магнію

Марка металу	Масова частка елемента, %				
	Al	Mg	Si	Cu	Fe
Алюміній А7	99,750	0,020	0,100	0,010	0,120
Магній Мг96	0,002	99,988	0,004	0,002	0,004

Під час сплавляння шихтових матеріалів у електропечі SNOL (СНОЛ) 8,2/1100 як покривний флюс використовуються хлоридні та фторидні солі:

- хлорид натрію за ДСТУ 4233 марки «ч» у вигляді безбарвних кристалів. які легко розчиняються у воді;

- хлорид калію за ДСТУ 4468 дрібний першого сорту, що має вигляд дрібних кристалів сірувато-білого кольору без запаху;

- фторид натрію за ДСТУ 4463 у вигляді кристалічного порошку, що важко розчинний у воді і нерозчинний в спирті;

Основою електроліту для електрохімічного очищення алюмінієвих сплавів є сольові розплави. Кріоліт являє собою комплексну сполуку Na_3AlF_6 або $3NaF \cdot AlF_3$, що конгруентно (без розкладання) плавиться при 1009 ºС. Молярне відношення NaF/AlF_3, яке називається кріолітовим відношенням (к.в.), на практиці є основною характеристикою складу електроліту. Кріоліт є розчинником глинозему, не піддається електролізові й утворює з 8...10 % Al_2O_3 евтектику при 963 °С. Кріоліт штучний технічний за ДСТУ 10561 має вигляд дрібнокристалічного порошку від слабо рожевого до сірувато-білого кольору.

Електроліти, містять невеликий надлишок фтористого алюмінію проти формули кріоліту. Для зниження температури плавлення електроліту, збільшення його електропровідності, поліпшення змочуваності електролітом анода і додання йому інших позитивних властивостей в електроліт вводять сольові добавки (CaF_2, MgF_2, LiF, NaCl), сума яких не повинна перевищувати 7...10 %:

- плавиковий шпат за ДСТУ 29220 марки ФГ-75;

- сода кальцинована технічна за ДСТУ 5100 марки Б вищого сорту ОКП 21 3111 0130 у вигляді порошка білого кольору.

Глинозем за ДСТУ 30558, являє собою суміш α– і γ–Al_2O_3 і містить 25...30 % α–Al_2O_3 (корунду). Це забезпечує швидке розчинення глинозему в електроліті і оберігає його від поглинання вологи при транспортуванні і збереженні.

2.1.2 Характеристика обладнання

Сплавляння шихтових матеріалів відбувається у муфельній універсальній електропечі SNOL (СНОЛ) 8,2/1100. Електропіч SNOL (СНОЛ) є еталоном в плані швидкості нагрівання шихтових матеріалів, в тому числі й металевої наважки до номінальної температури. Піч працює за температури 1100 °С, при

цьому потужність всього 1,8 кВт [12]. Футерована піч термоізоляційним матеріалом КТМ. Нагрівання у печі здійснюється з чотирьох сторін. В печі використовується термопара типу «К». Модель муфельної електропечі SNOL (СНОЛ) 8,2/1100 комплектується електронним, програмованим, або інтерфейсним (з можливістю підключення до комп'ютера) терморегулятор фірми OMRON. У комплектацію електропечі входять дві керамічні череневі плитки.

Для дослідження як прилади використовуються: електрохімічна комірка для рафінування розплаву; аналітичні ваги з важками; набір плавильного інструмента; чавунна виливниця; графітові тиглі; набір просушених солей і гранульований алюміній; захисні окуляри; рукавиці.

2.2 Методика рафінування алюмінієвих розплавів від надлишкового магнію

Електрохімічна комірка для рафінування алюмінію являє собою графітовий тигель з електроізолюючою контактною вставкою із кварцевого скла, що має отвір у днищі (рис.2.1). Підведення струму до анодного сплаву здійснюється за допомогою сталевого стрижня через стінку графітового тигля. Графітовий катод також має сталевий струмопідвід і закріплюється на штативі [12]. Комірка знаходиться в шахтній печі опору і живиться постійним струмом від випрямлювача ВСА–5К.

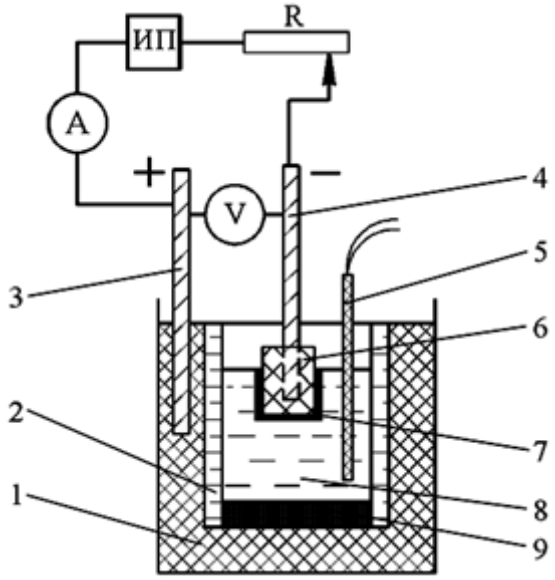
Для приготування 200 г наважки електроліту потрібно розрахувати витрату компонентів шихти. Склад шихти задається для кожної серії дослідів окремо. Для електроліту визначеного складу потрібно розрахувати температуру електролізу. Температура початку кристалізації промислового електроліту може бути знайдена за рівнянням [4]:

$$t_{пк} = 1011{,}7 - 0{,}1453\cdot(AlF_{3надл})^2 - 1{,}94\cdot10^{-4}\cdot(AlF_{3надл})^4 -$$
$$- 7{,}088\cdot(Al_2O_3) + 0{,}214\cdot(Al_2O_3)^2 - 2{,}898\cdot(CaF_2) -$$

$$– 5{,}167\cdot(MgF_2), \qquad (2.1)$$

де ($AlF_{3надл}$), (Al_2O_3), (CaF_2), (MgF_2) – вміст компонента в складі електроліту, %.

Електроліт звичайно перегрітий у порівнянні з температурою початку кристалізації приблизно на 20…30 °С.



1 – графітовий тигель; 2 – кварцева трубка; 3 – анодний струмопідвід; 4 – катодний струмопідвід; 5 – термопара; 6 – графітовий катод; 7 – корольки чистого алюмінію; 8 – розплавлений електроліт; 9 – анодний сплав

Рисунок 2.1 – Схема електрохімічної комірки для рафінування алюмінієвого розплаву від магнію

Ретельно перемішати солі (попередньо просушені NaF і AlF_3, переплавлений $BaCl_2$) і засипати у тигель із вставкою кварцевого скла. Тигель помістити у попередньо нагріту піч. Наплавлення електроліту проводити при 850 °С, поступово додаючи шихту в тигель. Окремо (в іншій печі) заздалегідь слід приготувати у вигляді королька 20 г анодного сплаву (40 % Cu; 60 % Al-Mg-сплав). Для цього суміш гранул Al-Mg-сплаву заданого складу і мідної стружки сплавити при 800 °С в алундовому тиглі під шаром флюсу при енергійному перемішуванні алундовою паличкою.

Після наплавлення електроліту на дно комірки занурити просушений і підігрітий корольок анодного сплаву. Установити в комірці задану температуру процесу (750–810 °С). Підключити катод і анод до ланцюга постійного струму, дотримуючи полярності. Приєднати амперметр і вольтметр та включити випрямляч. Регулятором блоку живлення встановити необхідну силу струму із розрахунку анодної густини струму i_a=0,5–0,6 А/см^2. Електроліз проводити одну годину, підтримувати постійною силу струму і через кожні 10 хвилин записувати показання вольтметра.

По закінченні досліду слід виключити струм, витягти катод з комірки, зібрати корольки металу з поверхні катода і витягти їх з електроліту. Зважити відрафінований метал. Витягти вставку з графітового тигля. Потім тигель з розплавом необхідно вийняти з печі і його вміст вилити в чавунну виливницю. Після охолодження відокремити анодний сплав від електроліту і зважити сплав.

За результатами досліду провести необхідні розрахунки і заповнити таблицю 2.2.

Таблиця 2.2 – Експериментальні дані з рафінування алюмінієвого сплаву

Номер досліду	Тривалість досліду, хв.	Склад електроліту			Масова частка магнію, %	
		кріолітове відношення	масова частка фториду магнію, %		вихідний сплав	відрафінований метал
			початковий	кінцевий		

2.3 Методика спектрального аналізу

Вміст металевих домішок (магнію, міді та ін.) у вихідному алюмінієвому сплаві та в отриманому катодному металі, а також масова частка фториду магнію в пробі електроліту протягом досліджень визначається спектальним аналізом, що полягає у прямому вимірюванні інтенсивності спектральної лінії за допомогою фотоелектричного приймача світла на стаціонарному спектрометрі «Spectromax».

2.4 Методика визначення кріолітового відношення електроліту

Для визначення кріолітового відношення кристалооптичним методом відбирали проби електроліту в прогріті чавунні стакани. Сутність аналізу полягає в тому, що застиглу пробу електроліту стирають у порошок, який розглядають в іммерсії під поляризаційним мікроскопом. У полі зору мікроскопа візуально підраховується кількість зерен структурних складових сплаву. Пізнання структурних складових сплавів під мікроскопом проводиться на підставі їх оптичних властивостей: величини головних показників заломлення, двузаломлення та ін.

Якщо ж в застиглому зразку міститься надлишок фториду алюмінію, то, відповідно до діаграми стану подвійної системи $NaF–AlF_3$, його структурними складовими будуть зерна кріоліту і хіоліту. В цьому випадку кріолітове відношення буде складати менше 3.

Для «кислих» електролітів візуально підраховується кількість зерен хіоліту і кріоліту. При цьому для підвищення точності аналізу визначення кріолітового відношення при підрахунку кількості зерен береться декілька полей зору мікроскопа, з тим, щоб загальна кількість підрахованих зерен складала близько 300.

2.5 Методика термодинамічних досліджень

Хімічна взаємодія супроводжується виділенням або поглинанням тепла. Кількість тепла, яке виділяється або поглинається в ході хімічної реакції при заданій температурі початкових речовин і продуктів реакції, називається тепловим ефектом.

Для розрахунку енергії Гіббса запропоновано два методи: ентропыйний і розрахунок по рівнянню Гіббса-Гельмгольца. Розрахунок константи рівноваги також можна проводити, використовуючи рівняння нормального хімічного

засобу і рівняння ізобари хімічної реакції. У всіх випадках розрахунок може бути точним і наближеним. Допускається три наближення:

- перше наближення: $\Delta C_P = 0$;
- друге наближення: $\Delta C_P = const$;
- третє наближення: $\Delta C_P = f(T)$.

Стандартну зміну ентальпії ΔH^0_{298} досліджуваної реакції

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... = \nu_3 B_1 + \nu_4 B_2 + ... \quad (2.2)$$

визначають, використовуючи закон Гесса, по змінах стандартних ентальпій речовин ΔH^0_{298} [15,16]:

$$\Delta H^0_{298} = \sum \left(\nu_i \Delta H^0_{298,B_i} \right)_{кін} - \sum \left(\nu_i \Delta H^0_{298,A_i} \right)_{поч}. \quad (2.3)$$

По знаку ΔH^0_{298} визначають характер вірогідності хімічної реакції при Т=298 К. Якщо $\Delta H^0_{298} > 0$, реакція вважається ендотермічною, якщо $\Delta H^0_{298} < 0$, реакція вважається екзотермічною.

Аналогічно розраховують зміни стандартної ентропії ΔS^0_{298} реакції:

$$\Delta S^0_{298} = \sum \left(\nu_i S^0_{298,B_i} \right)_{кін} - \sum \left(\nu_i S^0_{298,A_i} \right)_{поч}. \quad (2.4)$$

Зміну стандартної енергії Гіббса даній хімічній реакції розраховують по ентропійному методу:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - \Delta S^0_T \cdot T. \quad (2.5)$$

У першому наближенні $\Delta C_P = 0$ це рівняння приймає вигляд:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - \Delta S^0_{298} \cdot T, \quad (2.6)$$

де Т=298 К.

По знаку ΔG^0_{298} визначають напрям хімічної реакції при Т=298 К і $P=10^2$ кПа. Якщо $\Delta G^0_{298} < 0$, то реакція протікає мимовільно зліва направо; якщо $\Delta G^0_{298} > 0$, напрям реакції зворотній. Якщо $\Delta G^0_{298} = 0$, реакція знаходиться в стані рівноваги.

Абсолютна величина ΔG_{298}^0 показує ступінь віддалення реакції від стану рівноваги за стандартних умов.

Залежність ізобарної теплоємності від температури в довідниках термодинамічних величин звичайно задається рівняннями типу
для неорганічних речовин:

$$C_P^0 = a + в \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-5} T^{-2}, \quad (2.7)$$

для органічних речовин

$$C_P^0 = a + в \cdot 10^{-3} T + q \cdot 10^{-6} T^2. \quad (2.8)$$

Зміну теплоємності речовин в хімічній реакції розраховують, використовуючи закон Гесса:

$$\Delta C_P^0 = \sum \left(\nu_i C_{P,B_i}\right)_{кін} - \sum \left(\nu_i C_{P,A_i}\right)_{поч}, \quad (2.9)$$

яке приймає вигляд:

$$\Delta C_P^0 = \Delta a + \Delta в \cdot 10^{-3} T + \Delta c \cdot 10^5 T^{-2}$$

або

$$\Delta C_P^0 = \Delta a + \Delta в \cdot 10^{-3} T + \Delta q \cdot 10^{-6} T^2. \quad (2.10)$$

Підставляючи значення Т=298 К, знаходимостандартну зміну теплоємності для даної хімічної реакції.

Залежність зміни ентальпії і ентропії від температури виражається рівняннями:

$$\Delta \mathrm{H}_T^0 = \Delta \mathrm{H}_{298}^0 + \int_{298}^{T_{ф.пер}} \Delta C_P' dT \pm \Delta \mathrm{H}_{\text{ф.пер}} + \int_{T_{ф.пер}}^{T} \Delta C_P'' dT; \quad (2.11)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{ф.пер}} \frac{\Delta C_P' dT}{T} \pm \frac{\Delta \mathrm{H}_{ф.пер}}{T_{ф.пер}} + \int_{T_{ф.пер}}^{T} \frac{\Delta C_P'' dT}{T}, \quad (2.12)$$

де $T_{\text{ф.пер}}$ – температура фазових перетворень, К;

$\Delta \mathrm{H}_{\text{ф.пер}}$ – зміна ентальпії при фазових перетвореннях, Дж;

$\Delta C'_p$ та $\Delta C''_p$ – зміни теплоємності для хімічних реакцій до і після фазових перетворень реагуючих речовин, Дж/(моль·К).

Якщо фазових переходів немає або їх не враховують, ці формули спрощуються, маючи тільки по два перші члени рівнянь.

По другому наближенню, приймаючи, що $\Delta C_p = const = \Delta C^0_{p,298}$, проводимо розрахунок ΔH^0_T і ΔS^0_T для всіх вказаних в завданні температур; ΔG^0_T – розраховуємо для тих же температур; розрахунок $\lg K_P$ і K_P – по рівнянню нормальної хімічної спорідненості. Точніші значення величин ΔH^0_T, ΔS^0_T, ΔG^0_T, а також $\lg K_P$ і K_P одержують при розрахунку по третьому наближенню, коли $\Delta C_P = f(T)$. Тоді, в рівняння для розрахунку залежностей ΔH^0_T і ΔS^0_T від температури підставляють значення:

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta в \cdot 10^{-3} T + \Delta c \cdot 10^5 T^{-2} \qquad (2.13)$$

або

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta в \cdot 10^{-3} T + \Delta g \cdot 10^{-6} T^2 . \qquad (2.14)$$

Наближеними і точними методами можна провести розрахунок по рівнянню Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta G^0_T = -T \int \frac{\Delta H^0_T}{T^2} dT + BT, \qquad (2.15)$$

де В – постійна інтегрування.

Для першого наближення $(\Delta C^0_P = 0)$ використовують стандартну зміну ентальпії ΔH^0_{298}, енергії Гіббса ΔG^0_{298} і стандартну температуру 298 К:

$$\Delta G^0_{298} = -298 \int \frac{\Delta H^0_{298}}{298^2} dT + B \cdot 298 , \qquad (2.16)$$

Після визначення постійної інтегрування ΔG^0_T розраховують при всіх вказаних в завданні температурах, а також $\lg K_{p_T}$ і K_{p_T}.

Для другого наближення в рівняння Гіббса-Гельмгольца вводиться значення, що розраховується по рівнянню:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_{P_{298}}^0 dT = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p_{298}} (T - 298). \qquad (2.17)$$

Розраховують постійну інтеграції, визначають значення ΔG_T^0 при різних температурах, а потім $\lg K_{p_T}$ і K_{p_T}.

Для третього наближення в рівняння залежності ентальпії від температури вводять багаточлен $\Delta C_p = f(T)$, а післявизначення постійної інтеграції при Т=298 К розраховують ΔG_0, $\lg K_{p_T}$ и K_{p_T} відповідно.

Розрахунок можна проводити по рівнянню ізобари хімічної реакції, що має вигляд:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_T^0}{RT^2} dT + B,$$

або

$$\lg K = -\frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT + B.$$

Розрахунки проводять також в першому наближенні $(\Delta C_P = 0,\ \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0)$, другому наближенні $(\Delta C_P = \Delta C_{P,\,298},\ \ \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_P (T - 298))$, третьому наближенні, для розрахунку ΔH_T^0 використовують $\Delta C_P = f(T)$ [16].

Термодинамічні характеристики речовин, що беруть участь у процесі приготування та рафінування алюмінієвих сплавів надано в табл. 2.3. Так як на даний момент існує безліч довідників, то взяли порівняти данні з декількох довідників, у випадку розбіжності даних приймаємо данні в більш сучасних довідниках. За основу були прийняті данні із довідників [15,16].

Таблиця 2.3 – Термодинамічні характеристики речовин [15,16]

Речовина	Фаза	ΔH_{298}, кДж/моль	S_{298}, Дж/(моль·К)	$\Delta C_P = f(T)$			$T_{пр}$, К	$\Delta H_{пр}$, кДж/моль	$\Delta S_{пр}$, Дж/(моль·К)
				a_0	a_1	a_{-2}			
Al	тв	0	28,34	20,67	12,38	-	932	10,76	11,55
	ж	-	-	29,31	-	-	2600	284,38	109,38
Na_3AlF_6	$\alpha_ф$	-3309,5	283,49	172,27	158,45	-	834	9,29	11,14
	$\beta_ф$	-	-	151,49	144,29	-	1279	107,28	83,88
	ж	-	-	396,22	-	-	2500	-	-
NaF	тв	-569,4	54,85	40,44	18,84	-1,38	1265	32,66	25,82
	ж	-	-	66,99	-	-	1977	222,99	112,79
AlF_3	тв	-1352,3	99,5	77,5	23,4	-7,49	1545	318,0	205,83
Mg	тв	0	32,53	22,32	10,26	-0,43	923	9,21	9,98
	ж	-	-	33,5	-	-	1393	131,9	94,69
MgF_2	тв	-1103,3	57,275	70,673	11,3	-11,14	1536	58,19	37,88

3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

3.1 Термодинамічний аналіз реакцій рафінування алюмінієвих розплавів від надлишкового вмісту магнію

В дослідженні розглянуто взаємодію компонентів алюмінієво-магнієвого розплаву з реагентами (порошкоподібним кріолітом, фторидом алюмінію), що використовуються під час рафінування алюмінієвих розплавів від надлишкового вмісту магнію. У результаті взаємодії імовірно протікають такі реакції:

$$3Mg + 2AlF_3 = 3MgF_2 + 2Al, \quad (3.1)$$

$$3Mg + 2Na_3AlF_6 = 3MgF_2 + 2Al + 6NaF. \quad (3.2)$$

Для дослідження термодинамічних характеристик реакцій взаємодії алюмінію та оксиду алюмінію з компонентами флюсів вибрано температурний діапазон від 473 К до 1373 К з інтервалом в 100º. Розрахунок виконано з використанням електронних таблиць Microsoft Excel та перевірено на програмі HSC. Розрахунок термодинамічних характеристик виконано за методикою, описаною в главі 2, з урахуванням фазових перетворень речовин за третім наближенням по рівнянню Гіббса-Гельмгольца.

За розрахункові данні прийняті дані із довідників [15,16]. Значення термодинамічних сталих елементів взяті з табл. 2.3.

Для розрахунку термодинамічних характеристик реакції (3.1) використовуємо температурний діапазон від 473 К до 1373 К з інтервалом 100º. Розрахунок проведено з урахуванням двох фазових перетворень при температурах 923 °С і 932 °С. Для визначення теплоємності неорганічних речовин використовуємо формулу (2.14).

Для визначення ентальпії реакцій в обраному діапазоні температур спочатку розраховуємо стандартну ентальпію утворення ΔH^0_{298} за формулою (2.3) з урахуванням кількості молей речовин, яка складає, ΔH^0_{298}=–811508 Дж.

Знаючи стандартну ентальпію утворення ΔH^0_{298} розраховуємо ΔH^0_T в температурному інтервалі 473…1373 К з інтервалом в 100 градусів:

$$\Delta H^0_{473} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{473} \Delta C'_P dT . \quad (3.3)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔH^0_{298} у формулу (3.3) отримали $\Delta H^0_{473} = -350796{,}3$ *Дж*.

$$\Delta H^0_{573} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{573} \Delta C'_P dT . \quad (3.4)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔH^0_{298} у формулу (3.4) отримали $\Delta H^0_{573} = -350298{,}1$ *Дж*.

$$\Delta H^0_{673} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{673} \Delta C'_P dT . \quad (3.5)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔH^0_{298} у формулу (3.5) отримали $\Delta H^0_{673} = -350216{,}5$ *Дж*.

$$\Delta H^0_{773} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{773} \Delta C'_P dT . \quad (3.6)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔH^0_{298} у формулу (3.6) отримали $\Delta H^0_{773} = -351440{,}1$ *Дж*.

$$\Delta H^0_{873} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{873} \Delta C'_P dT . \quad (3.7)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔH^0_{298} у формулу (3.7) отримали $\Delta H^0_{873} = -350527{,}3$ *Дж*.

$$\Delta H^0_{973} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{973} \Delta C'_P dT \,. \qquad (3.8)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔH^0_{298} у формулу (3.8) отримали $\Delta H^0_{973} = -354001{,}3$ *Дж*.

$$\Delta H^0_{1073} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{1073} \Delta C'_P dT \,. \qquad (3.9)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔH^0_{298} у формулу (3.9) отримали $\Delta H^0_{1073} = -353956{,}6$ *Дж*.

$$\Delta H^0_{1173} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{1173} \Delta C'_P dT \,. \qquad (3.10)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔH^0_{298} у формулу (3.10) отримали $\Delta H^0_{1173} = -353907{,}3$ *Дж*.

$$\Delta H^0_{1273} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{1196} \Delta C'_P dT - 3 \cdot \Delta H_{1196} + \int_{1196}^{1205} \Delta C''_P dT + 2 \cdot \Delta H_{1205} + \int_{1205}^{1273} \Delta C'''_P dT \,. \qquad (3.11)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔH^0_{298} у формулу (3.11) отримали $\Delta H^0_{1273} = -353873{,}6$ *Дж*.

$$\Delta H^0_{1373} = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{1196} \Delta C'_P dT - 3 \cdot \Delta H_{1196} + \int_{1196}^{1205} \Delta C''_P dT + 2 \cdot \Delta H_{1205} + \int_{1205}^{1373} \Delta C'''_P dT \,. \qquad (3.12)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔH^0_{298} у формулу (3.12) отримали $\Delta H^0_{1373} = -353868{,}6$ *Дж*.

Для визначення ентропії в обраному діапазоні температур спочатку треба розрахувати стандартну ентропію утворення ΔS^0_{298} за формулою (2.4) з урахуванням кількості молей речовин $\Delta S^0_{298} = 2{,}81$ *Дж* / *К*.

Знаючи стандартну ентропії утворення ΔS^0_{298}, розраховуємо ΔS^0_T в температурному інтервалі 473…1273 К з інтервалом в 100 градусів:

$$\Delta S^0_{473} = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{473} \frac{\Delta C'_P dT}{T}. \quad (3.13)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔS^0_{298} у формулу (3.13) отримали $\Delta S^0_{473} = -0{,}702\ Дж/К$.

$$\Delta S^0_{573} = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{573} \frac{\Delta C'_P dT}{T}. \quad (3.14)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔS^0_{298} у формулу (3.14) отримали $\Delta S^0_{573} = -1{,}663\ Дж/К$.

$$\Delta S^0_{673} = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{673} \frac{\Delta C'_P dT}{T}. \quad (3.15)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔS^0_{298} у формулу (3.15) отримали $\Delta S^0_{673} = -1{,}812\ Дж/К$.

$$\Delta S^0_{773} = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{773} \frac{\Delta C'_P dT}{T}. \quad (3.16)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔS^0_{298} у формулу (3.16) отримали $\Delta S^0_{773} = -0{,}094\ Дж/К$.

$$\Delta S^0_{873} = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{873} \frac{\Delta C'_P dT}{T}. \quad (3.17)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔS^0_{298} у формулу (3.17) отримали $\Delta S^0_{873} = -1{,}204\ Дж/К$.

$$\Delta S^0_{973} = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{973} \frac{\Delta C'_P dT}{T}. \quad (3.18)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔS^0_{298} у формулу (3.18) отримали $\Delta S^0_{973} = 2{,}802\ Дж/К$.

$$\Delta S^0_{1073} = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{1073} \frac{\Delta C'_P dT}{T}. \quad (3.19)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔS^0_{298} у формулу (3.19) отримали $\Delta S^0_{1073} = 2{,}758\ Дж/К$.

$$\Delta S^0_{1173} = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{1173} \frac{\Delta C'_P dT}{T}. \quad (3.20)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔS^0_{298} у формулу (3.20) отримали $\Delta S^0_{1173} = 2{,}714\ Дж/К$.

$$\Delta S^0_{1273} = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{1196} \frac{\Delta C'_P dT}{T} - 3 \cdot \Delta S_{1196} + \int_{1196}^{1205} \frac{\Delta C''_P dT}{T} + 2 \cdot \Delta S_{1205} + \int_{1205}^{1273} \frac{\Delta C'''_P dT}{T}. \quad (3.21)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔS^0_{298} у формулу (3.21) отримали $\Delta S^0_{1273} = 2{,}686\ Дж/К$.

$$\Delta S^0_{1373} = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{1196} \frac{\Delta C'_P dT}{T} - 3 \cdot \Delta S_{1196} + \int_{1196}^{1205} \frac{\Delta C''_P dT}{T} + 2 \cdot \Delta S_{1205} + \int_{1205}^{1373} \frac{\Delta C'''_P dT}{T}. \quad (3.22)$$

Після підстановки чисельних значень величин ΔC_P, ΔS^0_{298} у формулу (3.22) отримали $\Delta S^0_{1373} = 2{,}683\ Дж/К$.

Визначивши ΔH^0_T і ΔS^0_T в діапазоні температур 473…1273 К, розраховуємо ΔG^0_T з інтервалом в 100º за формулою (2.5):

$$\Delta G^0_{473} = \Delta H^0_{473} - \Delta S^0_{473} \cdot 473 = -351129\ Дж.$$

$$\Delta G^0_{573} = \Delta \mathrm{H}^0_{573} - \Delta S^0_{573} \cdot 573 = -351251 \ Дж .$$

$$\Delta G^0_{673} = \Delta \mathrm{H}^0_{673} - \Delta S^0_{673} \cdot 673 = -351436 \ Дж .$$

$$\Delta G^0_{773} = \Delta \mathrm{H}^0_{773} - \Delta S^0_{773} \cdot 773 = -351513 \ Дж .$$

$$\Delta G^0_{873} = \Delta \mathrm{H}^0_{873} - \Delta S^0_{873} \cdot 873 = -351578 \ Дж .$$

$$\Delta G^0_{973} = \Delta \mathrm{H}^0_{973} - \Delta S^0_{973} \cdot 973 = -351275 \ Дж .$$

$$\Delta G^0_{1073} = \Delta \mathrm{H}^0_{1073} - \Delta S^0_{1073} \cdot 1073 = -350996 \ Дж .$$

$$\Delta G^0_{1173} = \Delta \mathrm{H}^0_{1173} - \Delta S^0_{1173} \cdot 1173 = -350723 \ Дж .$$

$$\Delta G^0_{1273} = \Delta \mathrm{H}^0_{1273} - \Delta S^0_{1273} \cdot 1273 = -350453 \ Дж .$$

$$\Delta G^0_{1373} = \Delta \mathrm{H}^0_{1373} - \Delta S^0_{1373} \cdot 1373 = -350185 \ Дж .$$

В результаті розрахунків отримаємо залежність $\Delta G^0_T = f(T)$, яка надана на рис. 3.1.

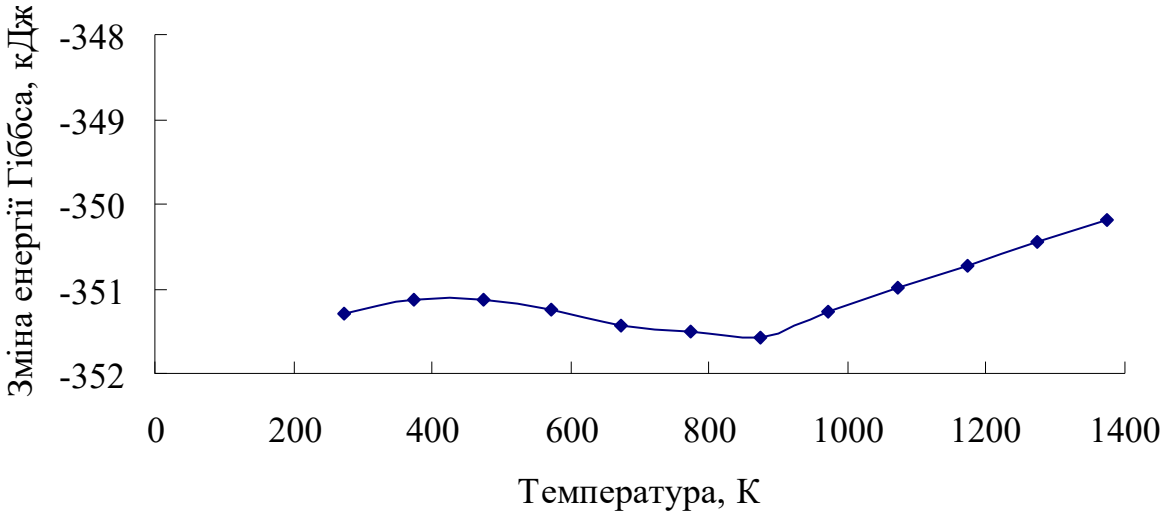


Рисунок 3.1 – Залежність зміни енергії Гіббса від температури для реакції (3.1)

За аналогічною схемою проведено розрахунки для реакції (3.2).

Для реакції (3.2) значення термодинамічних сталих елементів взято з табл. 2.3. У результаті розрахунків отримані величини занесено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Результати розрахунків для реакції (3.2)

Температура, К	Термодинамічні характеристики		
	ΔH, Дж	ΔS, Дж/К	ΔG, Дж
473	-310177,2	-43,440	-289630,3
573	-310044,3	-43,207	-285286,7
673	-309326,9	-42,058	-281021,4
773	-308764,0	-41,322	-276822,1
873	-296447,7	-26,530	-273286,4
973	-283160,1	-12,263	-271228,2
1073	-280244,5	-9,413	-270143,4
1173	-275370,6	-5,120	-269365,2
1273	-266129,6	2,443	-269239,4
1373	-265677,0	1,004	-267056,3

В результаті розрахунків термодинамічних характеристик для реації (3.2) отримано залежність $\Delta G_T^0 = f(T)$, яка надана на рис. 3.2.

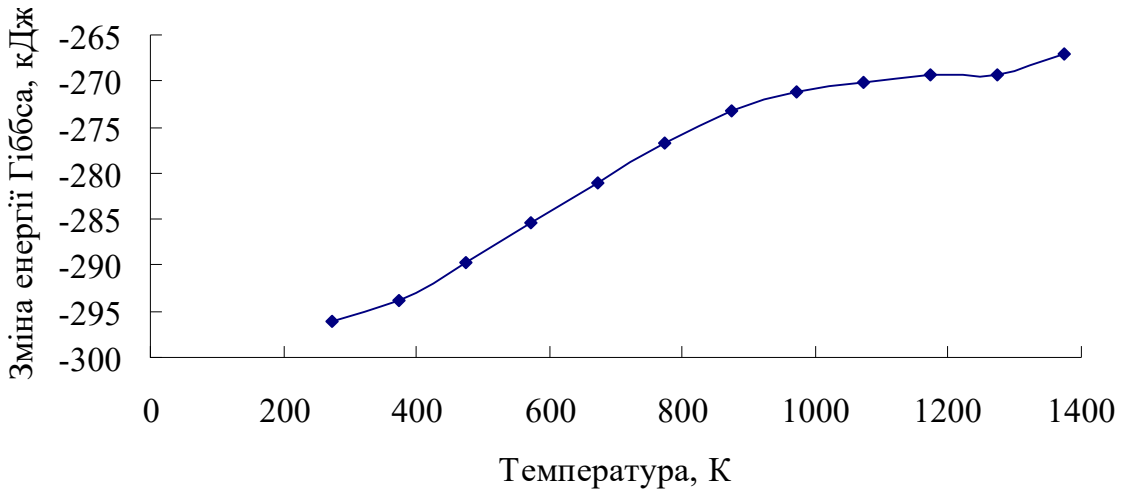


Рисунок 3.2 – Залежність зміни енергії Гіббса від температури для реакції (3.2)

За результатами термодинамічних розрахунків взаємодії компонентів алюмінієво-магнієвого розплаву з реагентами (порошкоподібним кріолітом, фторидом алюмінію), що використовуються під час рафінування алюмінієвих розплавів від надлишкового вмісту магнію, отримали загальний графік зображений на рис. 3.3.

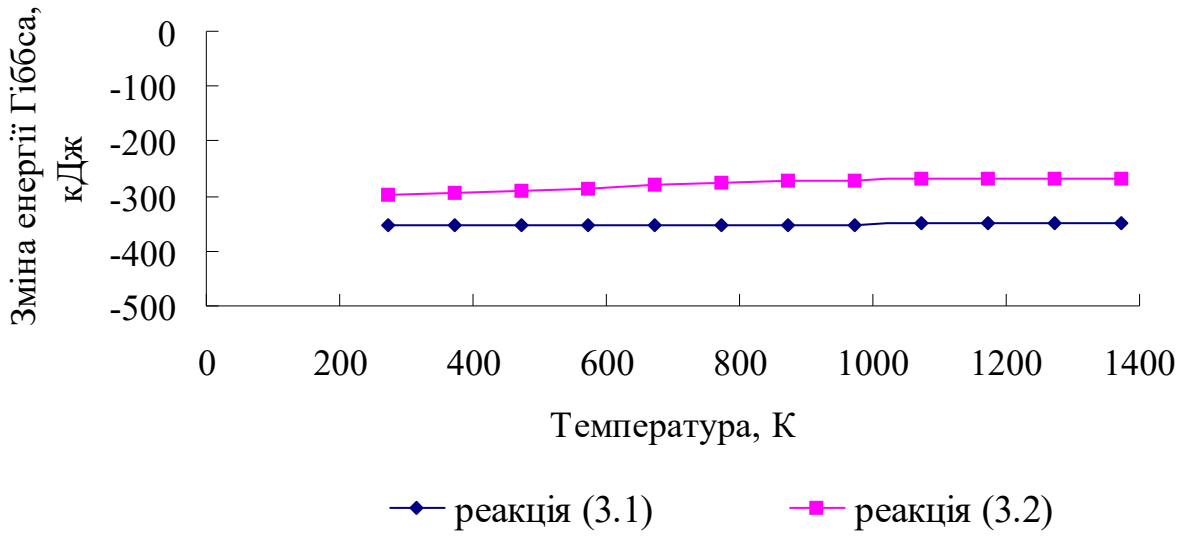


Рисунок 3.3 – Залежність зміни енергії Гіббса від температури

Термодинамічним дослідженням хімічних реакцій взаємодії компонентів алюмінієво-магнієвого розплаву з реагентами (порошкоподібним кріолітом, фторидом алюмінію), що використовуються під час рафінування алюмінієвих розплавів від надлишкового вмісту магнію, за температур від 20 °С до 1100 °С встановлено вірогідність їх перебігу та утворення фториду магнію. З підвищенням температури вірогідність таких взаємодій збільшується.

3.2 Дослідження впливу складу електроліту на вміст магнію у відрафінованому металі

Висока хімічна активність алюмінію та його сплавів в розплавленому стані, потрапляння в розплав з шихтовими матеріалами твердих неметалевих включеннь, металевих домішок і вологи приводять до підвищеного забруднення алюмінієвих сплавів, що отримують з брухту і відходів. До найбільш шкідливих металевих домішок для алюмінієвих ливарних сплавів відноситься магній.

Технологія рафінування алюмінію та його вторинних сплавів від магнію розробляється в багатьох країнах світу. Хоча останніми роками витрати на виробництво первинного алюмінію дещо скоротилися, проте провідні іноземні виробники алюмінієвих сплавів збільшують пряме використання брухту і відходів завдяки істотно меншій витраті енергії під час їх переробки.

Для залучення вторинної сировини до виробництва алюмінієвих сплавів необхідно розробити технологію рафінування частини алюмінієвого брухту від магнію з метою отриманні безмагнієвих вторинних сплавів. По вітчизняних стандартах мінімальний допустимий вміст магнію у сплавах, отриманих з брухту, складає 0,35...0,50 %, а по зарубіжних (американські) – 0,10 %. Отже, потрібно істотно понизити вміст магнію, використовуючи ефективніші методи рафінування сплавів від магнію.

В промисловому виробництві сплавів використовуються відомі способи рафінування від магнію флюсом (натрієвим кріолітом) або шляхом продування хлором, що основані на видаленні надлишкового магнію шляхом переведення його у хлоридні або фторидні сполуки магнію, які в подальшому видаляються з процесу та втрачаються.

Якщо при підвищенних температурах магній, що міститься в алюмінієвому сплаві, взаємодіятиме з фторидом алюмінію, то внаслідок відбудеться рафінування сплаву від магнію. Такі умови для взаємодії

створюються в електролізерах під час електролітичного одержання алюмінію та його сплавів із кріоліто-глиноземних розплавів.

Тому для рафінування алюмінієвого сплаву від надлишкової кількості магнію досліджується електрохімічне очищення, що відбувається під час електролітичного одержання алюмінію та алюмінієвих сплавів з кріоліто-глиноземних розплавів внаслідок взаємодії магнію с фторидом алюмінію, що входить до складу електроліту.

Для приготування кріоліто-глиноземного розплаву (електроліту з к.в.=2,3), що складається з 7,0 % Al_2O_3; 4,0 % CaF_2; 1,0 % MgF_2; решта Na_3AlF_6, розраховували витрату компонентів шихти.

Розрахунок проводено на 100 г шихти. Перерахуємо склад електроліту на наступні компоненти: Al_2O_3, Na_3AlF_6, AlF_3 (надлишковий), CaF_2, MgF_2.

Для цього складемо і вирішимо систему рівнянь [23]:

$$(NaF) + (AlF_3) = 100 – [(Al_2O_3) + (CaF_2) + (MgF_2)];$$

$$(NaF)/(AlF_3) = 0,5 \cdot к.в.$$

Тоді маємо:

$$0,5 \cdot к.в \cdot (AlF_3) + (AlF_3) = 100 – [(Al_2O_3) + (CaF_2) + (MgF_2)];$$

$$(NaF) = 0,5 \cdot к.в \cdot (AlF_3).$$

Після перетворень одержимо:

$$(AlF_3) = [100 – ((Al_2O_3) + (CaF_2) + (MgF_2))] / (0,5 \cdot к.в. + 1);$$

$$(NaF) = 0,5 \cdot к.в \cdot (AlF_3).$$

Підставивши числові значення, одержимо:

$$(AlF_3) = [100 – (7,0 + 4,0 + 1,0)\ ] / (0,5 \cdot 2,3 + 1) = 40,93 \text{ г.}$$

$$(NaF) = 0,5 \cdot 2,3 \cdot 40,93 = 47,07 \text{ г.}$$

Визначаємо вміст кріоліту:

210 Na_3AlF_6 містить 126 NaF,

х г Na_3AlF_6 містить 47,07 г NaF.

Звідки маємо x = 78,45 г Na_3AlF_6.

Кількість AlF_3, зв'язаного з NaF, у кріоліті:

$$78,45 – 47,07 = 31,38 \text{ г.}$$

Тоді кількість надлишкового $AlF_{3надл}$:

$$40,93 – 31,38 = 9,55 \text{ г.}$$

Таким чином, за результатами розрахунку одержали наступний склад електроліту, %: 78,45 Na_3AlF_6; 9,55 $AlF_{3надл}$; 7,0 Al_2O_3; 4,0 CaF_2; 1,0 MgF_2.

Температуру початку кристалізації електроліту визначаємо за формулою (2.1):

$$t_{пк} = 1011,7 – 0,1453 \cdot 9,55^2 – 1,94 \cdot 10^{-4} \cdot 9,55^4 – 7,088 \cdot 7,0 +$$

$$+ 0,214 \cdot 7,0^2 – 2,898 \cdot 4,0 – 5,167 \cdot 1,0 = 940,9 \text{ °C.}$$

Розраховуємо температуру електролізу, якщо температура перегріву складає 20 градусів:

$$t_{ел} = 940,9 + 20 = 960,9 \text{ °C.}$$

Відповідно до розрахунку для приготування електроліту зважували розрахункові кількості вказаних просушених солей – складових електроліту. Після ретельного перемішування засипали у графітову склянку і ставили у піч, яку нагрівали до 1000 °С.

Після розплавлення шихти зменшили температуру електроліту до 961±2 °С. У розплавлені солі вводили ретельно просушені матеріали: вихідний алюмінієво-магнієвий сплав в заданій кількості, електроди, добавки твердих солей та ін. Встановливали анод і приєднували струмопідводи, дотримуючи полярності.

Для підтримки рівня електроліту і регулювання його складу (по кріоліто-

вому відношенню) в електролітичну комірку підвантажували фтористі солі, соду та іноді оборотний електроліт. Заздалегідь підготовлений сплав завантажували у певній кількості один раз за добу. Кожну порцію сплаву у вигляді невеликих прямокутних шматків (виливок) розміром 20х20 мм перед

завантаженням прогрівали в сушильній шафі при температурі 100±5 °С. Отриманий метал з комірки виливали після закінчення зазначеного часу.

Під час електрохімічного дослідження через кожну годину записували значення сили струму, напругу на електролітичній комірці, температуру електроліту. Щодобово в один і той же час для кожної серії дослідів вимірювали рівень електроліту та металу в комірці.

Кожну добу відбирали проби електроліту та отриманого металу для спектрального аналізу на вміст магнію, а також для визначення складу електроліту (вміст фториду магнію в електроліті, кріолітове відношення).

Електрохімічне очищення досліджувалося в електролітичній комірці з завантаженням кусків сплаву та використанням глинозему, яка працювала протягом 28 діб. Результати досліджень процесу рафінування надано в табл.3.2.

Таблиця 3.2 – Результати дослідження рафінування

Номер зразка	Трива-лість, діб	Кількість завантаженого сплаву, г/добу	Масова частка фториду магнію в електроліті, %		Масова частка магнію в металі, %
			вихідний	кінцевий	
1	10	45	1,0	1,85	0,0112
2	10	45	1,0	1,92	0,0115
3	10	45	1,0	1,93	0,0112
Середнє	10	45	1,0	1,90	0,0113
1	7	60	1,85	2,26	0,0139
2	7	60	1,92	2,30	0,0141
3	7	60	1,93	2,37	0,0134
Середнє	7	60	1,90	2,31	0,0138
1	11	20	2,26	3,91	0,0227
2	11	20	2,30	4,43	0,0223
3	11	20	2,37	4,20	0,0228
Середнє	11	20	2,31	4,18	0,0226

В першої серії дослідів протягом десяти діб у комірку кожну добу завантажували по 45 г алюмінієво-магнієвого сплаву, що містить 1,1 % магнію, та спостерігали за зміною вмісту фториду магнію в складі електроліту та вмістом магнію в отриманому після дослідів металі.

За п’ять днів випробувань вміст фториду магнію в електроліті збільшився з 1,00 до 1,90 % і на такому рівні підтримувалося ще п’ять днів (табл. 3.2). Середній вміст магнію в катодному металі склав 0,0113 %.

В другій серії дослідів протягом семи діб завантаження алюмінієво-магнієвого сплаву в комірку збільшили до 60 г в кожну добу. Результати досліджень надано в таблиці 3.2. Внаслідок збільшення кількості завантаженого зі сплавом магнію вміст фториду магнію в електроліті збільшився до 2,31 %, а середній вміст магнію в отриманому металі склав 0,0138 %.

В третій серії дослідів протягом наступних одинадцяти днів завантажували щодня 20 г алюмінієво-магнієвого сплаву із вмістом магнію 5,15 %. Результати досліджень надано в табл. 3.2. За цей період вміст фториду магнію в електроліті склав 3,91...4,43 %, а середній вміст магнію в металі збільшився до 0,0226 %.

Таким чином, спостерігається залежність між складом електроліту та вмістом магнію в отриманому після рафінування металі (рис. 3.4).

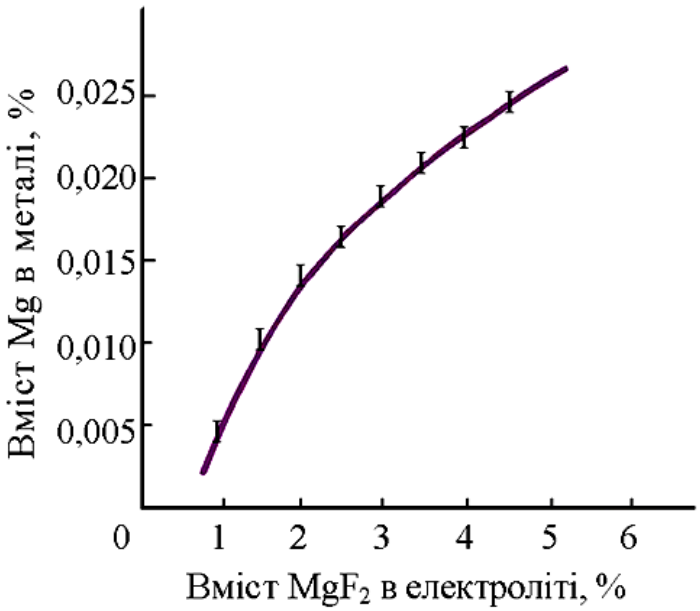


Рисунок 3.4 – Залежність вмісту магнію в отриманому металі від вмісту фториду магнію в електроліті

За даними табл. 3.2 і рис. 3.3, видно, що перехід магнію в метал залежить від вмісту фториду магнію в електроліті.

Для аналізу джерел втрат магнію під час рафінування складений матеріальний баланс по магнію, який наведений в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Зведений матеріальний баланс рафінування

Стаття	Розподіл магнію по серіям дослідів, %		
	1	2	3
Надходження			
1. Алюмінієво-магнієвий сплав	57,53	52,90	47,23
2. Електроліт	42,40	46,80	48,43
3. Метал	0,07	0,30	0,37
4. Оборотний електроліт	–	–	3,7
Усього	100,00	100,00	100,00
Витрачання			
1. Метал	1,10	1,46	1,15
2. Електроліт	61,60	59,50	66,20
3. Піна	32,6	27,4	20,00
Усього	95,30	88,36	87,35
Нев'язка	4,70	11,64	12,65

Згідно матеріальному балансу (табл. 3.3) під час рафінування вихідного алюмінієво-магнієвого сплаву магній зі сплаву переходить в електроліт і піну за три серії дослідів на 95,3 %, 88,36 % та 87,35 % відповідно. Нев’язка для магнію в другому і третьому етапі (11,64...12,65 %), мабуть спричинена підвищеною леткістю фториду магнію при значному його вмісті в електроліті.

3.3 Дослідження впливу вмісту магнію в алюмінієвому сплаві, що рафінується, на вміст магнію у відрафінованому металі

Для дослідження кінетики процесу переходу магнію в електроліт (кріоліто-глиноземний розплав) під час електрохімічного очищення алюмінієво-магнієвого сплаву від надлишкового вмісту магнію кожну добу відбирали проби електроліту та отриманого металу для спектрального аналізу

на вміст магнію, а також для визначення складу електроліту (вміст фториду магнію в електроліті, кріолітове відношення).

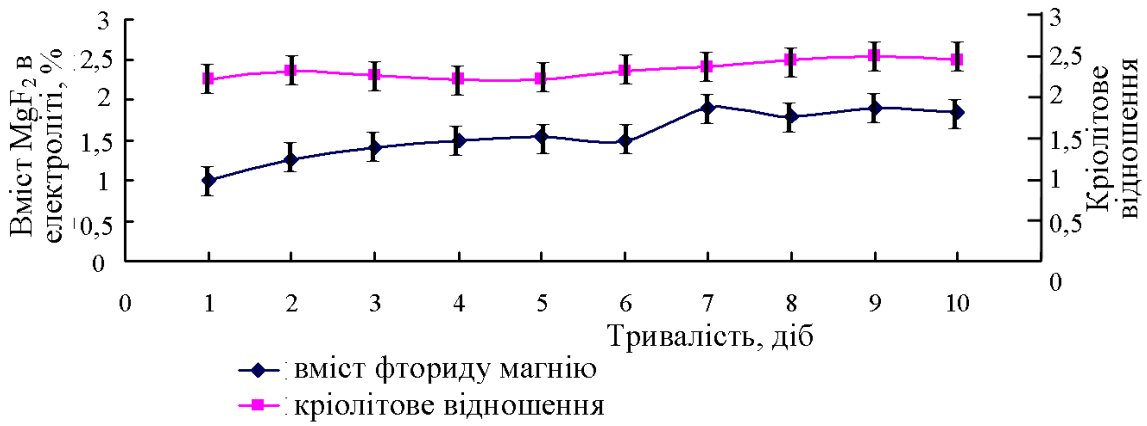
В першій серії дослідів протягом десяти діб у електрохімічну комірку кожну добу завантажували з алюмінієво-магнієвим сплавом по 12 г магнію на 1 кг алюмінію, виготовленого з глинозему, та спостерігали за зміною вмісту фториду магнію в складі електроліту та вмістом магнію в отриманому після дослідів металі. Результати досліджень надано в табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Результати дослідження кінетики рафінування для першої серії дослідів

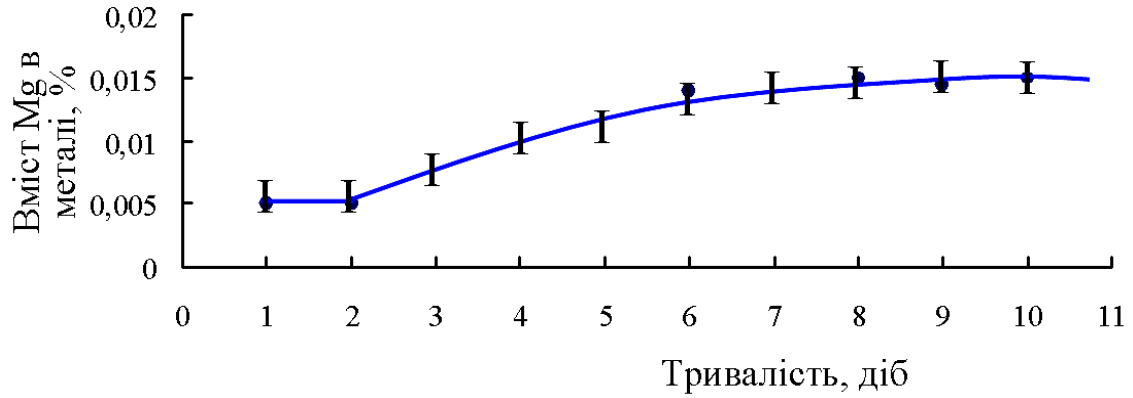
Тривалість, діб	Концентрація фториду магнію в електроліті, %			Кріолітове відношення електроліту			Масова частка магнію в отриманому металі, %		
	проба 1	проба 2	середня	проба 1	проба 2	середнє	проба 1	проба 2	середній
1	0,98	1,02	1,00	2,31	2,19	2,25	0,0056	0,0054	0,0050
2	1,18	1,32	1,25	2,39	2,31	2,35	0,0047	0,0053	0,0050
3	1,43	1,37	1,40	2,26	2,34	2,30	0,0090	0,0110	0,0100
4	1,47	1,53	1,50	2,21	2,29	2,25	0,0136	0,0140	0,0135
5	1,56	1,54	1,55	2,28	2,23	2,25	0,0077	0,0083	0,0080
6	1,45	1,55	1,50	2,33	2,37	2,35	0,0142	0,0140	0,0135
7	1,99	1,95	1,97	2,41	2,39	2,40	0,0126	0,0124	0,0125
8	1,84	1,92	1,88	2,47	2,53	2,50	0,0141	0,0139	0,0140
9	1,90	2,00	1,95	2,54	2,56	2,55	0,0140	0,0136	0,0138
10	1,91	1,85	1,88	2,45	2,55	2,50	0,0141	0,0137	0,0139

За даними табл. 3.4 побудовано графічні залежності зміни складу електроліту та отриманого металу від тривалості рафінування, що надані на рис. 3.9.

За даними табл. 3.4 та рис. 3.5 можна спостерігати, що на першій серії дослідів концентрація фториду магнію в кріоліто-глиноземному розплаві (електроліті) стабілізується при його вмісті 1,8…2,0 % і забезпечується вміст магнію в металі 0,014 %.



а



б

Рисунок 3.5 – Залежність зміни складу електроліту (*а*) та вмісту магнію в отриманому металі (*б*) від тривалості рафінування для першої серії дослідів(при завантаженні 45 г алюмінієво-магнієвого сплаву за добу

В другій серії дослідів протягом семи діб у електрохімічну комірку кожну добу завантажували з алюмінієво-магнієвим сплавом по 20 г магнію на 1 кг алюмінію, виготовленого з глинозему, та спостерігали за зміною вмісту фториду магнію в складі електроліту і вмістом магнію в отриманому після дослідів металі. Результати досліджень надано в табл. 3.5.

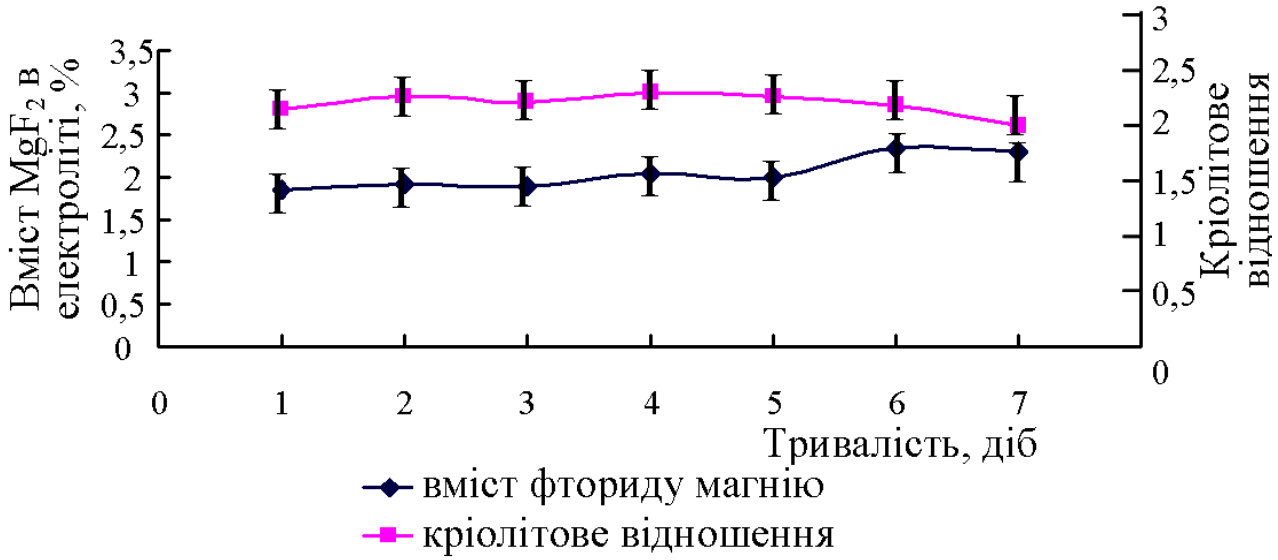
Таблиця 3.5 – Результати дослідження кінетики рафінування для другої серії дослідів

Трива-лість, діб	Концентрація фториду магнію в електроліті , %			Кріолітове відношення електроліту			Масова частка магнію в отриманому металі, %		
	про-ба 1	про-ба 2	серед-ня	про-ба 1	про-ба 2	серед-нє	проба 1	проба 2	серед-ній
1	1,83	1,87	1,85	2,75	2,85	2,80	0,0095	0,0105	0,0100
2	1,95	1,89	1,92	2,98	2,92	2,95	0,0118	0,0122	0,0120
3	1,94	1,86	1,90	2,87	2,93	2,90	0,0137	0,0143	0,0140
4	2,07	2,03	2,05	3,04	2,96	3,00	0,0134	0,0126	0,0130
5	2,03	1,97	2,00	2,91	2,99	2,95	0,0146	0,0154	0,0150
6	2,38	2,33	2,35	2,88	2,82	2,85	0,0133	0,0127	0,0130
7	2,34	2,26	2,30	2,64	2,56	2,60	0,0158	0,0162	0,0160

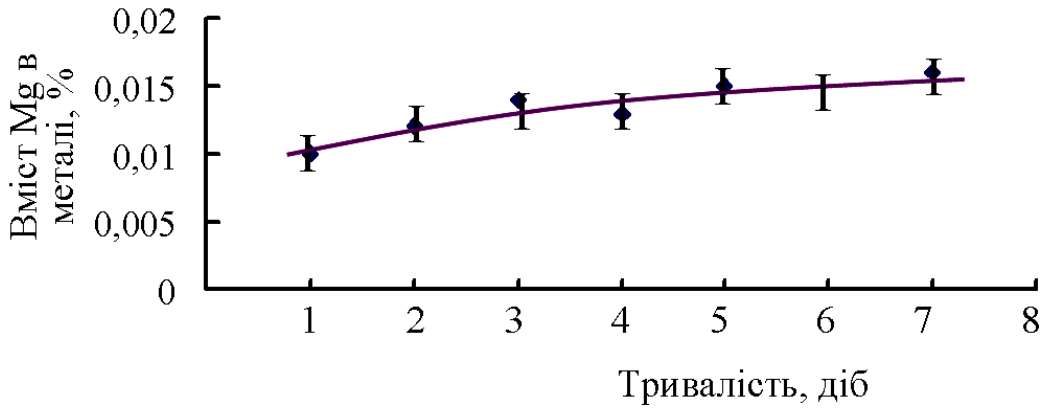
За даними табл. 3.5 побудовано графічні залежності зміни складу електроліту та отриманого металу від тривалості рафінування, що наведені на рис. 3.10.

За даними табл. 3.5 та рис. 3.6 можна спостерігати, що на другій серії дослідів з підвищенням завантаження магнію до 20 г на 1 кг отриманого алюмінію вміст фториду магнію збільшується до 2,00…2,35 %, а магнію в металі – до 0,0160 %.

В третій серії дослідів протягом наступних одинадцяти днів у електрохімічну комірку кожну добу завантажували з алюмінієво-магнієвим сплавом по 25 г магнію на 1 кг алюмінію, виготовленого з глинозему, та спостерігали за зміною вмісту фториду магнію в складі електроліту та вмістом магнію в отриманому після дослідів металі. Результати досліджень надано в табл. 3.6.



а



б

Рисунок 3.6 – Залежність зміни складу електроліту (*а*) та вмісту магнію в отриманому металі (*б*) від тривалості рафінування для другої серії дослідів

За даними табл. 3.6 побудовано графічні залежності зміни складу електроліту та отриманого металу від тривалості рафінування, що наведені на рис. 3.7.

За даними табл. 3.6 та рис. 3.7 можна спостерігати, що на третій серії дослідів при завантаженні 25 г магнію на 1 кг отриманого алюмінію

концентрація фториду магнію MgF_2 склала 4,2…4,5 %, а вміст магнію в металі збільшився до 0,025 %.

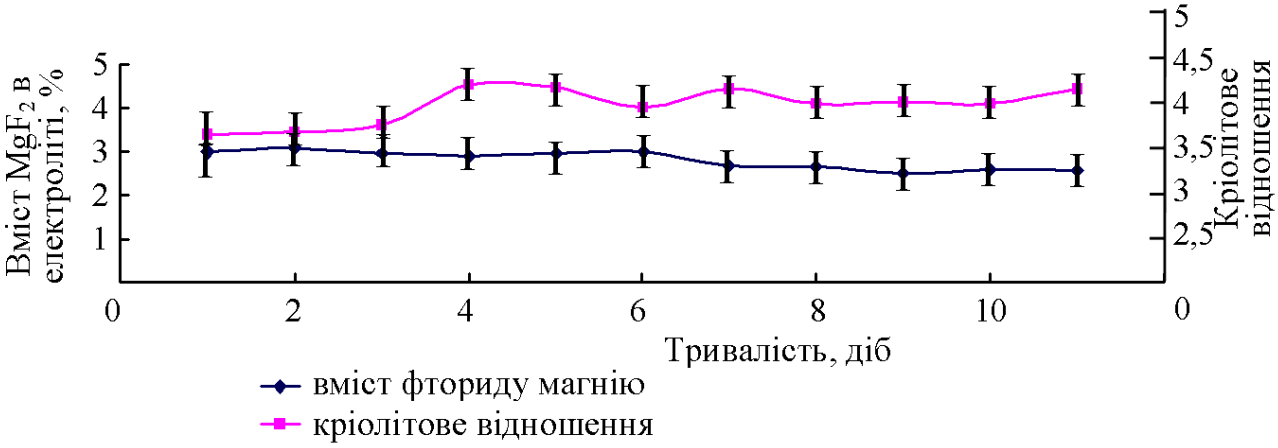
Таблиця 3.6 – Результати дослідження кінетики рафінування для третьої серії дослідів

Тривалість, діб	Концентрація фториду магнію в електроліті, %			Кріолітове відношення електроліту			Вміст магнію в отриманому металі, %		
	проба 1	проба 2	середня	проба 1	проба 2	середнє	проба 1	проба 2	середній
1	3,02	2,98	3,00	3,43	3,37	3,40	0,0241	0,0239	0,0240
2	3,04	3,12	3,08	3,41	3,49	3,45	0,0283	0,0277	0,0280
3	2,98	2,92	2,95	3,61	3,59	3,60	0,0227	0,0223	0,0225
4	2,93	2,87	2,90	4,49	4,61	4,55	0,0234	0,0226	0,0230
5	2,91	2,99	2,95	4,53	4,43	4,48	0,0225	0,0235	0,0230
6	2,95	3,01	2,98	3,95	4,05	4,00	0,0234	0,0236	0,0235
7	2,74	2,66	2,70	4,43	4,47	4,45	0,0235	0,0239	0,0237
8	2,69	2,61	2,65	4,13	4,07	4,10	0,0244	0,0236	0,0240
9	2,45	2,55	2,50	4,11	4,19	4,15	0,0207	0,0213	0,0210
10	2,64	2,56	2,60	4,14	4,10	4,12	0,0245	0,0255	0,0250
11	2,57	2,53	2,55	4,40	4,50	4,45	0,0234	0,0226	0,0230

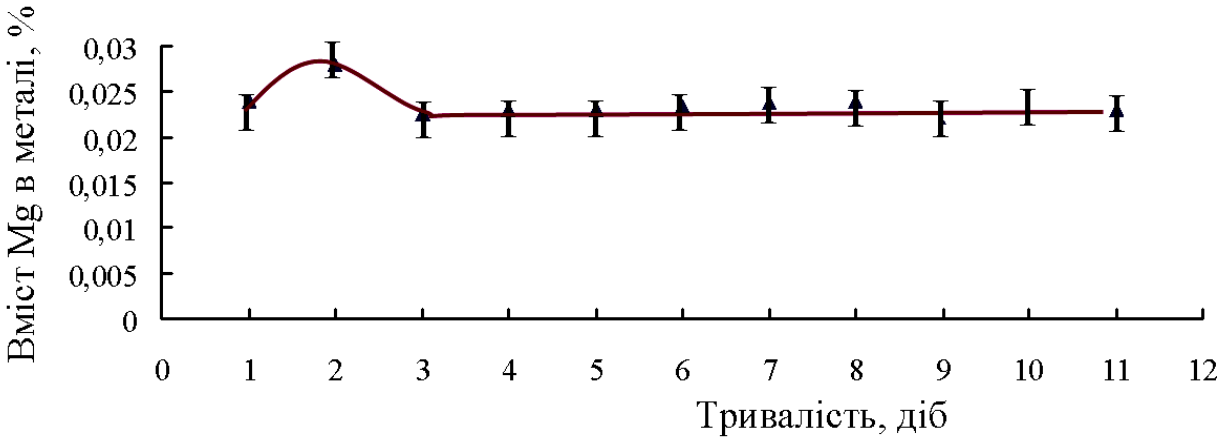
В окремій серії паралельних дослідів проаналізовано рафінування алюмінієво-магнієвого сплаву, що містить 2,6 % міді. Встановлено, що після рафінування такого сплаву 95,3 % міді переходить у катодний метал.

Таким чином, вміст магнію в катодному металі визначається кількістю магнію, що завантажується в електрохімічну комірку з алюмінієво-магнієвим сплавов, який рафінується. Для отримання катодного металу, що містить менше 0,02 % Mg, необхідно завантажити в електрохімічну комірку сплав, що містить менше 20 г магнію на 1 кг алюмінію, отриманого з глинозему.

В процесі рафінування слід підтримувати вміст фториду магнію в електроліті менш 3 %, у разі відхилення від цього показника необхідно коректувати склад електроліту. Електроліт з підвищеним вмістом фториду магнію можна завантажувати замість магнезиту і фтористих солей під час пуску електролізерів.



а



б

Рисунок 3.7 – Залежність зміни складу електроліту (а) та вмісту магнію в отриманому металі (б) від тривалості рафінування для третьої серії дослідів

При рафінуванні алюмінієво-магнієвих сплавів з низьким вмістом магнію (менше 1,5 %) і відносно високою їх кількістю під час завантаженням необхідно стабілізувати тепловий режим електролітичної комірки (тобто електролізера). Кількість алюмінієво-магнієвих сплавів, що рафінуються в комірці (тобто електролізері), ймовірно визначається потребою у фториді магнії, що використовують для коректування складу електроліту електролізерів, в яких виробляють первинний алюміній.

3.4 Організація виконання науково-дослідницької роботи

3.4.1 Планування етапів науково-дослідницької роботи

Планування науково-дослідницької роботи (НДР) включає визначення складу та послідовності виконання етапів і робіт по них, їх трудомісткості, тривалості і календарних строків виконання [17,18].

У проведенні дослідження щодо рафінування алюмінієво-магнієвих розплавів, отриманих плавленням вторинної сировини, від надлишкового магнію можна виділити наступні етапи, наведені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Етапи НДР щодо рафінування алюмінієво-магнієвих розплавів від надлишкового магнію

Номер етапу	Етап НДР	Зміст етапу
1	Літературний огляд і постановка завдання	1.1 Видача завдання. 1.2 Збирання, вивчення, аналіз інформації по вітчизняним і закордонним джерелам. 1.3 Узгодження і затвердження мети та завдання дослідження. 1.4 Виявлення можливих напрямків дослідження. 1.5 Затвердження програми дослідження. 1.6 Вибір складу виконавців.
2	Теоретичні дослідження	2.1 Проведення теоретичних досліджень. 2.2 Розробка методики дослідження.
3	Експериментальні дослідження	3.1 Відбір проб металу та електроліту. 3.2 Проведення досліджень процесів рафінування алюмінієвих розплавів від магнію. 3.3 Аналіз проб електроліту.
4	Узагальнення та оцінювання результатів дослідження	4.1 Аналіз і обробка експериментальних даних. 4.2 Виконання графічної частини.
5	Завершальний	5.1 Приймання науково-дослідницької роботи. 5.2 Захист науково-дослідницької роботи.

3.4.2 Визначення трудомісткості виконання НДР

Для визначення трудомісткості запланованих робіт найбільш часто застосовується метод імовірних оцінок. Його суть полягає в тому, що безпосередній виконавець робіт оцінює максимальну $T_{max\,i}$ і мінімальну $T_{min\,i}$ трудомісткість роботи. На основі цих оцінок визначається очікувана трудомісткість $T_{оч\,i}$ (чол·днів) робіт за формулою [17]:

$$T_{оч\,i} = \frac{3T_{min\,i} + 2T_{max\,i}}{5}., \tag{3.23}$$

де $T_{max\,i}$ – максимальна трудомісткість роботи;

$T_{min\,i}$ – мінімальна трудомісткість роботи;

$T_{оч\,i}$ – очікувана трудомісткість.

Визначаємо трудомісткість першого етапу:

$$T_{оч\,1} = \frac{3 \cdot 7 + 2 \cdot 10}{5} = 8 \text{ чол.·днів.}$$

Визначаємо трудомісткість другого етапу:

$$T_{оч\,2} = \frac{3 \cdot 6 + 2 \cdot 8}{5} = 7 \text{ чол.·днів.}$$

Визначаємо трудомісткість третього етапу:

$$T_{оч\,3} = \frac{3 \cdot 22 + 2 \cdot 26}{5} = 24 \text{ чол.·днів.}$$

Визначаємо трудомісткість четвертого етапу:

$$T_{оч\,4} = \frac{3 \cdot 8 + 2 \cdot 10}{5} = 9 \text{ чол.·днів.}$$

Визначаємо трудомісткість п’ятого етапу:

$$T_{оч\,5} = \frac{3 \cdot 1 + 2 \cdot 6}{5} = 3 \text{ чол.} \cdot \text{днів.}$$

3.4.3 Визначення числа виконавців НДР

У таблиці 3.8 наведена кількість виконавців необхідних для виконання НДР.

Таблиця 3.8 – Кількість виконавців НДР

Номер етапу	Виконавець НДР	Кількість виконавців
1	Дослідник	1
2	Дослідник, старший науковий співробітник	2
3	Дослідник, старший науковий співробітник, електролізник, лаборант	4
4	Дослідник, старший науковий співробітник	2
5	Дослідник	1

3.4.4 Розрахунок тривалості етапів НДР

Тривалість етапів дослідження $t_{оч\,i}$ розраховується за формулою:

$$t_{оч\,i} = \frac{T_{оч\,i}}{P_i \cdot K_{вн}}, \quad (3.24)$$

де $T_{оч\,i}$ – очікувана трудомісткість виконання даної роботи, чол.-днів;

P_i – кількість виконавців, чол.;

$K_{вн}$ – коефіцієнт виконання норми, $K_{вн}$=0,95.

Тривалість 1 етапу:

$$t_{оч\,1} = \frac{8}{1 \cdot 0{,}95} = 8{,}42 \approx 8 \text{ дн.}$$

Тривалість 2 етапу:

$$t_{оч\,2} = \frac{7}{2 \cdot 0{,}95} = 3{,}68 \approx 4 \text{ дн.}$$

Тривалість 3 етапу:

$$t_{оч\,3} = \frac{24}{4 \cdot 0{,}95} = 6{,}32 \approx 6 \text{ дн.}$$

Тривалість 4 етапу:

$$t_{оч\,4} = \frac{9}{2 \cdot 0{,}95} = 4{,}74 \approx 5 \text{ дн.}$$

Тривалість 5 етапу:

$$t_{оч\,5} = \frac{3}{1 \cdot 0{,}95} = 3{,}16 \approx 3 \text{ дн.}$$

3.4.5 Побудова стрічкового графіка проведення науково-дослідної роботи

При невеликій кількості робіт по етапах і виконавців, основним документом планування виконання НДР є стрічковий графік.

Відрізком горизонтальної прямої показується тривалість етапу роботи від першого до останнього дня роботи. За розрахованими даними будуємо стрічковий графік, що наведений у табл.3.9.

Таблиця 3.9 – Стрічковий графік проведення науково-дослідної роботи

Етапи	Трудомісткість, чол·днів	Кількість виконавців, чол.	Тривалість етапів, днів	Виконання робіт у робочі дні																							
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
1	10	1	10	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■																
2	7	2	4											■	■	■	■												
3	13	2	6															■	■	■	■	■	■						
4	10	4	3																					■	■	■			
5	5	1	5																								■	■	■

Загальна тривалість робіт склала 26 днів.

3.5 Розрахунок кошторису витрат на проведення дослідження

Кошторисну калькуляцію складають на весь обсяг робіт по темі. Для визначення витрат для проведення дослідження необхідно розрахувати:

– витрати на основні матеріали;

– витрати на заробітну плату;

– витрати на амортизацію використаного обладнання;

– витрати на електроенергію;

– накладні витрати.

3.5.1 Розрахунок витрат на основні матеріали

У дану статтю включаються всі витрати на придбання матеріалів, покупних виробів і напівфабрикатів, необхідних для безпосереднього виконання роботи з теми з урахуванням транспортно-заготівельних витрат.

Транспортно-заготівельні витрати $S_{ТЗ}$ становлять 2 % від суми основних матеріалів і розраховуються по формулі:

$$S_{ТЗ} = \frac{\sum S_М \cdot 2}{100}, \quad (3.25)$$

де $S_М$ – витрати на основні матеріали, грн..

$$S_{ТЗ} = \frac{54218{,}25 \cdot 2}{100} = 1084{,}37,$$

де 542128,25 – сума витрат на основні матеріали, грн.

Витрати на основні матеріали при виконанні НДР показані в таблиці 3.10.

Таблиця 3.10 – Розрахунок вартості матеріалів по НДР

Найменування матеріалів	Одиниця виміру	Кількість	Ціна за кг, грн	Усього витрат, грн
Гранули алюмінію	кг	2,0	14200,0	28400,0
Гранули магнію	кг	0,5	18600,0	9300,0
Мідна стружка	кг	1,0	13700,0	13700,0
Натрію хлорид	кг	0,5	24,00	12,00
Калію хлорид	кг	0,5	36,00	18,00
Кріоліт	кг	2,0	1186,0	2372,0
Алюмінію фторид	кг	0,5	337,50	168,75
Кальцію фторид	кг	0,5	390,00	195,00
Кальцинована сода	кг	0,5	105,00	52,50
Транспортно-заготі-вельні витрати				1084,37
Разом				55302,62

3.5.2 Розрахунок витрат на амортизацію обладнання

Витрати на амортизацію $S_{ам}$ використаного при дослідженнях обладнання визначаються за формулою:

$$S_{ам} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\alpha_{ам\,i}}{100} \cdot K_i \cdot \frac{T_{др}}{T_р}, \qquad (3.26)$$

де $\alpha_{ам\,i}$ – норма амортизаційних відрахувань для даного виду обладнання або приладу приймаємо 15 %;

K_i – вартість обладнання або приладу і-го виду, грн;

$T_{др}$ – тривалість використання даного і-го виду обладнання або приладу в дослідницькій роботі, години;

$T_р$ – можливе число годин використання обладнання або приладів на протязі року.

При однозмінній роботі $T_р$ приймається 2000 годин.

Витрати на амортизацію електропечі за формулою (3.26):

$$S_{ам} = \frac{15}{100} \cdot 300000 \cdot \frac{672}{2000} = 15120{,}00 \text{ грн.}$$

Розрахунок витрат на амортизацію обладнання та приладів наведено в таблиці 3.11.

Таблиця 3.11 – Витрати на амортизацію обладнання

Найменування обладнання	Кіль-кість одиниць	Ціна за одиницю, грн.	Норма аморти-зації, %	Тривалість використання, год.	$S_{ам}$, грн.
Електропіч	1	300000	15	672	15120,0
Електрохімічна комірка	1	7800	15	672	393,12
Випрямляч	1	18000	15	672	907,20
Спектрометр	1	2000000	15	3	450,00
Вольтамперметр	1	7400	15	672	372,96
Разом					17243,28

3.5.3 Розрахунок витрат на електроенергію

Вартість електроенергії S_e витраченої на проведення дослідження визначають за формулою:

$$S_e = \sum_{i=1}^{N} T_e \cdot N_{c\,i} \cdot T_{в\,i} \cdot m_i, \qquad (3.27)$$

де T_e – тариф за кожен споживаний кВт/годину, грн;

$N_{c\,i}$ – середня споживана потужність і-го виду обладнання, кВт;

$T_{в\,i}$ – час використання і-го виду обладнання або приладу, година/цикл;

m_i – кількість обладнання і-го виду, примірників.

Тариф за 1 кВт електроенергії з урахуванням ПДВ становить 6,90 грн.

Розрахунок витрат на електроенергію наведений у таблиці 3.12.

Таблиця 3.12 – Витрати на електроенергію

Найменування обладнання	Кіль-кість одиниць	Потуж-ність, кВт	Число годин використання, година	Тариф за 1кВт·год, грн.	Усього витрат, грн.
Електропіч	1	7,2	672	6,90	33384,96
Спектрометр	1	1,8	3	6,90	37,26
Разом					33422,22

3.5.4 Розрахунок заробітної плати й відрахувань

У розрахунок заробітної плати входять наступні статті: основна заробітна плата наукових, інженерно-технічних і допоміжних працівників, зайнятих виконанням робіт за темою; додаткова заробітна плата, що включає виплати по оплаті чергових і додаткових відпусток, на виконання державних і суспільних доручень, винагороди.

Величина заробітної плати за темою може бути розрахована за формою представленою в таблиці 3.13.

Таблиця 3.13 – Величина заробітної плати

Виконавець	Кіль-кість, чол.	Оклад, грн.	Тривалість, дні	Оплата праці, грн.
Старший науковий співробітник	1	23200	15	16571,43
Лаборант	1	9500	6	2714,29
Електролізник	1	26400	6	7542,86
Разом				26828,58

Заробітна плата виконавців НДР $З_{осн}$ розраховується за формулою:

$$З_{осн} = \frac{З_{окл}}{Т_{міс}} \cdot Т_{ет}, \quad (3.28)$$

де $З_{окл}$ – посадовий оклад, грн;

$Т_{міс}$ – кількість робочих днів у місяці, днів;

$Т_{ет}$ – тривалість певного етапу, днів.

Заробітна плата старшого наукового співробітника $З_{осн}^{снс}$:

$$З_{осн}^{снс} = \frac{23200}{21} \cdot 15 = 16571{,}43 \text{ грн.}$$

Заробітна плата лаборанта $З_{осн}^{л}$:

$$З_{осн}^{л} = \frac{9500}{21} \cdot 6 = 2714{,}29 \text{ грн.}$$

Заробітна плата електролізника $З_{осн}^{ел.}$:

$$З_{осн}^{ел.} = \frac{26400}{21} \cdot 6 = 7542{,}86 \text{ грн.}$$

Премія $З_{пр}$ становить 20 % від основної заробітної плати і розраховується за формулою:

$$З_{пр} = \frac{З_{осн} \cdot 20}{100}. \quad (3.29)$$

Премія виконавців НДР:

$$З_{пр}^{снс} = \frac{16571{,}43 \cdot 20}{100} = 3314{,}29 \text{ грн.};$$

$$З_{пр}^{л} = \frac{2714{,}29 \cdot 20}{100} = 542{,}86 \text{ грн.};$$

$$З_{пр}^{ел.} = \frac{7542{,}86 \cdot 20}{100} = 1508{,}57 \text{ грн.}$$

Загальна заробітна плата виконавців НДР розраховується по формулі:

$$З_{заг} = З_{осн} + З_{пр} + З_{дод}, \quad (3.30)$$

де $З_{дод}$ – додаткова заробітна плата виконавців(10 % від ($З_{осн} + З_{пр}$)).

$$З_{заг} = 26828,58 + 3219,43 = 30048,01 \text{ грн.}$$

Нарахування на фонд оплати праці $З_{нар}^{ФОП}$ становить 39 %:

$$З_{нар}^{ФОП} = \frac{З_{заг} \cdot 39,0}{100}. \quad (3.31)$$

$$З_{нар}^{ФОП} = \frac{30048,01 \cdot 39}{100} = 11718,72 \text{ грн.}$$

З них:

– у фонд державного соціального страхування $З_{нар}^{ФДСС}$ становить 2,5 %:

$$З_{нар}^{ФДСС} = \frac{З_{заг} \cdot 2,5}{100}. \quad (3.32)$$

$$З_{нар}^{ФДСС} = \frac{30048,01 \cdot 2,5}{100} = 751,20 \text{ грн.;}$$

– у пенсійний фонд $З_{нар}^{ПФ}$ становить 32 %:

$$З_{нар}^{ПФ} = \frac{З_{заг} \cdot 32,0}{100}. \quad (3.33)$$

$$З_{нар}^{ПФ} = \frac{30048,01 \cdot 32,0}{100} = 9615,36 \text{ грн.;}$$

– у фонди безробіття $З_{нар}^{ФБ}$, соціального страхування від нещасного випадку $З_{нар}^{ФНВ}$ та військовий внесок $З_{нар}^{ВВ}$ становить по 1,5 %:

$$З_{нар}^{ФБ} = \frac{З_{заг} \cdot 1,5}{100}. \quad (5.12)$$

$$З_{нар}^{ФБ} = З_{нар}^{ВВ} = З_{нар}^{ФНВ} = \frac{30048,01 \cdot 1,5}{100} = 450,72 \text{ грн.}$$

3.5.5 Накладні витрати

Накладні витрати $Н_в$ становлять 40 % від фонду оплати праці:

$$Н_в = \frac{З_{заг} \cdot 40}{100}. \quad (3.35)$$

$$Н_в = \frac{30048{,}01 \cdot 40}{100} = 12019{,}20 \text{ грн.}$$

3.5.6 Зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи

Кошторис витрат на науково-дослідну роботу визначається на весь обсяг виконаних робіт. Кошторис витрат наведений у таблиці 3.14.

Таблиця 3.14 – Кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи

Статті витрат	Усього витрат	
	грн.	%
1. Витрати на матеріали	55302,62	34,62
2. Основна заробітна плата	26828,58	16,79
3. Додаткова заробітна плата	3219,43	2,02
4. Нарахування на фонд оплати праці (39 %):	11718,72	7,33
– на держ. соцстрах (2,5 %)	751,20	0,47
– пенсійний фонд (32 %)	9615,36	6,02
– у фонд безробіття (1,5 %)	450,72	0,28
– у фонд соц. страхування від нещасного випадку (1,5 %)	450,72	0,28
– військовий внесок (1,5 %)	450,72	0,28
5. Амортизаційні відрахування	17243,28	10,80
6. Витрати на електроенергію	33422,22	20,92
7. Накладні витрати	12019,20	7,52
Разом	159754,05	100,00

На результатами наведених досліджень можна зробити наступні висновки.

1. Термодинамічним дослідженням хімічних реакцій взаємодії компонентів алюмінієво-магнієвого розплаву з реагентами (кріолітом, фторидом алюмінію), що використовуються під час рафінування алюмінієвих сплавів від надлишкового вмісту магнію, за температур 20…1100 °С встановлена вірогідність їх перебігу та утворення фториду магнію. З підвищенням температури вірогідність таких взаємодій збільшується.

2. Встановлено, що магній з алюмінієво-магнієвих сплавів на 88...95 % переходить в електроліт. Домішки міді, що містяться в алюмінієво-магнієвому сплаві, так само, як при електролізі кріоліто-глиноземних розплавів, переходять в катодний метал на 95...96 %.

3. Вміст магнію в катодному металі залежить від вмісту фториду магнію в електроліті, який у свою чергу визначається кількістю магнію, що завантажується з алюмінієво-магнієвим сплавом.

4. При завантаженні в електролітичну комірку не більше 20 г магнію на 1 кг алюмінію, виготовленого з глинозему при вмісті фториду магнію в електроліті до 3 % отримують катодний метал з вмістом магнію менше 0,02 %.

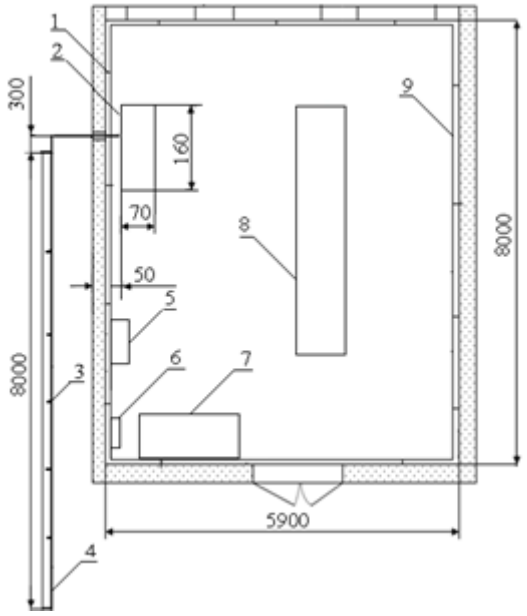
5. Надано рекомендації щодо вибору технологічних умов рафінування алюмінієвих сплавів від надлишкової кількості магнію під час електролітичного одержання алюмінію та його сплавів із кріоліто-глиноземних розплавів.

6. Для проведення науково-дослідної роботи побудовано стрічковий календарний план. Загальна тривалість виконання науково-дослідної роботи склала 26 днів. Розраховано зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідницької роботи. Загальні витрати на проведення роботи склали 159754,05 грн.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Аналіз потенційно небезпечних та шкідливих чинників виробничого середовища

Експериментальні дослідження з отримання алюмінієвих розплавів шляхом плавлення вторинної сировини та рафінування отриманих розплавів від надлишкового вмісту магнію проводять у металургійній лабораторії (рис.4.1), що відноситься до II групи, в якій виробничі процеси відбуваються за несприятливих умов [19,20].



1 – скоба кріплення; 2 – лабораторна електропіч; 3 – заземлювач;
4 – сполучна смуга; 5 – розподільний електрощит; 6 – вогнегасник;
7 – витяжна шафа; 8 – лабораторний стіл; 9 – скоба кріплення.

Рисунок 4.1 – Схема металургійної лабораторії

Сировина, яка використовується при рафінуванні алюмінієво-магнієвих розплавів, по ступеню дії на організм людини в більшості своїй відноситься до

четвертого класу небезпеки, є мало небезпечною речовиною відповідно до ДСН 3.3.6.042 [19].

До шкідливих і небезпечних речовин металургійної лабораторії з рафінування алюмінієвих сплавів відносяться до фізичної групи ДСТУ 12.1.005 [20]. До цієї групи відносяться: пил, шум, зміна температури усередині приміщення. Робота в лабораторії пов'язана із застосуванням різних реактивів, наприклад, для рафінування алюмінієвих сплавів використовують такі речовини та хімічні сполуки, як кріоліт, фторид алюмінію, фторид натрію, фторид магнію, фторид кальцію, фтори кальцію, хлорид натрію, хлорид калію, глинозем.

До шкідливих чинників виробничого середовища, щодо отримання алюмінієвих сплавів і заходи, щодо їх усунення, які мають місце на металургійній ділянці, належать фторид алюмінію, фторид натрію, фторид водню, фтори магнію, хлорид натрію, фтори кальцію, кріоліт, шум, температура зовнішнього повітря (залежно від пори року), електричний струм.

Кріоліт ($3NaF \cdot AlF_3$) - мінерал з групи природних фторидів, безколірний або білий, сірувато-білий, інколи димчасто-сірий до майже чорного, червонувато-коричневого ДСТУ 10561. За зовнішнім виглядом – представляє собою дрібнокристалічний порошок, який при комкуванні добре грудкується. Блиск від маслянисто-перламутрового до скляного. Прозорий до того, що просвічує. Щільність (виміряна) 2,96…2,98 г/см^3. Крихкий. Температура плавлення чистого кріоліту дорівнює 977 °С. На вугіллі після тривалого прожарення кульки розплавленого кріоліту розкладаються, залишається Al_2O_3 і при цьому відчувається запах фтору. Помітно розчиняється у воді. Повністю розчинимо в концентрованій сірчаній кислоті з виділенням HF. Легко розчиняється також в HCl, важче - в щавлевій кислоті. При потраплянні в організм людини погіршує склад крові, при систематичному потраплянні може викликати захворювання кісток та зубів. ГДК у робочій зоні 0,03 мг/м^3. Клас небезпеки другий – високо небезпечні ГДК от 0,1 до 1 мг/м^3.

Фторид алюмінію (AlF_3) – компонент електроліта, має вигляд порошку білого чи рожевого кольору, вміст фтора 64,5 %. Слабо розчиняється у воді, при нагріві возгоняється, не переходе у рідкий стан. Токсичність його та ГДК аналогічна кріоліту ДСТУ 10561.

Фторид натрію (NaF) ДСТУ 4463 – компонент електроліту, складова частина кріоліту. Уявляє собою гігроскопічний білий порошок, складаючий 45% фтора. Відноситься до отруйних речовин, токсичний, уражає центральну нервову систему (протоплазменна отрута). При потраплянні до організму може викликати нудоту або більш тяжкі отруєння. ГДК у робочій зоні 1 мг/м^3.

Фторид магнію (MgF_2) – добавка до електроліту, є кристалічним порошком, погано розчинним у воді (ДСТУ 7204). При тривалій взаємодії з людино, навіть у невеликих кількостях викликає флюороз. ГДК у робочій зоні 1 мг/м^3.

Чистий хлорид натрію (NaCl) ДСТУ 4233 має вигляд безбарвних кристалів, але з різними домішками його колір може приймати блакитний, фіолетовий, рожевий, жовтий або сірий відтінок. Білі кубічні кристали або білий кристалічний порошок солоного смаку, без запаху. Легко розчинимо у воді (1:3), мало розчинимо в етанолі. Температура плавлення 800,8 °С, кипіння 1465 °С. Помірно розчиняється у воді. ГДК у робочій зоні 1 мг/м^3.

CaF_2 ДСТУ 29220 – безбарвні діамагнітні кристали (в подрібненому стані - білі). До температури 1151 °С існує α-CaF_2 з кубічною граткою, вище 1151 °С - розупорядкована модифікація тетрагональної сингонії, температура плавлення у цієї модифікації - 1418 °С. Погано розчинний у воді (16 мг/л при 18 °С). Зустрічається в природі у вигляді мінералу флюориту (плавиковий шпат).

Оскільки серед перерахованих вище речовин, що використовуються в проведенні досліджень є шкідливі, а саме токсичні та вогненебезпечні речовини - поводитись з ними слід особливо обережно. Працювати з ними необхідно у витяжній шафі тільки після вмикання вентиляції [20].

4.2 Заходи щодо усунення шкідливих і небезпечних чинників виробничого середовища

Всі заходи щодо усунення шкідливостей і небезпек поділяють на колективні (вентиляція, загорожа, укриття) і індивідуальні засоби захисту.

Металургійна лабораторія за ступенем небезпеки ураження людей електричним струмом відповідно до НПАОП 40.1-1.21 є приміщенням без підвищеної небезпеки [20]. У лабораторії електроустановки відносяться до установок до 1000 В, що примушує звертати увагу на профілактику електротравматизма. Лабораторія має категорію В / П 1 [19].

Приміщення сухе, добре опалюване з струмонепровідною підлогою, яка вкрита лінолеумом, з температурою 18…24 °С, з вологістю 40…50 %. В ньому знаходяться такі електроустаткування: піч Тамана, муфельна піч, піч опору, витяжна шафа, сушильна шафа, автоклавна установка, які під час використання знаходяться під напругою.

Причинами ураження електричним струмом є такі показники: пошкодження устаткування, пошкодження ізоляції, коротке замикання на землю або на корпус, порушення правил техніки безпеки и роботи с електроустаткуванням.

Для забезпечення електробезпеки в даному приміщенні використовуються такі технічні засоби:

- захисне заземлення;
- мала напруга;
- захисне відімкнення;
- ізоляція струмопроводів;
- знаки безпеки.

Усі електроустаткування можна у разі потреби вимкнути через електронний щит управління, який миттєво знеструмлює усе електричне обладнання. Скрізь, де встановлені розетки, є попереджувальні знаки.

До основних причин ураження електричним струмом відносяться: випадкове доторкання до струмопровідних частин апаратури; доторкання до неструмопровідних частин апаратури, що випадково виявилися під напругою; ремонтні роботи на відключеному устаткуванні при випадковому його включенні; при попаданні людини в полі розтікання струму. Величина струму людини, що проходить через тіло:

- пороговий відчутний струм (викликає дрібне поколювання або почесування): 0,5…1,5 мА для змінного струму, 5…7 мА для постійного струму;
- пороговий невідпускаючий струм (викликає параліч рук, біль, затруднення дихання, нагрів, скорочення м'язів): 10…25 мА для змінного стру-
- му, 50…80 мА для постійного струму;
- пороговий фібриляційний (викликає фібриляцію серця): 50…80 мА для змінного струму, 300 мА для постійного струму [19].

Опір тіла людини визначається опором шкіри. Максимальним опором володіє поверхневий ороговілий шар шкіри (епідерміс) від 2×103…2×106 Ом. Опір внутрішніх органів 300…600 Ом, а органічної рідини 100…300 Ом. Розрахунковий опір тіла людини приймають рівним 1000 Ом. Опір тіла людини залежить від: а) стану шкіряного покрову; б) механічних ушкоджень і наявності вологи на тілі (знижує опір); в) стану здоров’я; г) психічного стану; д) наявності в крові людини алкоголю (знижує опір); є) стать людини (у жінок опір тіла менший, ніж у чоловіків).

На організм людини електричний струм діє трьома видами впливів:

- термічний: призводить до функціональних розладів, викликаючи підігрів шкіри, фізіологічної рідини, внутрішніх органів;
- електролітичне: призводить до розкладання органічної рідини на катіони й аніони, до зміни складу рідини, до зміни складу тканини в цілому;
- біологічне: судорожне і хаотичне скорочення м'язів живої тканини.

Заходи, що захищають від ураження електричним струмом: ізоляція; підйом на висоту відкритих струмопровідних частин електроустаткування, що

знаходяться під напругою; застосування механічних та електричних блокувань; застосування захисного заземлення; застосування низької (12 В і 36 В) напруги.

4.3 Розрахунок захисного заземлення

Для забезпечення захисту від ураження електричним струмом при дотику до металевих неструмоведучих частин, які можуть опинитися під напругою в результаті пошкодження ізоляції (піч Таммана, муфельна піч, піч опору, витяжна шафа, сушильна шафа, автоклавна установка), в металургійній лабораторії пропонується застосувати захисне заземлення. Призначення захисного заземлення – створення між металевими конструкціями або корпусом електричного обладнання і землею електричного з'єднання досить малого опору, щоб у разі замикання на землю при дотику людини через його тіло пройшов струм малої величини, безпечний для організму.

Заземлення корпусу печі забезпечено підведенням заземлювальної жили до живильних розеток. Опір заземлення – 4 Ом згідно ПБЕ для електроустановок з напругою до 1000 В [19,20].

Зробимо розрахунок захисного заземлення для лабораторії, в якій проводяться досліди.

Вибираємо виносний заземлювальний пристрій, який застосовується при малих струмах замикання на землю, зокрема в установках до 1000 В.

Заземлювач виконується з вертикальних труб (стержнів) довжиною l = 2 м із зовнішнім діаметром, який дорівнює d = 0,03 м, верхні кінці яких з'єднуються між собою за допомогою горизонтального електрода – сталевої смуги перетином 4 × 40 мм, покладеної в землю на глибині t = 0,7 м. Питомий електричний опір ґрунту ρ = 100 Ом · м. Коефіцієнт сезонності для вертикального заземлювача дорівнює $\psi = 1{,}3$. Нормативний опір заземлювача – 4 Ом [19] (рис.4.2).

Визначимо розрахунковий питомий опір грунту для вертикального

заземлювача:

$$\rho_в = \psi_в \cdot \rho \,, \tag{4.1}$$

де $\rho_в$ - питомий електричний опір ґрунту для вертикального заземлювача, Ом · м;

$\psi_в$ - коефіцієнт сезонності для вертикального заземлювача.

Підставляючи чисельні величини в формулу (4.1), отримаємо:

$$\rho_в = 1{,}3 \cdot 100 = 130 \quad \text{Ом} \cdot \text{м}$$

Опір розтіканню струму одиночного вертикального заземлювача, заглибленого в землю на 0,7 м [19,20]:

$$R_0 = \left(\frac{\rho_в}{2\pi l}\right) \cdot \left[\ln\frac{2 \cdot l}{d} + 0{,}5\ln\frac{4 \cdot t + 3 \cdot l}{4 \cdot t + l}\right], \tag{4.2}$$

де R_0 - опір розтіканню струму одиночного вертикального заземлювача, заглибленого в землю, Ом.

Підставляючи чисельні величини в формулу (4.2), отримаємо:

$$R_0 = \left(\frac{130}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 2}\right) \cdot \left[\ln\frac{2 \cdot 2}{0{,}03} + 0{,}5\ln\frac{4 \cdot 0{,}7 + 3 \cdot 2}{4 \cdot 0{,}7 + 2}\right] = 15{,}18 \text{ Ом.}$$

Орієнтовна кількість вертикальних заземлювачів складе [19]:

$$n = \frac{1{,}3 \cdot R_0}{R_и}, \text{ шт.} \tag{4.3}$$

де n – кількість вертикальних заземлювачів, шт.

Підставляючи чисельні величини в формулу (4.3), отримаємо:

$$n = \frac{1{,}3 \cdot 15{,}18}{4} = 5 \text{ , шт.}$$

Знаходимо відношення відстані між заземлювачами до їх довжини [19]:

$$A = \frac{a}{l} \tag{4.4}$$

де А – відношення відстані між заземлювачами до їх довжини;

а – відстань між заземлювачами, мм;

l – довжина заземлювача, мм.

Підставляючи чисельні величини в формулу (4.4), отримаємо:

$$A = \frac{2}{2} = 1$$

Коефіцієнт використання вертикальних заземлювачів $\eta_в = 0{,}7$, горизонтальних заземлювачів – $\eta_г = 0{,}74$.

Опір розтіканню струму групи вертикальних заземлювачів [19,20]:

$$R_в = \frac{R_0}{n \cdot \eta_в}, \text{ Ом} \qquad (4.5)$$

де $R_в$ - опір розтіканню струму групи вертикальних заземлювачів, Ом;

$\eta_в$ - коефіцієнт використання вертикальних заземлювачів, 0,7;

$\eta_г$ - коефіцієнт використання горизонтальних заземлювачів, 0,74.

Підставляючи чисельні величини в формулу (4.5) отримаємо:

$$R_в = 15{,}18 / (5 \cdot 0{,}7) = 4{,}3 \text{ Ом}.$$

Довжина горизонтальної сполучної смуги [19]:

$$l_г = a \cdot (n - 1), \text{ м} \qquad (4.6)$$

де $l_г$ - довжина горизонтальної сполучної смуги, м.

Підставляючи чисельні величини в формулу (4.6), отримаємо:

$$l_г = 2 \cdot (5 - 1) = 8, \text{ м}$$

Для горизонтального заземлювача при довжині смуги 8 м коефіцієнт сезонності буде – $\psi_г = 2{,}5$.

Розрахунковий питомий опір ґрунту для горизонтального [20] заземлювача:

$$\rho_г = \psi_г \cdot \rho \text{ , Ом} \cdot \text{м} \qquad (4.7)$$

де $\rho_г$ - розрахунковий питомий опір ґрунту для горизонтального заземлювача, Ом · м.

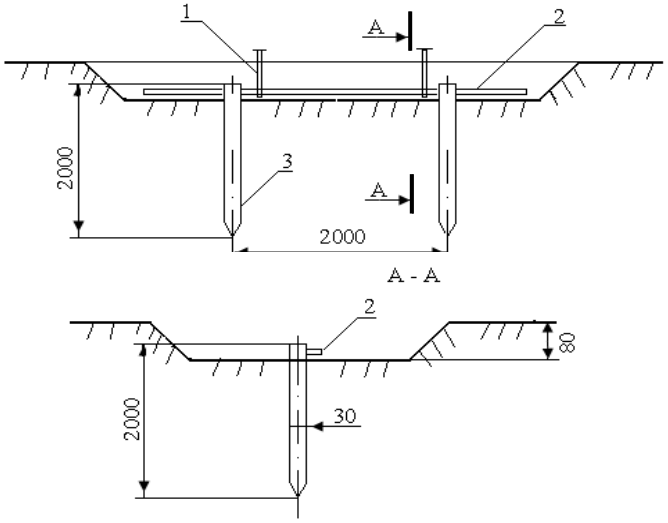
Підставляючи чисельні величини в формулу (4.7), отримаємо:

$$\rho_г = 2{,}5 \cdot 100 = 250 \text{ , Ом} \cdot \text{м}$$

Опір горизонтальної смуги, заглибленої в землю на 0,7 м становить [19]:

$$R_г = \left(\frac{\rho_г}{2 \cdot \pi \cdot l_г \cdot \eta_г}\right) \ln\left(\frac{2 \cdot l_г^2}{bt}\right) \qquad (4.8)$$

де $R_г$ - опір горизонтальної смуги, поглибленої в землю, Ом.



а

1 – приєднання до зовнішнього заземлювача, з'єднувальна стрічка г/к 40х4; 2 – горизонтальній заземлювач, з'єднувальна стрічка г/к 40х4; 3 – вертикальний заземлювач, *d* = 30 мм

Рисунок 4.2 – Схеми захисного заземлення з позначенням розмірів

Підставляючи чисельні величини в формулу (4.8), отримаємо:

$$R_г = \left(\frac{250}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 8 \cdot 0{,}74}\right) \ln\left(\frac{2 \cdot 8^2}{0{,}04 \cdot 0{,}7}\right) = 56{,}65$$

Опір заземлювачів в цілому [19,20]:

$$R_З = \frac{R_в \cdot R_г}{R_в + R_г} \text{ Ом} \qquad (4.9)$$

де $R_з$ - опір заземлювачів в цілому, Ом.

Підставляючи чисельні величини в формулу (4.9), отримаємо:

$$R_З = \frac{4{,}3 \cdot 56{,}65}{4{,}3 + 56{,}65} = 4 \text{ Ом}$$

Отриманий опір заземлювачів дорівнює номінальному - 4 Ом, що відповідає вимогам ПБЕ.

Отже, розташовуємо 5 заземлювачів в ряд на відстані 2-ох м один від одного (рис. 4.2 *а*).

ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано сучасний стан виробництва алюмінієвих сплавів в Україні. Встановлено, що на металургійних підприємствах України, які здійснюють переплав вторинної алюмінієвої сировини, третина від усіх плавок є бракованими через перебільшення меж за магнієм. Тому в Україні існує проблема створення сучасних технологій рафінування розплавів, отриманих переплавленням вторинної алюмінієвої сировини, від надлишкового вмісту магнію для виготовлення високоякісних алюмінієвих сплавів.

2. Проаналізовано способи рафінування алюмінієво-магнієвих сплавів, отриманих з вторинної сировини, від надлишкового магнію. Встановлено, що відомі способи рафінування таких розплавів від надлишкового магнію натрієвим кріолітом або хлором мають істотні недоліки. Для виходу на міжнародний ринок алюмінієвих сплавів потрібно істотно понизити вміст магнію, використовуючи ефективні методи рафінування сплавів від магнію.

3. Термодинамічними дослідженнями встановлена вірогідність рафінування алюмінієвого розплаву від надлишкової кількості магнію в електролітах, до складу яких входить фторид алюмінію.

4. Експериментальними дослідженнями підтверджено вірогідність перебігу реакцій взаємодії магнію з фторидом алюмінію та кріолітом для рафінування алюмінієво-магнієвих розплавів, отриманих з вторинної сировини, від надлишкової кількості магнію.

5. Експериментальними дослідженнями встановлено, що з алюмінієво-магнієвих розплавів домішки магнію та міді на 95 % переходять в електроліт.

6. Експериментальними дослідженнями встановлено межу кількості магнію, що надходить із розплавом на рафінування, та визначено склад електроліту для отримання відрафінованого алюмінієвого розплаву з вмістом магнію до 0,02 %.

7. Для проведення науково-дослідної роботи побудований стрічковий календарний план. Загальна тривалість виконання науково-дослідної роботи склала 26 днів. Розраховано зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідницької роботи.

8. Проведена оцінка шкідливих і небезпечних чинників металургійної лабораторії, в якій проведено досліди. Розроблено заходи щодо захисту від шкідливих факторів. Для захисного заземлення електропічного обладнання металургійної лабораторії розроблена схема заземлення та виконано розрахунок захисного заземлення, відповідно до якого потрібно розташувати у ряд 5 заземлювачів з номінальним опором 4 Ом.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Верховлюк А. М., Нарівський А. В., Могилатенко В. Г. Технологія одержання металів та сплавів для ливарного виробництва : навч. посіб. Київ : Видавнічій дім «Вініченко», 2016. 224 с.

2. Любич О.Й., Пчелінцев В.О. Фізичні основи металургії кольорових і рідкоземельних металів : навч. посіб. Суми : Вид-во СумДУ, 2009. 226 с.

3. Теоретичні основи процесів кольорової металургії : підручник / В. С. Ігнатьєв та ін. ; за ред. І. Ф. Червоного. Запоріжжя : ЗДІА, 2012. 199 с.

4. Нестеренко Т. М. Металургія легких металів : конспект лекцій. Запоріжжя : ЗДІА, 2006. 60 с.

5. Основи металургійного виробництва металів і сплавів : підручник / Д. Ф. Чернега та ін. ; за ред. Д. Ф. Чернеги, Ю. Я. Готвянського. Київ : Вища школа, 2006. 503 с.

6. Davidson P. A. Overcoming Instabilities in Aluminium Reduction Cells: a Route to Cheaper Aluminium. *Materials science and technology*. 2000. No.16. P.475−483.

7. Дьомін О.С., Нестеренко Т.М. Дослідження сучасного стану та напрями вдосконалення рафінування алюмінієвих розплавів, отриманих із вторинної сировини. *МОЛОДА АКАДЕМІЯ -24* : збірник тез міжнародної науково-технічної конференції студентів і молодих вчених (м. Дніпро, 23-24 травня 2024 р.). Дніпро : УДУНТ, 2024. Т.1. С. 42.

8. Kvande H., Drablos P. A. The Aluminum Smelting Process and Innovative Alternative Technologies. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*. 2014. Vol. 56. P.23-27.

9. Capitalist V. All the Metals We Mined in 2021 in One Visualization. URL: https://elements.visualcapitalist.com/all-the-metals-mined-in-2021/ (дата звернення: 15.01.2025).

10. Нестеренко Т. М., Нестеренко О. М., Колобов Г. О., Грицай В. П. Виробництво алюмінієвих сплавів з рудної та вторинної сировини : навч. посіб. Київ : Вища школа, 2007. 207 с.

11. Kamavaram V., Reddy R.G. Recycling of Aluminum based Materials in Ionic Liquids. *Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing*, *TMS*. 2022. P. 517−526.

12. Нестеренко Т. М. Металургія легких металів : метод. вказівки до лабораторних занять по розділу «Металургія первинних легких металів». Запоріжжя : ЗДІА, 2006. 60 с.

13. Upcycling of scrap aluminum to pure aluminum through molten salt electrolysis / Buju Guo and et. *Process Safety and Environmental Protection*. 2024. Vol. 191, Part A, November. P. 94−101.

14. Ivanov V. I., Skachkov V. O., Nesterenko T. M., Harchenko O. I. About diffusive transfer of thermal energy and mass of components in thermodynamics heat-resistant systems. *Металургія* : зб. наук. праць. Запоріжжя. 2021. Вип. 2. С. 87−94.

15. Villars P., Prince A., Okamoto H. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagramms. ASM International : Geauga Country, OH, USA. 1995. Vol. 3. P. 3501–3514, 3597–3621.

16. Lantelme F., Groult H. Molten Salt Chemistry. From Lab to Applications. Elsevier, 2013. 592 p.

17. Тюріна Н. М., Ведерніков М. Д., Капінос Г. І. Економіка промислового підприємства : підручник. Львів : Новий Світ-2000, 2008. 311 с.

18. Іващенко О. М. Методичні рекомендації до виконання організаційно-економічної частини дипломного проекту : метод. вказівки. Запоріжжя : ЗДІА, 2004. 31 с.

19. Гандзюк М. П., Желібо Е. П., Халимовський М. О. Основи охорони праці : підручник. Київ : Каравела, 2005. 393 с.

20. Кожемякін Г. Б., Рижков В. Г., Белоконь К. В. Охорона праці та техногенна безпека : метод. вказівки до виконання розділу магістерських робіт. Запоріжжя : ЗДІА, 2012. 48 с.

ДОДАТОК

ТЕЗИ НА МІЖНАРОДНУ НАУКОВО-ТЕХНІЧНУ КОНФЕРЕНЦІЮ СТУДЕНТІВ І МОЛОДИХ УЧЕНИХ «МОЛОДА АКАДЕМІЯ-24»

(м. Дніпро, 23-24 травня 2024 року)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ



МІЖНАРОДНА НАУКОВО-ТЕХНІЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ СТУДЕНТІВ І МОЛОДИХ УЧЕНИХ "МОЛОДА АКАДЕМІЯ - 24"

Дніпро
2024

Основною причиною розбіжностей є дуже низька кристалічність дрібних частинок Al_2O_3.

В умовах промислового виробництва в основному отримують низькопрожарений глинозем, масовий вміст α-модифікації в якому складає 6 – 8 %. Майже весь об'єм такого глинозему направляється на виробництво первинного алюмінію електролізом. Крім того, деякі підприємства за умови наявності попиту виробляють певну кількість так званого високопрожареного глинозему, що містить понад 12 % α-Al_2O_3. Зазвичай, споживачі висувають до такого глинозему менші вимоги щодо крупності кристалів або прагнуть отримати матеріал високої дисперсності. Подальші дослідження процесів фазових перетворень при кальцинації мають на меті забезпечення можливості випуску глинозему для різних сфер застосування при мінімальній собівартості.

ДОСЛІДЖЕННЯ СУЧАСНОГО СТАНУ ТА НАПРЯМІВ ВДОСКОНАЛЕННЯ РАФІНУВАННЯ АЛЮМІНІЄВИХ РОЗПЛАВІВ, ОТРИМАНИХ ІЗ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

Дьомін О.С., керівник доц. Нестеренко Т.М.
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету.

Основною тенденцією світового виробництва продукції із вторинної алюмінієвої сировини є переробка брухту і відходів на підприємствах потужністю понад 20 тис. т металу за рік. Через невелику потужність українські підприємства не використовують замкнуті технологічні лінії і сучасне мобільне устаткування для підготовки шихти, вторинну алюмінієву сировину переплавляють в устаткуванні місткістю до 10 т за цикл. Отриманий метал має відхилення від світових стандартів за хімічним складом по основним елементам і домішкам, надходить споживачам як підготовчі сплави. Для отримання конкурентоспроможних алюмінієвих сплавів розроблено методи очищення і рафінувальне устаткування. Для очищення розплавів від водню шляхом продування нейтральними газами створено нові установки з попереднім сушінням азоту, що застосовують термочутливий силікагель як поглинач вологи. Запропоновано композиції трикомпонентного рафінувального флюсу, що відповідають потрійній евтектиці у системі хлоридів магнію, калію та натрію, для заміни газоподібного хлору та забезпечення екологічності процесу рафінування.

ПРО ВДОСКОНАЛЕННЯ ОТРИМАННЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ МЕТАЛЕВИХ ПОРОШКІВ У СТРУМЕНЕВИХ МЛИНАХ

Крамаренко Є.О., керівник доц. Нестеренко Т.М.
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету.

Порівняно невеликі витрати на виготовлення виробів з порошків разом з можливістю надання виробам спеціальних властивостей висунули порошкову металургію до числа найбільш прогресивних сучасних технологій, в тому числі й отримання наноматеріалів. Вдосконалення фізико-хімічних і спеціальних властивостей матеріалів відбувається шляхом створення нових за структурою і складом матеріалів, а також завдяки застосуванню нетрадиційних процесів їх отримання або внаслідок модифікуючої обробки порошків. Тепер із розробкою нових матеріалів і отримання виробів шляхом 3D-друку є великий попит на нанодисперсні порошки. Одним зі способів отримання ультрадисперсних порошків є механічне подрібнення у струменевих млинах за понижених температур (так зване холодоструменеве