

УДК: 676.08

## Разработка технологии производства анодной массы из хвостов флотации угольной пены

А.Н. Баранов<sup>1, a</sup>, А.В. Гуляев<sup>1, b</sup>, А.С. Янющкин<sup>2, c</sup>

<sup>1</sup>НИ Иркутский государственный технический университет, ул. Лермонтова 83, Иркутск, Россия

<sup>2</sup>Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия

<sup>a</sup>baranov@istu.edu, <sup>b</sup>Gav89\_89@mail.ru, <sup>c</sup>yanyushkin@brstu.ru

Статья поступила 27.01.2013, принята 29.04.2013

*В статье рассмотрены проблемы утилизации отходов алюминиевого производства. В частности, рассмотрена существующая схема переработки угольной пены, описаны проведенные анализы хвостов флотации угольной пены и предложена схема их переработки с получением углеродсодержащего концентрата. Проведено исследование возможности использования полученного концентрата в производстве анодной массы. Изготовлены образцы анодной массы и определена их электропроводность, которая является важной характеристикой качества анодной массы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что добавка углеродсодержащего концентрата не снижает электропроводности анодной массы. На основании изученных свойств отходов алюминиевого производства, а также проведенных исследований по определению скорости осаждения и выщелачиванию фтора, была предложена технологическая схема производства углеродсодержащего продукта для использования в производстве анодной массы.*

**Ключевые слова:** отходы, хвосты флотации угольной пены, углерод, углеродсодержащий концентрат, анодная масса, электропроводность.

## Development of technology for production of anode mass from coal froth flotation tailings

A.N. Baranov<sup>1, a</sup>, A.V. Gulaev<sup>1, b</sup>, A.S. Yanyushkin<sup>2, c</sup>

<sup>1</sup>National Research Irkutsk State Technical University, 83 Lermontov st., Irkutsk, Russia

<sup>2</sup>Bratsk State University, 40 Makarenko st., Bratsk, Russia

<sup>a</sup>baranov@istu.edu, <sup>b</sup>Gav89\_89@mail.ru, <sup>c</sup>yanyushkin@brstu.ru

Received 27.01.2013, accepted 29.04.2013

*This article discusses some problems of aluminum production waste recycling. In particular, the existing skim processing diagram is examined, the conducted analyses of skim flotation tailings are described, and processing scheme to produce carbon concentrate is proposed. The research of the possibilities to use the resulting concentrate in the anode paste production has been conducted. Anode paste samples have been manufactured, and their electrical conductivity, which is an important characteristic of the anode paste quality, has been determined. The results obtained indicate that addition of carbon concentrate does not reduce anode paste electric conductivity. Based on the examined properties of aluminium production waste, as well as on the research to determine the deposition rate and fluorine leaching, the technological flowsheet of carbonaceous products to be used in the anode paste production was proposed.*

**Keywords:** waste, skim flotation tailings, carbon, carbonaceous concentrate, anode paste, electrical conductivity.

**Введение.** Металлургия – одна из важнейших базовых отраслей российской и мировой промышленности. Особое место в ней занимает металлургия легких металлов и сплавов, без которых невозможно представить научно-технический прогресс в освоении космоса, авиа-, автомобиле-, судостроении, в различных отраслях машиностроения, химии, строительстве зданий, сооружений и в быту. Ключевую роль в металлургии легких металлов играет алюминиевая отрасль. По масштабам производства алюминия Россия занимает второе место в мире, уступая Китаю.

Электролитическое получение алюминия сопровождается образованием значительного объема различных твердых и жидких токсичных отходов, таких, как пыль электрофильтров, шламы газоочистки, хвосты флотации угольной

пены, огарки самообжигающихся анодов, отработанная футеровка электролизеров.

Чаще всего эти отходы не перерабатываются, а складываются на шламовых полях предприятий. Ежегодный объем складирования отходов на шламовых полях алюминиевых заводов превышает 40 тыс. тонн. Также в последнее время вызывает беспокойство тот факт, что на большинстве российских алюминиевых заводов полностью или в значительной степени исчерпана емкость полигонов для хранения отходов переработки угольной пены и шламов регенерации криолита. Известно, что размещение и хранение отходов на шламовых полях и полигонах приводит к большим затратам при строительстве и реконструкции шламовых полей, а также требует возмещения значительного экологического ущерба [1, 2]. Поэтому задача переработки отходов алюминиевого производства является актуальной.

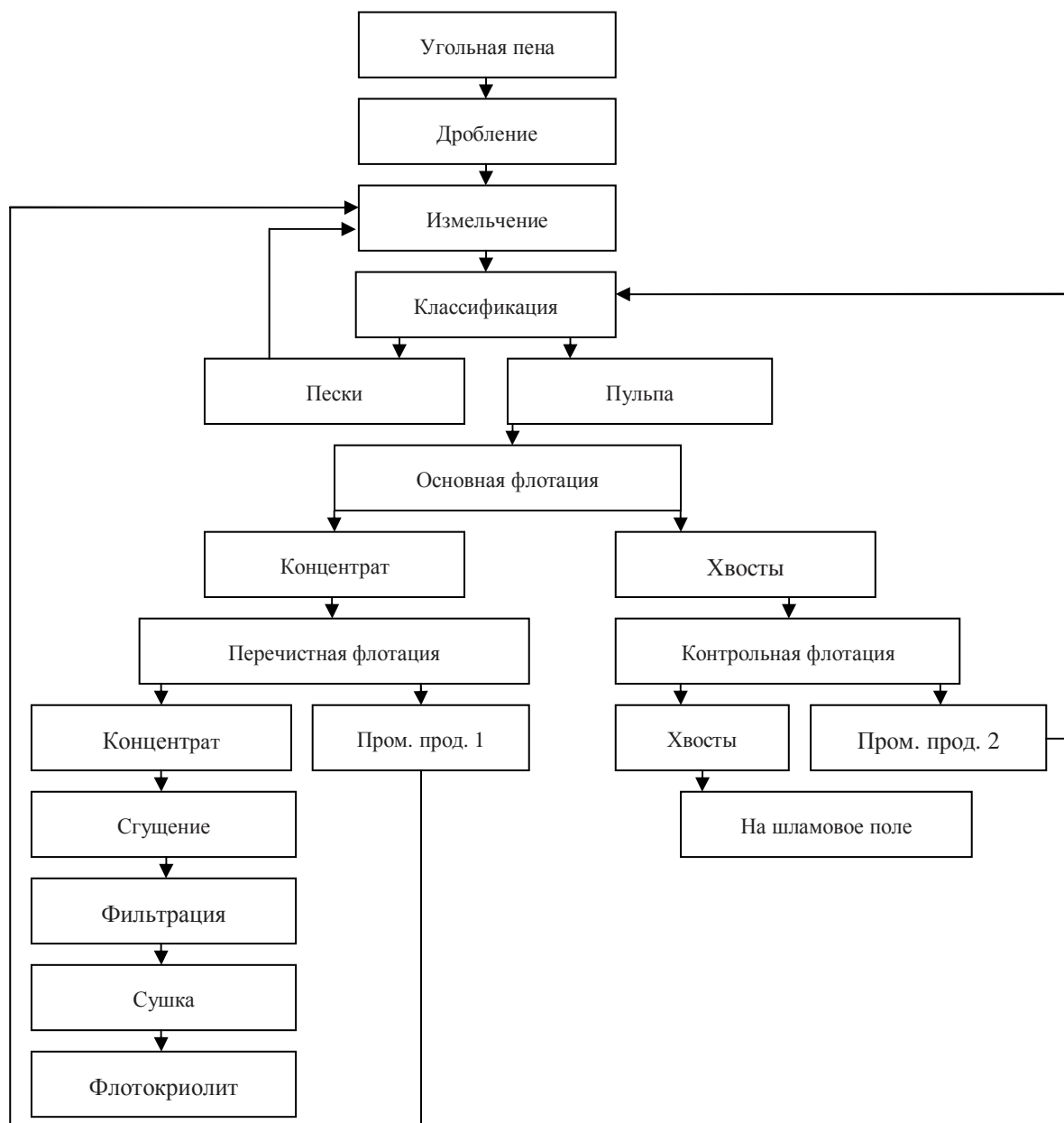


Рис. 1. Схема переработки угольной пены

Таблица 1

Физико-химическая характеристика твердых отходов алюминиевого производства

Материал	Химический состав, % вес							
	F	Al	Na	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	SO <sub>4</sub>	Смолы
Пыль электрофильтров	15-27	10-33	5-11	0,2-0,5	1-4	12-45	1-6	4-10
Шлам газоочистки	13-17	12-28	10-17	0,2-0,5	1-2	13-15	3-7	2-9
Пена угольная	28-32	11-14	14-16	0,5-1	0,5-1	25-30	0,1-1	–
Хвосты флотации	8,7	3,3	8,6	0,04	1,0	76,1	0,3	–
Отработанная футеровка	11-14	13-16	10-13	До 10	До 2,5	50-70	0,2-0,6	–

Углерод, входящий в состав отходов (таблица 1), является ценным компонентом. Его можно выделять и возвращать во вторичное производство, экономя расходы на сырье, либо продавать как готовый продукт различным потребителям. Наиболее перспективным

отходом для получения углеродсодержащего концентрата являются хвосты флотации, т. к. в них содержание C в виде кристаллического графита составляет около 80 %.

На рис. 1 представлена существующая на ОАО «РУСАЛ-Братск» ОК РУСАЛ схема переработки угольной пены с выделением флотокриолита и возврата его в производство [3].

Схема включает следующие процессы:

- 1) подготовка пены к флотации: дробление, измельчение, классификация;
- 2) флотация – разделение частиц криолита и углерода;
- 3) сгущение и фильтрация флотационного криолита.

В результате получают промпродукт, идущий на дальнейшую переработку, и хвосты флотации – пенный продукт. Пенный продукт контрольной флотации направляется на шламовое поле. На этом процесс ограничивается, и хвосты не утилизируются.

Для разработки технологии производства углеродсодержащего концентрата необходимо было изучить состав и свойства хвостов флотации угольной пены, а

так же провести эксперименты по возможности использования углеродсодержащего концентрата в производстве анодной массы.

Согласно данным таблицы 1 основным компонентом хвостов является углерод. По данным рентгенофазового анализа было выявлено, что в хвостах флотации, помимо углерода, присутствуют: криолит –  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , глинозем –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , хиолит –  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  и фторид кальция –  $\text{CaF}_2$ .

Также был определен гранулометрический состав хвостов флотации угольной пены. По результатам ситового анализа было установлено, что в исследуемой пробе преобладает класс  $-0,315+0,03$  мм, составляющий более 75 % от массы всей пробы.

Для определения количества негорючих веществ в хвостах флотации были проведены эксперименты по определению зольности (таблица 2).

Таблица 2

*Определение зольности хвостов флотации*

Масса пустого тигля, г	Масса тигля с навеской, г	Масса навески, г	Масса тигля с золой, г	Масса золы, г	Зольность А, %
4,7432	6,0879	1,3447	5,0539	0,3107	23,11
16,7024	19,0352	2,3328	17,3014	0,5990	25,68
17,0112	19,5454	2,5342	17,6459	0,6347	25,05
16,9907	20,5601	3,5694	17,9913	1,0006	28,03

По данным экспериментов среднее значение зольности хвостов флотации составило 25,5 %.

Для расчета работы основного оборудования – сгустителей – была определена скорость осаждения хвостов флотации в лабораторных и в полупромышленных

условиях. Было установлено, что скорость осаждения хвостов флотации мала (0,32 см/мин), но значительно увеличивается при добавлении флокулянта «Аклар-600» и составляет 5,71 см/мин (таблица 3).

Таблица 3

*Скорость осаждения хвостов флотации при различных расходах флокулянта*

Расход «Аклар-600», г/т	Высота осветленного слоя, см	Время осветления, мин.	Скорость осаждения, см/мин
0	20,51	64	0,32
1	20,50	5,0	4,10
5	20,50	4,2	4,88
10	21,30	4,2	5,71
30	21,50	5,0	4,30

На основании экспериментов по осаждению хвостов флотации была рассчитана удельная площадь сгущения хвостов флотации, которая составила 3,13 м<sup>2</sup>/т·ч.

Однако фтор, содержащийся в хвостах флотации угольной пены, может помешать их использованию в производстве анодной массы и графитовых изделий. Одним из решений данной проблемы может стать предварительное выщелачивание хвостов флотации угольной пены раствором щелочи. Для рассмотрения возможности извлечения фтора из хвостов флотации были проведены эксперименты по выщелачиванию, которые показали, что:

– выщелачивание возможно проводить при концентрации щелочи 20-25 г/л, поскольку увеличение ее

концентрации ведет к снижению эффективности процесса;

– оптимальная температура процесса выщелачивания – 80 °С;

– оптимальное время выщелачивания – 30 мин., в дальнейшем снижение содержания фтора происходит медленнее;

– извлечение фтора из хвостов флотации составило примерно 60 %.

Результаты дифракционного исследования, проведенные на двумерном детекторе MAR 345, показали, что образцы содержат наноразмерный графит. Таким образом, в хвостах флотации углерод графитизирован с содержанием графита до 80 %. После отмывки содер-

жание графитизированного углерода увеличивается до 92 %, а содержание фтора снижается до 1-2 %.

Для определения возможности использования углеродсодержащего концентрата в производстве анодной массы в лабораторных условиях было получено четыре партии образцов анодной массы (рис. 2).



Рис. 2. Лабораторные образцы анодной массы

- образец 1 – исходная анодная масса марки В;
- образец 2 – добавление в пыль 10 % концентрата из хвостов флотации;
- образец 3 – добавление в пыль 15 % концентрата из хвостов флотации;
- образец 4 – добавление в пыль 20 % концентрата из хвостов флотации.

Основными свойствами анодной массы, используемой в электролитическом производстве алюминия, являются: коэффициент текучести анодной массы, ее удельное электрическое сопротивление (УЭС), химический состав и зольность. Нами определены эти показатели [4].

Метод определения коэффициента текучести заключается в определении деформации поперечного сечения образца анодной массы диаметром 50 мм и высотой 50 мм после его нагревания в термостате при температуре 170 °С в течение 30 мин. Полученные значения коэффициента текучести (таблица 4) показали, что коэффициент текучести образцов, полученных с добавлением углеродсодержащего концентрата, существенно отличается от коэффициента текучести образца исходной анодной массы.

Таблица 4

Экспериментальные данные по определению коэффициента текучести анодной массы (СТО 04.02.10)

Номер образца	Начальное поперечное сечение, мм	Поперечное сечение образца после эксперимента, мм				Среднее сечение образца, мм	Коэффициент текучести
		Изм. 1	Изм. 2	Изм. 3	Изм. 4		
1 (исх.)	50	66	65	64	66	65,25	1,3
2 (10 %)	50	66	67	66	69	67	1,34
3 (15 %)	50	75	73	73	72	73,25	1,465
4 (20 %)	50	73	66	69	70	69,5	1,4

Сущность метода определения УЭС состоит в снятии вольтамперной характеристики с образца анодной массы цилиндрической формы при помощи потенциостата-гальваностата ПИ-50-Pro. В ячейку, состоящую из изоляторов и двух никелевых электродов (рис. 3), помещается образец анодной массы. Диаметр образца составляет 50 мм, длина – 47 мм. С помощью груза на образец оказывается давление 0,05 кг/см<sup>2</sup>. Ячейка подключается к потенциостату-гальваностату по двухэлектродной схеме.

Потенциостат-гальваностат производит снятие вольтамперной характеристики образца анодной массы в соответствии с заданными параметрами. Затем данные импортируются в Microsoft Excel, где происходит расчет удельного электрического сопротивления образца анодной массы по формуле:

$$P = \frac{U}{I} \cdot \frac{S}{l}$$

где  $U$  – напряжение,  $мВ$ ;  $I$  – сила тока,  $мА$ ;  $S$  – площадь поперечного сечения образца;  $l$  – длина образца.

Полученные данные (рис. 4 и 5) позволили сделать вывод, что при добавлении углеродсодержащего концентрата в анодную массу происходит снижение ее УЭС. Это обусловлено тем, что в углеродсодержащем

концентрате углерод представлен в виде графита, у которого УЭС ниже, чем у аморфного углерода кокса.

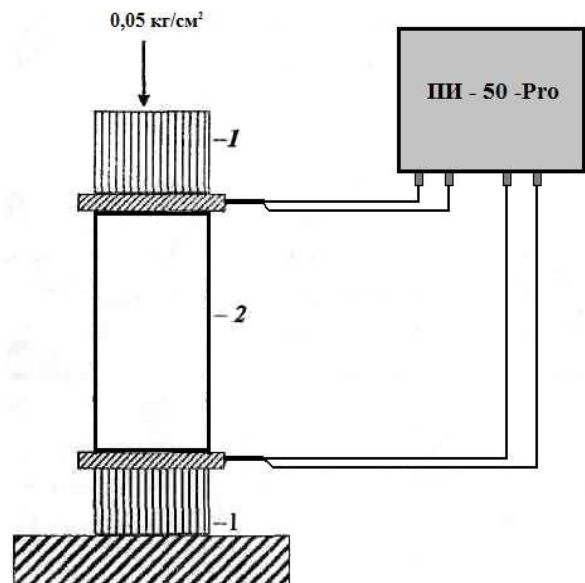


Рис. 3. Экспериментальная установка для измерения удельного электрического сопротивления анодной массы: 1 – изоляторы; 2 – образец

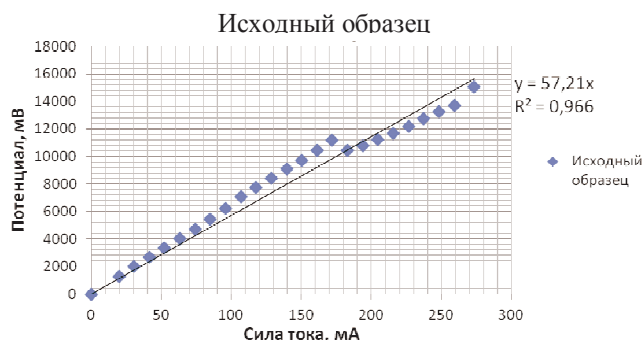


Рис. 4. Удельное электрическое сопротивление исходного образца (среднее УЭС = 2,549 Ом\*м)

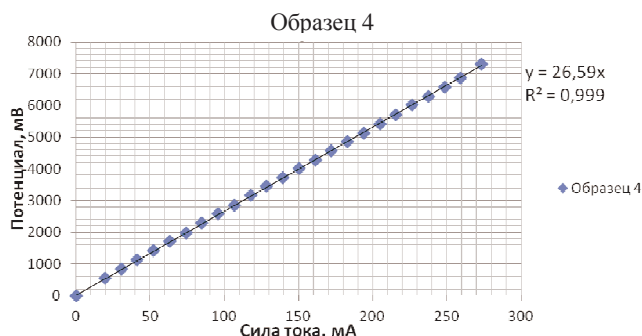


Рис. 5. Удельное электрическое сопротивление образца № 4 (среднее УЭС = 1,119 Ом\*м)

Таблица 5

*Химический состав анодной массы, полученной с добавлением углеродсодержащего концентрата*

Номер образца	Определяемые элементы					
	C, %	Si, %	Fe, %	V, %	Na, %	Прочие, %
Образец № 1 (исх.)	99,77	0,02	0,1	0,02	0,05	0,04
Образец № 2 (10 %)	99,38	0,02	0,2	0,02	0,1	0,28
Образец № 3 (15 %)	99,27	0,02	0,2	0,02	0,1	0,39
Образец № 4 (20 %)	99,35	0,02	0,2	0,02	0,1	0,31

Химический анализ анодной массы (таблица 5) также показал незначительное влияние добавки углеродсодержащего концентрата на химический состав массы, что видно в представленной таблице.

Метод определения зольности анодной массы заключается в озолении навески анодной массы, прокаливании зольного остатка до постоянного веса при температуре 850 °С в муфельной печи (ГОСТ 110222-95).

Зольность аналитической пробы в % определяется по формуле:

$$A = \frac{m}{m_0} \cdot 100, \%$$

где  $m$  – масса золы, г;  $m_0$  – вес исходной навески, г.

Полученные данные зольности анодной массы (таблица 6) показали, что при добавлении в пыль 10 % уг-

леродсодержащего концентрата зольность меняется незначительно. При большем добавлении концентрата зольность возрастает в несколько раз.

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность использования углеродсодержащего концентрата в производстве анодной массы. Целесообразно производить добавку углеродсодержащего концентрата в соотношении 7-10 % в пылевую фракцию анодной массы.

На основании изученных свойств, а также экспериментов по определению скорости осаждения и выщелачивания хвостов флотации, была разработана и предложена схема производства углеродсодержащего концентрата из хвостов флотации, которая представлена на рис. 6.

Таблица 6

*Определение зольности анодной массы, полученной с добавлением углеродсодержащего концентрата*

Номер образца	Масса пустого тигля, г	Масса тигля с навеской, г	Масса навески, г	Масса тигля с золой, г	Масса золы, г	Зольность А, %
Образец 1 (исх.)	12,7674	16,8374	4,07	12,7871	0,0197	0,48
Образец 2 (10 %)	10,1518	13,8615	3,7097	10,1789	0,0271	0,73
Образец 3 (15 %)	11,3353	15,1463	3,811	11,3905	0,0552	1,45
Образец 4 (20 %)	11,5719	15,7712	4,1993	11,6330	0,061	1,45

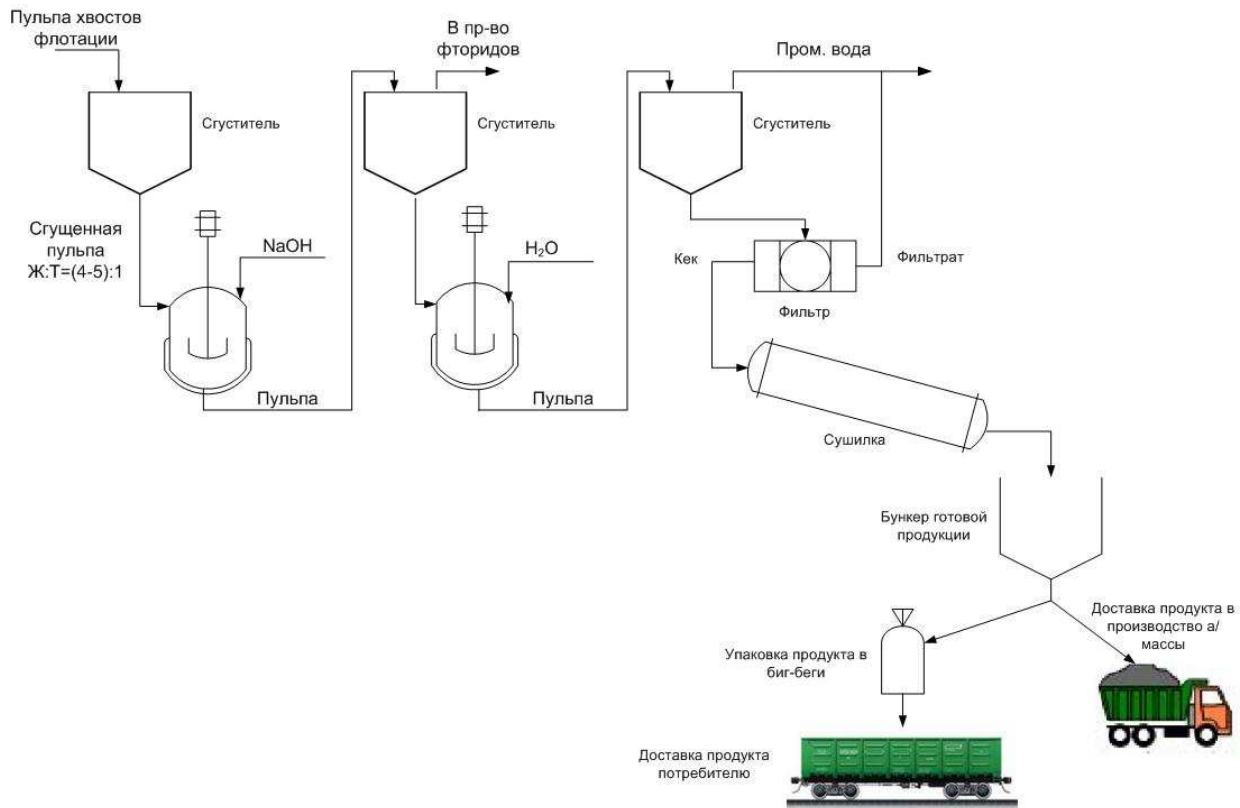


Рис. 6. Технологическая схема получения углеродсодержащего концентрата

Хвосты флотации поступают на сгущение, где происходит разделение твердой и жидкой фаз. Далее сгущенная пульпа направляется в реактор с мешалкой, куда подается раствор NaOH. После выщелачивания пульпа подается в сгуститель. Слив направляется в производство фторидов, а кек – в реактор с горячей водой для помывки концентрата. Далее пульпа подается в сгуститель; полученный кек направляется в барабанный вакуум-фильтр, где происходит конечное обезвоживание концентрата. Жидкая фаза через верхний слив сгустителя и фильтрат после процесса фильтрации объединяется и направляется в оборот на производственные нужды. Обезвоженный концентрат отправляют на сушку в барабанную вращающуюся сушилку. Высушенный концентрат транспортируется в бункер готовой продукции, откуда ведется отгрузка концентрата в машины для транспортировки в производство анодной массы. Также возможна упаковка концентрата в биг-беги и отправка сторонним потребителям.

Для использования углеродного концентрата в качестве добавки в анодную массу необходимо снизить содержания натрия и провести дополнительные исследования по определению оптимальной дозы добавки и изучить влияние на качество анодной массы по всем параметрам.

#### Литература

1. Гавриленко Л.В. Повышение эффективности производства вторичного криолита из отходов алюминиевых заводов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Иркутск, 2005. 16 с.
2. Головных Н.В., Истомин С.П., Веселков В.В., Киселев А.И. Разработка процессов термогрануляции при утилизации фторсодержащих отходов // Экология промышленного производства. 2003. № 1. С. 39–46.
3. Клименко В.П. Разработка технологии регенерации фтористых солей из твердых отходов электролитического производства алюминия: дис. канд. тех. наук. Иркутск, 1972. 135 с.
4. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. М.: Руда и металлы, 2001. 672 с.

#### References

1. Gavrilenko L.V. Increase of effectiveness in the production of secondary cryolite out of aluminium plants waste: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk. Irkutsk, 2005. 16 s.
2. Golovnykh N.V., Istomin S.P., Veselkov V.V., Kiselev A.I. The development of thermogranulation processes while utilizing fluorine-containing wastes // Ekologiya promyshlennogo proizvodstva. 2003. №1. S. 39–46.
3. Klimenko V.P. The development of the technology to regenerate fluorine salt out of solid waste of electrolytic aluminium smelting: dis. ... kand. tekhn. nauk. Irkutsk, 1972. 135 s.
4. Yanko E.A. Anodes of aluminium electrolyzers. M.: Ruda i metall, 2001. 672 s.