

На правах рукописи



Сельницын Роман Сергеевич

**СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТВАЛЬНЫХ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ
ЭЛЕКТРОЛИЗОМ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕДАХ**

05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Научный руководитель:

Лысенко Андрей Павлович,
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы

доктор технических наук, Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва, заведующий лабораторией проблем металлургии комплексных руд им. академика И. П. Бардина

Смирнов Константин Михайлович

кандидат технических наук, АО Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, начальник отделения комплексной переработки минерального сырья

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

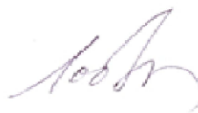
Защита диссертации состоится «14» декабря 2016 года в 16:20 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д.212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ул. Крымский Вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т. А.

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Лобова Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из методов получения алюминия из вторичного сырья является плавка лома и отходов под слоем флюса. При этом образуются шлаки, содержащие алюминий и другие ценные компоненты, которые направляются в отвал. Такие шлаки относятся к 4 классу опасности.

Под действием осадков содержащиеся в шлаках хлориды выщелачиваются, засоляют почву, отравляют водоемы и грунтовые воды. В процессе разложения шлаков выделяются также такие вредные газы, как аммиак, сероводород, которые загрязняют атмосферу. Наибольшую опасность представляют мелкодисперсные пылевидные частицы, которые легко поднимаются ветром и переносятся на значительные расстояния, загрязняя атмосферу, почву и водоемы. Это наносит экологический вред окружающей среде и экономический ущерб народному хозяйству.

Актуальность проблемы переработки шлаков обусловлена возможностью вернуть в хозяйственный оборот тысячи тонн металла, теряемых в настоящее время с отвалами, а так же решить важнейшую экологическую проблему.

Разработано множество механических, гидromеталлургических, пирометаллургических способов переработки отвальных алюмосодержащих шлаков, однако они до сих пор не реализованы в промышленном объеме, так как не предусматривают комплексную переработку всех составляющих шлака.

Согласно стратегии развития цветной металлургии на 2014-2020 годы и на перспективу до 2030 года, принятой приказом Министерства промышленности и торговли РФ от 5 мая 2014 г. № 839, предполагается разработка и внедрение комплексных технологий переработки техногенных отходов горно-обогатительных и металлургических производств, вторичного металлического сырья, обеспечивающих высокий уровень извлечения ценных компонентов в высоколиквидные товарные продукты.

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в соответствии с тематическими планами университета на НИР по следующим проектам:

1. Государственный контракт № 14.516.11.0081 от «01» июля 2013 г. по теме «Проведение проблемно-ориентированных исследований по созданию новой конструкции анодного массива, обеспечивающего повышение производительности алюминиевых электролизеров» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы».

2. Соглашение о субсидии № 14.578.21.0072 от «23» октября 2014 г. по теме «Разработка технологии получения α -оксида алюминия высокой чистоты», выполняемому в

рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».

Цель работы - разработка способа утилизации отвальных алюмосодержащих шлаков электролизом с получением востребованных товарных продуктов, таких как алюминиевый сплав-раскислитель для стали, покровные и/или покровно-рафинирующие флюсы.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследовать фазовый состав отвальных алюмосодержащих шлаков, образующихся при плавке лома с получением алюминиево-кремниевых и алюминиево-магниевых сплавов;
- изучить влияние условий водного выщелачивания алюмосодержащих шлаков (крупность материала, скорость перемешивания, температура, отношение жидкого к твердому, продолжительность процесса) на степень их отмывки от солей;
- изучить влияние количества вводимого в электролит твердого остатка после выщелачивания на его физико-химические свойства (плавкость; электропроводность, вязкость);
- провести термодинамический анализ взаимодействия соединений, входящих в состав твердого остатка процесса выщелачивания, с компонентами электролита и электродами в интервале температур 920-1000 °С;
- изучить закономерности поведения компонентов шлака в процессе электролиза;
- предложить конструкционное решение по эффективному удалению газов из рабочей зоны электролиза;
- предложить принципиальную технологическую схему переработки отвальных алюмосодержащих шлаков, позволяющую решить экологическую проблему и обеспечить комплексное использование ценных компонентов с получением в качестве товарных продуктов сплава-раскислителя, покровных или покровно-рафинирующих флюсов, или солевого раствора для регенерации ионообменных смол на ТЭЦ;
- провести опытно-промышленные испытания предложенного способа для установления пригодности полученного продукта в качестве раскислителя для стали.

Методы исследований. Работа выполнена с применением современных физико-химических методов исследований: электродные процессы изучались гальваностатическим методом снятия поляризационных кривых с использованием двухэлектродной электрохимической ячейки и импульсного источника тока АКИП-1105 (ЗАО «ПриСТ», Тайвань); измерения вязкости расплавов выполнены ротационным способом с использованием ротационного вискозиметра марки DV-III+ (BROOKFIELD, США), модернизированного под высокотемпературные исследования; рентгенофазовый

анализ выполнен на установке ARL 9900 Workstation IP3600 (Thermo Fisher Scientific, США); состав газовой фазы определялся методом газовой хроматографии с использованием хроматографа марки «Цвет-800» (ОАО Цвет, Россия).

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и результатов исследований, полученных в диссертационной работе, подтверждена значительным объемом лабораторных экспериментов, статистической обработкой полученных результатов, сходимостью экспериментальных данных с расчетными.

Научная новизна работы:

1. Установлена зависимость физико-химических свойств электролита (электропроводность, вязкость) от содержания смеси оксидов (5-15 %) в электролите в интервале температур 950-1000 °С, проявляющаяся в увеличении его вязкости и снижении электропроводности.

2. Обнаружено смещение катодного потенциала в электроотрицательную сторону при электрохимическом растворении смеси оксидов по отношению к значениям равновесных потенциалов индивидуальных оксидов, что обусловлено образованием оксифторидных комплексов AlOF_3^{2-} , AlOF_5^{4-} , TiOF_4^{2-} и др.

Практическая значимость работы.

1. Разработан новый способ переработки отвалных алюмосодержащих шлаков, образующихся при получении алюминиево-кремниевых и алюминиево-магнелиевых сплавов, включающий водное выщелачивание солей, фильтрацию, выпарку осветленного раствора с получением покровных и/или покровно-рафинирующих флюсов на основе хлоридов натрия и калия, электролиз твердого остатка после выщелачивания в расплаве солей фторида натрия и фторида алюминия с получением сплава-раскислителя состава %: 95,90 Al, 2,58 Si, 0,43 Ti, 0,76 Fe, 0,12 Cu, 0,07 Zn, 0,06 Mn, 0,04 Pb, 0,03 Cr, 0,01 Ni. Опытные-промышленные испытания предложенного способа на базе ООО «Богаевский карьер» и учебно-научной производственной базе «Теплый Стан» НИТУ «МИСиС» подтвердили эффективность его применения при переработке отвалных алюмосодержащих шлаков: извлечение солей составило 88,4 %, выход по току 87 %. Полученный сплав опробован в качестве раскислителя стали на ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения». Подтверждена применимость данного сплава в качестве раскислителя и его соответствие ГОСТу 295-98.

2. Разработана усовершенствованная конструкция анодного блока с вертикальными газоотводящими отверстиями в виде усеченного конуса, позволяющая эффективно удалять газы, выделяющиеся в процессе электролиза, и снизить расход электроэнергии на 2 % за счет уменьшения толщины газопузырьковой прослойки на подошве анода.

На защиту выносятся:

- результаты изучения влияния условий водного выщелачивания солей из алюмосодержащих шлаков на степень их извлечения;
- результаты исследований свойств электролита на основе системы $\text{NaF-AlF}_3\text{-Me}_x\text{O}_y$ (плавкости, вязкости и электропроводности) в интервале температур 950-1000 °С;
- установленные закономерности поведения основных компонентов шлака в процессе электролиза;
- принципиальная технологическая схема переработки отвальных алюмосодержащих шлаков и конструкция анодного блока, обеспечивающая эффективный отвод газов;
- результаты опытно-промышленных испытаний предложенного способа переработки отвальных алюмосодержащих шлаков.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: 67-е дни науки студентов МИСиС конкурс У.М.Н.И.К., г. Москва (2012 г.), 11-я международная научная конференция «Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения» г. Липецк (2014 г.), Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом» г. Челябинск (2015 г.).

Публикации: Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 3, в прочих печатных изданиях – 1, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 3, получено 2 патента. Всего – 9 научных работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 101 библиографический источник, и содержит 127 страниц машинописного текста, включая 28 рисунков, 14 таблиц, 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по теме исследований, в котором приведены данные о современном состоянии базы отходов производства алюминия из вторичного сырья. Показано, что при плавке алюминиевого лома под слоем флюса образуются алюмосодержащие шлаки, которые направляются в отвалы, запасы которых составляют в настоящее время более 5 млн.т..

Рассмотрены способы переработки отвалов: механические, гидрометаллургические и пирометаллургические. Механические способы предусматривают разделение металлической

и минеральной составляющей шлака. Они позволяют вернуть в оборот только крупные корольки алюминия, солевая и оксидная составляющие не перерабатываются. Гидрометаллургические способы направлены на разделение солевой и оксидной частей шлака. Эти способы позволяют получать товарные продукты с низкой добавленной стоимостью: флюс, используемый во вторичной металлургии алюминия; оксихлорид алюминия, применяемый в качестве коагулянта для очистки воды; смесь оксидов не перерабатывается и направляется в отвалы, что не позволяет достигнуть рентабельности предложенных технологий. Пирометаллургические способы основаны на добавке шлака в печи при плавке лома и позволяют частично вернуть в производство солевую часть шлака и металл. Оксиды, смешанные с соевым расплавом, выводят в отвал. Эти способы позволяют перерабатывать, только богатые по алюминию шлаки. Разработанные способы не решают существующих проблем, так как не решается вопрос комплексного использования всех компонентов шлака, поэтому они не нашли применения.

Нами высказана научная идея о возможности переработки отвальных алюмосодержащих шлаков путем отделения солевой части посредством водного выщелачивания с последующим извлечением из оставшегося твердого продукта алюминия электролизом в расплавленных средах на действующем производстве первичного алюминия с получением чернового алюминия, который используется для раскисления стали в металлургическом производстве.

Во второй главе приведены результаты исследований по переработке отвальных алюмосодержащих шлаков. Описаны методы и методики экспериментов по водному выщелачиванию отвальных алюмосодержащих шлаков, изучению физико-химических свойств электролита и электрохимической кинетики.

С целью выбора объекта исследований проанализирован состав отвалов от плавки алюминиево-кремниевых сплавов ЗАО «Втормет-Мценск»: 1-Думчинский отвал; 2- Воинский полигон и алюминиево-магниевого сплавов 3- ООО НПП «Проминвест» (Владимир), где сосредоточено более 3 млн. т. солевых алюмосодержащих шлаков.

Установлено (таблица 1), что в шлаках после плавки алюминиево-кремниевых сплавов в значительном количестве содержится металлический алюминий (24-25 %), поэтому целесообразно данное сырье отправлять на доизвлечение алюминия в процесс плавки лома. Объектом исследований выбраны шлаки предприятия «Проминвест», в которых содержание металлического алюминия не превышает 1 % при высоком содержании оксида алюминия (более 50%).

Таблица 1 – Фазовый состав шлаков

Наименование шлака	Содержание элементов, %											
	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Al	Прочие
Втормет Мценск Думчинский отвал.	10,31	7,91	0,24	2,77	18,89	2,64	10,39	7,75	4,72	0,11	24,35	9,92
Втормет Мценск Воинский полигон.	14,24	6,46	0,12	0,28	18,80	2,70	13,86	9,40	3,88	0,12	25,10	5,04
Проминвест	19,83	4,76	0,36	0,39	53,76	9,46	2,96	1,75	5,21	0,55	0,53	0,44

Солевая часть шлака представлена хлоридами натрия и калия, содержание которых находится на уровне 25 %. Поскольку в промышленной практике получения первичного алюминия из глинозема электролизом наличие хлористых солей в электролите нежелательно из-за снижения растворимости оксида алюминия предусмотрена предварительная отмывка солевой части водным выщелачиванием.

Получено регрессионное уравнение, позволяющее прогнозировать степень извлечения солей при водном выщелачивании:

$$Y = -44,0295 + 0,5798 \cdot X_1 + 1,4585 X_2 + 0,0590 \cdot X_3 + 2,8744 \cdot X_4, \quad (1)$$

где:

Y - извлечение солей;

X₁ - температура процесса [45-75 °C];

X₂ - продолжительность процесса [35-50 мин.];

X₃ - скорость перемешивания [250-420 об/мин.];

X₄ - отношение жидкого к твёрдому [2:1-4:1].

В результате исследований условий водного выщелачивания солевой части алюмосодержащих шлаков установлены оптимальные параметры проведения процесса: отношение Ж:Т = 1:2, скорость вращения мешалки 420 об/мин, продолжительность 50 минут, температура 60 °C крупность материала минус 150 мкм. При этом степень отмывки от солей составляет 91,2 %.

Твердый продукт, полученный после выщелачивания, представляет собой смесь оксидов и хлоридов состава, %: 69,92 Al₂O₃, 12,3 MgO, 6,78 CaO, 3,85 SiO₂, 2,28 Fe₂O₃, 1,75 NaCl, 0,72 TiO₂, 0,69 Al, 0,42 KCl, 0,03 MgCl₂, 0,03 CaCl₂, 1,23 прочие, которую

предложено подвергать электролизу во фторидном расплаве с получением сплава, пригодного для раскисления стали.

В результате исследований влияния количества вводимой в электролит смеси оксидов на его физико-химические свойства (плавкость; электропроводность, вязкость) установлено (рисунок 1), что интервал температур плавления электролита меняется незначительно при

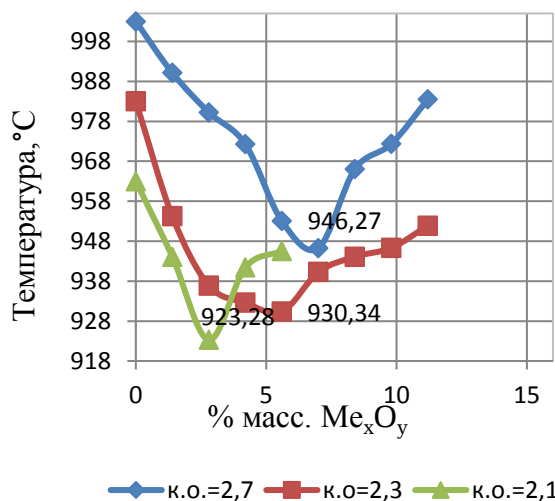


Рисунок 1 – Влияние содержания оксидов на температуру плавления электролита при различных криолитовых отношениях

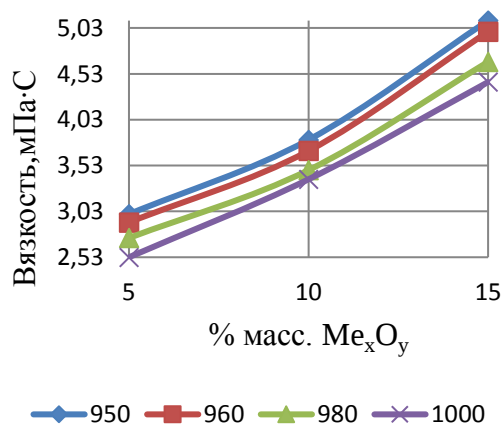


Рисунок 2 – Влияние содержания оксидов на вязкость электролита при различных температурах

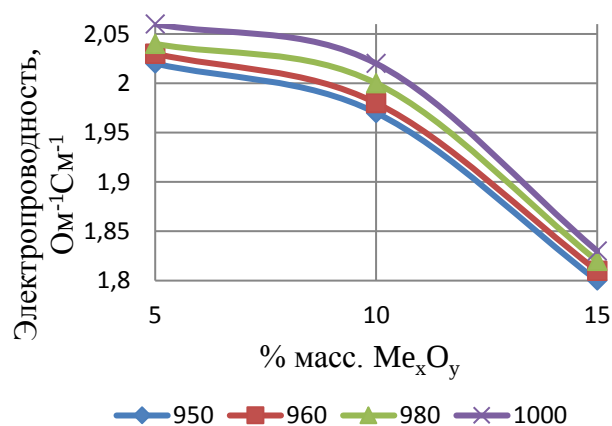


Рисунок 3 – Влияние содержания оксидов на электропроводность электролита при различных температурах

(8-15 %), следует отметить, что смесь

оксидов в таком же количестве оказывает более сильное влияние на свойства криолита, особенно в начале электролиза.

Во время электролиза катионы более электроположительные, чем алюминий, выделяются первыми. При дальнейшем проведении электролиза кривая смеси оксидов стремится к кривой глинозема.

На основании полученных данных скорректированы параметры электролиза: содержание твердого остатка 5-10 % от массы электролита, криолитовое отношение 2,3 (% масс. 46,51 AlF_3 , 53,49 NaF), температура процесса 950-960 °С.

Для прогнозирования поведения компонентов твердого продукта после выщелачивания солей в процессе электролиза проведен термодинамический анализ реакций взаимодействия присутствующих в нем оксидов с электролитом, электродами и угольной пеной в интервале температур 920 -1000 °С (таблица 2).

Таблица 2 – Равновесные потенциалы возможных реакций взаимодействия оксидов, содержащихся в отвальном шлаке, в процессе электролиза при температурах 920–1000 °С

№ реакции	Реакция	Энергия Гиббса, кДж/моль			Напряжение разложения при различных температурах, В		
		Константа равновесия реакции					
		920 °C	960 °C	1000 °C	920 °C	960 °C	1000 °C
(2)	2AlF ₃ +3MgO=3MgF ₂ +Al ₂ O ₃	-234,060	-234,591	-235,137	-	-	-
		1,77·10 ¹⁰	8,67·10 ⁹	4,45·10 ⁹			
(3)	2AlF ₃ +3CaO=3CaF ₂ +Al ₂ O ₃	-449,239	-450,291	-451,463	-	-	-
		4,66·10 ¹⁹	1,19·10 ¹⁹	3,34·10 ¹⁸			
(4)	2Al ₂ O ₃ +3C=4Al +3CO ₂	1409,291	1382,692	1356,129	1,22	1,19	1,17
		2,84·10 ⁻⁶²	3,76· 10 ⁻⁵⁹	3,15·10 ⁻⁵⁶			
(5)	Al ₂ O ₃ +3C=2Al +3CO	647,588	623,875	600,199	1,12	1,08	1,04
		5,62·10 ⁻²⁹	4,67·10 ⁻²⁷	2,93·10 ⁻²⁵			
(6)	SiO ₂ +C=Si +CO ₂	301,308	294,693	288,165	0,78	0,76	0,75
		6,74·10 ⁻¹⁴	3,53·10 ⁻¹³	1,66·10 ⁻¹²			
(7)	SiO ₂ +2C=Si +2CO	263,270	249,713	236,255	0,68	0,65	0,61
		3,24·10 ⁻¹²	2,94·10 ⁻¹¹	2,33·10 ⁻¹⁰			
(8)	TiO ₂ +C=Ti +CO ₂	333,895	326,831	319,784	0,87	0,85	0,83
		2,77·10 ⁻¹⁵	1,66·10 ⁻¹⁴	8,87·10 ⁻¹⁴			
(9)	TiO ₂ +2C=Ti+2CO	295,856	281,850	267,874	0,77	0,73	0,69
		1,33·10 ⁻¹³	1,39·10 ⁻¹²	1,24·10 ⁻¹¹			
(10)	2Fe ₂ O ₃ +3C=4Fe+3CO ₂	-165,575	-185,673	-205,713	0,14	0,16	0,18
		1,78·10 ⁷	7,34·10 ⁷	2,76·10 ⁸			
(11)	Fe ₂ O ₃ +3C =2Fe +3CO	-140,410	-160,859	-181,259	0,36	0,42	0,47
		1,40·10 ⁶	6,52·10 ⁶	2,74·10 ⁷			
(12)	2FeO +C=2Fe +CO ₂	-23,503	-28,905	-34,282	-	-	-
		1,07·10	1,68·10	2,55·10			
(13)	FeO+C=Fe+CO	-30,959	-37,127	-43,275	-	-	-
		2,27·10	3,74·10	5,97·10			
(14)	4AlF ₃ +3SiO ₂ =3SiF ₄ +2Al ₂ O ₃	-37,843	-56,027	-74,136	-	-	-
		4,54·10	2,36·10 ²	1,10·10 ³			
(15)	2Al+AlF ₃ =3AlF	133,199	115,816	98,505	0,46	0,40	0,34
		1,47·10 ⁻⁶	1,24·10 ⁻⁵	9,08·10 ⁻⁵			

Из полученных значений энергии Гиббса рассчитаны напряжения разложения (E^0) и сделано заключение о том что, в равновесных условиях выделение металлов будет происходить в следующей последовательности: железо, кремний, титан и алюминий.

Экспериментальные исследования электрохимической кинетики электродных процессов, протекающих при электролизе, проведены с использованием индивидуальных чистых оксидов (оксиды брались с избытком относительно их максимальной растворимости, чтобы их активность в расплаве равнялась единице). Поляризационные кривые снимались в электрохимической ячейке коммутаторным методом (метод с отключением тока). Электрохимическая ячейка, с помощью которой, проводили снятие поляризационных кривых, сконструирована таким образом, что площадь сечения анода в сотни раз больше площади сечения катода. Таким образом, выделение продуктов электролиза на аноде не смещает его потенциал и обеспечивает точность измерения 0,01 В.

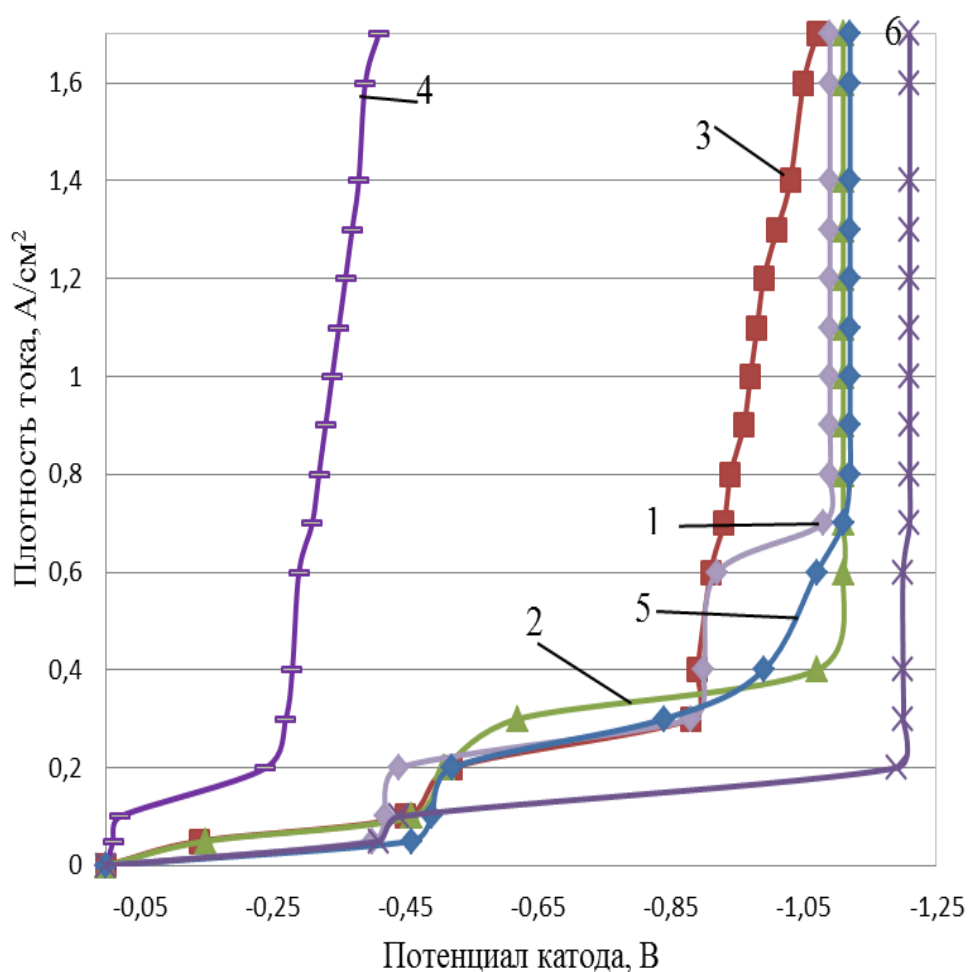


Рисунок 4 – Катодные поляризационные кривые индивидуальных оксидов в криолитовом расплаве ($T=960\text{ }^{\circ}\text{C}$):
 1 – 5 % TiO_2 ; 2 – 15 % Al_2O_3 ; 3 – 15 % SiO_2 ; 4 – 15 % Fe_2O_3 ; 5 – 15 % MgO ;
 6 – < 1,5 % Al_2O_3 .

Установлено (рисунок 4), что выделение металлов на катоде происходит в той же последовательности, как и было предсказано расчетным путём. В тоже время отмечено, что потенциалы выделения незначительно смещены в электроотрицательную область, что может быть обусловлено образованием в электролите оксифторидных комплексов этих металлов ($E_{Al}^0 = -1,21 \text{ В}$, $E_{Si}^0 = -0,87 \text{ В}$, $E_{Ti}^0 = -0,89 \text{ В}$, $E_{Fe}^0 = -0,24 \text{ В}$).

На основании рассмотрения вида кривых можно сделать вывод о том, что выделение кремния (рисунок 4, кривая 3) происходит в смешанной области, а титана (рисунок 4, кривая 1) в диффузионной. Поэтому при плотности тока $0,6 \text{ А/см}^2$ и потенциале $-0,89 \text{ В}$ создаются условия для достижения плотности предельного тока титана. Кремний же удаляется из расплава в виде тетрафторида и поэтому условия предельной плотности тока не достигаются.

Дальнейшие исследования электрохимической кинетики проведены с использованием полученного ранее твердого остатка после выщелачивания при различной продолжительности электролиза. Снятие поляризационных кривых осуществлялось на том же оборудовании и при тех же условиях, что и в проведенных ранее экспериментах с индивидуальными оксидами (рисунок 5).

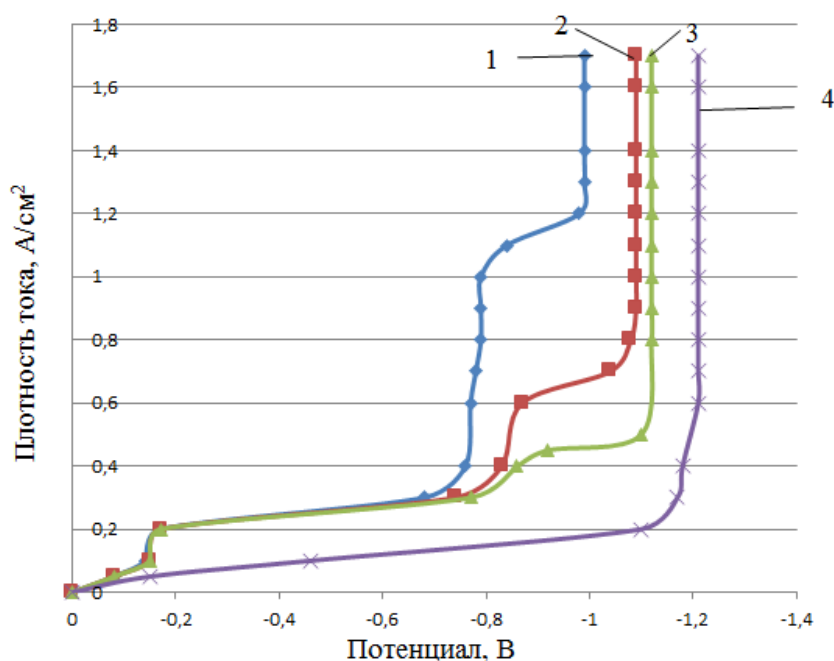


Рисунок 5 – Катодные поляризационные кривые при разной продолжительности электролиза (час):
1 – в начале эксперимента; 2 – 3; 3 – 6; 4 – 9.

Установлено, что поляризационные кривые полученные на смеси оксидов как и в случае с индивидуальными оксидами имеют перегибы, соответствующие потенциалам выделения металлов в том же порядке; с увеличением продолжительности электролиза плотность предельного тока падает с 1,1 А/см² до 0,3 А/см².

Как известно, при низких плотностях тока процесс протекает в области электрохимической кинетики и описывается уравнением Нернста (16):

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{k \cdot F} \ln(a) \quad (16)$$

- где E – напряжение разложения, при реальной концентрации компонента В;
 E^0 – скорректированное напряжение разложения, при максимальной концентрации компонента ($a=1$), В;
 R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
 T – абсолютная температура, К;
 k – число моль электронов, участвующих в процессе;
 F – постоянная Фарадея, Кл/моль;
 a – активность компонента ($a = C/C_{\text{макс.}}$);
 C – реальная концентрация компонентов в расплаве;
 $C_{\text{макс.}}$ – максимальная концентрация компонентов в расплаве.

При высоких плотностях тока процесс протекает в области диффузионной кинетики.

Как видно из рисунка 5, при уменьшении активности компонентов шлака потенциал выделения смещается в отрицательную сторону, а плотность предельного тока уменьшается.

При определенной концентрации выделяющегося компонента он достигает потенциала выделения более электроотрицательного металла. Так же выделяются и остальные более электроположительные металлы.

Количество оставшегося в электролите металла определяется константой равновесия реакции и ничтожно мало.

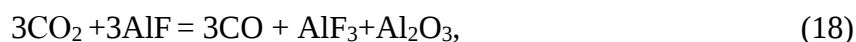
Дальнейшее продолжение эксперимента приводит к уменьшению концентрации компонентов и достижению равновесного состояния согласно уравнению (17).

$$E_{\text{Fe/Fe}+2} + \frac{R \cdot T}{k \cdot F} \ln(a_{\text{Fe}+2}) = E_{\text{Si/Si}+4} + \frac{R \cdot T}{k \cdot F} \ln(a_{\text{Si}+4}) = E_{\text{Ti/Ti}+4} + \frac{R \cdot T}{k \cdot F} \ln(a_{\text{Ti}+4}) = E_{\text{Al/Al}+3}^0 \quad (17)$$

Активности компонентов шлака в равновесном состоянии составляют:

$$a_{\text{Fe}+2} = 7,33 \cdot 10^{-47}; a_{\text{Si}+4} = 9,31 \cdot 10^{-8}; a_{\text{Ti}+4} = 2,73 \cdot 10^{-6}; a_{\text{Al}+3} = 1.$$

При изучении кинетики электрохимических процессов, происходящих в анодном пространстве, было установлено, что основным является разложение оксида алюминия и взаимодействие образовавшегося кислорода с материалом анода (углеродом), а выделившийся CO_2 взаимодействует с AlF по реакции (18):



что приводит к уменьшению содержания в электролите AlF и снижению выхода алюминия по току (88 %). Низкое значение выхода по току алюминия объясняется выделением в первую очередь, более положительных металлов из смеси оксидов.

Результаты исследования электрохимических процессов показали, что использование твердого остатка после выщелачивания шлаков в качестве сырья при получении первичного алюминия в промышленных условиях электролизом в криолитовом расплаве не существенно повлияют на принятые режимы ведения процесса: криолитовое отношение 2,3, температура ведения процесса 950-960 °С, катодная плотность тока 0,7 А/см², содержание твердого остатка 5-10 % от массы электролита. Однако, вопрос с выделением тетрафторида кремния в ходе электролиза, который является ядовитым и легколетучим, остается не решенным.

В третьей главе приведены результаты исследований, направленные на решение задачи, связанной с выделением тетрафторида кремния, путем изменения конструкции анодного массива.

При использовании электролизеров стандартной конструкции в ходе обслуживания при открытии створки укрытия электролизера тетрафторид кремния попадает в рабочую зону.

На основе анализа возможных конструкционных решений предложено изменить конструкцию анодного массива, выполнив в нём вертикальные газоотводящие отверстия в виде усеченного конуса: отношение верхнего диаметра к нижнему 1,9-2,1, нижний диаметр конуса 80-100 мм, что позволит создать тягу для анодного газа.

Данное технологическое решение приводит к росту скорости газа в отверстиях по направлению снизу вверх, удалению угольной пены на поверхность анода и улучшению оттока не только вредного тетрафторида кремния, но и образующихся во время электролиза диоксида углерода и угарного газа. При этом толщина газо-пузырьковой прослойки на подошве анода и расход электроэнергии будут снижаться. Усовершенствованная конструкция электролизера приведена на рисунках 6 и 7.

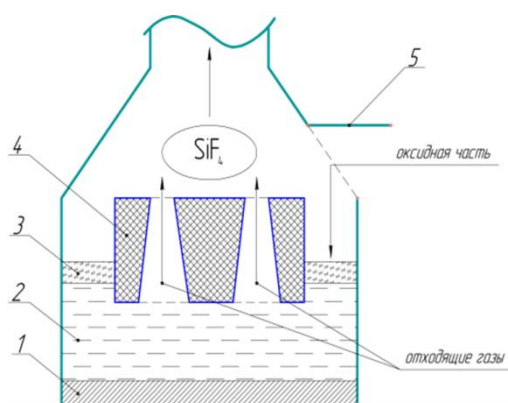


Рисунок 6 – Усовершенствованная конструкция алюминиевого электролизера: 1 – катод, 2 – электролит, 3 – корочка электролита с загруженным на нее твердым остатком после выщелачивания, 4 – обожженный анод предлагаемой конструкции, 5 – створки укрытия электролизера.

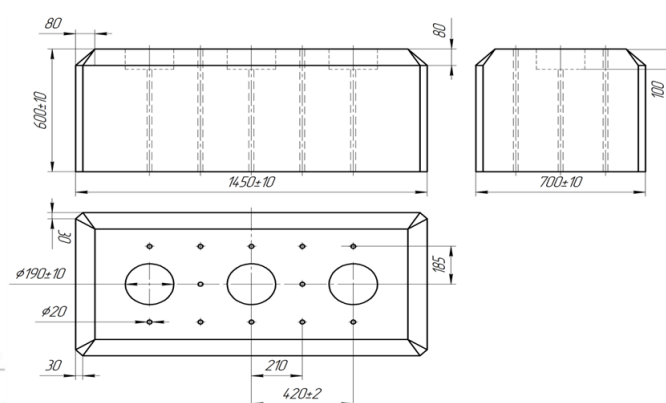


Рисунок 7 – Схема анода новой конструкции

Для проверки эффективности предложенной конструкции были проведены сравнительные исследования процессов электролиза с классическим сплошным анодом и разработанной нами конструкции анодного блока с вертикальными газоотводящими каналами. Показана эффективность предлагаемых мероприятий по использованию обожженных анодов с газоотводящими отверстиями, что позволит сэкономить 260,53 кВт.ч/т, увеличить выход по току ~1 % и решить проблему отвода тетрафторида кремния.

В четвертой главе приведены результаты опытно-промышленных испытаний разработанного способа на ООО «Богаевский карьер» и на площадке УНПБ «Теплый Стан» НИТУ «МИСиС», включающего выщелачивание измельченных отвальных алюмосодержащих шлаков, отделение твердого остатка от солевого раствора и электролиз твердого остатка процесса водного выщелачивания с получением сплав-раскислителя.

Испытания процесса выщелачивания отвальных алюмосодержащих шлаков осуществлялись при следующих технологических условиях: температура – 60 °С и крупность материала минус 150 мкм. Меняющимися факторами в ходе испытаний были продолжительность процесса и отношение Ж:Т. После выщелачивания раствор и твердый остаток после выщелачивания проанализированы для определения степени извлечения солей.

Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты опытно-промышленных испытаний процесса выщелачивания отвальных алюмосодержащих шлаков

№ п/п	Продолжительность, мин	Отношение Ж:Т	Выход твердого остатка, %	Извлечение солей, %
1.	40	3:2	81,7	72,1
2.	40	2:1	80,9	74,5
3.	60	3:2	80,5	75,7
4.	60	2:1	80,4	76,3
5.	80	3:2	76,9	83,8
6.	80	2:1	77,3	88,4
7.	100	3:2	78,4	87,5
8.	100	2:1	77,2	89,2

Полученные данные свидетельствуют о том, что максимальная степень извлечения солей на уровне 88,4 % достигается при следующих условиях: температура – 60 °С, крупность минус 150 мкм, продолжительность 80 мин и отношении Ж:Т равном 2:1.

Электролизу твердого продукта после выщелачивания проводили при следующих условиях: криолитовое отношение 2,3 (электролит), температура процесса 960 °С, содержание твердого остатка 10 % от массы электролита, плотность тока 0,7 А/см², продолжительность цикла 8 часов. Получено 10 кг сплава следующего состава, %: 95,90 Al, 2,58 Si , 0,43 Ti, 0,76 Fe, 0,12 Cu, 0,07 Zn, 0,06 Mn, 0,04 Pb, 0,03 Cr, 0,01 Ni, который по содержанию примесей соответствует ГОСТу 295-98 «Алюминий для раскисления, производства ферросплавов и алюминотермии».

Для подтверждения его пригодности в качестве сплава-раскислителя на ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения» проведены две плавки сталей марки Ст30Л-II и Ст35ХМФЛ-III и получены отливки, которые соответствуют по качеству ГОСТ 977-88 .

По результатам выполненных исследований предложена безотходная, экологически безопасная технологическая схема переработки отвальных алюмосодержащих шлаков (рисунок 8), которая предусматривает получение твердых солей покровных и/или покровно-рафинирующих флюсов, сплава-раскислителя, а также солевого раствора, который может быть использован на ТЭЦ в качестве агента для регенерации ионообменных смол, что позволит исключить такой дорогостоящий передел, как выпарка.

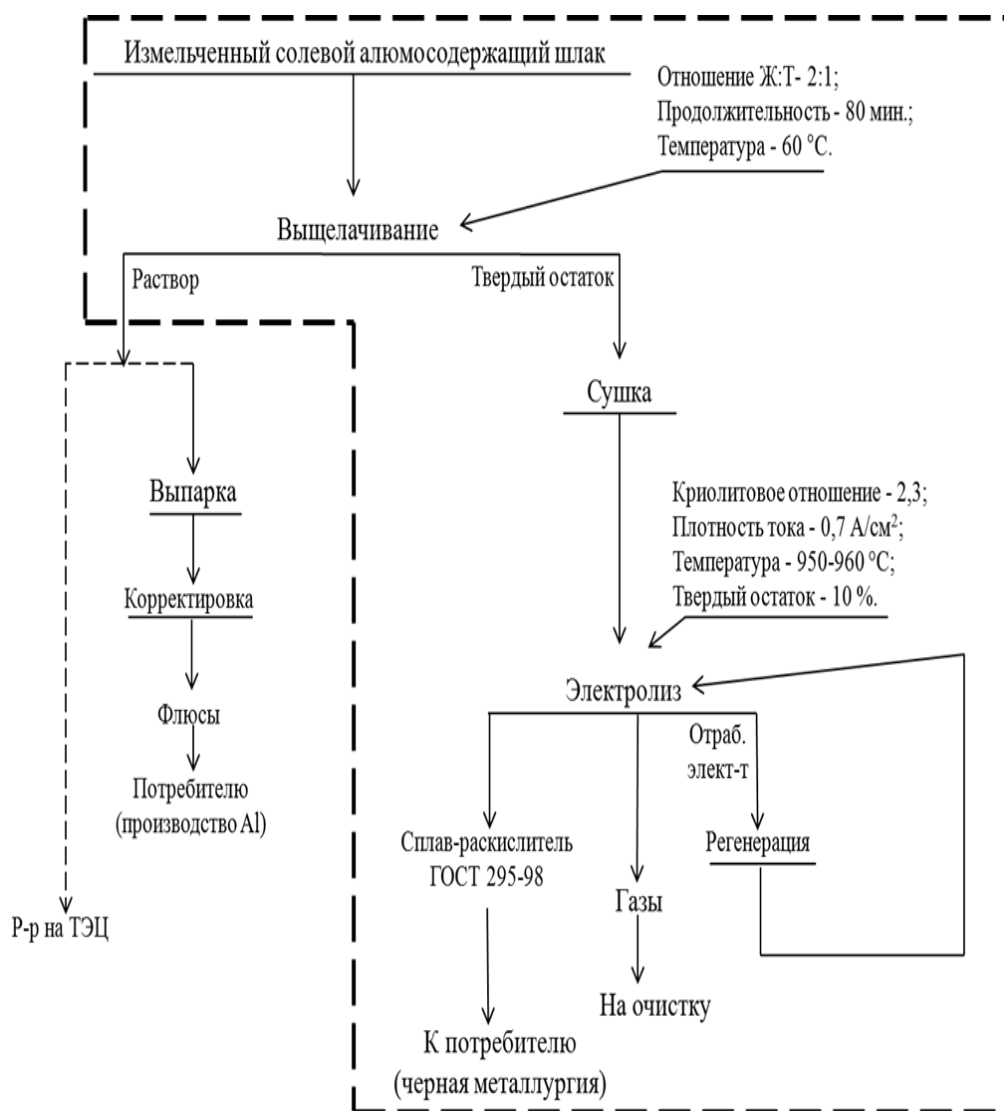


Рисунок 8 – Предложенная технологическая схема переработки отвальных алюмосодержащих шлаков

ВЫВОДЫ

1. Анализ литературных и патентных данных возможных способов переработки отвальных алюмосодержащих шлаков показал, что известные решения не позволяют комплексно перерабатывать отвальные алюмосодержащие шлаки и дальнейшее их накопление осложняет экологическую обстановку.

2. Найдены оптимальные условия процесса выщелачивания отвальных алюмосодержащих шлаков: продолжительность – 50 мин., скорость вращения мешалки – 420 об/мин., температура – 60 °С, отношение Ж:Т равное 2:1 и крупность минус 150 мкм. Соблюдение приведенных условий способствует достижению максимального извлечения солей в раствор – 91,2 %.

3. Установлено, что промышленные условия получения алюминия - криолитовое отношение 2,3, температура ведения процесса 950-960 °С, загрузка твердого остатка после выщелачивания 5-10 % от массы электролита, плотность тока 0,7 А/см² подходят и для получения нового продукта – алюминиевого раскислителя стали.

4. Разработана и опробована в ходе лабораторных испытаний усовершенствованная конструкция анодного блока с вертикальными газоотводящими отверстиями в виде усеченного конуса, позволяющая эффективно удалять газы и снизить толщину газопузырьковой прослойки на подошве анода, что позволит снизить расход электроэнергии на 260,53 кВт·ч/т., а также увеличить выход по току ~1%. Применение предложенной конструкции позволит решить экологическую проблему, связанную с пагубным влиянием тетрафторида кремния.

5. Предложена технологическая схема переработки отвальных алюмосодержащих шлаков и проведены опытно-промышленные испытания по отмывке солей на ООО «Богоевский карьер» в ходе испытаний, была подтверждена эффективность предложенной технологии, при которой достигнуто извлечение солей на уровне 88,4 %.

6. На базе НИТУ «МИСиС» проведен электролиз твердого остатка после выщелачивания с получением сплава в количестве 10 кг, который успешно прошёл испытания в качестве раскислителя сталей марки Ст30Л-II и Ст35ХМФЛ-III на ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения» и получены отливки, которые соответствуют по качеству ГОСТ 977-88 .

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Лысенко А. П. Переработка отвальных шлаков вторичной алюминиевой промышленности / А. П. Лысенко, Р. С. Сельницын // Вестник Московского государственного открытого университета. Серия Техника и Технология. 2013. – №1. – С. 11-18.

2. Лысенко А. П. Влияние конструкции обожженных анодных блоков на эффективность газоотвода и технические показатели процесса электролиза алюминия / А. П. Лысенко, С. С. Киров, Р. С. Сельницын, А. Ю. Наливайко // Цветные металлы 2013. – № 9 . – С. 114-117.

3. Лысенко А.П. Переработка низкосортного глинозема для получения раскислителей стали в алюминиевых электролизерах / А. П. Лысенко, Р. С. Сельницын // Цветные металлы. 2015. № 3. С. 14–20.

4. Лысенко А.П. Усовершенствование конструкции обожженных анодов / А. П. Лысенко, С. С. Киров, Р. С. Сельницын, А. Ю. Наливайко // Цветные металлы 2015. – № 10 . – С. 64-67 .

5. Сельницын Р.С. Получение сплавов-раскислителей стали из отходов алюминиевой промышленности электрохимическим способом / Р. С Сельницын // 67-е дни науки студентов МИСиС. Материалы конференции в НИТУ «МИСиС» в рамках конкурса У.М.Н.И.К.. – М., 2012 г. – С. 264-265,579.

6. Сельницын Р.С. Принципы комплексной переработки отвалов оксидно-солевых алюмосодержащих шлаков с образованием нового техногенного сырья для алюминиевой промышленности / А. П. Лысенко, Р. С. Сельницын // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. Материалы 11-й международной дистанционной научной конференции.– Липецк (Россия) 25-26сентябрь.– 2014.– С.12-14.

7. Сельницын Р.С. Влияние оксидной части шлака на вязкость электролита / Р. С. Сельницын, А. С. Сельницын // Сборник статей Международной научно-практической конференции Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом.– Челябинск (Россия) 10сентября.– 2015.– С.58-59.

8. Пат. 2485216 Российская Федерация МПК C25C 3/12. Электролизер для производства алюминия / Лысенко А.П., Сельницын Р.С.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «НИТУ «МИСиС». – № 2012106138/02, 21.02.2012; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17. – 5 с.

9. Пат. 2491359 Российская Федерация МПК C22B 7/04. Способ переработки солевых алюмосодержащих шлаков с получением покровных флюсов и алюминиевых сплавов-раскислителей / Лысенко А.П., Сельницын Р.С.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «НИТУ «МИСиС». – № 2012102500/02, 26.01.2012; опубл. 27.08.2013, Бюл. № 24. – 4 с.