Алуминиева шлака – суровина за производство на огнеупорни изделия

Снежана Корудерлиева, Иван Чомаков, Ганка Колчакова

Aluminium slag – an initial material for preparation of refractory products: *An invertigation has been made on using a aluminium slag for preparation of refractory products. Different kind of compositions contain clay and slag are prepared. A sintering process was studied and physico-chemical and technical characteristics are measured.*

Key words: *aluminum slag, aluminum oxide refractories*

ВЪВЕДЕНИЕ

Голяма част технологични отпадъци от промишлеността намира приложение като суровина за производство на огнеупорни материали[1-3], което е в синхрон с методите за производството им и техните технически параметри. Тази възможност за рециклиране на отпадъците води до решаване на екологични проблеми и реализиране на значителни икономии[4-6].

ИЗЛОЖЕНИЕ

Целта на настоящата работа е да се изследва възможността за оползотворяване на отпадна алуминиева шлака, като суровина за производство на огнеупорни изделия .

Суровините, използвани в експеримента, са отпадна алуминиева шлака от преработката на алуминий и огнеупорна глина. Шлаката е отпадък от валцов и пресов цех при производството на алуминий. Шлаката се натрошава до едрина на частиците 25mm, като парчетата над 25mm се отстраняват, тъй като представляват чист алуминий. Натрошената шлака се смила, пресява се през сита 0,5mm и представлява оксидната част на шлаката и се подлага на промиване при определен технологичен режим, за отстраняване на разтворимите соли.

Химичният състав на оксидната част на фракция 0,5mm и този на огнеупорната глина са представени в Табл.1. РФА на глината показва, че преобладаваща фаза е каолинита, като са регистрирани и пикове на илит.

Таблица 1 Химичен състав на изходните суровини

Суровина	ЗН	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	NaCl	KCl
Шлака	1,05	1,80	0,61	87,06	1,63	3,78	-	-	-	2,21	1,86
Огнеупорна глина	6,20	52,05	2,70	32,50	3,10	1,40	1,42	0,53	0,10	-	-

Рецептурните състави на пробните керамични маси е представен в Табл.2., като количеството огнеупорна глина расте за сметка на отпадната шлака.

Таблица 2 Рецептурен състав на пробните керамични маси

Суровини	M_0	M_1	M_2	M_3	M_4
Шлака,mass.%	100	70	65	60	50
Глина, mass.%	-	30	35	40	50

Химичният състав на използваните маси е представен в Табл.3. Съдържанието на Al_2O_3 в тях е в граници 60-70%, което ги отнася към маси за алумооксидни (високоалумооксидни) огнеупори.

Таблица 3 Химичен състав на масите, mass.%

Маси	ЗН	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	NaCl	KCl
M_1	2,60	16,88	1,24	70,69	2,07	3,05	0,43	0,16	0,-3	1,55	1,30
M_2	2,82	19,40	1,35	67,97	2,15	2,95	0,50	0,18	0,03	1,44	1,21
M_3	3,09	21,93	1,45	65,24	2,21	2,82	0,57	0,21	0,04	1,32	1,12
M_4	3,42	27,15	1,65	59,78	2,36	2,59	0,71	0,26	0,05	1,10	0,93

С цел изследване спичането на масата, съставена само от отпадна алуминиева шлака M_0, образци, формувани по полусухия метод са изпечени при температури в интервал 1100-1600^{0}C за време 1 час. Резултатите характеризиращи процеса спичане, както и някои свойства на образците са представени в Табл.4.

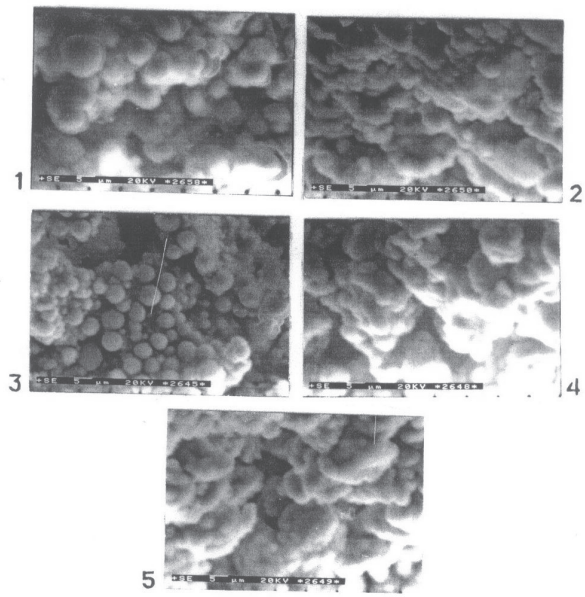
Таблица 4 Физико-химични и механични свойства на образци от маса M_0

T^0C на изп.	ВП,%	ЛС,%	$p_{пр.}.10^{-3}$, kg/m^3	Механична якост, MPa огъване	натиск	Химична устойчивост,% киселино	алкало	Термоуст. брой топлосмени
1200	46,2	1,4	1,36	1,6	35	98,94	98,82	10
1300	37,6	2,5	1,48	5,0	-	-	-	-
1400	33,2	4,2	1,62	8,5	60	99,96	99,00	10
1500	28,4	6,3	1,78	14,4	-	-	-	-
1600	20,10	9,9	2,03	21,0	255	99,96	99,87	10

Установено е, че с повишаване температурата на изпичане степента на спичане нараства ($p_{пр.}$ – 2,03.10^3 kg/m^3), като водопоглъщаемостта намалява двойно. На дифрактограмите на изпечените образци с повишаване температурата на изпичане се наблюдава нарастване съдържанието на α-Al_2O_3 (расте интензитета на отражение d= 2,08A^0), което е за сметка на окисление на металния алуминий и превръщането на преходните модификации на Al_2O_3 в α-Al_2O_3.

Увеличаването на привидната плътност е съпроводено със значително нарастване на механичната якост на спечените образци. Получените огнеупори могат да бъдат отнесени към алумооксидните огнеупорни изделия. Огнеупорите, получени от алуминиева шлака при температури 1200,1300 и 1400^{0}C (привидни плътности 1,36; 1,48; 1,62.10^3 kg/m^3) могат да се класифицират като огнеупорни, лековесни топлоизолационни изделия. Същите притежават киселино- и алкалоустойчивост по-големи от 98,8%, което отговаря на изискванията по стандарт- химична устойчивост не по-малка от 95%.

Данните от порьозометричните изследвания показват, че с увеличаване степента на спичане на образците, обемната порестост и специфичната повърхност намаляват постепенно, съответно до 0,134cm^3/g и 0,196m^2/g. С напредване процеса на спичане и в следствие протичането на рекристализационни процеси се увеличава средният радиус по обем и повърхност, т.е. нараства средният размер на кристалите и се образуват по-големи по обем пори, като количеството им намалява. Гореказаното се потвърждава и от резултатите от СЕМ (Фиг.1).



Фиг.1. Снимки: 1-алуминиева шлака; 2-пресуван образец от алуминиева шлака; 3-образец изпечен при 1100^{0}C; 4-образец изпечен при 1500^{0}C; 5-образец изпечен при 1600^{0}C

Образците от маси M_1-M_4, изпечени при съответните температури, са охарактеризирани по отношение на водопоглъщаемост, линейна свиваемост, привидна плътност и привидна порестост (Табл. 5-8).

Таблица 5 Физико-химични свойства на образци от маса M_1

Параметър	**900^{0}C**	**950^{0}C**	**1000^{0}C**	**1150^{0}C**	**1200^{0}C**	**1300^{0}C**	**1400^{0}C**	**1500^{0}C**
Привидна плътност, p.10^{-3},kg/m^3	1,73	1,75	1,84	1,87	1,88	1,89	1,97	2,00
Водопоглъщаемост, %	24,6	24,3	23,4	21,8	20,3	19,8	16,9	12,4
Привидна порестост,%	43,5	42,6	41,3	40,6	36,9	36,0	33,5	24,7
Линейна свиваемост,%	0,5	0,5	0,9	1,3	2,1	2,2	2,4	2,8

Таблица 6 Физико-химични свойства на образци от маса M_2

Параметър	900^0C	950^0C	1000^0C	1150^0C	1200^0C	1300^0C	1400^0C	1500^0C
Привидна плътност, $\rho.10^{-3}$,kg/m^3	1,74	1,78	1,85	1,88	1,90	1ь93	1,99	2,05
Водопоглъщаемост, %	23,2	22,8	21,5	19,6	19,0	18,7	16,0	11,8
Привидна порестост,%	40,9	40,7	39,2	37,0	36,0	34,1	33,0	23,9
Линейна свиваемост,%	0,5	0,7	1,1	1,6	2,2	2,6	2,8	3,2

Таблица 7 Физико-химични свойства на образци от маса M_3

Параметър	900^0C	950^0C	1000^0C	1150^0C	1200^0C	1300^0C	1400^0C	1500^0C
Привидна плътност, $\rho.10^{-3}$,kg/m^3	1,75	1,77	1,83	1,91	1,96	1,99	2,01	2,09
Водопоглъщаемост, %	24,0	23,2	21,2	18,8	17,8	17,6	16,0	11,3
Привидна порестост,%	41,0	40,9	38,7	35,9	35,0	34,1	32,2	23,7
Линейна свиваемост,%	0,7	0,8	1,8	2,8	3,4	4,2	4,4	4,6

Таблица 8 Физико-химични свойства на образци от маса M_4

Параметър	900^0C	950^0C	1000^0C	1150^0C	1200^0C	1300^0C	1400^0C	1500^0C
Привидна плътност, $\rho.10^{-3}$,kg/m^3	1,8	1,86	1,93	2,02	2,04	2,05	2,06	2,10
Водопоглъщаемост, %	21,4	19,8	17,5	15,0	14,8	13,3	12,8	10,6
Привидна порестост,%	38,5	36,8	33,7	30,4	30,0	27,3	26,4	22,3
Линейна свиваемост,%	0,7	1,1	2,1	3,1	3,7	4,4	4,6	4,7

От получените резултати е установено, че с увеличаване съдържанието на огнеупорна глина, привидната плътност расте. Данните за масите с огнеупорна глина, сравнени с тези за масата от изходна шлака, достигат значително по-висока привидна плътност при най-ниските температури. Получените огнеупори се спичат в еднаква степен с тези от чиста шлака при температури с около 200^0C по-ниски. Най-добре се спича съставът с 40% глина и 60% шлака.

Якостта на огъване на образците се увеличава с повишаване температурата на изпичане, респективно с увеличаване на привидната плътност, като за състав M_3 нараства от 7,6MPa (при 900^0C) до 23,2MPa(при 1400^0C). В сравнение с образците от чиста шлака състави M_1-M_3 достигат при 1400^0C якост на огъване еднаква с тази на образци от чиста шлака при 1600^0C. Синтезът на нови фази (мулит) при спичането на тези състави се отразява благоприятно върху механичните свойства на образците.

В съответствие с химичния състав на масите, тези с най-голямо съдържание на Al_2O_3 имат най-висока химична устойчивост – 98%, като с нарастване съдържанието на огнеупорна глина намалява до 96%, но остава в границите на изискванията на стандарта – не по-малко от 95%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на извършения експеримент и данните от изследванията е доказано,че:

- алуминиева шлака, отпадък от валцов и пресов цех при производството на алуминий, може да се използва непосредствено за синтез на лековесни огнеупори
- от съставите с алуминиева шлака и огнеупорна глина, най-добре се спичат образците със състав 40 mass.% огнеупорна глина и 60 mass.% шлака, които притежават най-добри технически показатели – химична устойчивост 96% и якост на огъване 23MPa.
- образците от маси M_1-M_3, изпечени в температурен интервал 1200-1500^{0}C, могат да бъдат отнесени към огнеупорни, високоалумооксидни изделия.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Хлыстов А.И., А.В. Божко.,и др., Получение эффективных огнеупорных футеровочных материалов на основе отходов производства,Успехи современного естествознания,2 , 2004 ,131-133

[2] Белогурова О.А., Е. Ю. Ракитина, Н. Н. Гришин,Форстеритошпинельные огнеупоры из отходов первичной переработки хромитовых руд, Огнеупоры и техническая керамика, 8 ,2006,19-26 .

[3] Абдрахимов В.З., П.Г. Комохов, Т.М. Петрова, А.В. Колпаков, Экологические, теоретические и практические аспекты получения кислотоупоров из отходов производств без применения природных традиционных материалов, Огнеупоры и техническая керамика,3,2012,49-52

[4] Перепелицын В.А., В.А. Коротеев, В.М. Рытвин, В.Г. Григорьев, В.Г. Игнатенко, А.Н.Абызов,В.Г. Куталов, Высокоглиноземистые вторичные минеральные ресурсы черной и цветной металлургии, Огнеупоры и техническая керамика,6,2011,56-60

[5] Волочко А.Т. , К.Б. Подболотов , А.А Жукова , Использование шлака плавки алюминия при получение керамических материалов , Огнеупоры и техническая керамика,4-5,2010, 48-53

[6] Кадырова З..Р, В.А.Бугаенко , А.А.Эминов, Б.Т.Сабиров , Исследование сыревых ресурсов и отхода промышлености Узбекистана для производства огнеупорных материалов, Огнеупоры и техническая керамика,6,2010, 64-67

За контакти:

Доц. д-р Снежана Корудерлиева, Катедра “Технология на водата, неорганичните вещества и силикати”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” Бургас”, тел.: 056-858 262, e-mail:sneko@abv.bg

Докладът е рецензиран.