

ПЕРЕРАБОТКА МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ФТОРУГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЗАВОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКОГО ФЛЮОРИТА И РАСТВОРА КАУСТИЧЕСКОЙ ЩЕЛОЧИ

Б.П. Куликов, Н.В. Васюнина, И.В. Дубова, А.С. Самойло

Борис Петрович Куликов, Наталья Валерьевна Васюнина (ORCID 0000-0002-4334-3914), Ирина Владимировна Дубова (ORCID 0000-0002-3910-7513)*, Александр Сергеевич Самойло (ORCID 0000-0002-8447-6465)

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, Российская Федерация, 660041
E-mail: kulikov-boris@yandex.ru, nvvasyunina@yandex.ru, idubova@mail.ru*, x_lab@rambler.ru

В статье дана характеристика электролитной угольной пены алюминиевого производства и проанализировано влияние произошедших в последние годы изменений в технологии производства алюминия на структуру образования, состав и свойства фторуглеродсодержащих отходов, проведен обзор предлагаемых на сегодняшний день методов их переработки, обоснована целесообразность крупномасштабной переработки отходов в смежных отраслях промышленности. В работе проведена оценка способа переработки мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства на примерах как модельного вида сырья (чистый криолит и хиолит), так и угольной пены - полупродукта электролитического производства алюминия. Переработка предложена каустификацией известковым молоком с получением продукта, содержащего синтетический флюорит. На основе термодинамических расчетов предложен механизм каустификации отходов, содержащих в своем составе хиолит и криолит. Показано, что при взаимодействии отходов, содержащих криолит и хиолит, с известью кроме фторида кальция образуется раствор алюмината натрия, который, в зависимости от концентрации щелочи в растворе, может быть пересыщенным по гидроксиду алюминия или гидроксиду натрия. Определено влияние технологических параметров (температуры, времени протекания процесса, разбавления) на полноту каустификации сырья и содержание искусственного флюорита в конечном продукте. Изучена кинетика каустификации, определено, что основное влияние на эффективность процесса оказывает температура, что связано с высоким содержанием фтора в сырье. При каустификации угольной пены в диапазоне 60-80 °C выход CaF_2 достигает практически 800 кг на 1 т подаваемого сырья.

Ключевые слова: фторуглеродсодержащие отходы, электролитная угольная пена, каустификация, известковое молоко, плавиковый шпат, алюминатный раствор, химическая промышленность

PROCESSING OF FINE FLUOROCARBON-CONTAINING WASTE FROM ALUMINUM PLANTS TO OBTAIN SYNTHETIC FLUORITE AND CAUSTIC ALKALI SOLUTION

B.P. Kulikov, N.V. Vasyunina, I.V. Dubova, A.S. Samoilo

Boris P. Kulikov, Natalia V. Vasyunina (ORCID 0000-0002-4334-3914), Irina V. Dubova (ORCID 0000-0002-3910-7513)*, Alexander S. Samoilo (ORCID 0000-0002-8447-6465)

Siberian Federal University, Svobodny ave., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

E-mail: kulikov-boris@yandex.ru, nvvasyunina@yandex.ru, idubova@mail.ru*, x_lab@rambler.ru

The article describes the characteristics of electrolytic carbon foam of aluminum production and analyzes the impact of recent changes in the technology of aluminum production on the structure of formation, composition and properties of fluorocarbon-containing wastes, reviews the currently proposed methods for their processing, substantiates the feasibility of large-scale waste processing in related industries. The paper evaluates the method of processing finely dispersed fluorocarbon-containing wastes of aluminum production using the example of a model type of raw

material (pure cryolite and chiolite) and coal foam by lime milk caustification to obtain a product containing synthetic fluorite. A thermodynamic calculation was carried out and a mechanism for the causticization of wastes containing chiolite and cryolite was proposed. It is shown that when interacting with lime waste containing cryolite and chiolite, in addition to calcium fluoride, a solution of sodium aluminate is formed, which, depending on the concentration of alkali in the solution, can be supersaturated in aluminum hydroxide or sodium hydroxide. The influence of technological parameters (temperature, process time, dilution) on the completeness of causticization of raw materials is determined. Caustification of model raw materials is determined that the main influence on the efficiency of its flow is provided by the temperature of the process, which is associated with a high fluorine content in the raw material. When coal foam is caustified in the range of 60-80 °C, the temperature change does not affect the process and the CaF₂ yield reaches almost 800 kg per 1 t of feedstock.

Key words: fluorocarbon-containing waste, electrolytic coal foam, causticization, lime milk, fluorspar, aluminate solution, chemical industry

Для цитирования:

Куликов Б.П., Васюнина Н.В., Дубова И.В., Самойло А.С. Переработка мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов алюминиевых заводов с получением синтетического флюорита и раствора каустической щелочи. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 4. С. 90–100. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.7009.

For citation:

Kulikov B.P., Vasyunina N.V., Dubova I.V., Samoilo A.S. Processing of fine fluorocarbon-containing waste from aluminum plants to obtain synthetic fluorite and caustic alkali solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 4. P. 90–100. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.7009.

ВВЕДЕНИЕ

Флюорит широко используют в различных отраслях промышленности: цементной как минерализатор при обжиге клинкера, металлургической для приготовления флюсов при рафинировании чугуна и стали, химической с получением неорганических фторидов и фторсодержащих органических продуктов. На сегодняшний день потребности России в плавиковом шпате обеспечиваются в значительной мере за счет импорта. В ближайшее время прогнозируется значительный спрос на плавиковый шпат за счет увеличения мирового потребления в производстве фторсодержащей продукции и других отраслях промышленности. При этом ожидается ежегодный рост потребности в плавиковом шпате 4,0-4,6%, и спрос превысит существующие объемы производства плавикового шпата.

Россия по прогнозным ресурсам плавикового шпата занимает также одно из ведущих мест в мире (156,4 млн т). Балансовые запасы плавикового шпата в рудах составляют 30 млн. т, причем на разведанные запасы категорий А+В+С1 приходится порядка 25 млн. т. Между тем потребности России в плавиковом шпате за счет собственных сырьевых источников удовлетворяются далеко не полностью. Импорт концентратов плавикового шпата составляет 246 тыс. т в год. Стоимость добычи и производства в России в 1,5-1,7 раза выше,

чем в среднем по мировой плавиковошпатовой индустрии. Это явилось причиной закрытия ряда рудников. Лидером среди стран-поставщиков плавикового шпата в Россию стала Монголия, а также Китай [1]. В условиях реалий сегодняшнего дня получение дешевого флюорита становится крайне актуальной проблемой.

Основное потребление добываемого флюорита приходится на использование собственно плавиково-шпатового продукта в качестве флюса в черной металлургии, где он используется при выплавке чугуна и стали, а также сплавов специального назначения в качестве флюса, который позволяет существенно облегчить отделение металла от пустой рудной породы, а также снижает температуру плавления шлака. На втором месте потребления плавикового шпата – синтез сырьевых компонентов электролиза алюминия, искусственного криолита и фтористого алюминия AlF₃ по «мокрому» и «сухому» способу [2].

Одним из основных направлений использования плавикового шпата является химическая промышленность для производства безводного фтористого водорода и плавиковой кислоты, используемых для получения более сложных химических соединений на основе фтора – фторпроизводных углеводородов, фреонов и фторопластов (применяемых для производства специальных пластмасс – политетрафторэтилена и др.) [3]. Мировое

потребление плавиковой кислоты только в химической промышленности (без производства криолита) уже достигло уровня 650 тыс. т в год и продолжает расти.

Используется флюорит и в других отраслях: в атомной промышленности для получения тетрафторида урана (UF_4) – промежуточного продукта при обогащении и регенерации ядерного топлива; в стекольной промышленности – для снижения температур плавления и повышения оптической прозрачности; в керамике – для придания окраски эмалей и создания термостойких покрытий; для пропитки древесины раствором NaF с целью предохранения деревянных изделий от гниения; для растворения и травления плавиковой кислотой металлов и стекла; для кислотной обработки стволов нефтяных скважин с целью повышения извлечения нефти [4, 5].

В связи с этим актуальным является поиск материалов, которые могли бы заменить импортные поставки плавикового шпата дешевыми российскими продуктами переработки техногенных отходов [6-9].

Алюминиевая промышленность дает до 20% от всех отходов, образующихся при производстве цветных металлов в стране, при этом большая часть этих отходов являются фторсодержащими (отработанная футеровка электролизеров, угольная пена, хвосты флотации угольной пены, пыль электрофильтров, шламы с мокрой газоочистки и т.д.). Накопление только мелкодисперсных фторсодержащих отходов на шламовых полях алюминиевого производства составляет, к примеру, 1,25 млн. т для АО «РУСАЛ Красноярск» и 1,35 млн. т для АО «РУСАЛ Братск». На всех алюминиевых заводах ситуация со шламовыми полями сложная, требующая значительных материальных затрат на поддержание их в работоспособном состоянии [8-10]. Флюорит, синтезированный на основе фторуглеродсодержащих отходов и промпродуктов алюминиевого производства, может стать альтернативой природным фтористым минерализаторам [11-15]. Наиболее полно состав и свойства фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства описаны в монографии [8].

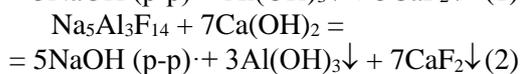
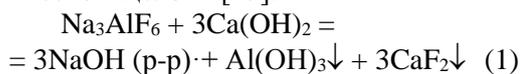
На сегодняшний день в целях получения высококачественного с большим содержанием флюорита флюсового продукта для выплавки стали перспективным представляется направление каустификации угольной пены (УП) [6]. Электролитная угольная пена является продуктом неполного сгорания и эрозии самообжигающегося анода и в количественном отношении занимает первое место в

ряду твердых отходов алюминиевого производства. Количество образующейся УП зависит от многих факторов, главными из которых являются качество анодной массы и технология ведения анодного хозяйства. В практике алюминиевых заводов выход угольной пены соотносится к тонне произведенного алюминия-сырца и для электролизеров с самообжигающимися анодами варьируется в пределах 25-90 кг/т алюминия. По внешнему виду УП напоминает золу от сжигания угольного топлива и представлена пористым кусковым материалом неправильной формы размером от нескольких миллиметров до нескольких десятков сантиметров с примесью пылевидной фракции. Цвет УП преимущественно темно-серый. Материал пены слабо сцементирован. По своему составу УП является многокомпонентной смесью, в основном состоящей из криолита, хиолита, углерода и корунда. Следует отметить, что в последние годы состав УП претерпел определенные изменения в сторону ее обогащения оксидом алюминия и фтористыми солями. При этом содержание других составляющих УП пропорционально уменьшилось. Увеличение доли оксида алюминия в пене до 10-15% объясняется, главным образом, изменением характера технологических обработок электролизеров, при которых ванны, оставленные перед снятием пены с «малой загрузкой», стали присыпаться «по колокол» глиноземом для уменьшения газовыделений в атмосферу корпуса. С началом технологической обработки избыточный глинозем замешивается в электролит, при этом часть замешенного глинозема удаляется из электролизера вместе со снимаемой УП. Общее увеличение содержания фтора в УП вызвано использованием электролитов с пониженным криолитовым отношением.

На сегодняшний день УП является промпродуктом на крупных алюминиевых заводах, где реализована схема ее переработки с получением флотационного криолита и отходов – хвостов флотации угольной пены; на небольших заводах такая схема является экономически нерентабельной, и УП выбрасывается на шламовые поля. При этом содержание фтора в этом продукте одно из самых высоких из всех отходов алюминиевого производства и находится, как правило, в пределах от 26% (сухая УП) до 36% (жирная УП). Однако в связи с постепенным закислением электролита алюминиевых ванн (за последние десять лет криолитовое отношение (КО), равное мольному отношению фторида натрия к фториду алюминия, снизилось от 2,5-2,7 до 2,25-2,4), что привело к резкому сниже-

нию потребности в флотационном криолите. Поэтому представляется перспективным поиск направлений использования данного богатого фторсодержащего материала в сторонние производства. Каустификация УП даст возможность получить продукт с высоким содержанием флюорита в своем составе.

Предлагаемая технология каустификации УП заключается в ее обработке известковым молоком с переводом содержащихся в ней криолита (Na_3AlF_6) и хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) в химически активный синтетический флюорит CaF_2 , а натрия – в раствор каустической щелочи [15]:



Твердый продукт каустификации УП алюминиевого производства содержит графитированный углерод, синтетический флюорит (около 60-65%), гидроксид алюминия.

Таким образом, целью данной работы является исследование процессов, протекающих при каустификации чистых тонкодисперсных криолита и хиолита, как основных фторсодержащих компонентов мелкодисперсных отходов алюминиевого производства и УП. На основании термодинамического и кинетического анализов необходимо оценить диапазоны регулирования технологических параметров процесса с высокими извлечениями фтора во фторид кальция, натрия в раствор, выходом фторида кальция в высушенный продукт каустификации на примере пробы УП.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе для решения поставленных задач использованы комплексы методов исследования: теоретические – изучение и анализ литературы по проблеме исследования; современные физико-химические методы анализа с привлечением установленных ГОСТом методик и с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Научно-методические методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья» ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет».

В работе исследован фазовый состав криолита и хиолита, а также угольной пены (УП), образующихся при технологии электролиза алюминия с самообжигающимися анодами на ПАО «РУСАЛ Братск» (пробы отобраны 06.03.2023 г). Отбор проб для эксперимента проведен с усреднением методом квадратурования.

Фазовый анализ материала

Для фазовой идентификации использованы рентгенофазовый (РФА) и рентгеноспектральный (РСА) анализы с регистрацией рентгенограмм на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 Shimadzu, с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$. Для более точной идентификации фаз применены информационно-поисковая система (RetrieveQPPA) и база данных PDFICDD [16,17]. Съемка спектров образцов для РСА осуществлена на автоматизированном волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu XRF-1800 (с Rh-анодом).

Термодинамический анализ

Термодинамический анализ в этой работе проведен посредством расчета изменения свободной энергии Гиббса и логарифмов констант равновесия для изучения возможности протекания реакций, а также построения равновесных диаграмм. Все термодинамические расчёты выполнены в программе HSC Chemistry 9.

Методика каустификации

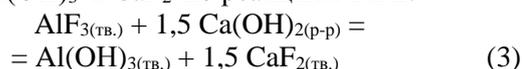
Каустификация проведена в лабораторных условиях. В испытаниях использована гашеная известь с первоначальным содержанием карбоната кальция в количестве 30,8% масс., суммарное содержание оксидов кремния и магния составило 3,5% масс. Перед проведением испытаний известь прокачивали в течение 1 ч при температуре 1000 °С, прокаленную партию извести хранили в эксикаторе.

В ячейке из термостойкого стекла объемом 1 дм³ подготавливали по заданному соотношению Ж:Т известковое молоко, ячейку помещали в водяную баню для поддержания заданной температуры во время процесса. По установлению заданной температуры в ячейку с известковым молоком засыпали предварительно высушенную при 120 °С навеску фторсодержащего материала. Избыток извести сверх стехиометрического – 5% масс. Исходная крупность материала составила +70-100 мкм. Температуру процесса регулировали с точностью ±2 °С. В ячейку устанавливали лопастную мешалку, скорость вращения которой составляла 270 об/мин, после этого ячейку плотно закрывали крышкой. После окончания каустификации пульпу фильтровали через фильтр «синяя» лента на вакуумной линии. Фильтрат анализировали на содержание общей, карбонатной и каустической щелочи титриметрическим методом анализа (ГОСТ31957), определяли объем фильтрата после эксперимента. Кек высушивали до постоянной массы при температуре 120 °С.

шим количеством растворенной извести. Во взаимодействии с криолитом и хиолитом вступает растворенная часть $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Ниже приведено описание механизма взаимодействия основных участников процесса каустификации.

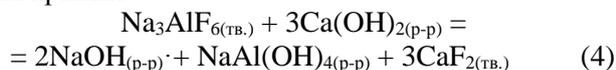
В первую очередь с растворенным в воде $\text{Ca}(\text{OH})_2$ реагирует AlF_3 (реакция 3) и одновременно с ним хиолит $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (реакция 2) с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и CaF_2 по реакциям 1 и 2.



Отмечается, что при взаимодействии фторида алюминия и хиолита с растворенной известью концентрация гидроксида алюминия растет до полного их расходования.

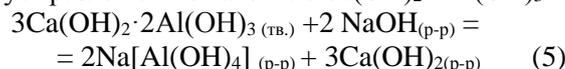
Далее $\text{Al}(\text{OH})_3$ связывается с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в нерастворимое соединение катоит $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$. Возможно также, что в этот комплекс связывается NaOH , образуя сложное промежуточное соединение.

Термодинамические расчеты реакции 1 показали, что криолит в равновесных условиях не может фактически взаимодействовать с известью с образованием NaOH и $\text{Al}(\text{OH})_3$ как самостоятельных фаз, так как изменение энергии Гиббса в этом случае положительно (табл. 2). В то же время, взаимодействие криолита с известью по уравнению 4 протекает с образованием алюминатного раствора и флюорита, что подтверждается ходом равновесных кривых:



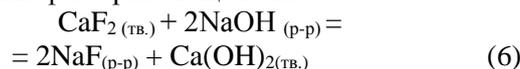
По мере расходования $\text{Ca}(\text{OH})_2$, находящегося в растворе, растворяются новые порции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и вступают во взаимодействие с фторалюминатом натрия. Таким образом, каустификация фторидов протекает через постепенное растворение твердого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и переход в продукты реакции CaF_2 и NaOH .

$\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется в щелочи с образованием алюминатного раствора $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, что способствует разложению катоита $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$:

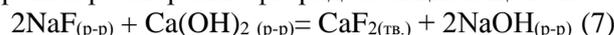


После полного израсходования гидроксида алюминия в растворе выделяется свободная щелочь.

При каустификации в растворе возрастает концентрация NaOH . Повышение щелочности раствора снижает растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$, тем самым замедляет скорость химической реакции каустификации. При высокой концентрации в растворе NaOH растворение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может полностью прекратиться. Следовательно, прекратится и каустификация фторидов. Таким образом, одним из лимитирующих факторов каустификации фторалюминатов натрия является концентрация NaOH в продуктах взаимодействия. С другой стороны, по данным [20] растворимость фторида кальция при повышении щелочности среды несколько растет. Все это приводит к возможности протекания реакции растворения флюорита в щелочи:



Направление и полнота протекания реакций, указанных выше, характеризуются изменением свободной энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) и логарифмами констант равновесия (LgK_p). Стоит отметить, что, несмотря на низкую термодинамическую вероятность некоторых реакций, на практике они реализуются, благодаря изменению агрегатного состояния реагентов. Например, реакция (8) обратная растворению фторида кальция в щелочи:



Согласно термодинамическим расчетам, эта реакция маловероятна, но на практике она реализуется за счет вывода продуктов из зоны взаимодействия в результате фазового перехода. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты расчетов ΔG и LgK_p для реакций 1-7
Table 2. Calculation results of ΔG and LgK_p for reactions 1-7

№ реакции	40 °C		60 °C		80 °C	
	ΔG , кДж	Lg K_p	ΔG , кДж	Lg K_p	ΔG , кДж	Lg K_p
1	48,416	-8,077	48,791	-7,651	49,161	-7,272
2	-70,650	11,786	-68,944	10,811	-67,235	9,946
3	-123,290	20,567	-122,915	19,273	-122,529	18,125
4	-1,652	0,276	-2,615	0,410	-3,548	0,525
5	-50,068	8,352	-51,406	8,061	-52,710	7,797
6	-53,468	8,919	-53,227	8,346	-52,975	7,836
7	53,167	-8,919	53,227	-8,346	52,925	-7,836

Из расчетов, представленных в табл. 2, можно сделать вывод о том, что все предполагаемые основные реакции термодинамически возможны и не существенно зависят от температуры.

Технология каустификации отходов безотходная, т.к. раствор каустической щелочи востребован на алюминиевых заводах в качестве эффективного абсорбента газообразных соединений фтора и серы взамен кальцинированной соды.

Технологические параметры проведения каустификации исследуемого сырья со съемом кинетических зависимостей представлены в табл. 3.

Таблица 3

Условия проведения каустификации
Table 3. Conditions for caustication

№ опыта	Сырье	T, °C	τ, мин	Ж:Т
1	Криолит	40	120	10,5:1
2		60	120	10,5:1
3		60	120	15,0:1
4		80	60	10,5:1
5	Хиолит	40	120	10,5:1
6		60	120	10,5:1
12	Угольная пена	60	90	7:1
13	(УП)	80	210	7:1

Из приведенных кинетических зависимостей (рис. 2, 3), полученных при каустификации модельных фторсодержащих материалов (криолита и хиолита) видно, что в низкотемпературной области процесса (60 и 40 °C) скорость процесса недостаточна: через 60 мин извлечение натрия в раствор составляет 57 и 75% для хиолита и криолита при 60 °C и только ≈35% при 40 °C; извлечение фтора в высушенный продукт (ВП) – 32 и 57% для хиолита и криолита при 60 °C и ≈13-20% при 40 °C. В этом диапазоне температур скорость каустификации фактически не зависит от вида фторсодержащего сырья (криолит или хиолит) и от разведения раствора известкового молока, через 30-40 мин от начала каустификации скорость процесса резко падает, при этом повышение температуры от 40 до 60 °C приводит к более резкому и длительному торможению процесса. После каустификации при низких температурах пульпа плохо фильтруется, ВП долго высушиваются и согласно данным РФА, содержат большое количество не выкристаллизованных фаз, находящихся в аморфном состоянии. Повышение температуры до 80 °C резко увеличивает скорость процесса, и уже через 30 мин каустификацию можно считать полностью проведенной. Основная получаемая масса ВП по данным РФА при высоких температурах процесса каустификации выкристаллизовывается.

Возможно, это объясняется диффузионным торможением процесса, связанным:

1) с низкой растворимостью извести в воде и отрицательным температурным коэффициентом; при этом скорость растворения извести с повышением щелочности раствора во время каустификации также начинает падать. При высоких содержаниях фтора в пересчете на элементный состав в криолите и хиолите, скорее всего, описанная выше стадия становится лимитирующей. Это подтверждают и кинетические зависимости;

2) с тем, что скорость процесса каустификации лимитируется также стадией разложения катоита: если при 40 °C катоит в течение первых 40 мин очевидно образуется с израсходованием извести, а после идет замедленное его разложение, то при 40 °C образование катоита с израсходованием извести завершается в первые 5 мин, при этом катоит расходует в течение всего процесса (рис. 2). Скорость разложения катоита через 30 мин резко падает в связи, по-видимому, с повышением щелочности пульпы в процессе каустификации.

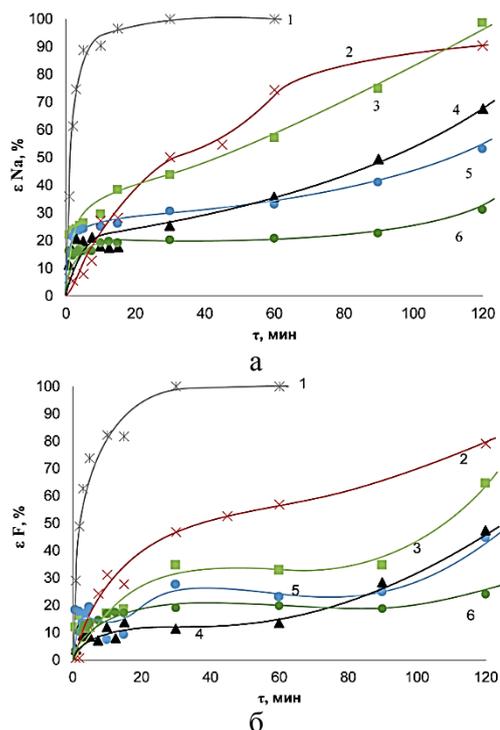


Рис. 2. Сравнительные зависимости по извлечению Na в раствор (а) и F в высушенный продукт (б): 1 – криолит, T=80 °C, Ж:Т=10,5:1; 2 – криолит, T=40 °C, Ж:Т=10,5:1; 3 – хиолит, T=40 °C, Ж:Т=10,5:1; 4 – криолит, T=60 °C, Ж:Т=10,5:1; 5 – хиолит, T=60 °C, Ж:Т=10,5:1; 6 – криолит, T=60 °C, Ж:Т=15:1
Fig. 2. Comparative dependencies for the extraction of Na into solution (a) and F into the dried product (b): 1 – cryolite, T=80 °C, L:S=10.5:1; 2 – cryolite, T=40 °C, L:S=10.5:1; 3 – chiolite, T=40 °C, L:S=10.5:1; 4 – cryolite, T=60 °C, L:S=10.5:1; 5 – chiolite, T=60 °C, L:S=10.5:1; 6 – cryolite, T=60 °C, L:S=15:1

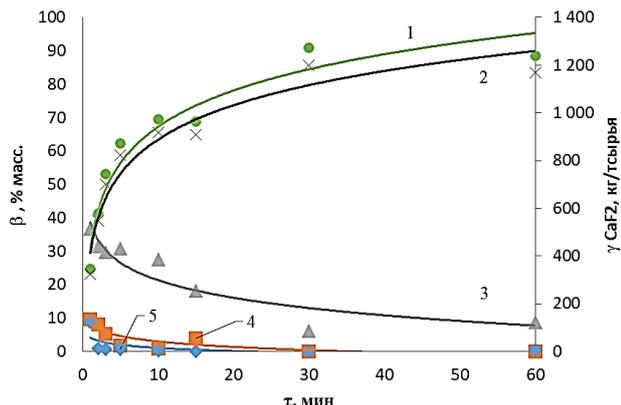


Рис. 3. Содержание компонентов в ВП после каустификации криолита при 60 °С: 1 – Содержание CaF₂; 2 – Выход CaF₂; 3 – содержание катоита; 4 – содержание Na; 5 – содержание Ca(OH)₂

Fig. 3. The content of components in EP after cryolite caustification at 60 °C :1 – Content of CaF₂; 2 – CaF₂ output; 3 – Catoite content; 4 – Na content; 5 – Ca(OH)₂ content

Фракционный состав проб продуктов каустификации хиолита и криолита представлен большой долей очень мелкой фракции классом крупности +0,1 -30 мкм (содержание класса -30 по granulometric analysis in samples of chiolite fluctuates from 92,7% to 94,97%, and in the sample of cryolite constitutes 82,69%). Верхний предел крупности продуктов каустификации – 150 мкм (табл. 4). Однако отмечается, что действительно повышение темпе-

ратуры приводит к некоторому увеличению granulometric size of particles of EP.

Таблица 4

Распределение грансостава ВП каустификации хиолита и криолита

Table 4. Distribution of particle size of VP caustification of chiolite and cryolite

Содержание Q3(x) [%]	Условия проведения		
	60 °С, Ж:Т = 15:1	60 °С, Ж:Т = 10,5:1	40 °С, Ж:Т = 10,5:1
	Размер частиц, мкм		
5,00	0,47	0,47	0,60
10,00	0,82	0,72	0,98
25,00	2,15	1,46	2,53
50,00	4,60	3,40	6,36
75,00	11,73	9,90	11,55
90,00	83,25	15,19	15,31
95,00	95,66	91,37	20,12
99,00	112,81	121,02	89,19

При проведении каустификации УП, содержание фтора в пересчете на элементный состав в которой существенно меньше, чем в криолите и хиолите, полученные результаты подтверждают возможность проведения процесса с полным связыванием фтора в флюорит и фактически полным переводом натрия в раствор при температурах процесса в пределах 60-80 °С и продолжительности процесса около 45-60 мин (рис. 4, табл. 5).

Таблица 5

Фазовый состав ВП УП при различных технологических параметрах процесса
Table 5. Phase composition of VP CP at various technological parameters of the process

Формула	Продолжительность каустификации τ, мин											
	5	10	15	20	30	45	60	90	120	150	210	210
T = 60 °C, Ж:Т = 7:1												
Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	15,5	6,31	2,21	1,35	0,91	1,17	0,92	-	-	-	-	-
CaF ₂	52,2	63,5	66,8	68,3	69,3	70,2	70,1	-	-	-	-	-
Ca(CO ₃)	0,62	0,75	0,79	0	0,82	0	0	-	-	-	-	-
Ca(OH) ₂	0,57	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	11	10,7	11,3	11,5	11,7	11,1	11,8	-	-	-	-	-
Al(OH) ₃	1,5	1,83	1,15	0,98	0,6	0,81	0,6	-	-	-	-	-
Al(OH) ₃	2,13	1,29	1,36	1,11	0,56	0,28	0,71	-	-	-	-	-
MgO	0,66	0,8	0,84	0,86	0,87	0,89	0,88	-	-	-	-	-
Раствор												
Na ₂ O, г/л	10,6	11,9	12,8	13,0	15,1	16,0	16,5	-	-	-	-	-
Показатели эффективности процесса												
γ CaF ₂ в ВП, кг/т сырья	554,26	674,24	709,28	725,21	735,83	745,38	744,32	-	-	-	-	-
ε F в ВП, %	71,5	87,0	91,5	93,5	94,9	96,0	96,0	-	-	-	-	-
ε Na в раствор, %	48,3	54,3	58,2	59,1	68,3	72,1	73,8	-	-	-	-	-
T = 80 °C, Ж:Т = 7:1												
Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₅	0	0,37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	8,37	4,4	4,61	1,83	1,35	1,6	0,9	1,12	1,6	1,48	1	0

Формула	Продолжительность каустификации τ , мин											
	5	10	15	20	30	45	60	90	120	150	210	210
CaF ₂	63,2	66,5	69,6	69,3	68,1	69,4	68,1	68	69,3	74,8	75,6	72,7
Ca(CO ₃)	0	0,79	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	10,6	11,2	8,82	11,7	11,5	11,7	11,5	11,4	11,7	9,48	9,58	12,2
Al(OH) ₃	0	0	0	0,8	0,78	0	0	0	0	0	0	0
Al(OH) ₃	0	0	0	0	0,69	0,56	0,83	0,69	0,84	0,76	1,08	1,48
Mg O	0,64	0	0,88	0,35	0,51	0,26	0,25	0,34	0,52	0,94	0,57	0,92
Раствор												
Na ₂ O, г/л	15,5	15,5	15,5	15,6	15,6	15,7	16,2	16,2	16,9	17,2	17,1	20,8
Показатели эффективности процесса												
γ CaF ₂ в ВП, кг/т сырья	701,14	737,75	772,14	768,81	755,50	769,92	755,50	754,39	768,81	829,83	838,71	806,53
ϵ F в ВП, %	90,3	95,0	99,5	99,2	97,4	99,2	97,4	97,4	99,2	107,1	108,3	103,9
ϵ Na в раствор, %	70,8	70,8	70,8	71,2	71,2	71,7	74,1	74,1	77,4	78,3	77,8	94,8

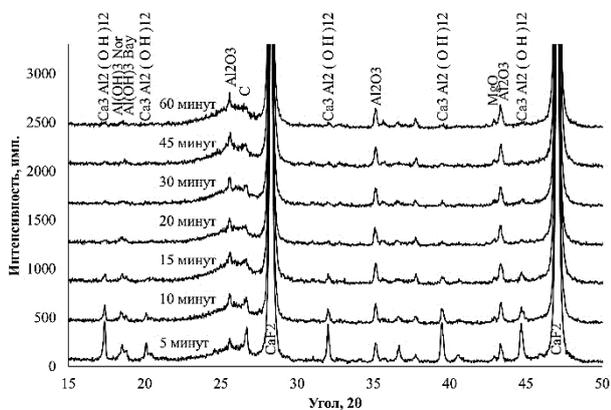


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов каустификации угольной пены во времени
 Fig. 4. X-ray diffraction patterns of coal foam causticization products over time

Кинетические зависимости (рис. 5) показывают, что в диапазоне температур 60-80 °С в течение первых 10 мин процесс каустификации протекает интенсивно, затем скорость процесса перехода фтора из фторсодержащих соединений в флюорит резко снижается, и через 45 мин фактически происходит стабилизации процесса (рис. 5). При этом извлечение натрия в раствор происходит более замедленно, чем извлечение фтора в флюорит. Отмечается образование катоита в процессе каустификации, при этом натрийсодержащие фазы рентгенофазовый анализ не обнаружил. Однако явно отслеживаются зависимости уменьшения содержания катоита в ВП с увеличением содержания флюорита, а также с остаточным содержанием натрия в нем. Таким образом, подтверждается косвенно возможность образования не стехиометрического соединения катоита $3Ca(OH)_2 \cdot 2Al(OH)_3$, а сложного комплекса, который в своей структуре содержит $NaOH: (3-n)Ca(OH)_2 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot nNaOH$. При постепенном разложении катоита происходит

образование алюмината натрия и $Ca(OH)_2$, переходящих в жидкую фазу. Эту гипотезу подтверждает обстоятельство явного торможения скорости извлечения натрия в раствор от скорости извлечения фтора в флюорит, а также ход кинетических зависимостей содержания катоита в высушенном продукте в сравнении с содержанием флюорита и остаточным содержанием натрия в нем (рис. 5).

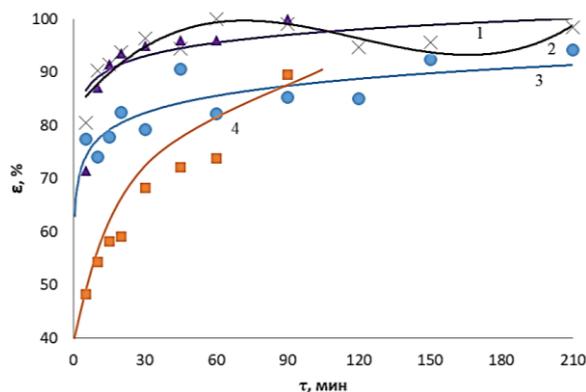


Рис. 5. Извлечения натрия в раствор и фтора в ВП: 1 – Извлечение F в CaF₂, T=60 °С, Ж:Т=7:1; 2 – Извлечение F в CaF₂, T=80 °С, Ж:Т=7:1; 3 – Извлечение Na_{общ} в раствор T=80 °С, Ж:Т=7:1; 4 – Извлечение Na_{общ} в раствор T=60 °С, Ж:Т=7:1
 Fig. 5. Extracting sodium into solution and fluorine into VP: 1 – Extraction of F into CaF₂, T=60 °С, L:S=7:1; 2 – Extraction of F into CaF₂, T=80 °С, L:S=7:1; 3 – Extraction of Na_{overall} into solution T=80 °С, L:S=7:1; 4 – Extraction of Na_{overall} into solution T=60 °С, L:S=7:1

Отмечается существенное влияние разбавления раствора на полноту каустификации. Более низкие температуры каустификации приводят к резкому снижению показателей эффективности процесса. Оптимальным отношением Ж:Т по результатам экспериментов является 7:1. Выход флюорита при установленных оптимальных условиях достигает 750-780 кг на 1 т подаваемого сырья.

Таким образом, предложенный в результате термодинамического анализа механизм взаимодействия извести с фторалюминатами натрия, содержащимися в угольной пене, подтверждается результатами, полученными экспериментальным путем. Понимание физико-химических основ каустификации отходов и промпродуктов алюминиевого производства создает основу для организации производства синтетического флюорита в промышленных условиях. Безотходная переработка электролитной угольной пены с получением продукта, включающего в свой состав углерод, флюорит (с содержанием $\text{CaF}_2 = 60\text{-}65\%$) и глинозем представляется достаточно перспективной. В целях укрупнения полученного продукта в случае необходимости можно рассматривать возможность проведения его гранулирования или брикетирования [21, 22]. Образованный раствор каустической щелочи с концентрацией последней в пределах 15-20 г/л после фильтрации пульпы можно использовать в качестве газоочистного раствора на стадии «мокрой» очистки отходящих газов.

ВЫВОДЫ

В работе предложен механизм каустификации фторалюминатов натрия, входящих в состав

фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства, а именно электролитной угольной пены. Термодинамически обоснована и в лабораторных условиях экспериментально подтверждена возможность получения химически активного синтетического флюорита CaF_2 и раствора каустической щелочи. Эксперименты показали эффективное протекание процесса каустификации УП в пределах температуры 60-80 °С. Выход флюорита по расчетам может достигать 800 кг на тонну исходного сырья при содержании фтора в отходах 36,5%.

Работа выполнена в рамках государственного задания на научные исследования ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2023-0009.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the state task for scientific research of the Siberian Federal University, project number FSRZ-2023-0009.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туманов В.В., Островский С.В., Старостин А.Г. Сырьевая база фтора в России и других странах. *Вестн. ПНИПУ*. 2015. № 4. С. 124-136.
2. Старостин А.Г., Островский С.В. Синтез фторида алюминия по сухому способу из гидроксида алюминия и фторида аммония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 3. С. 43-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6514.
3. Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. Добыча и потребление фтористого минерального сырья в России. *Изв. Томск. политехн. ун-та*. 2004. Т. 307. № 2. С. 165-169.
4. Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Спектор Ю.Е. Утилизация отходов алюминиевого производства в керамической промышленности. *J. Siber. Fed. Univ. Eng. Technol.* 2012. Вып. 5. С. 442-453.
5. Nikalin D.M., Merkulova Y.I., Zheleznyak V.G. Fluorine-Containing Polymer Paints and Arnishes in Aviation. *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. P. 1171-1177. DOI: 10.1134/S1070363221060293.
6. Кузьмин М.П., Кузьмина М.Ю., Джиа Ку. Ран, Кузьмина А.С., Бурдонов А.Е. The use of carbon-containing wastes of aluminum production in ferrous metallurgy. *Изв. высш. учебн. завед. Черная металлургия*. 2020. 63(10). С. 836-841. DOI: 10.17073/0368-0797-2020-10-836-841.
7. Островский С.В., Старостин А.Г., Потапов И.С., Туманов В.В., Кузьминых К.Г. Синтез фторида кальция по сухому способу из карбоната кальция и фторида аммония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 81-89. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6156.
8. Куликов Б.П., Истомина С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. Красноярск: ООО «Классик центр». 2004. 480 с.

REFERENCES

1. Tumanov V.V., Ostrovsky S.V., Starostin A.G. Raw material base of fluorine in Russia and other countries. *Vestn. PNIPU*. 2015. N 4. P. 124-136 (in Russian).
2. Starostin A.G., Ostrovsky S.V. Dry synthesis of aluminum fluoride from aluminum hydroxide and ammonium fluoride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 3. P. 43-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6514.
3. Boyarko G.Yu., Khatkov V.Yu. Extraction and consumption of fluorine mineral raw materials in Russia. *Izv. Tomsk Politekh. Univ.* 2004. V. 307. N 2. P. 165-169.
4. Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Spector Yu.E. Utilization of aluminum production waste in the ceramic industry. *J. Siber. Fed. Univ. Eng. Technol.* 2012. V. 5. P. 442-453 (in Russian).
5. Nikalin D.M., Merkulova Y.I., Zheleznyak V.G. Fluorine-Containing Polymer Paints and Arnishes in Aviation. *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. P. 1171-1177. DOI: 10.1134/S1070363221060293.
6. Kuz'min M.P., Kuz'mina M.Yu., Jia Q. Ran, Kuz'mina A.S., Burdonov A.E. The use of carbon-containing wastes of aluminum production in ferrous metallurgy. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2020. V. 63. N 10. P. 836-841. DOI: 10.17073/0368-0797-2020-10-836-841.
7. Ostrovsky S.V., Starostin A.G., Potapov I.S., Tumanov V.V., Kuzminikh K.G. Synthesis of calcium fluoride by dry method from calcium carbonate and ammonium fluoride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 8. P. 81-89. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6156.
8. Kulikov B.P., Istomin S.P. Recycling of aluminum production waste. Krasnoyarsk: OOO "Klassik Tsentr". 2004. 480 p. (in Russian).

9. **Nikanorov A.V.** Improvement of the Technology of Fluorine Recovery from Solid Waste of Primary Aluminum Production. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd. 2022. V. 1052. P. 493-497. DOI: 10.4028/p-7p174d.
10. **Шепелев И.И., Головных Н.В.** Комплексный рециклинг отходов алюминиевого производства. XXV Междунар. науч.-техн. конф. Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Екатеринбург. 2020. С. 104-109.
11. **Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Сомов В.В.** Определение оптимальных параметров выщелачивания фтора из угольной части отработанной футеровки демонтированных электролизеров производства алюминия. *Записки Горного института*. 2019. Т. 239. С. 544. DOI: 10.31897/PMI.2019.5.544.
12. **Бараускас А.Э., Немчинова Н.В.** Гидрометаллургическая переработка мелкодисперсного фторуглеродсодержащего техногенного сырья производства первичного алюминия. *Вестн. Иркут. гос. техн. ун-та*. 2020. Т. 24. № 6. С. 1311–1323. DOI: 10.21285/1814-3520-2020-6-1311-1323.
13. **Yang K., Li J., Huang W., Zhu C., Tian Z., Zhu X., Fang Z.** A closed-circuit cycle process for recovery of carbon and valuable components from spent carbon cathode by hydrothermal acid-leaching method. *J. Environ. Manag.* 2022. V. 318. P. 115503. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115503.
14. **Dongyue W., Haibin W., Chunlei L., Yongrong Q., Liting F., Li P.** Process for stabilizing fluorine in electrolytic aluminum spent pot lining by roasting method. *IOP Conf. Ser.: Earth and Environ. Sci.* 2021. V. 621. N 1. P. 012036. DOI: 10.1088/1755-1315/621/1/012036.
15. **Куликов Б., Васюнина Н., Дубова И., Самойло А., Баланев Р., Кутовая А.** Получение порландцементного клинкера с использованием добавки на основе синтетического флюорита и графитированного углерода. *Экология и промышленность России*. 2023. Т. 27. № 10. С. 42-47.
16. **Yakimov P.S. Dubinin A.N. Zaloga O.E. Piksina Ya.I.** Regularization of methods of a standardless X-ray phase analysis. *J. Struct. Chem.* 2011. V. 52. P. 319–325. DOI: 10.1134/S0022476611020119.
17. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database. 2019. V. 34. N 4. P. 352-360. DOI: 10.1017/S0885715619000812.
18. **Yang F., Yu Q., Zuo Z., Hou L.** Thermodynamic analysis of waste heat recovery of aluminum dross in electrolytic aluminum industry. *En. Sour., Pt. A: Recovery, Utilization, Environ. Effects*. 2021. V. 43. N 9. P. 1047-1059. DOI: 10.1080/15567036.2019.1634163.
19. **Tao W., Yang J., Chen L., Zhang Y., Wu S., Li J., Liu Z., He J., Wang Z.** Sustainable Recovery of Fluorine from Waste Aluminum Electrolyte by Sulfuric Acid Baking. *J. Sust. Metallurgy*. 2023. P. 1-14. DOI: 10.1007/s40831-023-00719-9.
20. **Бегунов А.И., Анциферов Е.А., Кондратьев В.В., Помазкина О.И., Боcharова М.А.** Растворимость фторидов натрия и кальция в водно-щелочных растворителях. *Изв. вузов. Приклад. химия и биотехнология*. 2013. № 1 (4). С. 101-105.
21. **Шубов Л.Я., Доброхотова М.В., Шубов Л.Я., Доронкина И.Г., Анисимова М.Р.** Анализ возможностей использования углеродсодержащих отходов алюминиевого производства. *Компетентность*. 2021. № 4. С. 50-55.
22. **Ларионов Л.М., Кондратьев В.В., Кузьмин М.П.** Пути использования углеродсодержащих отходов алюминиевого производства. *Вестн. Иркут. гос. техн. ун-та*. 2017. Т. 21. № 4 (123). С. 139-146. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-4-139-146.
9. **Nikanorov A.V.** Improvement of the Technology of Fluorine Recovery from Solid Waste of Primary Aluminum Production. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd. 2022. V. 1052. P. 493-497. DOI: 10.4028/p-7p174d.
10. **Shepelev I.I., Golovnykh N.V.** Complex recycling of aluminum production waste. XXV International Scientific and Technical conf. Scientific foundations and practice of processing ores and man-made raw materials. Ekaterinburg. 2020. P. 104-109.
11. **Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Somov V.V.** Determination of Optimal Fluorine Leaching Parameters from the Coal Part of the Waste Lining of Dismantled Electrolytic Cells for Aluminum Production. *Zapiski Gornogo In-ta*. 2019. V. 239. P. 544-549 (in Russian). DOI: 10.31897/PMI.2019.5.544.
12. **Barauskas A.E., Nemchinova N.V.** Hydrometallurgical processing of finely dispersed fluorocarbon-containing technogenic raw materials for the production of primary aluminum. *Vestn. Irkutsk. Gos. Tekhn. Univ.* 2020. V. 24. N 6. P. 1311–1323 (in Russian). DOI: 10.21285/1814-3520-2020-6-1311-1323.
13. **Yang K., Li J., Huang W., Zhu C., Tian Z., Zhu X., Fang Z.** A closed-circuit cycle process for recovery of carbon and valuable components from spent carbon cathode by hydrothermal acid-leaching method. *J. Environ. Manag.* 2022. V. 318. P. 115503. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115503.
14. **Dongyue W., Haibin W., Chunlei L., Yongrong Q., Liting F., Li P.** Process for stabilizing fluorine in electrolytic aluminum spent pot lining by roasting method. *IOP Conf. Ser.: Earth and Environ. Sci.* 2021. V. 621. N 1. P. 012036. DOI: 10.1088/1755-1315/621/1/012036.
15. **Kulikov, B., Vasyunina, N., Dubova, I., Samoylo, A., Balanев, R., Kutovaya, A.** Portland Sement Slinker Production Using Synthetic Fluorite and Graphitic Carbon Based Additives. *Ecology and Industry of Russia*. 2023. V. 27. N 10. P. 42-47.
16. **Yakimov P.S. Dubinin A.N. Zaloga O.E. Piksina Ya.I.** Regularization of methods of a standardless X-ray phase analysis. *J. Struct. Chem.* 2011. V. 52. P. 319–325. DOI: 10.1134/S0022476611020119.
17. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database. 2019. V. 34. N 4. P. 352-360. DOI: DOI: 10.1017/S0885715619000812.
18. **Yang F., Yu Q., Zuo Z., Hou L.** Thermodynamic analysis of waste heat recovery of aluminum dross in electrolytic aluminum industry. *En. Sour., Pt. A: Recovery, Utilization, Environ. Effects*. 2021. V. 43. N 9. P. 1047-1059. DOI: 10.1080/15567036.2019.1634163.
19. **Tao W., Yang J., Chen L., Zhang Y., Wu S., Li J., Liu Z., He J., Wang Z.** Sustainable Recovery of Fluorine from Waste Aluminum Electrolyte by Sulfuric Acid Baking. *J. Sust. Metallurgy*. 2023. P. 1-14. DOI: 10.1007/s40831-023-00719-9.
20. **Begunov A.I., Antsiferov E.A., Kondrat'ev V.V., Pomazkina O.I., Bocharova M.A.** Solubility of sodium and calcium fluorides in water-alkaline solvents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Prikl. Khim. Biotekhnol.* 2013. N 1 (4). P. 101-105 (in Russian).
21. **Shubov L.Ya., Dobrokhotova M.V., Shubov L.Ya., Doronkina I.G., Anisimova M.R.** Analysis of the possibilities of using carbon-containing wastes of aluminum production. *Kompetentnost'*. 2021. N 4. P. 50-55 (in Russian).
22. **Larionov L.M., Kondratiev V.V., Kuzmin M.P.** Ways of using carbon-containing wastes of aluminum production. *Vestn. Irkutsk. Gos. Tekh. Univ.* 2017. V. 21. N 4 (123). P. 139-146 (in Russian). DOI: 10.21285/1814-3520-2017-4-139-146.

Поступила в редакцию (Received) 01.11.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 12.12.2023