

## ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ГАЗООЧИСТКИ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

Еромасов Р.Г.<sup>1</sup>, Никифорова Э.М.<sup>1</sup>, Ступко Т.В.<sup>2</sup>, Васильева М.Н.<sup>1</sup>, Симонова Н.С.<sup>1</sup>, Куликов С.А.<sup>1</sup>, Аполлонов Б.О.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет», Красноярск, Россия (660049, г. Красноярск, пр. Мира, 90), e-mail: info@kgau.ru

Объектами исследований для использования в качестве корректирующей добавки керамических масс выбраны смешанные отходы шламового поля, образующиеся из таких побочных отходов при производстве алюминия, как шламы газоочистки, пыль электрофильтров, хвосты флотации угольной пены, сбрасываемые растворы регенерации вторичного криолита, смывные воды зумпфов. Смешанные отходы шламового поля содержат ценные фтористые минерализующие компоненты, являющиеся большим резервом минерализаторов при производстве широкого спектра керамических материалов. Установлено существенное улучшение эксплуатационных характеристик керамических материалов, связанное с непосредственным взаимодействием 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 путем разрушения его кристаллической решетки, а также образования эвтектик между кремнеземом и минерализатором и соответствующих расплавов пониженной вязкости и повышенной кристаллизационной способности.

Ключевые слова: отходы алюминиевого производства, спекание, вязкость, минерализаторы, водопоглощение

## WAYS TO WASTE GAS CLEANING ALUMINUM PRODUCTION TECHNOLOGY OF CERAMIC BRICKS

Eromasov R.G.<sup>1</sup>, Nikiforova E.M.<sup>1</sup>, Stupko T.V.<sup>2</sup>, Vasileva M.N.<sup>1</sup>, Simonova N.S.<sup>1</sup>, Kulikov S.A.<sup>1</sup>, Apollonov B.O.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia (660041, Krasnoyarsk, Svobodny Prospect, 79), e-mail: kmp198@inbox.ru

<sup>2</sup>Krasnoyarsk State Agricultural University, Krasnoyarsk, Russia (660049, Krasnoyarsk, Mira Prospect, 90), e-mail: info@kgau.ru

Research objects for use as a corrective additive ceramic materials selected mixed waste sludge fields generated by such waste from the aluminum industry as a sludge gas cleaning, electrostatic dust, coal froth flotation tailings discharged solutions regeneration secondary cryolite, flush water sumps. Mixed waste sludge waste contains valuable field fluoride mineralizing components that are large reserve mineralizing the production of a wide range of ceramic materials. A substantial improvement in the performance of ceramic materials related to the direct interaction of mineralizing with clay minerals, and activating effect mineralizing processes observed in the dehydration of clay minerals, and then, in the process destroying the crystal lattice of minerals and the formation of new crystalline phases and eutectic melts. Under the influence of mineralizing is an increase in the reactivity of the silica through the destruction of its crystal lattice, as well as the formation of eutectics between silica and mineralizer and the corresponding melts reduced viscosity and increased the crystallization ability.

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

Размещение хранилищ многотоннажных отходов, образующихся при производстве алюминия в черте крупных городов Сибирского региона (Красноярска, Братска, Иркутска и др.), создает серьезную угрозу населению и природным ресурсам при отсутствии эффективных способов их утилизации [7]. Для технологии самообжигающихся анодов характерно образование смешанных отходов шламового поля, образующихся из таких

побочных отходов при производстве алюминия, как шламы газоочистки, пыль электрофильтров, хвосты флотации угольной пены, сбрасываемые растворы регенерации вторичного криолита, смывные воды зумпфов [2, 4, 6, 8]. В то же время отходы промышленности, содержащие ценные фтористые минерализующие компоненты, являются большим резервом минерализаторов при производстве широкого спектра керамических материалов, а также цемента [1, 2, 5, 9, 10]. Минерализующее действие фторсодержащих минералов при производстве цемента определяется снижением температуры появления первичной жидкой фазы и образованием некоторого количества CaO и SiO<sub>2</sub> в активной форме за счет побочных реакций гидролиза, например CaF<sub>2</sub> и SiF<sub>4</sub> [8].

### Методика исследований

Минералогический состав сырьевых материалов и спеченных масс определен на основе данных рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Термографический анализ выполнен на дериватографе фирмы «Netzch». Микроструктура отходов и спеченных керамических масс исследована на микроскопах МБС и Axio observer. A1m.

### Обсуждение результатов

Химический и минералогический состав смешанных отходов шламового поля представлен в таблице 1–2.

**Таблица 1**

Химический состав смешанных отходов алюминиевого производства

Наименование отходов	Содержание компонентов, масс. %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	п.п.п.
Смешанные отходы шламового поля	0,68	12,53	1,13	0,73	0,6	15,89	0,64	16,38	51,42

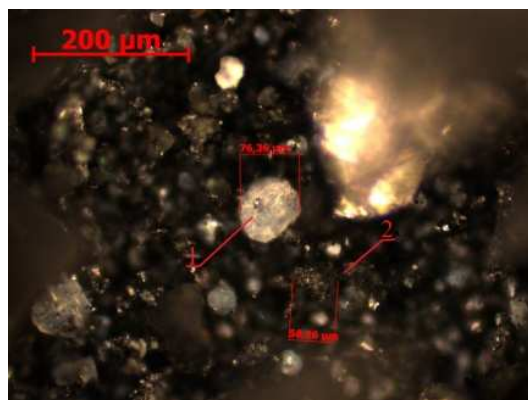
**Таблица 2**

Минералого-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 ( $N_o=1,532-1,547$ ; $N_p=1,529-1,542$ )
Диаспор	2	Тонкопластинчатые кристаллы
Топаз	3	Кристаллы призматической формы желтоватого цвета

Смешанные отходы шламового поля представлены тонкодисперсным материалом черного цвета с размером частиц от 0,071 до 1,0 мм (рис. 1) [2].



*1 – криолит; 2 – графит*

*Рис. 1. Микрофотография смешанных отходов шламового поля*

Микроскопическое исследование шлама (рис. 1) показало, что материал состоит из метаморфизованных угольных частиц графита ( $d/n=0,338;0,202;0,169$  нм), криолита ( $d/n=0,193;0,275;0,233$  нм), корунда ( $d/n= 0,208;0,255;0,160$  нм), флюорита, нефелина, диаспора и др. В исследуемых отходах найдены также небольшие количества фторидов натрия, магния, алюминия, эльпазолита и других соединений. Оксид алюминия в основной своей массе присутствует в аморфном состоянии и в виде корунда. Потери при прокаливании, достигающие в шламе 50–60 %, полностью относятся к содержанию в массе графита и углеродистой сажи. Результаты минералого-петрографических исследований шлама (табл. 2) хорошо согласуются с данными его химического состава и подтверждаются рентгеноструктурными и термическими исследованиями. На дифрактограмме графит фиксируется с величиной  $d/n= 0,338;0,202;0,169$  нм, корунд – с  $d/n= 0,208;0,255;0,160$  нм, криолит- с  $d/n= 0,193;0,275;0,233$  нм. 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 в зависимости от температуры обжига (время выдержки 2 ч) фиксировали по дифрактограммам, полученным в интервале температур 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 связи с этим 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 [7].

Анализ химического состава отходов свидетельствует о перспективности утилизации смешанных отходов шламового поля в качестве топливной и минерализующей добавки в технологии керамического кирпича. Исследования проведены по отношению к керамической массе, используемой для производства керамического облицовочного кирпича на ООО «Сибирский элемент» (г. Красноярск). Состав керамической массы: легкоплавкий гидрослюдисто-монтморрилонитовый суглинок – 85 масс. %; глина тугоплавкая – 15 масс. %. Изучение процесса спекания керамических масс с минерализующими добавками проводили в температурном интервале 900–1000 °С.

Оптимизацию технологических параметров получения керамического кирпича с использованием в качестве топливно-минерализующей добавки смешанных отходов шламового поля проводили с использованием математического планирования путем реализации полного факторного эксперимента 2<sup>3</sup>. Факторы воздействия, интервалы их варьирования и матрица планирования эксперимента с полученными значениями откликов представлены в таблицах 3 и 4.

В качестве параметров оптимизации (откликов) выбраны  $Y_1$  – кажущаяся плотность  $\rho_{\text{каж}}$ , г/см<sup>3</sup>; % и  $Y_2$  – водопоглощение  $W$ , %.

Таблица 3

## Уровни и интервалы варьирования факторов

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьирования
	-1	0	+1	
X <sub>1</sub> – содержание отхода, % по массе	5	10	15	5
X <sub>2</sub> – продолжительность обжига τ, ч	2	3	4	1
X <sub>3</sub> – температура обжига T, °C	900	950	1000	50

Таблица 4

## План и результаты оптимизации

Опыт	В безразмерном масштабе			В натуральном масштабе			Отклики	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	отход, %	τ, ч	T, °C	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
1	-	-	+	5	2	1000	1,72	12,16
2	+	-	+	15	2	1000	1,69	11,87
3	-	+	+	5	6	1000	1,72	11,87
4	+	+	+	15	6	1000	1,68	11,32
5	-	-	-	5	2	900	1,72	14,97
6	+	-	-	15	2	900	1,64	14,58
7	-	+	-	5	6	900	1,70	14,48
8	+	+	-	15	6	900	1,60	13,49

Расчетные уравнения регрессии для параметров оптимизации (Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>) имеют вид:

$$Y_1 = 1,68 - 0,031 \cdot X_1 - 0,008 \cdot X_2 + 0,018 \cdot X_3 + 0,013 \cdot X_1 \cdot X_3 \quad (1)$$

$$Y_2 = 13,09 - 1,29 \cdot X_3 \quad (2)$$

По экспериментальным данным для удобства восприятия установленных закономерностей в программе «Статистика» построены графики зависимости основных факторов воздействия и параметров оптимизации, представленные на рисунках 2–3.

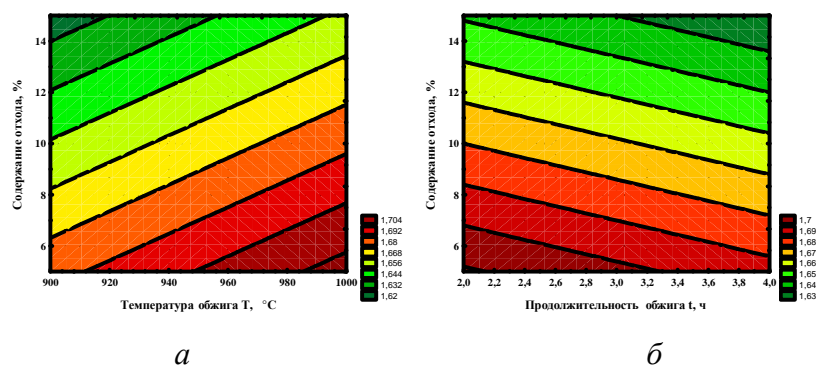


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности от содержания отхода и от температуры обжига (а), от продолжительности обжига (б)

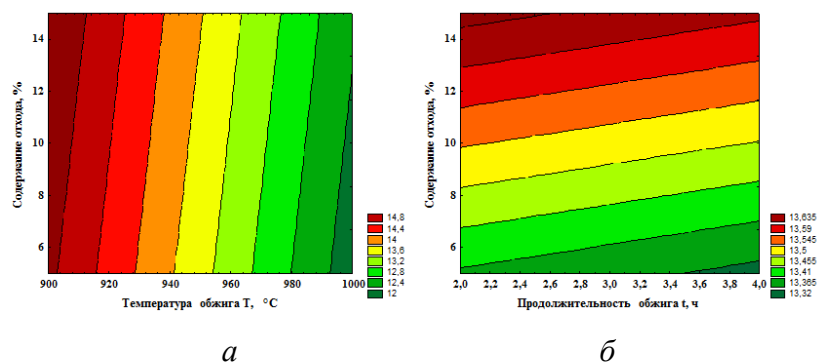


Рис. 3. Зависимость водопоглощения от содержания отхода и от температуры обжига (а), от продолжительности обжига (б)

Добавка шлама алюминиевого производства в количестве 5–15 %, содержащего низковязкий комбинированный минерализатор, приводит к значительному повышению прочности образцов и снижению водопоглощения. Эффективность воздействия шлама на улучшение физико-механических показателей прослеживается уже с температуры 900 °С. Это связано с возникновением при 850 °С расплава комбинированного минерализатора с низкой динамической вязкостью 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). Положительное воздействие смешанных отходов связано с воздействием минерализующих компонентов на примесные карбонатные минералы в виде доломита  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$  и кальцита  $CaCO_3$  (25 %). При введении в массу шлама с низковязким минерализующим компонентом происходит активное его 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.

### Заключение

Таким образом, кристаллизация дополнительного количества таких технологически полезных кристаллических фаз, как диопсид и анортит, определяет высокие физико-технические свойства изделий 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 шламы являются эффективной топливосодержащей добавкой (теплотворная способность  $Q^P_n=20237$

кДж/кг), обеспечивающей равномерное распределение тепла по всему объему обжигаемого изделия. Исследования показали, что для низкосортного полиминерального глинистого сырья за счет введения 5–15 % шлама температура обжига керамической массы снижается на 100 °С без ухудшения физико-механических свойств материала.

### Список литературы

1. Волконский Б.В. Минерализаторы в цементной промышленности. М.: Изд. литературы по строительству, – 1964. – 199 с.
2. Голдин Б.А., Кузнецов И.Г., Кузнецова Л.А., Рябков Ю.И. Способ получения корундовой керамики// Патент России № 2119901. 1998. Бюл. № 2.
3. Головных Н. В., Мартынихин В. В., Полонский С. Б. Новые методы в технологии переработки и утилизации фторсодержащих отходов алюминиевого производства // Экология промышленного производства. 2007. № 3. С. 18–23.
4. Истомин С.П., Куликов Б.П., Мясникова С.Г. Новые направления в технологии переработки высокодисперсных фторсодержащих отходов производства алюминия // Цветные металлы. 1999. № 3. С. 45–47.
5. Куликов Б. П., Николаев М. Д., Кузнецов А. А., Пигарев М. Н. Способ получения портландцемента (варианты) Патент России № 2383506. 2008. Бюл. № 16.
6. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. Изд. МАНЭБ. С. Петербург, 2004. 478 с.
7. Лохова Н.А., Макарова И.А., Патраманская С.В. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема. Братск: БрГТУ, – 2002. – 163 с.
8. Никифорова Э.М. Минерализаторы в керамической промышленности. Красноярск: ГУЦМиЗ, – 2004. – 108 с.
9. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Способ получения корундовой керамики // Патент России № 2405756. 2010. Бюл. № 34.
10. Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г. Керамическая масса // Патент России № 2420484. 2010. Бюл. № 16.

### Рецензенты:

Фабинский П.В., д.х.н., доцент, и.о. заведующего кафедрой неорганической химии ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет», г. Красноярск;

Кузнецов П.Н., д.х.м., профессор, ведущий сотрудник, Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск.