



Оригинальная статья / Original article

УДК 669.713.7; 669.054.83

DOI: <http://dx.doi.org/10.21285/1814-3520-2018-8-151-162>

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФТОРА ИЗ ОГНЕУПОРНОЙ ЧАСТИ ОТРАБОТАННОЙ ФУТЕРОВКИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

© А.А. Петровский¹, Н.В. Немчинова², Э.П. Ржечицкий³

Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

РЕЗЮМЕ. ЦЕЛЬ. Изучение химического состава объекта исследований – огнеупорной части отработанной футеровки электролизеров производства алюминия и процесса извлечения фтора из нее гидрометаллургическим методом. Также изучение влияния параметров водного выщелачивания (продолжительность и температура) на извлечение фтора в раствор и оценка термодинамической вероятности реакций взаимодействия компонентов футеровки с различными растворителями при выщелачивании. **МЕТОДЫ.** Для изучения состава проб использовались методы рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа, а также сканирующая электронная микроскопия. Для измерения pH и концентрации водорастворимых форм фторидов использовали анализатор жидкости ЭКС-ПЕРТ-001 с комбинированным pH-электродом ЭСК-10601/7 K80.7 и ионселективным электродом ЭЛИТ-221 компании «НИКА». **РЕЗУЛЬТАТЫ.** Проведено изучение химического состава объекта исследований. Изучено влияние температуры и продолжительности процесса на извлечение фтора из отработанной футеровки при переводе водорастворимого NaF в раствор. Проведены термодинамические расчеты реакций взаимодействия основных фторсодержащих компонентов футеровки (криолита Na_3AlF_6 , хиолита $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, фторида кальция CaF_2) с растворами гидроксида, карбоната и гидрокарбоната натрия при выщелачивании. **ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** На основе проведенных лабораторных исследований установлено, что максимальное извлечение фтора – 62,95% – достигается при температуре 60°C и продолжительности 120 мин. при водном выщелачивании. На основе термодинамических расчетов и проведенных экспериментов предложена принципиальная технологическая схема для получения регенерационного криолита из растворов выщелачивания при использовании растворов бикарбоната натрия либо растворов газоочистки и шламовых вод действующего предприятия по производству первичного алюминия.

Ключевые слова: электролизер, отработанная футеровка, огнеупорная часть футеровки, выщелачивание, термодинамика, регенерационный криолит.

Информация о статье. Дата поступления 25 июня 2018 г.; дата принятия к печати 27 июля 2018 г.; дата онлайн-размещения 31 августа 2018 г.

Формат цитирования: Петровский А.А., Немчинова Н.В., Ржечицкий Э.П. Изучение процесса извлечения фтора из огнеупорной части отработанной футеровки электролизеров производства алюминия // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2018. Т. 22. № 8. С. 151–162. DOI: 10.21285/1814-3520-2018-8-151-162

STUDY OF FLUORINE RECOVERY FROM THE SPENT LINING REFRACTORY PART OF ALUMINUM PRODUCTION ELECTROLYSERS

A.A. Petrovsky, N.V. Nemchinova, E.P. Rzhchitsky

¹Петровский Алексей Анатольевич, инженер отдела инновационных технологий Физико-технического института, e-mail: beginmotus@mail.ru

Aleksei A. Petrovsky, Engineer of the Department of Innovative Technologies of the Physico-Technical Institute, e-mail: beginmotus@mail.ru

²Немчинова Нина Владимировна, профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой металлургии цветных металлов, e-mail: ninavn@yandex.ru

Nina V. Nemchinova, Professor, Doctor of technical sciences, Head of the Department of Non-Ferrous Metals Metallurgy, e-mail: ninavn@yandex.ru

³Ржечицкий Эдвард Петрович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела инновационных технологий Физико-технического института, e-mail: epr523@gmail.com

Edvard P. Rzhchitsky, Candidate of technical sciences, Senior Researcher the Department of Innovative technologies of the Physico-Technical Institute, e-mail: epr523@gmail.com



Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation

ABSTRACT. The **PURPOSE** of the paper is to study the chemical composition of the research object represented by the refractory part of the spent lining (SL) of aluminum electrolyzers and to investigate the process of fluorine recovery from the spent lining refractory part by a hydro-metallurgical method. The study is also given to the influence of aqueous leaching parameters (duration and temperature) on the fluorine recovery into solution and the evaluation of the thermodynamic probability of reactions between the lining components and various solvents under leaching. **METHODS.** The methods of x-ray fluorescence and x-ray phase analysis as well as scanning electron microscopy are used to study the composition of samples. The liquid analyzer EXPERT-001 with a combined pH electrode ESK-10601/7 K80.7 and an ion selective electrode ELITE-221 of Nika company are used to measure the pH and concentration of water-soluble forms of fluorides. **RESULTS.** The chemical composition of the research object has been studied. The influence of process temperature and duration on fluorine recovery from the spent lining under water-soluble NaF dissolution has been investigated. The thermodynamic calculations of interaction reactions of the main fluorine-containing components of lining such as cryolite Na_3AlF_6 , chiolite $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, calcium fluoride CaF_2 with the solutions of sodium hydroxide, carbonate and hydro-carbonate under leaching have been performed. **CONCLUSION.** Conducted laboratory studies allowed to determine that the maximum fluorine recovery of 62.95% is achieved under water leaching at the temperature of 60°C and process duration of 120 minutes. Based on thermodynamic calculations and performed experiments a basic technological scheme is proposed for regenerative cryolite production from leaching solutions using either the solutions of sodium bicarbonate or the solutions of gas purification and slime waters of operating plants of primary aluminum production.

Keywords: electrolyser, spent lining, refractory part of lining, leaching, thermodynamics, regenerative cryolite

Information about the article. Received June 25, 2018; accepted for publication July 27, 2018; available online August 31, 2018.

For citation. Petrovsky A.A., Nemchinova N.V., Rzhechitsky E.P. Study of fluorine recovery from the spent lining refractory part of aluminum production electrolyzers. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = Proceedings of Irkutsk State Technical University. 2018, vol. 22, no. 8, pp. 151–162. DOI: 10.21285/1814-3520-2018-8-151-162. (In Russian).

Введение

Получение первичного алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов на ваннах с анодом Содерберга сопровождается образованием различного вида техногенного фторсодержащего сырья: хвостов флотации при переработке угольной пены, пыли электрофильтров и шламов «мокрой» газоочистки, отработанной футеровки (ОФ) катодного устройства электролизеров при их отключении на капитальный ремонт [1–3].

ОФ в настоящее время является основным видом твердых побочных продуктов при производстве алюминия, относится к отходам 3–4 класса опасности⁴ и содержит в среднем масс. %: 30 – углерода, 30 – огнеупоров (муллит, кварц, тридимит и др.), 40 – фторсолей (в основном криолит, хиолит, фториды кальция и натрия и др.) [3, 4]. ОФ

содержит также небольшое количество металлического алюминия, цианиды натрия, калия, железа, нитрид алюминия AlN , карбид алюминия Al_4C_3 , алюминид железа Al_3Fe , гидроксиды и карбонаты щелочных, щелочноземельных металлов и другие компоненты. Образование ОФ (независимо от типа анодного устройства электролизных ванн на отечественных заводах по получению первичного алюминия) составляет 25–35 кг на 1 т производимого металла. В настоящее время в России этот вид техногенного сырья складывается на специально оборудованных полигонах.

ОФ принято разделять на две части – углеродсодержащую и огнеупорную (теплоизоляционная). Углеродсодержащая часть ОФ частично используется в черной металлургии в качестве флюсующей добавки при

⁴Немчинова Н.В., Шумилова Л.В., Салхофер С.П., Размахнин К.К., Чернова О.А. Комплексное устойчивое управление отходами. Металлургическая промышленность: учеб. пособие М.: ИД «Академия Естествознания», 2016. 494 с. / Nemchinova N.V., Shumilova L.V., Salkhofer S.P., Razmakhnin K.K., Chernova O.A. Integrated sustainable waste management. Metallurgical industry: Learning aids. Moscow, Academy of Natural Sciences Publ., 2016, 494 p.



выплавке чугуна и стали; разработаны способы регенерации фтора из углеродсодержащей части ОФ с получением фтористых солей, возвращаемых в процесс электролиза [3, 5–11].

За рубежом огнеупорная ОФ предварительно нейтрализуется, часть используется в производстве строительных материала-

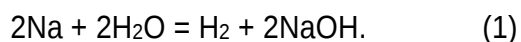
лов [5]. В последнее время разрабатываются технологии по извлечению ценных компонентов из этого техногенного сырья с целью получения соединений фтора и вторичного кремнеземсодержащего продукта, пригодного для использования в производстве цемента [12, 13]. Целью предлагаемых технологий является полная утилизация данного вида техногенного сырья.

Объекты исследований

Для изучения вещественного состава и свойств огнеупорной части ОФ электролизеров для получения алюминия на предприятиях ПАО «РУСАЛ Красноярск» и ПАО «РУСАЛ Братск» филиал в г. Шелехов были отобраны продукты демонтажа катодного устройства электролизеров типа С8БМ (рис. 1) с различным сроком эксплуатации.

Демонтаж проводился на участках выбойки в цехах капитального ремонта электролизеров по «мокрой» технологии [14], заключающейся в том, что после извлечения кускового электролита для ускорения охлаждения катодного устройства и облегчения демонтажных работ в ванну заливают воду, которая вступает в химическое взаимодействие с электролитом, карбидом алюминия, с внедрившимся в угольную футеровку натрием, что приводит к разбуханию и разрушению футеровки.

Из литературных данных известно [15], что ОФ содержит от 0,01 до 1 % масс. натрия, который, реагируя с водой, образует щелочь:



Это подтверждается нашими исследованиями: образцы огнеупорной части ОФ после заливки водой имеют pH от 8 до 11.

После удаления углеродсодержащей части и блюмсов проводили разборку огнеупорной части ОФ, из которой отбирали образцы для исследований. Пробы, за исключением шамотной засыпки, отбирали из разных мест по периметру ванны и от каждого продукта точечным методом по площади и сечению. Затем образцы измельчали с помощью гидравлического пресса МС-1000, дробили на щековой лабораторной дробил-



Рис. 1. Огнеупорная часть отработанной футеровки
при демонтаже катодного устройства электролизера

Fig. 1. Spent lining refractory part under dismantling of the electrolyzer cathode system



ке ЩД-6 и истирали в дисковом истирателе ИД-65 до фракции -0,2 мм. После этого обычными приемами квартования нескольких проб в определенных соотношениях получали среднюю представительную пробу для исследований.

По результатам исследований химический состав различных образцов огнеупорной части ОФ представлен следующими элементами, % масс.: С – 1-5; F – 8-12; Al – 12-16; Na – 7-10; Ca – 0,5-1,0; Si – 16-20; Mg – 0,5-1,0; Fe – 1,0-2,0; прочие – 35-45 (данные рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), выполненного на спектрометре S8 TIGER производства фирмы Bruker (Германия)). Прочие представлены кислородом (в основном). В качестве основных фаз в огнеупорной части ОФ, согласно данным рентгеноструктурного анализа, вы-

полненного на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S (Япония), зафиксированы следующие основные соединения: муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; фторид натрия NaF ; криолит Na_3AlF_6 ; хиолит $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$; оксид кремния SiO_2 (в виде кристобалита, кварца, тридимита); фторид кальция CaF_2 ; оксид алюминия Al_2O_3 ; нефелин NaAlSiO_4 ; альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ [9].

На рис. 2, 3 приведены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучаемого образца; анализ проводился на сканирующем электронном микроскопе Jeol JIB-Z4500 (Япония) с помощью энергодисперсионного детектора X-max 80 mm^2 фирмы OXFORD INSTRUMENTS, снабженного дополнительной установкой анализатора EDS (энергодисперсионный рентгеновский спектрометр).

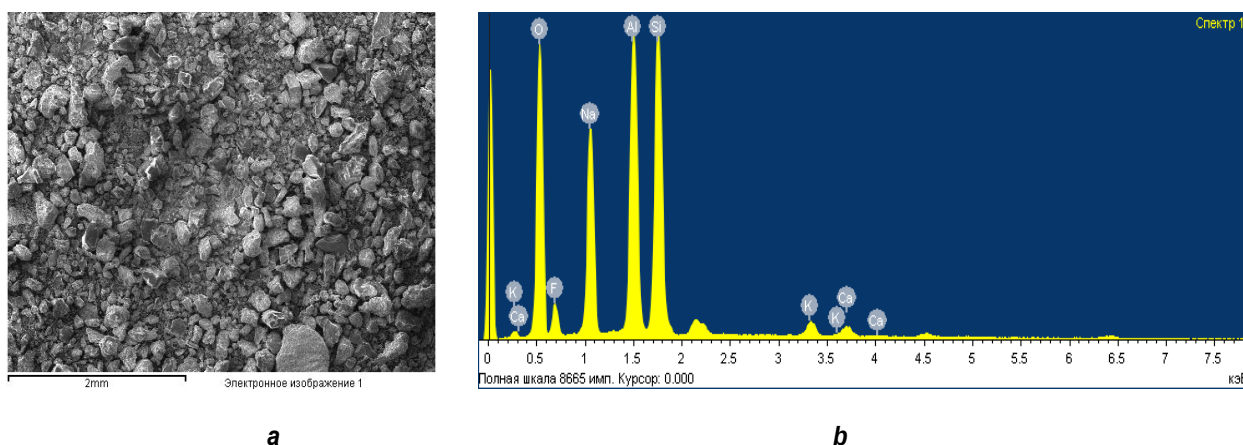


Рис. 2. Результаты СЭМ образца огнеупорной части отработанной футеровки с электролизера ПАО «РУСАЛ Братск» филиал в г. Шелехов: а – электронное изображение измельченной пробы (увеличение $\times 200$); б – спектры зафиксированных в пробе основных элементов

Fig. 2. Results of scanning electron microscopy (SEM) of spent lining refractory part sample from the electrolyzer of OJSC RUSAL Bratsk branch in the town of Shelekhov: a – electronic image of a crushed sample (two hundredfold increase); b – spectra of the main elements determined in the sample

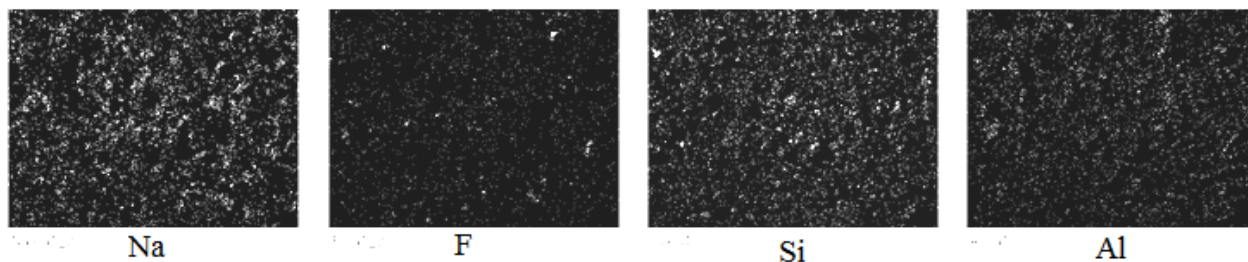


Рис. 3. Электронные изображения распределения элементов по поверхности образца ОФ (светлые области соответствуют указанным химическим элементам)

Fig. 3. Electronic images of element distribution over the spent lining sample surface (bright areas correspond to the specified chemical elements)



При наложении изображений распределения элементов можно сделать вывод, что весь фтор, содержащийся в исследуемом образце, связан с натрием (NaF , Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$); оставшаяся часть

натрия связана с кремнием и алюминием (NaAlSiO_4 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). По результатам проведенных исследований установлено, что до 70% масс. фтора присутствует в виде фтористого натрия [9].

Методика проведения эксперимента по водному выщелачиванию

Нами были проведены лабораторные исследования по переводу в раствор фторида натрия, растворимость которого в воде достаточно хорошая и составляет 42,2 г/дм³ (при 20°C) и 42,8 г/дм³ (при 100°C). Было изучено влияние параметров процесса: температуры в интервале от 25 до 80°C (293–353 K) и продолжительности от 15 до 480 мин. Для исследований использовали усредненную пробу огнеупорной части ОФ следующего состава (по данным РФА), % масс.: С – 0.60; F – 8.59; Al – 12.62; Na – 7.36; Ca – 0.54; Si – 24.52; Mg – 0.51; Fe – 0.97; прочие – 44.29. Прочие, в основном, представлены кислородом в виде Al_2O_3 , SiO_2 . Данная пробы была подготовлена подшивкой отдельных составляющих до приведения ее химического состава к значениям, наиболее отвечающим большинству проб электролизеров.

Измельченную до крупности частиц - 0,2 мм ОФ пробу смешивали с дистиллированной водой, нагретой до определенной температуры во фторопластовом стакане, помещенном в жидкостной термостат. Перемешивание проводилось с использованием верхнеприводной лабораторной мешалки BIOSANMM-1000 с двуплостной насадкой. Частота вращения устанавливалась на уровне 800 мин⁻¹ (окружная скорость 0,2 м/с), то есть перемешивание было достаточно интенсивным и распределение твердых частиц в объеме стакана оказывалось наиболее равномерным. По истечении заданного времени пульпу фильтровали на

воронке Бюхнера с двойным фильтром «синяя лента». Раствор выщелачивания анализировали на pH и концентрацию фторида натрия. Для измерения pH и концентрации водорастворимых форм фторидов использовали анализатор жидкости ЭКСПЕРТ-001 с комбинированным pH-электродом ЭСК-10601/7 K80.7 и ионселективным электродом ЭЛИТ-221 компании «НИКА». Степень извлечения фтора определяли по его содержанию в исходной пробе, осадке и растворе после выщелачивания. Для этого пробы исследовали с помощью РФА, СЭМ и рентгеноструктурного методов анализа.

Результаты эксперимента представлены на рис. 4.

Извлечение фтора составило 62,95% при продолжительности 120 мин. и температуре 60°C. Проведенные исследования позволили рекомендовать принципиальную технологическую схему перевода в раствор водорастворимых фторсодержащих соединений из огнеупорной части ОФ при ее обработке водой [12].

Однако значительная часть кремнезема, содержащегося в ОФ, также переходит в раствор водного выщелачивания, что может привести к загрязнению получаемого криолита при переработке растворов выщелачивания с целью его получения для использования в процессе электролиза. В связи с этим нами были проведены термодинамические расчеты реакций взаимодействия компонентов ОФ с растворами газоочистки и шламовыми водами предприятия.

Термодинамический анализ взаимодействия компонентов отработанной футеровки электролизеров с растворами гидроксида, карбоната и гидрокарбоната натрия

Как было указано выше, основными фторсодержащими соединениями в ОФ (помимо фторида натрия) являются криолит,

хиолит и фторид кальция. Для оценки возможности извлечения фтора в раствор с последующей разработкой технологии реге-



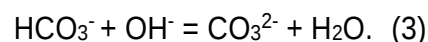
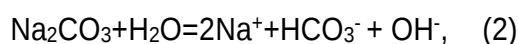
нерации фтористых солей из растворов необходимо провести термодинамический анализ взаимодействия данных компонентов с водными растворами гидроксида, карбоната и гидрокарбоната натрия. Выбор данных реагентов связан с тем, что легко-растворимый фторид натрия в кислой среде разлагается с образованием плавиковой кислоты, которая хорошо растворяет кремнезем, переходящий в продукционные фторсоли и являющийся вредной примесью.

Термодинамические расчеты проводили по стандартной методике. Изменение сводной энергии Гиббса (ΔG_T) рассчитывали по уравнению первого приближения Улиха [16]. При расчетах применялась разработанная авторами в редакторе Microsoft Excel компьютерная программа с использованием справочных данных из нескольких источников⁵ [17, 18]. Расчеты вели при стандартной температуре 298 К. Общепринято обозначать ΔH – тепловой эффект процесса; $\Delta H > 0$ – процесс эндотермический, при $\Delta H < 0$ – экзотермический. ΔS – изменение энтропии процесса, ΔG – отвечает за самопроизвольность протекания процесса;

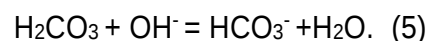
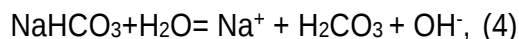
при $\Delta G < 0$ – процесс возможен, при $\Delta G > 0$ – процесс невозможен.

В справочной литературе⁵ приводятся термодинамические данные для растворов NaOH с различным молярным количеством воды, которые применялись при проведении расчетов. Также при проведении расчетов взаимодействия фторсодержащих материалов с водными растворами гидроксида, карбоната и гидрокарбоната натрия учитывались явления гидролиза компонентов растворов.

Для раствора карбоната натрия:



Для раствора гидрокарбоната натрия:



Для раствора алюмината натрия:

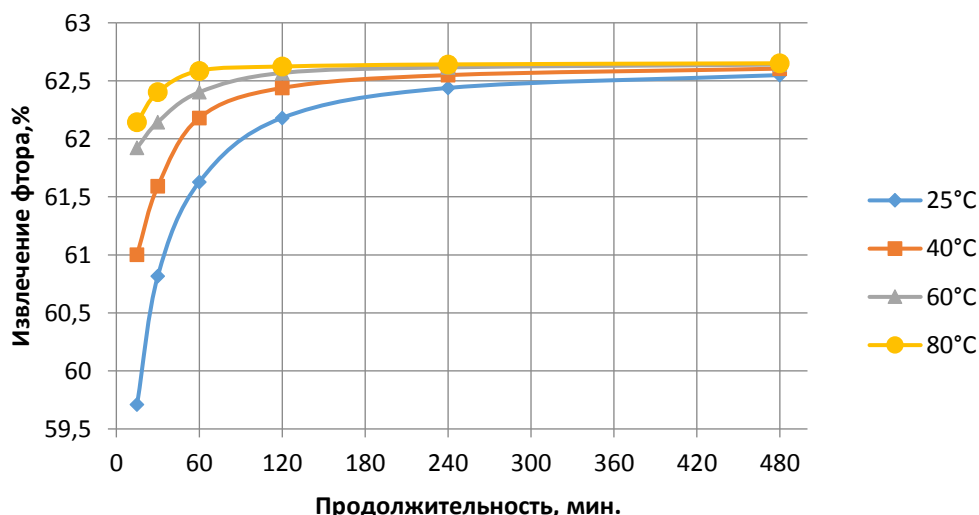
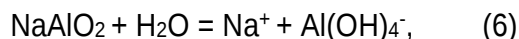
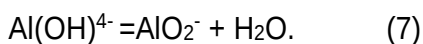


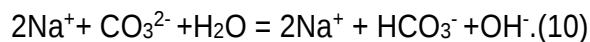
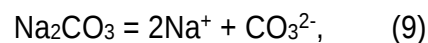
Рис. 4. Зависимость извлечения фтора в раствор при выщелачивании от продолжительности при различных температурах

Fig. 4. Dependence of fluorine recovery in solution on leaching duration at various temperatures

⁵Глушко В.П., Медведев В.А. Термические константы веществ: справочник. Т. 10. М.: АН СССР, ВИНТИ, 1981. 297 с. / Glushko V.P., Medvedev V.A. Thermal constants of substances: a reference book. Vol. 10. Moscow: AN SSSR, VINITI, 1981. 297 p.



можно выразить следующим образом:



Тогда:

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_2\text{O}]},$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр}},$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}.$$

Константа гидролиза первой ступени угольной кислоты $K_{\text{гидр}} = 2,14 \cdot 10^{-4}$. Со степенью гидролиза α она связана следующим образом:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}.$$

Тогда степень гидролиза карбоната натрия в одномолярном растворе составит $\alpha = 1,46 \cdot 10^{-2}$.

Данные термодинамических расчетов взаимодействия криолита и хиолита с водными растворами гидроксида, карбоната и гидрокарбоната натрия представлены в табл. 1.

Из приведенных выше расчетов следует, что процессы взаимодействия криолита и хиолита с растворами гидроксида натрия возможны (реакции № 1, 2 табл. 1).

На основании термодинамических расчетов можно заключить, что реакции взаимодействия криолита и хиолита с карбонатом и гидрокарбонатом натрия невозможны (см. реакции № 3–6, табл. 1). Однако можно предположить, что в данном случае необходимо учитывать явление гидролиза этих солей.

Любой гидролиз характеризуется константой гидролиза – $K_{\text{гидр}}$, зависящей от константы диссоциации (K) слабой кислоты, из которой образована соль. K угольной кислоты первой ступени равна $4,45 \cdot 10^{-7}$, а второй ступени – $4,68 \cdot 10^{-11}$.

1. Гидролиз карбоната натрия

Таблица 1

Термодинамические данные взаимодействия криолита и хиолита с различными реагентами

Table 1

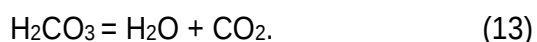
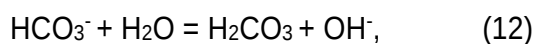
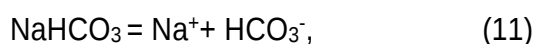
Thermodynamic data of cryolite and chiolite interaction with various reagents

№	Реакция	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/ моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/ моль
1	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 4\text{NaOH} \text{ (p-p; } 1000\text{H}_2\text{O)} = 7\text{Na}^+ + 6\text{F}^- + \text{Al}(\text{OH})_4^-$	11.56	183.77	- 43.207
2	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} + 12\text{NaOH} \text{ (p-p; } 1000\text{H}_2\text{O)} = 17\text{Na}^+ + 14\text{F}^- + 3\text{Al}(\text{OH})_4^-$	-24.90	603.98	-204.888
3	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 4\text{Na}^+ + 2\text{CO}_3^{2-} = 7\text{Na}^+ + 6\text{F}^- + \text{AlO}_2^- + 2\text{CO}_2$	230.66	347.71	127.038
4	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} + 12\text{Na}^+ + 6\text{CO}_3^{2-} = 17\text{Na}^+ + 14\text{F}^- + 3\text{AlO}_2^- + 6\text{CO}_2$	632.40	1095.80	305.850
5	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 4\text{Na}^+ + 4\text{HCO}_3^- = 7\text{Na}^+ + 6\text{F}^- + \text{AlO}_2^- + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	283.80	433.19	154.707
6	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} + 12\text{Na}^+ + 12\text{HCO}_3^- = 17\text{Na}^+ + 14\text{F}^- + 3\text{AlO}_2^- + 12\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	791.82	1352.23	388.854



Возвращаясь к реакциям № 3, 4 табл. 1 можно предположить, что Na_2CO_3 , гидролизуясь, дает количество NaOH , равное произведению исходной концентрации Na_2CO_3 на $1,46 \cdot 10^{-2}$. Так как взаимодействие криолита и хиолита с NaOH (реакции № 1, 2 табл. 1) возможно, то и взаимодействие этих фтористых солей с Na_2CO_3 (реакции № 3, 4 табл. 1) также возможно, но количество продуктов реакции будет определяться степенью гидролиза.

2. Гидролиз гидрокарбоната натрия можно выразить следующим образом:



Константа гидролиза угольной кислоты второй ступени равна $K_{\text{гидр}} = 2,25 \cdot 10^{-8}$, следовательно, степень гидролиза бикарбоната натрия в одномолярном растворе составит $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-4}$. То есть взаимодействие криолита и хиолита с гидрокарбонатом натрия возможно по реакциям № 5, 6 (см. табл. 1), но количество продуктов реакции также будет определяться степенью гидролиза.

Так как взаимодействие NaOH с криолитом и хиолитом возможно, то допустимы реакции последних с карбонатом и гидрокарбонатом натрия с учетом гидролиза данных растворов. При гидролизе карбоната натрия будет образовываться количество щелочи:

$$C_{\text{NaOH}} = C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 1,46 \cdot 10^{-2}.$$

В случае гидролиза гидрокарбоната натрия концентрация щелочи составит:

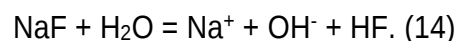
$$C_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaHCO}_3} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4}.$$

То есть выход продуктов реакции будет очень мал.

Результаты термодинамических расчетов взаимодействия фторида кальция с растворами гидроксида, карбоната и гидрокарбоната натрия представлены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 термодинамических расчетов следует, что процесс взаимодействия фторида кальция с растворами гидроксида, карбоната и гидрокарбоната натрия невозможен. Анализируя значения ΔG_{298}^0 в реакции № 1 табл. 2, можно сделать вывод, что при повышении температуры данная реакция возможна, так как ΔG_{298}^0 близка к нулю.

Так как фторид натрия является солью слабой кислоты и сильного основания, то в водных растворах он подвергается гидролизу по аниону:



Степень гидролиза фторида натрия невелика и составляет в одномолярном растворе $\alpha = 3,9 \cdot 10^{-6}$. При добавлении в раствор NaF гидроксида натрия реакция (14) смещается влево, чем и объясняется снижение растворимости фторида натрия в присутствии гидроксида натрия. Химически

Таблица 2

Термодинамические данные и результаты расчета взаимодействия фторида кальция с различными реагентами

Table 2

Thermodynamic data and results of calculating calcium fluoride interaction with various reagents

№	Реакция	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/ моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/ моль
1	$\text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} (\text{p-p}; 1000\text{H}_2\text{O}) = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}^+ + 2\text{F}^-$	32.17	104.68	0.979
2	$\text{CaF}_2 + 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{F}^-$	27.74	51.16	12.498
3	$\text{CaF}_2 + 2\text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{F}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	54.31	93.90	26.332



фторид натрия не взаимодействует с растворами гидроксида, карбоната и гидрокарбоната натрия.

Как было отмечено выше, кремнезем является нежелательной примесью в криолите. Для изучения поведения кремнезема был проведен термодинамический анализ его взаимодействия с растворами гидроксида, карбоната и гидрокарбоната натрия, результаты которого представлены в табл. 3.

Диоксид кремния взаимодействует с раствором гидроксида натрия с образованием натриевого силиката (реакция № 1 табл. 3). С раствором карбоната и гидрокарбоната натрия реакция кремнезема возможна с учетом гидролиза этих солей, как было описано выше.

Для снижения перехода SiO_2 в раствор обработку измельченного материала производят раствором бикарбоната натрия

либо растворами газоочистки, или шламовыми водами при величине pH не более 10 и продолжительности выщелачивания не менее 6 ч. При этом перешедший в раствор кремнезем взаимодействует с алюминатом натрия, образуя натриевый гидроалюмосиликат $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,67\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, выпадающий в осадок, но данный процесс обескремнивания раствора происходит медленно, что и требует увеличения продолжительности.

Проведенные термодинамические расчеты и предварительные эксперименты позволили рекомендовать принципиальную технологическую схему получения регенерационного криолита при использовании растворов газоочистки или шламовых вод (для обеспечения замкнутого водооборота) на существующем оборудовании участков производства фтористых солей и пылеулавливания предприятий, производящих первичный алюминий (рис. 5).

Таблица 3

Термодинамические данные и результаты расчета взаимодействия диоксида кремния с различными реагентами

Table 3

Thermodynamic data and results of calculating silicon dioxide interaction with various reagents

№	Реакция	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
1	$\text{SiO}_2 + \text{NaOH} (\text{p-p; } 1000\text{H}_2\text{O}) = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-466.46	142.38	-508.892
2	$\text{SiO}_2 + 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$	113.21	224.27	46.382
3	$\text{SiO}_2 + 2\text{Na}^+ + 2\text{HCO}_3^- = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	139.78	267.01	60.216

Заключение

При изучении химического состава образцов огнеупорной части отработанной футеровки электролизеров, отключенных на капитальный ремонт, установлено, что основными фторсодержащими соединениями являются криолит, хиолит, фторид кальция и фторид натрия, причем до 70% масс. фтора присутствует в виде NaF.

Экспериментальным методом определено, что оптимальными условиями для

водного выщелачивания водорастворимых соединений фтора (фторида натрия) из огнеупорной части ОФ являются: температура выщелачивания 60°C и время выщелачивания 120 мин. Извлечение фтора в раствор при этом составило 62,95%.

Термодинамические расчеты возможности взаимодействия компонентов ОФ с растворами гидроксида, карбоната и гид-

⁶Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / под. ред. С.А. Симановой. СПб.: Профессионал, 2004. 998 с. / A new handbook for chemist and technologist. Chemical equilibrium. Properties of solutions. Under edition of S.A. Simanova. St. Petersburg, Professional Publ., 2004, 998 p.



рокарбоната натрия и проведенные лабораторные испытания позволили рекомендовать принципиальную технологическую

схему получения регенерационного криолита на предприятиях, производящих первичный алюминий.

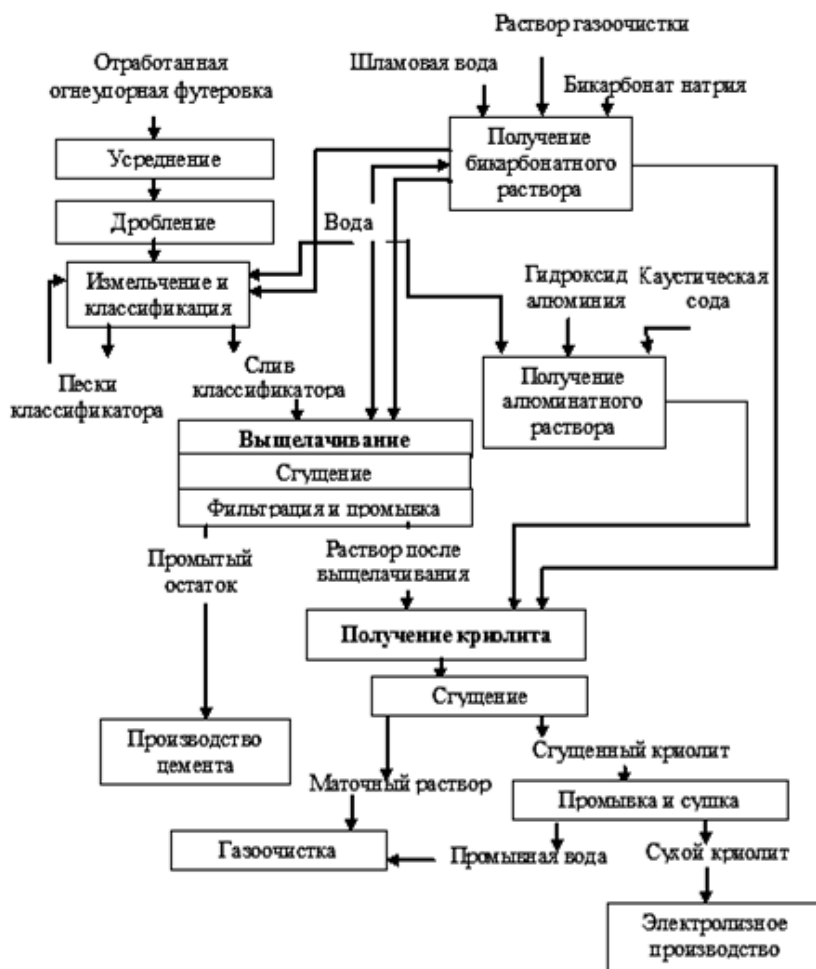


Рис. 5. Технологическая схема получения регенерационного криолита
Fig. 5. Flow diagram of regenerative cryolite production

Работа выполнена по НИР «Разработка и испытания эффективного пиролизного способа переработки отработанной футеровки алюминиевых электро-

лизеров», Соглашение с Министерством образования РФ о предоставлении субсидии № 14.577.21.0190. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0190.

Библиографический список

1. Grjotheim K., Kvande H. Introduction to Aluminium Electrolysis. Dusseldorf Aluminium Verlag, 1993. 260 p.
2. Sørli M., Øye H. Cathodes in Aluminium Electrolysis (3rd edition). Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 2010. 662 p.
3. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. Красноярск: Классик Центр, 2004. 480 с.
4. Somov V.V., Nemchinova N.V., Korepina N.A. Analytical methods of researching the aluminium electrolysis cell fulfilled lining samples / J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol. 2017. No. 10(5). P. 607–620. DOI: 10.17516/1999-

494X-2017-10-5-607-620.

5. Holywell G., Breault R. An Overview of Useful Methods to Treat, Recover or Recycle Spent Potlining // JOM. 2013. Vol. 65. No. 11. P. 1441–1451.
6. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Сомов В.В., Бараускас А.Э., Яковлева А.А. Извлечение фтора из угольной части отработанной футеровки электролизеров производства алюминия // Металлургия: технологии, инновации, качество «Металлургия – 2017»: материалы XX Междунар. науч.-практ. конф. (г. Новокузнецк, 15–16 ноября 2017 г.). Новокузнецк, 2017. Ч. 1. С. 441–446.



7. Пат. № 2616753, Российская Федерация, С22В07/00, С22В07/04, С22В03/04. Способ переработки фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия / Ю.В. Богданов, С.Ю. Павлов, В.В. Сомов, А.Г. Сусс, А.А. Дамаскин, В.В. Пингин, А.С. Жердев. № 2015148964, опубл. 18.04.2017. Бюл. № 11.
8. Баранов А.Н., Тимкина Е.В., Тютрин А.А. Исследования по выщелачиванию фтора из углеродсодержащих материалов производства алюминия // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21. № 7. С. 143–151. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-7-143-151>.
9. Meirelles B., Santos H. Economic and environmental alternative for destination of spent pot lining from primary aluminium production // Light Metals. 2014. P. 565–570.
10. Mann V., Pingin V., Zherdev A., Bogdanov Y., Pavlov S., Somov V. SPL Recycling and Re-processing // Light Metals. 2017. P. 571–578.
11. Nemchinova N.V., Yakushevich P.A., Yakovleva A.A., Gavrilenko L.V. Experiment for use of Bratsk aluminium plant technogenic waste as a reducing agent during cast iron smelting // Metallurgist. Vol. 62. Issue. 1–2. 2018. P. 150–155. DOI 10.1007/s11015-018-0637-7.
12. Ржечицкий Э.П., Петровский А.А., Немчинова Н.В., Иванов А.А. Разработка технологии переработки теплоизоляционной части отработанной футеровки алюминиевых электролизеров // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. № 9. С. 201–209. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-9-201-209>
13. Kondratiev V.V., Petrovskiy A.A., Ershov V.A., Sysoeva T.I., Karlina A.I. Results of Researches with Revealing of Technological Parameters of Processes of Recycling and Neutralization of the First and Second Cut of the Spent Lining of Electrolyzers for Reception of Aluminium Fluoride by Pyrolytic and Hydro Chemical Method // International Journal of Applied Engineering Research. 2017. Vol. 12. No. 23. P. 13898–13904.
14. Кузнецов С.И., Эпштейн А.М. Электролитическое производство алюминия. М.: Metallurgizdat, 1953. 304 с.
15. Augood D.R. Some Handling Considerations for Spent Potlining // Light Metals. 1986. P. 979–992.
16. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 535 с.
17. Search for Species Data by Chemical Formula [Электронный ресурс]. URL: <https://webbook.nist.gov> (21.05.2018).
18. Химик [Электронный ресурс]. URL: <http://www.xumuk.ru> (21.05.2018).

Reference

1. Grjotheim K., Kvande H. Introduction to Aluminium Electrolysis. Dusseldorf Aluminium Verlag, 1993, 260 p.
2. Sørlie M., Øye H. Cathodes in Aluminium Electrolysis (3 rd edition). Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 2010, 662 p.
3. Kulikov B.P., Istomin S.P. *Pererabotka othodov alyuminievogo proizvodstva* [Processing of aluminum waste products]. Krasnoyarsk: Klassik Centr Publ., 2004, 480 p. (in Russian).
4. Somov V.V., Nemchinova N.V., Korepina N.A. Analytical methods of researching the aluminium electrolysis cell fulfilled lining samples. J. Sib. Fed. Univ. Eng. Technol., 2017, no. 10(5), pp. 607–620. DOI: 10.17516/1999-494X-2017-10-5-607-620. (in Russian).
5. Holywell G., Breault R. An Overview of Useful Methods to Treat, Recover, or Recycle Spent Potlining. JOM. 2013, vol. 65, no. 11, pp. 1441–1451.
6. Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Somov V.V., Barauskas A.E., Yakovleva A.A. *Iz vlechenie ftora iz ugol'noj chasti otrabotannoy futerovki elektrolizerov proizvodstva alyuminiya* [Fluorine recovery from the coal part of the spent lining of aluminum production electrolyzers]. *Materialy XX Mezhdunarodnoy naucho-prakticheskoi konferentsii* [Proceedings of XX International Scientific and Practical Conference: Metallurgy: Technologies, Innovations, Quality "Metallurgy – 2017", Novokuznetsk, 15–16 November 2017]. Novokuznetsk, 2017, part 1, pp. 441–446. (in Russian).
7. Bogdanov Yu.V., Pavlov S.Yu., Somov V.V., Sousse A.G., Damaskin A.A., Pingin V.V., Zherdev A.S. *Sposob*
- pererabotki ftoruglerodsoderzhashchih othodov ehlektroliticheskogo proizvodstva alyuminiya* [Method for processing fluorocarbon-containing waste of electrolytic aluminum production]. Patent RF, no. 11, 2017.
8. Baranov A.N., Timkina E.V., Tyutrin A.A. Research on leading fluorine from carbon-containing materials of aluminum production. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta* [Proceedings of Irkutsk State Technical University], 2017, vol. 21, no. 7, pp. 143–151. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-7-143-151 (in Russian).
9. Meirelles B., Santos H. Economic and environmental alternative for destination of spent pot lining from primary aluminium production. Light Metals, 2014, pp. 565–570.
10. Mann V., Pingin V., Zherdev A., Bogdanov Y., Pavlov S., Somov V. SPL Recycling and Re-processing. Light Metals, 2017, pp. 571–578.
11. Nemchinova N.V., Yakushevich P.A., Yakovleva A.A., Gavrilenko L.V. Experiment for use of Bratsk aluminium plant technogenic waste as a reducing agent during cast iron smelting // Metallurgist, vol. 62, issue 1–2, 2018, pp. 150–155. DOI 10.1007/s11015-018-0637-7.
12. Rzhechitsky E.P., Petrovsky A.A., Nemchinova N.V., Ivanov A.A. Development of technology for aluminum electrolyzer spent lining insulation parts processing. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta* [Proceedings of Irkutsk State Technical University], 2017, no 9, pp. 201–209. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-9-201-209.
13. Kondratiev V.V., Petrovskiy A.A., Ershov V.A.,



Sysoeva T.I., Karlina A.I. Results of researches with revealing of technological parameters of processes of recycling and neutralization of the first and second cut of the spent lining of electrolyzers for reception of aluminum fluoride by pyrolytic and hydro chemical method. International Journal of Applied Engineering Research, 2017, vol. 12, no 23. pp. 13898–13904.

14. Kuznetsov S.I., Epstein A.M. *Ehlektroliticheskoe proizvodstvo alyuminiya* [Electrolytic aluminum production]. Moscow: Metallurgizdat Publ., 1953, 304 p. (in Russian).

15. Augood D.R. Some Handling Considerations for

Spent Potlining. Light Metals, 1986, pp. 979–992.

16. Kireev V.A. *Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike himicheskikh reakcij* [Methods of practical calculations in chemical reaction thermodynamics]. Moscow: Chemistry Publ., 1975, 535 p.

17. Search for Species Data by Chemical Formula. Available at: <https://webbook.nist.gov> (accessed 21 May 2018).

18. *Himik* [Chemist]. Available at: <http://www.xumuk.ru> (accessed 21 May 2018).

Критерии авторства

Петровский А.А., Немчинова Н.В., Ржечицкий Э.П. имеют равные авторские права и несут одинаковую ответственность за плагиат.

Authorship criteria

Petrovsky A.A., Nemchinova N.V., Rzhechitsky E.P. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this article.