

УДК 620.22:621.763

Утилизация отходов алюминиевого производства в керамической промышленности

Р.Г. Еромасов*,
Э.М. Никифорова, Ю.Е. Спектор
Сибирский федеральный университет
*Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*¹

Received 13.08.2012, received in revised form 20.08.2012, accepted 27.08.2012

Сформулированные принципы оценки минерализаторов по их термореологическим свойствам позволили выбрать, проверить и рекомендовать ряд перспективных отходов алюминиевой промышленности, содержащих комплекс низковязких минерализаторов. Данные отходы повышают эксплуатационные характеристики керамических материалов в интервале вязкости минерализующего компонента $\eta=(0,6-5)$ Па·с. Установленная способность минерализатора ускорять процессы полиморфных превращений кварца использована при получении облицовочных керамических материалов из кремнеземистых техногенных продуктов путем создания каркасно-армированной структуры материала.

Ключевые слова: отходы алюминиевого производства, спекание, вязкость, минерализаторы, водопоглощение, прочность, морозостойкость.

Введение

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

* Corresponding author E-mail address: kmp198@inbox.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

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 [2].

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 [1]. 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.

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.

Методика исследований

Минералогический состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре ДРОН-3 в режиме: медный антикатод, напряжение 20 кВ, ток 20 мА. Термографический анализ выполнен на дериватографе фирмы «Netzch». Микроструктура отходов и спеченных керамических масс исследована на микроскопах МБС и Axio observer. A1m. Исследования спеченных керамических масс непрерывным и импульсным методом ядерно-магнитного резонанса проведены на спектрометрах фирмы «Брукер» (ФРГ), фирмы «Jeol» (Япония) и РЯ-2301.

Исследования проведены на мономинеральном глинистом сырье в виде каолинов и бентонита, полиминеральном глинистом сырье основных минералогических типов Сибирского региона (суглинках Садового, Бадалыкского и Анзебинского месторождений).

Обсуждение результатов

Состав перспективных отходов промышленности и их свойства представлены в табл. 1–3.

Наиболее многотоннажные отходы алюминиевого производства – шламы газоочистки (табл. 3) – представлены тонкодисперсным материалом черного цвета с размером частиц от 0,071 до 1,0 мм.

Микроскопическое исследование шлама показало, что материал состоит из метаморфизованных угольных частиц графита ($d/n=0,338;0,202;0,169$ нм), криолита ($d/n=0,193;0,275;0,233$

Таблица 1. Химический состав отходов алюминиевого производства

Наименование отходов	Содержание компонентов, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₄ ²⁻	F ⁻	п.п.п.
Хвосты флотации угольной пены	0,13	6,2	0,06	-	-	12,44	0,1	12,14	68,93
Шламы газоочистки	0,24	18,54	3,7	0,79	0,32	23,02	3,13	26,01	24,25
Пыль электрофильтров	0,46	18,4	2,51	0,16	0,75	15,04	1	17	44,59
Смывные воды зумпфов	2,49	18,56	4,75	0,03	0,8	23,3	1,11	30,14	18,77
Смешанные отходы шламового поля	0,68	12,53	1,13	0,73	0,6	15,89	0,64	16,38	51,42
Отработанная шамотная футеровка электролизеров	65,64	20,85	2,75	0,9	0,86	4,21	0,23	2,53	2,09

Таблица 2. Технологические свойства и химический состав сбрасываемых растворов регенерации, г/л

Наименование отходов	Плотность, г/см ³	рН	Содержание компонентов			
			NaF	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄
Сбрасываемые растворы регенерации вторичного криолита	1,12	9-9,5	20,4	29,68	35,28	56,8

Таблица 3. Минерально-петрографическая характеристика шлама

Наименование минералов	Содержание, %	Описание минералов
Графит	70-73	Кристаллы черного цвета неправильной формы с металлическим блеском
Криолит	8-10	Пластинчатые кристаллы, прозрачные, блеск стеклянный (Np=1,34)
Корунд	5-6	Остроугольные зерна неправильной формы, бесцветные. Наблюдается также глинозем в аморфном состоянии
Флюорит	4-6	Бесцветные зерна (Np=1,73) неправильной формы, находятся в ассоциации с криолитом
Нефелин	2-3	Мелкие призматические кристаллы серого цвета, прозрачные (No=1,532-1,547; Np=1,529-1,542)
Диаспор	2	Тонкопластинчатые кристаллы
Топаз	3	Кристаллы призматической формы желтоватого цвета

нм), корунда ($d/n=0,208; 0,255; 0,160$ нм), флюорита, нефелина, диаспора и др. При нагреве шламов наблюдается эндотермический эффект при температуре 50–100 °С, относящийся к удалению гигроскопической воды; экзотермический эффект при 90–140 °С связан с адсорбцией угольной массой кислорода из атмосферы; слабый эффект в интервале температур 180–300 °С относится к процессу дегидратации гидроксида алюминия; эндотермический эффект в 340 °С связан с потерей воды кристаллогидратом криолита; интенсивный экзотермический эффект при 350–600 °С относится к процессу выгорания углеродистой массы; экзотермический эффект с максимумом в 975 °С соответствует кристаллизации стеклофазы.

Изменение фазового состава шлама соответствует интервалу температур обжига 500–1000 °С. Анализ дифрактограмм обожженного продукта при температуре 600 °С свидетельствует об отсутствии отражений минерала графита, что связано с практически полным выгоранием в данном температурном интервале углеродистой массы. При данной температуре зафиксировано изменение интенсивности отражений минерализующих компонентов в виде криолита, флюорита, давсонита, эльпазолита. Начало снижения интенсивности отражений криолита (0,338 нм) и эльпазолита (0,234 нм) при 600 °С с максимумом этих процессов при 800–1000 °С совпадает с ростом площади полосы рассеивания аморфной фазы в шламе, термообработанном при 600–1000 °С с максимумом при угле дифракции 22–32°. В интервале температур 800–1000 °С происходит также снижение интенсивности отражений флюорита (0,165 нм) и давсонита (0,279 нм), что также способствует увеличению фона аморфного продукта. В этой связи эндотермический эффект в интервале температур 600–820 °С следует связывать с плавлением солей и их эвтектических смесей, содержащихся в шламе, что подтверждается, в частности, данными П.П. Федотьева и В.П. Ильинского, обнаруживших эвтектику криолита и фтористого алюминия при 685 °С.

Наличие в отходах низковязких минерализаторов определяет их значительное влияние на процессы формирования кристаллизационных структур керамических масс при термической обработке. Изучение процесса спекания керамических масс с минерализующими добавками на основе монтмориллонито-каолинито-гидролюдисто-садовой глины, монтмориллонито-гидролюдистой бадалыкской глины, гидролюдистой анзебинской глины проводили в температурном интервале 900–1050 °С. Отходы промышленности вводили в керамические массы в эквивалентных по содержанию низковязких минерализаторов в соотношениях (1–2 % по катион-кислородному компоненту) с учетом минералогического состава отходов. Составы масс на основе садовой глины с минерализаторами-отходами промышленности, вязкость минерализующего компонента в отходах в данном интервале температур и физико-механические свойства обожженных образцов приведены в табл. 4. Как следует из приведенных данных, при эквивалентном содержании минерализующего компонента прочность обожженных образцов повышается с понижением вязкости комбинированного минерализатора.

Добавка шлама алюминиевого производства в количестве 6,3–12,6 % (составы 2, 3), содержащего низковязкий комбинированный минерализатор с $\eta_{850-1050\text{°C}}=(4,60-1,84)$ Па·с, приводит к значительному повышению прочности образцов и снижению водопоглощения.

Так, при температуре 1050 °С добавка 6,3 % шлама увеличивает прочность образцов на основе садовой глины на 88 %, бадалыкской – на 55 %, анзебинской – на 115 %, при этом водопоглощение снижается на 1,5–3,5 %. Эффективность воздействия шлама на улучшение физико-механических показателей всех трех исследованных глин прослеживается уже с температуры 900 °С. Это связано с возникновением при 850 °С расплава комбинированного минерализатора с низкой динамической вязкостью ($\eta_{850\text{°C}}=4,60$ Па·с) и доказывает его эффективность в сравнении с действием отдельных его составляющих, имеющих температуру образования расплава несколько ниже температуры плавления комбинированного минерализатора (на 30–150 °С). При этом вязкость как отдельных минерализаторов, так и их комплекса находится в одних и тех же пределах (NaF - $\eta_{970\text{°C}}=1,90$ Па·с, Na_3AlF_6 - $\eta_{975\text{°C}}=2,8$ Па·с, Na_2CO_3 - $\eta_{853\text{°C}}=4,1$ Па·с, Na_2SO_4 - $\eta_{884\text{°C}}=4,25$ Па·с и т.д.). Особенно значительное воздействие оказывает добавка

Таблица 4. Составы масс с минерализующими добавками и физико-механические свойства обожженных образцов

Индекс масс	Количество и вид отходов, содержащих минерализующие компоненты, масс. %	Содержание минерализатора по катион – кислородному компоненту, масс %	Вязкость минерализатора в интервале спекания, Па·с при 850–1050 °С	Прочность при сжатии, МПа при соответствующих температурах обжига, °С			
				900	950	1000	1050
На основе садовой глины							
1	Без добавок	–	–	9,6	12,4	18,4	20,6
2	Шлам 6,3	1	4,6–1,84	15,8	18,4	28,9	38,9
3	Шлам 12,6	2	4,6–1,84	16,4	20,5	29,2	43,4
4	Раствор регенерации 1,5	1	4,5–1,75	16,8	23,2	30,0	49,2
5	Раствор регенерации 3,0	2	4,5–1,75	17,2	25,0	30,2	49,5
6	Футовка электролизеров 12	1	4,42–1,7	18,4	26,2	31,8	49,9
7	Футовка электролизеров 25	2	4,42–1,7	19,0	26,5	39,9	52,0
8	«Хвосты» флотации угольной пены 8,5	1	4,36–1,65	20,5	29,8	43,5	54,6
9	«Хвосты» флотации угольной пены 17	2	4,36–1,65	21,4	32,0	46,7	58,0
10	Пыль электрофильтров 6	1	4,25–1,5	29,3	39,2	53,0	72,4
11	Пыль электрофильтров 12	2	4,25–1,5	30,3	40,5	55,6	79,2

6,3–12,6 % шлама на прочность образцов анзобинской глины (Иркутская обл.), составляющую 35–38 МПа. Очевидно, это связано с наличием в анзобинской глине значительного количества примесных карбонатных минералов: доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ и кальцита $CaCO_3$ (25 %). При введении в массу шлама с низковязким минерализующим компонентом происходит его активное воздействие на ускорение реакций между карбонатом кальция и свободным оксидом кальция с продуктами распада глинистых минералов, а также на вовлечение CaO в эвтектические низковязкие расплавы. Значительное снижение содержания кварца указывает на его переход в расплав с вовлечением в него свободного оксида кальция, через который кристаллизуется дополнительное количество анортита. Кроме того, реакционный оксид магния в керамической массе со шламом полностью связывается в диопсид, о чем свидетельствует отсутствие рефлексов периклаза и возрастание рефлексов диопсида. Таким образом, кристаллизация дополнительного количества таких технологически полезных кристаллических фаз, как диопсид и анортит, определяет высокие физико-технические свойства изделий из анзобинской глины со шламами.

Эффект интенсификации спекания керамических масс с добавками шлама связан также с наличием в его составе графитизированного углерода (до 50 %), в связи с чем шлам является эффективной топливосодержащей добавкой (теплотворная способность $Q_{п}^p = 20237$ кДж/кг),

обеспечивающей равномерное распределение тепла по всему объему обжигаемого изделия. Исследования показали, что для низкосортного полиминерального глинистого сырья за счет введения 6–12 % шлама температура обжига керамической массы снижается на 100° без ухудшения физико-механических свойств материала.

Введение в керамические массы растворов регенерации вторичного криолита в количестве 1,5–3 % (составы 4,5), содержащих низковязкий комбинированный минерализатор с $\eta_{850-1050^\circ\text{C}} = (4,50-1,75)$ Па·с, приводит также к значительному улучшению физико-механических свойств материала. Эффективность воздействия растворов на спекание масс прослеживается с 900 °С, что так же, как и в шламах, связано с возникновением при 850 °С расплава комбинированного минерализатора с низкой динамической вязкостью ($\eta_{850^\circ\text{C}} = 4,50$ Па·с), а также плавлением солей Na_2CO_3 и Na_2SO_4 при температурах 850–890 °С с образованием расплавов с низкой вязкостью (Na_2CO_3 - $\eta_{850^\circ\text{C}} = 4,1$ Па·с, Na_2SO_4 - $\eta_{884^\circ\text{C}} = 4,25$ Па·с) и высокой удельной растекаемостью на керамической сырцовой подложке (Na_2CO_3 - $\rho_{\text{к.с. } 900^\circ\text{C}} = 1,8 \cdot 10^{-3}$ м²/г, Na_2SO_4 - $\rho_{\text{к.с. } 930^\circ\text{C}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ м²/г). Образование подвижного, высокорекреационного расплава при 850–900 °С обеспечивает в период начала интенсивного спекания охват большего количества продуктов дегиратации глины, кварца и других аксессуарных минералов. Следующее значительное возрастание прочности, начинающееся при 1000 °С, связано с интенсивным плавлением $\text{NaF}_{(998^\circ\text{C})}$ и $\text{Na}_3\text{AlF}_6_{(975^\circ\text{C})}$ и образованием расплавов с низкой динамической вязкостью и высокой удельной растекаемостью на керамической сырцовой подложке (NaF - $\eta_{998^\circ\text{C}} = 1,95$ Па·с, $\rho_{\text{к.с. } 1047^\circ\text{C}} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ м²/г, Na_3AlF_6 - $\rho_{975^\circ\text{C}} = 2,85$ Па·с, $\rho_{\text{к.с. } 1025^\circ\text{C}} = 2,8 \cdot 10^{-3}$ м²/г).

Добавка отработанной футеровки электролизеров в количестве 12–25 % (составы 6,7), содержащей низковязкий комбинированный минерализатор с $\rho_{850-1050^\circ\text{C}} = (4,42-1,70)$ Па·с, приводит к еще более значительному повышению прочности образцов в сравнении с действием ранее исследованных отходов, что, очевидно, связано с меньшей динамической вязкостью комбинированного минерализатора в футеровке электролизеров. При температуре 1050 °С добавка 25 % футеровки увеличивает прочность образцов на основе садовой глины на 152 %, бадалыкской – на 129 %, анзевинской – на 188 % при снижении водопоглощения на 3–3,5 %. Наибольшее возрастание прочности масс с футеровкой наблюдается в интервале температур 1000–1050 °С, что связано с плавлением в данном температурном интервале основных минерализующих составляющих футеровки- NaF и Na_3AlF_6 , обладающих низкой вязкостью и высокой удельной растекаемостью ($\eta = 1,95-2,85$ Па·с, $\rho_{\text{к.с.}} = 3,0 \cdot 10^{-3}-2,8 \cdot 10^{-3}$ м²/г). Образование при 850 °С расплава комбинированного минерализатора из минерализующих составляющих футеровки с $\eta = 4,42$ Па·с обеспечивает резкое возрастание прочности образцов при температуре обжига 900 °С (на основе садовой глины на 100 %, бадалыкской – на 300 %, анзевинской – на 240 %) и подтверждает преимущества комбинированных минерализаторов, обеспечивающих образование высокорекреационной жидкой фазы в период интенсивного спекания. Разработанный оптимальный состав шихты с 25 % отработанной футеровки электролизеров обеспечивает снижение температуры на 100–150°.

Также весьма эффективна добавка в керамические массы пыли электрофильтров в количестве 6–12 % (составы 9 и 10), содержащая комбинированный минерализатор с достаточно низкой динамической вязкостью $\eta_{850-1050^\circ\text{C}} = (4,25 - 1,50)$ Па·с. Добавка 12 % пыли электрофильтров повышает прочность образцов, обожженных при 1050 °С, на основе садовой глины на 279 %,

бадалыкской – на 271 %, анзебинской – на 244 %, при этом водопоглощение понижается на 5,5–6 %. Добавка пыли электрофильтров прослеживается уже с 900 °С, что, вероятно, связано с образованием при 850 °С расплава комбинированного минерализатора с низкой динамической вязкостью ($\eta = 4,25$ Па·с). Особенно значительно прочность возрастает с 1000 до 1050 °С, что обеспечивается интенсивным образованием расплавов NaF, Na_3AlF_6 , обладающих в данном температурном интервале низкой вязкостью и высокой удельной растекаемостью ($\eta_{1050-1000^\circ\text{C}} = 1,95 - 2,85$) Па·с, $\rho_{\text{к.с. } 1050-1000^\circ\text{C}} = 3 \cdot 10^{-3} - 2,8 \cdot 10^{-3}$ м²/г, $\rho_{\text{к. } 1050-1000^\circ\text{C}} = 1 \cdot 10^{-3} - 0,91 \cdot 10^{-3}$ м²/г).

«Хвосты» флотации угольной пены, также содержащие в своем составе Na_3AlF_6 , NaF, Na_2CO_3 и другие низковязкие минерализующие компоненты, значительно увеличивают прочность керамических материалов. Добавка «хвостов» флотации угольной пены в количестве 8,5–17 % (составы 7 и 8), содержащих низковязкий комбинированный минерализатор с $\eta_{850-1050^\circ\text{C}} = (4,36-1,65)$ Па·с, приводит к повышению прочности образцов, обожженных при 1050 °С, на основе садовой глины на 181 %, бадалыкской – на 182 %, анзебинской – на 214 %, при этом водопоглощение снижается на 4–5,8 %.

По активности своего воздействия на физико-механические свойства керамических материалов исследованные отходы могут быть расположены в следующий ряд (в скобках в числителе вязкость комбинированного минерализующего компонента отходов, Па·с, в знаменателе – прирост прочности образцов с отходами, введенными в количестве 2 % по катион-кислородному минерализующему компоненту в сравнении с чистой садовой глиной, %): при 1050 °С – пыль электрофильтров (1,50/279) > «хвосты» флюоритовых руд растворы регенерации (1,6/228) > «хвосты» флотации угольной пены (1,65/181) > «хвосты» шлам железных руд (1,69/159) > футеровка электролизеров (1,7/152) > раствор регенерации (1,75/145) > шламы (1,84/110) > «хвосты» флюоритовых руд (4,25/40).

Граничным параметром при выборе отходов и разработке составов масс на их основе является содержание минерализатора в керамической массе не менее 1 масс. % по катион-кислородному компоненту с динамической вязкостью в температурном интервале обжига керамических материалов не более 5 Па·с.

Оценка эффективности действия минерализаторов на процессы структурообразования керамических масс, их физико-технические свойства в зависимости от динамической вязкости минерализаторов нашли подтверждение при применении радиоспектроскопических методов исследований керамических дисперсных систем. Исследованы дисперсные структуры керамических масс с минерализаторами радиоспектроскопическими методами ядерного, магнитного и электронного парамагнитного резонансов. Исследованы необожженные и обожженные при 900 и 1300 °С керамической массы на основе садовой глины и каолина в чистом виде и с минерализующими добавками, различающимися динамической вязкостью в данном температурном интервале KCl, NaF, Na_3AlF_6 , шлам, стеклобой. Образцы из керамических масс изготавливали методом полусухого прессования с рабочей влажностью прессования $W=7-8$ % в виде цилиндров диаметром 6 мм и длиной около 15 мм. Исследование керамических масс с минерализаторами в виде 0,7–1,4 % NaF проводили методом ЯМР ядер фтора. Установлено, что при обжиге до 1300 °С минерализатор NaF не изменяет своей химической индивидуальности, очевидно, лишь участвуя в ряде промежуточных реакций, в частности, в растворении кремнезема и др. Нашло подтверждение определение Гинзбургом минерализатора как добавки, не входящей в

конечном счете в состав синтезируемого тела, а только своим присутствием способствующей протеканию физико-химического процесса. Из сравнений интенсивностей спектральных линий фтора установлен весьма существенный технологический факт отсутствия его летучести при обжиге всех исследованных типов глинистого сырья в интервале температур 900–300 °С. С точки зрения оценки эффективности действия минерализаторов на один из основных факторов эксплуатационной стойкости изделия – морозостойкость – представляло интерес изучение процессов, происходящих при замерзании воды, а именно ее молекулярной подвижности и температуры замерзания. Исследования молекулярной подвижности при охлаждении керамики до –100 °С показало, что процесс торможения молекул воды подобен процессам, имеющим место в широкополостных цеолитах (морденит, фожазит), и льдообразованию; при нагревании до комнатных температур процесс растормаживания молекул воды носит характер плавления льда. Необходимо заметить, что спектр жесткой «замороженной» воды существенно отличается от спектра льда, свидетельствуя о больших расстояниях между молекулами воды в керамике. Нашло экспериментальное подтверждение предположение, что морозостойкость керамических изделий в определенной мере зависит от изменений в степени подвижности молекул воды в заданном температурном интервале, а также от температур начала интенсивного торможения подвижности молекул воды и ее полного замерзания (табл. 5, рис. 1).

В этом случае добавка стеклобоя приводит к существенным изменениям характера движения молекул воды от подвижного состояния к жесткому при охлаждении керамических образцов в весьма коротком интервале температур. Уширение линии (рис. 1) свидетельствует о начале замерзания воды, приводящего в основном к растрескиванию или разрушению образцов, и происходит при той же температуре, что и у чистой глины (минус 4 °С). С понижением вязкости минерализаторов происходит сдвиг начала интенсивного замерзания свободной воды в область более низких температур на 5–10 °С, полного ее замерзания на 35–50 °С, а также путем сглаживания процесса торможения (резкого перехода в изменении характера движения) молекулы воды, что, очевидно, снижает напряжение в замораживаемом изделии. Повышение морозостойкости керамических материалов с низковязкими минерализующими добавками в виде KCl, NaF, Na₂CO₃ и шлама также определяется созданием однородных структур с тонкими порами и капиллярами, не приводящих к миграции воды, пластическому перемещению льда и, как следствие, к внутреннему давлению в керамических изделиях. При этом эффективность действия минерализаторов на вышеуказанные

Таблица 5. Морозостойкость керамических материалов на основе садовой глины с минерализаторами

Наименование показателей	Вид и вязкость минерализатора, Па·с					
	Без минерализатора	Стеклобой, 10 ⁶	Na ₂ CO ₃ , 3,25	NaF, 1,90	Шлам, 1,90	KCl, 0,70
Температура начала замерзания свободной воды, °С	-4	-4	-8	-10	-12	-14
Температура полного замерзания свободной воды, °С	-15	-25	-50	-65	-65	-70
Морозостойкость, цикл	35	35	125	180	180	180

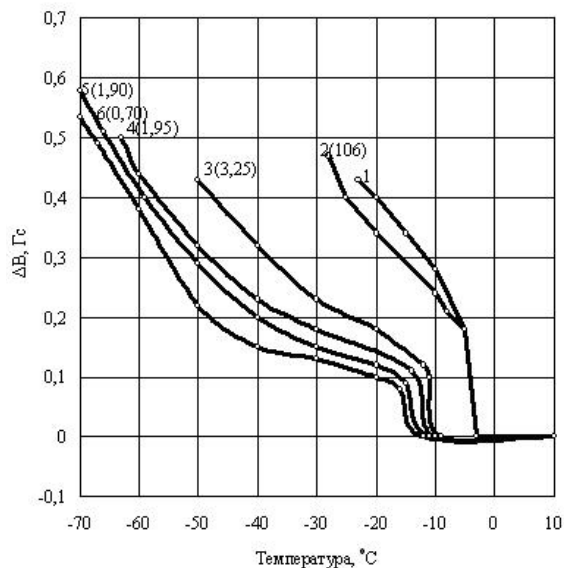


Рис. 1. Зависимость ширины узкой компоненты спектров ПМР масс из садовой глины ($t_{\text{обж.}}=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) от температуры охлаждения и типа минерализующей добавки (1 – чистая глина, 2 – с добавкой стеклобоя, 3 – с Na_2CO_3 ; 4 – с NaF , 5 – со шламом, 6 – с KCl)

процессы уменьшается с ростом их вязкости в следующей последовательности (в скобках – динамическая вязкость минерализатора в Па·с: KCl (0,7) > шлам (1,9) > NaF (1,9) > Na_2CO_3 (3,25) > стеклобой (10⁶).

Сформулированные принципы оценки минерализаторов по их термореологическим свойствам позволили выбрать, проверить и рекомендовать ряд перспективных отходов промышленности алюминиевой подотрасли, содержащих комплекс низковязких $\eta=(1,5-4,90)$ Па·с минерализаторов: растворы регенерации вторичного криолита, шламы, «хвосты» флотации флюоритовых руд, пыль электрофильтров, отработанную футеровку электролизеров, «хвосты» флотации угольной пены. Данные отходы повышают прочность керамических материалов в соответствии с термореологическими свойствами минерализующего компонента на 40–250 % и морозостойкость на 50–150 циклов.

Выполненные ранее исследования выявили и экспериментально доказали свойство низковязких минерализаторов с $\eta=(0,6-3)$ Па·с растворять значительные количества кремнезема в глинистых системах, препятствуя процессу кристобалитизации с одновременным увеличением объема жидкой фазы [1]. Установлено повышение растворимости кремнезема с понижением динамической вязкости минерализаторов. Анализ дифрактограмм масс на основе каолина с примесями SiO_2 свидетельствует, что в обожженной керамической массе каолина с SiO_2 при $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ кроме незначительного количества стеклофазы обнаруживаются значительные количества кварца, кристобалита и муллита [1]. Введенный в состав масс в виде примеси кварц в количестве 10 % практически остается без изменений или частично превращается в кристобалит, в связи с тем что небольшое количество стеклофазы не способно растворять в себе повышенное количество кварца. По этой же причине не может растворяться в расплаве

избыточный кремнезем, образовавшийся после муллитизации каолина, и превращается в кристобалит.

С введением минерализующих добавок полиморфные превращения кварца претерпевают существенные изменения, связанные с образованием в данной системе жидкой фазы. Введение 6,3 % шлама в каолиновую массу с 10 % SiO_2 переводят значительное количество кварца в расплав, о чем свидетельствует резкое снижение рефлексов кварца с $d/n = 0,426; 0,334$ нм. Это, в свою очередь, приводит к возможности растворения в расплаве избыточного аморфного кремнезема и тем самым препятствует образованию кристобалита, о чем свидетельствуют его слабые рефлексы в массе с 6,3 % шлама. Образующие минерализаторами расплавы обладают низкой динамической вязкостью при обжиге керамических масс, характеризующихся способностью проникать и обволакивать расплавом значительное количество компонентов шихты, в том числе и зерен кварца, ускоряя процесс его превращения.

Указанное свойство использовано при получении облицовочных керамических материалов из кремнеземистых техногенных продуктов путем создания каркасно-армированной и менее склонной к усадке и деформации структуры материала [3–7]. При проектировании составов кварцевых масс наибольшее значение имеют модификационные превращения β -кварца в α -кварц, α -кварца в β -кристобалит (и обратно), как наиболее встречающиеся и имеющие наибольшие объемные эффекты превращения. Для предотвращения растрескивания или разрушения изделий из-за объемных изменений при модификационных превращениях кремнезема целесообразно вводить в состав масс щелочесодержащие или комплексные добавки (R_2O и $\text{R}_2\text{O}+\text{RO}$), обеспечивающие образование жидкой фазы не менее 35 %. Вводимые плавни способствуют активному растворению кремнезема в образующейся жидкой фазе и часто полностью устраняют превращения кремнезема в кристобалит. В качестве кварцсодержащего компонента в облицовочных керамических массах перспективными представляются хвосты флотации молибденовых руд Сорского комбината, а также горелые формовочные земли машиностроительных производств.

С введением минерализаторов в высококремнеземистые массы в виде смешанных отходов шламового поля фазовый состав обожженных образцов изменяется в основном за счет превращений в системе кремнезема. Механизм кварцевых превращений в гидрослюдисто-каолининовых глинах выглядит следующим образом: в процессе нагревания сырьевой смеси на основе кварцсодержащего сырья, глинистого компонента, стеклобоя и низковязкого минерализующего компонента при относительно низких температурах возможно образование жидкой фазы за счет минерализатора и наиболее легкоплавких эвтектических смесей. Продукты распада глинистых минералов и стеклобой, находящиеся в тонкодисперсном состоянии, обладают значительной удельной поверхностью соприкосновения с расплавом. При этом расплавы минерализаторов обладают низкой вязкостью (0,60–3) Па·с, хорошей смачиваемостью относительно кремнезема. Все это обуславливает интенсивное растворение свободного кремнезема в расплаве минерализатора, о чем свидетельствует существенное снижение рефлексов кварца ($d/n = 0,334$ нм). Избыточный аморфный кремнезем как продукт муллитизации в процессе обжига, образующий в результате кристаллизации (основное количество кристобалита), также растворяется в расплаве, о чем свидетельствует отсутствие или значительное снижение рефлексов кристобалита, фиксирующихся пиком $d/n=0,407$ нм.

Эффективное воздействие отходов алюминиевого производства на кварцевые превращения в облицовочных керамических массах, очевидно, связано с образованием из комбинированных минерализаторов, содержащихся в отходах, жидкой фазы с низкой динамической вязкостью ($\eta=4,90-1,07$ Па·с) при температурах ниже температур плавления отдельных минерализаторов.

Установленный ранее М.М. Сычевым [2] ряд растворимости кварца в расплавах минерализаторов $KF > NaF > LiF$, связываемый автором с уменьшением радиуса катионов от К к Li, нашел экспериментальное подтверждение, исходя из оценки активности минерализаторов в отношении растворимости SiO_2 по их динамической вязкости.

Заключение

Большим резервом минерализаторов являются неиспользуемые отходы алюминиевого производства, содержащие комплекс низковязких компонентов с высокой реакционной способностью. Данные отходы повышают прочность керамических материалов в соответствии с терморологическими свойствами минерализующего компонента на 40–250 % и морозостойкость на 50–150 циклов.

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.

Список литературы

- [1] *Никифорова Э.М.* Минерализаторы в керамической промышленности. Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004. 108 с.
- [2] *Волконский Б.В., Коновалов Н.Ф., Макашов С.Д.* Минерализаторы в цементной промышленности. М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1964. 199 с.
- [3] *Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Никифоров А.И.* Пат. РФ 2405756. (2009) // Б.И. 2010. № 34.
- [4] *Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Никифоров А.И.* Пат. 2412129. (2009) // Б.И. 2011. № 5.
- [5] *Никифорова Э. М., Еромасов Р. Г.* Пат. РФ 2420484. (2010) // Б.И. 2011. № 16.
- [6] *Kim H. G., Lee H. M., Kim K. T.* // Journal of Engineering Materials and Technology. 2001. V. 123. P. 221–228.
- [7] *Karel M., Sarka S.* // J. Mater. Sci. 2005. T. 40. № 21. P. 5581–5589.

Recycling of Waste Aluminum Production in the Ceramic Industry

**Roman G. Eromasov,
Eleonora M. Nikiforova, Yuriy E. Spektor**
*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Formulated principles for evaluation mineralizers of their thermorheological properties it possible to select, test and recommend a number of promising aluminum industry waste containing low-viscosity complex mineralizers. These wastes increase the performance of ceramic materials in the viscosity of the mineralizers component $\eta = (0,6-5) \text{ Pa} \cdot \text{s}$. The installed capacity of mineralizing components accelerate the processes of polymorphic transformations of quartz used in obtaining materials from ceramic tiles siliceous man-made products through the establishment of reinforced frame structure of the material.

Keywords: waste of aluminum production, sintering, viscosity, mineralizers, water absorption, durability, cold resistance.
