



ПРОБЛЕМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ В АЛЮМИНИЕВОЙ ОТРАСЛИ

Немчинова

Нина Владимировна,
заведующая кафедрой

металлургии цветных металлов
ИрГТУ,

доктор технических наук, профессор,
руководитель НИЛ

«Физико-химические исследования
металлургических процессов»



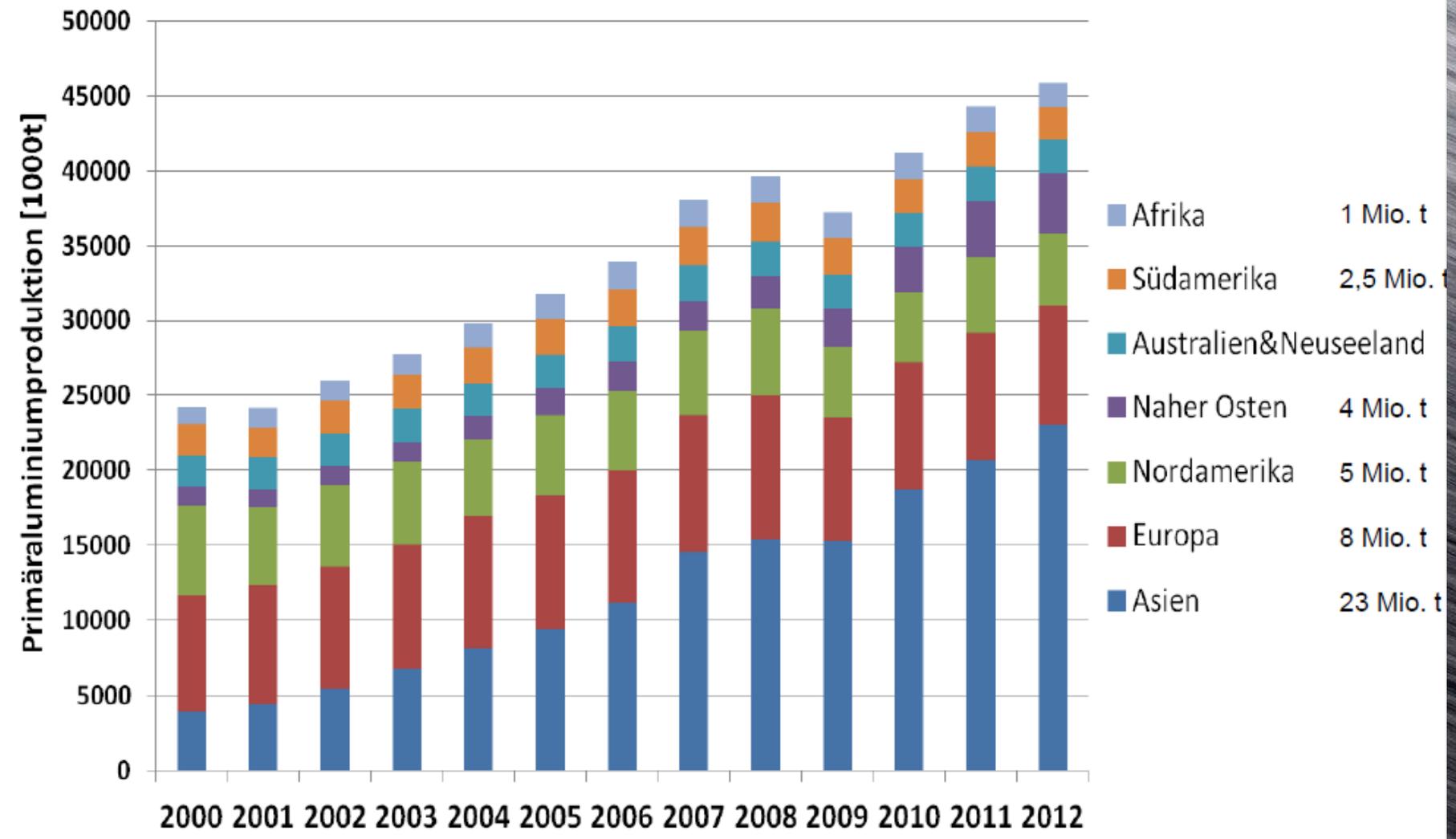
Введение



На долю **6** крупнейших в мире производителей алюминия приходится **более 40%** мирового производства алюминия.

Цена за 1 т Al на 25.09.2014
1927 \$.

Введение



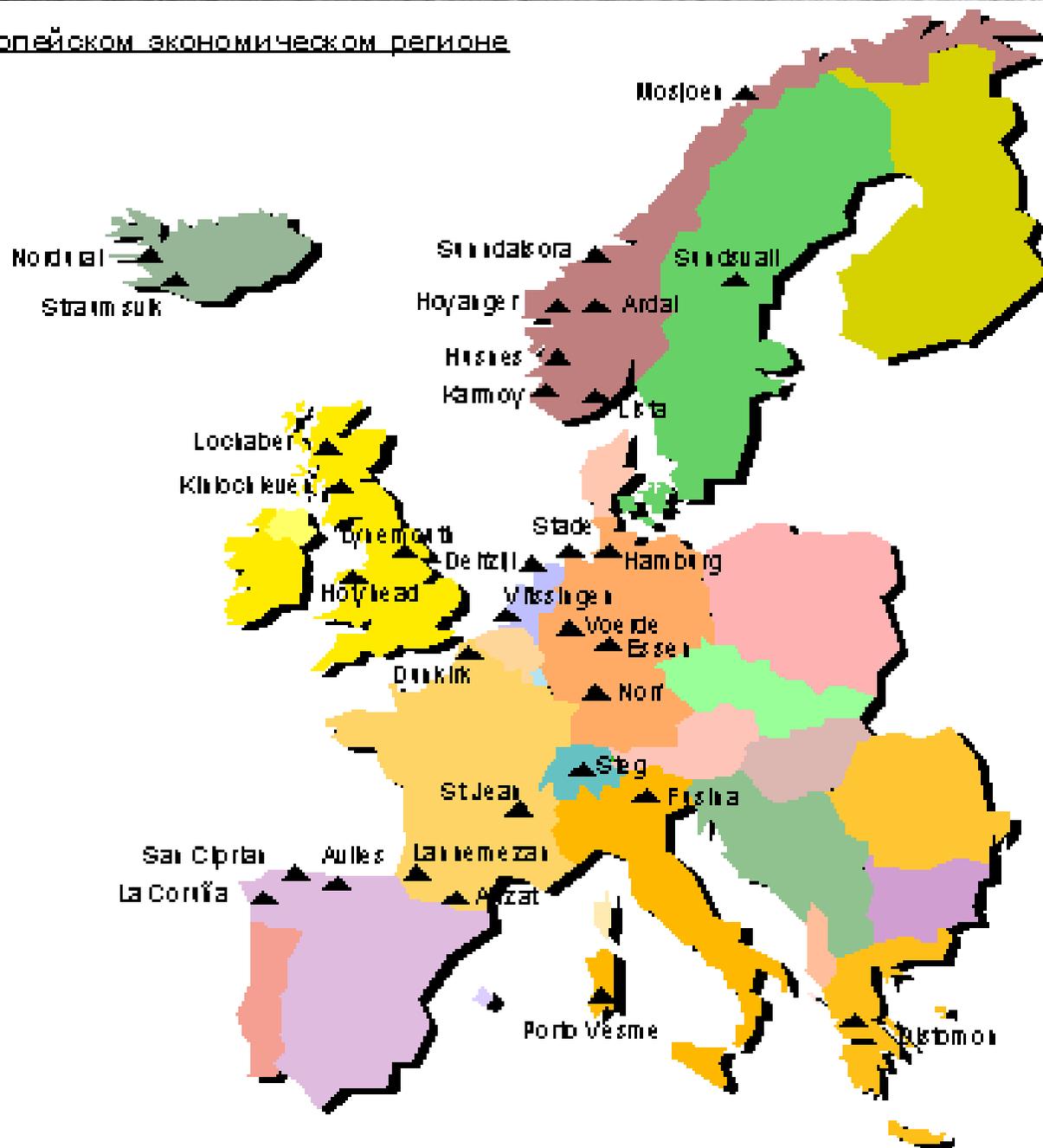
Weltjahresproduktion 2012: 46 Mio. t

Datenbasis: Veröffentlichungen des USGS 2001 - 2013

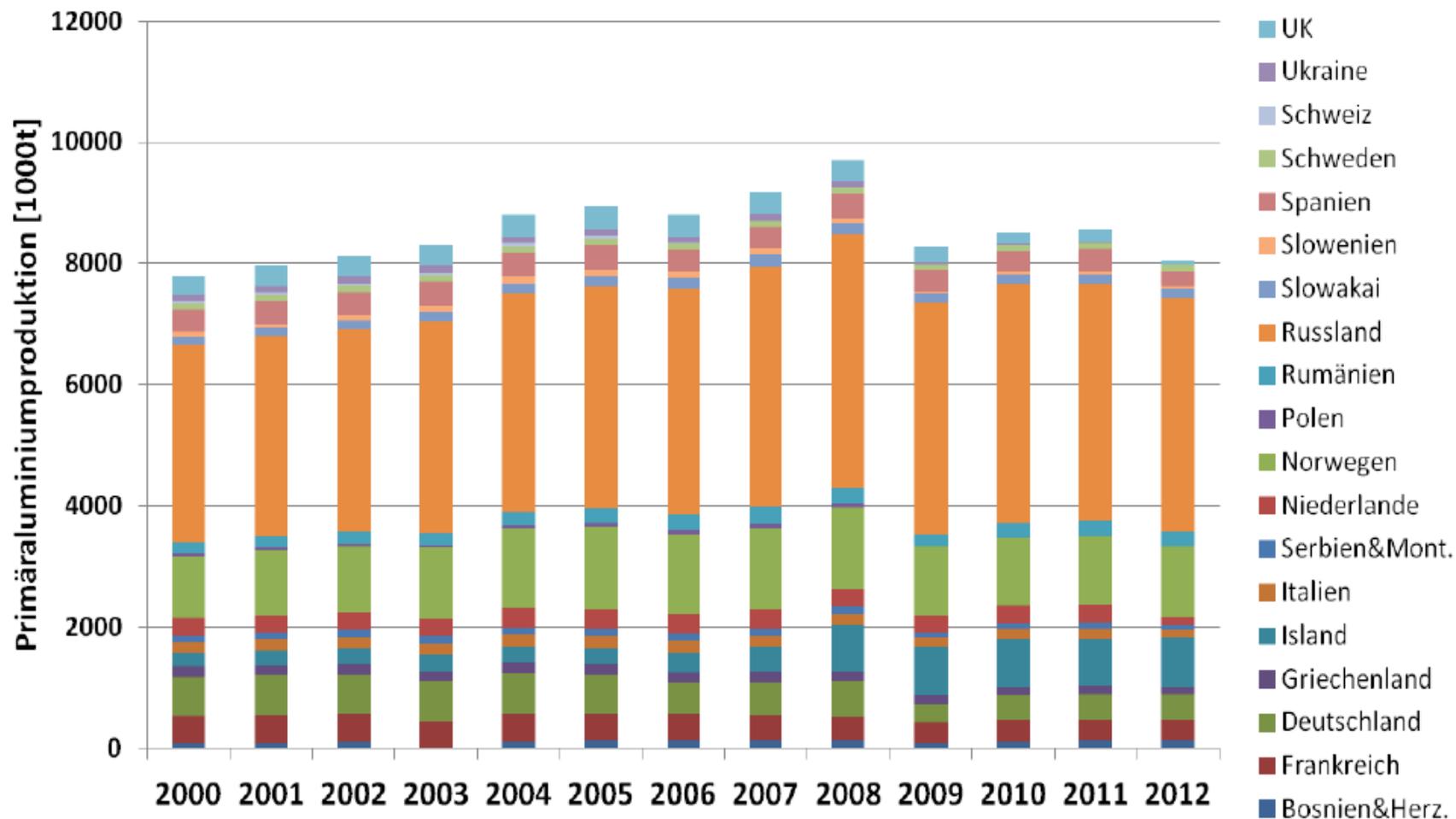
Globale Aluminiumproduktion

Металлургия алюминия Введение

АЗ в европейском экономическом регионе

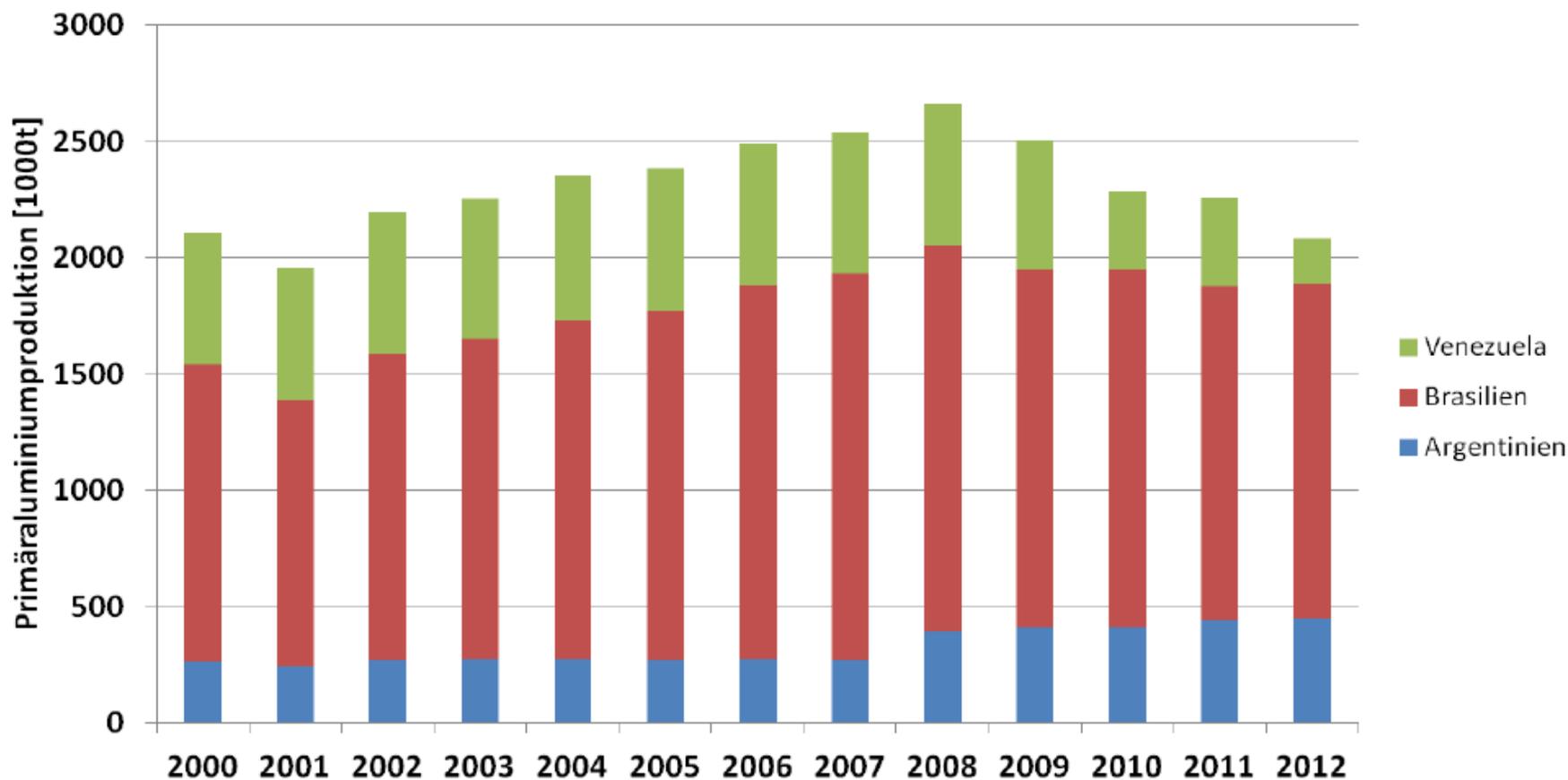


В большинстве западно-европейских стран производства первичного алюминия расположены в сравнительно отдаленных регионах, что видно на карте Европы.



Datenbasis: Veröffentlichungen des USGS 2001 - 2013

Europäische Aluminiumproduktion



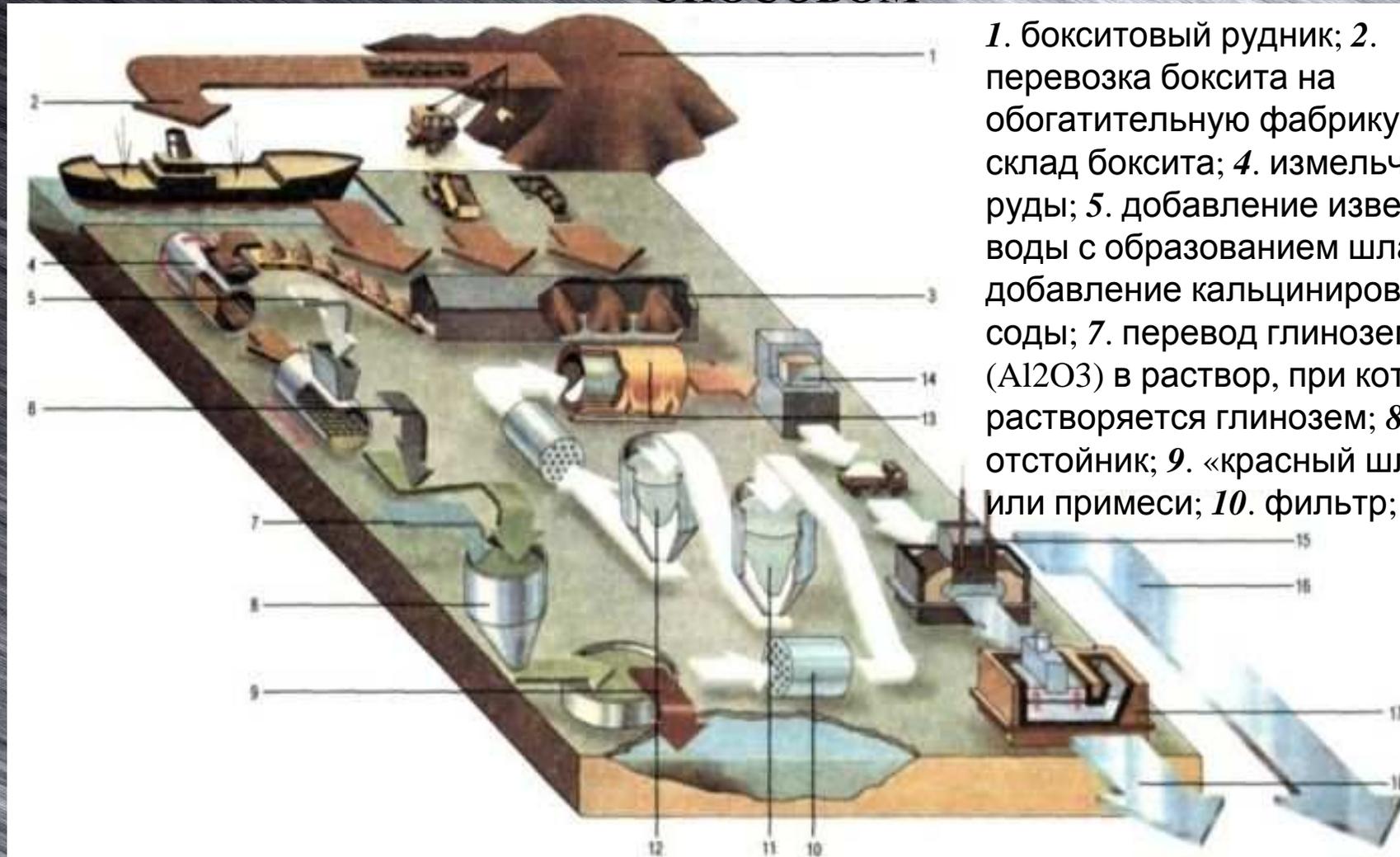
Datenbasis: Veröffentlichungen des USGS 2001 - 2013

Объединенная компания «РУСАЛ»

РУСАЛ – крупнейший в мире производитель алюминия и один из крупнейших производителей глинозема. Компания создана в марте 2007 г. в результате объединения РУСАЛа и СУАЛа с глиноземными активами швейцарской Glencore. Активы РУСАЛа расположены в 13 странах на пяти континентах.



СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ



1. бокситовый рудник; *2.* перевозка боксита на обогатительную фабрику; *3.* склад боксита; *4.* измельчение руды; *5.* добавление извести и воды с образованием шлама; *6.* добавление кальцинированной соды; *7.* перевод глинозема (Al₂O₃) в раствор, при котором растворяется глинозем; *8.* отстойник; *9.* «красный шлам», или примеси; *10.* фильтр;

11. 1-ый отстойник; *12.* 2-ой отстойник; *13.* печь, в которой из гидратированного глинозема выделяется вода; *14.* охладитель; *15.* электролизер с угольными электродами; *16.* чистый (99,8 %) алюминий; *17.* электролизер для рафинирования Al; *18.* очищенный алюминий (99,99 %).

Виды отходов в алюминиевой отрасли

1. ОТХОДЫ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА – красные и нефелиновые шламы.

2. ЖИДКИЕ ОТХОДЫ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ПЕРВИЧНОГО АЛЮМИНИЯ – растворы газоочистки, содержащие фториды и углеродные частицы.

3. ТВЕРДЫЕ ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРВИЧНОГО АЛЮМИНИЯ – потери сырья при его разгрузке и транспортировке до цеха, отработанная футеровка электролизеров, угольная пена и анодные огарки (складируются).



4. МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ ВТОРОТХОДЫ – лом, стружка при обработке изделий из Al металлов и сплавов.

Бокситы – сырьё для получения Al_2O_3



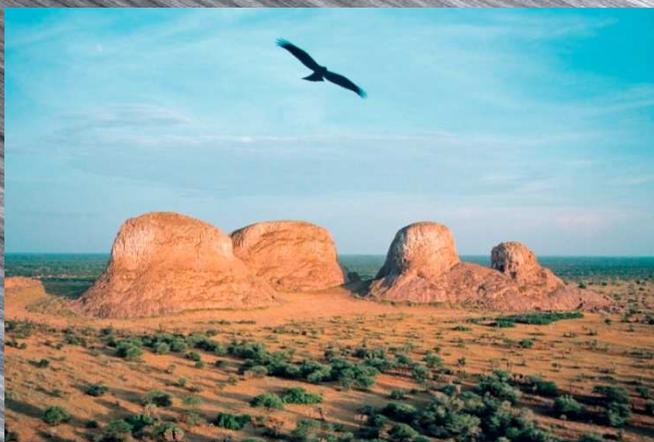
Италия



Австралия



Южная
Америка



Африка



Гаити

1. Утилизация красных шламов глиноземного производства

- ✓ При производстве глинозема из бокситового сырья способом Байера образуются крупнотоннажные отходы производства глинозема - **красные шламы**, характеризующиеся относительно высоким содержанием скандия и РЗМ (до 120 и 1500 г - соответственно).
- ✓ На территории России находятся два действующих предприятия по производству глинозема из бокситового сырья - Уральский алюминиевый завод (УАЗ и Богословский алюминиевый завод (БАЗ), на которых ежегодно образуется более 2 млн т красного шлама.
- ✓ Проблема переработки красных шламов глиноземного производства занимает человечество последние 50-60 лет.

1. Утилизация красных шламов глиноземного производства (продолжение)

За это время были проведены многочислен-ные лабораторные исследования, предложены разнообразные технологии переработку красного шлама:

- ✓ комплексные с получением разнорортной продукции (*железосодер-жащий концентрат, алюмосиликатный продукт, глинозем, концентраты редких элемен-тов, чугун и др.*);
- ✓ направленные на селективное выделение таких дорогостоящих элементов, как *скандий и*

1. Утилизация красных шламов глиноземного производства (продолжение)

- ✓ Расположение техногенных источников вблизи предприятия позволяет *сократить расходы* на перевозку сырья, наличие готовых производственных мощностей зачастую позволяет встроить внедряемый процесс в существующий технологический цикл.
- ✓ Таким образом, целесообразным является создание производства по переработке красного шлама на действующем предприятии по производству глинозема (например, на УАЗе), где кроме накопленных шламоотвалов непрерывно образуется «свежий» поток пульпы красного шлама, который может быть сразу направлен в переработку.



2. Получение первичного алюминия



В настоящее время в промышленных масштабах для электролитического производства алюминия в качестве электролита применяют *расплав криолита* (Na_3AlF_6), содержащий растворенный *глинозем* (Al_2O_3). В качестве материала анода в современных промышленных электролизерах используется *угольный анод*.

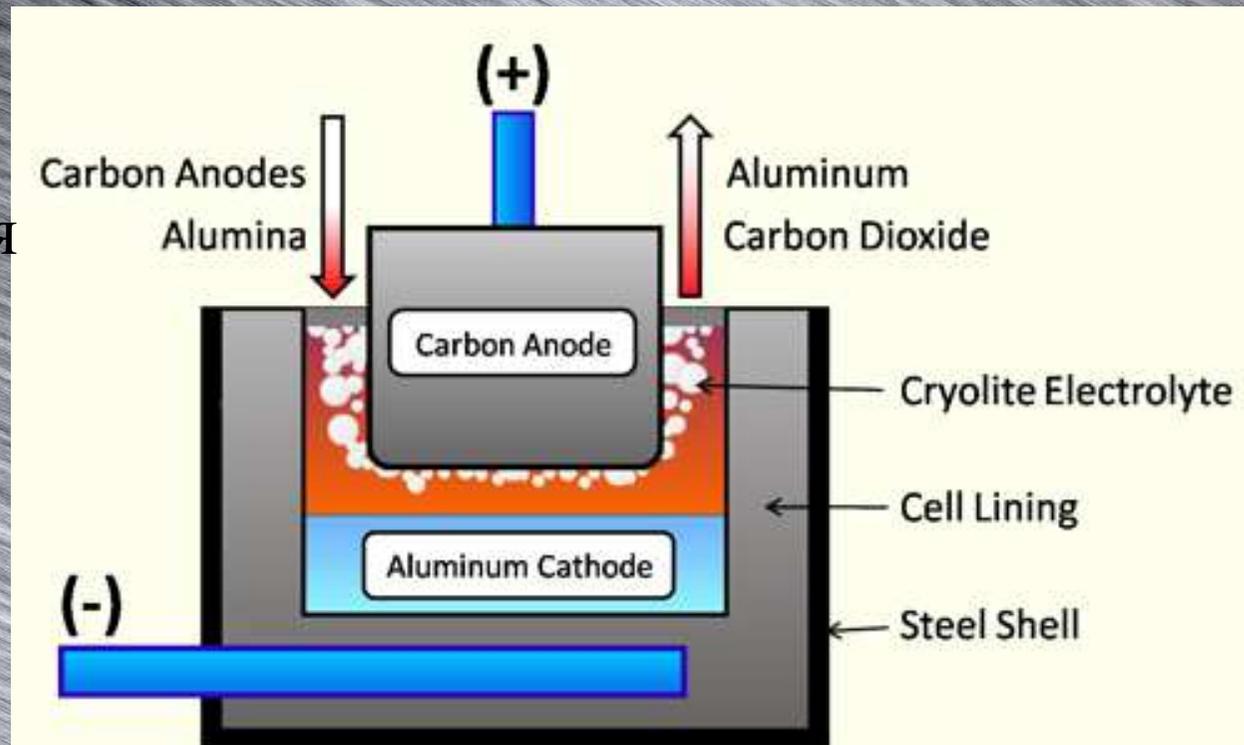
Процесс осуществляется в электролизерах.

Получение металла может быть описано следующей основной реакцией:



Производство алюминия

На примере Братского алюминиевого завода (ОАО «РУСАЛ Братск»): ежегодно образуется ≈ 40 тыс. т отходов, из них 12 тыс. т хвосты флотации, 7 тыс. т шламы газоочистки, 12 тыс. т пыли электрофильтров и 10 тыс. т отработанной футеровки электролизеров.



2. УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОЙ ФУТЕРОВКИ



Монтаж футеровки
(Бразилия)

Утилизация изношенной футеровки электролизеров представляет собой большую экологическую проблему в связи с тем, что она пропитывается фторсодержащими солями и другими компонентами, которые входят в состав электролита.

Изношенная футеровка состоит из двух частей - угольной и огнеупорной.

Угольная футеровка в среднем содержит, %, соответственно: 30 - C, 26 - Al_2O_3 , 13 - Na_3AlF_6 , 8 - NaF , 3 - CaF_2 , 6 - Na_2CO_3 , 3 - SiO_2 и 11 - прочие.

Огнеупорная же часть футеровки содержит 55-70 % SiO_2 , остальное приходится (приблизительно поровну) на Al_2O_3 и фторсодержащие соли.

2. УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОЙ ФУТЕРОВКИ (продолжение)



Отработанная угольная футеровка
алюминиевых электролизеров (Бразилия)

Фактическое содержание компонентов в отработанной футеровке зависит от конкретных заводских условий:

- ✓ параметров работы ванн,
- ✓ конструкции и срока службы футеровки,
- ✓ качества футеровочных материалов и т.д.

2. УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОЙ ФУТЕРОВКИ (продолжение)

Большинство солей, содержащихся в отработанной футеровке, являются водорастворимыми и при складировании отходов капитального ремонта ванны на открытых площадках или в отвалах могут выщелачиваться атмосферными осадками и загрязнять водоемы.

С другой стороны, наличие ценных компонентов в отходах футеровки ставит задачу их извлечения и



Отработанная огнеупорная футеровка алюминиевых электролизеров (Бразилия))

2. УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОЙ ФУТЕРОВКИ (продолжение)

За рубежом

1. За последнее десятилетие в передовых странах-производителях Al (Китай, Франция, Норвегия, США и др.) в связи с переходом на использование сверхмощных электролизеров с применением ОА, срок службы ванн возрос более чем в 2 раза и достиг 2500-3500 сут (что привело к резкому сокращению количества отходов футеровки).

2. Применение «сухой» газоочистки сократило потребность в криолите, сделало невыгодным его извлечение из отходов футеровки и поэтому снизило внимание исследователей к этой важной проблеме.

Между тем только в США запасы непереработанных отходов футеровки превышают **2 млн. тонн** и увеличиваются на **20 тыс. тонн** ежегодно.

2. УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННОЙ ФУТЕРОВКИ (продолжение)



Демонтаж футеровки
(Бразилия)



Рециклинг футеровочных материалов. Способы переработки

3. Существуют различные способы переработки отходов отработанной футеровки и утилизации её в смежных отраслях промышленности, включающие нейтрализацию цианидов и водорастворимых фторидов.

4. Имеются также способы, ориентированные на извлечение полезных веществ, например, фторидов и их использование *в производстве алюминия.*

Известно несколько разработанных и запатентованных способов утилизации и переработки отходов электролизного производства.

Рециклинг футеровочных материалов. Способы переработки



До промышленной реализации доведены лишь некоторые из запатентованных способов:

- ✓ пиromеталлургические способы компании «Chalco» (Китай);
- ✓ гидрoметаллургический способ концерна «Rio Tinto Alcan» (Австралия, Канада).

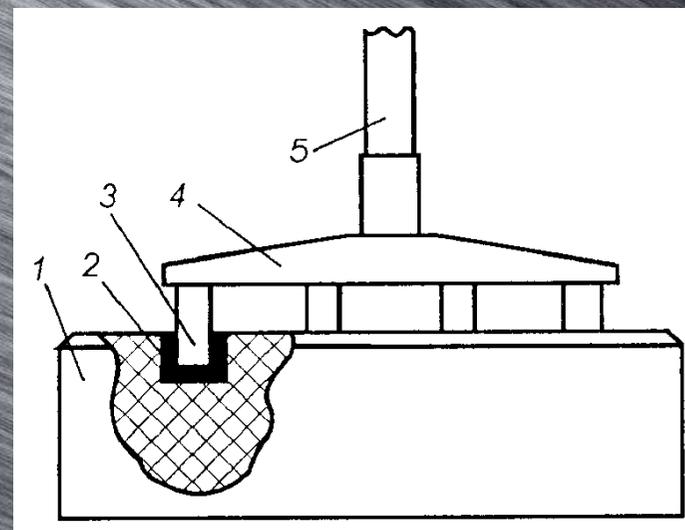


Рециклинг футеровочных материалов

Использование отработанной футеровки электролизеров в смежных отраслях:

- ✓ в производстве серого чугуна в вагранках;
- ✓ в производстве цемента (*но* производители отказались) .

Попытки эксплуатации анодов, полученных с добавкой до 25 % изношенной угольной футеровки, показали, что с увеличением доли отходов расход анодов резко возрастал.





Рециклинг футеровочных материалов

В России

В отечественной алюминиевой промышленности, оснащенной в основном электролизерами с самообжигающимся анодом, срок службы футеровки в среднем составляет 1000-1450 сут и поэтому удельное количество отработанной футеровки, приходящееся на 1 т Al в **2,5-3** раза *превышает* зарубежные аналоги.

Так, например, только по НКАЗу оно достигает **75 кг** на 1 т Al и за год общая масса отходов футеровки составляет **≈ 19 тыс. тонн.**

В нашей стране *отсутствует* промышленный опыт переработки отходов катодной футеровки, поэтому дальнейшее производство Al по электролитической технологии приводит к *ухудшению* экологической обстановки в соответствующих промышленных зонах.



Рециклинг футеровочных материалов

В России

На отечественных предприятиях при капитальном ремонте изношенную футеровку электролизера, содержащую металлические Al и Na, заливают водой. В результате протекают экзотермические реакции с выделением большого количества газов:



После увлажнения футеровка становится щелочной (pH = 11), что приводит к развитию следующих реакций:



Таким образом, при заливке отработанной футеровки водой выделяются горючие и взрывоопасные метан и аммиак, поэтому отходы футеровки следует хранить в хорошо вентилируемых помещениях.

3. Пути снижения выхода угольной пены

Количество угольной пены зависит от:

- качества исходных углеродистых материалов,
- конструкции анодного узла электролизера,
- соблюдения технологии анода и т.д.

В среднем количество угольной пены с электролизеров ВТ - **50-70 кг/т Al**.

Главные причины образования угольной пены на электролизерах с самообжигающимся анодом (СА):



- наличие в спеченной части анода коксов с *различной реакционной способностью* (кокса-наполнителя и кокса из связующего);
- *термическое расширение* анода;
- *механические воздействия* на него при перестановке штырей и перетяжке анодной рамы.

3. Пути снижения выхода угольной пены (продолжение)

целью снижения выхода пены:

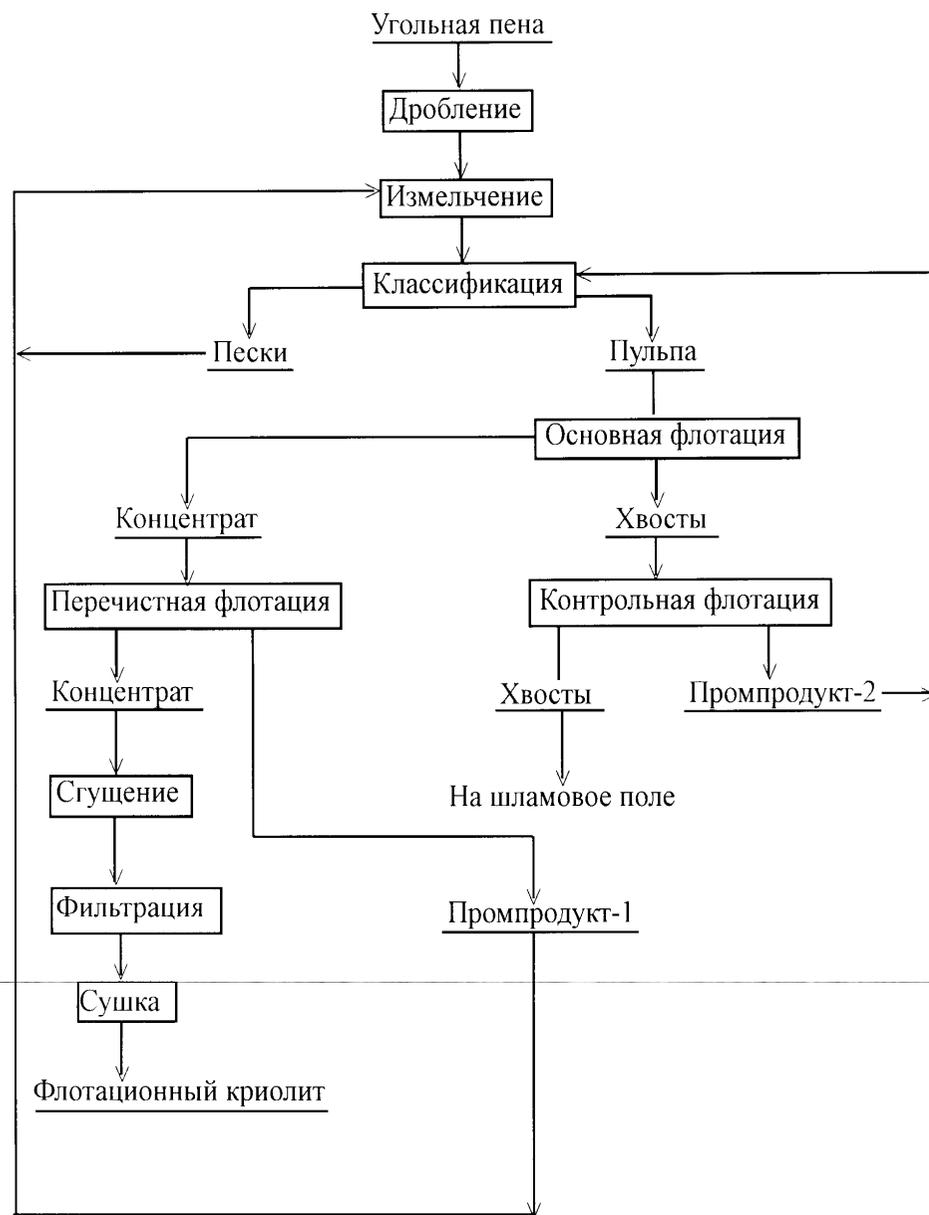
для производства анодной массы **не следует** применять смесь коксов с *разной* температурой прокалики (т.к. их коэффициенты объемного термического расширения могут быть различны, что приведет к образованию трещин внутри анода и увеличению образования пены);

не допускать нарушений в технологии работы анода (образование «шеек» и конусов на подошве анода, локальный перегрев) за счет:

минимизации контакта боковой поверхности анодов любого типа с воздухом во избежание окисления углерода и повышенного образования пены;

осторожно проводить операции по перестановке штырей и перетяжке анодной рамы, т.к. возможные перекосы приведут к вмятинам и сколам на аноде

Переработка угольной пены



Вместе с пеной снимается и электролит в количестве 65-75 %. Химический состав пены, %: **F** - 29-31; **Na** - 15-18; **Al** - 10-13; **Ca** - 0,8-1,5; **Mg** - 0,2-0,5; **SiO₂** - 0,2-0,5; **Fe₂O₃** - 0,2-0,8; **C** - 28-30.

Полученный флотац. криолит возвращают в производство, а хвосты направляют в шламонакопитель. Химический состав отходов, % (масс.): **F** - 8-12; **C** - 60-65; **Al₂O₃** - 8-10; **Na₂O** - 10-13. Общее количество шламов и хвостов флотации составляет ≈ 40 кг / т **Al**. Поэтому сооружение и эксплуатация шламовых полей относится к экологическим проблемам производства **Al**.



4. Пылегазовые выбросы алюминиевого производства

Все виды сырья, применяемого при электролизе, *тонкодисперсны*, что способствует его распылению (Al_2O_3 , AlF_3 , CaF_2 , Na_3AlF_6).

1. В процессе разгрузки и транспортировки сырье распыляется, загрязняя территорию завода, а затем осадками смывается в ливневую канализацию.

2. Часть пылевидных материалов попадает в систему организованного отсоса газов от электролизеров и затем - при «мокрой» очистке газов уходит в отвал или шламовое поле, а при «сухой» газоочистке - возвращается в процесс.

3. Часть пыли увлекается воздушными потоками общеобменной вентиляции и уносится через фонари в окружающую атмосферу

4. Пылегазовые выбросы алюминиевого производства (продолжение)

Количество потерянного сырья зависит от:

- ✓ используемой системы обслуживания электролизных ванн,
- ✓ состояния укрытий,
- ✓ используемых средств механизации,
- ✓ частоты обработки ванн, количества анодных эффектов и дисперсности сырья.

Содержание пыли в отходящих газах составляет, кг/т Al: для электролизеров для ВТ - 9-32; ОА - 18-60.

Снизить выбросы пыли в систему газоочистки и окружающую среду можно путем **применения устройств автоматического регулирования концентрации глинозема (АПГ) и механизмов автоматической подачи глинозема в электролит**, что и внедрено на алюминиевых предприятиях.

Очистка пылегазовой смеси

В отходящих из электролизера газах, помимо газообразных веществ содержатся также капли жидкости и твердые частицы пыли. При охлаждении газов, парообразные вещества, практически полностью, конденсируются в жидкие аэрозоли и затем сгущаются в субмикронные агрегаты сложного состава.

В отходящих газах были обнаружены:

- частицы C , Al_2O_3 , Na_3AlF_6 , Na_5AlF_{14} , AlF_3 , CaF_2 , C_nH_m ;

- газы HF , CF_4 , C_2F_6 , SiF_4 , SO_2 , H_2S , CS_2 , COS , CO_2 , CO , H_2O , C_nH_m .

Главным компонентом выносимой из электролизера пыли является глинозем.

Очистка пылегазовых выбросов (продолжение)

Улавливание пыли из отходящих из электролизера газов осуществляют с помощью аппаратов, действие которых основано на использовании различных способов сепарации частиц из газового потока.

На алюминиевых заводах широко распространены *горизонтальные многопольные пластинчатые сухие электрофильтры*, предназначенные для очистки газов с различной начальной запыленностью (от 5 до 30 г/м³). Они работают с невысокими скоростями движения газов 0,5-0,6 м/с.



БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ !