

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕЦИКЛИНГА АЛЮМИНИЕВЫХ ШЛАКОВ В ТЕХНОЛОГИЯХ ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

© 2018 г. **К.В. Никитин, А.В. Соколов, В.И. Никитин, В.Н. Дьячков**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

*Статья поступила в редакцию 06.06.18 г., доработана 04.07.18 г., подписана в печать 29.07.18 г.*

На основании исследований фракционного, химического и фазового составов Al-содержащих шлаков различного происхождения установлено, что они являются многокомпонентными системами, состоящими из металлической и неметаллической частей. В составе неметаллической части имеются водорастворимые и водонерастворимые соединения. Предложена практическая схема рециклирования Al-содержащих шлаков для выделения водонерастворимого компонента с целью его дальнейшего использования в качестве вторичного огнеупорного обсыпочно-го материала (ВтОМ). Установлено положительное влияние ВтОМ на качество огнеупорных керамических форм при литье по выплавляемым моделям и чистоту поверхности алюминиевых опытных отливок. Его применение способствует повышению прочности огнеупорных керамических форм в 9 раз по сравнению с формой из кварцевого песка, а также увеличению газопроницаемости на 15 и 33 % по сравнению с формами из электрокорунда и кварцевого песка соответственно. Исследованы процессы формирования огнеупорной керамической формы, получаемой на основе ВтОМ. С позиции коллоидной химии теоретически обоснован механизм взаимодействия частиц обсыпочно-го материала с суспензией. При формировании слоев керамической формы с использованием ВтОМ образуются отрицательно заряженные мицеллы гидроксида алюминия. Взаимодействие разноименно заряженных мицелл  $Al(OH)_3$  и  $SiO_2$  способствует плотному прилеганию частиц вторичного огнеупорного обсыпочно-го материала друг к другу. Теоретическое обоснование процессов формирования слоев керамической формы с применением ВтОМ позволяет объяснить снижение показателей шероховатости в 3,7 раза на поверхности отливок из сплава АК9ч при литье по выплавляемым моделям по сравнению со стандартными технологическими процессами.

**Ключевые слова:** рециклинг, алюминиевые шлаки, литье по выплавляемым моделям, вторичный огнеупорный обсыпочно-ый материал, огнеупорная керамическая форма.

**Никитин К.В.** – докт. техн. наук, доцент, декан факультета машиностроения, металлургии и транспорта Самарского государственного технического университета (СамГТУ) (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: kvn-6411@mail.ru.

**Соколов А.В.** – канд. техн. наук, ассистент кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ. E-mail: sokolow86@mail.ru.

**Никитин В.И.** – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ. E-mail: tlp@samgtu.ru.

**Дьячков В.Н.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ. E-mail: dyachkov@list.ru

**Для цитирования:** Никитин К.В., Соколов А.В., Никитин В.И., Дьячков В.Н. Применение продуктов рециклинга алюминиевых шлаков в технологиях литья по выплавляемым моделям. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 6. С. 58–71. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-58-71.

*Nikitin K.V., Sokolov A.V., Nikitin V.I., D'yachkov V.N.*

### **The use of aluminum slag recycling products in investment casting technologies**

The studies of fractional, chemical and phase compositions of aluminum-containing slags of different origin found that slags are multi-component systems consisting of metal and non-metal parts. The non-metal part contains water-soluble and water-insoluble components. A practical scheme for recycling aluminum-containing slags was proposed in order to isolate the water-insoluble component to be further used as a secondary refractory dusting material. It was found that the secondary refractory dusting material has a positive effect on the quality of refractory ceramic molds in investment casting and the surface finish of experimental aluminum castings. This material improves the strength of refractory ceramic molds by 9 times in comparison with silica sand molds and increases gas permeability by 15 % to 33 % in comparison with fused alumina and silica sand molds, respectively. The study covers the processes used to produce refractory ceramic molds based on the secondary refractory dusting material. The mechanism of interaction between dusting material particles and suspension is theoretically justified in terms of colloid chemistry. Negatively charged aluminum hydroxide micelles appear when ceramic mold layers are formed using the secondary refractory dusting material. Interaction between

differently charged  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and  $\text{SiO}_2$  micelles makes secondary refractory dusting material particles come in close contact with each other. The theoretically justified processes of ceramic mold layer formation with the secondary refractory dusting material make it possible to explain the reduction in the surface roughness of castings made of AK9ch aluminum casting alloy using investment casting by 3.7 times compared with standard production processes.

**Keywords:** recycling, aluminum slags, investment casting, secondary refractory dusting material, refractory ceramic mold.

**Nikitin K.V.** – Dr. Sci. (Eng.), Associate prof., Dean of the Faculty of mechanical engineering, metallurgy and transport, Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244).  
E-mail: kvn-6411@mail.ru.

**Sokolov A.V.** – Cand. Sci. (Tech.), Assistant of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.  
E-mail: sokolow86@mail.ru.

**Nikitin V.I.** – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.  
E-mail: tlp@samgtu.ru.

**D'yachkov V.N.** – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof. of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.  
E-mail: dyachkov@list.ru.

**Citation:** Nikitin K.V., Sokolov A.V., Nikitin V.I., D'yachkov V.N. The use of aluminum slag recycling products in investment casting technologies. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 58–71 (In Russ.).  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-58-71.

## Введение

Рециклирование алюминиевых отходов является одной из важнейших задач на современном этапе. В первую очередь это связано с большой экономией энергоресурсов. Так, на производство первичного алюминия затрачивается около 190 МДж/кг электроэнергии, а вторичного — не более 20 МДж/кг [1].

По оценкам экспертов, в процессах вторичной металлургии только в мировой алюминиевой промышленности ежегодно образуется около 5 млн т отходов [2]. По мнению экспертов, ежегодно в Российской Федерации образуется около 100 тыс. т Al-содержащих солевых шлаков [3] при производстве первичного алюминия и сплавов на его основе, а также на предприятиях вторичной металлургии при переработке ломов и отходов. По данным исследователей количество шлака может составлять до 500 кг на 1 т Al-сплава в зависимости от рециклируемых продуктов [2, 4]. Солевые шлаки в основном образуются при рециклировании алюминиевых ломов и отходов в наклонных печах роторного типа под слоем расплавленных солевых флюсов [5–7].

В зависимости от своего происхождения шлаки могут иметь различный химический состав, в который входят алюминий, его оксиды, а также другие элементы и солевые соединения. Они представляют собой большую опасность для окружающей среды, так как при контакте с водой в атмосферу выделяются экологически вредные вещества [8, 9]. Значительная часть алюминиевых шлаков подвергается захоронению на специализированных поли-

гонах, где могут происходить их перемешивание, а также контакт с окружающей средой. Анализ состава таких шлаков показывает, что в них может содержаться до 20 % Al. Кроме металлического алюминия в состав шлаков входят его оксиды, карбиды, шпинель и другие соединения различных металлов [9–11], образующие так называемую водонерастворимую составляющую. Указанные компоненты шлаков представляют интерес после рециклирования для повторного использования в различных отраслях промышленности.

Продукты рециклирования шлаков находят применение в производстве стекол на основе алюмината кальция [12] и различных строительных материалов в гражданском и дорожном строительстве [13–17], а также для получения теплоизоляционных пористых материалов [18]. Гидроксид алюминия, выделяемый из солевых шлаков, можно использовать для увеличения молярного отношения алюминия к хлору в растворе оксихлорида алюминия, который далее применяется в качестве коагулянта для очистки воды, а выделяемый неметаллический продукт с содержанием более 80 % глинозема может быть востребован в производстве огнеупорных материалов [19]. Гидрокарбонат аммония, получаемый в процессе выщелачивания алюминиевых солевых шлаков, представляет интерес для производства удобрений [20].

В работе [21] представлены исследования о пригодности гранулированного доменного шлака в качестве формовочного материала для полной или частичной замены существующего кварцево-

го песка в литейном производстве. Показано, что данный вторичный материал оказывает положительное влияние на технологические свойства литейной формы и, как следствие, на качество алюминиевых и чугунных отливок. Известны результаты исследований, показывающие, что комплексная переработка алюминиевых солевых шлаков позволяет использовать продукты рециклинга в качестве добавок в противопопригарные краски, составы огнеупорных бетонов для футеровки плавильных печей и т.д. [22]. Продукты рециклинга алюминиевых солевых шлаков также могут служить добавками в стержневые смеси [23].

Однако исследований, направленных на использование продуктов рециклинга алюминиевых шлаков в литейном производстве, крайне мало. В связи с этим целью данной работы являлось изучение возможностей применения продуктов рециклинга алюминиевых шлаков для изготовления огнеупорных керамических форм для литья по выплавляемым моделям.

## Материалы и методика экспериментов

Эксперименты проводили в Центре литейных технологий СамГТУ. Объектами исследования были:

— солевые алюминиевые шлаки, которые образуются во вращающихся наклонных печах типа

ALTEK на поверхности расплава при переработке отходов на основе алюминия;

— солевые шлаки из печи типа REMETALL;

— шлаки, которые накапливаются в системах газоочистных установок (ГОУ).

С целью удаления водорастворимой составляющей из алюминиевых шлаков была разработана специальная лабораторная установка, обеспечивающая барботаж воды (рис. 1). Применение барботажа позволяет интенсифицировать растворение солевых соединений, находящихся в шлаке, что будет способствовать более полному удалению водорастворимых компонентов. В корпусе установки размещается корзина с укрепленным на дне сменным фильтром из мешковины. На фильтр засыпается порция шлака, и емкость заполняется горячей водой (60–80 °С). Далее включается подача воздуха так, чтобы не было выплескивания воды за пределы установки. Через определенные промежутки времени в корзину подается новая порция шлака. По мере растворения солевой составляющей часть полученного раствора сливается в емкость, и процесс повторяется.

Для изготовления огнеупорных керамических форм (ОКФ) использовали различные огнеупорные материалы и готовые связующие (табл. 1).

Фазовые составляющие шлаков определяли методом локального микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с помощью растрового элек-

Таблица 1  
Основные материалы для изготовления керамических оболочек

Материал	ГОСТ, ТУ	Характеристики материала	
		Фракция, мм	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Плавленный кварц «Экосил-Мелур»	ТУ 5931-002-71435339-2004	< 0,063; 0,125–0,315; 0,315–0,43	–
Электрокорунд белый	ГОСТ 3647-80, ГОСТ 28818-90	20 (F70), 25 (F60), 32 (F54), 40 (F46), М 63 (F230)	–
Песок кварцевый 5К3О302	ГОСТ 2138-91	0,125–0,315, 0,315–0,43	–
Кварц молотый пылевидный марки А (маршалит)	ГОСТ 9077-82	–	–
Связующее Армосил А	ТУ 2145-005-95412478-2006	–	1,128–1,130
Связующее Армосил К	ТУ 2145-008-61801487-2010	–	1,168–1,182
Связующее Сиалит-20С	ТУ 2145-003-438/1938-97	–	1,133–1,138

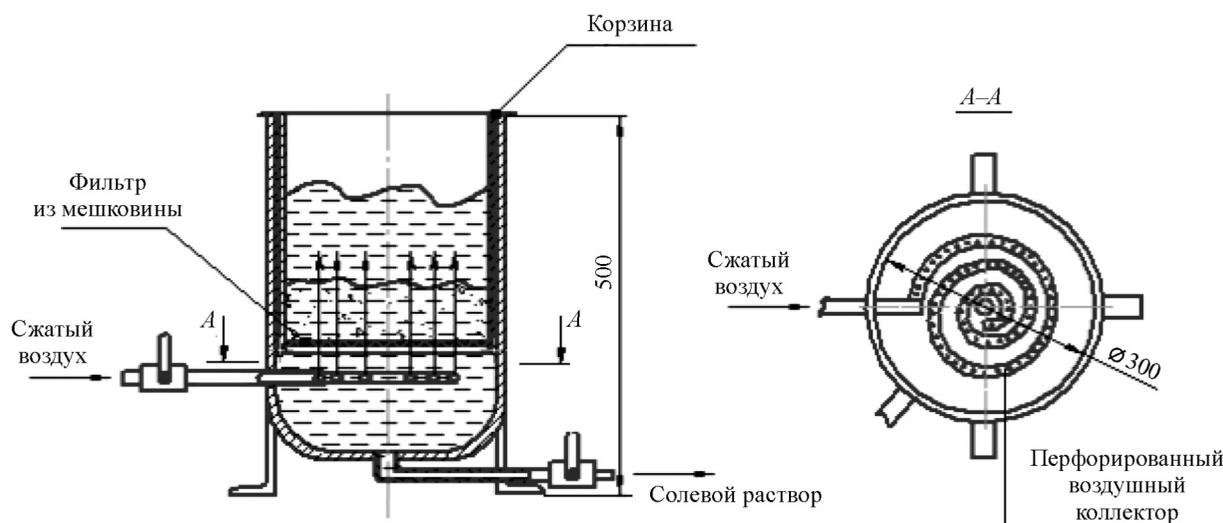


Рис. 1. Лабораторная установка для удаления водорастворимой составляющей из алюминиевых шлаков

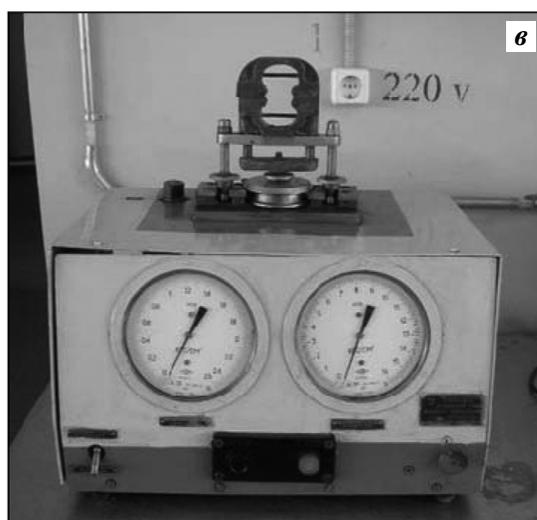
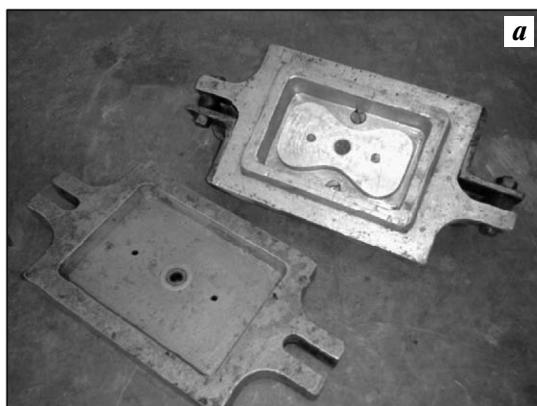


Рис. 2. Пресс-форма (а) для получения восковой модели (б) при изготовлении керамических образцов для испытаний на разрыв на приборе модели 083 (в)

тронного микроскопа (РЭМ) модели JSM-6390A (Япония).

Предел прочности ОКФ на разрыв оценивали на образцах по ГОСТ 2.3409.7-78. Модели изготавливали путем запрессовки модельного состава

марки ПС 50-50 в пресс-форму специальной конструкции (рис. 2).

Для формирования слоев керамических форм готовили суспензию путем введения в готовое связующее огнеупорного пылевидного наполнителя.

После приготовления суспензию выдерживали в течение 1 ч. Вязкость контролировали вискозиметром ВЗ-4. Перед нанесением керамического покрытия суспензию перемешивали в течение 3—5 мин. Формирование слоев осуществляли кратковременным погружением восковых моделей в огнеупорную суспензию и обсыпкой огнеупорным материалом. Образцы сушили на воздухе в естественных условиях. Первый слой подвергали сушке в течение 24 ч, а второй и последующие — в течение 2 ч. Выплавление модельной массы из керамической оболочки производили в горячей воде ( $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Прокалку керамических оболочек осуществляли в печи сопротивления при температуре  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч.

Предел прочности на изгиб ОКФ определяли по следующей методике. На первом этапе получали модели запрессовкой модельного состава в вафельную пресс-форму известной конструкции. Слои керамической формы формировали, как описано выше. Испытание на изгиб проводили на приборе модели 051. Предел прочности на изгиб вычисляли по формуле

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3pl}{2bh^2}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{\text{изг}}$  — прочность, кгс/см<sup>2</sup>;  $p$  — нагрузка, при которой разрушился образец, кг;  $l$  — расстояние между опорами, см;  $b$  и  $h$  — ширина и высота образца в месте его разрушения при испытаниях соответственно, см.

Газопроницаемость керамических оболочек оценивали по общепринятой методике. Выплавляемые модели получали запрессовкой модельного состава в пресс-форму специальной конструкции. Далее изготавливали образцы огнеупорной керамической формы, которые испытывали после прокаливания на приборе модели 04315, укомплектованном приставкой модели 01511М (патрон Фишера).

Коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР) ОКФ определяли на экспериментальной установке ЭУ-1КТЛР (рис. 3). Показания измерений фиксировали через каждые 2 мин.

Значения КТЛР рассчитывали по уравнениям:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}, \quad (2)$$

$$\Delta T = T_1 - T_2, \quad (3)$$

где  $l$  и  $\Delta l$  — длина и удлинение образца;  $T_1$  и  $T_2$  —

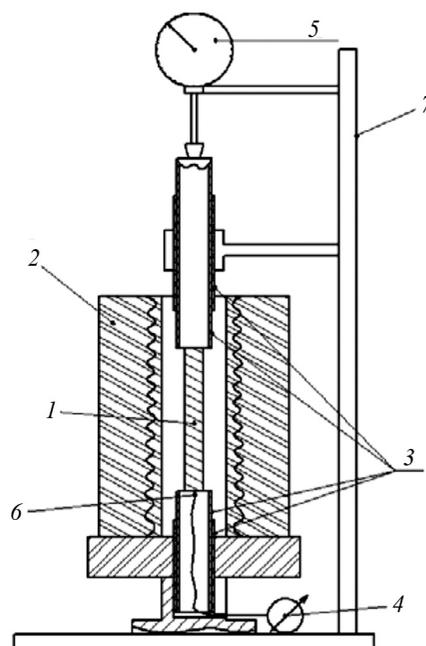


Рис. 3. Экспериментальная установка ЭУ-1КТЛР для измерения коэффициента теплового линейного расширения

1 — образец, 2 — электрический нагреватель, 3 — кварцевые трубки, 4 — мультиметр, 5 — устройство измерения перемещения часового типа, 6 — термопара, 7 — штатив

текущая и начальная температуры образца соответственно.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

### Составы и свойства алюминиевых шлаков

Исследовались фракционный состав и морфология частиц шлаков в зависимости от их происхождения.

Частицы шлака из печи ALTEK характеризуются различной (сферической, игольчатой, пластинчатой) морфологией и склонностью к агломерации за счет их высокой удельной поверхности (рис. 4, а, б). Размеры отдельных частиц находятся в диапазоне 70—160 мкм. Шлак из газоочистных установок образован частицами в виде пористых агломератов (рис. 4, в). Их морфология обусловлена уплотнением пылевидной фракции за счет конденсации паров хлоридных соединений на дисперсных частицах оксидов, которые взвешены в отходящих газах, являющихся продуктами сгорания газообразного энергоносителя. Размеры час-

Таблица 2  
Фазовый состав шлаков различного происхождения

Вид шлака	Фазы*									
	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	AlN	NH <sub>4</sub> Cl	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaO	NaCl	KCl
ALTEK	+/+	+/+	+/+	+/+	-/-	-/-	+/+	+/+	+/-	+/-
РЕМЕТАЛЛ	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/-	-/-	+/+	+/-	+/-
ГОУ	-/-	+/+	-/-	+/+	-/-	-/-	-/-	-/-	+/-	+/-

\* В числителе – до удаления водорастворимой составляющей, в знаменателе – после него.

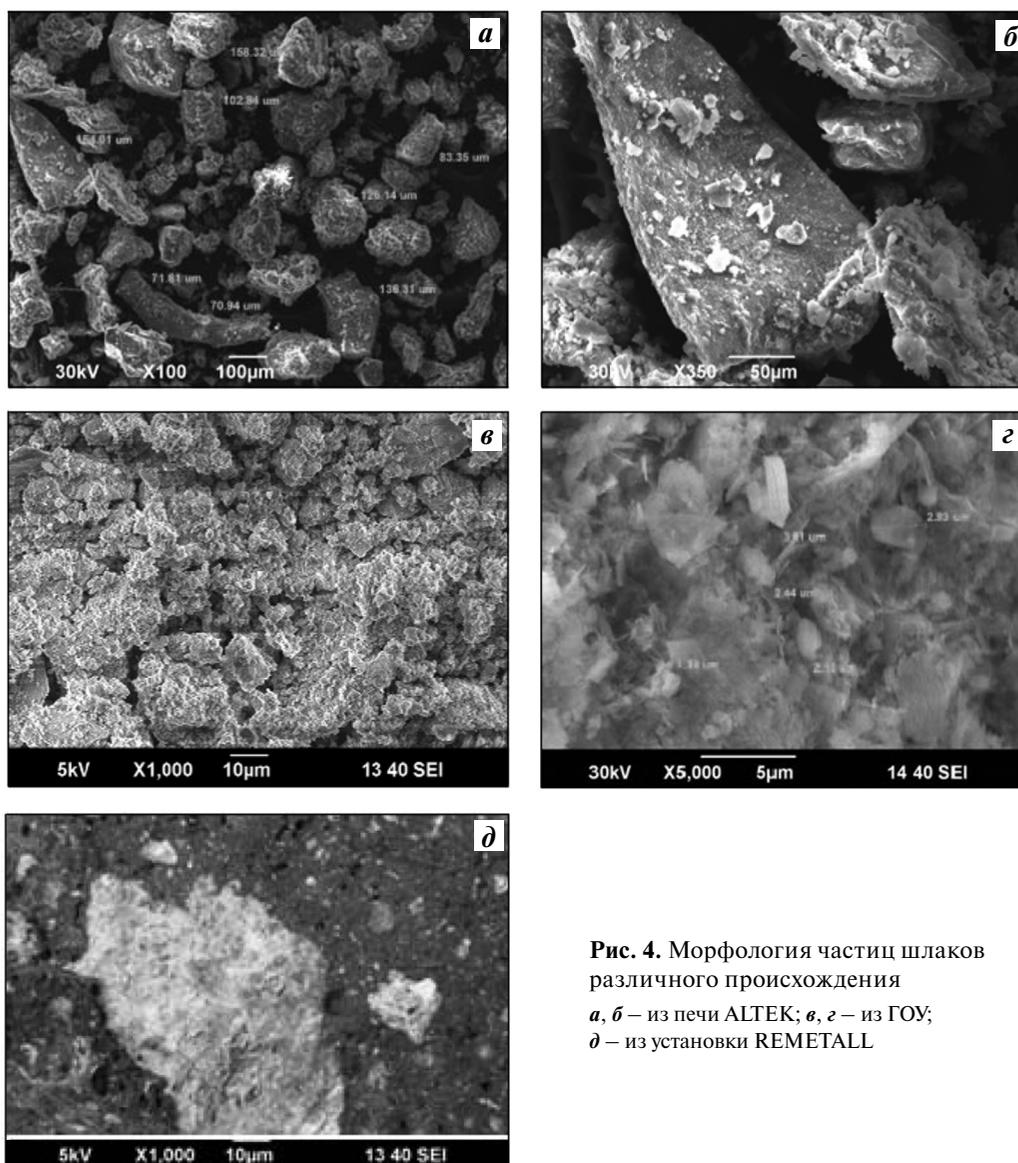


Рис. 4. Морфология частиц шлаков различного происхождения  
а, б – из печи ALTEK; в, г – из ГОУ;  
д – из установки REMETALL

тиц колеблются в диапазоне 2–50 мкм (рис. 4, г). Частицы шлака REMETALL имеют хлопьевидную морфологию размером 3–60 мкм (рис. 4, д).

В табл. 2 приведены результаты МРСА шлаков до и после удаления водорастворимой составля-

ющей. Видно, что все они являются многокомпонентными системами.

Различия в фазовых составах обусловлены особенностями конструкции плавильных печей, а также различиями переплавляемых

алюминиевых отходов, технологий переплава и применяемых рафинирующе-дегазирующих реагентов.

Плавка шлака в печах типа ALTEK с наклонной осью осуществляется с добавлением флюса в количестве 0,2–0,6 % от массы оксидов. За счет этого формируется сухой рассыпчатый шлак. Шлак, образовавшийся в печи типа ALTEK, содержит в своем составе соединение  $MgAl_2O_4$  (шпинель). Наличие фаз на основе алюминия и магния позволяет сделать вывод о том, что переработке подвергались в основном отходы системы Al–Mg. Как правило, в печах ALTEK переплавляются мелкие кусковые отходы алюминиевых сплавов.

Во вращающихся роторных печах REMETALL с неподвижной осью обычно производится переплав богатых металлсодержащих шлаков. При этом вводится 0,8–1,2 % флюса от массы оксидов для обеспечения текучести жидкого шлака и увеличения выхода металлической части. Количество флюса может составлять до 50 % от массы плавки. В отличие от шлака ALTEK в шлаке из печи REMETALL содержатся соединения  $NH_4Cl$  (хлористый аммоний) и  $AlN$  (нитрид алюминия). В составе шлаков ГОУ в основном присутствуют оксиды алюминия и кремния.

Кислород входит в состав оксидов  $Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$  и  $Fe_2O_3$ . Натрий и калий присутствуют в соединениях с хлором, наличие которых обусловлено использованием соответствующих рафинирующих флюсов, применяемых при переплавке отходов.

Общим фактом является отсутствие хлоридов натрия и кальция после операции по удалению водорастворимых составляющих в лабораторной установке. Остальные соединения входят в состав водонерастворимого компонента.

На рис. 5 показано сравнительное соотношение основных составляющих шлаков ALTEK и REMETALL. Видно, что шлак ALTEK характеризуется повышенным содержанием металлической (10 %) и водонерастворимой (73 %) частей. В шлаке REMETALL преобладает водорастворимая часть (70 %).

Таким образом, можно сделать предположение, что водонерастворимые продукты рециклинга алюминиевых шлаков возможно использовать в качестве вторичного огнеупорного материала (ВтОМ) для производства керамических форм при литье по выплавляемым моделям. И наиболее рациональным с указанной точки

зрения является рециклинг шлаков из печи типа ALTEK.

Для получения слоев керамической формы, как правило, применяется зернистый материал фракций 0,2 и 0,4 мм. В связи с этим оценивали фракционный состав ВтОМ после удаления водорастворимой составляющей из шлака ALTEK (табл. 3, рис. 6). Видно, что фракции требуемого размера (0,2–0,4 мм) составляют наибольшее количество в общем составе продукта: в 10 кг ВтОМ содержится суммарно 6,25 кг (62,5 %) фракций нужной крупности.

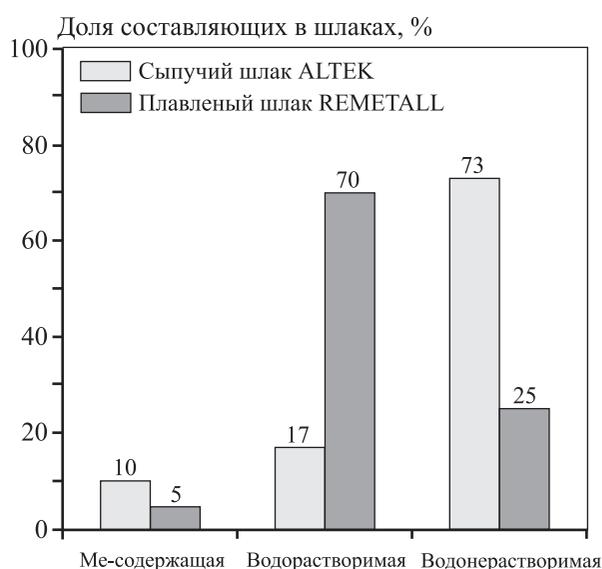


Рис. 5. Состав шлаков в зависимости от происхождения

Таблица 3  
Фракционный состав ВтОМ

Фракция, мм	Доля фракции по размерам, %	Содержание в 10 кг, кг
< 0,05	4,0	0,40
0,063	4,2	0,42
0,1	5,6	0,56
0,16	7,1	0,71
<b>0,2</b>	<b>18,0</b>	<b>1,80</b>
<b>0,315</b>	<b>21,0</b>	<b>2,10</b>
<b>0,4</b>	<b>23,5</b>	<b>2,35</b>
0,63	6,4	0,64
1,6	5,5	0,55
2,5	3,1	0,31
> 2,5	1,6	0,16

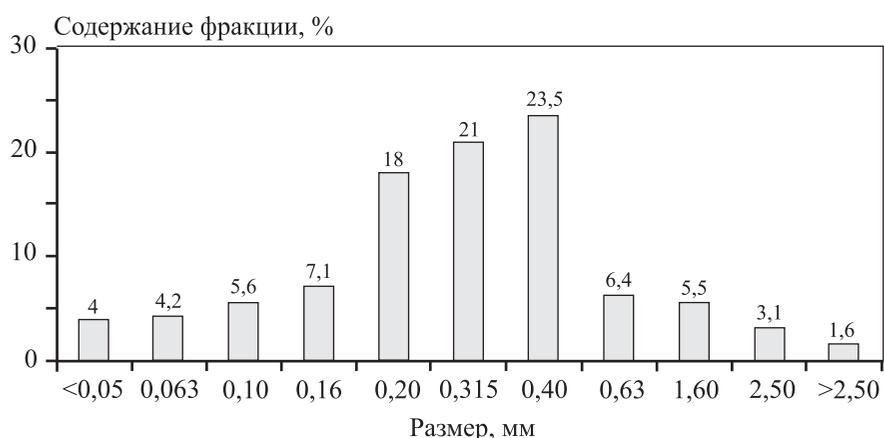


Рис. 6. Фракционный состав ВтОМ

### Влияние ВтОМ на свойства огнеупорных керамических форм и качество поверхности опытных отливок

Перед изготовлением керамических форм производили сушку ВтОМ при температуре  $300 \pm 10$  °С в течение 1 ч. Формирование слоев керамических форм осуществляли обсыпкой вручную.

Исследовано влияние различных видов связующего на физико-механические свойства ОКФ при использовании ВтОМ в качестве материала обсыпки. После изготовления выплавляемых моделей образцов для определения предела прочности на разрыв и изгиб на их поверхности формировали 5 огнеупорных слоев с обсыпкой, 6-й слой являлся закрепляющим и был без обсыпки. Для первого слоя использовали обсыпочный материал фракции 0,2 мм, для второго и последующих — 0,4 мм. Размер образцов составлял  $40 \times 20 \times 5$  мм. Первый слой сушили в течение 4 ч, все последующие слои формировали с интервалом в 2 ч. Прокалку образцов осуществляли при  $900 \pm 20$  °С в течение 1 ч. В качестве готовых связующих применяли водные кремнезоли: Армосил А, Армосил К и Сиалит 20С. Наполнителем в суспензии служил плавленный кварц Экосил-Мелур. Максимальные значения прочности были достигнуты при использовании связующего Армосил К (рис. 7). В связи с этим все последующие эксперименты производили с помощью именно этой марки связующего.

Рассмотрено влияние ВтОМ на прочность ОКФ на изгиб в сравнении с формами, полученными на основе кварцевого песка и плавленного кварца (рис. 8). Видно, что огнеупорные керамические

формы с использованием ВтОМ на 30 % уступают по прочности образцам на основе плавленного кварца и в 9 раз превосходят формы на основе кварцевого песка. Полученные данные подтверждают положительное влияние ВтОМ на прочность ОКФ.

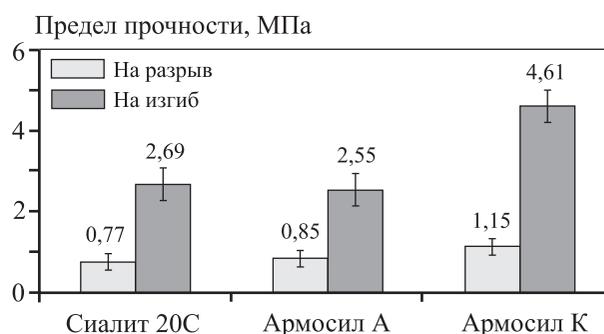


Рис. 7. Влияние вида связующего на предел прочности керамических форм

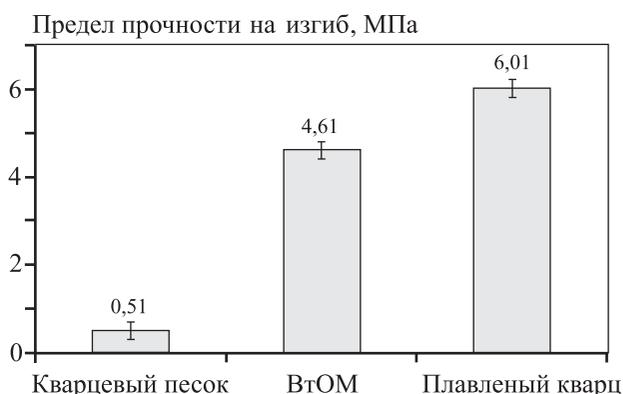


Рис. 8. Влияние вида обсыпочного огнеупорного материала на предел прочности на изгиб керамической формы

На рис. 9 представлены результаты изучения влияния ВтОМ на коэффициент теплового линейного расширения ОКФ. Анализ полученных данных показал, что формы из ВтОМ в температурном диапазоне 250–350 °С по значению КТЛР близки к формам из электрокорунда.

Исследовано влияние вида огнеупорного материала (кварцевый песок, электрокорунд, плавленный кварц и ВтОМ), применяемого в качестве обсыпки, на величину газопроницаемости ОКФ. Образцы перед испытанием подвергались прокалике в течение 1 ч при температуре 900 °С. Установлено (рис. 10), что керамические формы из ВтОМ имеют более высокие значения газопроницаемости по сравнению с ОКФ на основе кварцевого песка (в 1,5 раза) и электрокорунда (в 1,2 раза).

Рассмотрено влияние вида огнеупорного материала, применяемого в качестве обсыпки, на величину шероховатости опытных отливок из сплава АК9ч. Керамические формы отдельно получали обсыпкой плавленным кварцем и ВтОМ. Наполнителем в суспензии служил плавленный кварц. Формы прокаливали по вышеописанной методике. Температура литья составляла 740–750 °С, а форм при заливке — 300±10 °С. Изображения опытных отливок представлены на рис. 11. При использовании в качестве обсыпки ВтОМ происходило более легкое отделение остатков формы от отливки по сравнению с ОКФ из плавленного кварца. И изломы керамических форм (рис. 12) в первом случае характеризуются более ровной поверхностью контакта.

Далее измеряли шероховатость поверхностей контакта отливок с ОКФ (рис. 11). Влияние вида

материала обсыпки на этот показатель представлено на рис. 13. Видно, что использование ВтОМ в качестве обсыпочно-го материала при изготовлении огнеупорных керамических форм приводит к повышению чистоты поверхности отливок из

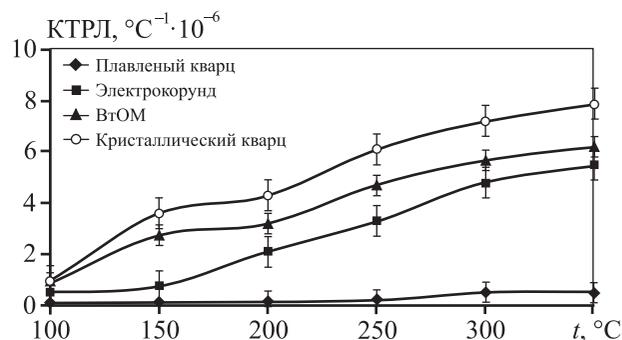


Рис. 9. Влияние вида огнеупорного обсыпочно-го материала на КТЛР огнеупорных керамических форм

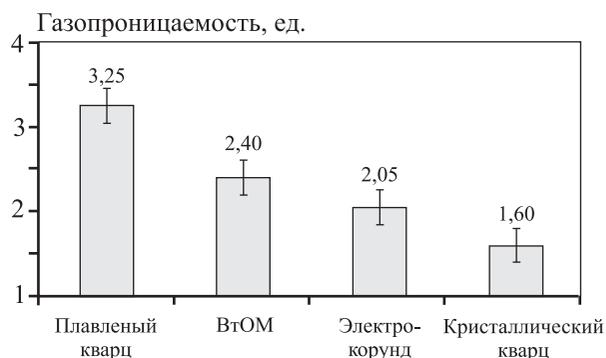


Рис. 10. Влияние материала обсыпки на газопроницаемость огнеупорных керамических форм

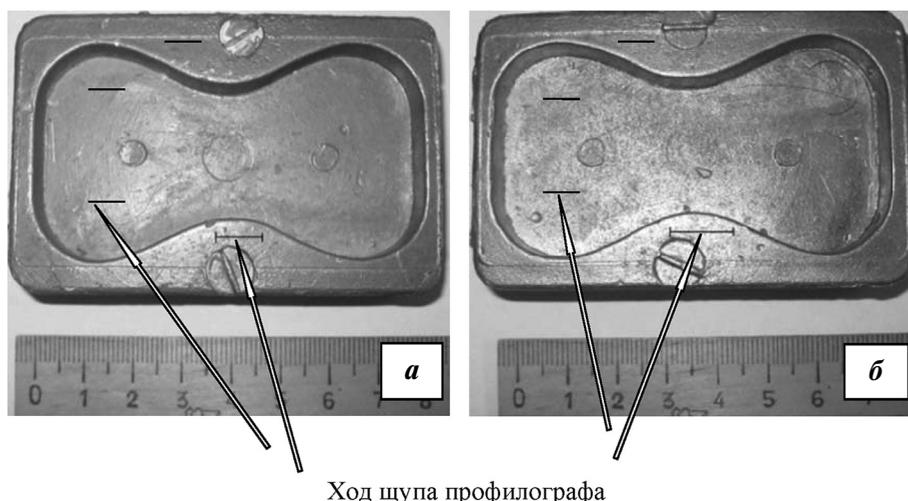


Рис. 11. Опытные отливки для оценки шероховатости, полученные с использованием керамических форм из ВтОМ (а) и плавленного кварца (б)

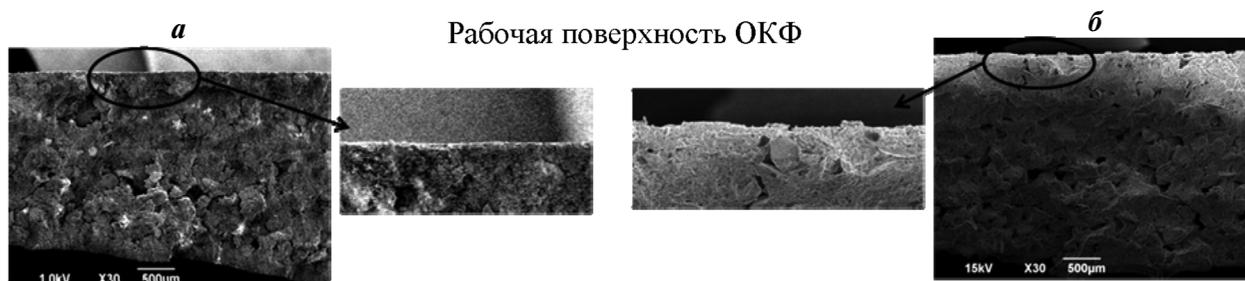


Рис. 12. Изломы огнеупорных керамических форм из VtOM (а) и плавленного кварца (б)

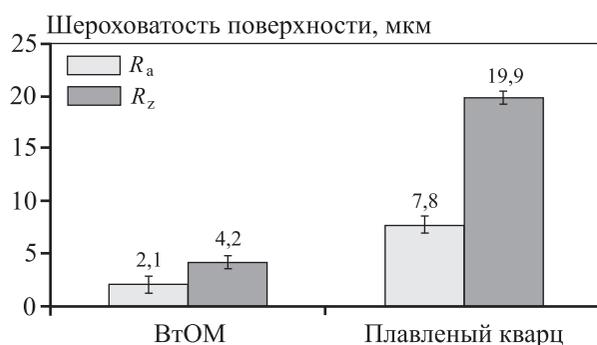


Рис. 13. Влияние материала обсыпки на шероховатость поверхности отливок

сплава АК9ч, что выражается в снижении шероховатости поверхности  $R_a$  в 3,7 раза и  $R_z$  в 4,7 раза.

Повышение чистоты поверхности (снижение показателей шероховатости) опытных отливок, полученных литьем в керамические формы на основе VtOM, можно объяснить с привлечением основных положений коллоидной химии. Дисперсионной средой в данном случае выступает суспензия на основе кремнезоля, частицы материала обсыпки можно рассматривать как дисперсные. Механизм образования геля включает в себя несколько основных стадий: объединение частиц диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) в цепочки, их ветвление и формирование непрерывной сетки геля [23,

24]. Указанные процессы можно ускорить за счет добавления в кремнезоль вещества, которое оказывает дестабилизирующее действие на двойной электрический слой вокруг частиц  $\text{SiO}_2$ . В результате этого происходит фиксация частиц друг относительно друга с формированием силоксановых связей.

Как установлено выше, в составе VtOM имеется алюминий в свободном виде и в составе соединений. Наличие алюминия на поверхности кремнезема приводит к повышению отрицательного поверхностного заряда, в результате чего происходит видоизменение адсорбции катионных веществ на поверхности кремнезема [24]. При контакте свободного алюминия с кремнезолом в процессе формирования слоев керамической формы запускаются механизмы образования гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . При этом строение алюминат-иона  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  имеет геометрическое подобие  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , что обуславливает его возможность взаимодействовать с поверхностью частиц  $\text{SiO}_2$  по механизму обменной реакции с образованием алюмосиликатных участков, которые имеют фиксированные отрицательные заряды. Механизм формирования алюмосиликатного аниона за счет реакции  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  с поверхностью частиц кремнезема схематически представлен на рис. 14.

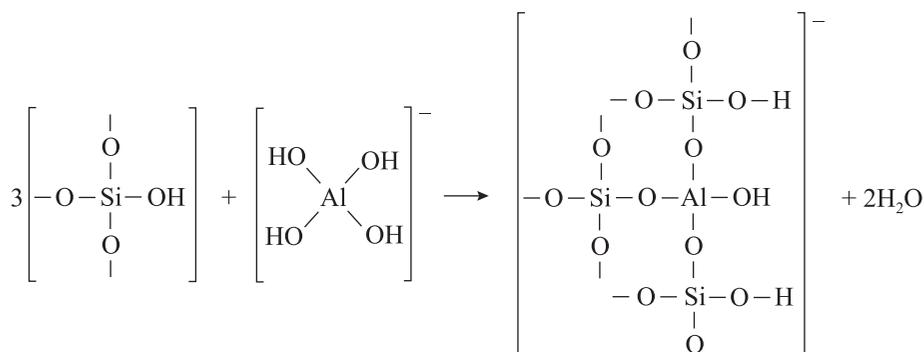


Рис. 14. Схема образования алюмосиликатного аниона [24]

Выполнен теоретический анализ строения ионных мицелл в системе «суспензия — обсыпочный материал». Согласно основным положениям коллоидной химии, ионная мицелла — это сферическое образование, в сердцевине которого имеется ядро, покрытое слоем полярных (ионных) групп [25]. Молекулы  $\text{SiO}_2$ , находящиеся на поверхности, в результате взаимодействия с водой гидратируются с образованием кремниевой кислоты. За счет последующей диссоциации ионы  $\text{SiO}_3^{2-}$  остаются на поверхности частиц, обуславливая их отрицательный заряд. При этом противоионы водорода переходят в раствор. При использовании плавленного кварца в качестве обсыпочного материала мицеллы водного золя  $\text{SiO}_2$

с одноименно заряженными диффузными слоями стремятся к отталкиванию с формированием непрочных связей (рис. 15).

При использовании ВГОМ мицелла гидроксида алюминия, которая образуется в результате контакта свободного алюминия с кремнеземом, имеет на контактном слое отрицательный заряд, а мицелла водного золя  $\text{SiO}_2$  характеризуется положительным зарядом на диффузном слое противоионов (рис. 16). В связи с этим можно сделать вывод о том, что применение ВГОМ для формирования слоев керамической формы будет способствовать образованию связей мостикового типа. За счет притяжения мицелл с разноименно заряженными диффузными слоями происходит более плот-

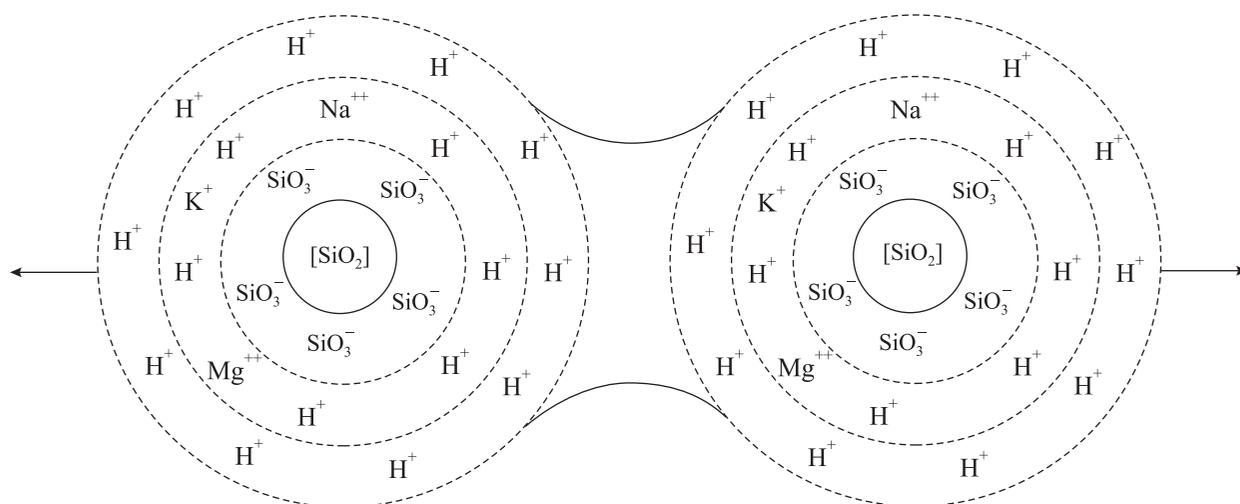


Рис. 15. Схема отталкивания мицелл водного золя диоксида кремния

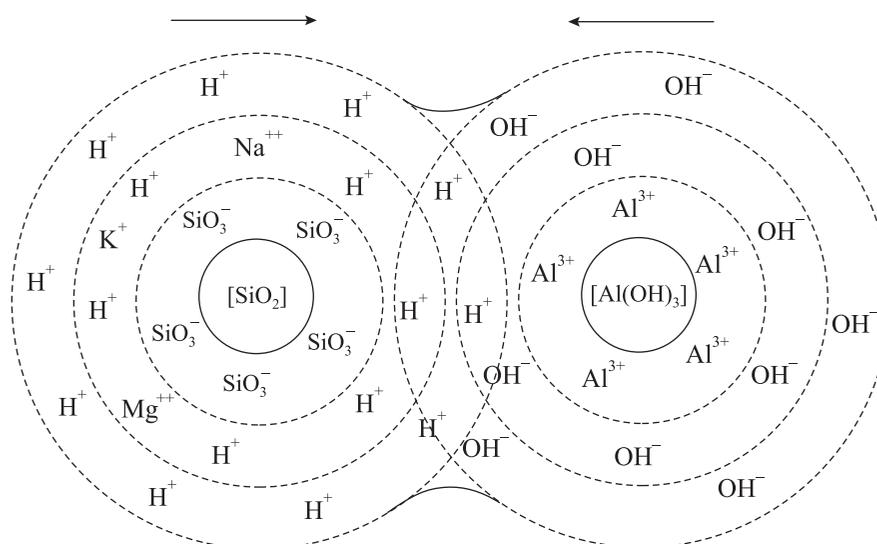


Рис. 16. Коалесценция мицелл водного золя диоксида кремния и гидроксида алюминия

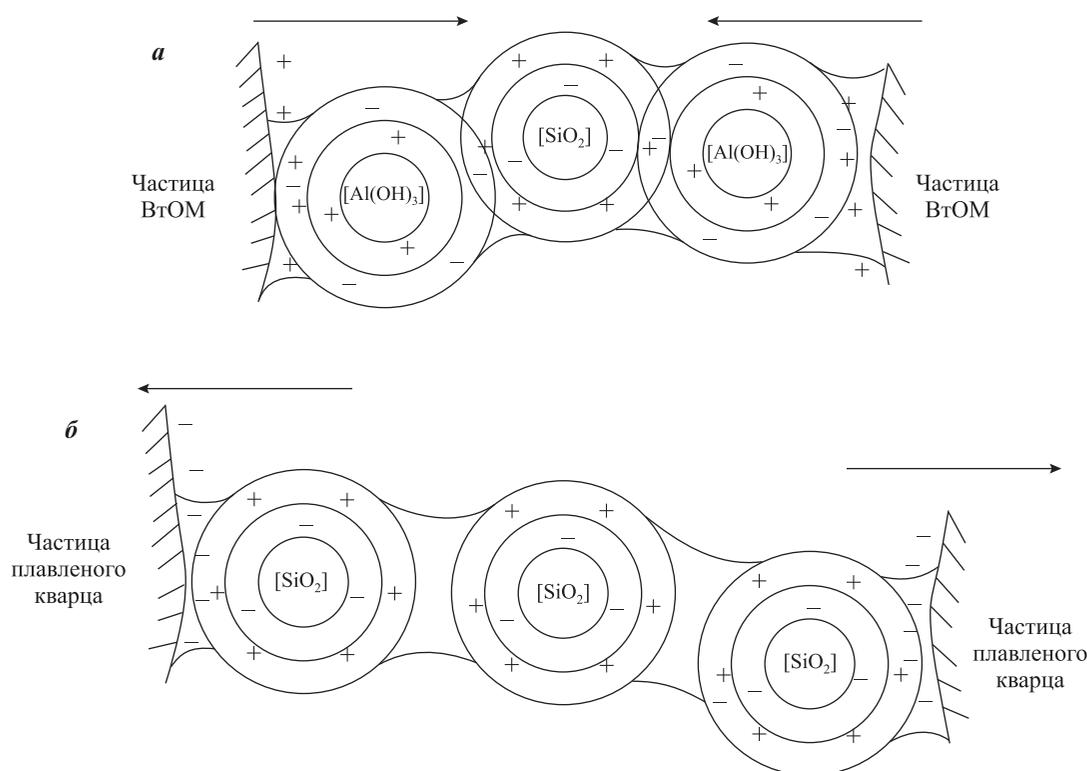


Рис. 17. Вид мостиковых связей в зависимости от вида обсыпчного материала – ВтОМ (а) и плавленного кварца (б)

ное взаимодействие частиц ВтОМ по сравнению с плавленным кварцем (рис. 17).

Использование ВтОМ в качестве обсыпчного материала способствует образованию гидрогеля из алюмосиликата. Просушивание слоев в естественных условиях и прокаливание формы при высоких температурах приводят к тому, что золь переходит в гель с образованием пор. Можно высказать предположение, что частицы ВтОМ покрыты алюмосиликатным гелем, заполняющим пространство между порами. Алюминий при этом входит в структуру геля в виде тетраэдров, выполняющих роль мостиковых связей между спаренными кремнекислородными тетраэдрами. В связи с этим тетраэдры гидроксида кремния встраиваются в положение мостиков преимущественно после того, как в системе исчерпывается алюминий. Данное предположение находит подтверждение в исследованиях, посвященных процессам рециклинга доменного шлака [26]. Следует отметить, что повышенное количество ионов  $(OH)^-$  способствует формированию гидрогеля в течение достаточно короткого периода с образованием пространственного трехмерного каркаса [27, 28]. Последний представляет собой макроструктуру алюмосиликатного геля.

## Заключение

На основании исследований фракционного, химического и фазового составов установлено, что алюминийсодержащие шлаки различного происхождения представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из металлической и неметаллической (водорастворимые и водонерастворимые соединения) частей.

Предложена практическая схема рециклирования шлаков для выделения водонерастворимой составляющей с целью ее дальнейшего использования в качестве вторичного обсыпчного материала.

Установлено положительное влияние вторичного обсыпчного материала на качество огнеупорных керамических форм при литье по выплавляемым моделям и чистоту поверхности алюминиевых опытных отливок. Применение ВтОМ способствует повышению прочности ОКФ в 9 раз по сравнению с формой из кварцевого песка, а также увеличению газопроницаемости на 15 и 33 % по сравнению с ОКФ из электрокорунда и кварцевого песка соответственно.

Выполнен теоретический анализ процессов формирования ОКФ с использованием ВтОМ.

С позиции известных положений коллоидной химии показаны механизмы взаимодействия частиц различных обсыпчных материалов с суспензией. Применение ВТОМ для формирования керамического покрытия обуславливает образование мицелл гидроксида алюминия с отрицательным зарядом на контактном диффузном слое. Взаимодействие разноименно заряженных мицелл  $Al(OH)_3$  и  $SiO_2$  способствует плотному прилеганию частиц ВТОМ друг к другу.

Теоретическое обоснование процессов формирования слоев огнеупорной керамической формы с применением ВТОМ позволяет объяснить снижение показателей шероховатости в 3,7 раза на поверхности отливок из сплава АК9ч при литье по выплавляемым моделям по сравнению со стандартными технологическими процессами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке из средств Министерства образования и науки РФ, выделяемых на программу развития СамГТУ в качестве опорного вуза.*

## Литература/References

1. *Gaustad G., Olivetti E., Kirchain R.* Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. *Resources, Conservation and Recycling*. 2012. No. 58. P. 79—87.
2. *Tsakiridis P.E.* Aluminium salt slag characterization and utilization — A review. *J. Hazard. Mater.* 2012. Vol. 217-218. P. 1—10.
3. *Макаров Г.С.* Перспективы рециклинга алюминия в России. *Технология легких сплавов*. 2007. No. 2. С. 81—87.  
*Makarov G.S.* Perspective of recycling of aluminium in Russia. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2007. No. 2. P. 81—87 (In Russ.).
4. *Peterson R.D., Newton L.* Review of aluminum dross processing. Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting. 2002. P. 1029—1037.
5. *Gel V.I., Rudakov D.N.* Development of aluminium scrap melting technology. *Non-Ferr. Met.* 2013. No. 2. P. 35—39.
6. *Thoraval M., Friedrich B.* Metal entrapment in slag during the aluminium recycling process in tilting rotary furnace. In: *Proc. EMC: Eur. Metal. Conf.* (Düsseldorf, Germany, 14—17 June 2015). Clausthal-Zellerfeld, 2015. P. 1—10.
7. *Calder G.V., Stark T.D.* Aluminum reactions and problems in municipal solid waste landfills. *J. Hazardous, Toxic and Radioactive Waste*. 2010. No. 14. P. 258—265.
8. *Selyanin I.F., Deev V.B., Kukharensko A.V.* Resource-saving and environment-saving production technologies of secondary aluminum alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. Iss. 3. P. 272—276.
9. *Лысенко А.П., Пузанов Д.С.* Задачи и перспективы переработки оксидно-солевых отходов вторичной металлургии алюминия. *Вестн. МГОУ*. 2011. No. 3. С. 10—14.  
*Lysenko A.P., Puzanov D.S.* Challenges and prospects of processing the oxide and salt waste secondary metallurgy of aluminium. *Vestnik MGOU*. 2011. No. 3. P. 10—14 (In Russ.).
10. *Ghorab H., Rizk M., Matter A., Salama A.A.* Characterization and recycling of aluminum slag. *Polymer-Plast. Technol. Eng.* 2004. Vol. 43. P. 1663—1673.
11. *Huang X.-L., El Badawy A., Arambewela M., Ford R., Barlaz M., Tolaymat T.* Characterization of salt cake from secondary aluminum production. *J. Hazard. Mater.* 2014. Vol. 273. P. 192—199.
12. *López-Delgado A., Tayibi H., Pérez C., José F., Félix A., López A.* A hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as a new raw material for calcium aluminate glasses. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 16. P. 180—186.
13. *Galindo R., Padilla I., Rodríguez O., Sánchez-Hernández R., López-Andrés S., López-Delgado A.* Characterization of solid wastes from aluminum tertiary sector: The current state of spanish industry. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 2015. Vol. 3 No. 2. P. 55—64.
14. *Bajare D., Korjakins A., Zakutajevs M., Voroneko F.* Applying of aluminium scrap recycling waste (non-metal product, NMP) for production environmental friendly building materials. In: *Modern building materials, structures and techniques: Proc. 10th Intern. Conf.* (Vilnius, Lithuania, 19—21 May 2010). Vilnius: Vilnius Gediminas Technical University, 2013. P. 13—17.
15. *Yuvaraj Mr.T., Palanivel Dr.M., Vigneswar S., Bhoopathy R., Gnanasekaran V.* Environmental feasibility in utilization of foundry solid waste (slag) for M20 concrete mix proportions. *J. Environmental Sci., Toxicol. Food Technol.* 2015. Vol. 9. No. 1. P. 16—23.
16. *Andrews A., Gikunoo E., Ofosu-Mensah L., Tofah H., Bansah S.* Chemical and mineralogical characterization of ghanaiian foundry slags. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 2012. Vol. 11. No. 2. P. 183—192.
17. *Reuter M., Xiao Y., Boin U.* Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes. In: *Proc. VII Inter. Conf. on Molten Slags Fluxes and Salts* (Cape Town, South Africa, 25—28 January 2004). The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. P. 349—356.
18. *Podbolotov K.B.* Refractory Porous materials based on secondary resources and phosphate compounds. *Refract. Industr. Ceram.* 2017. Vol. 57. No. 5. P. 484—489.
19. *Luheva B., Tsonev Ts., Petkov R.* Non-waste aluminum

- dross recycling. *J. University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2005. Vol. 40. No. 4. P. 335–338.
20. Li P., Zhang M., Teng L., Seetharaman S. Recycling of aluminum salt cake: Utilization of evolved ammonia. *Metal. Mater. Trans. B*. 2013. Vol. 44. No. 1. P. 16–19.
21. Narasimha Murthy, J. Babu Rao. Granulated blast furnace slag: Potential sustainable material for foundry applications. *J. Sustain. Metal*. 2017. Vol. 3. No. 3. P. 495–514.
22. Рязанов С.А. О комплексной переработке алюминиевых шлаков. *Литейщик России*. 2010. No. 7. С. 43–45. Ryzanov S.A. On complex processing of aluminum dross. *Liteishchik Rossii*. 2010. No. 7. P. 43–45 (In Russ.).
23. Beňo J., Adámková E., Mikšovský F., Jelínek P. Development of composite salt cores for foundry applications. *Mater. Technol.* 2015. Vol. 49. No. 4. P. 619–623.
24. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч. 1: Пер.с англ. М.: Мир, 1982. Aijler R. Chemistry of silica. Pt. 1. Moscow: Mir, 1982 (In Russ.).
25. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч. 2: Пер.с англ. М.: Мир, 1982. Aijler R. Chemistry of silica. Pt. 2. Moscow: Mir, 1982 (In Russ.).
26. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учеб. для вузов. 3-е изд., испр. СПб: Химия, 1995. Fridrihsberg D.A. Course of colloid chemistry. SPb: Khimiya, 1995 (In Russ.).
27. Брыков А.С. Химия силикатных и кремнеземосодержащих вяжущих материалов: Учеб. пособие. СПб: СПбГТИ (ТУ), 2011. Brykov A.S. Chemistry of silicate and silica-containing binders: Textbook. SPb: SPbGTI (TU), 2011 (In Russ.).
28. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. Chukin G.D. Surface chemistry and structure of dispersed silica. Moscow: Tipografiya Paladin, LLC «Printa», 2008 (In Russ.).