

Възможности за оползотворяване на алуминийсъдържащи отпадъчни продукти

Милена Иванова, Богдан Богданов, Ганка Колчакова, Снежана Корудерлиева

Possibilities of utilisation of alumina-waste products: The article investigates the possibility of utilization of high-alumina waste products. On the base of these waste minerals more than twenty kind of products: refractories, ceramics, abrasives, cements, glass-ceramic and other can be produced.

Key words: mineral, slag, dust, alumina, density, ceramics.

ВЪВЕДЕНИЕ

При производството на метали и сплави се образуват значителни количества съпътстващи продукти, много от които, след отделяне от основния технологичен процес практически не се използват и представляват производствени отпадъци. За тяхното депониране са необходими значителни средства като същевременно се унищожават стотици хектари плодородни земи. Безвъзвратно се губят овеществени енергийни ресурси и ценни продукти с високо съдържание на скъпи метали и метални оксиди.

Понастоящем в света ежегодно се получават около 30 милиона тона алуминий, при преработката на който в различни изделия се образуват до 3 милиона тона шлаки, съдържащи значително количество алуминий. Насипните шлакови отпадъци замърсяват атмосферата, хидросферата и почвата, въздействат отрицателно върху здравето на човека и състоянието на животинския и растителния свят. За решаване на този екологичен проблем, съгласно Директивата на Европейския съюз, до 2020г страните членки трябва да оползотворяват или да имат програми и технологии за рециклиране на над 70% от промишлените си отпадъци.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Обект на настоящата работа е анализ на съвременните тенденции за оползотворяване на три главни разновидности техногенни високоалумооксидни минерални отпадъци: алуминотермични шлаки, алуминиеви шлаки и алумооксидни прахове.

Известно е, че химичния състав на шихтите, използвани за много керамични материали, е идентичен с химичния състав на отпадъците от цветната металургия, поради което тези отпадъци могат да бъдат отнесени като потенциална алтернативна суровина. Най-голям практически интерес представляват следните едромасабни техногенни образувания: алумотермични шлаки от производството на феросплави и лигатури (50-85% Al_2O_3), прахоунос от пещите за калциниране на алуминиев оксид (90-97% Al_2O_3), метало-минерални отпадъци от производството на вторичен алуминий (60-72% Al_2O_3) [1-3].

Алумотермични шлаки от производство на феросплави и лигатури

Получават се при производството на уникални феросплави и лигатури чрез алумотермично възстановяване на металите от оксидни и други съединения. За разлика от другите шлаки на цветната металургия, съдържанието на алуминиев оксид в тях надвишава 50%. Преобладават шлаки от производството на феротитан (титаноалумооксидни шлаки), метален хром и ферохром (хромалумооксидни шлаки) [4].

Огнеупорността на титаналумооксидните шлаки, в зависимост от химико-минералния състав, е 1550-1630⁰C. Те могат да се използват като пълнители за огнеупорни бетони с работна температура до 1400⁰C [5]. На основата на титаналумооксидни шлаки е организирано производство на серия клинкери за

алумооксидни цименти със съдържание на алуминиев оксид 50-60%. Във връзка с повишеното съдържание на алуминиев оксид и титанов оксид, тази шлака се явява ефективен минерализатор и изходен компонент за производство на магнезиалноалумооксидни шпинели, плътни периклазови изделия и др.[6-8]. Установена е [4] принципна възможност за използване на титаналумооксидна шлака в стоманодобивната промишленост, а именно в като компонент за формиране на защитна въглероднитридтитанова обmazка на работната повърхност на доменните пещи.

Хромалумооксидните шлаки се явяват вторични продукти - отпадък от производството на метален хром и ферохром по алумотермичния метод. Съгласно резултатите от проведени изследвания [9-12] шлаките, образувани се при получаване на феросплави по алуминотермичния метод, се характеризират с високо съдържание на алуминиев оксид и повишена огнеупорност и могат да се използват като перспективни суровинни материали при производството на алумосиликатни огнеупори. Хромалумооксидните шлаки се използват като заместител на топения корунд за производство на високоалумооксидни огнеупори, огнеупорни бетони и набивни маси [13-16].

Представени са резултатите от лабораторни и опитно промишлени изследвания[17], касаещи използването на високоалумооксидни шлаки, получени при производството на метален хром, в технологията на алумосиликатните огнеупори. За производството на алумосиликатни изделия на основата на глинести суровини, обогатени със шлаки от метален хром, се препоръчва: използване на шлака със съдържание на Al_2O_3 не по-малко от 77% и CaO не повече от 8%.

Отпадъци от производството на вторичен алуминий

Алуминиеви шлаки се образуват и при производството на вторичен алуминий и сплави. Шлаките се преработват в три направления: методи основани на преработка на течна шлака, сух метод, излугване. Най-често преработката се осъществява по втория метод – чрез натрошаване, смилане и пресяване. Най-финодесперсната фракция практически не се използва и се депонира.

Вторичните алуминиеви шлаки (солеви шлаки) се отнасят към 3-ти клас на опасност по степен на въздействие върху организма и към 4-ти клас на опасност за околната среда.

Солевите алуминиеви шлаки имат следния химичен състав, mass. %: $NaCl$ — 10,25; $CaO + CaCO_3$ — 14,28; $MgO + MgCO_3$ - 15,30; $FeCl_3$ - 0,001; SiO_2 - 3,10; Al_2O_3 - 41,282; KCl - 5,35; $CuCl_2$ — 0,001; Al (метален) — 9,89. След накаляване на солевите алуминиеви шлаки при $950^{\circ}C$ химическият им състав значително се обогатява с алуминиев оксид – до 75,1% [18-21].

С повишаване съдържанието на алуминиев оксид в керамичните маси се увеличава якостта на сухите и изпечени изделия, увеличава се и тяхната огнеупорност [22-23]. Проведените изследвания показват, че с използването на солева алуминиева шлака могат да се получат киселинно - устойчиви тухли клас Б.

Алкалните оксиди в шлаката намаляват огнеупорните свойства на продуктите с нейно участие. Това е обусловено от образуването на алумосиликатни минерали, в състава на които влизат йоните на алкалните метали. За елиминиране на тяхното действие е необходимо да се въведат алкалоземни оксиди. Най-благоприятна добавка се явява периклаз в количество повече от 25%. Високотемпературното изпичане на тези състави с добавка периклазов прах позволява едновременното отделяне на съединенията на алкалните метали и синтеза на алумомагнезиален шпинел [24]. Това позволява отпадъците да се използват като шпинелсъдържащ материал за производство на периклазошпинелни изделия.

Показана е възможността за получаване на керамични огнеупорни материали с използване на шлаки от топенето на алуминий, а също така и набивни керамични маси с шлакофосфатна свързка за индукционни пещи [24-25]. Второ рационално направление се явява строителната промишленост, а именно бетони и алумооксиден цимент [26-27]. Поради наличието в шлаката на значителни количества метален алуминий тя намира широко приложение като газообразувател при производството на клетъчен бетон [28].

Изследвана е възможността за използване на шлаки от топенето на алуминий, като компонент на шихтите при получаване на следните материали [30]:

Получаване на керамични материали в системата шлака – магнезиев оксид.

Получаването на керамични материали на основа шпинелна фаза е извършено с използване на шихта, съдържаща шлака и магнезиев оксид в количество 5-30%. Изпичането е извършено при температури 1100-1300⁰С. В хода на изследванията е установено, че оптимални се явяват съставите в системата шлака-магнезиев оксид, съдържащи 25-30% магнезиев оксид и изпечени при 1300⁰ С. Получените материали имат плътност 1910-1930 kg/m³ и якост на натиск 6,5-7MPa.

Получаване на керамични материали в системата шлака- силициев диоксид.

За получаване на алумосиликатни керамични огнеупорни материали е използвана системата шлака – силициев диоксид, с цел синтез на мулитова фаза. Изследвани са състави, съдържащи шлака и силициев оксид в количество 5-40%. Изпичането е проведено при температури 1100,1200 и 1300⁰ С и задръжка 1час. Установено е, че оптимални се явяват съставите съдържащи 10-20% силициев оксид, изпечени при 1200⁰ С, които обезпечават формиране на мулитова фаза с високи показатели на якост на натиск 65-85MPa и привидна плътност 2000-2100 kg/m³.

Получаване на керамични материали в системата шлака- алуминий.

Металният алуминий е използван за добавка към шлаката с цел повишаване на експлоатационните свойства, тъй като е известно, че този метал се използва с тази цел в огнеупорната промишленост, а също и като антиоксидант. За изследване са приготвени състави съдържащи шлака и добавка алуминиева пудра в количество 0-15%. Използването на такава добавка е обосновано от високата степен на дисперсност и активност на алуминия в сравнение с алуминия в шлаката, който може да бъде в капсулирано състояние (т.е. покрит със слой различни съединения и оксиди). Изпичането е проведено при температури 1100,1200 и 1300⁰ С и задръжка 1час. Установено е, че оптимални се явяват съставите съдържащи 7-7,5% алуминий, изпечени при 1100⁰ С и осигуряващи оптимални якостни свойства на керамичните огнеупорни материали. Якостта се увеличава 5-8пъти, при което фазовият състав зависи от количеството добавка.Нейното влияние върху якостните показатели и порестостта се обяснява със структурни изменения (запълване на пори, образуване на мостове между частиците).

Като пълнител за производство на керамзит е използвана солева шлака от вторична преработка на алуминийсъдържащи шлаки и лом и водно стъкло. Предложен е метод за получаване на киселиноустойчиви плочи.Солевите алуминиеви шлаки се накаляват при 900-920⁰ С, при което техния химичен състав се обогатява с алуминиев оксид до 75%, което е благоприятно за получаване на керамични маси с високо съдържание на алуминиев оксид [4].

Прахоунос от пещите за накаляване на алуминиев оксид.

Представява финодисперсен прах от циклоните при получаването на метален алуминий, при термообработка на алуминиев хидроксид във въртящи се

печи при температури 1300-1350⁰С (фракция по-малка от 10 μ m до 80%). Съдържанието на Al₂O₃ е 90-96%. Високата чистота и дисперсност на алумооксидния прах го определят като суровина за широк асортимент огнеупорни и керамични материали: високоалумооксиден шамот , топен и спечен корунд, шпинели , мулит, кордиерит, анортит и др. Представява интерес като висококачествена суровина за производство на високоалумооксиден цимент , алумосиликатни влакна, синтетични слюди, носители на катализатори и абразиви. Използването му дава възможност за получаване на високоякостна корундова керамика и шпинелнопериклазов клинкер, без допълнително смилане на суровината [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При използване на гореспоменатите вторични суровини могат да се произведат над 20 вида различни продукти: огнеупори, керамика, абразиви, цименти, неутрализатори на шлага, флюси, стъкловлакна, ситаги, коагуланти, пигменти, киселиноустойчиви, клинкерни и порести пълнители с високи физико-механични и химически показатели. Това способства за утилизация на промишлени отпадъци и опазване на околната среда.

Строителната промишленост има неограничени възможности за най-пълно използване на отпадъците.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Перепелицын В.А., Н.Ф.Лебедев, Л.Б.Хорошавин, Т.М.Гжоловина, Техногенное сырье для производства огнеупоров, Вторая науч.-техн. конф. по переработке техногенных образований, 1998, 16-18.

[2] Перепелицын В.А., Техногенное сырье Урала, Всесоюзной науч.-техн. конф. – Челябинск, 1991, 3-4.

[3] Перепелицын В.А., В.М.Рытвин, И.В.Кормина, В.Г.Игнатенко, Состав и свойства главных разновидностей алюминотермических шлаков, Новые огнеупоры, 2006, 9, 15-20.

[4] Перепелицын В.А., В.А.Коротеев, В.М.Рытвин, В.Г.Григорьев, В.Г.Игнатенко, А.Н.Абзов, В.Г.Куталов, Техногенная сокровищница Урала, Минеральное сырье Урала, 2007, 4(12), 24-34.

[5] Абызов А.Н., В.А. Перепелицын, В.М.Рытвин, В.Г.Игнатенко, О.А.Клинов, Жаростойкие бетоны на основе алюминотермических шлаков, Новые огнеупоры, 2007, 12, 15-18.

[6] Бережной А.С., К физико-химии шпинелидов и к использованию их в технологии огнеупорных материалов, Сб. Трудов посвященных 60-летию П.П.Будникова, Металлургиздат, 1946, 169-206.

[7] Долкарт Ф.З., О применении титаноглиноземистых шлаков для изготовления огнеупоров, Огнеупоры, 1956, 7, 300-305.

[8] Брон В.А., В.А.Диесперов, Г.С.Кротова, Влияние добавок, дисперсности и температуры обжига на спекание каустической пыли, Огнеупоры, 1964, 5, 221-226.

[9] Шапошникова А.А., Производство и испытание ковшевого кирпича с добавкой хромоглиноземистого шлага, Огнеупоры, 1961, 1, 3-7.

[10] Юзвук Д.И., Ковшевой кирпич с хромоглиноземистым шлаков, Огнеупоры, 1962, 9, 389-391.

[11] Перепелицын В.А., Високоглиноземистое техногенное сырье, Новые огнеупоры, 2011, 4, 5-16.

[12] Чусовитина Т.В., Отходы металлургической промышленности – сырье для производства огнеупоров, Огнеупоры, 1992, 2, 23-25.

[13] Брон В.А., И.А.Савкевич, Р.С.Мильшенко, Високоглиноземистые огнеупоры из шлаков производства металлического хрома, Огнеупоры, 1957, 2, 49-55.

[14] Леонтьев Л.И., В.М.Рытвин, С.И.Перепелицын, В.А.Ровнушкин, Комплексная переработка ферросплавных яльминотермических шлаков, Сталь, 2009, 4, 72-75.

[15] Брон В.А., К.П.Семавкина, Хомоглиноземистые бетоны и блочные изделия, Огнеупоры, 1963, 9, 385-388.

[16] Юзвук Д.И., В.В.Сапаров, А.Д.Хомутинина, Ковшевой кирпич с хромоглиноземистым шлаком, Огнеупоры, 1962, 9, 388-391.

[17] Босякова Н.А., Э.В.Степанова, Е.В.Мурашко, С.А.Поморцев, В.А. Артюшин, А.Н.Балашов, Изучение возможности применения высокоглиноземистых шлаков в производстве огнеупоров, Новые огнеупоры, 2012, 9, 14-16.

[18] Абдрахимов В.З., Д.Ю.Денисов, Исследование фазого состава керамического кирпича на основе полиминеральной легкоплавкой глины и обожженных алюминиевых солевых шлаков, Строительство, 2011, 5, 34-32.

[19] Абдрахимов В.З., Д.Ю.Денисов, Экологические и практические аспекты использования обожженных солевых алюминиевых шлаков в производстве керамических материалов, Вестник Белгородского государственного технологического университета, 2010, 4, 67-72.

[20] Абдрахимов В.З., Д.Ю.Денисов, Использование золошлакового материала и солей отходов от вторичной переработки алюминийсодержащих шлаков и лома в производстве керамического кирпича, Промышленное и гражданское строительство, 2010, 3, 44-47.

[21] Абдрахимов В.З., Экологические и практические аспекты использования солевых алюминиевых шлаков в производстве керамических кислотоупоров, Новые огнеупоры, 2010, 3, 44-48.

[22] 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, 2012, 3, 39-45.

[23] Абдрахимов В., В.Семенычев, Влияние высокоглиноземистых отходов нефтехимии на структуру пористости кислотоупоров, Новые огнеупоры, 2010, 9, 45-48

[24] Кашеев И.Д., Т.В.Баяндина, А.И.Ушерев, Отходы производства вторичного алюминия-сырье для огнеупорной промышленности, Новые огнеупоры, 2008, 6, 15-18.

[25] Волочко А.Т., Переработка и использование алюминиевых отходов в производстве порошков, паст, композиционных и керамических материалов, Наука, 2006, 302.

[26] Черепанов К.А., Г.И.Черныш, В.М.Динельт, Ю.И.Сухарев, Утилизация вторичных минеральных ресурсов в металлургии, Металлургия, 1994, 224.

[27] Горчаков Г., Ю.Баженов, Строительные материалы, Стройиздат, 1986, 688.

[28] ГОСТ 25485-89, Бетоны ячеистые, Технические условия.

[29] Волочко А.Т., К.Б.Подболотов, А.А.Жукова, Использование шлака плавки алюминия при получении керамических материалов, Огнеупоры и техническая керамика, 2010, 4-5, 49-57.

[30] Плинер Ю.Л., Восстановления окислов металлов алюминии, Металлургия, 1967, 248.

[31] Самсонов Г.В., Металлотермические методы в химии и металлургии, Успехи химии, 1956, 25, 1223-1248.

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