

## Изследване влиянието на количеството MgO и температурата на синтез върху фазовия състав на шпинелна керамика с използване на отпадна алуминиева шлака

Милена Иванова, Снежана Корудерлиева, Ганка Колчакова

*Study of the influence of MgO-content and sintering temperature on the phase-building process of spinel-ceramics by using a waste aluminium slag: It was found that the adding from 10-25wt% MgO increase the spinel-phase received by using a high-alumina waste products. Because a volume expansion of spinel-phase a two step sintering process must be used.*

**Key words:** Slag, Alumina, Magnesium oxide, Refractories, Alumina- magnesia spinel

### ВЪВЕДЕНИЕ

Необходимостта от рационални технологии за утилизация на отпадъците от производството на вторичен алуминий е предпоставка за провеждане на редица изследвания, свързани с възможността за използване на отпадна алуминиева шлака като потенциална суровина за получаване на керамични материали [1-6].

Повишеното съдържание на алкални оксиди в шлаката (над 3 %) е неприемливо за синтез на огнеупорни материали. За понижаване на тяхното съдържание се предлага [2,7] въвеждане в шихтата на алкалоземни оксиди (периклазов прах), което позволява едновременно отделяне на съединенията на алкалните метали и синтез на алумомагнезиев шпинел.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Целта на настоящата работа е изследване синтеза на алумомагнезиев шпинел в системата алуминиева шлака – MgO.

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

Шихтите са приготвени чрез смесване в сухо състояние на предварително претеглените количества изходни суровини. В качеството на временна технологична свързка се използва 3% ПВА, внесен под формата на 8 %-ен воден разтвор.

Шлакът представлява прах със сив цвят, а гранулометричният състав е представен от частици с различна форма. Химичният състав на отпадната алуминиева шлака е представен в Табл.1 .

Таблица 1 Химичен състав на шлаката, mass. %

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ЗН
67.70	5.93	2.95	2.23	1.88	1.69	1.36	0.75	0.69	0.35	14.36

Проведеният рентгенофазов анализ показва наличието на следните кристални фази: алуминиев оксид, магнезиевоалуминиев шпинел, метален алуминий, алуминиев нитрид и др.

В шлаката Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присъства като γ-фаза с кубична кристална решетка, която при температура 800 – 1000 °С преминава в α- фаза (корунд) с хексагонална решетка.

Относително ниската огнеупорност на алуминиевите шлаки е обусловена от повишеното съдържание на леснотопимите хлориди на натрия и калия, с температури на топене съответно 801 и 776<sup>0</sup>С. Високото съдържание на горните примеси се явява недопустимо за използването им в като суровина за производство огнеупори. Повишеното съдържание на алкални метали прави тези отпадъци непригодни за използване в силикатните производства. Необходимо да се установи възможността и степента на извличането им [2]. При избора на метод за отделяне на тези съединения трябва да се има предвид, че в обработения материал те не трябва да превишават 1%. Установено е, че при хидрометалургичния метод е невъзможно да се намали съдържанието на алкални оксиди по-малко от 3%, което е неприемливо за получаване на огнеупори.

Невъзможността от по-нататъшно понижение съдържанието на алкални оксиди е обусловена от образуването на алумосиликатни минерали, в състава на които влизат йони на алкалните метали. Понижаването на тяхното съдържание е невъзможно без разрушаване на кристалната решетка на алумосиликатните минерали. За разрушаването ѝ е необходимо въвеждането в шихтата на алкалоземни оксиди. Най-благоприятна добавка се явява периклазов прах. Това обезпечават не само разрушаване на алумосиликатните минерали, но и образуване на алумомагнезиален шпинел. Високотемпературното изпичане на шлаката с добавка периклаз позволява да се съвмести отделянето на съединенията на алкалните метали със синтеза на алумомагнезиален шпинел.

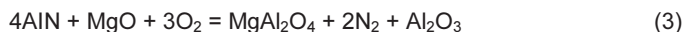
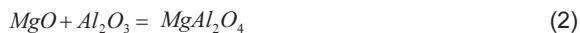
За провеждане на изследването са използвани шихти, съдържащи отпадна алуминиева шлака и MgO в количество от 5 до 30 %. Рецептурните състави на пробните маси са представени в Табл. 2., като количеството на отпадната алуминиева шлака намалява за сметка на MgO.

Таблица 2 Рецептурен състав на пробните керамични маси, mass. %.

Състав	C <sub>5</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>25</sub>	C <sub>30</sub>
MgO	5	10	15	20	25	30
Алуминиева шлака	95	90	85	80	75	70

Формуването на образците се осъществява на хидравлична преса при налягане 50 МПа. Получените образци са изпечени при температури 1250, 1350 и 1500 °С със задръжка при максималната температура 1 час.

Фазообразуването при изпичането на шлаката с MgO може да се опише по следния начин:



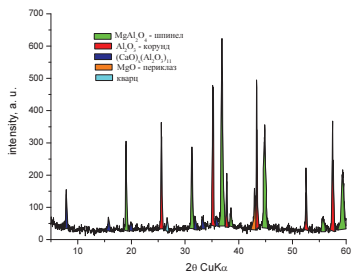
## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Шпинелообразуването е проследено чрез Рентгенофазов анализ на прахов рентгенов дифрактометър D2 Phaser. Извършен е фазов анализ с използване на еталонната картотека PDF (Powder Diffraction File, ICDD) за еднозначно установяване на присъстващите фази.

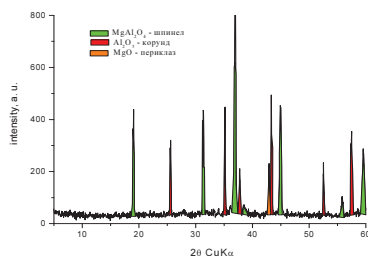
Анализът на дифрактограмите показва, че с увеличаване съдържанието на магнезиев оксид, интензивността на дифракционните максимуми на шпинела се

увеличава, а на корунда се понижава. Корундът ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) се образува както при полиморфното превръщане на алуминиевия оксид, така и при окислението на алуминия, който се съдържа в шлаката. Шпинелът се образува в резултат от взаимодействието на магнезиевия оксид с алуминиевия оксид, а така също и от алуминия и нитридите на алуминия, които активно се окисляват от кислорода на въздуха до образуване на шпинел.

При съставите с 5mass.% MgO и при трите температури на наляване се синтезира незначително количество шпинел. Дифрактограмите на образци  $C_{10}$  са представени на фиг.1 и 2. При  $1250^\circ\text{C}$  е синтезиран 35-40% шпинел. С повишаване температурата на  $1350^\circ\text{C}$  количеството синтезиран шпинел нараства на 65%, като при  $1500^\circ\text{C}$  достига почти 80%. При  $1500^\circ\text{C}$  се регистрират само характерните отражения за шпинел, корунд и MgO.

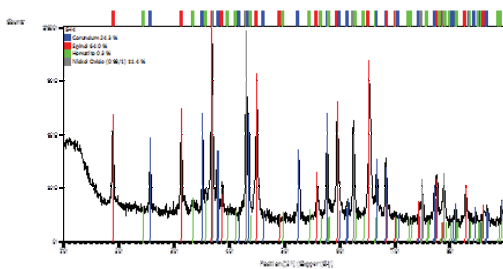


Фиг.1. Дифрактограма на състав  $C_{10}$  при  $1350^\circ\text{C}$

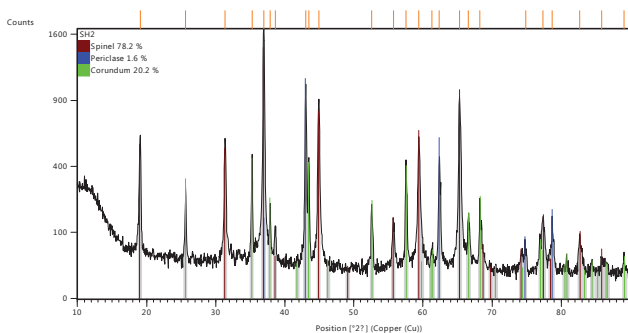


Фиг.2. Дифрактограма на състав  $C_{10}$  при  $1500^\circ\text{C}$

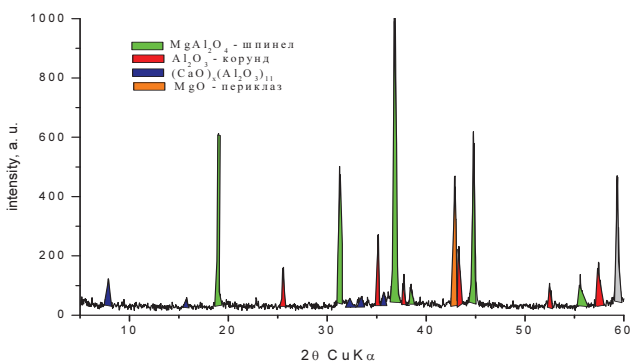
На Фиг.3-5 са представени дифрактограмите на образци от състав  $C_{25}$ . С повишаване температурата на синтез количеството шпинел нараства от 64% на 80%, като при максималната температура  $1500^\circ\text{C}$  протича почти пълен синтез. При състав  $C_{30}$  се наблюдава аналогична картина.



Фиг.3. Дифрактограма на състав  $C_{25}$  при  $1250^\circ\text{C}$



Фиг.4 Дифрактограма на състав C<sub>25</sub> при 1350°C



Фиг.5. Дифрактограма на състав C<sub>25</sub> при 1500°C

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установено е, че отпадна алуминиева шлака може да се използва при синтеза на алумомагнезиален шпинел. При увеличаване съдържанието на магнезиев оксид в шлаката от 10 до 25% се увеличава добива на шпинел. Поради това, че синтезът на магнезиев шпинел е свързан с обемно разширение, се налага използване на двустадийна технология при получаване на изделията. Получените материали в системата шлака – MgO могат да се използват в качеството на шпинелсъдържащ материал за производство на периклазови изделия, при производството на шамотни изделия за повишаване термичната устойчивост и огнеупорността им.

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Чусовитина Т.В., Овчинников И.И., Сизова Н.Н. и др. Отходи металлургической промышленности – сырье для производства огнеупоров, Огнеупоры, 1992, 2, 23-25.

[2] Кащеев И.Д., Баяндина Т.В., Ушеров А.И. и др. Отходы производства вторичного алюминия – сырье для огнеупорной промышленности. Новые огнеупоры, 2008, 6, 15-18.

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

[4] Черепанов К.А., Черныш Г.И., Динелът В.М., Сухарев Ю.И., Утилизация вторичных минеральных ресурсов в металлургии, М.: Металлургия, 1994.

[5] Горчаков Г.И., Баженов Ю.М., Строительные материалы, М.: Стройиздат, 1986.

[6] ГОСТ 25485-89 Бетоны ячеистые. Технические условия.

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

**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**