



The types and conformity of existence of oxide spots on aluminium are shown in the article. The analysis of oxidation of aluminium wastes during the process of preparation of them for metallurgical redistribution is carried out.

А. А. АНДРИЦ, Г. В. ДОВНАР, Белорусский национальный технический университет

УДК 669.716

АНАЛИЗ ОКИСЛЯЕМОСТИ ДИСПЕРСНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ОТХОДОВ В ПРОЦЕССЕ ПОДГОТОВКИ ИХ К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМУ ПЕРЕДЕЛУ

В Республике Беларусь образуется значительное количество таких дисперсных видов отходов цветных металлов и сплавов, как стружка, шлаки, фольга и др., т.е. отходов с развитой поверхностью. Так как в республике отсутствует производство первичных цветных металлов, большое значение имеет максимальное использование лома и отходов цветных металлов.

Дисперсные отходы требуют специальных трудоемких технологий переработки. Это требование обусловлено высокими потерями металла и низким качеством получаемого сплава при применении к ним технологий для переработки лома.

В основном метод переработки лома и отходов цветных металлов состоит из следующих этапов: разделение материалов по крупности для получе-

ния однородных партий, сепарация от неметаллических примесей (мусор, дерево, упаковочные и строительные материалы и т.п.) [1], удаление масел, СОЖ и влаги (в основном центрифугированием и сушкой), удаление черных и других цветных металлов, металлургический передел. Предполагалось, что из перечисленных этапов наиболее значимыми с точки зрения потерь металла являются операции сушки и плавки. Рассмотрим процессы, происходящие на поверхности металла при термообработке в окислительной среде.

Существуют три основные кристаллические структуры оксида алюминия – аморфный оксид, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые отличаются как структурой, так и температурой существования (см. таблицу).

Виды и модификации оксидов и гидроксидов алюминия*

Наименование	Обозначение	Ориентировочная температура существования, °С
Оксиды		
Аморфный оксид	Аморфный Al_2O_3	От 20 до 400-600
Низкотемпературный оксид	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$
		$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$
		$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
Высокотемпературный оксид	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	От 700-1200
Гидроксиды		
Гидрагиллит (тригидрат Al)	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	При 200-250°С $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-AlO}(\text{OH})$
Байерит (тригидрат Al)	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	При 200-300°С $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-AlO}(\text{OH})$
Бемит (боксит)	$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	При 300-450°С $\gamma\text{-AlO}(\text{OH}) \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Диаспор (боксит)	$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$	При 450-500°С $\alpha\text{-AlO}(\text{OH}) \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

* Температурные интервалы превращения модификаций условны, так как зависят от состава окружающей среды, структуры предшествующей фазы и скорости нагрева оксида.

При комнатной температуре на поверхности алюминия возникает аморфный оксид алюминия. Закон окисления – логарифмический. Такая струк-

тура сохраняется до температур от 400 до 600°С [2–4], после чего перестраивается в структуру шпинельного типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В литературе встречается несколько

разновидностей γ -модификации Al_2O_3 , обусловленных перераспределением ионов алюминия по междоузлиям кубической упаковки ионов кислорода. Единого мнения о кристаллической структуре этих модификаций нет. Процесс окисления уже идет по параболическому закону, при этом процесс лимитируется переносом ионов алюминия через пленку оксида и не зависит от изменения парциального давления кислорода в газовой фазе [3].

Температура перестройки $\gamma-Al_2O_3$ в $\alpha-Al_2O_3$ варьируется от 700 до 1100–1200°C [2, 4, 5], последняя является наиболее устойчивой модификацией оксида алюминия. Защитные свойства оксидной пленки сохраняются до 1300°C [3], после чего пленка растрескивается.

Аморфный оксид при взаимодействии с влажной атмосферой образует гидроксиды уже при комнатной температуре и оксид алюминия постепенно переходит в гидроксид (алюмогель). Наибольшее количество воды поглощает $\gamma-Al_2O_3$ (до 22%). Вода либо связана химически, либо адсорбирована, либо удерживается капиллярными силами. При нагреве алюмогель через промежуточные состояния переходит в оксид алюминия.

Некоторые компоненты сплава влияют на защитные свойства пленки. Так, магний и кальций ухудшают защитные свойства, а добавки бериллия — улучшают. Значительного влияния на окисление не оказывают медь, марганец, кремний, цинк, никель, хром, титан, цирконий [4].

На рис. 1, 2 показаны изменения толщины оксидной пленки (соответственно и массы образца) в зависимости от температуры нагрева и времени выдержки образца. Из рисунков видно, что для температур от 0 до 800°C рост оксидной пленки не превышает 2 мкм даже при выдержке в течение 14 ч. Значительный рост пленки наблюдается только при увеличении температуры нагрева свыше 1300°C.

Расчетным путем было определено, что при полном окислении алюминия до Al_2O_3 масса образца должна увеличиться практически в 2 раза. Очевидно, что при одинаковых температурно-временных режимах увеличение массы образцов будет прямо пропорционально зависеть от увеличения значения удельной поверхности образцов ($S_{уд}$).

Для определения влияния удельной поверхности алюминиевой шихты и толщины оксидной пленки на металлургический выход была разработана методика расчета изменения массы и соответствующих им значениям теоретического металлургического выхода различных видов алюминиевой шихты в процессе ее термообработки при подготовке к плавке.

Результаты расчетов приведены на рис. 3, 4.

Также проводили эксперименты по термической обработке различных видов дисперсных отхо-

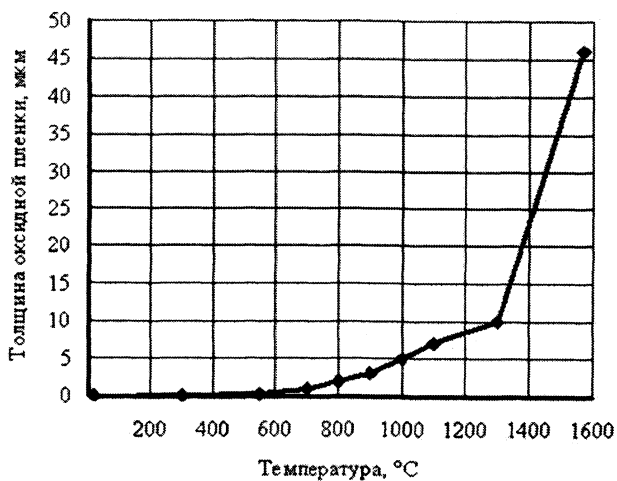


Рис. 1. Зависимость толщины оксидной пленки от температуры нагрева алюминия в течение 10 мин [6]

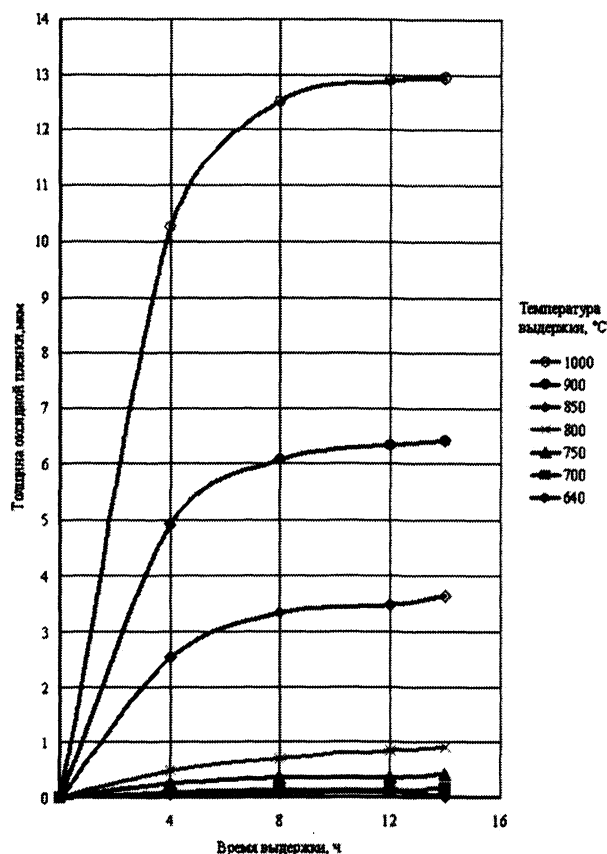


Рис. 2. Изменение толщины оксидной пленки алюминия от времени выдержки при разных температурах [4]

дов алюминиевых сплавов (стружка, фольга, порошок типа АПС) в различном исходном состоянии (сухие материалы, влажные, загрязненные СОЖ, выдержанные в воде длительное время). По результатам исследований было определено, что при термообработке материалов в окислительной атмосфере печи при температурах от 100 до 700°C и выдержке от 5 до 160 мин максимальное увеличение массы не превышало 2%, что свидетельствует о незначительном окислении материалов.

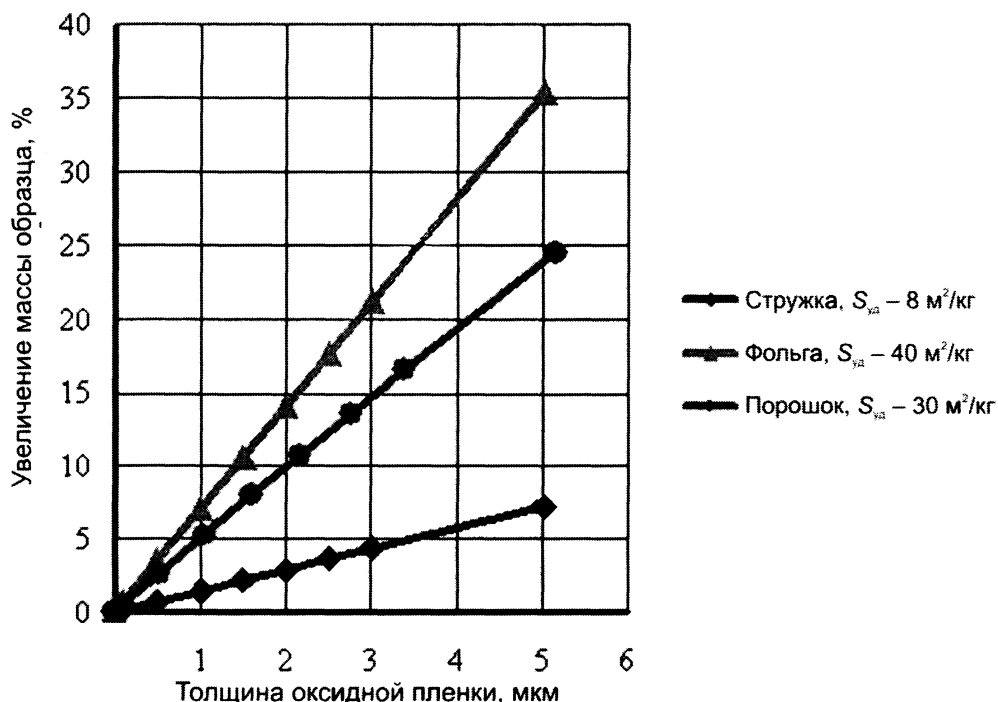


Рис. 3. Увеличение массы алюминиевого образца в зависимости от толщины оксидной пленки и удельной поверхности

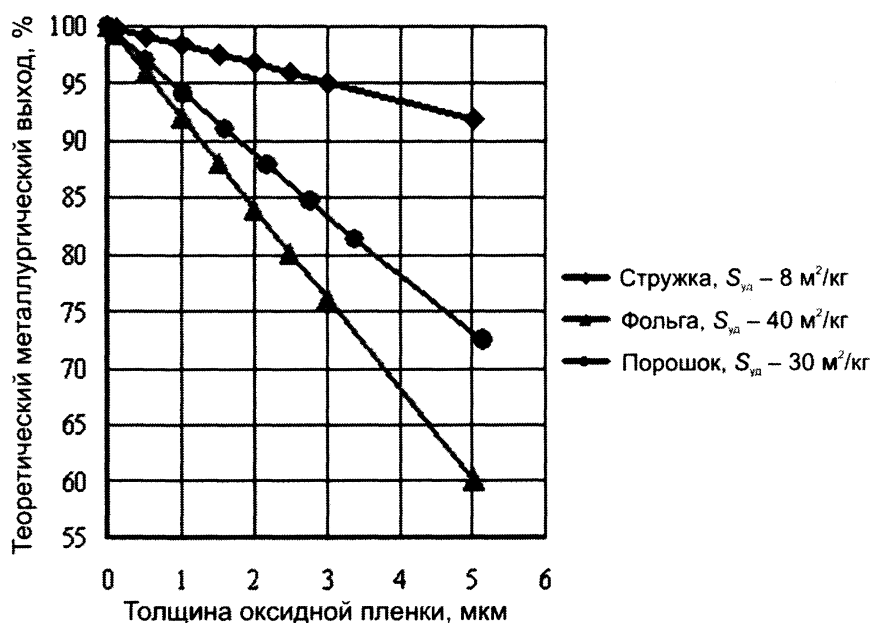


Рис. 4. Зависимость теоретического металлургического выхода алюминия от толщины оксидной пленки и удельной поверхности

В результате опытов было установлено, что основной причиной низкого и нестабильного металлургического выхода являются, вероятно, не столько условия хранения материалов, их исходное состояние и режимы сушки, сколько технология плавки и свойства используемых флюсов.

Литература

- ГОСТ 28053-89. Стружка цветных металлов и сплавов. Методы отбора проб и методы испытаний. М.: Изд-во стандартов, 1989.
- Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах / В.И. Добаткин, Р.М. Габидулин, Б.А. Колачев и др. М.: Металлургия, 1976.
- Макаров Г.С. Рафинирование алюминиевых сплавов газами. М.: Металлургия, 1983.
- Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А.В. Курдюмов, С.В. Инкин, В.С. Чулков и др. М.: Металлургия, 1980.
- Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Пер. с англ. Ф.И. Квасова и др. М.: Металлургия, 1979.
- Лепинских Б.М., Киташев А.А., Белоусов А.А. Окисление жидких металлов и сплавов. М.: Наука, 1979.