



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-4-88-96>  
УДК 669.71

Поступила 18.10.2022  
Received 18.10.2022

## ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ СОЛЕВЫХ ШЛАКОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЛЮМООКСИДНЫХ ФАЗ

Б. М. НЕМЕНЕНОК, И. В. РАФАЛЬСКИЙ, П. Е. ЛУЩИК, Л. П. ДОЛГИЙ, А. Д. РУЛЕНКОВ,  
Белорусский национальный технический университет, Республиканское инновационное унитарное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», г. Минск, Беларусь, Я. Коласа, 24.  
E-mail: rafalski@park.bntu.by

Обсуждаются результаты исследований процессов переработки солевых шлаков алюминиевого производства с целью получения порошкового материала с высоким содержанием алюмооксидных фаз, в том числе термодинамической оценки реакций гидролиза карбида и нитрида алюминия в процессе гидравлической обработки шлаков. Сообщается, что использование в составе рафинирующих флюсов малорастворимых в воде фтористых соединений, таких, как  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  и др., осложняет переработку алюминиевых шлаков, предусматривающих операции выщелачивания солей водой. Рациональным решением представляется замена малорастворимых солей в рафинирующих флюсах фторидами натрия либо калия с более высокой растворимостью в воде. Показано, что порошковая смесь, полученная после гидравлической обработки алюминиевого шлака, представлена разнообразными формами структурных составляющих в виде пленок, оболочек, субмикро- и наноструктур различной морфологии с участием различных типов наносоставляющих, в составе которой преобладают фазы неметаллических соединений, преимущественно керамических веществ, солей (корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оксинитрида алюминия  $\text{Al}_{2,85}\text{O}_{3,45}\text{N}_{0,55}$ , нитрида алюминия  $\text{AlN}$ , хлорида натрия  $\text{NaCl}$ ) и металлического алюминия. Указывается, что возможность образования эвтектических смесей керамических соединений оксида и оксинитрида алюминия, более легкоплавких по сравнению с чистыми оксидами и нитридами, необходимо учитывать при разработке технологий рециклинга солевых шлаков с целью получения керамических порошковых материалов с высоким содержанием алюмооксидных фаз.

**Ключевые слова.** Солевые шлаки, алюминиевые сплавы, алюмооксидные фазы, рециклинг.

**Для цитирования.** Немененок, Б. М. Процессы переработки солевых шлаков алюминиевого производства для получения порошкового материала с высоким содержанием алюмооксидных фаз / Б. М. Немененок, И. В. Рафальский, П. Е. Луцник, Л. П. Долгий, А. Д. Руленков // *Литье и металлургия*. 2022. № 4. С. 88–96. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-4-88-96>.

## PROCESSES OF SALT SLAG RECYCLING IN ALUMINUM PRODUCTION TO OBTAIN POWDER MATERIAL WITH A HIGH CONTENT OF ALUMINUM OXIDE PHASES

B. M. NEMENENOK, I. V. RAFALSKI, P. E. LUSHCHIK, L. P. DOLGI, A. D. RULENKOV,  
Belarusian National Technical University, Science and Technology Park of BNTU "Polytechnic", Minsk,  
Belarus, 24, Kolasa str. E-mail: rafalski@park.bntu.by

The processing of salt slags in aluminum production in order to obtain a powder material with a high content of aluminum oxide phases and the results of thermodynamic assessment of the hydrolysis reactions of aluminum carbide and nitride during the hydraulic treatment of slags are discussed. It is reported that water-soluble fluorine compounds, such as  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ , in the composition of refining fluxes complicates the processing of aluminum slags, which involve leaching of salts by water. A rational solution seems to be the replacement of sparingly soluble salts in refining fluxes with sodium or potassium fluorides with a higher solubility in water. It is shown that the powder mixture obtained after hydraulic treatment of aluminum slag includes various forms of structural components in the form of films, shells, submicro- and nanostructures of various morphologies with the participation of various types of nano-components, in which the phases of non-metallic compounds predominate, mainly ceramic substances and salts (corundum  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aluminum oxynitride  $\text{Al}_{2,85}\text{O}_{3,45}\text{N}_{0,55}$ , aluminum nitride  $\text{AlN}$ , sodium chloride  $\text{NaCl}$ ) and metallic aluminum. It is indicated that the possibility of forming eutectic mixtures of ceramic compounds of aluminum oxide and aluminum oxynitride, which are more fusible than pure oxides and nitrides, must be taken into account when developing salt slag recycling technologies in order to obtain ceramic powder materials with a high content of alumina phases.

**Keyword.** Salt slags, aluminum alloys, aluminum oxide phases, recycling.

*For citation. Nemenenok B. M., Rafalski I. V., Lushchik P. E., Dolgi L. P., Rulenkov A. D. Processes of salt slag recycling in aluminum production to obtain powder material with a high content of aluminum oxide phases. Foundry production and metallurgy, 2022, no. 4, pp. 88–96. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-4-88-96>.*

### Введение

В процессе получения первичного алюминия, переработки алюминиевого лома, плавки и литья изделий из сплавов на основе алюминия в результате протекания химических реакций металлических расплавов в атмосфере плавильной печи образуется значительное количество побочных продуктов, содержащих преимущественно смеси оксидов, нитридов, карбидов алюминия с некоторой долей металлической фракции и рассматриваемых, как правило, как отходы производства.

При производстве первичного алюминия образуется более 40 кг алюминиевых шлаков на 1 т и около 200 кг алюминиевых шлаков на 1 т при выплавке вторичного алюминия [1], что позволяет оценить общий объем образующихся шлаков порядка 10 млн. т только за прошлый год и около 80 млн. т за последнее десятилетие (рис. 1).

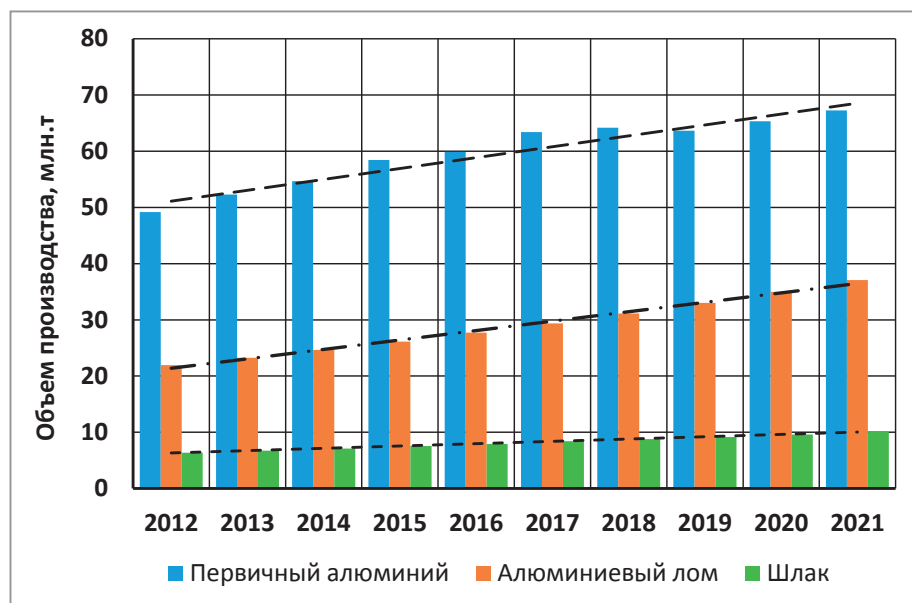


Рис. 1. Объемы мирового производства первичного алюминия, алюминиевого лома для его вторичной переработки и образующегося шлака (оценочно) за 2012–2021 гг. (по данным International Aluminium Institute (IAI), <http://www.world-aluminium.org>)

Возможность вторичной переработки алюминиевого лома означает, что растущие запасы алюминия представляют накапливаемый банк ресурсов, обеспечивая его рациональное использование с учетом высокой энергозатратности производства первичного алюминия. По данным International Aluminium Institute (IAI), примерно из 1,5 млрд. т алюминия, произведенного с конца XIX ст., около 75% все еще используется до настоящего времени в производственных целях преимущественно в строительных конструкциях, электрическом оборудовании, транспорте, машиностроении, упаковке. При этом объем производства изделий из алюминиевых сплавов, полученных с использованием вторичного сырья, увеличился с 1 млн. т в 1980 г. до 20 млн. т в 2019 г. В последние десятилетия из-за постоянного роста потребительского спроса мировое производство вторичного алюминия быстро растет, а объемы переработки алюминиевого лома ежегодно увеличиваются в среднем на 6% [1, 2].

При плавке алюминиевых сплавов и их отходов широко применяют различные солевые смеси: покровные и рафинирующие флюсы для защиты расплава от окисления в процессе плавки, дегазации и удаления металлических и неметаллических частиц, прежде всего оксидов, с образованием при этом на поверхности расплава солевого шлака. Такой шлак в зависимости от состава сплава, печной атмосферы и типа плавильного оборудования, помимо оксидов, нитридов, карбидов алюминия и других легирующих элементов сплава, некоторой части металлической составляющей, содержит смеси солей использованных флюсов, преимущественно хлоридов и фторидов натрия, калия, кальция и др.

Количество образовавшегося шлака зависит от вида исходных шихтовых материалов и технологии плавки, типа используемого плавильного оборудования. Алюминиевый шлак, который образуется при получении первичного алюминия в промышленных процессах растворения и электролиза глинозема

в расплавленном криолите (процесс Холла–Эру), как правило, содержит от 60 до 80 мас. % металлической фракции (алюминия) [1]. Алюминиевый солевой шлак, который образуется при переработке низкосортного алюминиевого лома и стружки, по данным работы [3], содержит до 30 % оксида алюминия, 30–55 % хлорида натрия, 15–30 % хлорида калия, 5–7 % металлического алюминия и примеси (карбиды, нитриды, сульфиды и фосфиды).

Практика захоронения в отвалах солевых алюминиевых шлаков, представляющих высокую угрозу экологической безопасности, в настоящее время в индустриально развитых странах сведена до минимума в связи с возможностью их комплексной переработки, прежде всего для извлечения металлической составляющей и солевых компонентов шлака [1–3].

Известные в настоящее время технологии безотходной утилизации алюминиевых шлаков обеспечивают возможность использования продуктов их переработки в качестве сырья для строительной промышленности (строительство дорожных покрытий, в качестве добавок при производстве цемента, строительного кирпича, плитки, огнеупорных материалов, минеральной ваты и др.), в металлургической промышленности (раскислительные смеси для получения стали, армирующие наполнители для получения алюмоматричных композитов), в химической промышленности (получение адсорбентов и каталитических материалов, компонентов эпоксидных смол, инертных наполнителей полимеров, солей алюминия, например, сульфата алюминия с последующим его использованием как коагулянта для обработки питьевых и сточных вод промышленных производств), в сельском хозяйстве для производства удобрений [3–5].

### Процессы переработки солевых шлаков

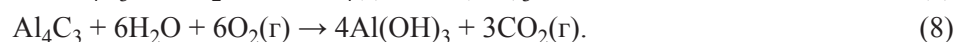
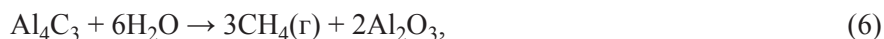
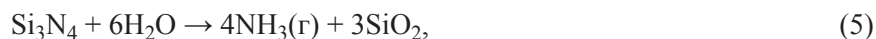
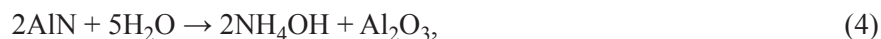
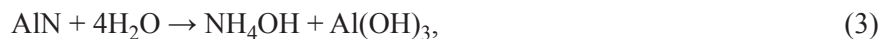
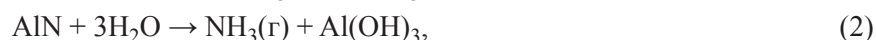
Одной из основных задач переработки солевых шлаков алюминиевого производства, помимо извлечения металлического алюминия, является его очистка от солевых составляющих и иных примесей, содержащихся в составе шлака с целью получения порошкового материала с высоким содержанием алюмооксидных фаз. Процессы переработки, как правило, предусматривают операции промывки их водой для выщелачивания солей с последующей переработкой водных растворов и получением сухого солевого осадка (рис. 2).



Рис. 2. Схема первичной переработки солевых шлаков алюминиевого производства

Анализ данных по растворимости солей в воде показывает, что применение в составе рафинирующих флюсов, получивших широкое распространение, но малорастворимых в воде фтористых соединений, таких, как  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  и др., может приводить к проблемам их выщелачивания на этапе водной обработки шлаков [6, 7]. Целесообразным представляется замена таких солей в рафинирующих флюсах фторидами натрия либо калия с более высокой растворимостью в воде.

В процессе выщелачивания солей активно протекают химические реакции гидролиза карбидов и нитридов, содержащихся в шлаке, как правило, с образованием щелочных растворов и газообразных продуктов реакции, в том числе  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ :



При этом термодинамическая вероятность реакций гидролиза карбидов в водно-шлаковых суспензиях, полученных с использованием алюминиевых шлаков, существенно выше, чем нитридов алюминия (рис. 3).

Из-за существенных различий термодинамической активности карбидов и нитридов алюминия в реакциях гидролиза процесс взаимодействия  $\text{AlN}$  с водой является менее интенсивным по сравнению с карбидами. Процесс гидролиза  $\text{AlN}$  сопровождается постепенным выделением газообразного аммиака, что экспериментально наблюдалось даже спустя 10 сут и более при выстаивании водно-шлаковой смеси.

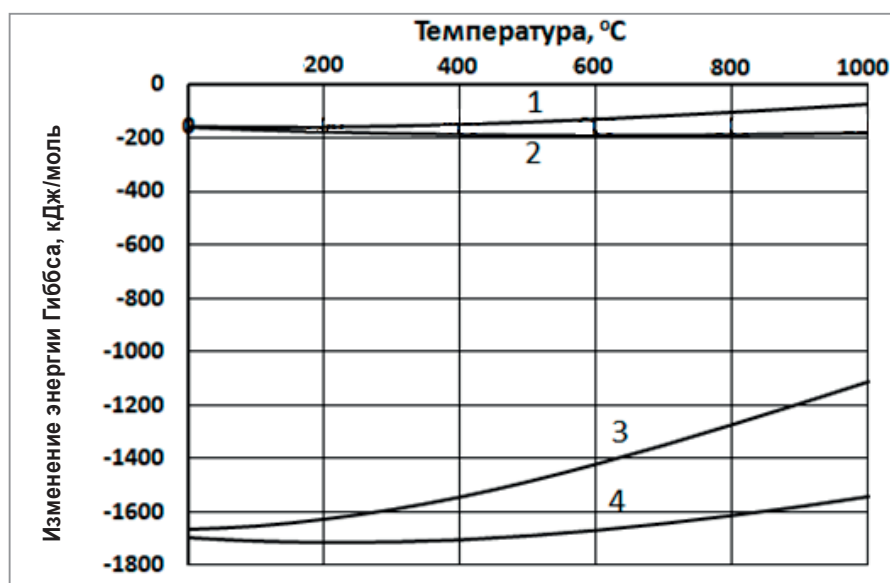
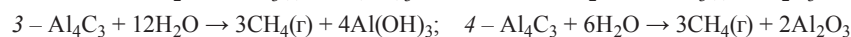
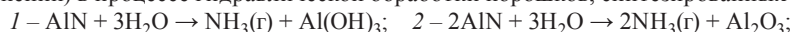


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса от температуры при протекании реакций гидролиза карбида и нитрида алюминия (из расчета одного моля соединений) в процессе гидравлической обработки порошков, синтезированных из шлаковых фаз:



Зависимости изменения энергии Гиббса от температуры при протекании химических реакций гидролиза, содержащихся в литейных шлаках оксидов (оксида алюминия, оксидов элементов I и II групп периодической таблицы химических элементов), представлены на рис. 4, 5.

#### Экспериментальная часть и результаты исследований

Для проведения экспериментальной части использовали литейные композиционные Al-Si-сплавы с высокой массовой долей (до 15 мас. %) дисперсных кварцосодержащих наполнителей. В составе металлической шихты использовали лом сплавов АК5М2, АМц, А7. В качестве кварцосодержащих наполнителей применяли формовочные пески марок 2К2О1016, 2К2О102 (ГОСТ 2138-91) (не менее 98,0%).

Обработку расплава проводили по температурным режимам, обеспечивающим протекание реакций восстановления кремния из его оксида и образование алюмооксидных фаз [8]. Рафинирующую

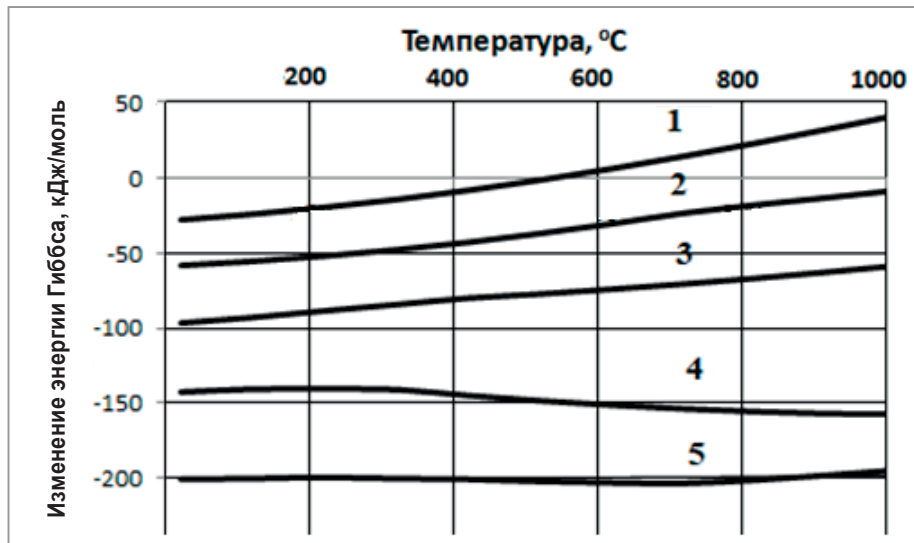


Рис. 4. Изменение энергии Гиббса от температуры при протекании химических реакций гидролиза оксидов I и II групп периодической таблицы химических элементов, содержащихся в литейных шлаках:  
 1 –  $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$ ; 2 –  $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ ; 3 –  $BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$ ;  
 4 –  $Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$ ; 5 –  $K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$

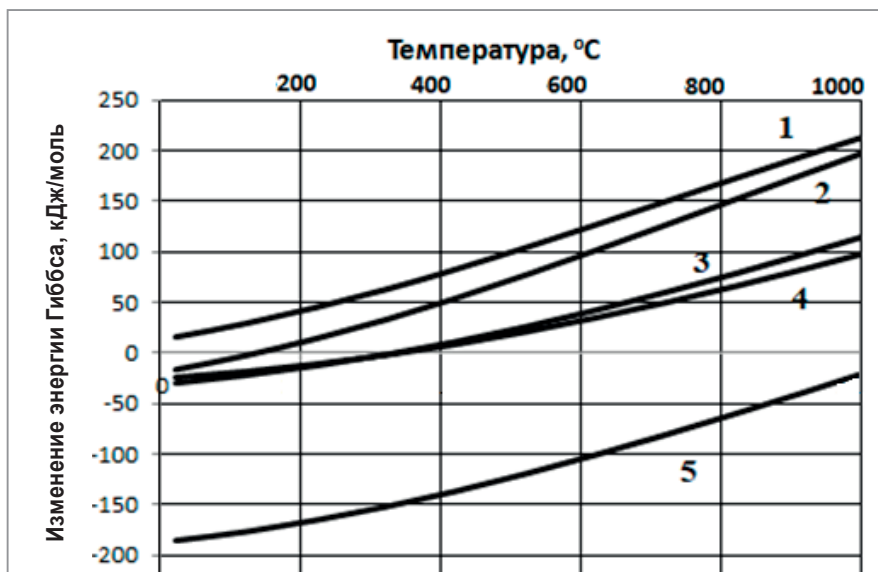
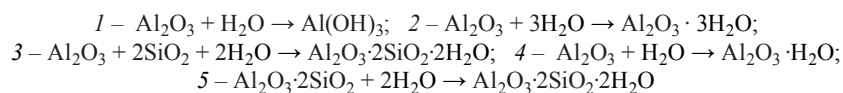


Рис. 5. Изменение энергии Гиббса от температуры при протекании химических реакций гидролиза оксидов алюминия, содержащихся в литейных шлаках:



обработку расплава проводили с использованием эквимольной смеси хлоридов NaCl-KCl (44 мас. % NaCl, 56 мас. % KCl) с добавлением 10 мас. % фторида натрия (в количестве 1–3 % от массы сплава).

После отделения крупноразмерных металлических фракций (удаление крупных металлосодержащих конгломератов из шлаковой смеси выполняли на ситах с размерами ячеек от 1 до 3 мм) шлаковую смесь подвергали промывке водой при температуре 20–50 °C (в течение 10–15 мин), а также обработке 10%-ным водным раствором соляной кислоты. После обработки порошок смеси просушивали при температуре 120–150 °C.

Исследование морфологии и микрорельефа поверхности частиц порошковой смеси после обработки проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU.

Внешний вид шлака после рафинирующей обработки расплава безкриолитовым флюсом NaCl-KCl-NaF и результаты электронной микроскопии его отдельных частиц (SEM-изображения) приведены на рис. 6.



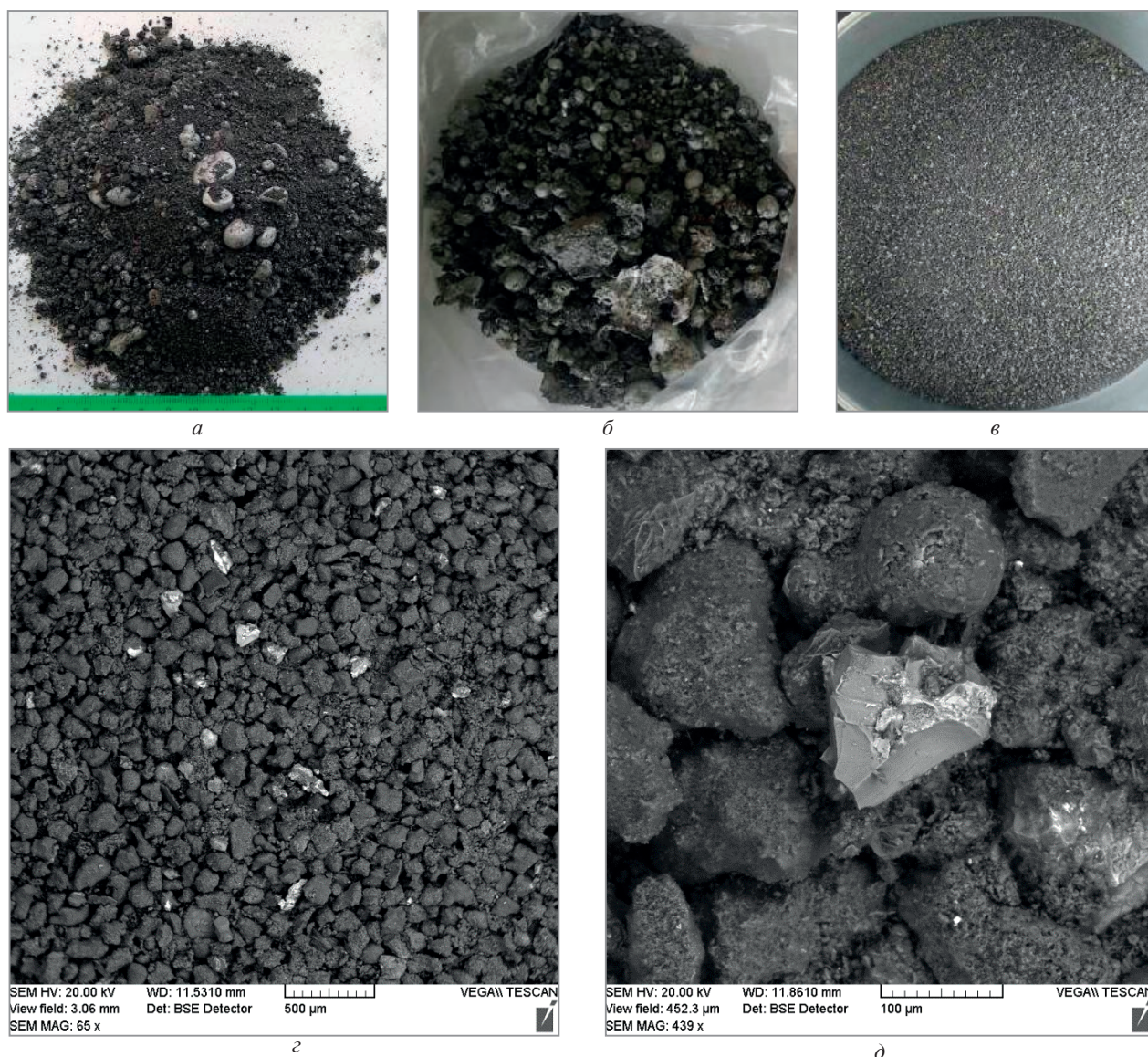


Рис. 6. Внешний вид шлака после рафинирующей обработки расплава безкриолитовым флюсом NaCl-KCl-NaF:  
*a* – в исходном состоянии; *б, в* – после отделения крупноразмерных металлических фракций;  
*г, д* – результаты сканирующей электронной микроскопии порошковой смеси после гидравлической обработки шлака

В результате проведенных исследований установлено, что использование водорастворимых солевых компонентов (NaCl, KCl) с добавкой 10 мас. % фторида натрия обеспечивает высокие рафинирующие свойства безкриолитового флюса: удаление из расплава неметаллических фаз происходит с образованием на поверхности расплава «сухого» солевого шлака, способствуя хорошему слианию отдельных корольков алюминиевого сплава.

На рис. 7 приведены результаты электронной микроскопии композиционной смеси, полученной после обработки порошка шлака водой. Установлено, что порошковая смесь, полученная после обработки алюминиевого солевого шлака, представлена разнообразными формами структурных составляющих в виде пленок, оболочек, субмикро- и наноструктур различной морфологии с участием различных типов наноструктурных составляющих, фазовый состав которых зависит от химического состава используемых при плавке шихтовых материалов, флюсов, газового состава атмосферы печи и технологических параметров плавки.

Результаты рентгенофазового анализа порошкового материала, выделенного из литейного солевого шлака (рис. 8), показали, что в его составе преобладают фазы неметаллических соединений (керамических веществ и солей: корунда  $Al_2O_3$ , оксинитрида алюминия  $Al_{2.85}O_{3.45}N_{0.55}$ , нитрида алюминия AlN, хлорида натрия NaCl) и металлического алюминия.

Анализ данных фазовой диаграммы  $Al_2O_3$ -AlN (рис. 9) свидетельствует о том, что оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) и оксинитрид алюминия ( $Al_{2.85}O_{3.45}N_{0.55}$ ) могут образовывать эвтектические смеси, более легкоплавкие по сравнению с чистыми оксидами и нитридами, что также необходимо учитывать при



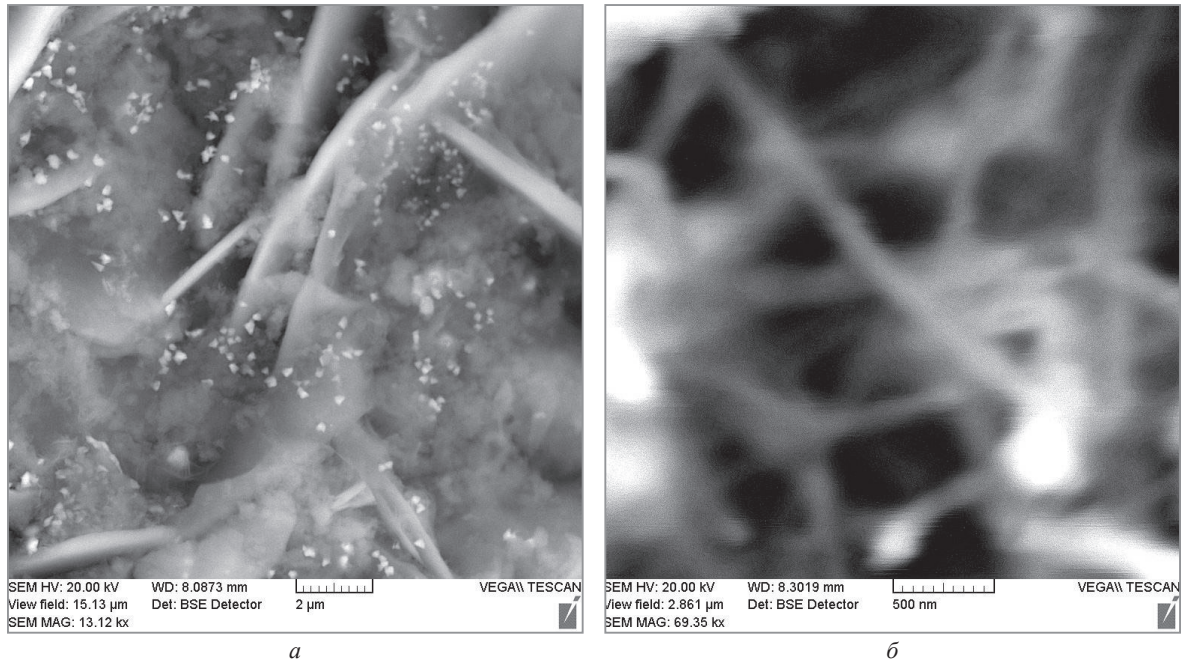


Рис. 7. Субмикро- (а) и наноструктуры (б) различной морфологии на поверхности дисперсных частиц алюмооксидных фаз, образующиеся в процессе металлургической обработки и переработки солевого алюминиевого шлака

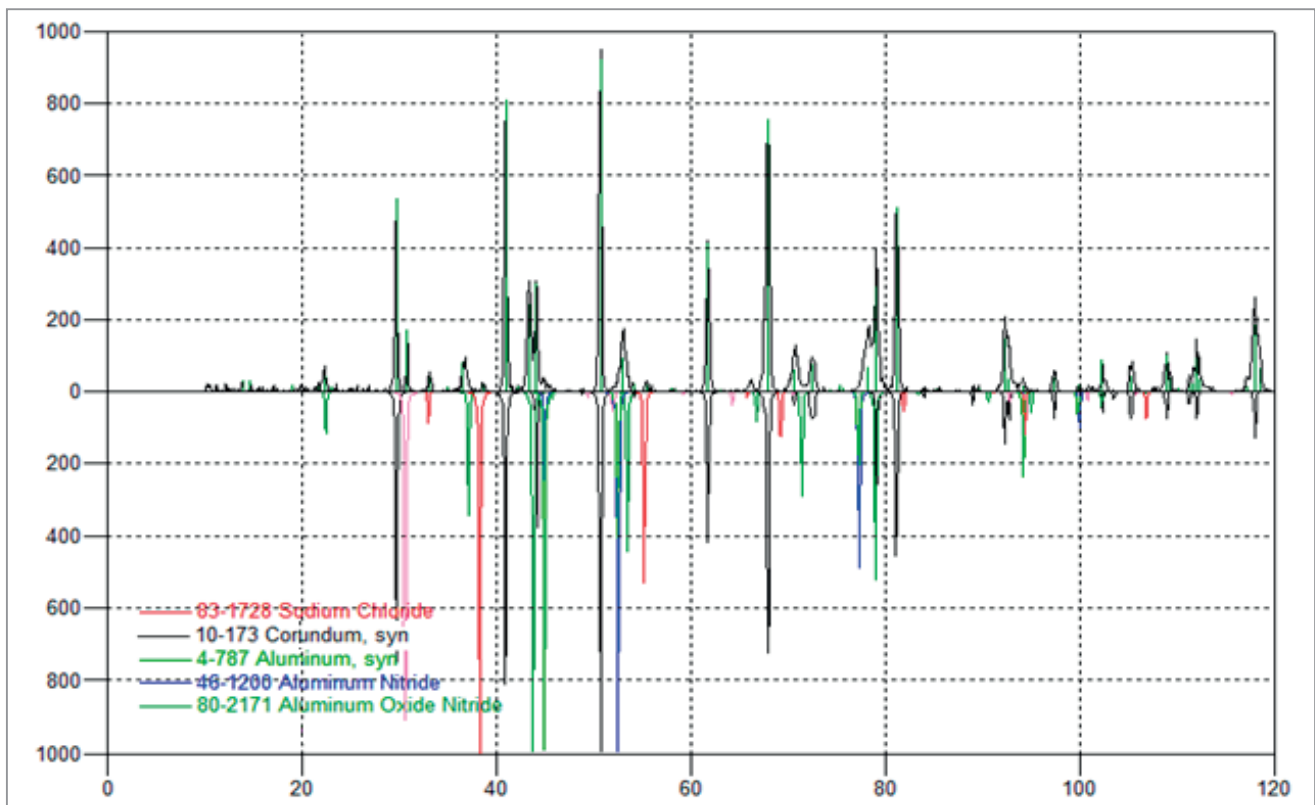


Рис. 8. Рентгенограмма порошковой смеси, выделенная из литейного солевого шлака

разработке технологий рециклинга солевых шлаков с целью получения керамических порошковых материалов с высоким содержанием алюмооксидных фаз.

### Выводы

1. Важной задачей переработки солевых шлаков алюминиевого производства, помимо извлечения металлического алюминия, является его очистка от солевых составляющих и иных примесей, содержащихся в составе шлака с целью получения порошкового материала с высоким содержанием алюмооксидных фаз.

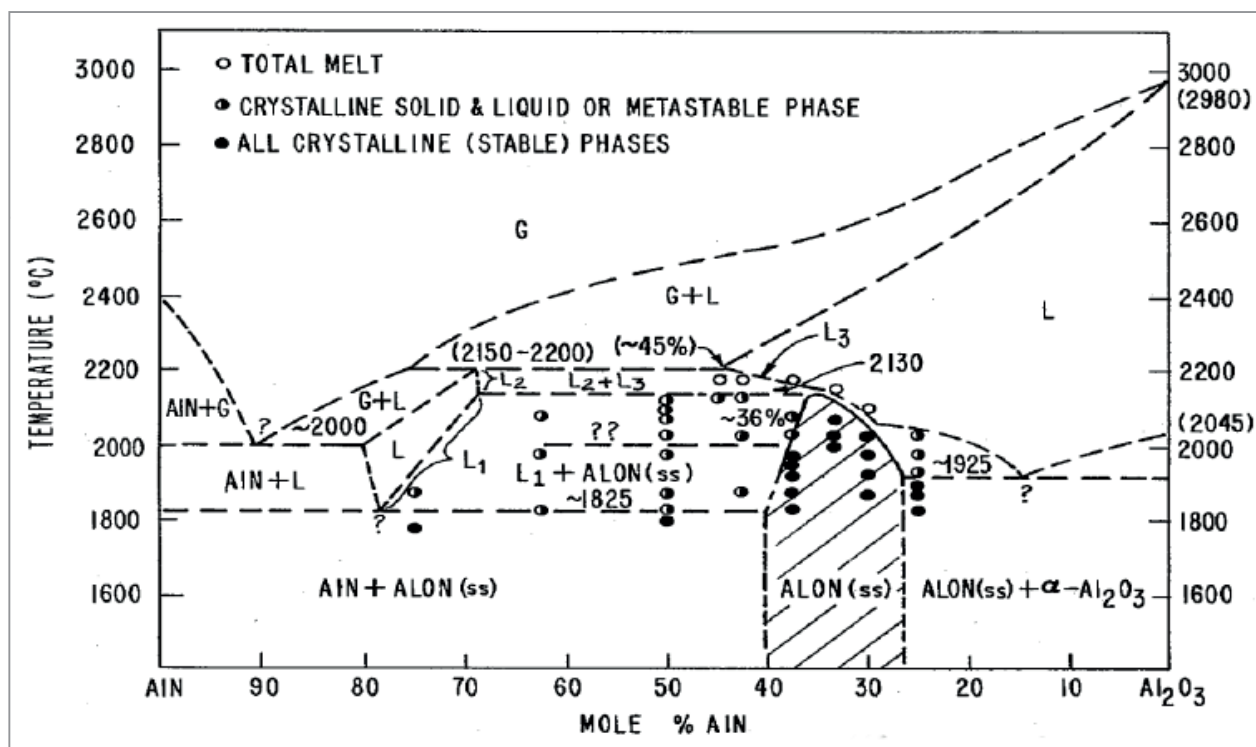


Рис. 9. Фазовая диаграмма AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9]

2. Использование в составе рафинирующих флюсов малорастворимых в воде фтористых соединений, таких, как Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> и др., является нецелесообразным с точки зрения процессов переработки алюминиевых шлаков, предусматривающих операции выщелачивания солей водой. Рациональным решением представляется замена таких солей в рафинирующих флюсах фторидами натрия либо калия с более высокой растворимостью в воде.

3. Порошковая смесь, полученная после гидравлической обработки алюминиевого шлака, представлена разнообразными формами структурных составляющих в виде пленок, оболочек, субмикронаноструктур различной морфологии с участием различных типов наносоставляющих, в составе которой преобладают фазы неметаллических соединений, преимущественно керамических веществ, солей (корунда Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксинитрида алюминия Al<sub>2,85</sub>O<sub>3,45</sub>N<sub>0,55</sub>, нитрида алюминия AlN, хлорида натрия NaCl) и металлического алюминия.

4. Возможность образования эвтектических смесей керамических соединений оксида и оксинитрида алюминия, более легкоплавких по сравнению с чистыми оксидами и нитридами необходимо учитывать при разработке технологий рециклинга солевых шлаков с целью получения керамических порошковых материалов с высоким содержанием алюмооксидных фаз.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Hong, Jian-ping.** Process of aluminum dross recycling and life cycle assessment for Al-Si alloys and brown fused alumina / Hong Jian-ping, Wang Jun, Chen Hai-yan [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2010. Vol. 20. P. 2155–2161.
2. **Osoba, L. O.** Review on Oxide Formation and Aluminum Recovery Mechanism during Secondary Smelting / L. O. Osoba, O. O. Blodun, S. I. Talabi // Journal of Casting and Materials Engineering. 2018. Vol. 2. Iss. 2. P. 45–51.
3. **Owolabi, O. B.** Review on Novel Application of Slag Fluxes and Salts in Metallurgical Industry / O. B. Owolabi, S. O. Adeosun, S. C. Aduloju [et al.] // American Journal of Chemistry and Materials Science. 2016. Vol. 3(1). 5 p.
4. Безотходная технология переработки алюминиевой стружки и шлаков в короткопламенной роторной печи / Л. В. Трибушевский [и др.] // Литье и металлургия. 2017. № 4 (89). С. 109–118.
5. Применение алюминиевых шлаков и продуктов их переработки в металлургическом производстве / Л. В. Трибушевский [и др.] // Литье и металлургия. 2021. № 4. С. 42–49.
6. **Зинченко, В. Ф.** Взаимосвязь кислотность-основности, растворимости и способности к взаимодействию щелочных и щелочноземельных металлов / В. Ф. Зинченко // Вестн. ОНУ. Химия. 2014. С.12–17.
7. **Reynolds, J. G.** A Review of Sodium Fluoride Solubility in Water / J. G. Reynolds, J. D. Belsher // Journal of Chemical & Engineering. 2017. Vol. 62(6). P. 1743–1748.
8. **Рафальский, И. В.** Ресурсосберегающий синтез сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных неметаллических материалов и интеллектуальные методы контроля металлургических процессов их получения / И. В. Рафальский. Минск: БНТУ, 2016. 308 с.



9. **Prosvirnin, D.V.** Effect of sintering methods and temperatures on porosity of the ceramics from aluminum oxinitride / D.V. Prosvirnin, A.G. Kolmakov, M.D. Larionov [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. No. 347. 6 p.

#### REFERENCES

1. **Hong Jian-ping, Wang Jun, Chen Hai-yan [et al.]**. Process of aluminum dross recycling and life cycle assessment for Al-Si alloys and brown fused alumina. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, vol. 20, pp. 2155–2161.
2. **Osoba L.O., Blodun O.O., Talabi S.I.** Review on Oxide Formation and Aluminum Recovery Mechanism during Secondary Smelting. *Journal of Casting and Materials Engineering*, 2018, vol. 2, iss. 2, pp. 45–51.
3. **Owolabi O.B., Adeosun S.O., Aduloju S.C.** Review on Novel Application of Slag Fluxes and Salts in Metallurgical Industry. *American Journal of Chemistry and Materials Science*, 2016, vol. 3(1), 5 p.
4. **Tribushevskij L.V. et. al.** Bezothodnaja tehnologija pererabotki aljuminievoj struzhki i shlakov v korotkoplamenoj rotornoj pechi [Waste-free technology for processing aluminum chips and slags in a short-flame rotary furnace]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2017, no. 4(89), pp. 109–118.
5. **Tribushevskij L.V. et. al.** Primenenie aljuminievyh shlakov i produktov ih pererabotki v metallurgicheskom proizvodstve [The use of aluminum slags and products of their processing in metallurgical production]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 4, pp. 42–49.
6. **Zinchenko V.F.** Vzaimosvjaz' kislotnost'-osnovnosti, rastvorimosti i sposobnosti k vzaimodejstvu shhelochnyh i shhelochnozemel'nyh metallov [The relationship of acidity-basicity, solubility and ability to interact alkali and alkaline earth metals]. *Vestnik ONU. Himija = Bulletin of ONU. Chemistry*, 2014, pp. 12–17.
7. **Reynolds J.G., Belsher J.D.** A Review of Sodium Fluoride Solubility in Water. *Journal of Chemical & Engineering*, 2017, vol. 62(6), pp. 1743–1748.
8. **Rafal'skij I.V.** Resursoberegajushhij sintez splavov na osnove aljuminija s ispol'zovaniem dispersnyh nemetallicheskih materialov i intellektual'nye metody kontrolja metallurgicheskikh processov ih poluchenija [Resource-saving synthesis of aluminum-based alloys using dispersed non-metallic materials and intelligent methods for controlling metallurgical processes of their production]. Minsk, BNTU Publ., 2016, 308 p.
9. **Prosvirnin D.V., Kolmakov A.G., Larionov M.D.** Effect of sintering methods and temperatures on porosity of the ceramics from aluminum oxinitride. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2018, no. 347, 6 p.