

УДК 621.746.58.001.57

ПЕРСПЕКТИВЫ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2013 г. Р.К. Патрин, В.М. Сизяков, В.Ю. Бажин

Национальный минерально-сырьевой университет (НМСУ) «Горный», г. Санкт-Петербург

Обсуждается проблема утилизации отходов алюминиевого производства. Дана оценка воздействия фторуглеродов катодной футеровки на окружающую среду. Представлен краткий обзор практик переработки отходов производства алюминия. Рассмотрены возможности организации безотходных технологий на алюминиевых заводах. Приведены результаты лабораторных исследований образцов отходов отработанной футеровки.

Ключевые слова: алюминиевый электролизер, катодная футеровка, отходы отработанной футеровки.

The waste recycling problem of aluminum production is discussed. The effect of cathode lining fluorocarbons on the environment is estimated. A short review of the practices concerning waste processing of aluminum production is given. The opportunities to organize nonwaste technology at aluminum plants are considered. The results of laboratory tests of waste samples of used potlining are presented.

Key words: aluminum electrolyzer, cathode lining, waste of used potlining.

ВВЕДЕНИЕ

При получении алюминия электролизом криолигноземного расплава образуются тысячи тонн отходов, проблема утилизации которых актуальна по причинам технологического, экономического и экологического характера (рис. 1). Установлено, что количество твердых отходов составляет 25–27 % от объема производства алюминия. При этом доля отходов и выбросов электролизного производства, относящихся к 2–4-му классам опасности, в несколько раз превосходит глиноземный передел [1].

В работах [2–5] отмечено, что при электролизе под действием электротермических и электрохимических процессов в составе материалов катода происходят кумулятивное накопление токсичных элементов и необратимые структурные изменения, что влечет за собой разрушение катодного устройства. В футеровке содержатся фториды Na_3AlF_6 и NaF , а также цианиды NaCN и $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Эти твердые фторуглеродсодержащие отходы необходимо хранить на специально оборудованных и дорогостоящих сооружениях (шламовых полях и полигонах). По этой причине крупные алюминиевые корпорации решают вопросы утилизации и рециклинга отходов

алюминиевого производства. Например, в 2008 г. алюминиевый концерн «Rio Tinto Alcan» (Канада) запустил завод в Квебеке по комплексной переработке футеровки производительностью 80 тыс. т/год с капиталовложениями 226,8 млн долл. США [3, 6]. В основе метода переработки лежит гидрометаллургический способ (LCL&L-процесс). Продукцией этой технологии являются в основном химические



Рис. 1. Отходы электролизного производства алюминия
1 – первичный Al, 2 – твердые отходы электролиза Al

Патрин Р.К. – аспирант кафедры металлургии НМСУ «Горный» (199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21-я линия, 2). E-mail: roman.patrin@gmail.com.

Сизяков В.М. – докт. техн. наук, проф. заведующий той же кафедрой. E-mail: kafmetall@mail.ru.

Бажин В.Ю. – докт. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: bazhin-alfoil@mail.ru.

реактивы (NaOH, CaF₂, NaF) и углеродная продукция.

Специалистами компании «Chalco» (Китай) выполнены научно-исследовательские проекты по нейтрализации и детоксикации использованных футеровочных материалов катода, в результате чего содержание фторидов может быть уменьшено до 95 %. Три технологии переработки [7–9] применены на китайских заводах Pingguo, Shandong и Yichun с пропускной способностью 15000, 6000 и 1000 т/год соответственно.

Стоит отметить, что у перечисленных методов есть свои недостатки. Так, для процесса компании «Rio Tinto Alcan» это длинный технологический цикл производства, требующий больших капиталовложений. Кроме того, переработка по данному способу осложнена контролем взрывоопасных газов, образующихся при взаимодействии оборотных растворов с футеровочными материалами. Что касается технологий компании «Chalco», то они характеризуются небольшим рынком сбыта, а также потерями фтористых солей в циклах процессов.

В России отсутствуют промышленные способы утилизации отработанных футеровочных материалов, поэтому актуальным является проведение научно-поисковых работ с целью создания технологической схемы переработки отходов электролизного производства. В настоящей работе рассмотрены физико-химические процессы, происходящие в электролизной ванне на всех стадиях эксплуатации. Проведено исследование свойств отработанной футеровки.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты атомно-эмиссионного анализа послонно отобранных образцов электролизера С-8БМ со сроком службы 49,28 мес. в ОАО «РУСАЛ Братск» представлены в табл. 1.

Таблица 2

Фазовый состав отработанной футеровки электролизера С-8БМ

№ обр.	Основная фаза	Сопутствующие фазы				Прочие
1	C	NaF	CaFeO ₂	CaAlFeSiO ₇	Na ₄ Ca ₈ Si ₅ O ₂₀	
2	NaF	C	CaFeO ₂	CaAlFeSiO ₇	AlF ₃	
4	NaF	C	CaF ₂	Na ₃ AlF ₆	–	
5	C	NaF	CaF ₂	Na ₃ AlF ₆	MgFeAlO ₄	<3%
7	SiO ₂	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Ti ₃ AlN	–	–	
9	SiO ₂	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Ti ₃ AlN	–	–	

Получены кривые распределения химических элементов в зависимости от их расположения в катодном устройстве, а также определены новообразованные комплексные соединения в футеровочных материалах по результатам рентгенофазового исследования (табл. 2).

Подобный анализ был проведен при аутопсии электролизера ОА-300М1 на заводе ОАО «СУАЛ» филиал «УАЗ-СУАЛ» (Каменск-Уральский, Свердловская обл.).

С учетом полученных результатов подобраны необходимые реагенты для процессов химической переработки. Среди отходов отработанной футеровки выделены 3 основных принципиально отличающихся между собой материала: графитированные, карбидокремниевые и изоляционные. С помощью дифференциально-термического анализа, выполненного на совмещенном ДСК-ТГА термоанализаторе SDT Q600 и масс-спектрометре Pfeiffer Vacuum Termostar GSD 301 T3, исследованы термодинамические характеристики образцов – как исходных, так и с добавлением химических реагентов (рис. 2).

Таблица 1

Химический состав отработанной футеровки электролизера С-8БМ

№ обр.	Содержание элементов, %							
	Na	Al	Mg	Ca	Li	Fe	K	Si
1	10,6	0,81	0,08	0,32	0,09	0,32	0,02	0,67
2	16,4	2,75	0,09	0,59	0,1	0,15	0,01	0,24
3	18,6	3,79	0,09	0,52	0,09	0,14	0,02	0,2
4	13,4	8,33	0,34	4,79	0,32	0,09	0,04	0,69
5	13,4	9,8	0,2	4,77	0,22	0,08	0,02	0,36
6	10,7	10,4	0,11	1,05	0,13	0,27	0,03	0,61
7	1,65	25	1,45	0,38	0,02	1,3	0,27	22,4
8	2,08	22,4	1,47	0,43	0,02	1,59	0,44	23,2

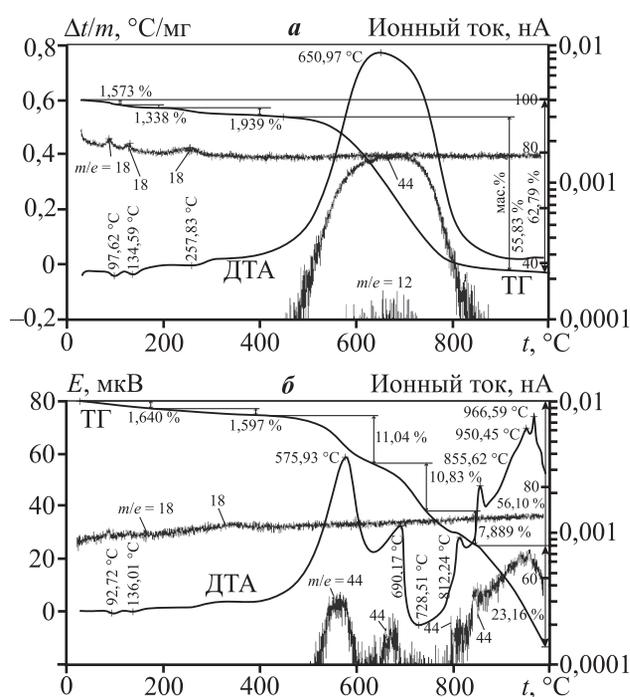


Рис. 2. Результаты дифференциально-термического анализа графитированного образца без добавки (**а**) и с введением 35 мас.% CaCO_3 (**б**)

В ходе исследования изучены процессы, влияющие на потерю массы, степень обезуглероживания и образование летучих форм фторидов, определены основные экзо- и эндотермические эффекты, а также их диапазоны, рассмотрено влияние добавок на протекание химических реакций процесса. В качестве примесей при переработке отработанной футеровки рекомендованы вещества, содержащие Са (CaO , CaCO_3 , CaSO_4 , Ca(OH)_2), с целью дезактивации водорастворимых форм фторидов и снижения содержания фтора в отходящих газах.

После оценки данных, полученных на термоанализаторе, и во время расшифровки дериватограмм был проведен термодинамический расчет возможных химических реакций между соединениями, которые присутствуют в графитизированных, карбидокремниевых и изоляционных отходах с добавленными химическими реагентами. Результаты показали, что большинство реакций с участием CaO и CaCO_3 – экзотермические, что, в свою очередь, обеспечивает повышение скорости всех химических взаимодействий при уменьшении расхода топлива при утилизации отходов.

Для подтверждения рациональности предлагаемого способа переработки отработанной футеровки в лабораторных условиях проведены эксперименты,

связанные с пирометаллургической обработкой во вращающихся печах, в ходе которых определены такие технологические параметры, как количество Са-содержащих добавок, гранулометрический состав, продолжительность этапов процесса и температурный режим [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время назрела необходимость разработки концепции строительства техногенного завода по комплексной переработке отходов алюминиевой промышленности, таких как вторичный алюминий, литейные шлаки, катодная футеровка, огарки анодов, шламы газоочистки. Для их эффективной утилизации необходимо создать безотходную технологию, наносящую минимальный экологический ущерб окружающей среде, имеющую низкие капитальные затраты на ее реализацию и позволяющую получать максимальную прибыль.

В свете сказанного предложены новый подход и методика исследования, позволяющие получить технологические схемы для переработки отходов футеровки с оптимальной логистикой производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аншиц А.Г., Поляков П.В., Крюковский В.А., Сафарова Л.А. Экологические аспекты производства алюминия электролизом: Анал. обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО АН СССР, 1991.
2. Сорлье М., Ойя Х.А. Катоды в алюминиевом электролизе / Пер. с англ. П.В. Полякова. Красноярск: Изд-во КГУ, 1997.
3. Sorlie M., Oye H. Cathodes in Aluminium Electrolysis. 3-rd ed. Dusseldorf: Aluminium – Verlag Marketing and Kommunikation. GmbH, 2010.
4. Гринберг И.С., Рагозин А.В., Тенигин. А.Ю. Охрана окружающей среды в производстве алюминия. СПб: МАНЭБ, 2006.
5. Wangxing Li, Xiping C. // Light Metals. 2008. P. 855–860.
6. Hamel G., Breault R., Charest G. et al. // Ibid. 2009. P. 921–926.
7. Wangxing Li, Xiping C. // Ibid. 2005. P. 515–517.
8. Wangxing Li, Xiping C. // Ibid. 2006. P. 219–222.
9. Chen X. // Ibid. 2010. P. 859–861.
10. Пат. 2477820 (РФ). Способ обработки отработанной футеровки от электролитической плавки алюминия / В.Ю. Бажин, С.П. Мозер, Р.К. Патрин. 2013.