

УДК 669.71:621.745

Л.В. ТРИБУШЕВСКИЙ,
В.Л. ТРИБУШЕВСКИЙ, канд. техн. наук,
С.П. ЗАДРУЦКИЙ, канд. техн. наук,
Б.М. НЕМЕНЁНОК, д-р техн. наук,
И.И. БАЕШКО (БНТУ)

АНАЛИЗ СОСТАВА ОКИСЛЕННЫХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЯ И СУЩЕСТВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Общемировая тенденция роста объемов потребления алюминия, ужесточение экологических требований и дефицит энергоресурсов требуют повышения эффективности процессов извлечения алюминия из отходов производства. В последние годы отчетливо проявляется тенденция роста объемов производства вторичного алюминия. К концу 2010 г. в странах Европы доля алюминия, получаемого из вторичного сырья, достигла около 65–70 %. Увеличение потребления алюминия и расширение областей его применения привело к росту объемов мелкодисперсных и загрязненных отходов с содержанием алюминия от 40 до 85 %.

Во многих литейных цехах алюминий и алюминиевые сплавы плавят и разливают без флюсов. Оксиды, образующиеся на поверхности расплава, смешиваются с пылью и грязью, занесенными с шихтой, а также с частицами футеровки печи. Удаленная с зеркала металла такая смесь, пропитанная жидким металлом, похожа на пену и образует шлаки или съемы. При удалении шлаков вместе с ними захватывается значительное количество металла, для извлечения которого нужна специальная технология.

Как правило, шлаки бывают двух типов – кусковатые и порошковидные. Кусковатые шлаки представляют собой бесформенные куски различных размеров с содержанием металла до 80 %, они не дробятся, что затрудняет подготовку их к плавке. Порошкообраз-

ные шлаки представляют собой порошки, полученные чаще всего в результате разложения кусковатых съемов, и содержат 6–15 % металла. При хранении горячих шлаков они интенсивно окисляются, что приводит к уменьшению в них концентрации металла. Если охлаждение произведено достаточно оперативно, то отпадает необходимость в дальнейшей обработке, так как содержание алюминия в материале превышает 60–70 %. В большинстве же случаев на предприятиях не удается сделать это должным образом и в случае длительного хранения, особенно на открытом воздухе, они очень быстро корродируют и содержание металла в них может быть близко к нулю.

Хранение шлаков на открытом воздухе и открытая их транспортировка приводит не только к потере металлургического выхода алюминия, но и к избыточному выделению газов при контакте химических соединений, содержащихся в шлаках с водой. Объем образующихся при этом газов может достигать нескольких десятков литров на килограмм шихты. Выделяющиеся газы (аммиак, сероводород) создают трудности в процессе последующего хранения и переработки, что требует дополнительных операций по подготовке шихты и обеспечению безопасности для работающего персонала.

Анализ образующихся шлаков показал (таблица 1), что содержание в них алюминия может колебаться от 6 до 85 % и определяется технологией плавки и типом плавильного агрегата.

Шлаки и съемы содержат также значительное количество оксидов легкоокисляемых элементов и железа, что требует их предварительной подготовки для выбора рациональных схем последующей переработки и использования полученных продуктов.

Для изучения состава порошкообразных шлаков исследовали пробы шлака, образующегося при переплаве отходов алюминия в пламенной печи с применением покровных флюсов. Составы исследуемых шлаков приведены в таблице 2.

В связи с тем, что шлаки представляют собой порошкообразный материал, разделение их на мономинеральные или близкие к ним фракции, обогащенные теми или иными минералами, производили поочередным растворением в воде, щелочи и кислоте.

Таблица 1 – Характеристика алюминийсодержащих шлаков и съемов

Вид шлака	Содержание, %		
	Al	оксиды	соли
Шлаки, образующиеся при выплавке алюминиевых сплавов в электрических и отражательных печах (при расходе флюса менее 1,0–3,0 % от массы шихты): - съемы индукционной плавки; - съемы отражательной топливной плавки с использованием флюсов; - съемы с раздаточных печей	60–85	15–20	5–20
	35–70	45–60	5–20
	60–80	15–25	5–10
Солевые шлаки, образующиеся при выплавке алюминиевых сплавов из лома и отходов в отражательных печах с применением покровных и рафинирующих флюсов (до 10–20 % от массы шихты)	6–15	20–50	50–70
Настыли и выгребы, содержащие подовые шлаки, частицы футеровки, железные приделки и оксиды железа	20–50	50–80	–

Таблица 2 – Составы солевых шлаков

№ пробы	Содержание												
	Al	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe _{общ}	MgO	S	K	Na	Zn	Pb	Cu	Mn	Cl
1	7,6	44,5	2,3	2,1	3,5	0,3	10,4	9,3	0,5	0,1	0,6	0,2	15,7
2	8,9	49,3	3,8	3,5	2,4	0,2	8,0	10,6	0,5	0,1	0,9	0,1	9,0
3	9,3	46,7	4,6	4,2	2,9	0,2	10,7	8,2	0,4	0,1	1,0	0,1	8,8

В результате установлено следующее. Водорастворимые минеральные фазы составляют ~ 35 % (по массе). Микроскопическое исследование продукта выпаривания раствора показало, что растворимыми фазами являются KCl и NaCl, которые кристаллизуются не обособленно, а в виде изотропных кристаллов твердого раствора (K, Na)Cl. Наряду с хлоридами в выпаренном остатке присутствовали анизотропные кристаллы, которые можно отнести к соединению типа Na₂O·2SiO₂·2H₂O.

Изучение нерастворимой в воде части шлака показало, что ее основу составляют дисперсно-кристаллические аморфные фазы, изотропные или слабо анизотропные. Дисперсно-кристаллическая фаза с размером кристаллов < 1 мм буроватого цвета составляет в шлаке по массе 15–20 % и является как бы «цементирующей», среди которой располагаются другие частицы. По результатам термического анализа был сделан вывод о том, что фаза принадлежит к группе аллофаноидов ($mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$), в состав которых входит от 30 до 47 % Al₂O₃ и 7–30 % SiO₂. Соответственно колеблется и содержание воды, основная масса которой удаляется при нагревании в интервале температур 373–470 К.

Другими составляющими шлака, выделенными кристаллооптически, являются стекловидная фаза, γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, β -Al₂O₃, кварц. Стекловидная фаза имеет бурый цвет, изотропна и обладает довольно высоким светопреломлением. Это свидетельствует о присутствии в ней оксидов железа. По оценке с использованием микро-

скопа ее доля составляет 3–5 %. В стекловидной фазе наблюдали также единичные изотропные кристаллы шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$.

Модификации оксидов алюминия – γ , α , β различаются по светопреломлению и по внешнему виду кристаллитов. Кроме того, они характеризуются различной растворимостью в щелочи и кислоте. Так, $\gamma-Al_2O_3$, содержащийся в исходной пробе в виде скоплений дисперсных частиц, в осадке шлака после обработки щелочью отсутствовал, а относительное количество кристаллов $\alpha-Al_2O_3$ и $\beta-Al_2O_3$ возросло. α - и β -модификации глинозема образуют скопления пластинчатых кристаллов, располагающихся, как правило, среди стекловидной фазы. Общее количество оксидов алюминия в шлаке достигает 25–30 %, встречаются также отдельные включения щелочного глинозема ($Na_2O \cdot 6Al_2O_3$).

Кварц присутствует в шлаке в виде округлых, как бы оплавленных, зерен размером 1,0–0,1 мм и меньше. Их округлость связана с поверхностным растворением зерен в щелочном шлаковом расплаве. Количество свободного кварца по оценке при использовании микроскопа составляет ~ 5 %.

В шлаке обнаружены оксидные минеральные фазы Fe_3O_4 (магнетит) – основной компонент магнитной фракции, составляющей до 4,0 % от массы шлака, и Fe_2O_3 , находящийся в тесном срастании с магнетитом. В магнитной фракции присутствуют также интерметаллиды алюминия. Металлическая и интерметаллидная фазы составляют ~ (10–15 %) от массы шлака, они находятся в виде скрапа и каплевидных образований среди оксидной части шлака.

Определенной температуры плавления шлаки не имеют. Хлориды калия и натрия плавятся ниже 1027 К, стекловидная фаза, содержащая оксиды железа, в интервале 1623–1673 К, кристаллические глиноземсодержащие фазы – при температуре выше 1873 К. Собственно шлаковыми минеральными фазами, т.е. фазами, непосредственно участвующими в формировании шлака в процессе плавки, являются оксиды алюминия в виде α -, β - и γ -модификаций, флюсовые составляющие ($NaCl$ и KCl), кремнеземистое стекло, кварц, оксиды железа и интерметаллиды разного состава. Гидрид-

ные минеральные фазы образуются уже в процессе хранения в результате воздействия на шлаковые составляющие атмосферной влаги.

Проведенный анализ состава порошкообразных отвальных шлаков показал, что вполне возможна их металлургическая переработка. Для более рационального использования хлоридов калия и натрия, содержащихся в отвальных шлаках, последние целесообразно перерабатывать совместно со сливами и съемами, что обеспечит снижение расхода флюсующих материалов на плавку.

Одной из основных проблем производства алюминиевых сплавов является переработка шлака, содержащего $> 30\%$ хлоридов щелочных металлов, и утилизация полученных отходов. Существует два направления переработки солевого шлака. Первое – гидromеталлургический метод, включающий дробление шлака, выщелачивание водой и кристаллизацию солей. При использовании гидromеталлургической схемы переработки солевого шлака отходы будут представлены шламом (фракция < 1 мм), содержащим до 10% алюминиевого сплава, глиноземом ($30\text{--}50\%$), оксидами кремния и других металлов, а также $10\text{--}20\%$ солевой фракции ($\text{NaCl} + \text{KCl}$). Второе направление – это сухая переработка шлака с использованием установок фирмы «Реметалл», включающая дробление, рассев по фракциям с целью выделения алюминийсодержащего концентрата для плавки. Отходы в этом случае будут представлены отсевами шлака фракции 2 мм с содержанием солей $> 70\%$. При этом солевые шлаки с содержанием металла $\geq 20\%$ используются для получения хлоргидрата алюминия, применяемого для очистки промышленных сточных вод. Результаты испытания этого продукта показали высокую эффективность очистки [1].

Следует отметить, что оба направления переработки требуют значительных капиталовложений и будут рентабельными только при больших объемах производства.

Известны варианты использования алюминиевых шлаков для производства утеплительных вставок в кокилях и огнеупорных обмазок для тигельных печей, а также при получении термостойких огнеупорных материалов [2].

Авторы работы [3] сообщают о положительном опыте по переплаву алюминиевых шлаков в дуговой печи с получением вторичных алюминиевых сплавов. Известны попытки введения шлаков в состав бетонов, дорожных покрытий и т.д., не приведшие, однако, к промышленному внедрению [4].

В настоящее время переработка шлаков, образующихся в процессе плавки алюминиевых сплавов, успешно осуществляется на многих предприятиях. Однако в результате этой переработки образуются отходы – шлаки, которые содержат около 7 % алюминия металлического, 70–75 % оксида алюминия, хлориды и оксиды натрия и калия, оксиды железа. Дальнейшая металлургическая переработка этих отходов экономически нецелесообразна, и поэтому они подлежат захоронению на промышленных полигонах. В то же время, при определенной доработке, а именно, дроблении и механическом смешивании с мелкой фракцией алюминиевой стружки, данный материал можно использовать для раскисления сталеплавильных шлаков. Применение отходов вторичной металлургии алюминия для раскисления сталеплавильных шлаков позволит создать безотходное производство по переработке алюминиевых шлаков и стружки; избежать захоронения отходов 3-4 класса опасности, что благоприятно скажется на экологии; уменьшить затраты при производстве стали на металлургических заводах, так как стоимость раскисляющих смесей на основе отходов меньше, чем традиционных раскислителей.

Испытания смеси на основе отходов металлургии вторичного алюминия («АРС» – алюмосодержащая раскисляющая смесь) проводили на РУП «Белорусский металлургический завод». Материал использовали при внепечной обработке всего выплавляемого сор-

тамента стали, за исключением кордовых марок, для раскисления шлака взамен традиционного раскислителя на основе алюминия. Присадку АРС осуществляли сразу после выпуска расплава из дуговой сталеплавильной печи емкостью 100 т на установке доводки металла либо в печь-ковш. Науглероживатель и ферросплавы вводили после раскисления шлака. Присадку АРС добавляли порциями по 20–40 кг с общим расходом 60–120 кг на плавку. Цвет шлака в сталь-ковше в ходе обработки в зависимости от окисленности (суммы оксидов FeO и MnO) изменялся с черного до светло-серого и белого. Содержание оксида алюминия в шлаке сразу после присадки АРС составляло в среднем 17 %, но при дальнейшей обработке расплава, в ходе присадки шлакообразующих, снижалось до 13 %. Одновременно содержание оксидов железа и марганца снизилось с 2,25 % в начале раскисления до 1,37 % в конце. После обработки шлака АРС визуальнo отмечалось повышение его жидкотекучести, достигавшей максимума при присадке 100 и более килограмм опытного материала. При этом ухудшения разливаемости стали на опытных плавках не происходило. Степень десульфурации стали, обработанной с использованием АРС, находилась в пределах от 23,9 % до 61,1 % и в среднем составила 38,7 %. Степень десульфурации сравнительных плавков с использованием стандартного раскислителя находилась в пределах от 17,0 % до 57,1 % и в среднем составляла 35,5 %. При присадке АРС отмечалось умеренное газо-выделение, пылевыведение отсутствовало.

В результате производственных испытаний установили, что технологические показатели – степень десульфурации стали, жидкотекучесть шлака, разливаемость металла – в плавках с использованием АРС сопоставимы с плавками, обработанными стандартными раскислителями.

Исходя из положительных результатов испытаний АРС в производственных условиях, была предложена комплексная технология переработки дисперсных отходов алюминия и его сплавов (рисунок 1) и организовано производство АРС для нужд РУП «Белорусский металлургический завод».

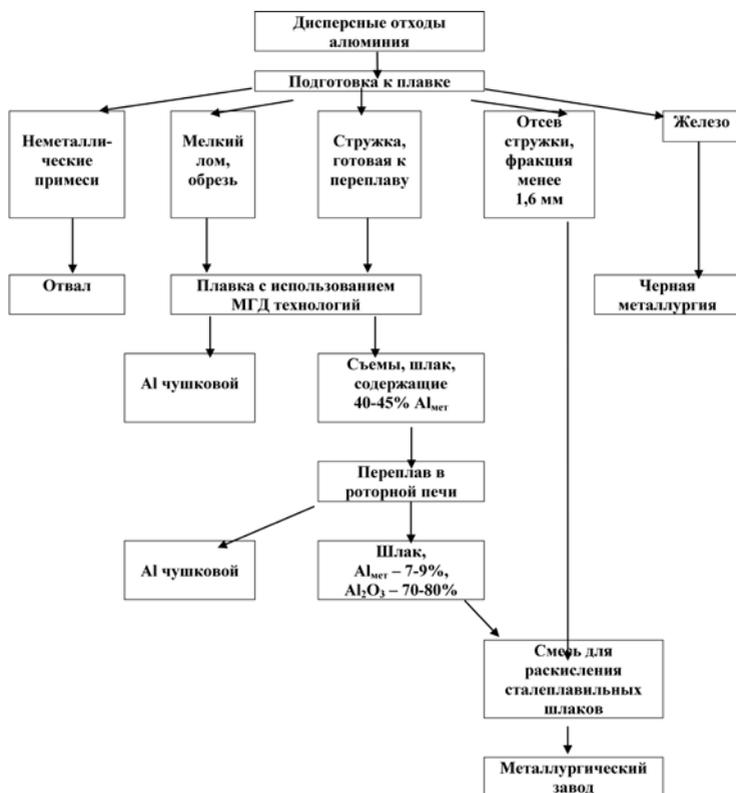


Рисунок 1 – Схема комплексной переработки дисперсных отходов алюминия и его сплавов

Литература

1. **О безотходной** технологии на предприятиях вторичной металлургии / В.Я. Кольцова [и др.] // Цветные металлы. – 1991. – № 11. – С. 51–52.
2. **Волочко, А.Т.** Переработка и использование алюминиевых отходов в производстве порошков, паст, композиционных и керамических материалов / А.Т. Волочко. – Минск: Бел. наука, 2006. – 302 с.

3. **Переплав** алюминиевых шлаков в дуговой печи / В.Г. Радченко [и др.] // *Металлургия машиностроения*. – 2004. – № 1. – С. 19–20.

4. **Переработка** упорного вторичного алюминиевого и медного сырья во вращающихся печах / В.И. Гель [и др.] // *Цветные металлы*. – 2006. – № 3. – С. 56–59.

УДК 669.714

А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,
Г.В. ДОВНАР, канд. техн. наук (БНТУ),
Р.Э. ТРУБИЦКИЙ (ОАО «ЛЛМЗ»),
В.А. СМЕТКИН, канд. пед. наук,
А.А. АНДРИЦ, канд. техн. наук,
А.В. БОРОДИЧ (БНТУ)

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ЛЕГИРОВАНИЯ ЧУГУНА МЕДЬЮ НА ЕГО СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

Легирование является одним из методов управления процессами формирования структуры и свойств отливок из чугуна. К легированию прибегают для измельчения первичных структурных образований и получения однородной микроструктуры продуктов распада переохлажденного аустенита в различных сечениях отливки.

В практике литейного производства в качестве легирующих элементов используют чистые металлы, ферросплавы и лигатуры, природнолегируемые материалы, а также отходы смежных производств. Многие вторичные материалы (шлаки, изгарь, гальванические шламы, отработанные катализаторы) наряду с базовым элементом (медь, никель, хром) содержат целый ряд примесей. Применение в составе шихты таких отходов позволяет осуществлять экономное легирование сплавов. При этом недостаточно изученным остается вопрос влияния примесей, вносимых этими материалами, на свойства отливок.

При исследовании процесса легирования чугунов влияние элементов необходимо рассматривать применительно к их графитизирующему или «отбеливающему» действию на формирование струк-