

З. С. Назаров (асп.), В. А. Низов (к.т.н., доц.)

К ВОПРОСУ О РЕАЛИЗАЦИИ КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ В ТАДЖИКИСТАНЕ

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
кафедра технологии неорганических веществ
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, e-mail: nazarov.zaf@gmail.com, Nizow.vas@yandex.ru

Z. S. Nazarov, V. A. Nizov

TO THE QUESTION OF IMPLEMENTATION COMPLEX TECHNOLOGY OF PRODUCTION THE ALUMINIUM ELECTROLYSIS IN TAJIKISTAN

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Eltsin
19, Mira Str., 620002, Ekaterinburg, Russia, e-mail: nazarov.zaf@gmail.com, Nizow.vas@yandex.ru

Электролиз алюминия в Таджикистане представлен единственным предприятием ГУП «Талко». Особенностью производственной деятельности предприятия является его зависимость от поставок исходного сырья из-за пределов Таджикистана. Возможности развития собственной минеральной базы затруднены сезонным дисбалансом энергетической системы Таджикистана, основанной на уникальных гидроресурсах. Частичная компенсация сырьевых материалов для электролиза может быть обеспечена рециклом отходов газоочистки, накопленных за время эксплуатации завода в количестве более десяти миллионов тонн. Единственное условие такой постановки вопроса заключается в необходимости разработки технологии, способной эксплуатироваться в летнее время, когда избыточная энергия используется, как правило, недостаточно рационально.

Ключевые слова: криолит; отходы газоочистки; сульфат натрия; углерод; фракционирование.

Цветная металлургия Таджикистана со значимым объемом потребления энергии представлена в основном электролизом алюминия¹. Предприятие ТАЛКО (современное название) было создано в 70-х годах прошлого столетия, одним из последних на территории бывшего СССР. В процессе электролиза используются электролизеры с обожженными анодами. По проекту было установлено три типа электролизеров: на силу тока 160, 175 и 255 кА, причем

The electrolysis of aluminum in Tajikistan is represented by the only SUE Talco enterprise. A feature of the enterprise's production activity is its dependence on the raw materials supply from behind of borders Tajikistan. Possibilities of development of its own mineral base are hampered by the seasonal imbalance of the Tajikistan power system based on unique hydro resources. Partial compensation of raw materials for electrolysis can be provided by recycling of gas purification waste which for last years of the plant operation more than ten million tons are saved up. The only condition for such formulation of the question consists in the need to develop technology capable exploitation in summertime when energy is excessive is used, usually insufficiently rationally.

Key words: carbon; cryolite; fractionation; gas purification waste; sodium sulfate.

последние (на силу тока 255 кА) в 1996 г. отключены. В настоящее время находятся в работе электролизеры на силу тока 160, 175 кА. Завод начал работать в 1975 году и продолжает работать до настоящего времени². К середине 1990-х годов объемы производства упали с проектных показателей в 517 тыс.т/год до менее чем 180 тыс. т/год. Несмотря на предпринятые усилия, до настоящего времени выпуск товарной продукции не удается восстановить. Одним из наиболее значимых факторов считается отсутствие собственной сырьевой базы и

Дата поступления 21.01.19

исключительно неравномерное энергообеспечение в годовом цикле. Анализ этого фактора ³ показал, что и в перспективе циклический характер производства энергии за счет действующих гидроэлектростанций изменен быть не может. Следовательно, перспективы развития собственного производства сырьевых материалов для обеспечения электролиза выглядят крайне проблематично.

В то же время за годы эксплуатации на шламовых полях были накоплены отходы в виде твердой фазы, оценивающиеся в десятки миллионов тонн. Компонентный состав отходов газоочистки представлен в табл. 1.

Представленные особенности состава твердой фазы шламовых полей ТАЛКО явились в свое время обоснованием разработки комплексной технологии их переработки ⁴, основная особенность которой заключается в отделении сульфатов натрия из растворной части шламов путем кристаллизации под действием солнечной энергии в летний период времени за счет испарения воды с поверхности шламовых бассейнов. При этом предполагалась термообработка твердой составляющей во

вращающихся трубчатых печах с целью «выжигания» избыточного углерода для последующего использования его в качестве добавки к возвратному криолиту и для получения модифицирующих добавок к цементу. Реализация представленных намерений также связана с необходимостью развития энергетических ресурсов.

Целью настоящего исследования было изыскание возможностей совершенствования технологии действующего производства алюминия в условиях неравномерного энергообеспечения производства за счет наиболее рационального использования избыточной энергии в летний период. Преследуемая цель потребовала, прежде всего, более глубоких исследований свойств твердой фазы шламовых полей и пенной составляющей. Рентгенофазовые исследования осуществляли на дифрактометре Siemens-D500-BRAUN с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне $2\theta = 10\text{--}80^\circ$. Идентификацию пиков проводили с использованием стандартов (JCHDS). Для оценки количественного содержания фазы применяли полнопрофильное уточнение по методу Ритвельда ⁵.

Таблица 1

Компонентный состав твердой фазы шламового поля

| № | Содержание компонентов, % мас. | | | | | | | | |
|-------------|--------------------------------|---------------|--------------|--------------------|--------------------|------|------------------|------------------|--------------------|
| | Al^{3+} | Na^+ | F^- | SO_4^{2-} | CO_3^{2-} | C | Fe^{3+} | Si^{4+} | Глубина отбора, см |
| 1 | 21.2 | 20.1 | 14.3 | 2.43 | 0.375 | 34.3 | 0.3 | 0.2 | 20 |
| 2 | 21.6 | 23.4 | 16.3 | 4.06 | 2.93 | 26.8 | 0.2 | 0.3 | 40 |
| 3 | 11.8 | 27.7 | 19.5 | 13.2 | 5.57 | 19.4 | 0.25 | 0.4 | 60 |
| 4 | 16.7 | 29.8 | 12.4 | 16.69 | 8.37 | 13.8 | 0.15 | 0.25 | 80 |
| 5 | 19.9 | 26.8 | 16.9 | 4.79 | 1.87 | 24.8 | 0.4 | 0.2 | 100 |
| 6 | 17.8 | 24.3 | 12.8 | 6.28 | 4.5 | 32.8 | 0.3 | 0.25 | 120 |
| 7 | 19.8 | 25.6 | 14.8 | 7.90 | 4.12 | 26.2 | 0.3 | 0.4 | 140 |
| 8 | 10.5 | 32.6 | 15.1 | 20.14 | 9.0 | 11.8 | 0.2 | 0.3 | 160 |
| усредненный | 17.4 | 26.2 | 15.2 | 9.4 | 4.5 | 23.7 | 0.2 | 0.2 | |

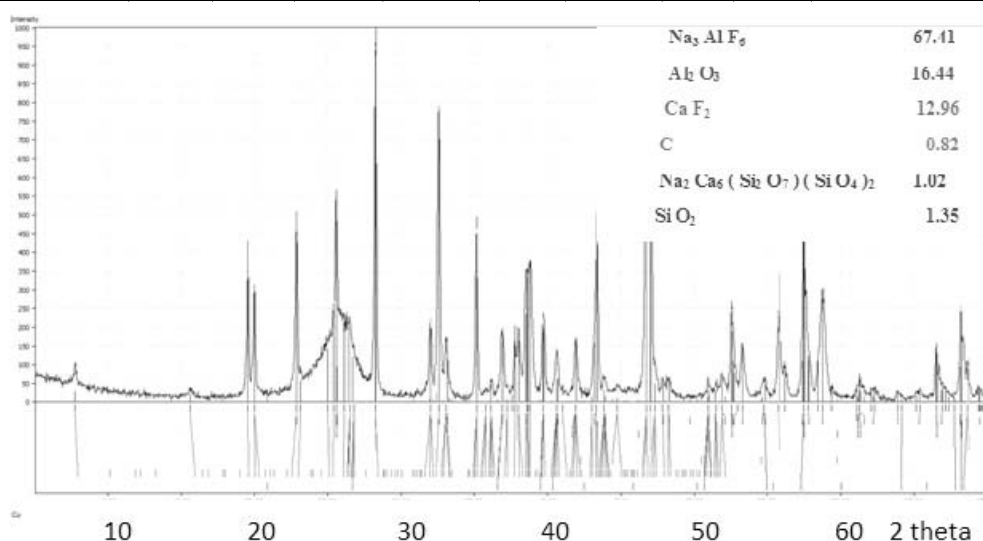


Рис. 1. Дифрактограмма твердой фазы шлама (в поле дифрактограммы представлено процентное содержание Na_3AlF_6 , CaF_2 , Al_2O_3 и т. д.)

На рис. 1 представлены результаты рентгенофазовых исследований твердой фазы.

Представленные результаты рентгенофазовых исследований и анализ компонентного состава позволяют определить, что материал может быть возвращен в качестве одного из сырьевых на электролиз, если в результате предварительной обработки содержание сульфатов и углерода будет скорректировано в сторону возможно меньших содержаний.

Для промывки твердой фазы от сульфатов было предложено использовать восходящий поток с переменным гидродинамическим режимом ⁶ в колонном пульсационном аппарате. Предполагалось отмыть твердую фазу от сульфата натрия и исследовать возможность частичного обогащения по криолиту. Схема пилотной лабораторной установки на основе пульсационной колонны с насадкой КРИМЗ представлена на рис. 2.

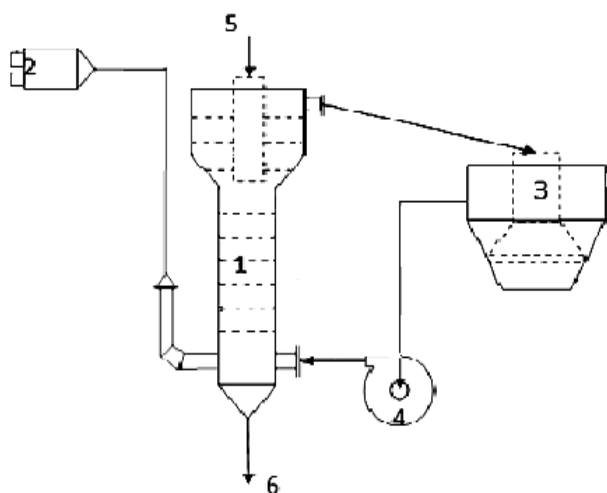


Рис. 2. Схема пилотной лабораторной установки: 1 – колонна пульсационная; 2 – пульсатор с ЗРМ; 3 – отстойник конический; 4 – насос циркуляционный; 5 – подача исходного продукта; 6 – выход отмытого продукта

Использованы два режима. Первый из них осуществлялся в режиме фракционирования при линейных скоростях восходящего потока в диапазоне 5–10 м/ч и преследовал цель выяснения возможности предварительного обогащения по криолиту твердой фазы нижнего слива. Второй режим реализован в присутствии флокулянта и преследовал цель определения предельно возможной скорости восходящего потока, исключающей унос твердой фазы с верхним сливом колонны. Результаты исследований в первом режиме представлены дифрактограммами продуктов твердой фазы верхнего и нижнего сливов колонны рис. 3,4.

Данные рентгенофазовых исследований позволяют сделать вывод, что процесс обогащения криолитом твердой фазы нижнего слива с колонны не происходит, а удельные нагрузки на рабочее сечение колонны по твердой фазе не представляют возможности реализовать этот процесс в промышленных масштабах. Второй режим исследований связан исключительно с оценкой достижения более высоких удельных нагрузок по твердой фазе в сечении колонны. Его использование предполагает подбор флокулирующих агентов для качественного улучшения отстойно-фильтрационных характеристик твердой фазы и оценивается по достигнутой гидравлической скорости осветления суспензии. Показано, что в качестве флокулянтов могут быть с успехом использованы производные полиакриламида. В частности, были опробованы Праестол 6240, 2530, 650, и Цетаг 7648, 7555, 7689. Результаты замеров скорости осветления шламов, достигаемые с использованием флокулянтов, представлены в табл. 2. Использованы два образца шламовых продуктов. Один из них был предварительно обезвожен и высушен, а второй взят в виде натурального образца суспензии, отобранной из пруда.

Таблица 2
Исследование влияния флокулянтов на отстойно-фильтрационные характеристики

| Номер опыта | Тип флокулянта | Скорость осветления м/ч | |
|-------------|----------------|-----------------------------|------------------|
| | | Образец после обезвоживания | Натурный образец |
| 1 | - | 3.4 | 1.02 |
| 2 | Праестол 2640 | 69.54 | 36 |
| 3 | Праестол 2530 | 81.6 | 29.85 |
| 4 | Цетаг 7648 | 92.72 | 42.20 |
| 5 | Цетаг 7555 | 44.6 | 15.53 |
| 6 | Цетаг 7689 | 54.5 | 17.12 |
| 7 | Праестол 650 | 60.9 | 18.15 |

Из табл. 2 видно, что использование флокулянтов позволяет достичь высоких линейных скоростей восходящего потока при отмывке шламов от сульфата натрия в пульсационной колонне. Последующие испытания подтвердили это. Достигнутая линейная скорость восходящего потока без выноса флокул с верхним сливом с колонны превысила 20 м/ч для Цетага 7648 при его расходе 5 г на тонну шламов в виде 0.01 % раствора. Величина предельной линейной скорости восходящего потока в режиме флокуляции позволяет иметь значимые удельные нагрузки по твердой фазе в рабочем сечении колонны и одновременно сни-

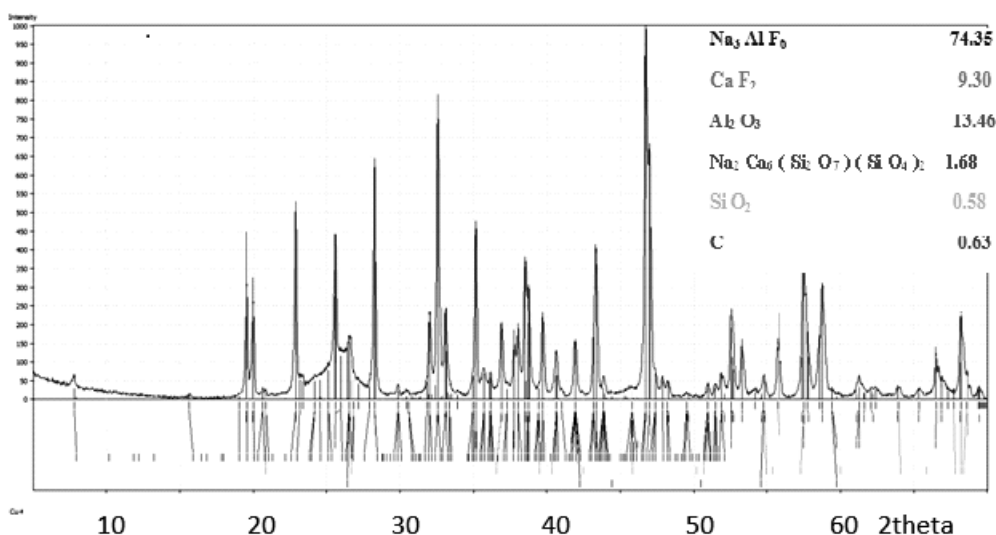


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов твердой фазы верхнего слива колонны

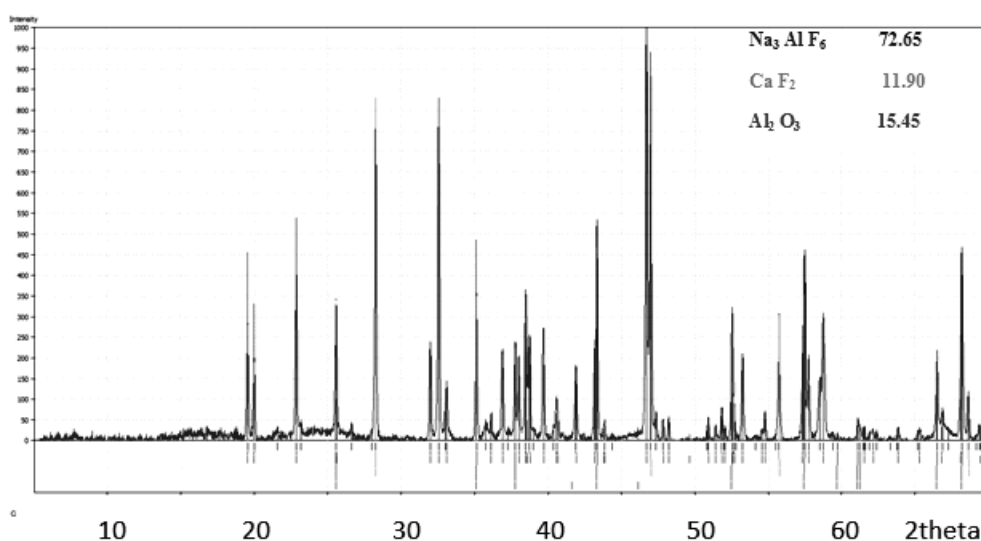


Рис. 4. Дифрактограмма продуктов твердой фазы нижнего слива колонны

зить до минимума содержание сульфатов в возвратных продуктах.

Следующий этап работы состоял в поиске наиболее приемлемого варианта снижения концентрации углерода в возвратном криолите с учетом вышеупомянутых энергетических ограничений. Возможность сезонной работы технологического участка обуславливает реализацию технологии с минимальными капитальными затратами на его организацию. Этому условию отвечает применение энергии СВЧ поля, не требующей использования традиционных теплоносителей (природного газа, мазута или твердого топлива).

В условиях некоторого избытка электрической энергии в период весна-осень за счет действующих гидравлических сооружений Таджикистана этот вариант может оказаться наиболее оптимальным для местных условий.

На начальной стадии исследований была использована бытовая микроволновая печь: марка Rolsen, модель: MS1770 MPB частота 2450 МГц с магнетроном мощностью 0.9 кВт. Контроль температуры осуществлялся при помощи инфракрасного пирометра. За процессом следили по убыли массы влажного образца твердой фазы после отмывки от растворимых солей в колонне. График убыли веса представлен на рис. 5. Начальный участок потери массы с высокой скоростью обусловлен испарением остаточной воды. Более пологий участок потери массы во времени соответствует окислению углерода. Дифрактограмма образца твердой фазы после обработки представлена на рис. 6.

Обращает на себя внимание тот факт, что после обработки в СВЧ-поле на высоком уровне осталось содержание фторидов, а интенсивность пиков углеродной составляющей не значима.

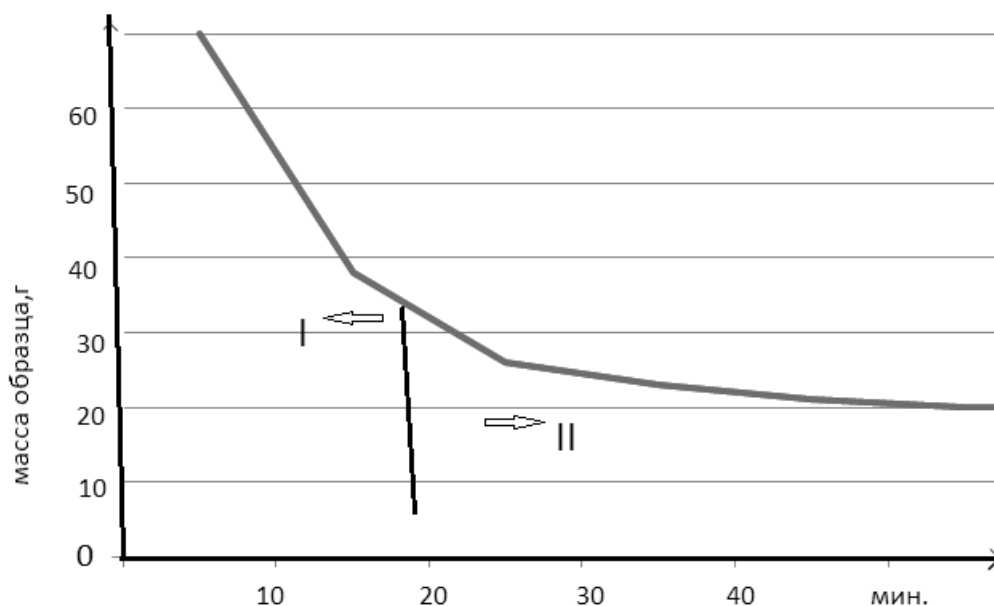


Рис. 5. Убыль массы образца твердой фазы при обработке в СВЧ-поле: I – область сушки; II – область окисления.

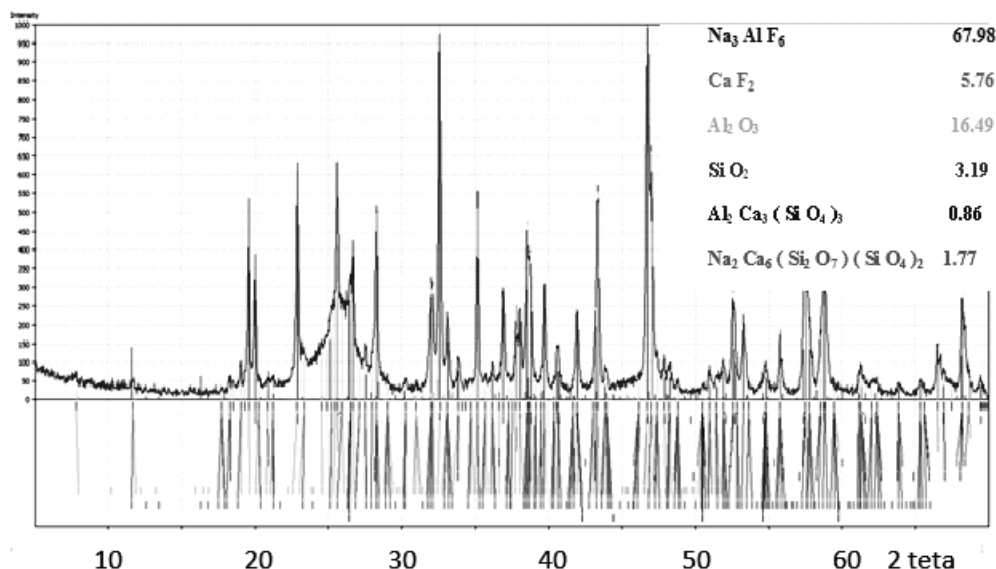


Рис. 6. Дифрактограмма продукта выдержанного в СВЧ-поле

В результате проведенных исследований показано, что высокие отстойно-фильтрационные показатели процесса промывки возвратного криолита от сульфатов в колонном пульсационном аппарате могут быть достигнуты с использованием доступных флокулянтов на основе полиакриламида. Это является основой достижения высоких удельных нагрузок и надежным основанием для проектирования участка по отмывке шламов. В решении второй задачи – уменьшении содержания в твердой фазе электродного углерода, установлено, что ее обработка микроволновым полем частотой

2450 МГц позволяет достичь полного удаления влаги на начальном этапе воздействия и последующего окисления углеродной составляющей. Для обеспечения рецикла твердой фазы шламовых полей в виде вторичного криолита в условиях энергетической «аритмии» Таджикистана необходимо рассмотреть вопрос проектирования промышленного оборудования с использованием микроволнового излучения. Таким образом, задача рецикла техногенных отходов электролиза ГУП «Талко» может быть успешно реализована.

Литература

1. Таджикская алюминиевая компания, результаты: Основные показатели за 9 месяцев 2010 года.— http://talco.com.tj/UserFiles/ru_2009.pdf.
2. Агентство по статистике при Президенте Республики Таджикистан: Производство электроэнергии, продажа и потребление.— http://www.stat.tj/ru/library/table_11.xls.
3. Низов В.А., Назаров З. С. Анализ перспектив развития производства исходных солей для электролиза алюминия в Таджикистане // Молодой ученый.— 2016.— №20(124).— С.179-181.
4. Азизов Б.С., Сафиев Х. С, Рузиев Д.Р. Комплексная переработка отходов производства алюминия.— Душанбе, 2005.— 150 с.
5. Залого А.Н., Дубинин П.С., Якимов И.С., Безрукова О.Е., Бураков С.В., Гусев К.А., Семенкина М.Е. Полнопрофильный рентгенофазовый анализ на основе метода Ритвелда, самоконфигурируемого многопопуляционного генетического алгоритма и данных элементного анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.— 2018.— Т.84, №3.— С.25-31.
6. Низов В.А., Аксенов В.И. Переработка техногенного неорганического сырья: прикладные аспекты.— Екатеринбург: УрФУ, 2014.— 100 с.

References

1. *Tadzhikskaya alyuminiyevaya kompaniya, rezul'taty: Osnovnyye pokazateli za 9 mesyatsev 2010 goda* [Tajik Aluminum Company, results: Key indicators for 9 months of 2010]. http://talco.com.tj/UserFiles/ru_2009.pdf.
2. *Agentstvo po statistike pri Prezidente Respubliki Tadjikistan: Proizvodstvo elektroenergii, prodazha i potrebleniye* [Agency for Statistics under the President of the Republic of Tajikistan: Electricity Production, Sale and Consumption]. http://www.stat.tj/ru/library/table_11.xls.
3. Nizov V.A., Nazarov Z. S. *Analiz perspektiv razvitiya proizvodstva iskhodnykh soley dlya elektroliza alyuminiya v Tadjikistane* [Analysis of the prospects for the development of the production of starting salts for aluminum electrolysis in Tajikistan]. *Molodoy uchenyi* [Young Scientist], 2016, no.20(124), pp.179-181.
4. Azizov B.S., Safiyev X. S, Ruziyev D.R. *Kompleksnaya pererabotka otkhodov proizvodstva alyuminiya* [Integrated processing of aluminum production waste]. Dushanbe, 2005, 150 p.
5. Zaloga A.N., Dubinin P.S., Yakimov I.S., Bezrukova O.E., Burakov S.V., Gusev K.A., Semenkina M.E. *Polnoprofil'nyy rentgenofazovyi analiz na osnove metoda Ritvel'da, samokonfiguriruyemogo mnogopopulyatsionnogo geneticheskogo algoritma i dannykh elementnogo analiza* [Evolutionary quantitative full-profile X-ray phase analysis based on the Rietveld method, a self-configurable multipopulation genetic algorithm and elemental analysis data]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Material Diagnostics], 2018, vol.84, no.3, pp.25-31.
6. Nizov V.A., Aksenov V.I. *Pererabotka tekhnogen'nogo neorganicheskogo syr'ya: prikladnyye aspekty* [Processing of technogenic inorganic raw materials: applied aspects]. Yekaterinburg, UrFU Publ., 2014, 100 p.