

<https://doi.org/10.15407/plit2021.03.003>

УДК 669.714.82

А. М. Верховлюк, д-р техн. наук, проф, зав. відділу;
e-mail: anatoliiverkhovliuk@gmail.com

О. А. Щерецький, д-р техн. наук, старш. наук. співроб.;
e-mail: 07shch@ukr.net

В. В. Довбенко*, асп., ген. директор; e-mail: dovbenko@ukr.net

І. Ф. Червоний**, д-р техн. наук, проф.; e-mail: ivanchervony44@gmail.com

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

*ТОВ «ВП «Укркабель» (Коцюбинське, Україна)

** Інженерна академія України (Харків, Україна)

НАУКОВО-МЕТОДИЧНИЙ АНАЛІЗ ПЕРЕРОБКИ АЛЮМІНІЄВИХ ШЛАКІВ

Наведено результати дослідження переробки алюмінієвих шлаків металургійних процесів, які мають різний хімічний склад. При створенні нових металевих матеріалів і технологій їх виробництва важливо знати і контролювати всі структурні і фазові перетворення, які можуть відбуватися з матеріалом за тих чи інших умов. На сьогодні немає єдиного універсального методу, який давав би таку можливість. Тому найчастіше для дослідження структурних і фазових перетворень при нагріванні та охолодженні використовують диференціально-термічний аналіз (ДТА), диференціальну скануючу калориметрію (ДСК), та більш універсальний метод – синхронний термічний аналіз (СТА), який додатково включає ще і термогравіметрію (ТГ). В зв'язку з цим у роботі для проведення досліджень вибрано метод синхронного термічного аналізу. Він дає можливість поєднати два методи – термогравіметрію та диференціальну скануючу калориметрію. В роботі використано синхронний термічний аналізатор STA 449F1 Jupiter фірми NETZSCH (Німеччина). Термоаналізатор дозволяє проводити дослідження в двох режимах: «зразок» (без урахування теплофізичних характеристик тигельної системи) та «зразок з корекцією» (з урахуванням теплофізичних характеристик тигля). В режимі «зразок» дослідження проводяться в порівнянні з інертним еталоном, близьким за теплофізичними характеристиками до зразка, що досліджується. Наведено також, що на диференційних кривих плавлення й кристалізації деяких зразків шлаку спостерігаються декілька піків, які пов'язані з утворенням евтектики Al–Si і свідчать про наявність в системі крім алюмінію інших хімічних елементів. Вихідною сировиною для одержання алюмінію металургійним способом слугував ливарний алюмінієвий шлак. Дослідження фазових переходів одержаних зразків проводили методом диференційно скануючої калориметрії. Зазначено, що температури та ентальпії фазових переходів не дуже суттєво відрізняються від характеристик стандартного алюмінію (А85). Вони свідчать про те, що переробка алюмінієвого ливарного шлаку за допомогою плавки відходів алюмінієвого виробництва спільно з каустичною содою приводить до одержання алюмінію порівняно високої чистоти.

Ключові слова: скануюча калориметрія, алюміній, алюмінієві відходи, ливарний алюмінієвий шлак, плавка.

Взаємодія фаз

Поява великої кількості вторинних глиноземвміщуючих відходів (ливарні шлаки, шлаки, відпрацьовані каталізатори, мінеральні частки нафтової промисловості та ін.), які утворюються на промислових підприємствах, потребують їх класифікації та розробки наукових та теоретичних основ переробки. Аналіз відходів, що містять алюміній показав що, залежно від процесу їх утворення, мають різний хімічний склад [1, 2]. В табл. 1 наведено склад деяких відходів, в яких присутні алюміній та його сполуки.

Таблиця 1

Хімічний склад відходів, що містять алюміній

Відходи виробництв	Вміст, %мас.								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	R ₂ O	Д*+Al
Шлаки від виробництва металічного хрому	4,0-5,0	70,0-75,0	–	1,0	5,0-7,0	–	5,0-7,0	2,0-4,0	–
Шлаки від виробництва безвуглецевого ферохрому	5,60	54,80	–	1,85	13,80	14,70	5,30	2,30	–
Шлаки від виробництва феротитану	2,40	72,06	10,3	0,34	11,40	3,50	–	–	–
Шлам травлення алюмінію	4,40	59,0-80,0	–	2,80	2,0-5,0	1,0-2,0	–	0,5-5,0	8,0-15,0
Шлами нікель-склетного каталізатора (нікель Ренея)	5,20	26,70	–	0,80	2,90	1,30	–	24,70	37,10
Відпрацьований каталізатор ІМ-2201	8,40	74,50	–	0,75	–	0,50	14,50	0,47	–
Алюмохромисті відходи травлення алюмінієвих сплавів	7,30	68,40	–	1,50	–	0,70	10,20	11,80	–
Відпалені солеві алмінієві шлаки	4,55	75,10	–	1,60	2,56	7,61	–	5,13	3,45
Каолінова глина	69,8	16,38	–	3,10	3,02	–	–	0,20	5,08

Примітка: Д* – домішки.

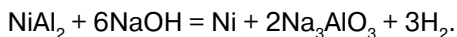
Шлаки від виробництва металічного хрому мають щільну структуру, яка складається з пластинчастих кристалів. Вони мають темно-сірий колір з зеленуватим або фіалковим відтінком.

Шлаки від виробництва безвуглецевого ферохрому представляють собою матеріал зі щільною порфіроподібною структурою червоно-бурого кольору з вкрапленнями шпінелі [3]. Порфіроподібна структура є різновидністю зернисто-кристалічної. Фазовий склад такого шлаку наступний: CaO-Al₂O₃ та алюмомагнезійна хромовмісна шпінель.

Шлаки виробництва феротитану також мають щільну структуру, їх границя щільності в процесі зжимання складає 100 МПа.

Шлами травлення алюмінію та його сплавів утворюються в результаті травлення концентрованими розчинами, які складаються з гідроксиду натрію з невеликою кількістю спеціальних речовин [4–6].

Шлами нікель-скелетного каталізатора утворюються в процесі обробки алюмінієвих сплавів на металообробувальних та металургійних заводах за реакцією:



Нікель Ренея або «скелетний нікель» – твердий мікрокристалічний пористий нікелевий каталізатор, який використовується у багатьох хіміко-технологічних процесах. Він представляє собою високодисперсний порошок блідо-зеленого кольору, розмірністю від 400 нм до 800 нм і який містить, крім нікелю, до 15 %мас. алюмінію.

Високоглиноземисті відходи нафтохімії – відпрацьований каталізатор ІМ-2201. Це шламові алюмохромисті відходи, а саме тонкодисперсний порошок блідо-зеленого кольору, розміром частинок від 100 нм до 200 нм.

Алюмохромисті відходи травлення алюмінієвих сплавів утворюються в процесі обробки алюмінієвих сплавів на металургійних заводах. З відпрацьованих травильних розчинів висаджують осад. Шлам цієї групи має високий вміст алюмінію та Al_2O_3 .

Солеві алюмінієві шлаки алюмінієвого виробництва за всіма показниками дуже токсичні. Вони бувають наступного хімічного складу, (%мас.): NaCl (10,25), $\text{CaO}+\text{CaCO}_3$ (14,25), $\text{MgO}+\text{MgCO}_3$ (15,30), FeCl_3 (0,001), SiO_2 (3,10), Al_2O_3 (41,28), KCl (5,35), CuCl_2 (0,011), алкілмеркаптитами алюмінію (0,545), алюміній-металічний (9,89).

При створенні нових металевих матеріалів і технологій їх виробництва важливо знати і контролювати всі структурні і фазові перетворення, які можуть відбуватися з матеріалом за тих чи інших умов. На сьогодні немає єдиного універсального методу, який давав би таку можливість. Тому найчастіше для дослідження структурних і фазових перетворень при нагріванні та охолодженні використовують диференціально-термічний аналіз (ДТА), диференціальну скануючу калориметрію (ДСК), та більш універсальний метод – синхронний термічний аналіз (СТА), який додатково включає ще і термогравіметрію (ТГ). В зв'язку з цим для проведення досліджень вибрано метод синхронного термічного аналізу. Він дає можливість поєднати два методи – термогравіметрію та диференціальну скануючу калориметрію. Перевага СТА полягає в тому, що зміну маси і теплові ефекти вимірюють на одному зразку одночасно. Це забезпечує можливість порівнювати отримані результати завдяки усуненню впливу неоднорідності матеріалу, умов проведення експерименту, підготовки зразків та інших факторів. Крім того, забезпечується більш точне визначення величин теплоємності та ентальпії, оскільки у будь-який момент експерименту відома фактична маса зразку. Цей метод дозволяє не лише кількісно визначати теплові ефекти та відповідні їм температурні показники, але і порівнювати результати термічного аналізу зі зміною маси зразку, що дозволяє контролювати процеси сушки, окислення, розкладання і випаровування зразків в процесі експерименту та враховувати їх вплив на теплові ефекти.

На жаль, класичний метод СТА має також ряд обмежень, і не всі структурні та фазові перетворення в металах і сплавах можливо досліджувати за його допомогою. Класичний метод СТА погано або взагалі не фіксує процеси тривалі у часі, або такі, що супроводжуються різкою зміною теплофізичних характеристик, наприклад, гомогенізації, рекристалізації, структурної релаксації, розпад твердих розчинів, перехід метастабільних фаз в стабільні.

В роботі використано синхронний термічний аналізатор STA 449F1 Jupiter фірми NETZSCH (Німеччина) [7]. Термоаналізатор дозволяє проводити дослідження в двох режимах: «зразок» (без урахування теплофізичних характеристик тигельної системи) та «зразок з корекцією» (з урахуванням теплофізичних характеристик тигля). В режимі «зразок» дослідження проводяться в порівнянні з інертним еталоном, близьким за теплофізичними характеристиками до зразка, що досліджується.

Взаємодія фаз

Для проведення досліджень в режимі «зразок з корекцією» попередньо необхідно дослідити зміну теплоємності тигельної системи та еталону в тих же умовах (атмосфера, швидкість нагрівання, температурний інтервал), в яких планується досліджувати зразок, а потім прилад автоматично враховує ці показники під час вимірів. Таким чином вдається усунути вплив тигля та частково еталону на результати досліджень. Підібрати ідеальний еталон практично неможливо, навіть якщо в якості еталону використовувати термооброблений зразок (структурні зміни в якому уже не відбуваються) з того самого матеріалу, як і зразок, що досліджується. За рахунок різної ваги, форми, розташування в тиглі вплив еталону буде відчутним, що призводить до нахилу базової лінії та деякому спотворенню кривих ДСК.

СТА-дослідження проводили в тиглях з чистого алюмінію в постійному потоці аргону, швидкість якого становила 40 мл/хв. Для вимірювань використовували три-мач зразку, оснащений термпарою ХА, точність вимірювання температур складала $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Швидкість нагрівання та охолодження становила $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. Перед проведенням досліджень прилад калібрували за еталонними речовинами згідно інструкції до приладу.

Для дослідження вказаних структурних перетворень та досягнення максимальної чутливості вимірювань і забезпечення повторюваності результатів проведено два цикли нагрівання і охолодження зразків зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$, не виймаючи його із приладу.

Вихідною сировиною для одержання алюмінію металургійним способом слугував ливарний алюмінієвий шлак. Кількісний аналіз сировини представлено в табл. 2.

Таблиця 2

Кількісний аналіз вихідної сировини

Al, %, мас. част.	Al ₂ O ₃ , %, мас. част.	SiO ₂ , %, мас. част.	Fe ₂ O ₃ , %, мас. част.	CuO, %, мас. част.	MgO, %, мас. част.	MnO, %, мас. част.	Σдом., %, мас. част.
36,68	57,34	1,81	2,47	0,23	0,07	0,08	1,32
32,48	58,12	5,71	1,82	0,27	0,07	0,09	1,44
36,86	57,57	1,82	1,80	0,26	0,05	0,07	1,57
35,20	59,11	1,56	2,45	0,11	0,05	0,08	1,43
36,58	58,14	1,63	1,81	0,25	0,04	0,05	1,50
34,25	59,01	1,79	2,51	0,86	0,04	0,07	1,47
33,98	57,18	2,44	4,74	0,30	0,07	0,06	1,23

Дослідження фазових переходів одержаних зразків проводили методом диференційно скануючої калориметрії. Одержані результати представлено на найбільш характерних зразках, на рис. 1–8 та в табл. 3. Видно, що температури

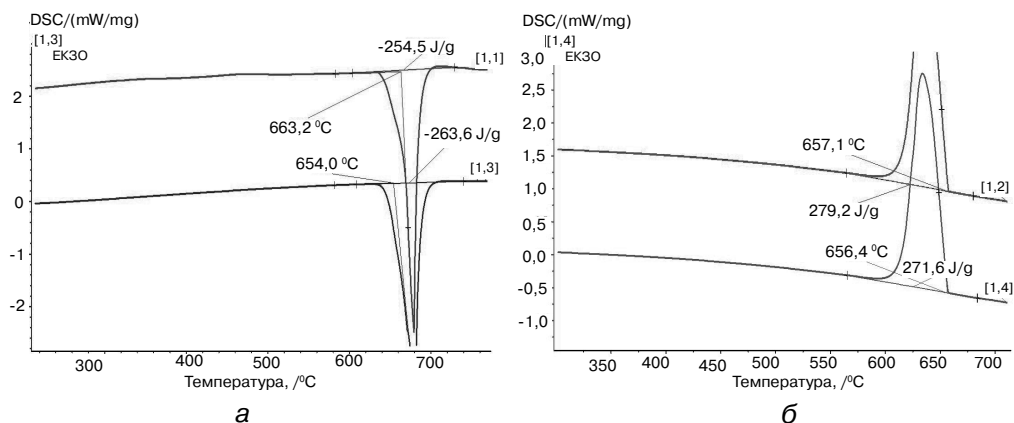


Рис. 1. ДСК-криві алюмінієвого зразка № 1 при нагріванні (а) та охолодженні (б)

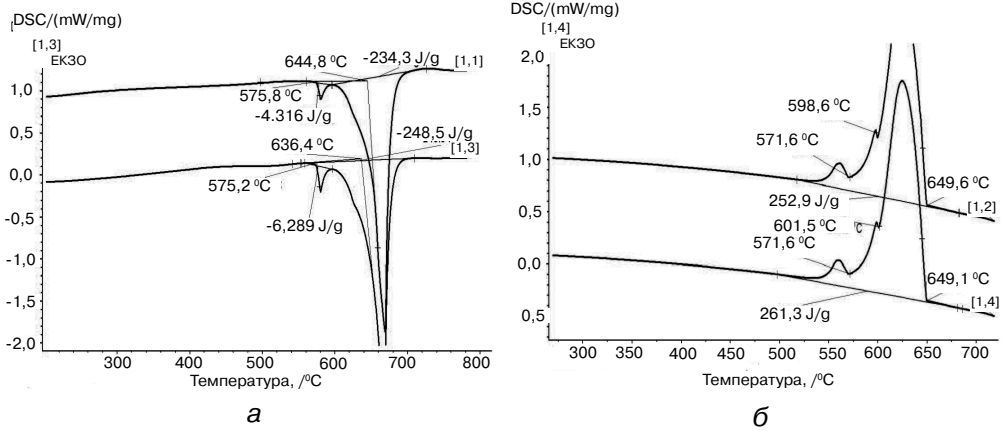


Рис. 2. ДСК-криві алюмінієвого зразка № 2 при нагріванні (а) та охолодженні (б)

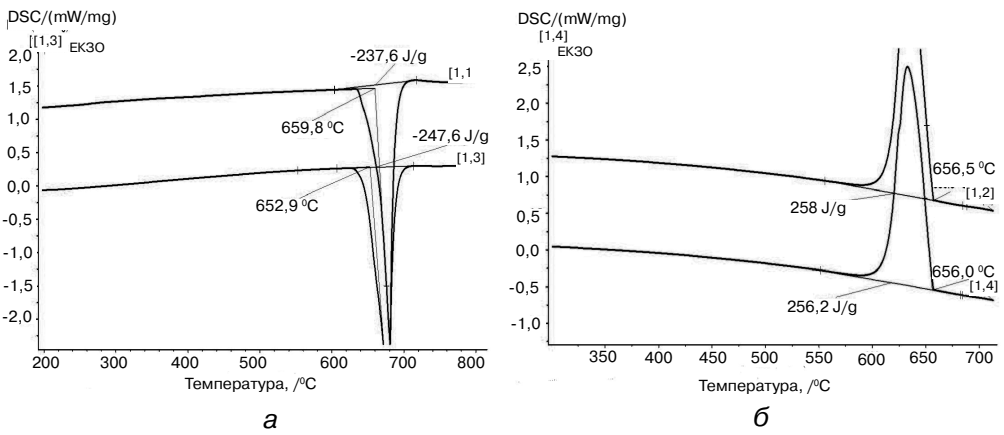


Рис. 3. ДСК-криві алюмінієвого зразка № 3 при нагріванні (а) та охолодженні (б)

та ентальпії фазових переходів не дуже суттєво відрізняються від характеристик стандартного алюмінію (А85). Вони свідчать про те, що переробка алюмінієвого ливарного шлаку за допомогою вище викладеного способу приводить до одержання алюмінію порівняно високої чистоти. Виключення складають ентальпії зразка 5. Вони відрізняються приблизно на 60 Дж/г. Це, напевно, пов'язано з наявністю домішок в даному матеріалі.

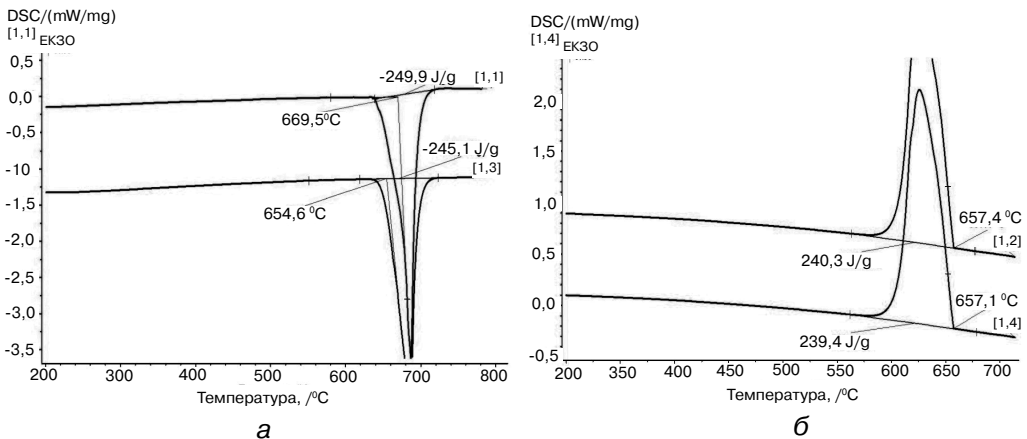


Рис. 4. ДСК-криві алюмінієвого зразка № 4 при нагріванні (а) та охолодженні (б)

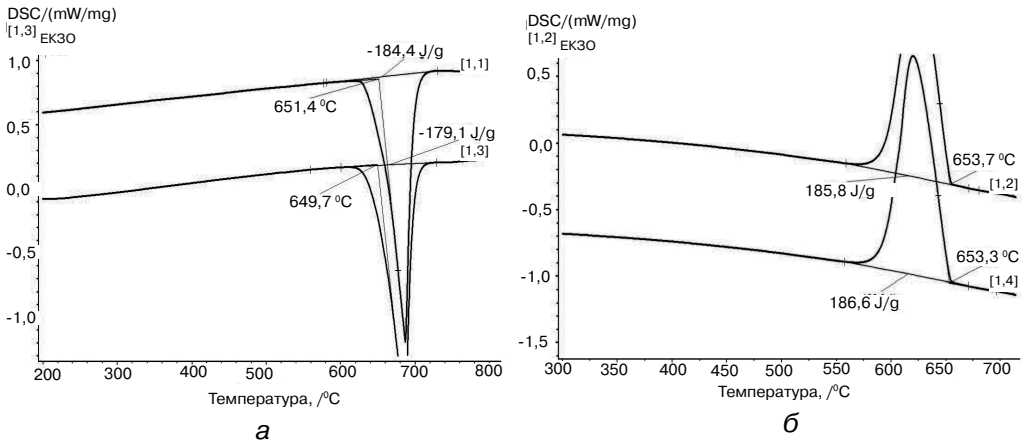


Рис. 5. ДСК-криві алюмінієвого зразка № 5 при нагріванні (а) та охолодженні (б)

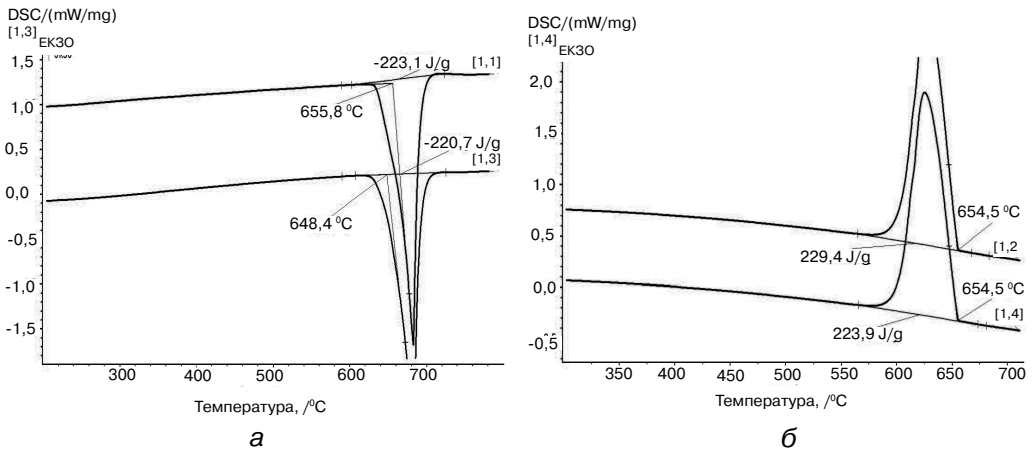


Рис. 6. ДСК-криві алюмінієвого зразка № 6 при нагріванні (а) та охолодженні (б)

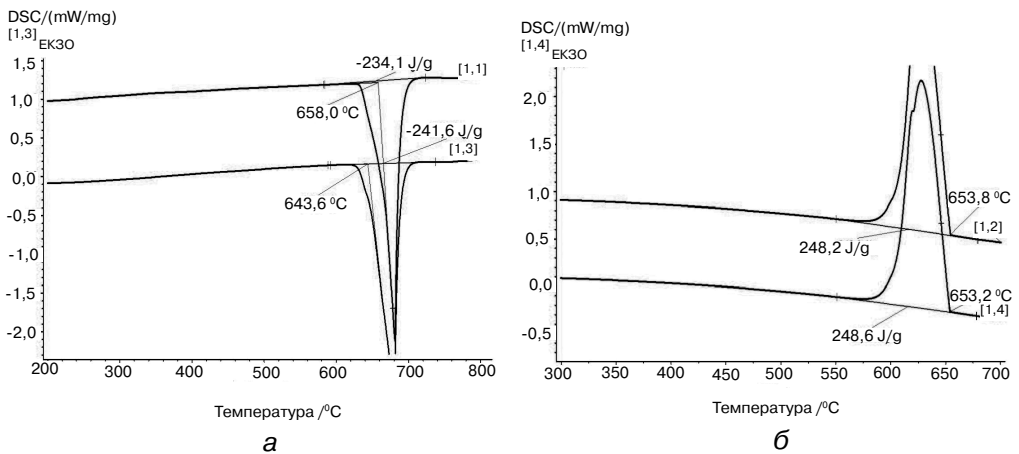


Рис. 7. ДСК-криві алюмінієвого зразка № 7 при нагріванні (а) та охолодженні (б)

Щодо алюмінієвого зразка під номером 2, то для нього на диференційних кривих плавлення та кристалізації спостерігається декілька піків. Поява піка при температурі 574 ± 2 °C пов'язана з утворенням евтектики Al–Si, яка згідно

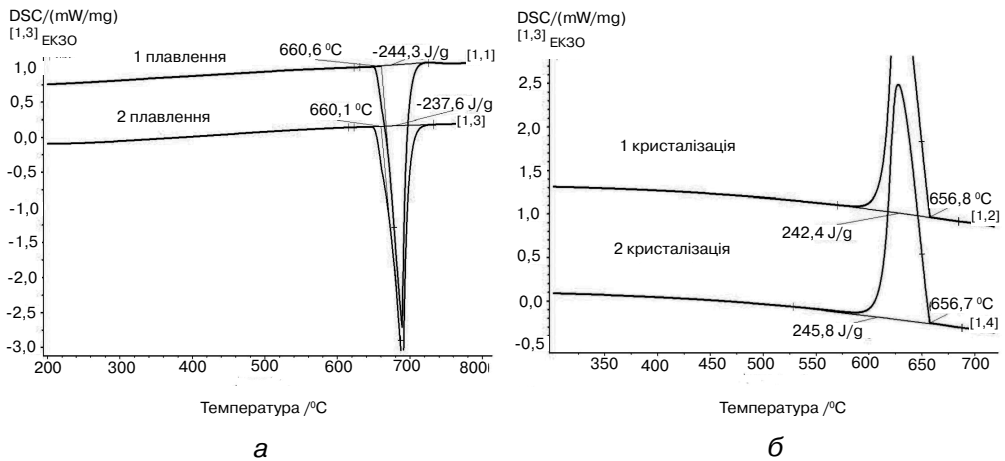


Рис. 8. ДСК-криві стандартного алюмінієвого зразка (A85) при нагріванні (а) та охолодженні (б)

розрахунків складає біля 7,8 %. З діаграми стану Al–Si відомо, що при вмісті 12,2 % Si, розплав переходить у рідкий стан при температурі 577 °C [8,9]. В даній системі крім алюмінію присутні інші хімічні елементи (табл. 3).

Таблиця 3

Хімічний склад одержаних алюмінієвих зразків

Номер зразка	Si, %мас.	Fe, %мас.	Cu, %мас.	Mg, %мас.	Mn, %мас.
1	0,28	0,34	0,053	0,022	0,017
2	0,89	0,25	0,063	0,014	0,020
3	0,28	0,35	0,048	0,016	0,015
4	0,18	0,31	0,028	0,016	0,011
5	0,23	0,25	0,060	0,012	0,031
6	0,27	0,32	0,230	0,013	0,018
7	0,38	0,65	0,079	0,019	0,025

Алюмінієві зразки, які одержано металургійним методом, проаналізовано двома методами: рентгеноспектральним та електронною скануючою спектроскопією. Одержані дані наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Характеристики фазових переходів алюмінієвих зразків

Номер зразка	$T_{пл}(1),$ °C	$T_{пл}(2),$ °C	$T_{кр}(1),$ °C	$T_{кр}(2),$ °C	$H_{пл}(1),$ Дж/г	$H_{пл}(2),$ Дж/г	$H_{кр}(1),$ Дж/г	$H_{кр}(2),$ Дж/г
1	663,2	654,0	651,1	656,4	-254,5	-263,6	279,2	271,6
2	644,8	636,4	649,6	649,1	-234,3	-248,5	252,9	261,3
3	659,8	652,9	656,5	656,0	-237,6	-247,6	258,0	256,2
4	669,5	654,6	657,4	657,1	-249,9	-245,1	240,3	239,4
5	651,4	649,7	653,7	653,3	-184,4	-179,1	185,8	186,6
6	655,8	648,4	654,5	654,5	-223,1	-220,7	229,4	223,9
7	658,0	643,6	653,8	653,2	-234,1	-241,6	248,2	248,6
8*	660,6	660,1	656,8	656,7	-244,3	-237,6	242,4	245,8

Примітка: 1. Зразок 8* – стандартний алюміній марки A85. Хімічний склад якого наступний: Al $\geq$ 99,8; Fe $\leq$ 0,08; Si $\leq$ 0,06; Ga $\leq$ 0,03; Mg $\leq$ 0,02; Mn $\leq$ 0,02; Zn $\leq$ 0,02; Cu $\leq$ 0,01; Ti $\leq$ 0,008.

2. Хімічний склад зразків 1–7 представлено в табл. 3.

Висновки

Переробка алюмінієвого ливарного шлаку за допомогою плавки відходів алюмінієвого виробництва спільно з каустичною содою приводить до одержання алюмінію порівняно високої чистоти.

Список літератури

- 1 Селянин И. Ф., Деев В. Б., Кухаренко А. В. Ресурсо- и экологосберегающие технологии производства алюминиевых сплавов. Изв. вузов. *Цветная металлургия*. 2015. № 2. С. 20–25.
- 2 Ларионов Г. В. Вторичный алюминий. М.: Металлургия. 1967, 271 с.
- 3 Худяков И. Ф., Дорошкевич А. П., Кляйн С. Э. Уч. пособие для вузов. Технология вторичных цветных металлов. М.: Металлургия. 1981, 280 с.
- 4 Пат. 6379418 (США). Рециклинг алюминиевого лома (Recycle of scrap aluminum) / D. T. Ireland. Оpubл. 30.04.2002.
- 5 Пат. 2244027 (РФ). Способ переработки лома алюминиевых сплавов, содержащих магний / Н. К. Барбни, Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин и др. Оpubл. 10.12. 2005.
- 6 Деев В. Б., Селянин И. Ф., Хосен Ри., Цецорина С. А., Пономарева К. В. Эффективные технологии обработки расплавов при получении литейных алюминиевых сплавов. *Литейщик России*. 2012. № 10. С. 14–17.
- 7 Щерецький О. А. Теоретичні та технологічні основи одержання литих заготовок із композиційних матеріалів на основі алюмінію та цирконію з дисперсними частинками. Дис. д. т. н. Київ: 2007. 453 с.
- 8 Диаграммы состояния двойных металлических систем: Д44 Справочник: ВЗт: Т. 1 / Под. общ. ред. Н. П. Лекишева. М.: Машиностроение, 1996. № 3. 992 с.
- 9 Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 240 с.

Надійшла 28.08.2021

References

- 1 Selyanin I. F., Deev V. B., Kukharensko A. V. (2015). Resource and ecology-saving technologies or the production of aluminum alloys. Izv. universities. *Non-ferrous metallurgy*. No. 2. P. 20–25. [in Russian]
- 2 Larionov G. V. (1967). Secondary aluminum. M.: Metallurgy. 271 p. [in Russian]
- 3 Khudyakov I. F., Doroshkevich A. P., Klein S. E. Uch. manual for universities. Secondary non-ferrous metal technology. M.: Metallurgy. 1981, 280 p. [in Russian]
- 4 Pat. 6379418 (USA). Recycle of scrap aluminum / D. T. Ireland. Publ. 04/30/2002. [in Russian]
- 5 Pat. 2244027 (RF). Method for processing scrap aluminum alloys containing magnesium / N. K. Barbney, G. K. Moiseev, N. A. Vatolin et al. Publ. 10.12. 2005. [in Russian]
- 6 Deev V. B., Selyanin I. F., Khosen R. I., Tsetsorina S. A., Ponomareva K. V. Effective technologies of processing of melts when receiving casting aluminum alloys. *Foundry worker of Russia*. 2012. No. 10. P. 14–17. [in Russian]
- 7 Shcheretsky O. A. Theoretical and technological bases of obtaining cast blanks from composite materials based on aluminum and zirconium with dispersed particles. Thesis of D.Sc. Kyiv: 2007. 453 p. [in Ukrainian]
- 8 Diagrams of the state of double metal systems: D44 Handbook: V3t: T. 1 / Edited by N. P. Lyakisheva. M.: Mashinostroenie, 1996. No. 3. 992 p. [in Russian]
- 9 Zakharov A. M. State diagrams of double and triple systems. Moscow: Metallurgy, 1990. 240 p. [in Russian]

Received 28.08.2021

A. M. Verkovliuk, *Dr. Sci. (Engin.), Professor, the Head of the Department,*
e-mail: anatoliiverkhovliuk@gmail.com

O. A. Shcheretskyi, *Dr. Sci. (Engin.) Senior Research Scientist;*
e-mail: 07shch@ukr.net

V. V. Dovbenko*, *Postgraduate, General Director; e-mail: dovbenko@ukr.net*

I. F. Chervonyi**, *Dr. Sci. (Engin.), Professor; e-mail: ivanchervony44@gmail.com*

Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Science of Ukraine
(Kyiv, Ukraine)

*Production Enterprise Ukrcabel LLC (Kotsiubynske, Ukraine)

**Engineering Academy of Ukraine (Kharkiv, Ukraine)

SCIENTIFIC AND METHODOLOGICAL ANALYSIS OF PROCESSING ALUMINUM SLAG

The research at the processing of aluminum slags of metallurgical processes which have various chemical compositions has resulted. When creating new metallic materials and technologies for their production, it is important to know and control all the structural and phase transformations that can occur with the material under certain conditions. To date, there is no single universal method that would provide such an opportunity. Therefore, differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC), and a more universal method, synchronous thermal analysis (STA), which additionally includes thermogravimetry (TG), is most often used to study structural and phase transformations during heating and cooling. Therefore, the method of synchronous thermal analysis was chosen for the research. It makes it possible to combine two methods – thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The synchronous thermal analyzer STA 449F1 Jupiter from NETZSCH (Germany) was used in the work. The thermal analyzer allows to carry out researches in two modes: "sample" (without taking into account thermophysical characteristics of crucible system) and "sample with correction" (taking into account thermophysical characteristics of crucible). In the "sample" mode, the studies are carried out in comparison with an inert standard, close in thermophysical characteristics to the sample under study. It has also been shown that in some slag samples, several peaks are observed on the differential melting and crystallization curves, which are associated with the formation of the Al-Si eutectic and indicate the presence of other chemical elements in the system in addition to aluminum. The raw material for the production of aluminum by the metallurgical method was cast aluminum slag. Investigations of the phase transitions of the obtained samples were performed by the method of differential scanning calorimetry. It is shown that the temperatures and enthalpies of phase transitions do not differ significantly from the characteristics of standard aluminum (A85). They indicate that the processing of aluminum foundry slag by smelting aluminum production waste together with caustic soda leads to a relatively high purity of aluminum.

Keywords: scanning calorimetry, aluminum, aluminum waste, foundry aluminum slag, smelting.