

УДК 621.74.01

Теория и практика ликвационного рафинирования металлических расплавов

В.А. Кечин*

*Владимирский государственный университет
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
Россия, 600000, Владимир, ул. Горького, 87*

Received 28.11.2013, received in revised form 30.12.2013, accepted 15.03.2014

Дана характеристика типов процесса ликвационного рафинирования металлических расплавов от примесных элементов. Показана эффективность экстракционно-кристаллизационно-ликвационного рафинирования (экл-процесс) магниевых расплавов от металлических примесей с использованием элементов-присадок (Ti, Zr, Mn). Установлены величины параметров взаимодействия в рассматриваемых тройных системах (Mg-Ti-X, Mg-Zr-X, Mg-Mn-X). Показано влияние введения присадок титана, циркония и марганца на активность железа.

Ключевые слова: ликвационное рафинирование, металлические расплавы, рафинирующие присадки, примесные элементы.

Современные физические и физико-химические методы рафинирования металлических расплавов отличаются своей рафинирующей эффективностью, а также уровнем разработки и масштабами применения.

Наиболее простым, экономичным и осуществляемым в больших промышленных масштабах является метод ликвационного рафинирования расплавов от примесных элементов, основанный на разделении компонентов гетерогенных металлических систем, фазы которых существенно отличаются по физико-химическим свойствам.

Ликвационные процессы рафинирования расплавов от металлических примесей, газов и неметаллических включений, исходя из характера взаимодействия примесных элементов с рафинируемым металлом, следует классифицировать как показано в табл. 1.

Ниже приведена краткая характеристика типа процесса рафинирования и его взаимосвязь с диаграммой состояния.

Ликвационное рафинирование (Л-процессе) основано на изменении растворимости примесей при охлаждении расплава и разделении по плотности образующихся фаз.

Л-процесс протекает в две стадии:

– формирование из гомогенного жидкого сплава (Ж) гетерогенной системы с двумя жидкими фазами (J_1, J_2), т.е. $J \rightarrow J_1 + J_2$;

Таблица 1. Процессы ликвационного рафинирования и их типы

Наименование процесса	Наименование типа	Обозначение типа
Ликвационный	Ликвационный Ликвационно-кристаллизационный Ликвационно-газификационный	Л ЛК ЛГ
Экстракционно-ликвационный	Кристаллизационно-ликвационный Экстракционно-ликвационный Экстракционно-кристаллизационно-ликвационный	КЛ ЭЛ ЭКЛ

Таблица 2. Тип процесса рафинирования и характера взаимодействия металла (А) с примесью (В)

п/п	Тип процесса	Фазовое равновесие системы	Температурная область проведения процесса	Примеры реальных систем
1	Л-процесс	$Ж_1 + Ж_2$	В области расслаивания жидкой фазы	Pb – Cu Zn – Pb
2	ЛК-процесс	$Ж_1 + Т$	$(t_{ликв} - t_{сол})$	Al – Si, Al – Fe, Mg – Mn, Zn – Fe
3	ЛГ-процесс	$Ж_1 + Г$	$\sim t_{пл \text{ металла}}$	Al – H ₂ , Mg – H ₂ , Cu – H ₂
4	КЛ-процесс	$Ж_1 + Т$ $Ж_1 + B_n C_m$	$\sim t_{ликв}$ $(t_{ликв} - t_{сол})$	Pb – Cu – S
5	ЭЛ-процесс	$Ж_1 + Ж_2$	$\sim t_{ликв}$	Al – Zn – Fe, Al – Mg – Fe
6	ЭКЛ-процесс	$Ж_1 + \alpha$ $Ж_1 + B_n C_m$ $Ж_1 + B_x C_y$	$\sim t_{ликв}$	Mg – Fe – Ti, Mg – Fe – Zr, Pb – Bi – Ca

– разделение образующихся жидких фаз гетерогенной системы с получением двух обособленных продуктов.

Механизм процесса ликвационного рафинирования состоит в том, что при охлаждении вначале формируются устойчивые зародыши капель новой жидкости в старой, затем происходит их расслоение вследствие различия в плотностях каждой из жидких фаз.

На возможность осуществления Л-процесса указывает область расслаивания в жидком состоянии. Интервал температур осуществления Л-процесса находится в области расслаивания, но предпочтительней следует считать температуру, несколько превышающую температуру монотектического превращения. В табл. 2 (п. 1) приведены реальные системы, являющиеся примером Л-процесса рафинирования [1-3].

Ликвационно-кристаллизационное рафинирование (ЛК-процесс) основано на изменении растворимости примесей с образованием твердой кристаллической фазы постоянного или переменного состава.

ЛК-процесс протекает в два стадии:

– формирование из гомогенного жидкого сплава (Ж) гетерогенной системы с одной жидкой ($Ж_1$) и другой твердой (Т) фазами, т.е. $Ж \rightarrow Ж_1 + Т$;

– разделение образовавшихся фаз гетерогенной системы с получением двух обособленных продуктов.

В механизме и кинетике ЛК-процесса существенную роль играют следующие факторы: число центров кристаллизации, возникающих в единице объема жидкости в единицу времени; линейная скорость роста кристаллической фазы; способность тонкодисперсных частиц к коагуляции и получению укрупненных частиц кристаллической фазы, что приводит к увеличению скорости осаждения или всплытия частиц и сокращению продолжительности отстаивания.

При полной растворимости компонентов системы в жидком и твердом состояниях область возможного осуществления процесса определяется интервалом температур ликвидуса и солидуса. Предпочтительной для ЛК-процесса следует считать температуру, близкую к температуре солидуса. В этом случае кристаллическая фаза наиболее полно освободится от примеси (В), которая концентрируется в жидкой фазе (табл. 2, п. 2). Аналогично будет протекать процесс очистки в сплавах систем с эвтектическим и перитектическим превращениями. Однако в последнем случае примесь (В) будет концентрироваться в кристаллической фазе, а жидкая фаза окажется более чистой в сравнении с составом исходного металла, состав и количественное соотношение фаз при ЛК-процессе определяется диаграммами состояния для фиксированной температуры. В табл. 2 (п. 2) приведены реальные системы, которые являются примером ЛК-процесса рафинирования [1, 3-5].

Ликвационно-газификационное рафинирование (ЛГ-процесс) протекает в расплавах с понижением температуры вследствие образования газообразной фазы, представленной пузырьками водорода, образующего с металлами эндотермические твердые растворы внедрения. Процесс образования газовых пузырьков в металлических расплавах при их охлаждении связан с изменением растворимости водорода в расплаве, т.е. протекает ЛГ-процесс с последующей ликвацией – разделением расплава на жидкую и газообразную фазы. Очевидно, что ЛГ-процесс протекает также в две стадии:

- формирование из гомогенного жидкого расплава (Ж) гетерогенной системы с одной жидкой ($Ж_1$) и другой газообразной (Г) фазами, т.е. $Ж \rightarrow Ж_1 + Г$;
- разделение образовавшихся жидкой и газообразной фаз гетерогенной системы.

Таким образом, механизм ЛГ-процесса состоит в том, что вначале формируются устойчивые зародыши газовой фазы в расплаве и только после этого происходит их разделение вследствие различия в плотностях. Характер взаимодействия металла с водородом показывает, что основная часть водорода выделяется из расплава вблизи температуры плавления металла. Медленным охлаждением расплава до температуры, близкой температуре плавления? с последующим интенсивным нагревом до температуры литья можно добиться удаления из него значительной части водорода. На практике этот способ разделения называют дегазацией «вымораживанием» расплава. В табл. 2 (п. 3) приведены реальные системы, которые являются примером ЛГ-процесса рафинирования [2, 6, 7].

Кристаллизационно-ликвационное рафинирование (КЛ-процесс) основано на разделении компонентов системы путем введения в нее третьего компонента. Причем вводимая в расплав присадка должна иметь большее сродство к примеси, чем примесь к основному металлу. При КЛ-процессе в случае введения третьего элемента – присадки – могут иметь место два варианта рафинирования. В первом (присадка нерастворима в очищаемом металле) резуль-

татом рафинирования будет получение чистого металла; во втором (присадка имеет известную растворимость в очищаемом металле) – получение чистого сплава. Количество вводимой присадки при КЛ-процессе должно обеспечить образование твердого раствора на основе металла-растворителя и возможно полное связывание примеси в прочные интерметаллиды при температуре несколько выше точки плавления основного металла. В табл. 2 (п. 4) приведены реальные системы, рафинирование которых идет по КЛ-процессу [1, 3, 4]. Примером КЛ-процесса может служить процесс тонкого обезмеживания, осуществляемый введением в жидкий свинец с содержанием $\sim 0,06\%$ Си некоторого количества элементарной серы при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сера имеет большее сродство к меди, чем к свинцу, и образует тугоплавкие и трудно-растворимые в жидком свинце соединения Cu_2S , которые всплывают на поверхность ванны, отделяясь от жидкого свинца, очищенного до $0,001 - 0,002\%$.

Экстракционно-ликвационное рафинирование (ЭЛ-процесс) основано на избирательном извлечении примеси (В) из раствора (А) с помощью экстрагента (Э). Считается, что экстрагент служит как бы разбавителем, не растворяющимся в исходном растворе; для этого случая справедливо (по теории растворов) при малых концентрациях примеси (В) в обоих растворах соотношение $(C_B)_A : (C_B)_Э = K$, где $(C_B)_A$ – концентрация примеси (В) в растворе (А) после экстракции; $(C_B)_Э$ – концентрация примеси (В) в экстрагенте, т.е. растворителе (Э); K – коэффициент распределения.

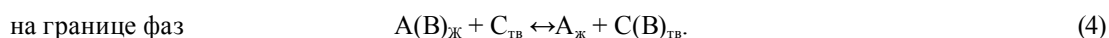
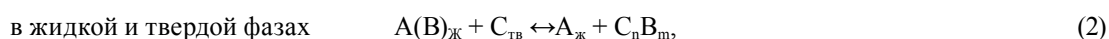
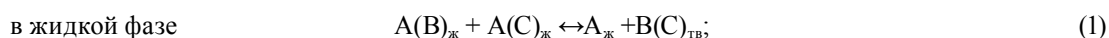
Для ЭЛ-процесса важно, чтобы растворитель (Э) был в жидком состоянии. Рафинирование по этому типу завершается разделением образующихся в процессе жидкостной экстракции продуктов ($Ж \rightarrow Ж_1 + Ж_2$).

В табл. 2 (п. 5) приведены реальные системы, рафинирование которых идет по ЭЛ-процессу.

Примером ЭЛ-процесса рафинирования служат цинковый и магниевый методы очистки алюминия от железа [4, 8].

Экстракционно-кристаллизационно-ликвационное рафинирование (ЭКЛ-процесс) имеет место для тех систем, в которых происходит экстракция растворенной примеси из жидкой (металлической) фазы в твердую путем присадки экстрагирующего реагента, образующего с примесью твердый раствор, либо химические соединения постоянного или переменного состава.

Такую экстракцию, вероятно, можно назвать жидкостно-твердой экстракцией в отличие от просто жидкостной [9]. Механизм ЭКЛ-процесса, который может протекать одновременно в жидкой и твердой фазах, при очистке металла (А) от примеси (В) в присутствии экстрагента (С) сводится к следующим реакциям:



Из этих реакции следует, что в результате взаимодействия реагента (С) с очищаемым металлом (А) примесь (В) может быть сконцентрирована (экстрагирована) в чистом виде (1), в

форме химических соединений постоянного (2) и переменного (3) составов, а также в форме твердого раствора (4).

Применительно к очистке магния от металлических примесей наибольший интерес в качестве рафинирующих элементов-присадок представляют Ti, Zr и Mn (табл. 2, п. 6).

В основе метода оценка степени химического сродства примесных элементов к отдельным металлам, которые образуют нерастворимые или малорастворимые в магнии продукты взаимодействия оседающие на дно тигля.



где В – примесь (Fe, Si, Ni, Mn); С – рафинирующая присадка (Ti, Zr, Mn); C_nB_m – продукты взаимодействия.

Эффективность взаимодействия рафинирующих присадок (Ti, Zr, и Mn) оценена с качественной (рассмотрение диаграмм состояния) и количественной (оценка эффективности взаимодействия и экстракционной способности) сторон. Диаграммы состояния магния с Ti, Zr, и Mn (рис. 1) перитектического типа с невысокой растворимостью присадок в твердом и жидком состояниях, что подтверждает возможность использования указанных элементов для рафинирования магния от примесных элементов. Однако невысокая растворимость этих элементов в магнии выступает необходимым, но недостаточным условием. Определяющей является способность присадок образовывать новые фазы и интерметаллические соединения с примесями магния.

Для количественной оценки эффективности взаимодействия присадок Ti, Zr, Mn с примесными элементами была выбрана электронная модель межфазного взаимодействия. Применение электронной модели (учитывает степень различия в строении внешних электронных оболочек магния и примесных элементов) для оценки взаимодействия в системах Mg-Ti-X, Mg-Zr-X, Mg-Mn-X показало, что параметры взаимодействия имеют величины $\gg 1$, т.е. в сплавах на основе магния более близко электронное приближение [10,11].

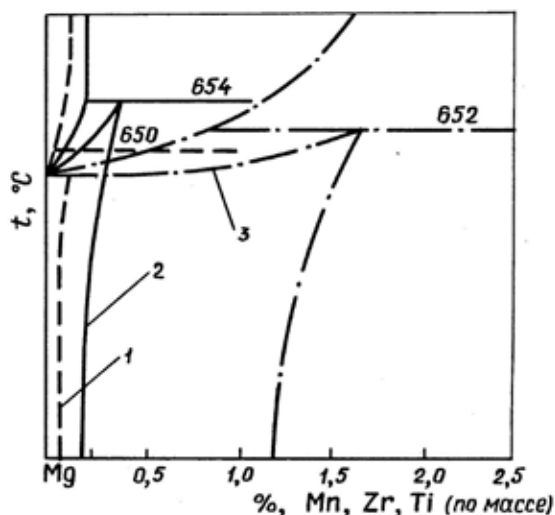


Рис. 1. Начальные участки диаграмм состояния магния с титаном (1), цирконием (2) и марганцем (3)

Таблица 3. Параметры взаимодействия рафинирующих присадок с примесями магния

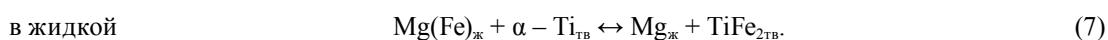
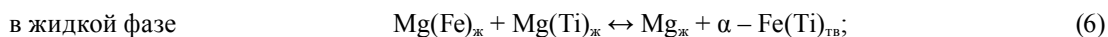
Система	Примесь (X)	Концентрация примеси, %	Температура, °C	W_c^x
Mg-Ti-X	Fe	0 – 0,04	720	5540
	Cu	0 – 0,1		2,6
	Ni	1 – 0,1		11,2
	Si	0 – 0,04		1767
Mg-Zn-X	Fe	0 – 0,06	780	4630
	Cu	0 – 0,2		0
	Ni	1 – 0,2		233
	Si	0 – 0,06		1530
Mg-Mn-X	Fe	0 – 0,04	720	1900
	Cu	0 – 10		0,8
	Ni	1 – 10		3,64
	Si	0 – 0,04		574

В табл. 3 приведены расчетные параметры эффективности взаимодействия (W_c^x – в мольных долях).

Расчеты показали, что самые большие величины параметров взаимодействия во всех рассматриваемых тройных системах имеет система, где третьим компонентом является примесь железа. Следовательно, введение присадок титана, циркония и марганца будет заметнее всего снижать активность железа, переводя его в осадок.

Наилучшая эффективность очистки наблюдается при добавке циркония и титана. Однако применение титана предпочтительно ввиду его незначительной растворимости в магнии.

Применительно к системе Mg-Fe-Ti механизм ЭКЛ-процесса рафинирования магния от железа можно представить в виде следующих реакций, идущих одновременно в жидкой и твердой фазах:



При увеличении количества вводимого титана вероятность протекания указанных реакций повышается от (6) до (9).

Очистка магния от меди и никеля с помощью присадок (Ti, Zr, Mn), судя по параметрам взаимодействия, практически невозможна. Дополнительным подтверждением служит то, что в системах Mg-Ni, Mg-Cu имеется сильное взаимодействие и наличие химических соединений Mg_2Ni , MgNi_2 , Mg_2Cu , MgCu_2 .

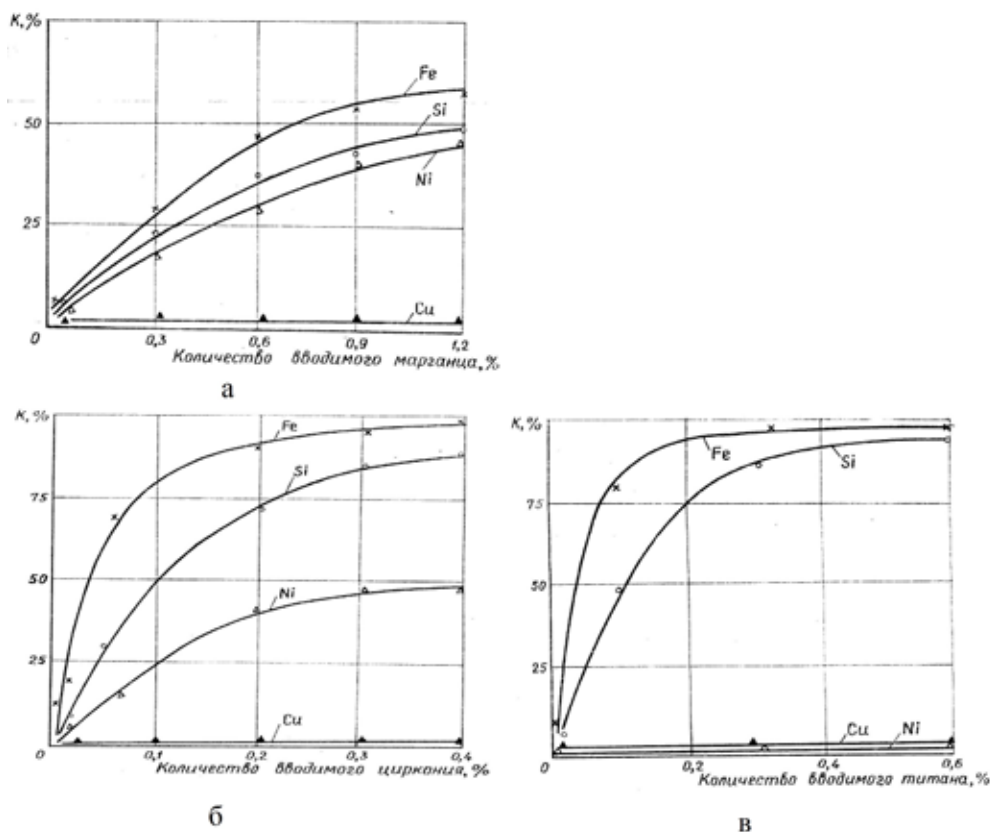


Рис. 2. Влияние содержания марганца (а), циркония (б) и титана (в) на степень очистки магния от примесей

Результаты экспериментальных исследований по рафинированию магния от металлических примесей с помощью присадок Ti, Zr и Mn хорошо согласуются с результатами выполненных расчетов (рис. 2). Эффективность рафинирования магния от примесей оценена по степени очистки (K),

$$K = \frac{X_{\text{исх}} - X_{\text{кон}}}{X_{\text{исх}}} \cdot 100 \%, \quad (10)$$

где K – степень очистки, %; $X_{\text{исх}}$ – исходное содержание примеси в магнии, %; $X_{\text{кон}}$ – содержание примеси магния после очистки, %.

Анализ результатов свидетельствует о возможности рафинирования магния от отдельных примесных элементов (рис. 2). При этом наилучшей рафинирующей присадкой следует считать титан.

Дополнительными экспериментальными исследованиями установлены оптимальные навески титана для обеспечения глубокой очистки магния от примеси железа.

На рис. 3 видно, что при введении 0,10 – 0,15 % титана содержание железа в магнии снижается с 0,035 до 0,004 %. При этом содержание титана в рафинированном магнии составляет 0,01 – 0,015 %.

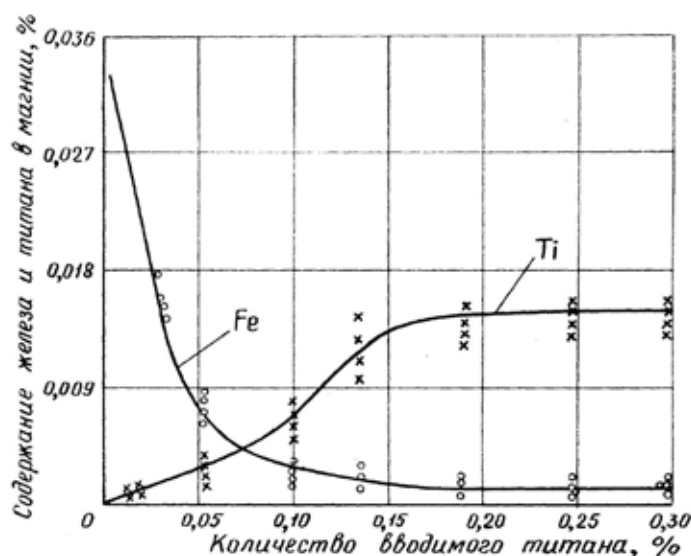


Рис. 3. Изменение содержания железа и титана в зависимости от величины навески титана

Заключение

1. Предложена классификация процессов ликвационного рафинирования металлических расплавов от примесей, позволяющая на основе характера взаимодействия элементов установить тип процесса рафинирования и его эффективность при заданных температурах.
2. Рассмотрен механизм типов процессов ликвационного (Л, ЛК, ЛГ и КЛ) и экстракционно-ликвационного (ЭЛ, ЭКЛ) рафинирования металлических расплавов.
3. На основании сопоставимых расчетных и экспериментальных данных показана эффективность рафинирования магниевых расплавов от металлических примесей с помощью присадок Ti, Zr и Mn.
4. Экспериментально подтверждена высокая эффективность использования ЭКЛ-процесса при рафинировании магния от примеси железа с помощью присадок титана.

Список литературы

- [1] Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1971. 504 с.
- [2] Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Цинковые сплавы. М.: Металлургия, 1986. 246 с.
- [3] Шаврин Г.Н. Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургия, 1982. 352 с.
- [4] Технология вторичных металлов / Под ред. И.Ф. Худякова. М.: Металлургия, 1981. 280 с.
- [5] Кечин В.А., Вяткин И.П. // Цветная металлургия. Цветметинформация. 1971. № 1. С. 40–41.
- [6] Вяткин И.П., Кечин В.А., Мушков С.В. Рафинирование и литье первичного магния. М.: Металлургия, 1974. 192 с.
- [7] Чернега Д.Ф., Бялик О.М., Ремизов Г.А. и др. Газы в цветных металлах и сплавах М.: Металлургия, 1982. 176 с.
- [8] Кечин В.А., Демидо Н.М. // Цветная металлургия. Изв. вузов. 1981. № 1. С. 45–46.
- [9] Беляев А.И. Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1973. 224 с.

[10] Кечин В.А., Демидо Н.М. Малюгин А.С. //Цветная металлургия. Изв. вузов. 1976. № 4. С. 57-62.

[11] Кечин В.А // Известия международной академии наук Высшей школы. 2007. № 2. С. 169-175.

Theory and Practice of Liquefaction Refining of Molten Metal

Vladimir A. Kechin

*Vladimir State University n. a. A.G. and N.G. Stoletovs,
87 Gorky Str., Vladimir, 600000, Russia*

The characteristic of the type of liquefaction refining process of molten metals depending on the impurity elements is given. The efficiency of extraction-crystallization- liquefaction refining (EKL process) of magnesium molten metals depending on the metallic impurity using additive elements (Ti, Zr, Mn) is showed. Values of the interaction parameters in these ternary systems (Mg-Ti-X, Mg-Zr-X, Mg-Mn-X) were fitted. The effect of addition of titanium, zirconium, and manganese feedings on the iron activity is showed.

Keywords: liquefaction refining, molten metal, refining feedings, impurity elements.
