

Получение керамических огнеупорных материалов на основе аллотермических реакций при использовании алюминиевого шлака

Студентка гр.104615 Букато Н.Ю.¹

Аспирантка Згурская А.А.²

Научные руководители – Волочко А.Т., Саранцев В.В.

¹Белорусский национальный технический университет

²Белорусский государственный технологический университет

г. Минск

Введение. В условиях истощения природных ресурсов одной из актуальных проблем является поиск путей наиболее эффективного использования отходов переработки металлов и сплавов. Одним из перспективных направлений переработки алюминиевого шлака является использование его после переработки (механического измельчения и отсева) при создании керамических огнеупорных материалов (КОМ) для алюминиевого литья.

Постановка задачи и способ ее решения. Металлический алюминий используется в производстве КОМ для повышения эксплуатационных свойств [1,2]. Введение его в состав шихты обусловлено окислительно-восстановительными процессами, сопровождающимися образованием новых соединений. Основная идея использования алюминиевого шлака, содержащего металлический алюминий, заключается в упрочнении материала за счет реакций окисления металла, так как продукты реакции имеют меньшую плотность и сравнительно большой объем (вместо 1% SiO₂ возможно образование 1,13% Al₂O₃). Таким образом заполняются мелкие (капиллярные) поры и исключается просачивание в футеровку жидкого металла. Увеличение количества оксида алюминия в КОМ снижает интенсивность реакции взаимодействия расплавленного алюминия в тигле с оксидом кремния SiO₂ материала футеровки. Кроме того, алюминий, присутствующий в шлаке, образует фосфаты алюминия (например, силициевый метафосфат SiO(PO₃)₂ и др., которые также повышают шлакоустойчивость материала).

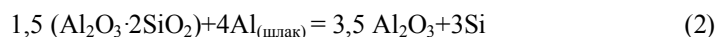
Результаты и их обсуждение. Исследования материала футеровки с использованием шлака различного фракционного состава выявили, что при размере частиц более 315 мкм при термообработке на внутренней поверхности тигля образуются капли (выплавки) диаметром 2–5 мм

Рентгеноструктурный анализ капель показал, что они содержат, мас. %: алюминия 50–60, Al₂O₃ — 8–10, SiO₂ — 5–6, остальное — кремний. Это указывает на то, что при нагреве высвободившийся в результате окислительно-восстановительной реакции кремний насыщает алюминий, и он в виде капель выпотекает на стенках тигля.

Процесс может проходить по следующей схеме с выделением при нагреве на первом этапе адсорбированной воды



Замена SiO_2 на Al_2O_3 при взаимодействии со шлаком с образованием свободного кремния происходит по реакции



При более высоком нагреве в системе Al–Si–O возможно образование муллита с более высоким содержанием Al_2O_3 по реакции



Возможно также образование твердых растворов $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ с Al_2O_3 .

При достаточно полном протекании реакции (2) при замене SiO_2 на Al_2O_3 могут быть получены кремний и высокоглиноземистый шлак.

Присутствующие в алюминиевом шлаке оксиды Fe_2O_3 (3–5%), MgO (5–6%), SiO_2 (8–10%), судя по величине свободной энергии их образования [1,3], также могут вступать в реакцию с металлическим алюминием. Однако начальная температура восстановления оксидов Fe_2O_3 и MgO составляет более 1273 К, поэтому их влияние при таком содержании незначительно.

Присутствие в шлаке большого количества оксидов алюминия (до 65%) является балластной добавкой, поглощающей часть тепла алюмотермической реакции при восстановлении кремния. По данным [3,4] повышение содержания Al_2O_3 до 50 % и более увеличивает температуру реакции с 773–783 до 873–923 К, а также снижает температуру окончания ее протекания с 873–1573 К до 973–1123 К.

Расчеты теплового эффекта и максимальной температуры процесса показывают, что полное протекание реакции восстановления SiO_2 из шлака возможно при содержании в нем Fe_2O_3 свыше 50% [2].

Для успешного протекания металлургического процесса необходима разность теплот образования оксидов, т.е. определенный тепловой эффект реакции, при котором на единицу веса шихты приходится определенное количество тепла, называемое термичностью процесса. При избытке одного из компонентов термичность снижается за счет расхода тепла на нагрев и расплавление избытка другого вещества.

Величина термичности, кроме состава шихты, может зависеть от размера частиц компонентов, качества смешивания, удельной поверхности теплоотдачи, а также внешнего температурного возбуждения реакции.

При температуре реакции, когда используются крупные частицы алюминия, расплав в виде капель может перемещаться в пористом теле под действием высоко частотного магнитного поля и градиента температуры.

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что с повышением температуры интенсивность линий, относящихся к металлическому алюминию, снижается и после термообработки при 1253 К они отсутствуют. Подтверждением образования оксида алюминия при температуре более 1093 К является увеличение интенсивности его линий (0,2086 нм; 0,1601; 0,173; 0,254 нм) на рентгенограммах. По данным дифференциально – термического анализа образцов, полученных при смешивании шамота и шлака, шамота и порошков алюминия, установлено, что температуры экзотермических эффектов, относящихся к алюмо-термической реакции, тем выше, чем больше в смеси термодинамически устойчивой фазы (например, муллита). Так, если для образцов из шамота и шлака реакция протекает при 993 К, то для образцов из шамота и порошков алюминия – при температуре 1043 К. Для сравнения начало алюмотермического эффекта при взаимодействии шихты муллита (содержание кристаллического муллита 95 мас.%) с металлическим алюминием соответствует температуре 1178 К [5].

Высокопрочная глина, характеризующаяся мелкодисперсностью, является дополнительным реагентом в составе шихты, влияющим на восстановление кремнезема. При этом дегидратация колинита происходит при температуре около 843 К.

Таким образом, в соответствии с вышеизложенным, становится очевидным, что алюмотермический процесс может протекать при наличии в каждой точке шихты реагирующих веществ. Дисперсность частиц и улучшение перемешивания приводят к активации процесса. Увеличение дисперсности алюминиевых частиц определяет их склонность к окислению (повышает содержание оксида на единицу поверхности). Так, толщина оксидной пленки при температуре >823–873 К увеличивается в несколько раз [1]. Снижение дисперсности (увеличение размера частиц) уменьшает концентрацию активных комплексов, что приводит к замедлению реакции.

В связи с этим следует говорить об оптимальном размере алюминиевых частиц в шлаке [6]. Эксперименты показали, что исключение образования на внутренней поверхности тигля капель выпотевшего

металла достигается при использовании алюминиевого шлака с размером частиц менее 315 мкм. Дополнительно для повышения термичности в состав шихты может вводиться и металлический алюминий в виде мелкодисперсной пудры типа ПАП-1, ПАП-2 размером 10–40 мкм. Однако, в случае получения КОМ на фосфатном связующем, ее введение в шихту приводит к растрескиванию получаемого изделия.

Процесс отделения насыщенного кремнием алюминия из материала керамической шихты определяется поверхностными свойствами алюмотермического расплава.

Изменение изобарного потенциала в результате коагуляции капель приводит к уменьшению поверхности раздела между фазами и определяется уравнением [1]

$$Z = Q_{\text{мет-шихт.}} \cdot S, \quad (4)$$

где $Q_{\text{мет-шихт.}}$ — межфазное натяжение на границе — шихта металлическая фаза; S — изменение величины поверхности раздела фаз.

На изменение поверхностных свойств расплавов, улучшение отделения сплава существенно влияет основность шлака. Так, повышение содержания оксидов CaO, MgO в шлаке уменьшает поверхностное натяжение, что способствует выпотеванию капель в процессе термообработки КОМ.

Заключение. Проведенные исследования позволили выявить особенности формирования пористых КОМ, исключить возможность выпотевания металла при термообработке футеровки индукционных печей.

Литература

1. Плинер, Ю.Л. Восстановление окислов металлов алюминием / Ю.Л. Плинер, Г.Ф. Игнатенко. — М.: Metallurgia, 1967. — 248 с.
2. Самсонов, Г.В. Металлотермические методы в химии и металлургии / Г.В. Самсонов, Ю.Д. Чистяков // Успехи химии. — 1956. — № 25. — Вып. 10. — С. 1223—1248.
3. Условия алюмотермического восстановления кремнезема в жидких шлаках / А.А. Кондрашенков [и др.] // Химические и металлургические шлаки. Свойства, переработка в строительные материалы и применение: сб. ст.; под ред. Л.А. Владимирова. — Челябинск, 1968. — С. 163—169.
4. Залдат, Г.И. Получение глиноземистых и высокоглиноземистых цементов из силикатных расплавов методами алюмотермии / Г.И. Залдат, А.А. Кондрашенков, С.М. Кукуй // Металлотермические процессы в химии и металлургии: материалы конф.; редкол.: А.Т. Логвиненко (отв. ред.) [и др.]. — Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1971. — С. 299—304.
5. Взаимодействие стекловолокна муллитокремниевое состава с металлами / М.Н. Сорин [и др.] // Новые виды огнеупоров и эффективность их применения: темат. сб. научн. тр. / Всесоюз. Ин-т огнеупоров, укр. НИИ огнеупоров; редкол.: А.П. Бакалкин [и др.] — М.: Metallurgia, 1984. — С. 11—16.
Патент РБ 9508 Огнеупорная керамическая масса / МКИ С 04 В 22/04.