УДК 669.715:621.74

В. В. Довбенко, асп., ген. дир., e-mail: dovbenko@ukr.net

А. М. Верховлюк*, д-р техн. наук, проф., заст. дир.,
e-mail: vam@ptima.kiev.ua

ТОВ "ВП "Укркабель" (Коцюбинське, Україна)

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

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ АЛЮМІНІЮ З ВІДХОДІВ ЛИВАРНОГО ВИРОБНИЦТВА

Представлено механізм одержання металічного алюмінію з ливарного шлаку. Він базується на особливостях температурних залежностей хімічних реакцій за участю алюмінію. Схема процесу складається з двох етапів: пірометалургійного та гідрометалургійного. Механізм пірометалургійного процесу побудовано на зміні валентності алюмінію з трьох до одного і навпаки, залежно від температури протікання реакцій. Після цього температуру знижують до 1000–1100 °С. У результаті оксид одновалентного алюмінію розкладається на металічний алюміній та оксид трьохвалентного алюмінію. Потім алюміній зливають і переробляють алюмінат натрію (сірий сипучий порошок) щоб одержати чистий оксид алюмінію. Гідроліз проводять у автоклавах. Для підвищення швидкості протікання даної реакції використовують перемішування за допомогою повітря. Внаслідок гідролізу осад гідроксиду алюмінію відокремлюють від розчину фільтруванням. Після цього його промивають, сушать і прогартовують при температурі 1200 °С, при якій $\text{Al}(\text{OH})_3$ переходить в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Одержаний таким чином чистий оксид алюмінію надходить на електроліз. Проведено серію дослідів щодо визначення виходу алюмінію в процесі взаємодії ливарного шлаку, що містить алюміній, з каустичною содою (Na_2CO_3). Дослідження показали, що металургійним способом можна видалити з ливарного шлаку приблизно 49 % алюмінію. Наведено безвідходну технологічну схему.

Ключові слова: алюміній, алюмінієвий шлак, оксид одновалентного алюмінію, оксид трьохвалентного алюмінію, алюмінат натрію.

Суттєвий ріст використання алюмінієвих виробів приводить до накопичення відходів, які використовують для виробництва вторинних алюмінієвих сплавів. Порівняно з первинним металом витрати на їх виробництво набагато нижчі. Переробку шлаків та стружки, що утворюються в процесі лиття і обробки з алюмінієвих сплавів, виконують на спеціалізованих підприємствах [1]. Ливарний алюмінієвий шлак утворюється в поверхневому шарі і представляє собою суміш піни, яка містить продукти взаємодії алюмінію з компонентами повітря. Перед випусканням плавки шлак видалається. Вміст чистого металу (або сплаву) в ньому за різними даними знаходиться в межах 7–10 %мас. дол. металічного алюмінію, 70–75 %мас. дол. оксиду алюмінію і різних домішок. Переробку такого типу шлаку здійснюють на підприємствах кольорової металургії. Процес, в основному, складається з таких стадій [2–4]: а) подрібнення шлаку; б) фракційне його розділення; в) водяне вилуговування подрібненого шлаку; г) фільтрування розчину з ціллю розділення соле-

вого розчину та твердого залишку; д) випаровування твердого розчину; ж) сушіння; з) випалювання твердого залишку.

Як вказано вище, легкий алюмінієвий брухт складно ефективно плавити і він дуже легко окислюється. Незахищені розвинені алюмінієві поверхні швидко окислюються на повітрі навіть при температурі навколишнього середовища. При впливі високих температур процес окислення значно прискорюється. Тому, однією з найбільш поширених технологій переробки алюмінієвих відходів є процес, пов'язаний із захистом алюмінієвого брухту від окислення, наприклад, занурення роздробленої суміші в розплав алюмінію. Способи та апарати, що реалізують цю технологію, наведено в роботах [5–7]. Однак, описані в них технологічні прийоми ефективні для алюмінієвих відходів, що містять не більше 7 % оксидів, наприклад, такі як алюмінієва стружка. У разі, коли необхідно переробляти алюмінієві шлаки, що містять глинозем та інші окисні і сольові сполуки, використовувати зазначені методи не ефективно.

Для зменшення витрат на переробку часто використовують пресування гарячих шлаків безпосередньо після забору їх з дзеркала плавильної печі [8]. Згідно з розробленою технологією гарячий шлак завантажують в форму і здавлюють під пресом. Вичавлений розплав алюмінію стікає в металеву форму і твердне. Для переробки отриманого, після здавлювання залишку у вигляді спресованої кірки, потрібні менші витрати. Однак, застосування даного прийому лише частково вирішує проблему переробки алюмінієвих шлаків і зменшення їх частки. Метод також не дозволяє відокремлювати алюміній при переробці холодних шлаків.

Відомий також спосіб переробки алюмінієвого шлаку [9] в електрошлаковій печі постійного струму, що має тигель з нижнім електродом в якості катода і верхнім електродом в якості анода. Кріоліт (Na_3AlF_6) і оксид алюмінію (Al_2O_3) завантажують в тигель електрошлакової печі і розплавляють, потім в отриманий рідкий розплав (електроліт) подрібнюють алюмінієвий шлак (механічна суміш Al_2O_3 і металевого алюмінію), а кріоліт додається порціями в міру плавлення і розчинення їх в електроліті. Відбір рідкого металу відбувається на дні тигля – в області катода, а відбір вторинного шлаку у вигляді суміші кріоліту і глинозему – в області анода. Отже, застосування електрошлакової печі забезпечує плавлення і розчинення алюмінієвого шлаку при температурі в діапазоні від 800 до 2000 °C.

Технологія одержання алюмінію шляхом відновлення ливарних шлаків дозволяє суттєво зменшити кількість відходів, понизити затрати електроенергії на виробництво виливок.

Представлений технологічний процес опирається на особливості температурних залежностей хімічних реакцій за участю алюмінію. Його схему представлено на рисунку. Вона складається з двох етапів: пірометалургійного та гідрометалургійного. Механізм пірометалургійного процесу побудований на зміні валентності алюмінію з трьох до одного і навпаки, залежно від температури протікання реакцій. Його можна представити за допомогою наступних хімічних реакцій:

Після протікання вище зазначених реакцій температуру знижують до 1000–1100 °C. При цьому оксид одновалентного алюмінію розкладається на металічний алюміній та оксид трьохвалентного алюмінію:

Потім алюміній зливають і починають переробляти алюмінат натрію (сірий си-

Одержання та обробка розплавів

пучий порошок) задля одержання чистого оксиду алюмінію. Гідроліз проводять у автоклавах. В результаті утворюється гідроксид алюмінію [10]:

Рис. Схема отримання алюмінію з ливарного шлаку

Для підвищення швидкості протікання даної реакції використовують перемішування за допомогою повітря. У результаті гідролізу осад гідроксиду алюмінію відокремлюють від розчину фільтруванням. Після цього його промивають, сушать і прокалюють при температурі 1200 °С, при якій $\text{Al}(\text{OH})_3$ переходить в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Одержаний таким чином чистий оксид алюмінію поступає на електроліз.

Перший етап технології не потребує коштовного обладнання і матеріалів, достатньо ефективний в дії і може бути реалізований у будь-якому ливарному цеху.

Енергетичні витрати складають 500–1000 кВт/т; витрати шихтових матеріалів – 2,5–3 тон/т; питома ціна шихтових матеріалів – 20–30 % від ціни кінцевого металу; витрати природного газу – 4,0 м³/год.

Проведено серію дослідів щодо визначення виходу алюмінію в процесі взаємодії ливарного шлаку, що містить алюміній, з каустичною содою (Na_2CO_3). Попередньо шлак та соду прогартувували у муфельній печі СНОЛ-1.6.2.0.0.8/9-М1 при температурі 450 °С протягом однієї години для видалення вологи та органічних домішок.

Плавки проводили в індукційній печі. В графітовий тигель поміщали алундовий, в останній – подрібнену суміш шлаку з содою. Після цього його ізолювали з зовнішньої сторони каоліновою ватою та вставляли в середину мідної індукційної котушки, що охолоджується водою. Джерелом височастотного електричного струму, що подавався на індукційну котушку, слугував височастотний генератор ВЧГ-15. Перед розливанням з його поверхні знімали сипучий шлак і розливали у графітову виливницю. Хімічний аналіз твердого шлаку показав, що він, в основному, складається з алюмінату натрію. Результати проведених дослідів наведено в таблиці.

Таким чином, проведені дослідження показали, що металургійним способом можна видалити з ливарного шлаку приблизно 49 % алюмінію.

Вихід алюмінію з ливарного шлаку

№ зраз- ка	Маса проби, г	Маса одержаного алмінію, г	Склад шихти	Коефіцієнт вилучення, %
1	300	120	шлак + 2 % соди	40
2	300	165	шлак + 2 % соди	55
3	300	183	шлак + 2 % соди	61
4	300	126	шлак + 2 % соди	42
5	300	147	шлак + 2 % соди	49
6	300	141	шлак + 2 % соди	47
7	300	150	шлак + 2 % соди	50

Список літератури

1. Окунев В. М. Переработка отвальных алюминиевых шлаков, образующихся при выплавке вторичных алюминиевых сплавов. *Вторичные цветные металлы*. Москва: Цветметинформация, 1971. С. 84–92.
2. Троицкий И. А., Железнов В. А. *Металлургия алюминия*. Москва: Metallurgy, 1984. 399 с.
3. Колобов Г. А., Бредихин В. Н., Чернобаев В. М. Сбор и переработка вторичного сырья цветных металлов. Москва: Metallurgy, 1992. 288 с.
4. Фомин Б. А., Москвин В. И., Махов С. В. *Металлургия вторичного алюминия*. Москва: Экомет., 2004. 240 с.
5. Metal melting apparatus. Патент WO2010058172 (A1) - 2010-05-27 МПК: C22B21 / 00; C22B7 / 00; F27B3 / 00.
6. Device for melting aluminum swarf. Патент JPH03120322 (A) - 1991-05-22 МПК: C22B21 / 00.
7. System and method for melting light gauge metal stock. Патент CA2977480 (A1) - 2015-11-12 МПК: C22B21 / 00; C22B7 / 00; C22B9 / 16; F27D27 / 00; F27D3 / 14.
8. Dross presses. Патент US5882580 (A) - 1999-03-16. МПК: C22B21 / 00; C22B7 / 04; C22B7 / 00.
9. Electroslag melting method for reprocessing of aluminium slag. Патент EP2331718 (B1) - 2015-04-22 МПК: C22B21 / 00, C22B7 / 04; C22B9 / 18.

Надійшла 11.12.2019

References

1. Okunev V. M. Processing of dump aluminum slags formed during the smelting of secondary aluminum alloys. *Secondary non-ferrous metals*. Moscow: Tsvetmetinformatsiya, 1971, 84–92 [in Russian].
2. Troitsky I. A., Zheleznov V. A. *Metallurgy of aluminum*. Moscow: Metallurgy, 1984, 399 p. [in Russian].
3. Kolobov G. A., Bredikhin V. N., Chernobaev V. M. Collection and processing of secondary raw materials of non-ferrous metals. Moscow: Metallurgy, 1992, 288 p. [in Russian].
4. Fomin B. A., Moskvina V. I., Makhov S. V. *Metallurgy of secondary aluminum*. Moscow: Ekomet., 2004, 240 p. [in Russian].
5. Metal melting apparatus. Pat. WO2010058172 (A1) - 2010-05-27 МПК: C22B21 / 00; C22B7 / 00; F27B3 / 00.
6. Device for melting aluminum swarf. Pat. JPH03120322 (A) - 1991-05-22 МПК: C22B21 / 00.
7. System and method for melting light gauge metal stock. Pat. CA2977480 (A1) - 2015-11-12 МПК: C22B21 / 00; C22B7 / 00; C22B9 / 16; F27D27 / 00; F27D3 / 14.
8. Dross presses. Pat. US5882580 (A) - 1999-03-16. МПК: C22B21 / 00; C22B7 / 04; C22B7 / 00.
9. Electroslag melting method for reprocessing of aluminium slag. Pat. EP2331718 (B1) - 2015-04-22 МПК: C22B21 / 00, C22B7 / 04; C22B9 / 18.

Received 12.11.2019

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

A. M. Verkhovliuk*, Dr. Sci. (Engin.), Deputy Director,

e-mail: vam@ptima.kiev.ua

Production Enterprise Ukrcabel LLC (Kotsiubynske, Ukraine)

*Physico-technological Institute of Metal and Alloys of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

FEATURES OF PRODUCING ALUMINUM FROM WASTES OF FOUNDRY

The mechanism of production of metallic aluminum from casting slag is presented. It is based on the peculiarities of the temperature dependences of chemical reactions involving aluminum. The process scheme consists of two stages: pyrometallurgical and hydrometallurgical. The mechanism of the pyrometallurgical process is based on the change in the valence of aluminum from three to one, and vice versa, depending on the reaction temperature. The temperature is then lowered to 1000–1100 °C. As a result, the monoxide alumina decomposes into metallic aluminum and trivalent alumina. Then the aluminum is drained and processed sodium aluminate (gray loose powder) to obtain pure aluminum oxide. The hydrolysis is carried out in autoclaves. As a result, aluminum hydroxide is formed. To increase the rate of this reaction stirring with air is used. Due to hydrolysis, the precipitate of aluminum hydroxide is separated from the solution by filtration. It is then washed, dried and quenched at a temperature of 1200 °C at which $\text{Al}(\text{OH})_3$ is converted to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Thus obtained pure alumina is fed to the electrolysis. A series of experiments was carried out regarding the determination of aluminum yield in the process of interaction of casting slag containing aluminum with caustic sodium (Na_2CO_3). Studies have shown that approximately 49% of aluminum can be extracted from the foundry slag in a metallurgical manner. The non-waste technological scheme is presented.

Keywords: aluminum, aluminum slag, monovalent aluminum oxide, trivalent aluminum oxide, sodium aluminate.

До уваги авторів!

До друку приймаються наукові статті українською або англійською мовами.

Обсяг рукопису не повинен перевищувати 15 сторінок формату A4 (Microsoft Word), шрифт – Times New Roman, розмір – 12, інтервал – 1,5, максимальна кількість ілюстрацій – 6, посилання в квадратних дужках в порядку згадування джерела в тексті.

Анотація мовою, на якій написано роботу, та ключові слова розміщуються перед текстом публікації після її назви. **Обсяг – не менше 1800 знаків із пробілами (приблизно 2/3 сторінки). Двома мовами: українською, англійською подаються анотації та списки літератури: укр. – згідно ДСТУ 8302:2015, англ. – відповідно до APA Style.**

Малюнки повинні бути оформлені за допомогою графічних редакторів, чорно-білими, чіткими (з роздільністю як мінімум 300 dpi) і зроблені окремими файлами зі стандартними графічними розширеннями * .jpeg, * .tiff. Відскановані зображення графіків, діаграм, тощо – не допускаються.