

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И ЖЕЛЕЗА ИЗ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ СМЕТОК АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2018 г. **Н.В. Васюнина, С.В. Белоусов, И.В. Дубова, А.В. Моренко, К.Е. Дружинин**

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск

Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИрНТУ)

Статья поступила в редакцию 09.06.17 г., доработана 25.09.17 г., подписана в печать 27.11.17 г.

Предложен способ извлечения загрязняющих компонентов из сметок алюминиевого производства с целью дальнейшего их возврата в электролизер. Для обогащения материала предлагается следующая схема переработки: измельчение – классификация – обратная флотация – сгущение. В работе для наиболее полного удаления оксидов кремния и железа при флотации сметок используется флотореагент Flotigam 7266 компании «Clariant» (Германия), представляющий собой смесь первичных жирных алкиламинов. Для удаления углеродных частиц использовалось сочетание соснового масла в смеси с керосином. Флотация проводилась на флотомашине ФМЛ 0,3. Исходный материал, камерный продукт и хвосты анализировались на содержание углерода и оксидов алюминия, железа и кремния с использованием рентгеноспектрального (РСА), рентгенофазового (РФА) и химического методов анализа. Установлено, что переработка общей массы материала не позволяет получить продукт с приемлемым содержанием оксидов кремния и железа. На основании РФА различных фракций исходного материала предложена переработка фракций материала, содержащих минимальное количество загрязняющих веществ (углерода, оксидов кремния и железа). По результатам РСА различных фракций материала для переработки методом флотации были выбраны две фракции: –0,071 мм и +5,0 мм. При переработке первой из них получен камерный продукт приемлемого качества. Из крупной электролитсодержащей фракции (+5,0 мм) получен продукт с высоким содержанием глинозема и фторсодержащих компонентов при небольших концентрациях углерода и оксида железа, но значительным количеством оксида кремния. Дальнейшее использование данного продукта возможно для получения алюмокремниевых сплавов.

Ключевые слова: глиноземсодержащие отходы, сметки, электролитическое получение алюминия, флотация сметок, очистка сметок, рециклинг.

Васюнина Н.В. – канд. техн. наук., доцент кафедры металлургии цветных металлов Института цветных металлов и материаловедения СФУ (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). E-mail: nvvasyunina@gmail.com.

Белоусов С.В. – начальник отдела природоохранных технологий Дирекции по технологии и техническому развитию алюминиевого производства ООО «РУСАЛ ИТЦ» (660111, г. Красноярск, ул. Пограничников, 37, стр. 1). E-mail: Stanislav.Belousov@rusal.com.

Дубова И.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры фундаментального естественно-научного образования Института цветных металлов и материаловедения СФУ (660041, г. Красноярск, пр-т Свободный, 79). E-mail: idubova@mail.ru.

Моренко А.В. – канд. техн. наук, менеджер отдела технического развития и операционного улучшения Технического департамента Алюминиевого дивизиона «РУСАЛ Глобал Менеджмент Б.В.» (660111, г. Красноярск, ул. Пограничников, 42/1). E-mail: Anton.Morenko@rusal.com.

Дружинин К.Е. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов ИрНТУ (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83). E-mail: bearget@mail.ru.

Для цитирования: *Васюнина Н.В., Белоусов С.В., Дубова И.В., Моренко А.В., Дружинин К.Е.* Извлечение оксидов кремния и железа из глиноземсодержащих сметок алюминиевого производства // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 2. С. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-4-12.

Vasyunina N.V., Belousov S.V., Dubova I.V., Morenko A.V., Druzhinin K.E.

Silica and iron oxide extraction from alumina-containing sweepings of aluminum production

The paper suggests a method for recovering contaminants from aluminum-production waste called sweepings to return them further to the electrolytic cell. It is proposed to use the grinding – sizing – reverse flotation – thickening scheme for material beneficiation. Flotigam 7266 (Clariant, Germany), a mixture of primary fatty alkylamines, was used as a flotation reagent in the study to completely remove silicon and iron oxides. The combination of pine oil mixed with kerosene was used to remove carbon particles. Flotation

was conducted on the FML 0,3 flotation machine. The raw material, chamber product and tailings were analyzed for the content of carbon and aluminum, iron and silicon oxides using X-ray diffraction, X-ray phase and chemical analysis. It was found that processing the overall mass of the material does not provide a product with an acceptable content of silicon and iron oxides. Based on the X-ray phase analysis of various raw material fractions it was proposed to process material fractions containing minimum contaminants (carbon, silicon and iron oxides). Two fractions were chosen for flotation processing: $-0,071$ mm and $+5,0$ mm according to the X-ray diffraction analysis of various material fractions. Processing the first fraction allowed obtaining the chamber product of an acceptable quality. The coarse electrolyte-containing fraction ($+5,0$ mm) provided the product with the high content of alumina and fluorinated components and low content of carbon and iron oxide, but with a significant amount of silicon oxide. Further use of this product is possible to obtain silicon-aluminum alloys.

Keywords: alumina-containing waste, sweepings, electrolytic aluminum production, flotation of sweepings, cleaning of sweepings, recycling.

Vasyunina N.V. – Cand. Sci. (Tech.), Assistant prof., Department of metallurgy of non-ferrous metals, Institute Non-Ferrous Metals and Materials Science, Siberian Federal University (SibFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarskiy rabochiy av., 95). E-mail: nvvasyunina@gmail.com.

Belousov S.V. – Head of Department environmental technologies, ООО «RUSAL ITC» (660111, Russia, Krasnoyarsk, Pogranichnikov str., 37-1). E-mail: Stanislav.Belousov@rusal.com.

Dubova I.V. – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., FSE Department, Institute Non-Ferrous Metals and Materials Science, SibFU (660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny pr., 79). E-mail: idubova@mail.ru.

Morenko A.V. – Cand. Sci. (Tech.), Manager, Branch of technical development and operational improvement of Technical department of aluminium division, «RUSAL Global Management B.V.» (660111, Russia, Krasnoyarsk, Pogranichnikov str., 42/1). E-mail: Anton.Morenko@rusal.com.

Druzhinin K.E. – Postgraduate, Department of metallurgy of non-ferrous metals, Irkutsk National Research Technical University (664074, Russia, Irkutsk, Lermontova str., 83). E-mail: bearget@mail.ru.

Citation: Vasyunina N.V., Belousov S.V., Dubova I.V., Morenko A.V., Druzhinin K.E. Izvlechenie oksidov kremniya i zheleza iz glinozemsoederzhashchikh smetok alyuminievogo proizvodstva. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 2. P. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-4-12.

Введение

В процессе электролизного производства алюминия через неплотности в элементах конструкции оборудования, механизмов и моторизованной техники происходят пыление и просыпи глинозема и электролита. При этом образованная во время загрузки сырья и проведения технологических операций пыль, в основном состоящая из электролита и глинозема, распределяется на различных поверхностях в корпусе электролиза. Крупные частицы оседают ближе к источникам выбросов на рабочих этажах корпуса, в то время как мелкие — либо оседают на более высоко расположенных поверхностях, либо выбрасываются из корпуса электролиза в атмосферу [1, 2].

Глиноземсодержащий материал, взятый с нулевой отметки корпусов электролиза (сметки), либо собирается, проходит стадию просеивания и возвращается в производство для переплавки на действующих электролизерах с самообжигающимися анодами, либо выбрасывается на полигоны промышленных отходов по причине существенного загрязнения солями и оксидами кремния и железа, что понижает технико-экономические показатели процесса электролиза [3]. Так, при ра-

боте пылеуборочных машин (ПУМ) в АО «РУСАЛ Красноярск» образуется до 5000 т/год глиноземсодержащих отходов, не пригодных к вторичному использованию в процессе электролиза. В результате шламовые поля завода интенсивно заполняются и, как следствие, требуют постоянной чистки или реконструкции. Помимо затрат на эти мероприятия существует ряд обязательных «экологических» платежей за размещение отходов. При этом экологическая напряженность в регионе с каждым годом растет, что требует незамедлительного решения по разработке и внедрению безотходной технологии на заводах алюминиевого производства [4].

В условиях постоянного роста стоимости сырья и его значительной доли в себестоимости электролитического алюминия, а также ужесточения политики Правительства Российской Федерации в области образования и складирования отходов производства целесообразным представляется поиск технологий извлечения загрязняющих компонентов из глиноземсодержащего материала пылеуборочных машин с целью дальнейшего его возврата в электролизер. Основной задачей при этом является снижение массовой доли примесей

железа до 0,2 % (в пересчете на Fe_2O_3), кремния до 0,3 % (в пересчете на SiO_2) и углерода, что позволит вернуть данный материал в электролизное производство.

Для рециклинга электролитсодержащих отходов алюминиевого производства предлагаются различные технологические схемы [5–16], часть из которых реализована в промышленности. Технология очистки материала ПУМ от примесей фактически не рассматривалась, так как определенные трудности возникают из-за переменных химического и гранулометрического составов, а соответственно, и различия свойств данного материала даже одной категории, что осложняет возможности его рециклинга. Предлагаемая авторами статьи технология переработки материала ПУМ подобна схеме, реализованной для извлечения фторглиноземного концентрата из твердых отходов газоочистки и угольной пены в производство на участке производства фтористых солей (УПФС) ОАО «РУСАЛ Братск»: измельчение — классификация — обратная флотация — сгущение [16].

Повышение качества получаемого камерного продукта флотации сметок за счет наиболее полного удаления оксидов кремния и железа может быть достигнуто с помощью селективно действующих сочетаний катионных собирателей (аминов). Так, в работах [17–20] показана эффективность их использования для удаления силикатов при обратной флотации железистых кварцитов и железорудных концентратов в условиях глубокой депрессии минералов железа крахмалом. При этом изучение электрокинетических свойств силикатов и оксидов железа показало, что без депрессии минералов железа щелочным крахмалом применяемые собиратели активно на них адсорбируются [17–19]. Железистые силикаты имеют близкие флотационные свойства с оксидами железа, что дает основание предполагать эффективность их удаления аминами в пенный продукт.

В ходе настоящей работы проводилась обратная флотация сметок при использовании в качестве катионного собирателя флотореагента Flotigam 7266 компании «Clariant» (Германия), представляющего собой смесь первичных алифатических аминов с общей формулой R-NH_2 .

Высокая и практически неизбирательная адсорбционная способность угольных частиц обеспечивает широкий выбор пригодных флотореагентов при условии, что последние способствуют гидрофобизации поверхности, не разрушают пу-

зырьки воздуха и не вызывают флотуемости фтор- и глиноземсодержащих частиц. Углеродистые частицы способны адсорбировать то, что растворено или эмульгировано в воде. При этом количество поглощаемого реагента определяется не специфичностью его взаимодействия с поверхностью углерода, а их пористостью и размером молекул или капелек эмульсии. Было установлено, что флотация углеродных частиц осуществляется с максимальной эффективностью при сочетании двух типов реагентов: поверхностно-активных веществ с гетерополярным строением молекул и малорастворимых в воде аполярных веществ. С точки зрения снижения себестоимости продукта наиболее эффективным при этом является применение скипидара, соснового масла или флотомасла в смеси с керосином [5].

Цель настоящей работы состояла в создании технологической схемы очистки материала ПУМ от примесей (оксидов железа и кремния) с получением фторглиноземного концентрата и проведении оценки технологической целесообразности переработки данного материала.

Методики эксперимента и химических анализов

Исследования проводили в лабораторных условиях. В качестве изучаемого материала были взяты сметки ПУМ АО «РУСАЛ Красноярск».

Подготовка сметок к эксперименту. Ситовой анализ сметок (табл. 1) показал существенное количество (80 %) крупной и средней фракций +0,071, поэтому для проведения флотации материал в течение 1 ч измельчался в шаровой мельнице из расчета 2 кг сметок на 8 кг шаров, в результате получен материал, в котором доля фракции –0,071 мкм увеличилась до 80 %.

Приготовление водного раствора собирателя. При проведении флотации использовался водный раствор Flotigam 7266 (5 г/л), для получения которого флотореагент расплавлялся в дистиллированной воде при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ при непрерывном перемешивании в течение 30–40 мин.

Процесс флотации осуществляли на флотомашине ФМЛ 0,3 с камерой на 0,3 л. Навеску сметок отбирали в зависимости от соотношения Т : Ж и перемешивали в противне при комнатной температуре с водой в количестве 100 см³. Приготовленную пульпу количественно переносили в камеру флотомашин, доливали воду до требуемого

Таблица 1
Гранулометрический и фазовый составы сметок до и после измельчения

Фракция, мм	Среднее содержание фракции, г	Фазовый состав, мас. %					
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Аморф. часть *	C**	F***
До измельчения							
Фазовый состав общ. массы		47,49	3,68	0,50	23,37	7,2	6,48
+10	0,81	30,58	0,45	0,09	28,71	9,8	16,91
-10+5,0	5,56	35,99	3,69	0,23	17,60	5,4	18,04
-5,0+2,0	7,39	18,51	3,66	0,69	44,57	39,5	11,29
-2,0+0,5	21,51	18,32	3,33	0,63	39,36	32,5	14,03
-0,5+0,071	44,72	52,71	3,27	1,03	19,46	5,4	6,16
-0,071+0,045	17,51	65,81	1,18	0,53	13,99	3,4	3,81
-0,045	2,49	64,22	1,53	0,71	13,27	1,8	4,57
После измельчения							
-10+5,0	5,24	Не определялся					
-0,5+0,071	9,04						
-0,071+0,045	45,38						
-0,045	39,64						
* Аморфная часть материала (твердое вещество), не имеющее кристаллической структуры и не распознаваемое РФА. ** По данным химического анализа. *** В пересчете на элементный фтор.							

объема, перемешивая вручную. После включения флотомашин перемешивание пульпы осуществлялось без подачи воздуха. Раствор Flotigam 7266 вводили в пульпу пипеткой в требуемом количестве через 2 мин перемешивания с добавлением керосина и соснового масла. Величину pH раствора поддерживали на уровне $9,0 \pm 0,5$.

После контакта пульпы с реагентами в течение 1 мин включали подачу воздуха и начинали снимать пенный продукт. Этот процесс продолжали в течение всего времени флотации. Заданный уровень пульпы в камере поддерживали периодическим подливанием в нее воды.

По окончании процесса флотации камерный продукт фильтровали через воронку Бюхнера и визуально оценивали его качество. Сушку камерного продукта проводили в сушильном шкафу при $120\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы продукта. Гигроскопическую влажность определяли отдельно и не включали в сумму результатов анализа.

Методы анализа камерного и хвостового продуктов. Просушенный материал анализировали на содержание углерода и оксидов алюминия, железа и кремния. Качественный и количественный анализы камерного и хвостового продуктов проводили с использованием рентгеноспектрального

(РСА), рентгенофазового (РФА) и химического методов.

Содержание углерода в сметках оценивали по методике определения количества угольной пены в электролите алюминиевых электролизеров. Метод основан на растворении навески исследуемого материала в растворе соляной кислоты с последующим выделением и взвешиванием высушенного осадка, содержащего углерод.

Содержание Al₂O₃ определяли путем растворения навески электролита в растворе соляной кислоты в присутствии сернокислого алюминия, выделения и взвешивания прокаленного осадка оксида алюминия по методике, аттестованной в лаборатории АО «РУСАЛ Красноярск». Метод оценки содержания элементного фтора основан на разложении анализируемой пробы сплавлением с калием углекислым (натрием углекислым) с добавлением оксида кремния, выщелачивании плава, переводе фтора в тройной комплекс с ализаринкомплексом и лантаном и измерении оптической плотности раствора [21]. Определение содержания оксида железа (III) основано на его осаждении в виде Fe(OH)₃ гидроксидом аммония [22], а оксида кремния — на коагуляции путем разложения пробы сплавлением с безводной содой и

последующим осаждением кремнекислоты желатиной при нагревании из концентрированных растворов [23].

Результаты и их обсуждение

Анализ гранулометрического и химического составов сметок

По результатам химического анализа измельченного материала первоначальное содержание углерода в сметках составляло 7,2 мас.%¹ (см. табл. 1). В пересчете элементного состава сметок (без учета металлического алюминия, полученного РСА) на фазовый состав было установлено, что содержание глинозема в материале составляет в среднем ~47,5 %, а оксидов железа и кремния — 0,5 и 3,68 % соответственно.

Ситовой и рентгеноспектральный анализы сметок (см. табл. 1) показали, что разные фракции данного материала представлены различным составом. Так, в крупной фракции (+5,0 мм) образца сметок наблюдается большое количество кусков застывшего электролита и угольного материала (скорее всего, сколы с анода), а также корольки алюминия. Эта фракция материала содержит достаточно большое количество глинозема (30—36 %) и фторсодержащих компонентов (в пересчете на элементный фтор —16÷18 %).

Средняя фракция (–5,0+2,0 мм) представлена угольной пеной с большой концентрацией углерода, доходящей до 40 %. Фракция –2,0+0,071 мм содержит значительное количество оксидов кремния и железа при относительно малом содержании глинозема. По данным РСА во фракции –5,0+0,071 мм обнаружено высокое содержание оксидов кремния и железа (3,3—3,7 и 0,6—1,0 % соответственно) при относительно малой концентрации в ней глинозема.

Мелкая фракция (–0,071 мм) состоит по большей части из глинозема (~65 %) и угольной пены. Материал содержит большое количество корольков алюминия мелких и средних размеров. Состав мелкой фракции соответствует обычно представляемому составу сметок, содержащих 65 % глинозема и около 1,0—1,5 и 0,5—0,7 % оксидов кремния и железа соответственно.

¹ Здесь и далее по тексту содержание компонентов приводится в мас.%.

Таблица 2
Данные полуколичественного РФА образца сметок без содержания металлического алюминия

Фаза	Наименование	Содержание, мас.%
Na ₃ AlF ₆	Криолит	27,12
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	Хиолит	10,80
Al ₂ O ₃	Корунд	47,49
Na ₂ Ca ₃ Al ₂ F ₁₄	—	3,00
Na[AlSi ₃ O ₈]	Альбит	2,13
SiO ₂	Кристобалит	0,28
SiO ₂	Кварц	3,91
CaMg(CO ₃) ₂	Доломит	1,18
K ₂ NaAlF ₆	Элпасолит	0,73
Na ₂ Ca ₃ Al ₂ F ₁₄	—	1,66
MgSO ₄	—	1,13
Fe ₂ O ₃	Гематит	0,35
Fe ₃ O ₄	Магнетит	0,21
KO	—	2,422

По данным РФА (табл. 2) значительная часть фтора, содержащегося в материале данной партии, входит в состав криолита и хиолита, оксид алюминия представлен в основном корундом, а кремний и железо входят в состав собственных оксидов SiO₂, Fe₂O₃ и Fe₃O₄. В материале также присутствует 2,13 % альбита. Однако РФА показал большое содержание различных фаз и наложение пиков друг на друга, что внесло значительную ошибку в результаты.

Выбор расхода флотореагентов

Диапазон рабочих концентраций флотореагента Flotigam 7266 был выбран на основании рекомендаций производителя: расход 0—150 г/т с шагом 50 г/т. Исходя из исследований эффективности флотации угольной пены при различных расходах флотореагентов [5], оптимальные результаты были получены для смесей соснового масла с керосином в соотношении 1 : (8+10). Поэтому для проведения флотации сметок ПУМ было выбрано соотношение соснового масла с керосином 1 : 10.

На основании вышеизложенного определены режимы флотации материала (табл. 3), при которых получены данные (выход камерного продукта, содержание и извлечение С, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ и F в камерный продукт), представленные в табл. 4 и на рисунке.

Установлено, что при увеличении расхода Фло-

Таблица 3

Режимы флотации сметок для определения расхода флотореагента Flotigam 7266

№ опыта	Т : Ж	Масса камерного продукта, г	Время флотации, мин	Расход Flotigam, г/т	Добавка, кг/т	
					Сосновое масло	Керосин
1	1 : 10	30	10	0	0,22	2,2
2	1 : 10	30	10	50	0,22	2,2
3	1 : 10	30	10	75	0,22	2,2
4	1 : 10	30	10	100	0,22	2,2
5	1 : 10	30	10	150	0,22	2,2

Таблица 4

Выход продукта и извлечение Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , С и F в камерный продукт и хвосты при флотации сметок с различным расходом Flotigam 7266 совместно с сосновым маслом и керосином (1 : 10)

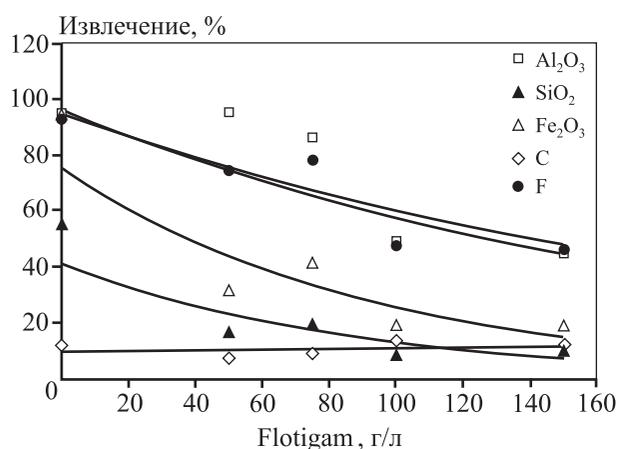
№ опыта	Расход Flotigam, г/т	Продукт	Выход продукта		Содержание, мас. %					Извлечение, %				
			г	%	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	С	F	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	С	F
1	0	Сметки	30	100	47,49	3,68	0,50	4,20	6,48	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
		Камерный продукт	24,33	81,10	55,59	2,52	0,58	1,10	7,47	94,92	55,49	94,37	21,24	93,55
		Хвосты	5,67	18,90	12,77	8,68	0,15	17,50	2,21	5,08	44,51	5,63	78,76	6,45
2	50	Сметки	30	100	47,49	3,68	0,50	4,20	6,48	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
		Камерный продукт	21,03	70,10	64,38	0,90	0,23	0,80	6,92	95,03	17,19	31,98	13,35	74,85
		Хвосты	8,97	29,90	7,90	10,20	1,13	12,17	5,45	4,97	82,81	68,02	86,65	25,15
3	75	Сметки	30	100	47,49	3,68	0,50	4,20	6,48	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
		Камерный продукт	20,37	67,90	60,66	1,07	0,30	1,00	7,53	86,72	19,70	41,45	16,17	78,91
		Хвосты	9,63	32,10	19,65	9,22	0,90	10,97	4,26	13,28	80,30	58,55	83,83	21,09
4	100	Сметки	30	100	47,49	3,68	0,50	4,20	6,48	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
		Камерный продукт	14,75	49,17	47,70	0,67	0,19	2,00	6,28	49,38	8,97	18,75	23,41	47,68
		Хвосты	15,25	50,83	47,29	6,60	0,79	6,33	6,67	50,62	91,03	81,25	76,59	52,32
5	150	Сметки	30	100	47,49	3,68	0,50	4,20	6,48	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
		Камерный продукт	13,68	45,60	47,13	0,84	0,21	2,00	6,61	45,25	10,38	19,08	21,71	46,55
		Хвосты	16,32	54,40	47,80	6,07	0,74	6,04	6,37	54,75	89,62	80,92	78,29	53,45

Flotigam от 0 до 150 г/т в камерном продукте содержание глинозема и фторсодержащих компонентов (в пересчете на элементный фтор) уменьшается, а оксидов кремния и железа повышается. Это объясняет полученное резкое снижение выхода годного с 81,1 % (без участия флотореагента, см. табл. 4, опыт 1) до 45,6 % (при расходе Flotigam 150 г/т, опыт 5).

При расходе Flotigam до 50 г/т извлечение глинозема в камерный продукт остается на одном

уровне и составляет 95 %, при дальнейшем увеличении расхода флотодобавки до 150 г/т извлечение глинозема снижается до 45 %. Извлечение фтора в камерный продукт при повышении расхода Flotigam в диапазоне 0—150 г/т резко снижается с 93,5 до 46,5 %. Таким образом, указанная флотодобавка вызывает флотируемость фтор- и глиноземсодержащих частиц материала.

Минимальные содержание и извлечение оксидов кремния и железа в камерный продукт (содер-



Извлечение C, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ и F в камерный продукт при флотации сметок с различным расходом флотореагента Flotigam 7266

Извлечение SiO₂ и Fe₂O₃ составило 0,67 и 0,19 % соответственно, их извлечение — 9 и 19 %) получены при концентрации Flotigam 7266, равной 100 г/т, и с ее повышением до 150 г/т дальнейшего изменения этих показателей не наблюдалось.

Содержание углерода в камерном продукте с увеличением концентрации Flotigam от 0 до 150 г/т возрастает с 1 до 2 %.

Выбор оптимального фракционного состава материала

На основании результатов предыдущих исследований было определено, что переработка общей массы материала ПУМ не позволяет получить продукт с приемлемым содержанием оксидов кремния и железа. Поэтому на основании проведенного РФА (см. табл. 1 и 2) для переработки были выбраны две фракции материала, содержащие минимальное количество загрязняющих веществ (C, SiO₂ и Fe₂O₃): +5 мм (с наибольшим количеством электролитсодержащих материалов и наименьшим — оксидов железа) и -0,071 мм (с содержанием глинозема около 65 %).

Флотацию проводили при следующих условиях: концентрация флотореагента Flotigam составляла 50 г/т, продолжительность флотации τ = 10 мин (табл. 5). Выход камерного продукта, содержание и извлечение C, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ и F в камерный продукт в ходе флотации представлены в табл. 6.

В результате переработки глиноземсодержащей фракции -0,071 мм материала ПУМ был получен камерный продукт с достаточно высокими

Таблица 5
Режимы флотации выбранных фракций материала ПУМ

№ опыта	Т : Ж	Фракция, мм	τ, мин	Расход Flotigam, г/т	Добавка, кг/т	
					Сосновое масло	Керосин
6	1 : 10	+5,0	10	50	0,22	2,2
7	1 : 10	-0,071	10	50	0,22	2,2

Таблица 6
Выход продукта и извлечение Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, C и F в камерный продукт и хвосты при флотации выбранных фракций материала ПУМ

№ опыта	Расход Flotigam, г/т	τ, мин	Фракция, мм	Продукт	Выход продукта		Содержание, мас. %					Извлечение, %				
					г	%	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	C	F	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	C	F
6	50	10	+5,0	Сметки	30	100	35,99	3,69	0,23	5,40	18,04	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
				Камерный продукт	10,75	35,83	63,21	0,98	0,13	1,90	32,05	62,93	9,51	20,35	12,61	63,66
				Хвосты	19,25	64,17	20,79	5,21	0,28	7,35	10,22	37,07	90,49	79,65	87,39	36,34
7	50	10	-0,071	Сметки	30	100	65,81	1,18	0,53	13,99	3,81	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
				Камерный продукт	13,68	45,60	89,60	0,35	0,18	2,60	5,21	62,09	13,51	15,55	8,47	62,28
				Хвосты	16,32	54,40	45,86	1,88	0,82	23,54	2,65	37,91	86,49	84,45	91,53	37,72

концентрациями глинозема (около 90 %) и элементного фтора (около 5 %). Содержания оксидов кремния и железа удалось снизить до 0,35 и 0,18 % соответственно. При переработке крупной электролитсодержащей фракции (+5,0 мм) продукт содержал большое количество глинозема и фторсодержащих компонентов при небольшом содержании углерода и минимальном — оксида железа (0,13 %). Однако при этом в нем присутствует значительное количество оксида кремния (около 1,0 %). Дальнейшее использование данного продукта возможно для производства алюмокремниевых сплавов или керамических материалов [15, 24].

Выводы

1. Для обогащения сметок пылеуборочных машин предложена следующая схема переработки: измельчение — классификация — обратная флотация — сгущение. Для более полного извлечения оксидов железа и кремния из материала использован собиратель на основе смеси первичных жирных алкиламинов — Flotigam 7266 производства «Clariant» (Германия).

2. Методом РФА определен состав образца сметок. Установлено, что значительная часть содержащегося в материале элементного фтора входит в состав криолита и хиолита, оксид алюминия представлен в основном корундом, кремний и железо входят в состав собственных оксидов SiO_2 и Fe_2O_3 , кроме того, обнаружено небольшое содержание альбита.

3. Флотация общей массы материала не позволяет получить продукт с приемлемым содержанием оксидов кремния и железа. Рекомендовано перед измельчением материала проводить его классификацию с отбором фракций материала, содержащих минимальное количество загрязняющих веществ (С, SiO_2 и Fe_2O_3). На основании проведенного качественного и количественного анализов фракций для дальнейших исследований выбраны глиноземсодержащая фракция $-0,071$ мм и электролитсодержащая фракция $+5,0$ мм.

4. В результате переработки глиноземсодержащей фракции $-0,071$ мм материала был получен камерный продукт с приемлемыми концентрациями оксидов кремния и железа и высоким содержанием глинозема (около 90 %) и элементного фтора (около 5 %).

5. При переработке крупной электролитсодержащей фракции $+5,0$ мм камерный продукт содер-

жал значительное количество оксида кремния, что позволяет использовать его для производства алюмокремниевых сплавов.

Литература/References

1. Wong David S., Tjahyono Nursiani I., Hyland Margaret M. The nature of particles and fines in potroom dust. In: *TMS Light Metals 2014*. Trondheim, Norway: Wiley, 2014. P. 553—558.
2. Wong David S., Tjahyono Nursiani I., Hyland Margaret M. Visualising the sources of potroom dust in aluminium smelters. In: *TMS Light Metals 2012*. Trondheim, Norway: Wiley, 2012. P.833—838.
3. Jassim Ali Al-Mejali, Geir Martin Haarberg, Nasr Bensalah, Ben-Aissa Benkahla, Hans Petter. The role of key impurity elements on the performance of aluminum electrolysis — current efficiency and metal quality. In: *TMS Light Metals 2016*. Trondheim, Norway: Wiley, 2016. P. 389—394.
4. Зельберг Б.И., Рагозин Л.В., Баранцев А.Г., Ясевич О.И., Григорьев В.Г., Баранов А.Н. Справочник металлурга. Производство алюминия и сплавов на его основе. СПб: МАНЭБ, 2013; Zelberg B.I., Ragozin L.V., Barantsev A.G. Yasevich O.I., Grigoryev V.G., Baranov A.N. Spravochnik metallurga. Proizvodstvo aluminiya i splavov na ego osnove [Steel worker's guide. Aluminum and aluminum alloys production on it base]. Saint Petersburg: MANEB, 2013.
5. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. Красноярск: ООО «КлассикЦентр», 2004; Kulikov B.P., Istomin S.P. Pererabotka otkhodov alyuminievogo proizvodstva [Processing of wastes of aluminum production]. Krasnoyarsk: LTD «KlassikTsentr», 2004.
6. Кондратьев В.В., Афанасьев А.Д., Ржечицкий А.Э., Ржечицкий Э.П., Паньков С.Д., Иванов Н.А. Способ переработки твердых фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия: Пат. 2429198 (РФ). 2010; Kondratiev V.V., Afanasyev A.D., Rzhechitsky A.E., Rzhechitsky E.P., Pankov S.D., Ivanov N.A. Sposob pererabotki tverdiyh ftoruglerodsoderzhashih otkhodov [Method for processing solid fluorocarbon containing waste of electrolytic aluminum production]: Pat. 2429198 (RF). 2010.
7. Баранов А.Н., Гавриленко Л.В., Моренко А.В., Гавриленко А.А., Тимкина Е.В., Юкушевич П.А. Производство фторида кальция из твердых и жидких отходов получения алюминия. *Журн. СибФУ. Техника и технологии*. 2015. Т. 8. No. 4. С. 468—474; Baranov A.N., Gavrilenko L.V., Morenko A.V., Gavrilenko A.A., Timkina E.V., Yukushevich P.A. Proizvodstvo ftorida kal'tsiya iz tver-

- dykh i zhidkikh otkhodov polucheniya alyuminiya [Production of the calcium fluoride from solid and liquid wastes of aluminum production process]. *Journal SibFU. Tekhnika i Tekhnologiya*. 2015. Vol. 8. No. 4. P. 468—474.
8. Mann V., Pingin V., Zherdev A., Bogdanov Y., Pavlov S., Somov V. SPL Recycling and Re-processing. In: *TMS Light Metals. 2017*. Trondheim, Norway: Wiley, 2017. P. 571—578.
 9. Black P.J., Cooper B.J. Sustainable practices in spent potliner — an industrial ecology approach. In: *TMS Light Metals. 2016*. Trondheim, Norway: Wiley, 2016. P. 461—466.
 10. Birry L., Leclerc S., Poirie S. The LCL&L process: A sustainable solution for the treatment and recycling of spent potlining. In: *TMS Light Metals. 2016*. Trondheim, Norway: Wiley, 2016. P. 467—472.
 11. Gaustad G., Olivetti E., Kirchain R. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. *Resources, Conservation and Recycling*. 2012. Vol. 58. P. 79—87.
 12. Shinzato M. C., Hypolito R. Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents. *Waste Management*. 2005. Vol. 25. No. 1. P. 37—46.
 13. Bell N., Andersen J.N., Lam H.K.H. Process for the utilization of waste materials from electrolytic aluminum reduction systems: Pat. 4113832 (USA). 1978.
 14. Roberts E. J., Bunk S., Angevine P. A. Process for recovery of alumina-cryolite waste in aluminum production: Pat. 4053375 (USA). 1977.
 15. Abdrakhimov V.Z. Use of aluminum-containing waste in production of ceramic materials for various purposes. *Refract. Industr. Ceram.* 2013. Vol. 54. No. 1. P. 7—16.
 16. Филиппов С.В., Волянский В.В., Гавриленко Л.В. Переработка шлама и пыли газоочистки способом флотации с получением фторглиноземного концентрата. *Сб. науч. ст. 1-й Междунар. конгр. «Цветные металлы Сибири — 2009»* (8—10 сентября 2009 г). Красноярск: ООО «Версо», 2009. С. 324—326; Filippov S.V., Volyansky V.V. Gavrilenko L.V. Pererabotka shlama i pyli gazoochistki sposobom flotatsii s polucheniyem ftorglinozemnogo kontsentrata. In: *1-i Mezhdunarodnyy kongress «Tsvetnye metally Sibiri — 2009»* [Processing of sludge and dust of gas purification by flotation to obtain fluorine-alumina concentrate. In: *The first international congress «Non-Ferrous Metals of Siberia — 2009»* (08—10.09.2009)]. Krasnoyarsk: LTD «Verso», 2009. P. 324—326.
 17. Filippov L.O., Filippova I.V., Severov V.V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Miner. Eng.* 2010. Vol. 23. No. 2. P. 91—98.
 18. Filippov L.O., Severov V.V., Filippova I.V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *Int. J. Miner. Process.* 2014. Vol. 127. P. 62—69.
 19. Авдохин В.М., Губин С.Л. Обратная катионная флотация тонкодисперсных железорудных концентратов. *Горн. информ.-анал. бюлл.* 2006. No. 5. С. 324—331; Avdokhin V.M., Gubin S.L. Obratnaya kationnaya flotatsiya tonkodispersnykh zhelezorudnykh kontsentrato [Magnetite concentrate flotation by cation collectors]. *Gornyj analiticheskij bjulleten.* 2006. No. 5. P. 324—331.
 20. Gzogyan T.N., Gubin S.L. Effect of the physical-chemical factors on flotation perfection of magnetite concentrates. *J. Mining Sci.* 2008. Vol. 44. No. 1. P. 108—114.
 21. Васюнина Н.В., Васюнина И.П., Михалев Ю.Г., Виноградов А.М. Поведение вторичного глинозема при его нагревании. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2010. No. 6. С. 11—14; Vasyunina N.V., Vasyunina I.P., Mikhailev Y.G., Vinogradov A.M. Behavior of secondary alumina during heating. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2010. No. 6. P. 447—450.
 22. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961; Ponomarev A.I. Metody khimicheskogo analiza silikatnykh i karbonatnykh gornykh porod [Methods of chemical analysis of silicate and carbonate rocks]. Moscow: AN SSSR, 1961.
 23. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972; Alekseev V.N. Kolichestvennyi analiz [Quantitative analysis]. Moscow: Khimiya, 1972.
 24. Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. Study of phase composition of ceramic materials based on nonferrous metallurgy, chemical, and petrochemical industry aluminum-containing waste. *Refract. Industr. Ceram.* 2015. Vol. 56. No. 1. P. 5—10.