

## ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

И.В. Петлин, М.С. Лесникова

Илья Владимирович Петлин \*, Маргарита Сергеевна Лесникова

Кафедра химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, просп. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: petliniv@tpu.ru \*, ritalesni@mail.ru

*Рассмотрены объемы производства и области применения металлического алюминия, а также сопутствующие его выпуску экологические проблемы. Приведены данные о видах и количестве фторсодержащих отходов алюминиевого производства. Установлено негативное влияние отходов алюминиевой промышленности на окружающую среду. Предложено использование фторсодержащих отходов в качестве альтернативного техногенного сырья для производителей фторида водорода. Подробно рассмотрен ресурсоэффективный и ресурсосберегающий способ переработки фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности через окислительный обжиг отходов для удаления углеродной составляющей, последующего взаимодействия серной кислоты с фторсодержащими частицами с целью получения фторида водорода, растворение твердого продукта сульфатизации и осаждение гидроксида алюминия. В качестве побочных продуктов рассмотренного способа переработки отходов выступают оксид алюминия, который может быть возвращен в технологический цикл электролизного производства металлического алюминия, и сульфат натрия, используемый в производстве стекла и целлюлозы, а также в текстильной и кожевенной промышленности. Приведен термодинамический расчет равновесия химических реакций взаимодействия компонентов фторсодержащих отходов с серной кислотой. Проведены исследования кинетики процесса взаимодействия фторсодержащих отходов с серной кислотой методом непрерывного взвешивания реагирующей смеси с автоматической регистрацией массы, получена зависимость степени превращения (реагирования) от времени в температурном диапазоне от 220 до 260 °С, которая описывается уравнением Кранка-Гистлинга-Брунштейна. По полученной зависимости определена область реагирования и лимитирующая стадия процесса. Предложен способ интенсификации процесса взаимодействия фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности в рассматриваемом температурном диапазоне. Установлен экономический и экологический эффект предложенного способа переработки фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности.*

**Ключевые слова:** фторсодержащие отходы, алюминиевая промышленность, утилизация, ресурсосбережение, фторид водорода, экология

## WAYS OF PROCESSING AND RECYCLING OF FLUORINE-CONTAINING WASTE OF ALUMINUM INDUSTRY

I.V. Petlin, M.S. Lesnikova

Ilya V. Petlin \*, Margarita S. Lesnikova

Department of Rare, Scattered and Radioactive Element Technology, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina ave., 30, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: petliniv@tpu.ru \*, ritalesni@mail.ru

*The information on aluminum metal production volume, its application areas and ecological problems which go with aluminum production are described. The data on fluorine containing waste products types and quantity at aluminum production were reported. The aluminum production waste products negative influence on environment was identified. For hydrogen fluoride production the use of fluorine containing waste products as alternative man-made raw material is offered. Resource effective and resource saving method of aluminum production fluorine containing waste products processing is described in detail. Processing method consists waste oxidizing calcining to move away carbon component, interaction of sulfuric acid with fluorine containing particles to product hydrogen fluoride, dissolution of solid sulphatisation product and aluminum hydroxide precipitation. Aluminum oxide and sodium sulfate can be byproducts of describing wastes processing method. Aluminum oxide can be used for production run of aluminum metal electrolytic production. Sodium sulfate can be used in glass and cellulose production, in textile and tanning industries. The thermodynamic calculations of fluorine containing wastes components with sulfuric acid chemical interaction are given. The research of kinetics of fluorine containing wastes with sulfuric acid chemical interaction by method of reacting mixture unstopable weighing with mass auto-registration have been carried out. The dependence of transformation (reaction) degree on the time in temperature range of 220 to 260 °C has been identified. It was characterized by Krank-Gistling-Braunstein equation. On obtained dependence the reaction area and process rate-limiting step was determined. The methods of intensification of aluminum industry fluorine containing wastes interaction process in observed temperature range has been offered. The economic and ecologic effect of aluminum industry fluorine containing wastes processing method has been established.*

**Key words:** fluorine-containing waste, aluminum industry, recycling, resource-saving, hydrogen fluoride, ecology

### Для цитирования:

Петлин И.В., Лесникова М.С. Пути переработки и утилизации фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 4. С. 108–113.

### For citation:

Petlin I.V., Lesnikova M.S. Ways of processing and recycling of fluorine-containing waste of aluminum industry. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 4. P. 108–113.

### ВВЕДЕНИЕ

Российская алюминиевая промышленность как наиболее преуспевающая из отечественных металлургических отраслей, является крупнейшим в мире экспортером металлического алюминия. Производство первичного алюминия в мире в 2015 г достигло уровня в 57,889 млн. т, это на 8,96%

больше, чем в 2014-м. Более 75% металлического алюминия в России производят заводы, расположенные в Красноярском крае, Иркутской, Кемеровской и Свердловской областях. Мировое производство металлического алюминия неуклонно растет. По итогам 2015 г. оно увеличилось на 15,5% и составило 56,134 млн. т по сравнению с 48,578 млн. тонн в 2014 г. [1].

Благодаря своим конструкционным и эксплуатационным свойствам, использование алюминия увеличивается во всех отраслях мировой промышленности: машиностроение, аэрокосмический комплекс, производство упаковки и тары, судостроение, промышленное и гражданское строительство. Алюминий часто оказывается вне конкуренции по техническим, технологическим и экономическим показателям. Однако алюминиевая промышленность характеризуется значительными объемами выбросов в окружающую среду загрязняющих веществ [2].

Производство алюминия несет потери фтора в размере около 18 кг на тонну производимого металлического алюминия в виде: газообразного фторида водорода (HF), пыли электрофильтров, шлама газоочистки, хвостов флотации и т.д. [3].

По имеющимся данным, в воздухе производственных корпусов алюминиевых заводов содержание фторида водорода достигает величины около 0,3 мг/м<sup>3</sup>. При этом предельно допустимая концентрация HF в воздухе составляет 1 мг/м<sup>3</sup> [4].

Ежегодно рост концентрации фторида водорода в городах – производителях металлического алюминия составляет: Братск – 2-8 мкг/м<sup>3</sup>, Волгоград – 5-5 мкг/м<sup>3</sup>, Новокузнецк – 5-6 мкг/м<sup>3</sup>, Первоуральск – 6-10 мкг/м<sup>3</sup>.

Признано, что по влиянию на растительный покров соединения фтора являются одними из самых токсичных. Фторсодержащие вещества поступают в атмосферу в виде газообразных соединений – фторида водорода или пыли фтористых соединений, в основном при производстве металлического алюминия, минеральных удобрений, стекла, фторорганических соединений, а также при разложении фторидных веществ.

По результатам крупномасштабного картирования в зоне Красноярского алюминиевого завода (пригородная зона г. Красноярска) площадь почв с чрезвычайно и высокоопасным загрязнением фтором на сенокосах и пастбищах составляет 8,1 тыс. га или 25,7% от обследованных [5].

Современное промышленное производство должно сочетать принципы ресурсоэффективности и экологической безопасности, которые подразумевают полное рециклированное использование большинства реагентов и нормирование промышленных выбросов. Такой термин, как «отходы производства», должен отсутствовать в производственной лексике.

Если не предпринять решительных мер по утилизации отходов алюминиевой промышленности, то так называемые естественные защитные

лесные зоны, в основном мертвой тайги, будут простираться на многие сотни километров.

Наибольший вред представляют твердые отходы производства, т.к. образование жидких отходов минимально, а основная часть газообразных выбросов улавливается и обезвреживается на специальных газоочистных установках, состоящих из стадии сухой и мокрой очистки анодных газов [6]. Для решения этой проблемы необходимо организовывать переработку твердых фторсодержащих отходов алюминиевого производства.

Проблема использования отходов заключается в том, что нет промышленно реализованных технологий их переработки. Все отходы различаются по физическим свойствам и химическому составу и часто требуют индивидуального подхода при выборе вариантов переработки. Основными направлениями в технологии переработки являются: выщелачивание, флотация, пирогидролит, термическая обработка. Томским политехническим университетом был разработан способ переработки фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности с целью получения фторида водорода, принципиальная схема которого представлена на рис. 1.

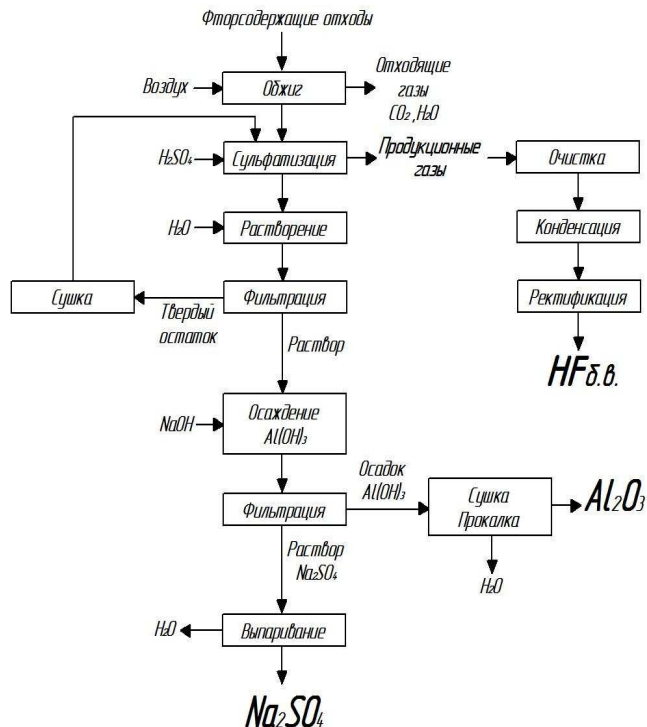


Рис. 1. Принципиальная схема переработки фторсодержащих отходов

Fig. 1. Schematic diagram of the processing of fluorine-containing wastes

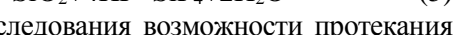
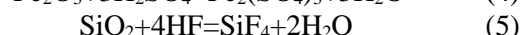
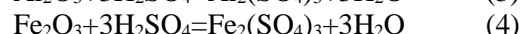
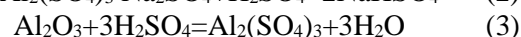
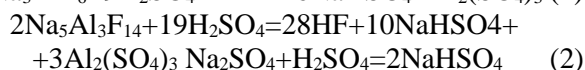
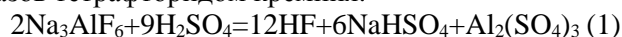
Концепция предлагаемого способа заключается в замене исходного сырья производства HF – плавикового шпата на фторсодержащие отходы алюминиевой промышленности. Для исследования механизма процесса серноокислотного разложения фторсодержащих отходов алюминиевого производства был проведен термодинамический расчет возможности протекания реакций сульфатизации основных компонентов шлама газоочистки.

Основными реакциями для получения HF являются реакции взаимодействия фторалюминатов натрия ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ) с серной кислотой.

Сульфат натрия, присутствующий в шламе газоочистки как результат улавливания сернистого ангидрида содовым раствором в системе мокрой газоочистки, также вступает во взаимодействие с серной кислотой, образуя гидросульфат натрия. Почти во всех видах отходов электролизного производства оксиды алюминия являются одним из основных компонентов. Как правило, оксиды переходят в хорошо растворимую сульфатную форму.

Негативное воздействие на процесс серноокислотного разложения фторсодержащих отходов оказывает присутствие диоксида кремния, который, взаимодействуя с продуцируемым фторидом водорода, влияет тем самым на выход и чистоту HF.

Происходит загрязнение продукционных газов тетрафторидом кремния.



Для исследования возможности протекания процесса серноокислотного разложения отходов алюминиевого производства был проведен термодинамический расчет равновесия химических реакций компонентов шлама методом Темкина – Шварцмана. Результаты термодинамических расчетов представлены в таблице.

Таблица

Энергии Гиббса, константы равновесия и тепловые эффекты реакций сульфатизации компонентов шлама  
Table. Gibbs energies, equilibrium constants and heat effects of reactions of sulphatization of sludge components

| T, K  | 298                   | 300                   | 400                   | 500                  | 600                  |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 = 12\text{HF} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaHSO}_4$                |                       |                       |                       |                      |                      |
| $\Delta H$ , КДж/моль   | 420,24                | 420,59                | 443,99                | 477,83               | 521,23               |
| $\Delta G$ , КДж/моль   | 66,437                | 64,061                | -57,999               | -187,21              | -324,14              |
| $K_p$   | $2,26 \cdot 10^{-12}$ | $7,02 \cdot 10^{-12}$ | $3,75 \cdot 10^7$     | $3,61 \cdot 10^{19}$ | $1,65 \cdot 10^{28}$ |
| $2\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} + 19\text{H}_2\text{SO}_4 = 28\text{HF} + 3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{NaHSO}_4$ |                       |                       |                       |                      |                      |
| $\Delta H$ , КДж/моль   | 1366,0                | 1366,3                | 1385,6                | 1419,0               | 1466,6               |
| $\Delta G$ , КДж/моль   | 524,51                | 519,86                | 278,53                | 23,265               | -243,77              |
| $K_p$   | $1,16 \cdot 10^{-92}$ | $3,06 \cdot 10^{-91}$ | $4,25 \cdot 10^{-37}$ | $3,71 \cdot 10^{-3}$ | $1,67 \cdot 10^{21}$ |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$                             |                       |                       |                       |                      |                      |
| $\Delta H$ , КДж/моль   | -181,33               | -181,35               | -63,024               | -76,261              | -89,409              |
| $\Delta G$ , КДж/моль   | -159,71               | -159,41               | -153,67               | -170,84              | -185,94              |
| $K_p$   | $9,87 \cdot 10^{27}$  | $5,69 \cdot 10^{27}$  | $1,17 \cdot 10^{20}$  | $7,04 \cdot 10^{17}$ | $1,54 \cdot 10^{16}$ |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4$  |                       |                       |                       |                      |                      |
| $\Delta H$ , КДж/моль   | -68,880               | -68,584               | -51,894               | -32,300              | -10,390              |
| $\Delta G$ , КДж/моль   | -52,413               | -52,303               | -49,297               | -50,863              | -56,598              |
| $K_p$   | $1,54 \cdot 10^9$     | $1,28 \cdot 10^9$     | $2,74 \cdot 10^6$     | $2,06 \cdot 10^5$    | $8,46 \cdot 10^4$    |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$                             |                       |                       |                       |                      |                      |
| $\Delta H$ , КДж/моль   | -182,00               | -182,05               | -63,651               | -73,809              | -80,554              |
| $\Delta G$ , КДж/моль   | -161,75               | -161,62               | -163,16               | -186,80              | -208,70              |
| $K_p$   | $2,25 \cdot 10^{28}$  | $1,38 \cdot 10^{28}$  | $2,03 \cdot 10^{21}$  | $3,27 \cdot 10^{19}$ | $1,48 \cdot 10^{18}$ |

Реакции серноокислотного разложения криолита и хиолита эндотермичны и требуют подвода тепла. Вероятность их протекания в сторону образования продуктов реакции возрастает с ростом температуры. Температуры начала прямых реакций соответственно равны 81 °С и 236 °С. Реакции взаимодействия оксида алюминия, сульфата натрия

и оксида железа (III) с серной кислотой экзотермичны и протекают с выделением тепла в сторону образования продуктов реакции уже при комнатной температуре.

Кинетический эксперимент проводился методом непрерывного взвешивания реагирующей смеси с автоматической регистрацией массы при разных температурах процесса. По потере массы,

которая была обусловлена образованием газообразных продуктов реакции – фтороводорода и паров воды, определяли степень превращения.

В ходе эксперимента использовалась смесь, состоящая из 5 г шлама и 7,7 г серной кислоты ГОСТ 4204-77 х.ч., с учетом избытка кислоты 10% от стехиометрически необходимого.

В качестве отходов электролизного производства алюминия для проведения исследований был выбран шлак со шламового поля Иркутского алюминиевого завода, представляющий собой механическую смесь пыли электрофильтров, шлама газоочистки и т.д., с усредненным фазовым составом (% масс.):  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – 25,08;  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  – 4,73;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 19,53;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 13,31;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,04;  $\text{SiO}_2$  – 1,08; С (графит) – 35,23 [6].

По результатам исследований построен график зависимости степени превращения компонентов шлама указанного состава в продукты взаимодействия с серной кислотой по уравнениям реакций (1-5) от времени, представленный на рис. 2.

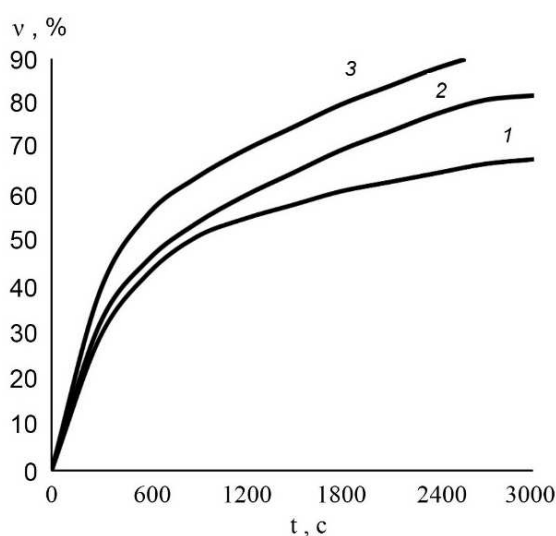


Рис. 2. Зависимость степени превращения продуктов реакций (1)-(5) от времени, °C: 1 – 220, 2 – 240, 3 – 260

Fig. 2. The dependence of conversion degree of products of reactions (1)-(5) on the time, °C: 1 – 220, 2 – 240, 3 – 260

Данный вид зависимости наиболее линеаризуется по уравнению Кранка-Гистлинга-Брунштейна [7]:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{1/3} = k \cdot t.$$

Полученная зависимость в координатах уравнения Аррениуса позволяет определить значения константы скорости ( $k_0 = 6,05 \text{ с}^{-1}$ ) и величину энергии активации ( $E = 50,2 \text{ кДж/моль}$ .)

Значения константы скорости и энергии активации подставляем в исходное уравнение:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{1/3} = 6,5 \cdot \exp(-50258/RT) \cdot t.$$

В температурном интервале 220-260 °C энергия активации процесса составила величину 50,2 кДж/моль. Процесс протекает во внешнекинетической области реагирования. Лимитирующей стадией процесса является взаимодействие реагентов. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

Предлагаемый способ переработки отходов алюминиевой промышленности несет как экологический, так и экономический эффект. Использование фторсодержащих отходов позволит снизить себестоимость производимого фторида водорода на 20% за счет снижения затрат на исходное сырье и реализации востребованных на рынке побочных продуктов при условии коммерциализации побочной продукции [8].

## ВЫВОДЫ

В ходе исследований доказана возможность использования фторсодержащих отходов в качестве сырья для получения фторида водорода.

Использование отходов алюминиевой промышленности в качестве сырья для производства фторида водорода решит проблему их переработки, позволит производителям фторида водорода отказаться от закупок дорогостоящего сырья – плавикового шпата.

В ходе термодинамических расчетов была определена возможность серноокислотной переработки фторсодержащих отходов алюминиевого производства. В качестве рабочего диапазона температуры выбрано значение 220-260 °C.

В результате кинетических исследований была определена энергия активации процесса – 50,2 кДж/моль и константа скорости  $k_0 = 6,05 \text{ с}^{-1}$ . Выведено уравнение зависимости степени реагирования от времени в температурном интервале 200-350 °C. Процесс протекает во внешнекинетической области реагирования. Лимитирующей стадией процесса является взаимодействие реагентов. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

Использование фторсодержащих отходов позволит снизить себестоимость производимого фторида водорода на 20% за счет снижения затрат на исходное сырье и реализации востребованных на рынке побочных продуктов в условиях коммерциализации побочной продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство алюминия в 2015 году [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.finmarket.ru/news/4201070> (дата обращения: 6.02.16).
2. **Эльтерман В.М.** Охрана окружающей среды на химических и нефтехимических предприятиях. М.: Химия. 1985. 160 с.
3. **Петлин И.В.** Процессы получения фторида водорода из фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности: Дис. ... к.т.н. Томск: изд. НИТПУ. 2014. 132 с.
4. **Громов О.Б., Прокудин В.К.** Экологическая опасность газовых выбросов заводов по производству алюминия. *ЭКиП: Экология и пром-ть России*. 2008. № 10. С. 16-19.
5. **Белякова Т.М.** Фтор в почвах и растениях в связи с эндемическим флюорозом. *Почвоведение*. 1977. № 8. С. 55-63.
6. **Куликов Б.П., Истомин С.П.** Переработка отходов алюминиевого производства. СПб.: Изд. МАНЭБ. 2004. 477 с.
7. **Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И.** Кинетика химических реакций: учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 1995. 347 с.
8. **Петлин И.В., Дьяченко А.Н.** Перспективы использования отходов алюминиевой промышленности в производстве фторида водорода. *Изв. вузов. Физика*. 2013. Т. 56. № 4/2. С. 146 – 150.

REFERENCES

1. Aluminium production in 2015 [Electronic resource]. Access: <http://www.finmarket.ru/news/4201070> (reference date: 02/06/16).
2. **Elterman V.M.** Environmental protection in the chemical and petrochemical industries. M.: Khimiya. 1985. 160 p. (in Russian).
3. **Petlin I.V.** The process of obtaining hydrogen fluoride and fluorine-containing wastes from the aluminum industry. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Tomsk: NITPU. 2014. 132 p. (in Russian).
4. **Gromov O.B., Prokudin V.K.** On the issue of neutralization of gas emissions of aluminum plants. *EKiP: Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2008. N 10. P. 16-19 (in Russian).
5. **Belyakova T.M.** Fluoride in soils and plants due to the endemic fluorosis. *Pochvovedenie*. 1977. N 8. P. 55-63 (in Russian).
6. **Kulikov B.P., Istomin S.I.** Recycling aluminum production. SPb.: Izd. MANEB. 2004. 477 p. (in Russian).
7. **Semiokhin I.A., Strakhov B.V., Osipov A.I.** Kinetics of chemical reactions: a tutorial. M.: MGU. 1995. 347 p. (in Russian).
8. **Petlin I.V., Dyachenko A.N.** Prospects for the use of waste of the aluminum industry for the production of hydrogen fluoride. *Izv. vuzov. Ser. Physika*. 2013. V. 56. N 4/2. P. 146 – 150 (in Russian).

*Поступила в редакцию 18.04.2016  
Принята к опубликованию 27.12.2016*

*Received 18.04.2016  
Accepted 27.12.2016*