

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ (ОБЗОР)

*Д.т.н. С.П. Иванков, А.В. Троицкий*

В обзоре представлены материалы по использованию отходов производства алюминия в различных отраслях промышленности. Основным видом твердых отходов при производстве алюминия являются материалы капитального ремонта электролизеров, в том числе отработанная футеровка. Ежегодно в России образуется и складировается в накопителях или вывозится в отвал около 130–150 тыс. т футеровки демонтированных электролизеров.

В настоящее время основным видом твердых отходов при производстве алюминия являются материалы капитального ремонта электролизеров, в том числе отработанная футеровка (ОФ). Ежегодно в России образуется и складировается в накопителях или вывозится в отвал около 130–150 тыс. т футеровки демонтированных электролизеров.

Отработанная футеровка при хранении на полигонах может взаимодействовать с водой и воздухом, образуя токсичные соединения и щелочные фторсодержащие растворы. В связи с этим ОФ является экологически опасным видом отходов. Отработанная футеровка делится на две части: углеродсодержащую (так называемый «первый срез») и теплоизоляционную («второй срез») и является отходом третьего и четвертого класса опасности. Углеродсодержащая часть ОФ частично используется в черной металлургии как флюсующая добавка при выплавке чугуна и стали, кроме того, за рубежом разработаны способы регенерации фтора из углеродной части ОФ, которые применяются на практике. Следует отметить, что цех по переработке отработанной углеродсодержащей катодной футеровки электролизеров с годовой производительностью 5 тыс. тонн криолита работал на Ачинском глиноземном комбинате в семидесятых годах прошлого столетия. Выход фтора в продукцию (криолит) составлял до 80%. Шлам от выпечивания использовался в производстве глинозема [1].

Теплоизоляционная часть в основном складировается в специально оборудованных отвалах, за рубежом частично используется при производстве цемента и стройматериалов. Использование ОФ в цементной промышленности ограничено высоким содержанием натрия в сырье и невозможностью получения низкощелочных цементов. В то же время в связи с содержанием в ОФ фторидов, соединений алюминия и натрия она может перерабатываться с полной утилизацией ценных компонентов и надежным обезвреживанием.

Одним из способов увеличения рентабельности алюминиевого производства является ресурсосбережение и рациональное природопользование, которое невозможно без развития комплексных способов обезвреживания и утилизации ОФ с целью извлечения полезных компонентов как для возвращения в цикл производства алюминия, так и для использования в раз-

личных сферах промышленности. Выбор методов утилизации отработанной футеровки должен быть основан на результатах физикохимических исследований свойств и структуры данных отходов. Так как углеродсодержащая часть ОФ частично утилизируется, то особый интерес представляет изучение состава теплоизоляционной части отработанной футеровки, тем более что в России работ по детальному изучению состава, обезвреживанию и утилизации ценных компонентов из данного вида отходов электролизного производства в последние десятилетия не проводилось [1].

Теплоизоляционная часть футеровки алюминиевого электролизера состоит из выравнивающего слоя шамотной засыпки, слоя теплоизоляционных материалов (на основе диатомита, перлита или вермикулита) и слоя огнеупорных материалов на основе алюмосиликатных кирпичей или сухих барьерных смесей.

При работе электролизера в результате тепловых и электрохимических факторов с теплоизоляционной футеровкой взаимодействуют пары натрия и электролит. Основным механизмом попадания фтористых солей натрия к огнеупорному слою является капиллярное течение электролита по проникаемым порам подовых углеродных блоков, межблочных и периферийных швов, заполненных подовой массой. Это обусловлено тем, что при температурах электролиза вязкость электролита соизмерима с вязкостью воды. На практике к этому механизму добавляются протечи электролита в зазоры, трещины и другие дефекты подины, возникающие при ее обжиге. Считается, что реакция образования натрия в подовом блоке имеет следующий вид:



При этом механизмами перемещения натрия через материал подового блока является диффузия и перенос натрия в виде пара. Продуктами взаимодействия алюмосиликатных огнеупоров с электролитом в присутствии натрия являются нефелин и альбит, сосуществующие с криолитом. За счет этих реакций масса отработанной теплоизоляционной футеровки увеличивается на 20–30% от первоначальной [1].

Отработанная теплоизоляционная часть по внешнему виду и составу разделяется на четыре части: слой под углеродсодержащими блоками – линза и прореагировавший кирпич, целый шамотный кирпич, слой материалов с низкой теплопроводностью – диатомит, вермикулит или перлит и шамотная засыпка. Слой под блоками образован электролитом, проникшим через подину и растворившим часть шамотного кирпича, содержит натрий, алюминий, фтор и кремний. Вторая часть – шамотный кирпич. Значительная часть кирпича является неразрушенной и содержит незначительное количество фтора – 0,2–1,5%. Это связано со стойкостью шамота к парам фтора. Третья часть – теплоизоляция, содержащая до 7% фтора, что обусловлено пористой структурой и высокой удельной поверхностью. Шамотная засыпка в большинстве случаев остается неизменной. Деструкция теплоизоляционной отработанной футеровки (ОФ) для каждого электролизера индивидуальна.

В отдельных случаях огнеупорный кирпич не разрушен, линза минимальна, содержание фтора незначительно, в других случаях электролит проникает по всей глубине теплоизоляционной футеровки. Химический состав по результатам рентгенофлуоресцентного анализа, выполненного на спектрометре S8 TIGER, производимого немецкой компанией Bruker, проб от пяти электролизеров типа С8БМ различных заводов Объединенной

компании «РВСАЛ» приведен в табл. 1. Прочие представлены в основном кислородом в виде  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ .

В качестве основных фаз в теплоизоляционной части ОФ обнаружены следующие вещества: муллит  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ; фтористый натрий  $NaF$ ; криолит  $Na_3AlF_6$ ; хиолит  $Na_5Al_3F_{14}$ ; оксид кремния  $SiO_2$  в виде кристобалита, кварца, тридимита; фтористый кальций  $CaF_2$ ; оксид алюминия  $Al_2O_3$ ; нефелин  $NaAlSi_3O_8$ ; альбит  $NaAlSi_3O_8$ .

Таблица 1

**Химический состав теплоизоляционной отработанной футеровки, % мас.**

Электролизер / Electrolytic cell	C	F	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	K	Прочие/ Other
1	1,60	13,30	10,30	0,17	16,20	21,40	0,60	1,20	0,90	34,33
2		33,90	24,52	0,21	8,20	10,00	3,10	2,60	0,60	17,08
3		1,80	3,90	0,16	16,20	26,10	0,27	0,78	0,57	50,22
4	0,4	9,42	18,36	0,21	9,72	22,42	0,36	1,32	0,61	37,18
5		2,1	4,1	0,17	16,12	26,3	1,11	1,349	0,53	48,22
Среднее / Mean	0,40	12,10	12,24	0,18	13,29	21,24	1,09	1,45	0,64	39,31

Переработка данного вида отхода позволит вернуть в производство 1–1,5 кг фтора на тонну производимого алюминия, следовательно, сократит расход фтористого алюминия на 1,5–2 кг. Кроме того, будет получен вторичный отход, пригодный для использования в производстве цемента и строительных материалов [1].

В России отходы алюминиевого производства составляют около 20 % от всех техногенных отходов, образующихся при производстве цветных металлов в стране. Для технологии самообжигающихся анодов характерно образование таких побочных отходов производства алюминия, как шламы газоочистки, пыль электрофильтров, хвосты флотации угольной пены, сбрасываемые растворы регенерации вторичного криолита, смывные воды зумпфов, образующие смешанные отходы шламового поля (шламы), а также шамотная и угольная футеровка электролизеров.

Размещение хранилищ многотоннажных отходов производства алюминия в черте крупных городов Сибирского региона (Красноярск, Братск, Иркутск и др.) создает серьезную угрозу населению и природным ресурсам, особенно с учетом ежегодного накопления техногенных продуктов и отсутствия эффективных способов их утилизации. Отходы промышленности, содержащие ценные минерализующие компоненты, являются большим резервом минерализаторов в силикатных системах. Введение в состав сырьевой смеси добавок, ускоряющих процессы образования минералов цементного клинкера, следует считать весьма эффективным технологическим приемом повышения производительности цементно-обжиговых печей. Полезное действие минерализаторов проявляется также в интенсификации обжига цементных и керамических смесей. Общее минерализующее действие фторсодержащих минералов определяется снижением температуры появления первичной жидкой фазы и образованием некоторого количества  $CaO$  и  $SiO_2$  в активной форме за счет побочных реакций гидролиза, например  $CaF_2$  и  $SiF_4$ .

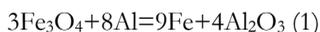
Определенно установлено непосредственное взаимодействие минерализаторов с глинистыми минералами, причем активизирующее действие минерализаторов отмечено уже в процессах дегидратации глинистых минералов и далее в процессе разрушения кристаллической решетки минералов и образования новых кристаллических фаз, эвтектик и расплавов. Под воздействием минерализаторов происходит повышение реакционной способности кремнезема (кварца) путем разрушения его кристаллической решетки, а также образование эвтектик между кремнеземом и минерализатором и соответствующих расплавов пониженной вязкости и повышенной кристаллизационной способности [2].

В большинстве случаев выбор минерализующих добавок сводится к эмпирическому подбору состава ускорителя спекания, не обеспечивающему оптимизацию принимаемых решений. Отсутствуют надежные технологические критерии и объективная оценка эффективности действия минерализаторов, что сдерживает их применение и невозможность прогнозировать качество керамических материалов на основе керамических масс с минерализующими добавками. Практически отсутствуют исследования по оценке реологических свойств минерализующих добавок (степени вязкости, поверхностного натяжения, смачивающей способности) в температурном интервале обжига изделий и их влиянию на технологические и структурные характеристики керамических материалов с минерализующими добавками.

Превращения в системе кремнезема на стадии спекания облицовочных керамических масс можно направленно регулировать путем изменения свойств расплава, создаваемого минерализующим компонентом. Выявленные в процессе исследований подходы к выбору минерализаторов в керамических массах существенно расширяют базу эффективных минерализаторов на основе отходов промышленности и решают проблему утилизации многотоннажных отходов производства ряда отраслей [2].

Общее накопление окисных железосодержащих отходов в отвалах и на свалках Республики Беларусь составляет не менее 2 млн. т, а перерабатывается из этого количества не более 15%. Для карботермического рециклинга большого количества сильно окисленных железосодержащих отходов необходимо доменное производство с полномасштабным металлургическим циклом. К сожалению, в Республике Беларусь нет такого производства, поэтому переработка (восстановление) окалины и доменного присада в металлической слитки остается весьма актуальной задачей [3].

Известно металлургическое восстановление железа из его оксидов. При этом выделяющегося тепла достаточно для расплавления металла и шлака. Ежедневно на машиностроительных предприятиях Республики Беларусь образуется до 120 тыс. т окалины, пригодной для металлургической переработки. Окалина представлена в основном оксидом  $Fe_3O_4$ , а доменный присад – гидроксидом  $Fe(OH)_3$  с небольшим содержанием металлической стружки. При алюмотермической переработке окалины происходит известная реакция:



Процесс (1) протекает со значительным экзотермическим эффектом: температура реакции достигает 2400 С, образующееся железо и оксид алюминия (корунд) расплавляются. Выход годного металла составляет 55%.

При алюмотермической переработке доменного присада будет протекать следующая реакция:

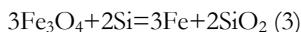


Удельный тепловой эффект этого процесса такой же, как при переработке окалины (1) и равен 100 ккал/г-атом алюминия. Выход годного металла по реакции (2) составляет 35%.

Главным недостатком алюмотермических процессов восстановления металлов из их оксидов является необходимость применения порошка алюминия. Это значительно сдерживает использование этого перспективного технологического процесса. Вместе с тем, в Республике Беларусь имеется и каждый год образуется огромное количество стружки алюминиевых сплавов. Ее переплав в слитки затруднен высокими жаропрочностью и температурой плавления пленки оксида алюминия, которая составляет 2050 С. Эту жаропрочную пленку можно разрушить только специальными флюсами. При этом в расплав алюминиевого сплава переходит большое количество дисперсного оксида алюминия. Полученный композит мало пригоден для получения качественных заготовок из алюминиевых сплавов. Поэтому его в основном используют для раскисления стали. При этом в расплав дополнительно переходит дисперсный оксид алюминия, который загрязняет стальную слиток, уменьшая его механические и технологические свойства [3].

Температура металлургического восстановления железа из его оксида превышает температуру плавления оксида алюминия. Это позволяет использовать стружку алюминиевых сплавов вместо алюминиевого порошка, что значительно удешевляет и упрощает алюмотермический процесс.

В стружке алюминиевых сплавов содержится до 13% кремния. Он также служит активным восстановителем железа из окалины:



Удельный тепловой эффект этого экзотермического силикотермического процесса составляет 84 ккал/г-атом кремния. Для самопроизвольного протекания металлургической реакции с максимальным выходом годного и хорошим разделением металла от шлака необходимо, чтобы удельный тепловой эффект превышал 72 ккал/г-атом металла восстановителя. Для реакции (3) это условие выполняется.

Таким образом, металлургическая переработка стружки алюминиевых сплавов, окалины и доменного присада является перспективным, материало- и энергосберегающим технологическим процессом [3].

В последние годы широко распространение получили материалы с использованием нанотехногенного сырья. Как доказано многими исследователями, наноразмерность одного из сырьевого компонента положительно влияет на реологические свойства масс — полуфабрикатов в целом (растворные и бетонные смеси, керамические шихты и др.) и на основные характеристики производимых материалов.

Свежеобразующие шламы представляют собой сильно оводненные пасты, резе — суспензии. Поэтому была предпринята попытка улучшить физико-термические показатели безобжиговых огнеупоров, а именно жаростойких бетонов за счет введения в их составы высокоглиноземистых шламов. В качестве жаростойких вяжущих рассматриваются гидравлические цементы (портландцемент, глиноземистый цемент).

Известно, что во многих тепловых агрегатах, в которых происходят высокотемпературные процессы, применять жаростойкие материалы в виде огнеупорных кирпичей или фасонных камней не всегда целесообразно. В отличие от штучных огнеупоров жаростойкие бетоны не нуждаются в предварительном обжиге, их огневая обработка осуществляется в тепловом агрегате в период его пуска. Жаростойкие бетоны могут быть использованы в виде крупных блоков или монолитных конструкций, которые более экономичны по сравнению с мелкоштучными огнеупорными изделиями [4].

Установлено, что бетоны на основе портландцемента, глиноземистого цемента и шамота в качестве заполнителя получили широкое распространение несмотря на то, что после нагревания они теряют свою прочность при сжатии по сравнению с прочностью в высушенном состоянии. При этом остаточная прочность шамотных бетонов после нагрева до 800 °С составляет 30—40 % марочной прочности жаростойкого бетона.

Основными причинами снижения марочной прочности цементных бетонов при нагревании считаются следующие:

- дегидратация новообразования цементного камня, полученного в результате гидролиза и гидратации клинкерных минералов;
- напряжения, возникающие между цементным камнем и заполнителем вследствие разности температурных деформаций;
- вторичная гидратация СаО в камне на основе портландцемента после его охлаждения при воздействии паров воды, содержащихся в воздухе.

В настоящее время широко распространен способ модифицирования структуры цементного камня путем создания композиционных материалов, введения тугоплавких химически активных неорганических добавок. Анализ ранее проведенных работ показал, что эффективность цементов повышается с усложнением их состава. В данное время вяжущие на основе гидравлических цементов представляют собой как минимум трехкомпонентную систему: цементный порошок + вода + добавка в виде минерального огнеупорного соединения.

В ряде работ изучено влияние тонкомолотых добавок на жаростойкие свойства цементного камня. Определена прочность при сжатии образцов цементного камня в зависимости от температуры нагрева, вида и количества огнеупорных добавок. Цементный камень приобретает жаростойкие свойства благодаря введению огнеупорных тонкомолотых минеральных добавок, к которым предъявляются следующие требования:

- добавки должны связывать свободный оксид кальция, устраняя тем самым вероятность его гашения в случае применения портландцемента;
- по возможности не образовывать с минералами жаростойких вяжущих композиций легкоплавких эвтектик;
- быть устойчивыми к воздействию высоких температур;
- уменьшать усадку гидратированных соединений цементов;
- повышать жаростойкие свойства гидравлических цементов;
- не снижать активности вяжущего [4].

В качестве тонкомолотых добавок в портландцемент применяются различные минеральные материалы, содержащие в основном кремнезем и глинозем (корунд, кварцит, шамот и др.), а в глиноземистые цементы — огнеупорную глину, каолин. Однако увеличение содержания добавок в цементном камне понижает абсолютное значение начальных прочностей и в то же время повышает его прочность после нагревания.

При взаимодействии шамота с кремнеземом образуются: муллит с огнеупорностью 1910 °С, форстерит с огнеупорностью 2000 °С, двух- и трех-

кальциевые силикаты с огнеупорностью 2130 и 2070 °С соответственно. С целью образования последних в вяжущее вводят незначительное количество неорганических полимеров и других тонкодисперсных добавок, содержащих активные кремнезем и глинозем.

Поиск огнеупорных тонкодисперсных минеральных продуктов в Самарской области привел нас к изучению таких многотоннажных отходов промышленности как керамзитовая пыль — попутный алюмосиликатный продукт промышленности легких пористых заполнителей и шлам щелочного травления алюминия — высокоглиноземистый пастообразный материал, образующийся на металлургических предприятиях по выпуску легких алюминиевых сплавов.

Шлам щелочного травления алюминия образуется в результате обработки алюминийсодержащих легких сплавов щелочью NaOH. По способу образования, значениям удельной поверхности и размеру частиц данный шлам можно отнести к нанотехногенному сырью.

Таким образом, керамзитовая пыль и высокоглиноземистый шлам выполняют полифункциональное назначение: они являются тонкодисперсными огнеупорными компонентами комплексного жаростойкого вяжущего, а керамзитовая пыль — активным мелким заполнителем жаростойких бетонов [4].

С момента его открытия в 1908 г. французским ученым Païd несколько исследований было посвящено глиноземистому «огнеупорному цементу». Глиноземистый цемент — это один из специальных цементов, отличающийся от других развитием примерно 80 % своего предела прочности всего через 24 часа после начала гидратации. Это свойство позволяет использовать его в качестве очень быстро твердеющего конструкционного материала в таких местах, как предприятия и военные объекты. К другим областям применения глиноземистого цемента относятся покрытия полов в промышленности (например, полы литейных цехов), химически стойкие строительные растворы и бетоны, канализация, жидкое расширяющееся цементное тесто, цементные стяжки, клеи для черепицы, защитные покрытия и строительные химические изделия (обычный портландцемент комбинируется с ним для получения желаемого времени схватывания). Кроме того, технология чистого алюмината кальция применялась для восстановления водосливов плотин и конструкций, поврежденных биогенной коррозией, например, смотровых колодцев и труб.

Но самым важным свойством глиноземистого цемента является его способность выдерживать высокие температуры обжига до 2000 °С в зависимости от типа цемента и его содержания примесей. В области высокотемпературного применения тип применяемого цемента определяется требуемой огнеупорностью [5].

Глиноземистый цемент становится связкой выбора составителей рецептур огнеупоров, так как свойства монолитных огнеупоров приближаются к свойствам огнеупорного кирпича, а в некоторых случаях превосходят их. Гибкость составления рецептуры при работе с глиноземистым цементом обеспечила возможность роста технологии огнеупорных бетонов от простых традиционных торкрет-смесей и бетонов до рецептур и систем, которые значительно расширили возможности предложения более долговечных, более дешевых огнеупоров. Технология монолитных огнеупоров дошла до уровня включения глиноземистых цементов во многие изделия с улучшенными свойствами и системы, например, бетоны с низким содержа-

нием цемента, бетоны со сверхнизким содержанием цемента, бетоны с низким содержанием влаги, бетоны с высокой плотностью, самотечные бетоны, бетоны, поддающиеся перекачиванию насосом, и бесформенные (торкрет) бетоны. Благодаря своим выдающимся характеристикам глиноземистые цементы по-прежнему являются самыми важными гидравлически схватывающимися цементами, используемыми в качестве связки в огнеупорных бетонах, широко применяемых в современной промышленности огнеупоров, особенно в качестве футеровки печей, используемых в цементной, стекльной, алюминиевой, керамической, металлургической (чугун и сталь) и нефтехимической промышленности [5].

В традиционной промышленности высоких температур огнеупорные торкретбетоны на основе чистого алюмината кальция применялись для восстановления и защиты коксовых пристаней, шлаковых ям, зон удаления шлака и дымов вторичной окислы. Каждый из этих вариантов применения основан на способности материала к быстрому наращиванию прочности, стойкости к нагреву и тепловому удару и выдерживать повторяющееся механическое воздействие и истирание. Большинство вариантов промышленного применения этих материалов связано в дополнительным ограничением, требующим возврат к эксплуатации через 24 ч или меньше, а системы из чистого алюмината кальция способны выдавать более 51 МПа в пределах 24 ч.

Раннее развитие прочности глиноземистого цемента позволяет возвращать высокотемпературные установки под пар с минимальным межремонтным сроком службы, таким образом обеспечивая благоприятное соотношение литье/ производительность [5].

Еще одной областью применения чистоглиноземистого торкретбетона является футеровка сооружений для обучения пожарных. Эти литые на месте или блочные здания используются пожарными для обучения в условиях реального пожара. Обычно перед возгоранием штабелируются и пропитываются мазутом большие количества горючих материалов, например, деревянных поддонов или тюков сена. Когда они будут охвачены пламенем, нередко создаются температуры, превышающие 980 °С. Для проверки целостности конструкций, обучаемые пожаротушению быстро гасят пламя струями воды под высоким давлением, что приводит к экстремальному тепловому удару. Обычные бетоны или торкретбетоны не могут выдерживать такие повторяющиеся термические нагрузки. Торкретбетоны на основе чистого алюмината кальция оказались надежным средством защиты этих конструкций и широко применяются.

Известняк в качестве источника оксида кальция и боксит или кальцинированный глинозем являются обычными исходными материалами для производства глиноземистого цемента. Иногда, из-за дефицита этих исходных материалов, особенно боксита, который имеется лишь в немногих странах, которые заключают соглашения между собой, чтобы контролировать цены и производство боксита, в дополнение к относительно высокой твердости боксита, в связи с чем требуется специальная обработка (измельчение), эти требования отражаются на цене изготавливаемого глиноземистого цемента. Поэтому в последние годы исследователи усиленно работают в области использования альтернатив бокситу, известняку или и тому, и другому материалу для производства огнеупорного цемента [5].

M.F. Zawrah и N.M. Khalil использовали побочный продукт гидроксида кальция, идущий в отходы при приготовлении газа этилена, в качестве аль-

тернативы известняку как источнику оксида кальция вместе с бокситом в качестве источника оксида алюминия для производства огнеупорного глиноземистого цемента. N.M. Khalil изготавливал другой тип огнеупорного цемента на основе силиката бария, используя египетский каолин с баритом. L.G. Girgis и другие изготавливали глиноземистые цементы, содержащие алюмомagneзиальную шпинель из доломита с кальцинированным глиноземом.

В Египте при производстве алюминия в отходы идут огромные количества алюминиевого шлака (окалина) и существенные количества алюминиевого шлама, порождая много экологических проблем и проблем со здоровьем людей. С другой стороны, потребности Египта в огнеупорном цементе превышают 12000 т.

Смеси глиноземистого цемента можно было бы изготавливать в два раза более выгодным способом с использованием дешевых отходов в виде алюминиевого шлама и алюминиевого шлака (окалина) в качестве источников  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , соответственно, с некоторыми добавками глинозема для изготовления ценного глиноземистого цемента. Цементные смеси, приготовленные их 45—50 % алюминиевого шлама, 37,5—41,25 % алюминиевого шлака и 12,5—13,75 % глинозема, выбраны в качестве оптимальных цементных смесей, так как они соответствуют требованиям международных стандартов [5].

С накоплением промышленных отходов нарушается экологическое равновесие. Земельным комиссиям приходится отводить участки для хранения отходов, которые могли бы быть использованы в градостроительстве или сельском хозяйстве. Вместе с тем из отходов или из отходов в комбинации с природным сырьем могут быть изготовлены практически все основные строительные материалы. Использование техногенного сырья в производстве строительных материалов способствует также снижению экологической напряженности в регионах.

За последние годы все большее применение находят фосфатные вяжущие на основе фосфорных кислот, преимущественно ортофосфорной. Их получают при затворении фосфорной кислотой порошков оксидов металлов: алюминия, хрома, титана, меди, магния, железа.

Фосфатные вяжущие, имеющие высокую прочность после твердения способны увеличить прочность при нагреве. Они обладают высокой термостойкостью и многие из них характеризуются высокой огнеупорностью (алюмофосфатные — 1750 °С, хромофосфатные - 2100 °С) [6].

Глиноземсодержащий шлам щелочного травления целесообразно использовать в производстве жаростойких композитов на основе фосфатных связующих (Пат. 2387614 РФ, Пат. 2385304 РФ). В качестве фосфатных связующих применялась ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в чистом виде, но можно использовать и однозамещенный фосфорнокислый алюминий  $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ , двухзамещенный фосфорнокислый алюминий  $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ , хромоалюминий фосфорнокислый или алюмохромофосфатное связующее (АХФС) с общей формулой  $\text{Cr}_n\text{Al}_{4-n}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , где  $n = 1 \div 3$ .

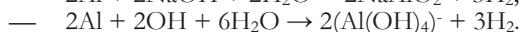
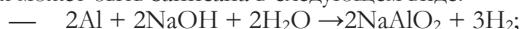
Глиноземсодержащие шламы, образуемые при обработке алюминия, целесообразно использовать в производстве кислотоупоров (Пат. 2387614 РФ, Пат. 2385304 РФ) на основе тугоплавких глин. Известны патенты по использованию шламов щелочного травления алюминия: в производстве клинкерных керамических изделий на основе необогащенного каолина

(Пат. 2443654 РФ) и для изготовления керамического кирпича на основе бейделлитовой глины (Пат. 2412130 РФ).

Шлам щелочного травления алюминия является отходом Самарского металлургического завода. На заводе образуются два вида шлама: глиноземсодержащий в результате обработки алюминиевой ленты щелочью NaOH и кальцийсодержащий, представляющий собой смесь шламов щелочного травления алюминия и карбонатного шлама, образующегося после умягчения воды.

Алюминий и его сплавы чаще всего травят в растворе, содержащем 50 — 150 г/л едкого натрия, нагретом до 50 — 70 °С. Продолжительность травления в зависимости от состояния поверхности и концентрации едкого натрия составляет 0,5 — 1,5 мин. Травление алюминия и его сплавов связано с уменьшением начальных размеров деталей, что особенно следует учитывать при обработке плакированных деталей и деталей, имеющих жесткие допуски. В последнем случае травление проводят в растворах с меньшей концентрацией едкого натрия.

В результате травления алюминия в едком натрие образуется алюминат натрия и выделяется водород. Алюминий растворяется в едком натрие с выделением водорода и формированием составного алюмината, который существует только в щелочном растворе. Присходящая в этом случае реакция может быть записана в следующем виде:



Интенсивное выделение водорода свидетельствует о быстром растворении алюминия и может служить сигналом для выгрузки деталей из раствора [6].

После регенерации щелочей из отработанных травильных растворов осаждается осадок — глиноземсодержащий шлам, концентрирующийся на дне ванны и постепенно кристаллизующийся. Шламы этой группы отличаются высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Благодаря этому при их использовании в составах керамических масс значительно повышается термостойкость кирпича. Повышенное содержание в шламе щелочей позволяет снизить температуру обжига кирпича и тем самым повысить прочность изделия, а высокое содержание п.п.п. снизить его массу. Шламы, образуемые при обработке алюминия и его сплавов, отличаются от других отходов высокой степенью дисперсности (9000 — 10000  $\text{см}^2/\text{г}$ ), следствием чего является большая пластичность (число пластичности 8 — 12).

Солевые алюминиевые шлаки являются отходами алюминиевого производства. По показателям острой токсичности в эксперименте на теплокровных животных (мыши) и двух видах гидробионтов (ветвистоусые рачки *Daphnia magna* Straus и зеленые протококковые водоросли *Scenedesmus quadricauda*) солевые отходы относятся к III классу опасности по степени воздействия на организм и к IV классу опасности для окружающей среды [6].

### Список литературы

1. Ржевчицкий Э.П., Петровский А.А., Немчинова Н.В., Иванов А.А. Разработка технологии переработки теплоизоляционной части отработанной футеровки алюминиевых электролизеров // Вестник Иркутского государственного технического университета.- 2017.- Т. 21, № 9 (128).- С. 201-209.

2. *Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Спектор Ю.Е.* Утилизация отходов алюминиевого производства в керамической промышленности // Журнал Сибирского федерального университета // Серия: Техника и технологии .- 2012.- Т. 5, № 4.- С. 442-453.

3. *Стеценко В.Ю.* Металлотермическая переработка стружки алюминиевых сплавов, окалины и доменного присада // Литье и металлургия.- 2011.- № 3S (62).- С. 176-177.

4. *Хлыстов А.П., Безгина А.Н., Власов А.В., Лиев А.П.* Получение комплексного жаростойкого вяжущего на основе алюмосиликатных и высокоглиноземистых отходов промышленности // Огнеупоры и техническая керамика.- 2012.- № 7-8.- С. 52-56.

5. *Эваис Э.М., Ахмед П.М.З., Халил Н.М., Амин М.С., Баракат М.А.* Использование алюминиевого шлама и алюминиевого шлака (окалины) для изготовления глиноземистого цемента // Огнеупоры и техническая керамика.- 2010.- № 11-12.- С. 61-69.

6. *Абдрахимов В.З., Абдрахимов Е.С.* Инновационные направления по использованию шламов щелочного травления и солевых алюминиевых шлаков в производстве жаростойких композитов и кислотоупорах // Экология и промышленность России.- 2014.- № 11.- С. 36-37.