



Zanieczyszczenia ciekłego aluminium – metody ich oceny i usuwania

Impurities of liquid aluminium – methods of their estimation and removal

M. Saternus*

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Instytut Technologii Metali, ul. Krasińskiego 8,
40-019 Katowice, Poland

Informacje o artykule

Data przyjęcia: 15.05.2015
Data recenzji: 29.05.2015
Data akceptacji: 30.06.2015

Streszczenie

W artykule przedstawiono krótko metody otrzymywania aluminium pierwotnego, jak i wtórnego. Niestety ciekłe aluminium i jego stopy zawierają zanieczyszczenia gazowe – głównie wodór, metaliczne (sód, wapń i lit) i niemetaliczne (borki, węgliki, azotki, tlenki, wtrącenia soli, związki międzymetaliczne). Czystość ciekłego metalu wpływa znacznie na jakość końcowych produktów. Przedstawiono schemat przechodzenia zanieczyszczeń gazowych do ciekłego stopu z atmosfery i wyłożenia ogniotrwałego. Opiszono konsekwencje nadmiernej ilości wodoru w ciekłym metalu – powstawanie porów; przedstawiono ich klasyfikację na bazie kształtu, a ponadto podano granice zawartości wodoru w aluminium i jego stopach oraz scharakteryzowano metody pomiaru zawartości wodoru. Do oznaczania zawartości wodoru w ciekłym aluminium i jego stopach stosuje się szereg metod ilościowych, jak też i testów technologicznych. Scharakteryzowano zanieczyszczenia niemetaliczne i metaliczne oraz przedstawiono ich wpływ na właściwości aluminium i jego stopów podczas odlewania i przy obróbce plastycznej. Opiszono dostępne metody rafinacji ciekłego aluminium i jego stopów (fizyczne i chemiczne), ze szczególnym uwzględnieniem procesu barbotażu – przedmuchiwania ciekłego metalu gazem obojętnym. Po procesie rafinacji, w którym część wtrąceń metalicznych i niemetalicznych pochodzących z żużla, metalu, bądź materiałów ogniotrwałych usuwana jest poprzez flotację, prowadzony jest także proces filtracji od pozostałych zanieczyszczeń. Obecnie jednakże można łączyć te dwa procesy. Przedstawiono rozwiązania technologiczne reaktorów rafinujących wraz z podstawowymi parametrami ich pracy.

Słowa kluczowe: aluminium, zanieczyszczenia, rafinacja, barbotaż

Article info

Received: 15.05.2015
Reviewed: 29.05.2015
Accepted: 30.06.2015

Abstract

Article presents shortly the methods of obtaining primary and secondary aluminium. However, liquid aluminium and its alloys contain gaseous impurities, mainly hydrogen, metallic impurities such as calcium, sodium, lithium and nonmetallic impurities like borides, nitrides, oxides, carbides, salts inclusions and intermetallic compounds. Purity of liquid metal influences considerably the quality of final products. Article shows the scheme of gaseous impurities transfer from atmosphere and refractory lining into the liquid alloy. The consequences (creation of pores) of excessive concentration of hydrogen in liquid metal were described, additionally pores classification considering their shape was made. The range of hydrogen concentration in aluminium and its alloys were presented as well as the methods of hydrogen concentration measurement. To estimate the hydrogen concentration in liquid aluminium and its alloys there are applied many quantitative methods as well as technological tests. Metallic and nonmetallic inclusions were also characterized, besides their influence on properties of aluminium and its alloys during casting and plastic working was also mentioned. The available refining methods

* Autor do korespondencji. Tel.: +48 32 603 42 75; fax: +48 32 603 44 59; e-mail: Mariola.Saternus@polsl.pl

* Corresponding author. Tel.: +48 32 603 42 75; fax: +48 32 603 44 59; e-mail: Mariola.Saternus@polsl.pl

(physical and chemical) of aluminium and its alloys were described with the special emphasize put on barbotage that means the process of inert gas blowing through the liquid metal. After the refining process, in which part of metallic and nonmetallic inclusions coming from slag, refractory materials or metal are removed via flotation, the filtration processes can be also carried out. Today it is also possible to join these two processes and conduct them in one reactor. The technological solutions of refining reactors with working parameters were also presented.

Keywords: aluminium, impurities, refining, barbotage

1. WPROWADZENIE

Związki glinu znane i stosowane były już w starożytności. Pierwiastek ten został jednakże otrzymany w postaci czystej dopiero w roku 1825 przez duńskiego fizyka H.C. Oersteda. Znaczenie aluminium od tego czasu stale rośnie; jest to drugi metal pod względem wielkości produkcji na świecie. Cechuje się dobrą odpornością na korozję, wytrzymałością czy zdolnością do odkształceń plastycznych. Szerokie zastosowanie w wielu różnych dziedzinach przemysłu zawdzięcza głównie [1–4]:

- różnorodności stopów przerabianych plastycznie o bardzo dobrych własnościach,
- największemu rynkowi metalu wtórnego spośród wszystkich metali podstawowych,
- łatwości i szybkości metod recyklingu złomu aluminiowego – jakość aluminium wtórnego jest porównywalna z jakością metalu pierwotnego,
- znacznym efektem ekonomicznym i ekologicznym związanym z recyklingiem.

Aluminium otrzymywane jest z rudy w procesie elektrolitycznym lub na drodze recyklingu. Elektrolityczna metoda otrzymywania aluminium ma wiele wad: niska wydajność, wysokie zużycie energii, wysoka toksyczność emitowanych związków fluoru. Możliwości doskonalenia tej metody są obecnie mocno ograniczone, choć ostatnie lata przyniosły szereg zmian i innowacji w prowadzeniu procesu: poprawa liczby kriolitowej, budowa zakładów w krajach o niskich kosztach wytwarzania energii, redukcja zużycia energii o 20%, zmiana materiału anod w kierunku zastosowania elektrod obojętnych wykonanych z cermetali, zastosowanie elektrolitu o wysokiej zawartości soli litowych umożliwiające prowadzenie procesu w niższej temperaturze [5–11]. Z roku na rok wzrasta produkcja

1. INTRODUCTION

Compounds of aluminium were known and applied in ancient times. Aluminium was obtained in the pure form only just in 1825 by Danish physicist H.C. Oersted. The importance of aluminium is continuously increasing, now is the second metal taking into account the production all over the world. It is characterized with corrosion resistance, durability and ability to plastic strain. Wide application in many industry branches is due to [1–4]:

- *variety of alloys plastic treated with very good qualities,*
- *the biggest market of secondary metal considering all basic metals,*
- *ease and rate of recycling methods, the quality of secondary aluminium is comparable with the quality of primary metal,*
- *considerable economic and ecologic effects connected with recycling.*

Aluminium can be obtained from ore processing (electrolytically method) or scrap recycling. The electrolytic method has many disadvantages such as low efficiency, high energy consumption, high toxicity of emitted fluorine compounds. The possibilities of improving this method are rather limited, however in the last years there were many changes and innovation in conducting the process: the improvement of cryolite ratio, installing plants in countries, where the energy production is relatively low, reduction of energy consumption even about 20%, change of material for anode (applying inert electrodes made from cermets), applying the electrolyte with high content of lithium salts giving possibilities to conduct process in lower temperatures [5–11]. The production of secondary aluminium via scrap

aluminium wtórnego otrzymywanego w procesie recyklingu złomu aluminiowego. Recykling daje znaczące korzyści dla środowiska, poprzez oszczędzanie boksytów, odczynników chemicznych oraz – co najistotniejsze – energii elektrycznej. Ważnym czynnikiem jest również krótki okres trwania procesu. Recykling puszki aluminiowej od momentu złomowania poprzez sortowanie, czyszczenie, topienie, rafinację, wylaczanie, aż do momentu pojawienia się ponownie z zawartością w punkcie sprzedaży, trwa około sześciu tygodni [10].

Czystość ciekłego metalu wpływa znacznie na jakość końcowych produktów. Zanieczyszczenia rzutują w sposób niekorzystny na proces odlewania, przeróbki plastycznej czy efekt obróbki cieplnej. Generalnie można je podzielić na trzy grupy: gazowe, wtrącenia metaliczne oraz wtrącenia niemetaliczne.

2. ZANIECZYSZCZENIA GAZOWE

Klasyfikację gazów wchodzących w kontakt z topionymi metalami przedstawiono w tab. 1. Największy wpływ na jakość metalu mają takie gazy, jak: tlen (rozpuszcza się w metalach w ograniczonym zakresie, często tworzy tlenki), wodór (wykazuje dużą zdolność do rozpuszczania się, a małą do tworzenia związków) i azot (w odniesieniu do większości metali zachowuje się jak gaz obojętny, tylko z niektórymi tworzy azotki). Podstawowe źródła przechodzenia zanieczyszczeń gazowych do ciekłego metalu lub stopu przedstawiono na rys. 1; natomiast schemat na rys. 2 ukazuje procesy fizykochemiczne w układzie metalurgicznym. Zanieczyszczenia mogą wydzielać się z metalu w postaci nowej fazy na skutek gwałtownego zmniejszenia się rozpuszczalności w temperaturze krzepnięcia. Na przykład wodór rozpuszcza się we wszystkich metalach w sposób przedstawiony schematycznie na rys. 3. Zwiększanie się rozpuszczalności gazu następuje wraz ze wzrostem temperatury aż do temperatury wrzenia metalu lub któregoś z jego składników stopowych, albo też temperatury, w której tworzy się związek chemiczny. Dalszy wzrost temperatury powoduje zmniejszenie się rozpuszczalności (wykres na rys. 4) – dotyczy to temperatury dużo wyższej od stosowanej w praktyce odlewniczej.

recycling is increasing from year to year. Recycling gives many benefits to the environment, mainly saving ores, chemical compounds and the most important electric energy. The significant factor is also the period of process conducting. Recycling of aluminium can from the moment of scrapping through sorting, cleaning, melting, refining, drawing till appearing the new can with fillet in shop lasted about six weeks [10].

The purity of liquid metal influences considerably the quality of final products. Impurities have impact on the further process of casting, plastic working and the effect of heat treatment. Generally, they can be divided into three groups: gaseous, metallic and nonmetallic inclusions.

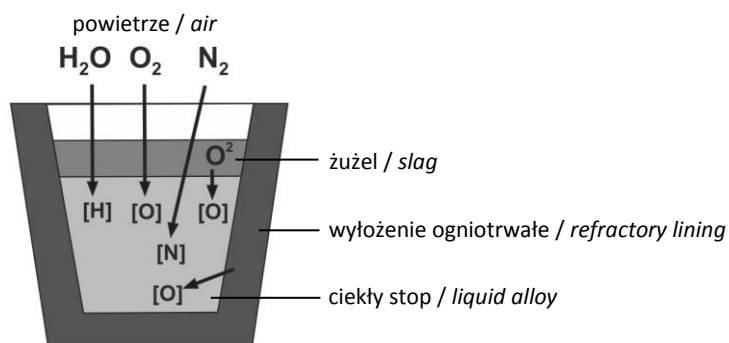
2. GASEOUS IMPURITIES

Tab. 1 shows the classification of gases interacting with melted metals. The biggest influence on the metal quality has such gases as: oxygen (soluble in metals in limited range, often creates oxides), hydrogen (has a great tendency to soluble and small to create compounds) and nitrogen (in many metals it behaves as an inert gas, only with some creates nitrides). Fig. 1 shows the main source of transfer the gaseous impurities into the metal or alloy, whereas Fig. 2 presents the scheme of physicochemical processes in the metallurgical system. The impurities can be separated from the metal in the form of new phase as a result of rapid decrease of solubility in solidification temperature. For example hydrogen dissolves in all metals in the way presented on Fig. 3. The increase of gas solubility happens with the increase of temperature till boiling temperature of metal or some of the alloying components or till the temperature in which the chemical compound is created. The further increase of temperature causes the decrease of solubility (Fig. 4) – this concerns the temperature slightly higher than used in casting practice.

Tab. 1. Podział gazów wchodzących w kontakt z topionymi metalami [12]

Tab. 1. The classification of gases coming into contact with melted metals [12]

Gazy / Gases	Przykłady / Examples
jednoatomowe / monoatomic	Ar, He
proste (tworzące cząsteczki dwuatomowe) / simple	O ₂ , N ₂ , H ₂ , Cl ₂
złożone (tworzące cząsteczki wieloatomowe) / complex	CO ₂ , H ₂ O, NH ₃ , SO ₂ , H ₂ S

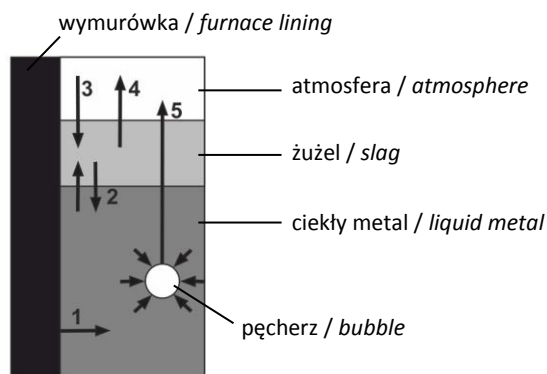


Rys. 1. Przechodzenie zanieczyszczeń gazowych do ciekłego stopu z atmosfery i wyłożenia ogniotrwałego [13]

Fig. 1. Scheme of gaseous impurities transfer from the atmosphere and refractory lining to the liquid metal [13]

Z rys. 3 i 4 wynika, że rozpuszczalność gazów w metalach rośnie skokowo przy zmianie ich stanu skupienia. Stosunek rozpuszczalności w stanie ciekłym do stanu stałego jest inny dla każdego metalu (tab. 2). Największy obserwuje się dla wodoru w aluminium. Przyczynia się do tego to, że w procesie krystalizacji występuje silne przesylenie fazy ciekłej, co powoduje, że w zestalonym metalu występuje tzw. porowatość międzycytryczna [15].

Solubility of gases in metals increases by leaps when the change of state of aggregation is observed in Fig. 3 and 4. The ratio of solubility in solid state to liquid state is different for every metal (tab. 2). The biggest is observed for hydrogen in aluminium. It causes that in crystallization process the strong solutioning of liquid phase takes place and as a consequence the interdendritic porosity is created [15].

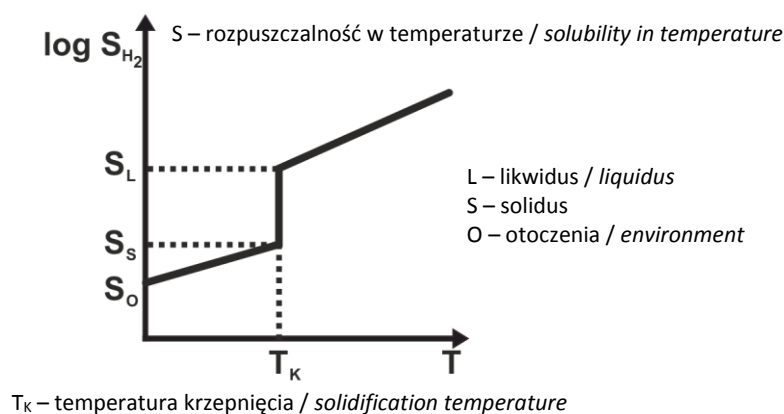


Rys. 2. Procesy fizykochemiczne zachodzące pomiędzy częściami układu:

1 – rozpuszczanie, 2 – przechodzenie, 3 – pochłanianie, 4 – wydzielenie, 5 – wypływanie [14]

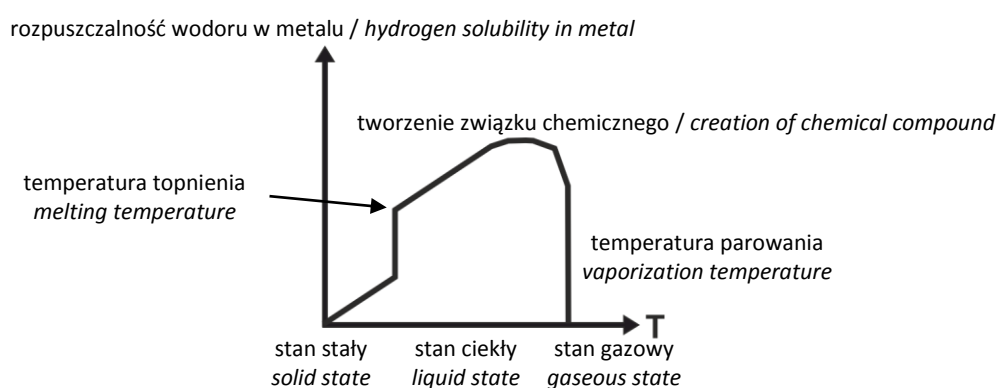
Fig. 2. Scheme of physicochemical processes occurring between parts of the system:

1 – solution, 2 – transfer, 3 – absorption, 4 – removal, 5 – floating [14]



Rys. 3. Zależność rozpuszczalności wodoru w metalu od temperatury [14]

Fig. 3. Temperature dependence of hydrogen solubility in metal [14]



Rys. 4. Temperaturowa zależność rozpuszczalności wodoru w metalach nieżelaznych przy ciśnieniu 0,1 MPa [12]

Fig. 4. Scheme of hydrogen solubility in nonferrous metal at 0.1 MPa pressure in different states [12]

Tab. 2. Stosunek rozpuszczalności wodoru w stanie ciekłym do stanu stałego [16]

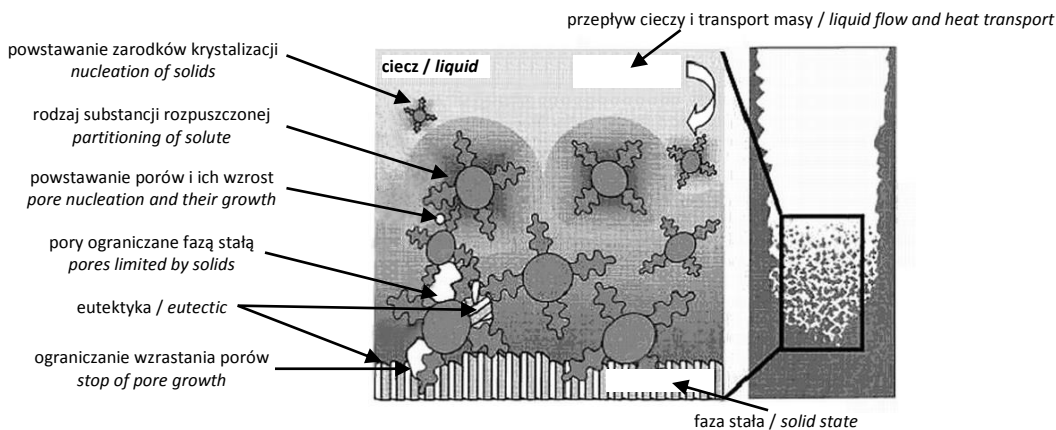
Tab. 2. Ratio of hydrogen solubility in the liquid state to solid state [16]

Metal	S_c/S_s	Metal	S_c/S_s
Al	19,2	Ti	1,73
Cu	2,09 – 3,0	Ni	1,93 – 2,2
Mg	1,3 – 1,62	Nb	2,2 – 2,5
Zn	0,12	Fe	1,8

S_c/S_s – stosunek rozpuszczalności w stanie ciekłym do stanu stałego / ratio of solubility in liquid state to solid state

Pory mogą formować się zarówno w ciekłym metalu, jak i podczas krzepnięcia. Klasyfikacja obserwowanych porów jest bardzo często dokonywana na bazie ich kształtu – (pory gazowe – sferyczne i względnie duże; pory skurczowe – małe, nieregularne, mają tendencję do tworzenia rzadziny). Na rys. 5 przedstawiono schemat różnych fizycznych procesów zachodzących podczas krzepnięcia metalu oraz formowania się porów.

Pores can be formed both in the liquid metal as well as when solidification. The classification of the observed pores is done basing on their shape (gaseous pores – spherical and rather big ones; shrinkage pores – small, irregular and have tendency to creating shrinkage porosity). Fig. 5 presents the scheme of different physical processes occurring during solidification and forming the pores.



Rys. 5. Schemat fizycznych procesów zachodzących podczas krzepnięcia metalu [17, 18]

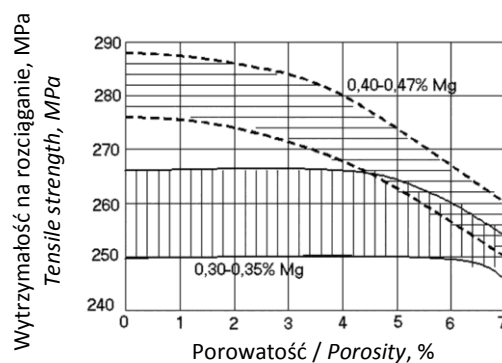
Fig. 5. Scheme of physical processes occurring during metal solidification [17, 18]

Porowatość wpływa negatywnie na właściwości mechaniczne metalu. Na rys. 6 przedstawiono zmianę wytrzymałości na rozciąganie wraz ze zwiększeniem stopnia porowatości w stopie CP601 (0,2% Mg, 7% Si, Al).

W tab. 3 przedstawiono podstawowe jednostki zawartości gazów w metalach oraz ich krótką charakterystykę. Do zanieczyszczeń gazowych w aluminium i jego stopach zalicza się praktycznie tylko wodór, występujący w formie rozpuszczonej, względnie pęcherzy. W praktyce zawartość wodoru w aluminium i jego stopach – w zależności od warunków, w jakich prowadzony był proces elektrolizy lub recyklingu, oraz jakości wsadu – zawarta jest w zakresie $0,05 \div 0,60 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$ [22]. Granice zawartości wodoru w aluminium i jego stopach przedstawiono w tab. 4. Dla otrzymania wyrobów aluminiowych o wysokiej jakości, pożądana jest zawartość wodoru poniżej $0,10 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$. Przy optymalnych parametrach procesowych rafinacji istnieje możliwość zredukowania zawartości wodoru do wartości $0,06 \div 0,07 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$ [9].

Porosity influences badly the mechanical properties of the metal. Fig. 6 presents the changes of tensile strength with the increasing level of porosity in CP601 alloy (0.2% Mg, 7% Si, Al).

Table 3 shows the basic units of gases solubility in metals and their short characteristics. The hydrogen is the only gaseous impurities in aluminium and its alloys – it occurs in the soluble form or bubbles. Practically the hydrogen concentration in aluminium and its alloys is in the range $0.05 \div 0.60 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$ [22] depending on the conditions, in which the electrolysis or recycling process were conducted and also on the charge quality. Tab. 4 shows the limits of hydrogen concentration in aluminium and its alloys. To obtain aluminium products with high quality the desirable hydrogen concentration in aluminium is below $0.10 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$. If there are optimal processing parameters, this concentration can be reduced even to $0.06 \div 0.07 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$ [9].



Rys. 6. Wpływ stopnia porowatości na wytrzymałość na rozciąganie w stopie CP601 [19–21]

Fig. 6. Change of tensile strength with the increase of porosity level in CP601 alloy [19–21]

Tab. 3. Podstawowe jednostki zawartości gazów w metalach [21]

Tab. 3. Basic units of gases solubility in metals [21]

Jednostki zawartości gazów w metalach / Units of gases solubility in metals			
Jednostka Unit	% mas	ppm	cm ³ /100g metal
Zastosowanie Application	modele i obliczenia models and calculations	przy małych wartościach at very small values	w praktyce in practice
Przelicznik Calculator	1ppm = 10 ⁻⁴ % mas. = 1,12 cm ³ /100g Al		

Tab. 4. Granice zawartości wodoru w aluminium i jego stopach [9, 23–25]

Tab. 4. Limits of hydrogen concentration in aluminium and its alloys [9, 23–25]

Zawartość wodoru; cm ³ /100g Al Hydrogen contents; cm ³ /100g Al	Charakterystyka Characteristics
Wysoka /high > 0,40	stop zanieczyszczony wodorem / alloy with hydrogen
Średnia/ medium 0,25÷0,40 0,10÷0,25	stop nierafinowany / not refined alloy niedostateczne odgazowanie / insufficient refining
Niska/low < 0,10	wysoki stopień odgazowania / high level of degassing

3. METODY OCENY ZAWARTOŚCI WODORU W ALUMINIUM

Do oznaczania zawartości wodoru w ciekłym aluminium i jego stopach stosowanych jest szereg metod ilościowych, jak i testów technologicznych. Obszerny ich przegląd został dokonany przez Anyalebechi [26], Raya [27] i Sigwortha [28]. W tab. 5 przedstawiono przegląd podstawowych metod obecnie stosowanych. Wybór odpowiedniej techniki często jest bardzo trudny i może na niego wpływać kilka następujących czynników: etap wytwarzania produktu (stan, kształt i rozmiar próbki), preferowane wykonanie analizy – laboratorium, hala produkcyjna; dostępna przestrzeń; szybkość analizy; żądana granica określenia zawartości wodoru; nakłady inwestycyjne; pożądany stopień dokładności i powtarzalności metody; powszechna dostępność i koszt sprzętu; potrzeba określenia innych wtrąceń gazowych, takich jak tlen, azot, CO₂ czy węglowodory; łatwa obsługa urządzenia. Wszystkie z przedstawionych metod określania zawartości wodoru w aluminium posiadają pewne ograniczenia i są – w mniejszym lub większym stopniu – podatne na błędy. Błędy mogą wy-

3. MEASUREMENTS METHODS OF HYDROGEN CONCENTRATION IN ALUMINIUM

Many quantitative methods and technological tests are used to determine hydrogen concentration in aluminium and its alloys. The broad review of such methods and techniques was made by Anyalebechi [26], Ray [27] and Sigworth [28]. Tab. 5 shows the list of the applied methods. The choice of appropriate technique is often difficult and can be influenced by many following factors: stage of product manufacturing (state, shape, sample size), preferred analysis execution – laboratory, casting house; available space, analysis ratio, the desirable level of hydrogen concentration, capital expenditure, desirable level of accuracy and repeatability of the method, demand to determine others gaseous inclusions such as: oxygen, nitrogen, CO₂ or hydrocarbons, easy service of the apparatus. All of the presented methods have some limitations and are more or less susceptible to errors. Errors can be also an effect of assumptions of given methods or can be caused by inappropriate carrying out the measurements. In the case of methods using solid samples errors can be also a result of inappropriate

nikać z założeń danej metody lub być spowodowane nieodpowiednim przeprowadzeniem pomiaru. W przypadku metod wykorzystujących próbki stałe, błędy mogą wynikać również z niewłaściwego sposobu przygotowania próbek. Metody Telegas, Alcan, Telegas II [25–28] wykorzystywane są do ciągłego monitorowania zawartości wodoru w ciekłym aluminium (np. podczas odlewania), z powodzeniem są stosowane do większości stopów aluminium ze wskazaniem na Al-Si i Al-Cu. Metoda Ransleya [26, 27] polecana jest do określania zawartości wodoru w niemal wszystkich stopach aluminium, ze względu na najmniejszą podatność na błędy. Wadą tej metody jest niewątpliwie długi czas analizy. Metoda CHAPEL to jedna z najnowszych metod; dostarcza ona możliwości ciągłego pomiaru wodoru; jest odpowiednia do długotrwałego monitorowania w ciekłym metalu, nawet przez kilka dni oraz do pojedynczych pomiarów [25–28].

preparation of the samples. Methods Telegas, Alcan, Telegas II [25–28] are used for continuous monitoring of hydrogen concentration in aluminium (e.g. during casting) – applied to the many aluminium alloys, mainly Al-Si and Al-Cu. Ransley’s method [26, 27] is recommended to almost all aluminium alloys because it is characterized by the lowest errors susceptibility – however undoubtedly the disadvantage of this method is the long time of the analysis. CHAPEL method is relatively new method with continuous measurement, appropriate for both the long-lasting monitoring of hydrogen in aluminium (even some days) as well as for the single measurements [25–28].

Tab. 5. Przegląd podstawowych metod obecnie stosowanych do oznaczania zawartości wodoru w ciekłym aluminium i jego stopach [25–28]

Tab. 5. Review of basic methods applied for determination of the hydrogen concentration in liquid aluminium and its alloys [25–28]

Podział metod <i>Division of method</i>		Charakterystyka <i>Characteristics</i>	Przykłady <i>Examples</i>
forma występowania próbek <i>form of sample occurring</i>	próbki ciekłe <i>liquid sample</i>	proste w obsłudze i skomputeryzowane <i>simple in practice and computerized</i>	Straube-Pfeiffer Test, metoda pierwszego pęcherzyka <i>first bubble test</i> , Telegas, CHAPEL
	próbki stałe <i>solid sample</i>	metody laboratoryjne, bardzo dokładne wyniki <i>laboratory methods, accurate results</i>	ekstrakcja w stanie stałym (Nitrogen Carrier Fusion), metoda Ransleya <i>Hot Vacuum Subfusion</i>
sposób dokonania pomiaru <i>way of measuring</i>	metody pośrednie <i>indirect methods</i>	obserwacja fizycznych parametrów <i>observation of physical parameters</i>	Straube-Pfeiffer Test, NCF, VSF
	metody bezpośrednie <i>direct methods</i>	całkowity pomiar stężenia wodoru <i>total measuring of hydrogen concentration</i>	Telegas, CHAPEL

4. ZANIECZYSZCZENIA NIEMETALICZNE I METALICZNE

Do podstawowych zanieczyszczeń niemetalicznych ciekłego aluminium i jego stopów należą:

4. NONMETALLIC AND METALLIC INCLUSIONS

To the basic nonmetallic inclusions in liquid aluminium and its alloys belong:

- tlenki – błonki tlenowe z α - Al_2O_3 lub γ - Al_2O_3 , występujące z porowatością wodorową oraz zanieczyszczone: N, Na, Mg, Si, Zn, Fe, Ca, K, Cl i F; płatki tlenków zbudowane z MgO lub spineli typu Al_2MgO_4 oraz sferyczne tlenki, np. SiO_2 o średnicy 1–5 μm ;
 - wtrącenia soli – głównie Al, Mg, Ca, K, Cl, F i S – pochodzące z elektrolizy lub stanowiące pozostałości stosowanych topników;
 - węgliki – w formie Al_4C_3 , TiC lub CaC_2 , zawarte w aluminium elektrolitycznym na poziomie 10–30 ppm; w odlewach 2–12 ppm;
 - azotki – w postaci AlN z błonkami tlenkowymi – o zawartości w aluminium 2–12 ppm;
 - borki – TiB_2 , VB_2 , ZrB_2 i CrB_2 – mające tendencję do tworzenia skupisk;
 - związki międzymetaliczne typu Al_3Zr , Al_3Ti , Al_6Mn , ich obecność ma negatywny wpływ na własności technologiczne odlewanej metalu [9, 29].
- *oxides – oxides films with α - Al_2O_3 or γ - Al_2O_3 occurring with hydrogen porosity and contaminated by: N, Na, Mg, Si, Zn, Fe, Ca, K, Cl and F; flakes of oxides built from MgO or spinels Al_2MgO_4 type or spherical oxides, e.g. SiO_2 with 1–5 μm diameter;*
 - *salts inclusions – mainly Al, Mg, Ca, K, Cl, F and S – come from electrolysis or are the remain of applied fluxes;*
 - *carbides – in the form of Al_4C_3 , TiC or CaC_2 , content in primary aluminium: 10–30 ppm, in casts: 2–12 ppm;*
 - *nitrides – in the form of AlN with oxide films, content in aluminium: 2–12 ppm;*
 - *borides – TiB_2 , VB_2 , ZrB_2 and CrB_2 – have tendency to create clusters;*
 - *intermetallic compounds – Al_3Zr , Al_3Ti , Al_6Mn – their presence negatively influence the technological properties of the cast metal [9, 29].*

W badaniach ciekłego aluminium na obecność wtrąceń niemetalicznych, najszerzej stosowane są metody wykorzystujące [12, 29–34]:

- analizę właściwości fizycznych stałych cząstek – np. metoda ultradźwiękowa (wykorzystuje zjawisko rozproszenia energii impulsu dźwiękowego, emitowanego z nadajnika do ciekłego metalu; część energii impulsu ulega rozproszeniu, odbijając się od wtrąceń; odbity sygnał dźwiękowy przesyłany przez odbiornik analizowany jest na podstawie wskazań oscyloskopu lub danych zebranych przez licznik; możliwe jest wykrywanie wtrąceń większych od 100 μm) czy analiza czystości ciekłego metalu – technologia LiMCA (może dokonywać pomiaru w minutowych odstępach, w trakcie procesu rafinacji; próbnik aparatu składa się z 2 elektrod: jedna z nich znajduje się wewnątrz rurkowego zgłębnika izolowanego elektrycznie; rurka zgłębnika zanurzona w ciekłym metalu posiada otwór, przez który następuje wymuszony zmianą ciś-
- *The most common methods used to determine the level and kind of nonmetallic inclusions are the following [12, 29–34]:*
 - *analysis of physical properties of the solid particles – e.g. ultrasonic method (uses the phenomenon of dispersion of ping energy emitted from the transmitter to the liquid metal, part of the energy is dispersed reflecting from the inclusions, reflected ping send by the receiver is analyzed basing on oscilloscope indications or data collected by the counter, it is possible to determine inclusions higher than 100 μm) or analysis of liquid metal cleanness – LiMCA technology (it can measure in minute period during refining process, sampler of the apparatus consists of 2 electrodes, one is placed inside the pipe sampler electrically isolated; the pipe of sampler immersed in liquid metal has a whole, through which current is floating; measurements of the voltage impulse are carried out, the voltage is increasing when the particle which does*

nienia przepływ metalu; na otworze, przez który płynie prąd, dokonuje się pomiaru impulsów napięcia, zwiększającego się w momencie przepływu cząstki nieprzewodzącej elektryczności; gęstość i wymiary cząstek wyznaczane są poprzez zliczenie ilości skoków napięcia w jednostce czasu oraz pomiar ich amplitudy; możliwe jest wykrywanie wtrąceń o średnicy 20 μm);

- metody filtracyjne – np. filtracja w próżni (próżniowe zasysanie ciekłego metalu poprzez filtr do zasobnika; po wydobyciu z metalu i schłodzeniu aparatu wyciąga się cementowy wkład filtra, w którym zatrzymały się wtrącenia, po czym dokonuje się ich analizy), czy filtracja pod ciśnieniem (analiza przy pomocy porowatego dysku filtracyjnego – technologia PoDFA; opiera się ona na zasadzie wymuszonego przepływu metalu przez filtr; powstały placek filtracyjny, zawierający wtrącenia, poddawany jest badaniom metalograficznym);
- próby technologiczne – np. badanie odlewów (zliczane są wtrącenia po jednej stronie każdego z przełomów, a ich liczba podzielona przez ilość przełomów daje wartość tzw. współczynnika K , którego dopuszczalna wielkość wyznaczana jest dla każdej grupy wyrobów oddzielnie).

Do podstawowych wtrąceń metalicznych zalicza się:

- sód i lit – powodują kruchość stopów podczas odlewania i przy obróbce plastycznej, pogarszają odporność korozyjną stopów aluminium, zawartość w aluminium sięga 60 ppm (dopuszczalna 10 ppm);
- wapń – powoduje wzrost tendencji ciekłego metalu do zawodorowania i utleniania oraz zanieczyszczenia wtrąceniami niemetalicznymi, np. CaCl_2 ; zawartość w aluminium osiąga poziom 400 ppm (zalecana 40–100 ppm);
- tytan, wanad, chrom i cyrkon – szkodliwe zanieczyszczenia w stopach przeznaczonych na wyroby o podwyższonej przewodności elektrycznej.

not conduct the electricity is flow; density and the particle size are determined by counting the amount of voltage jumps in the unit of time and the measurement of their amplitude, it is possible to detect inclusions with diameter 20 μm);

- *filtration methods – e.g. filtration in vacuum (vacuum suction of the liquid metal by the filter to the dispenser; after taking from the metal and cooling the apparatus the concrete input of the filter is taken off, in which the inclusions are collected and then their analysis is made) or filtration under pressure (analysis by means of porous filtration disc – PoDFA technology, it is based on the forced flow of metal through the filter, the created filtering core including inclusions is then metallographically studied);*
- *technological tests – e.g. research of casts (inclusions in one part of every fracture are counted and their number is then divided by the number of fracture, as a results the value of K coefficient is obtained, the minimal value of K coefficient is determined to every group of products separately).*

Basic metallic inclusions can be numbered:

- *sodium and lithium – cause the brittleness of alloys during casting and plastic working, get the corrosion resistance of aluminium alloys worse, content in aluminium reached 60 ppm (acceptable: 10 ppm);*
- *calcium – causes the tendency of liquid metal to the hydrogen picking up and oxidation and foul by nonmetallic inclusions, e.g. CaCl_2 , content in aluminium reached the level of 400 ppm (acceptable: 40-100 ppm);*
- *titanium, vanadium, chromium and zirconium – harmful impurities in alloys dedicated to the product with the increased electric conductivity properties.*

5. PROCESY RAFINACJI ALUMINIUM

Wodór oraz wtrącenia metaliczne i niemetaliczne pogarszają własności aluminium i jego stopów, dlatego też stosuje się proces rafinacji – jako jeden z podstawowych etapów technologicznego otrzymywania wysokiej jakości metalu pierwotnego i wtórnego. Rafinacja to zakłócenie równowagi absorpcyjnej między ciekłym metalem a jego zanieczyszczeniami, wskutek czego zostają one wydzielone z metalu. W przemyśle metali nieżelaznych stosuje się szereg metod rafinacji [12]:

- fizyczne, wykorzystujące wpływ czynników fizycznych (np. temperatury, ciśnienia czy ruchu metalu) do zakłócenia równowagi absorpcyjnej:
 - segregacyjna – wykorzystująca różnicę gęstości metalu i zanieczyszczeń;
 - termiczna – oparta o zjawisko spadku rozpuszczalności zanieczyszczeń w ciekłym metalu wraz z obniżeniem się jego temperatury;
 - ekstrakcji próżniowej – wykorzystująca zjawisko desorpcji zanieczyszczeń (np. wodoru rozpuszczonego w ciekłym stopie), spowodowanej obniżeniem ciśnienia nad powierzchnią rafinowanego metalu;
 - barbotaż – przedmuchiwanie ciekłego metalu gazami obojętnymi, w celu wytworzenia dużej ilości drobnych pęcherzyków, do których dyfundują roztworzone w metalu zanieczyszczenia (np. wodór);
 - mechaniczna – wykorzystująca bodźce mechaniczne, elektryczne, magnetyczne czy akustyczne; zalicza się tutaj również proces filtrowania;
- chemiczne, wywoływanie reakcji chemicznych pomiędzy zanieczyszczeniami a substancjami wprowadzonymi do ciekłego metalu w celu ich usunięcia:
 - żuźlowa – zastosowanie rafinatorów żuźlowych, w postaci ciekłej lub stałej, tworzących żużel syntetyczny;

5. ALUMINIUM REFINING PROCESSES

Hydrogen and metallic and nonmetallic inclusions get the properties of aluminium and its alloys worse; therefore the refining process has become one of the technological stage of high quality aluminium production. Refining is seen as a disturbance of the absorptive equilibrium between the liquid metal and its impurities, and as a result such impurities are removed from the liquid metal. Many methods of refining are available in the nonferrous metals industry [12]:

- *physical – they used the influence of physical factors such as temperature, pressure or metal movement to disturb the absorptive equilibrium:*
 - *segregation – uses the differences in density between the metal and impurities;*
 - *thermal – uses the phenomena of decreasing the impurities solubility in liquid metal with the decreasing its temperature;*
 - *vacuum extraction – uses the phenomena of impurities desorption (e.g. hydrogen dissolved in liquid alloy), caused by the decreasing the pressure above the surface of refined metal;*
 - *barbotage – blowing the liquid metal by the inert gases to create big amount of small gas bubbles, to which diffuse the dissolved impurities in metal (e.g. hydrogen);*
 - *mechanical – uses mechanical, electrical, magnetic and acoustic stimulus, also filtration process;*
- *chemical – creates the chemical reaction between impurities and the substances which are introduced into the liquid metal to remove those impurities:*
 - *slag method – using slag agents in the liquid or solid form to create synthetic slag;*

- gazowa – wprowadzenie do ciekłego metalu aktywnych rafinatorów gazowych, najczęściej w postaci tlenu;
 - żuźlowo-gazowa – wprowadzenie do ciekłego metalu rafinatorów stałych, które podczas topienia wydzielają gazy aktywne chemicznie, powstające na skutek parowania lub dysocjacji chemicznej;
 - procesy złożone – wprowadzenie reduktorów proszkowych, użycie prądu elektrycznego lub próżni.
- *gaseous method – introduction to the liquid metal active gaseous agents, mainly oxygen;*
 - *slag-gaseous method – introduction to the liquid metal solid agents, which during melting emit gases active chemically due to vaporization or chemical dissociation;*
 - *complex processes – introduction into the liquid metal powder reducing agents, using electric current or vacuum.*

6. PROCES BARBOTAŻU

Proces barbotażu jest obecnie jednym z najpowszechniej stosowanych zabiegów rafinacyjnych aluminium hutniczego. Etapy procesu są następujące:

- 1) wprowadzanie do metalu wielu drobnych pęcherzyków gazu obojętnego, do których dyfundują rozтворzone w metalu zanieczyszczenia, np. wodór oraz cząstki stałe zanieczyszczeń (rys. 7a),
- 2) absorpcja wodoru z ciekłego metalu,
- 3) wyprowadzanie wodoru poza układ.

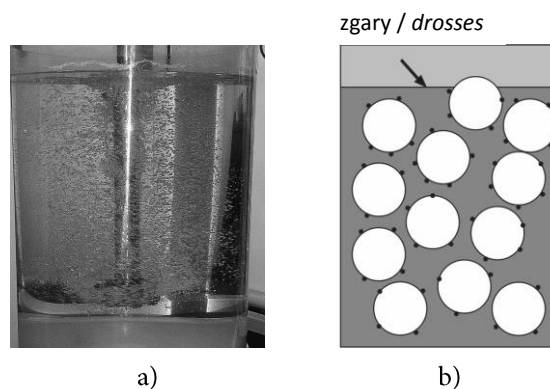
Cząstki, które nie są zwilżalne przez aluminium usuwane są przez flotację wywołaną pęcherzykami (rys. 7b). Cząstki zaabsorbowane przez pęcherzyki gazowe są usuwane do żuźła. Możliwe jest usunięcie do 90% tych cząstek. Po procesie rafinacji prowadzony jest także proces filtracji od pozostałych zanieczyszczeń. Obecnie można jednakże łączyć te dwa procesy w tzw. systemy kombinowane – czyli reaktory z komorą rafinującą i komorą filtrującą lub różnego rodzaju filtrami. W chwili obecnej znanych jest szereg reaktorów rafinujących, szeroko wykorzystywanych w wielu odlewniach aluminium na całym świecie (tab. 6). W Polsce, w licznych odlewniach aluminium i jego stopów, stosowane są reaktory cykliczne, np. URO – 200, oraz – coraz częściej – reaktory ciągłe np. URC – 7000. Oba te reaktory zostały opracowane w Instytucie Metali Nieżelaznych – Oddział Metali Lekkich w Skawinie.

6. BARBOTAGE PROCESS

Today the barbotage process is one of the most common used refining process in aluminium industry. Stages of the process are:

- 1) *introduction to the liquid metal many small bubbles of inert gas, to which diffuse the dissolved impurities in metal e.g. hydrogen and solid particles of impurities (Fig. 7a),*
- 2) *absorption of hydrogen from liquid metal,*
- 3) *elimination of hydrogen from the system.*

Particles, which are not wettable by aluminium can be also removed due to flotation (Fig. 7b). The particles captured by gas bubbles (up to 90%) are removed to drosses. After refining process the filtration can be also conducted to remove left impurities. Today it is possible to join these two processes and carry out in one reactor with two chambers (filtrating and refining) or in which special filter is installed. There are many refining reactors applied in aluminium foundries all over the world (Tab. 6). In Poland in many aluminium casting houses bath (e.g. URO-200) and continuous (e.g. URC-7000) reactors are used. Both mentioned reactors are designed in Institute of Nonferrous Metals – Light Metals Division in Skawina.



Rys. 7. a) Proces wprowadzania gazu obojętnego do ciekłego metalu (model wodny)
b) schemat flotacji cząstek niemetalicznych stałych [9, 21, 35]

Fig. 7. a) Process of introduction many small gas bubble into the liquid metal (physical model),
b) flotation of nonmetallic particles [9, 21, 35]

Tab. 6. Reaktory rafinujące stosowane w przemyśle aluminiowym [21, 36–47]

Tab. 6. Refining reactors applied in aluminium industry [21, 36–47]

Reaktor Reactor	Rodzaj Type	Wprowadzenie gaz Gas introduction	Prędkość ro- tora, obr/min Rotary impel- ler speed, rpm	Natężenie przepływu gazu Flow rate of gas [dm ³ /min]	Usuwanie wodoru Hydrogen removal [cm ³ /100 g Al]	Usuwanie wtrąceń Impurities removal
ACD	C	R	800	45–250	0,12–0,10	F
AFD	B	R	200	66	0,14–0,10	Fr
Alcoa 622	C	R	200	93–140	0,22–0,15	F
Alpur	C	R	200	120	0,45–0,10	F
ASV	B	R	200–350	50–100	0,21–0,07	F
DMC	C	P	—	18–30	0,11–0,06	Fr
DUFI	C	K	—	75–100	0,19–0,08	Fr
FILD	C	L	—	44–71	0,13–0,04	Fr
GBF	C	R	600–950	40–200	0,12–0,05	F
GIFS	C	R	200–350	100–250	0,16–0,07	F
HD-2000	B	R	350–370	170–260	0,14–0,10	F
HYCAST	C	R	500–900	—	0,09	F
I-60 SIR	C	K	—	150	0,13–0,10	F
LARS	C	R	450	48	0,12–0,09	Fr
MINT	C	J	—	300	0,25–0,05	Fr
PHD-50	B	R	260–500	110–180	0,14–0,10	F
RDU	C	R	380	45–60	0,3–0,05	F
Rotoxal	B	R	0–500	10–20	0,01	F
Shizunami	B	R	200–500	8–20	0,1–0,08	F
SNIF	B	R	400	40	0,25–0,065	F
URO-200	B	R	0–400	10–20	0,28–0,10	F
URC-7000	C	K	—	30–50	0,10	Fr

C – ciągly / continuous, B – cykliczny / bath, R – rotor / rotary impeller, K – kształtki / nozzles, P – korek / plug, L – lanca / lance, J – dysze / jets, F – flotacja / flotation, Fr – filtr / filter

7. PODSUMOWANIE

Przyrost produkcji aluminium związany jest z możliwością wszechstronnego zastosowania tego metalu w wielu różnych dziedzinach przemysłu. Wzrastające zapotrzebowanie na aluminium o wysokiej czystości doprowadziło do rozmaitych innowacji w prowadzeniu procesów rafinacji. Szereg z nich o charakterze okresowym, zostało zastąpionych metodami ciągłymi, w których coraz częściej ogranicza się zużycie chloru jako gazu rafinującego, stosując go w mieszaninach z gazami obojętymi – głównie argonem lub stosując sam gaz obojętny. Wprowadzenie gazu rafinującego może następować poprzez lance, porowate kształtki ceramiczne, odpowiedniej konstrukcji dysze oraz różnego typu rotory (tzw. wirujące dysze). Sposób wprowadzania gazu rafinującego do ciekłego metalu ma znaczny wpływ na czas trwania i przebieg procesu odgazowania ciekłego metalu. Najlepsze wyniki rafinacji uzyskuje się stosując reaktory rafinujące wykorzystujące rotory. W większości reaktorów rafinujących uzyskać można poziom usunięcia wodoru poniżej $0,10 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$. Dodatkowo, większość reaktorów zapewnia usunięcie wtrąceń metalicznych i niemetalicznych poprzez flotację; niektóre wyposażone są także w filtry.

LITERATURA

- [1] Saternus M., Botor J., Wężyk W, Stuczyński T.: *Rafinacja aluminium w sposób ciągły – reaktor URC-7000*. *Rudy i Metale* vol. 50 nr 4 (2005), s. 169–173.
- [2] Botor J.: *Hutnictwo u progu 21 stulecia*, *Rudy Metale* *Rudy Metale* vol. 45 nr 3 (2000), s. 141–177.
- [3] Stuczyński T., Wojciechowska A.: *Konferencja Aluminium '91*, Mogilany 1991.
- [4] *Closing the loop*, *Met. Bull. Mon.*, vol. 375 (2002), s. 33 [w: *Rudy Metale* vol. 47 nr 8, (2002), s. 412].
- [5] Saternus M.: *Aluminium pierwotne, technologia, produkcja, perspektywy*. *Rudy Metale* vol. 51 nr 6 (2006), s. 316–325.
- [6] Grjotheim K., Kvande H.: *Understanding the Hall-Heroult Process for Production of Aluminium*. Aluminium Verlag, Düsseldorf 1986.
- [7] Bergsdal H., Strømman A.H., Hertrich E.G.: *The aluminium Industry – Environment, Technology and Production*, NTNU, Raport nr 8, 2004.
- [8] *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) wytyczne dla branży metali nieżelaznych – produkcja z surowców pierwotnych* – Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2005.

7. SUMMARY

The increase of aluminium production is connected with the possibility of versatile using of this metal in many branches of industry. The increasing demand for aluminium with high purity causes that there are many innovations in conducting the refining process. Many periodical bath processes were replaced by continuous methods, in which very often chlorine is limited, using it in the mixture with inert gases, mainly argon or only inert gases. The refining gas can be introduced into the liquid metal by lances, ceramic porous plugs, adequate construction nozzles or different kinds of rotary impellers. The way of introducing the refining gas to the metal influences significantly the time and course of the degassing process of the liquid metal. The best results are obtained for refining reactors with rotary impeller. In majority of reactors can be obtained high level of hydrogen removal below $0.10 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$. Additionally, all reactors ensure removal of nonmetallic and metallic inclusions via flotation; some reactors are equipped also with filters.

REFERENCES

- [1] Saternus M., Botor J., Wężyk W, Stuczyński T.: *Rafinacja aluminium w sposób ciągły – reaktor URC-7000*. *Rudy i Metale* vol. 50 no. 4 (2005), pp. 169–173.
- [2] Botor J.: *Hutnictwo u progu 21 stulecia*, *Rudy Metale* *Rudy Metale* vol. 45 no. 3 (2000), pp. 141–177.
- [3] Stuczyński T., Wojciechowska A.: *Konferencja Aluminium '91*, Mogilany 1991.
- [4] *Closing the loop*, *Met. Bull. Mon.*, vol. 375 (2002), p. 33 [in: *Rudy Metale* vol. 47 no. 8, (2002), p. 412].
- [5] Saternus M.: *Aluminium pierwotne, technologia, produkcja, perspektywy*. *Rudy Metale* vol. 51 no. 6 (2006), pp. 316–325.
- [6] Grjotheim K., Kvande H.: *Understanding the Hall-Heroult Process for Production of Aluminium*. Aluminium Verlag, Düsseldorf 1986.
- [7] Bergsdal H., Strømman A.H., Hertrich E.G.: *The aluminium Industry – Environment, Technology and Production*, NTNU, Raport no 8, 2004.
- [8] *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT) wytyczne dla branży metali nieżelaznych – produkcja z surowców pierwotnych* – Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2005.

- [9] Saternus M., Botor J.: *Metody usuwania zanieczyszczeń z ciekłego aluminium i jego stopów*. Rudy Metale vol. 49 nr 4 (2004), s. 166–172.
- [10] *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT), Wytyczne dla produkcji i przetwórstwa metali nieżelaznych*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2007.
- [11] Saternus M., Botor J.: *The physical and mathematical model of aluminium refining process in reactor URO-200, Advanced Processing of Metals and Materials – Thermo and Physicochemical Principles*, TMS, (2006), s. 697–710.
- [12] Górny Z.: *Odlewnicze stopy metali nieżelaznych*. WNT, Warszawa 1992.
- [13] Engh T.A.: *Principles of Metal Refining*. Oxford University Press, Oxford 1992.
- [14] Łybacki W., Modrzyński A., Szweycer M.: *Technologia topienia metali*, Politechnika Poznańska, Poznań 1986.
- [15] Ransley C.E., Talbot D.E.J., Barlow H.C.: *An instrument for measuring the gas content of aluminium alloys during melting and casting*. J. Inst. Metals, vol. 86 (1957–1958), s. 212–219.
- [16] Czernega D.F., Bjalik O.M., Iwanczuk D.F., Remizow G.A.: *Gazy w cwetnych metallach i spławach*. Metallurgia, Moskwa 1982, s. 49–82.
- [17] Karagadale S.: *Modeling growth and movement of hydrogen bubbles in aluminium casting*, Project Report, Indian Institute of Science, (2008), s. 1–47.
- [18] Lee P., Chirazi A., See D.: *Modeling microporosity in aluminium-silicon alloys: a review*. Journal of Light Metals nr 1 (2001), s. 15–30.
- [19] Samuel A.M., Samuel F.H.: *Review various aspects involved in the production of low-hydrogen aluminium castings*. Journal of Materials Science nr 27 (1992), s. 6533–6563.
- [20] Eady J.A., Smith D.M.: *Effect of porosity on the tensile properties of aluminium casting*, Mater. Forum nr 9 (1986), s. 217–223.
- [21] Saternus M.: *Rafinacja aluminium i jego stopów przez przedmuchiwanie argonem*, Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2011.
- [22] Chen X.-G., Klinkenberg F.-J., Engler S.: *Optimization of the impeller degassing process through continuous hydrogen measurement*. Light Metals, TMS (1995), s. 1215–1222.
- [23] Chen X.-G., Engler S.: *Effect of hydrogen contents on porosity of cast aluminium-silicon and aluminium-magnesium alloys*. Giesserei, vol. 78 (1991), s. 697–684.
- [24] Chen X.-G., Engler S.: *Hydrogen and porosity in aluminium-silicon and aluminium-magnesium alloys, Part 2. Aluminium-magnesium alloys and discussion on pore formation*. Metallkd., vol. 45, (1991), s. 1225–1231.
- [25] Saternus M.: *Metody określania zawartości wodoru w ciekłym aluminium i jego stopach*. Rudy Metale vol. 48 nr 8 (2003), s. 363–368.
- [26] Anyalebechi P.N.: *Techniques for determination of the hydrogen content in aluminium and its alloys*. Light Metals, TMS, (1991), s. 1025–1046.
- [9] Saternus M., Botor J.: *Metody usuwania zanieczyszczeń z ciekłego aluminium i jego stopów*. Rudy Metale vol. 49 no. 4 (2004), pp. 166–172.
- [10] *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT), Wytyczne dla produkcji i przetwórstwa metali nieżelaznych*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2007.
- [11] Saternus M., Botor J.: *The physical and mathematical model of aluminium refining process in reactor URO-200, Advanced Processing of Metals and Materials – Thermo and Physicochemical Principles*, TMS, (2006), pp. 697–710.
- [12] Górny Z.: *Odlewnicze stopy metali nieżelaznych*. WNT, Warszawa 1992.
- [13] Engh T.A.: *Principles of Metal Refining*. Oxford University Press, Oxford 1992.
- [14] Łybacki W., Modrzyński A., Szweycer M.: *Technologia topienia metali*, Politechnika Poznańska, Poznań 1986.
- [15] Ransley C.E., Talbot D.E.J., Barlow H.C.: *An instrument for measuring the gas content of aluminium alloys during melting and casting*. J. Inst. Metals, vol. 86 (1957–1958), pp. 212–219.
- [16] Czernega D.F., Bjalik O.M., Iwanczuk D.F., Remizow G.A.: *Gazy w cwetnych metallach i spławach*. Metallurgia, Moskwa 1982, pp. 49–82.
- [17] Karagadale S.: *Modeling growth and movement of hydrogen bubbles in aluminium casting*, Project Report, Indian Institute of Science, (2008), pp. 1–47.
- [18] Lee P., Chirazi A., See D.: *Modeling microporosity in aluminium-silicon alloys: a review*. Journal of Light Metals no. 1 (2001), pp. 15–30.
- [19] Samuel A.M., Samuel F.H.: *Review various aspects involved in the production of low-hydrogen aluminium castings*. Journal of Materials Science no. 27 (1992), pp. 6533–6563.
- [20] Eady J.A., Smith D.M.: *Effect of porosity on the tensile properties of aluminium casting*, Mater. Forum no. 9 (1986), pp. 217–223.
- [21] Saternus M.: *Rafinacja aluminium i jego stopów przez przedmuchiwanie argonem*, Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2011.
- [22] Chen X.-G., Klinkenberg F.-J., Engler S.: *Optimization of the impeller degassing process through continuous hydrogen measurement*. Light Metals, TMS (1995), pp. 1215–1222.
- [23] Chen X.-G., Engler S.: *Effect of hydrogen contents on porosity of cast aluminium-silicon and aluminium-magnesium alloys*. Giesserei, vol. 78 (1991), pp. 697–684.
- [24] Chen X.-G., Engler S.: *Hydrogen and porosity in aluminium-silicon and aluminium-magnesium alloys, Part 2. Aluminium-magnesium alloys and discussion on pore formation*. Metallkd., vol. 45, (1991), pp. 1225–1231.
- [25] Saternus M.: *Metody określania zawartości wodoru w ciekłym aluminium i jego stopach*. Rudy Metale vol. 48 no. 8 (2003), pp. 363–368.
- [26] Anyalebechi P.N.: *Techniques for determination of the hydrogen content in aluminium and its alloys*. Light Metals, TMS, (1991), pp. 1025–1046.

- [27] Ray L.D.: *A comparative assessment of quantitative analyzers commonly used in the aluminium industry. Light Metals*, TMS, (1992), s. 1031–1047.
- [28] Sigworth G.K.: *A novel method for gas measurement in aluminium. Light Metals*, TMS, (1993), s. 981–989.
- [29] Simensen C.J., Berg G.: *A survey of inclusions in aluminium. ALUMINIUM*, vol. 56 nr 5 (1980), s. 335–340.
- [30] Botor J.: *Fizykochemia i model usuwania stałych wtrąceń tlenkowych z ciekłych metali*, Projekt badawczy Nr 4 T08B 018 24, 2005.
- [31] Martin J.-P., Tremblay F., Dube G.: *Alscan: a new and simple technique for on-line analysis of hydrogen in aluminium alloys. Light Metals*, TMS (1989), s. 903–912.
- [32] Frisvold F., Engh T., Johansen S., Pedersen T.: *Removal of inclusions — A Survey and Comparison of Principles. Light Metals*, TMS, (2013), s. 324–332.
- [33] Dupuis C., Daumont R.: *The impact of LiMCA technology on optimization of melt cleanliness. Light Metals*, TMS, (2013), s. 332–339.
- [34] Waite P.: *A technical perspective on molten aluminium processing. Light Metals*, TMS, (2002), s. 841–848.
- [35] Oldshue J.Y.: *Fluid Mixing Technology*, Chemical Engineering, McGraw-Hill Publications Co., New York 1983.
- [36] Engh T.A., Pedersen T.: *Removal of hydrogen from molten aluminium by gas purging. Light Metals*, TMS, (1984), s. 1329–1344.
- [37] Saternus M., Botor J.: *Aluminium refining process – methods and mathematical models. ALUMINIUM*, vol. 81 nr 3 (2005), s. 209–216.
- [38] Kato S.: *Hydrogen in aluminium and aluminium alloys. Sumitomo Light Metal Technical Report*, vol. 34 nr 3 (1993), s. 59–77.
- [39] Terai S., Yosida M.: *Developments in treatment of aluminium melts*, 8. Internationale Leichtmetalltagung, Leoben-Wien (1987), s. 236–243.
- [40] Stevens J.G., Ho Yu: *A computer model investigation of the effects of operation parameters on the hydrogen removal rate in the Alcoa 622 process. Light Metals*, TMS, (1992), s. 1023–1029.
- [41] Bopp J.T., Neff D.V., Stankiewicz E.P.: *Degassing Multicast Filtration System (DMC) – New Technology for Producing High Quality molten Metal. Light Metals*, TMS, (1987), s. 729–736.
- [42] Bornard J.-D., Bauxmann K.: *DUFI: A concept of metal filtration. Light Metals*, TMS, (1985), s. 1249–1260.
- [43] Ohno Y., Hampton D.T., Moores A.W.: *The GBF rotary system for total aluminium refining. Light Metals*, TMS, (1993), s. 915–921.
- [44] Chateau J.M.: *Latest trends in molten metal in-line treatment. Aluminium Times*, 04/05, (2003), 34–35.
- [45] Clumpner J.A., Hershey R.E., Hoffman W.L.: *MINT – an in-line melt purification system: predicting commercial performance with aluminium alloys. Light Metals*, TMS, (1986), s. 815–819.
- [27] Ray L.D.: *A comparative assessment of quantitative analyzers commonly used in the aluminium industry. Light Metals*, TMS, (1992), pp. 1031–1047.
- [28] Sigworth G.K.: *A novel method for gas measurement in aluminium. Light Metals*, TMS, (1993), pp. 981–989.
- [29] Simensen C.J., Berg G.: *A survey of inclusions in aluminium. ALUMINIUM*, vol. 56 no. 5 (1980), pp. 335–340.
- [30] Botor J.: *Fizykochemia i model usuwania stałych wtrąceń tlenkowych z ciekłych metali*, Projekt badawczy Nr 4 T08B 018 24, 2005.
- [31] Martin J.-P., Tremblay F., Dube G.: *Alscan: a new and simple technique for on-line analysis of hydrogen in aluminium alloys. Light Metals*, TMS (1989), pp. 903–912.
- [32] Frisvold F., Engh T., Johansen S., Pedersen T.: *Removal of inclusions — A Survey and Comparison of Principles. Light Metals*, TMS, (2013), pp. 324–332.
- [33] Dupuis C., Daumont R.: *The impact of LiMCA technology on optimization of melt cleanliness. Light Metals*, TMS, (2013), pp. 332–339.
- [34] Waite P.: *A technical perspective on molten aluminium processing. Light Metals*, TMS, (2002), pp. 841–848.
- [35] Oldshue J.Y.: *Fluid Mixing Technology*, Chemical Engineering, McGraw-Hill Publications Co., New York 1983.
- [36] Engh T.A., Pedersen T.: *Removal of hydrogen from molten aluminium by gas purging. Light Metals*, TMS, (1984), pp. 1329–1344.
- [37] Saternus M., Botor J.: *Aluminium refining process – methods and mathematical models. ALUMINIUM*, vol. 81 no. 3 (2005), pp. 209–216.
- [38] Kato S.: *Hydrogen in aluminium and aluminium alloys. Sumitomo Light Metal Technical Report*, vol. 34 no. 3 (1993), pp. 59–77.
- [39] Terai S., Yosida M.: *Developments in treatment of aluminium melts*, 8. Internationale Leichtmetalltagung, Leoben-Wien (1987), pp. 236–243.
- [40] Stevens J.G., Ho Yu: *A computer model investigation of the effects of operation parameters on the hydrogen removal rate in the Alcoa 622 process. Light Metals*, TMS, (1992), pp. 1023–1029.
- [41] Bopp J.T., Neff D.V., Stankiewicz E.P.: *Degassing Multicast Filtration System (DMC) – New Technology for Producing High Quality molten Metal. Light Metals*, TMS, (1987), pp. 729–736.
- [42] Bornard J.-D., Bauxmann K.: *DUFI: A concept of metal filtration. Light Metals*, TMS, (1985), pp. 1249–1260.
- [43] Ohno Y., Hampton D.T., Moores A.W.: *The GBF rotary system for total aluminium refining. Light Metals*, TMS, (1993), pp. 915–921.
- [44] Chateau J.M.: *Latest trends in molten metal in-line treatment. Aluminium Times*, 04/05, (2003), 34–35.
- [45] Clumpner J.A., Hershey R.E., Hoffman W.L.: *MINT – an in-line melt purification system: predicting commercial performance with aluminium alloys. Light Metals*, TMS, (1986), pp. 815–819.

- [46] Walker G.P., Zeliznak T.A., Sibley S.R.: *Practical degassing with the RDU. Light Metals*, TMS, (1989), s. 777–782.
- [47] Davis R., Dokken R.N.: *Product quality improvements through in-line refining with SNIF. Light Metals*, TMS, (1987), s. 711–715.

- [46] Walker G.P., Zeliznak T.A., Sibley S.R.: *Practical degassing with the RDU. Light Metals*, TMS, (1989), pp. 777–782.
- [47] Davis R., Dokken R.N.: *Product quality improvements through in-line refining with SNIF. Light Metals*, TMS, (1987), pp. 711–715.

