ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ И ДОСТИЖЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

INNOVATION ACTIVITY AND ADVANCES FOR HIGHER EFFICIENCY OF PRODUCTION AD PLANTS OF MINING-METALLURGICAL COMPLEX

УДК 621.746.58.001.57

В.М.СИЗЯКОВ, *д-р техн. наук, заведующий кафедрой, (812) 320-14-59*
А.А.ВЛАСОВ, *аспирант, wlasow87@mail.ru*
В.Ю.БАЖИН, *канд. техн. наук, доцент, bazhin-alfoil@mail.ru*
В.В.ГЕМБИЦКИЙ, *канд. техн. наук, директор Центра коллективного пользования, (812) 527-64-04*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

V.M.SIZYAKOV, *PhD in eng.sc., head of the chair, (812) 320-14-59*
A.A.VLASOV, *post-graduate student, wlasow87@mail.ru*
V.Y.BAZHIN, *PhD in eng.sc., associate professor, bazhin-alfoil@mail.ru*
V.V.GEMBICKI, *PhD in eng.sc., director of the Centre, (812) 527-64-04*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГЛИНОЗЕМНОЙ ПЫЛИ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ

Практически все виды сырья, используемые в производстве алюминия, имеют мелкодисперсный состав, что при проведении технологических операций вызывает пыление, которое приводит к образованию некондиционных отложений сырья. Их оборот в основное производство способствует ухудшению технико-экономических показателей процесса.

Пробы глиноземной пыли отбирали с отметки +16,0 м на алюминиевых заводах России, использующих различные технологии. При нахождении на верхних ярусах корпуса электролиза глинозем сорбирует влагу, фториды и углерод. Проникновение фторидов в объем частиц глинозема зависит от кристаллофизических особенностей зерен. При высокой слоистости частиц фториды равномерно распределяются как на поверхности, так и в объеме частиц. Преимущественно твердые фториды (хиолит) проникают в трещины и деформации зерен глинозема, а фторводород адсорбируется на поверхности с образованием фторида алюминия.

Глиноземная пыль предприятия, работающего длительное время с криолитовым отношением 2,2-2,35, содержит большое количество кремния. Соединения кремния покрывают зерна глинозема игольчатой пленкой.

Ключевые слова: глиноземная пыль, электролитическое восстановление алюминия, рециклинг.

FACTORS OF ALUMINA DUST FORMATION IN PRIMARY ALUMINUM PRODUCTION

All types of raw materials used in aluminum production, are finely dispersed structures, which cause dusting during manufacturing operations, which leads to the formation of substandard raw material deposits. Their turnover in primary production contributes to the deterioration of techno-economic parameters of the process.

Alumina dust samples werea collected with a mark of 16,0 meters on aluminum smelters in Russia, in the process of various technologies application. While in the upper layers alumina absorbss moisture, fluorides, and carbon. Penetration of fluoride in the amount of alumina particles depends of the crystallographic characteristics of the grains. At high stratification of the particles, fluorides are evenly distributed on the surface, and in the bulk of the particles. Mostly solid fluorides penetrate into cracks and deformation of the grains of alumina and hydrogen fluoride is adsorbed on the surface with the formation of aluminum fluoride.

Alumina dust produced by the company operating for a long time with the cryolite ratio 2,2-2,35, contains a large amount of silicon. Silicon compound coat grain acicular alumina film.

Key words: alumina dust, electrolytic recovery of aluminum recycling.

Введение. При электролизе криолит-глиноземных расплавов выделяются вещества, содержащие газообразные и твердые частицы, которые в основном состоят из глинозема, фторсолей, углерода и смолистых возгонов. Практически все виды сырья, используемые в производстве алюминия, имеют мелкодисперсный состав, что вызывает пыление при проведении технологических операций [5]. Предельно допустимая концентрация глинозема в воздухе рабочей зоны составляет 6 мг/м^3 [1]. Однако, по данным зарубежных (США, Канада, Норвегия, Польша) и отечественных научно-технических источников, содержание пыли на рабочих местах при выполнении отдельных операций составляет 100 мг/м^3 и более [5].

Использование в современных электролизерах систем точечного питания и сухой газоочистки с эффективностью улавливания выделений 99 % позволяет снизить выбросы вредных веществ в атмосферу. Расчетный материальный баланс [4] показывает, что главным источником выбросов является электролизный корпус. Поэтому резерв дальнейшего снижения выбросов глиноземной пыли связан с сокращением фонарных выбросов корпусов электролиза [7].

Пыление глинозема приводит к образованию некондиционных отложений сырья на территории электролизного корпуса и алюминиевого завода. Их оборот в основное производство способствует ухудшению технико-экономических показателей процесса, вследствие существенного отличия физико-химических свойств от требуемых современными предприятиями. Расход глинозема на алюминиевых заводах России составляет от 1915 до 1950 кг/т Al, при этом теоретически необходимый расход для производства алюминия-сырца экспортной чистоты равен 1818,13-1826,12 кг/т Al [6]. В связи с этим представляет интерес рециклинг глиноземной пыли как один из способов снижения негативного экологического влияния предприятий, производящих первичный алюминий.

Проблеме потерь глинозема в электролитическом производстве алюминия не уделяется должного внимания. Мировая научная общественность уже подвела итоги по данному вопросу, назвав мелкую фракцию главной причиной образования глиноземной пыли [2, 4, 5, 8]. Однако до сих пор потери глинозема даже на самых современных алюминиевых заводах составляют от 2,0 до 4,5 % расхода сырья.

Теоретическая часть. Основной статьей балансовых потерь глинозема являются потери в корпусе электролиза за счет пыления. Казалось, что с введением современных систем автоматической подачи глинозема (АПГ) проблема пыления глинозема будет решена [3]. Однако до сих пор даже при самых современных технологиях электролиза потери глинозема остаются высокими [6].

Таблица 1

Результаты гранулометрического анализа глиноземной пыли, %

Образец	Гранулометрический состав, мкм								
	+0,0 –1,0	+1,0 –3,0	+3,0 –5,0	+5,0 –10,0	+10,0 –20,0	+20,0 –45,0	+45,0 –100,0	+100,0 –125,0	+125,0 –150,0
A	0,431	2,342	2,246	12,224	52,068	30,689	0,0	0,0	0,0
B	0,106	1,395	1,211	5,37	22,438	62,249	7,231	0,0	0,0
*C**	0,0	0,007	0,533	1,378	1,9672	7,624	61,589	14,138	6,71
*Д***	0,0	0,109	0,513	1,369	2,75	15,673	62,729	9,229	4,055

Примечание: *C** – первичный глинозем, производитель Гвинея; *Д*** – первичный глинозем, производитель АГК.

Проводились измерения концентрации взвешенных веществ в зоне фонарей электролизных корпусов при различных технологических режимах [4]. Результаты работы свидетельствуют о том, что основной причиной необоснованных потерь глинозема является повышенное содержание мелкой фракции и низкая прочность кристаллов глинозема.

Были установлены количественные результаты индекса пыления для металлургических глиноземов различных поставщиков с широким диапазоном физико-химических свойств [2], которые подтверждают результаты ранее проводимых исследований.

Экспериментальная часть. В данной работе изучаются причины образования некондиционных потерь глинозема за счет пыления. Пробы глинозема отбирались с отметки +16,0 м на алюминиевых заводах России, использующих различные технологии: самообжигающегося анода (СА) и обожженного анода (ОА).

Образцы изучали в отделе аналитических исследований Центра коллективного пользования (ЦКП) Горного университета. Исследованы структурные особенности, определен вещественный и гранулометрический состав образцов глинозема.

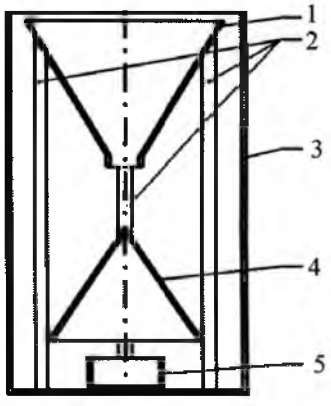
Изучение гранулометрического состава было проведено при помощи лазерного анализатора Horiba LA-950 (табл.1). Средний размер частиц пробы *A* (технология ОА) составил 16,63 мкм, пробы *B* (технология СА) 19,65 мкм, что на 67,12 и 52,17 мкм меньше, чем для первичных глиноземов соответственно производства Гвинеи и Агинского глиноземного комбината (АГК).

При помощи установки ПМ-1 (см. рисунок), разработанной специалистами кафедры металлургии цветных металлов Горного университета, изучена способность некондиционных глиноземов к пылению. Установка позволяет моделировать процесс образования глиноземной пыли при загрузке глинозема в бункеры, на укрывном материале электролизера и на поверхности электролита.

Индекс пыления исследуемых некондиционных глиноземов составил 0,0846 и 0,0811 мг/г для образцов соответственно *A* и *B*. Данные значения в 1,05-3,66 раза выше, чем у первичными глиноземов (0,0231-0,0769 мг/г).

При помощи рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием метода фундаментальных параметров (полуколичественный анализ) было определено содержание элементов.

Из табл.2 видно, что по химическому составу глиноземная пыль существенно отличается от металлургического глинозема.



Установка для определения индекса пыления металлургических глиноземов (ПМ-1)

1 – загрузочная воронка; 2 – опоры; 3 – корпус камера; 4 – металлический конус; 5 – коллекторный стакан

Таблица 2

Химический состав образцов глинозема по массе, %

Образец	Fe_2O_3	CaO	K_2O	P_2O_5	SiO_2	MgO	Na_2O	C+S	F	MOI	LOI
A	0,53	0,61	0,48	0,14	0,50	0,05	2,27	0,27	2,79	5,00	5,86
B	0,59	0,66	0,43	0,05	3,62	-	3,02	0,23	1,58	4,00	5,60
C	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	2,4	2,46
Д	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	1,4	4,64

Примечание. MOI – физически или химически адсорбированная влага, удаляется при 300 °С; LOI – гидратированная или кристаллизационная влага, удаляется при 1100 °С.

Высокое содержание примесей и мелкой фракции затрудняет ее рециклинг для питания электролизеров [9].

Целью проведения химико-микроструктурного исследования было изучение распределения примесей в глиноземной пыли. По этим результатам можно судить о вкладе взаимодействий компонентов отходящих электролизных газов с металлургическим глиноземом в уровень образования глиноземной пыли. Химико-микроструктурное исследование проводилось с использованием методов растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV (JEOL, Япония) с аналитической приставкой INCA (Oxford, Великобритания).

Работа проведена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

Обсуждение результатов. Образцы *A* и *B* отобраны на заводах, использующих различные технологии электролиза: *A* – электролизеры с обожженными анодами и поточным питанием; *B* – электролизеры с самообжигающимся анодом и точечным питанием. Расход глинозема на предприятии *A* в 2008 г. составил более 1940 кг/т Al, на предприятии *B* – 1920 кг/т Al.

Гранулометрический анализ образцов *A* и *B* подтверждает выводы предыдущих исследований [1-6] о существенном вкладе мелких фракций в потери глинозема. Пробы на 95 % состоят из частиц размером не более 40 мкм.

Химический анализ (табл.2) свидетельствует о высоком содержании влаги как MOI, так и LOI. Продолжительное время нахождения глинозема на открытой поверхности не препятствует взаимодействию воздуха с влагой, тем самым объясняется повышение содержания влаги MOI. Рост влаги LOI свидетельствует об увеличении содержания гидроксидсодержащих фаз глинозема. Данный факт может быть объяснен с двух позиций: 1) фазовые переходы оксида алюминия в глиноземной пыли; 2) преимущественное пыление гидроксидсодержащих фаз оксида алюминия.

Очевидно, что при длительном нахождении глиноземной пыли в атмосфере электролизных газов и пыли (CO_2, CO, C, HF, $NaAlF_4$ и др.) глинозем как хороший адсорбент насыщается посторонними примесями. Вероятно, при определенных условиях данные примеси могут проникать в кристаллическую решетку оксида алюминия, делая ее более аморфной. Фазовые переходы могут служить причиной неправильного понимания вклада различных статей в образование глиноземной пыли.

Обладая высокой адсорбционной способностью, глинозем в течение длительного времени насыщается фторидами. Микроструктурное исследование показало, что частицы с ровной сферической поверхностью соответствуют химической формуле хиолита (Na_5Al3F_{14}). Хиолит кристаллизуется при температуре 734 °С. Его образование на верхней отметке корпуса возможно при распаде испаряющегося тетрафторалюмината натрия:

$$5\ NaAlF_4 = 5\ Na_5Al_3F1_4 + 2\ AlF_3. \quad (1)$$

Частицы глинозема, имеющие достаточно большую удельную поверхность, содержат фтор в виде фторида алюминия, образованного по реакции (1) или в результате взаимодействия с фторводородом:

$$HF + Al_2O_3 = AlF_3 + H_2O. \quad (2)$$

Снижение содержания альфа-фазы оксида алюминия, обнаруженное ранее, может быть объяснено взаимодействием с фторводородом. В данном образце содержание кристаллической влаги довольно высокое (11 %), вероятно, из-за продолжительного контакта с отходящими электролизными газами.

Участки, имеющие более темный цвет, содержат большое количество углерода. Наибольшему содержанию углерода соответствует максимальное содержание серы, что, вероятно, обусловлено воздействием карбонилсульфида с гидроксидом алюминия:

$$\begin{gathered} COS_{(г)} + 2\ Al(OH)_3 \rightarrow \\ \rightarrow Al_2O_3 + 3CO_{2(г)} + 3H_2S_{(г)}; \\ \triangle G(80\ °C) = -39\ кДж/моль. \end{gathered} \quad (3)$$

Углерод также образуется в результате осаждения мелких частиц или адсорбции диоксида и оксида углерода на поверхности глинозема.

Химико-структурные особенности образца *B* в большей части соответствуют особенностям образца *A*. Определенный рентгенофлуоресцентным анализом SiO_2 при помощи микроанализа частиц глинозема обнаружен не был.

Чтобы точно понять влияние отдельных химических соединений на образование потерь, аншлифы образцов глиноземной пыли *A* и *B* были исследованы при помощи микроанализа.

Результаты микроструктурного исследования свидетельствуют о том, что фторсодержащие соединения распределяются преимущественно по поверхности частиц глинозема, однако в некоторых частицах обнаружено примерно равное содержание фтора как внутри частицы, так и на поверхности. Подобные закономерности были выявлены для частиц с высокой слоистостью. Фтор и натрий равномерно распределяются по всему объему частицы глиноземной пыли.

Общая закономерность распределения прослеживается и для частиц глинозема пробы *B*. Однако в частицы с плотной структурой фториды не проникают, они адсорбируются лишь на поверхности. Если в образце *A* распределению фтора соответствует распределение натрия, то в образце *B* натрий отсутствует, что может быть объяснено взаимодействием глинозема с фторводородом.

Образцы *A* и *B* отличаются содержанием кремнезема (табл.2). Глинозем *B* содержит 3,62 % SiO_2, причем соединения кремния не проникают внутрь частицы, а образуют поверхностную пленку.

Соединения кремния образуются за счет возгонки фторида кремния по реакции

$$SiO_2 + AlF_3 = SiF_4 \uparrow + Al_2O_3. \quad (4)$$

Кремний является более электроположительной примесью, чем алюминий. Повышенное образование фторида кремния может быть объяснено использованием в корпусе кислых электролитов с криолитовым отношением 2,2-2,4, а следовательно, высокой активностью фторида алюминия, что объясняет смещение реакции (4) в сторону образования фторида кремния.

Выводы. 1. При пылении глинозема в электролизном корпусе образуются некондиционные отложения сырья, которые характеризуются большим содержанием оксида алюминия (70-85 %) мелкой фракции (более 90 % фракции – 45 мкм). Повторное использование данного техногенного сырья связано с большим риском снижения технико-экономических показателей процесса электролиза.

2. При нахождении на верхних ярусах корпуса электролиза глинозем сорбирует влагу, фториды и углерод. Увеличение влаги происходит за счет не только химической и физической адсорбции, но и гидратированной и кристаллизационной влаги. Возможно, влага LOI образуется в результате взаимодействия альфа-фазы оксида алюминия с фторводородом.

3. Глиноземная пыль характеризуется высоким содержанием фторидов. Проникновение фторидов в объем частиц глинозема зависит от кристаллофизических особенностей зерен. При высокой слоистости частиц фториды равномерно распределяются как по поверхности, так и по объему частиц. Преимущественно твердые фториды (хиолит) проникают в трещины и деформации зерен глинозема, а фторводород адсорбируется на поверхности с образованием фторида алюминия.

4. В плотных зернах глиноземной пыли углерод распределяется равномерно.

5. Глиноземная пыль предприятия, работающего длительное время с криолитовым отношением 2,2-2,35, содержит большое количество кремния. Соединения кремния покрывают зерна глинозема игольчатой пленкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Галевский Г.В.* Экология и утилизация отходов в производстве алюминия / Г.В.Галевский, Н.М.Кулагин, М.Я.Минцис. Новосибирск: Наука. 1997. 153 с.

2. *Исаева Л.А.* Пыление и текучесть глинозема с различными физико-химическими свойствами / Л.А.Исаева, А.Б.Браславский, П.В.Поляков // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2008. № 6. С.20-26.

3. *Козьмин Г.Д.* Освоение и эксплуатация автоматической подачи глинозема в электролизеры / Г.Д.Козьмин, В.Т.Бикмурзин // Современные тенденции в развитии металлургии легких металлов: Сб. трудов / ВАМИ. СПб, 2001. С.98-108.

4. *Кондратьев В.В.* О потерях глинозема при производстве алюминия на электролизерах с верхним токоподводом / В.В.Кондратьев, Э.П.Ржечицкий // Алюминий Сибири-2005 / ООО «Версо». Красноярск, 2005. С.76-84.

5. *Метляева О.В.* Изучение возможности снижения потерь при электролитическом получении алюминия / О.В.Метляева, Л.Е.Сафарова // Современные проблемы в развитии металлургии легких металлов: Сб. трудов / ВАМИ. СПб, 2001. С.303-306.

6. *Сизяков В.М.* Расход глинозема на алюминиевых заводах России / В.М. Сизяков, В.Ю.Бажин, А.А.Власов // Современные технологии освоения минеральных ресурсов: Сб. трудов / СФУ. Красноярск, 2010. С.25-32.

7. *Уэдде Г.* Контроль выбросов в алюминиевой промышленности // Алюминий Сибири-2003 / ООО «Версо». Красноярск, 2003. С.8-21.

8. *Lindsay S.J.* SGA requirements in coming years // Light metals-2005 / TMS. New Orleans, 2005. P.117-123.

9. *Welch B.J.* Combining industrial engineering with fundamentals to improve operating and control practices for cells with increased operating amperage // Цветные металлы-2010 / ООО «Версо». Красноярск, 2010. С.467-476.

REFERENCES

1. *Galevsky G.V.*, *Kulagin N.M.*, *Mintsis M.J.* Ecology and waste in the production of aluminum. Novosibirsk: Nauka, 1997. 153 p.

2. *Isaeva L.A.*, *Braslavsky A.B.*, *Polyakov P.V.* Dusting and fluidity of alumina with different physical and chemical properties / Proceedings of the universities. Non-ferrous metallurgy. 2008. № 6. P. 20-26.

3. *Kozmin G.D.*, *Bikmurzin V.T.* Exploration and exploitation of automatic feeding of alumina electrolysis // Modern trends of development metallurgist's light metals: Proceedings / VAMI. Saint Petersburg, 2001. P.98-108.

4. *Kondratyev V.V.*, *Rzhechitsky E.P.* On the loss of alumina in the production of aluminum cell with top current lead / Aluminium of Siberia-2005 / Verso Ltd., Krasnoyarsk, 2005. P.76-84.

5. *Metlyaeva O.V.*, *Safarova L.E.* Exploring the possibility of reducing the losses on the production of aluminum // Modern trends of development metallurgist's light metals: Proceedings / VAMI. Saint Petersburg, 2001. P.303-306.

6. *Sizyakov V.M.*, *Bazhin V.Y.*, *Vlasov A.A.* Consumption of alumina smelters Russia // Modern technologies of mineral resources: Proceedings / SFU. Krasnoyarsk, 2010. P.25-32.

7. *Uedde G.* Control of emissions in the aluminum industry // Aluminium of Siberia-2003 / Verso Ltd. Krasnoyarsk, 2003. P.8-21.

8. *Lindsay S.J.* SGA requirements in coming years // Light metals-2005 / TMS. New Orleans, USA, 2005. P.117-123.

9. *Welch B.J.* Combining industrial engineering with fundamentals to improve operating and control practices for cells with increased operating amperage // Non-Ferrous Metals-2010 / Verso Ltd., Krasnoyarsk, 2010. P.467-476.