Гидрометаллургическая переработка мелкодисперсного фторуглеродсодержащего техногенного сырья производства первичного алюминия

© А.Э. Бараускас, Н.В. Немчинова

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

Резюме: Цель – определить условия максимального перехода фтора из техногенного сырья производства первичного алюминия (лежалого шлама) в раствор при щелочном выщелачивании. Объектом исследований явился лежалый шлак, образованный из мелкодисперсных техногенных материалов производства алюминия в электролизерах с анодом Содерберга (хвосты флотации угольной пены, шлак газоочистки, пыль электрофильтров) и складированный вблизи предприятия. Аналитические исследования исходной пробы и продуктов выщелачивания проводились по аттестованным методикам с применением химического, рентгенофазового, титриметрического методов анализа. Показано, что из трех составляющих шлама основная доля приходится на пыль электрофильтров (~79,7%) и хвосты флотации угольной пены (~15,8%). Установлено, что самым богатым по составу полезных компонентов (по сумме F, Na и Al ~ 63%) является шлак газоочистки. Согласно данным рентгенофазового анализа, проба шлама со шламохранилища содержит в основном криолит (до 78,7%), углерод (11,9%), кальциево-магниевый карбонат из ряда доломита (4,44%) и следовые количества корунда, флюорита. По результатам проведенных экспериментов по выщелачиванию раствором едкого натра фтора из пробы шлама были установлены основные параметры процесса: температура – 75–80°C, продолжительность – 60 мин, концентрация NaOH – 3,0% (при соотношении Ж:Т равном 10:1 и числе оборотов мешалки ~1005–1010 об/мин). Согласно аналитическим данным химического состава кека выщелачивания, содержание фтора в твердой фазе уменьшилось на 88,1%. В результате проведенных экспериментов по щелочному выщелачиванию фтора из пробы лежалого шлама, образованного при получении первичного алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов на ваннах с самообжигающимися анодами, было установлено, что максимальное снижение фтора в пробе достигается при условиях поддержания параметров процесса (температура, продолжительность, концентрация реагента) в оптимальных режимах.

Ключевые слова: производство первичного алюминия, электролиз, техногенное сырье, шлак газоочистки, пыль электрофильтров, хвосты флотации

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90212.

Для цитирования: Бараускас А.Э., Немчинова Н.В. Гидрометаллургическая переработка мелкодисперсного фторуглеродсодержащего техногенного сырья производства первичного алюминия. *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2020. Т. 24. № 6. С. 1311–1323. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-6-1311-1323>

Hydrometallurgical processing of technogenic finely dispersed fluorocarbon-containing raw materials of primary aluminum production

Alyona E. Barauskas, Nina V. Nemchinova

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Abstract: The purpose of the paper is to determine the conditions for the maximum transition of fluorine from the technogenic raw materials of primary aluminum production (mature sludge) into solution under alkaline leaching. The object

of research is the mature sludge, which is formed from technogenic finely dispersed materials of aluminum production in the baths with Soderberg anodes (tailings of coal foam flotation, gas cleaning sludge, electrostatic precipitator dust) and stored close to the enterprise. Analytical studies of the initial sample and leaching products have been carried out according to the certified methods using chemical, X-ray phase and titrimetric analysis methods. It is shown that, the main percentage of the three sludge components belongs to the dust of electrostatic precipitators (~ 79.7%) and coal foam flotation tailings (~ 15.8%). It has been determined that the gas cleaning sludge features the richest composition of useful components (in the sum of F, Na and Al ~ 63%). According to the data of X-ray phase analysis, the sludge sample from the sludge storage mainly contains cryolite (up to 78.7%), carbon (11.9%), calcium-magnesium carbonate from the dolomite series (4.44%), and trace amounts of corundum and fluorite. The results of the conducted experiments on fluorine leaching from the sludge sample by the caustic soda solution allow to estimate the main process parameters: temperature - 75–80°C, duration - 60 min, NaOH concentration - 3.0% (with the W:T ratio of 10:1 and a stirrer speed of ~ 1005–1010 rpm). According to the analytical data on the chemical composition of leaching cake, the fluorine content in the solid phase reduces by 88.1%. The experiments carried out on alkaline leaching of fluorine from the sample of mature sludge formed under primary aluminum production by the electrolysis of cryolite-alumina melts in the baths with self-baking anodes allowed to find out that the maximum decrease of fluorine content in the sample is achieved under the conditions of maintaining the process parameters including temperature, duration, reagent concentration in optimal modes.

Keywords: primary aluminum production, electrolysis, technogenic raw materials, gas cleaning sludge, electrostatic precipitator dust, flotation tailings

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 20-38-90212.

For citation: Barauskas AE, Nemchinova NV. Hydrometallurgical processing of technogenic finely dispersed fluorocarbon-containing raw materials of primary aluminum production. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = *Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2020;24(6):1311–1323. (In Russ.) <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-6-1311-1323>

ВВЕДЕНИЕ

Металлургия является одной из передовых отраслей промышленности, обеспечивающих развитие каждой страны [1, 2].

В настоящее время мировое производство алюминия намного опережает выпуск всех других цветных металлов и составляет 50 млн т в год, из них Россия производит ~ 4 млн т. Алюминиевая отрасль нашей страны развивается за счет совершенствования технологического процесса электролиза [3–6], повышения энергоэффективности [7, 8], расширения сырьевой базы для производства глинозема [9–11], модернизации конструкций электролизных ванн [12], а также решения экологических проблем путем переработки техногенного сырья [13–18].

Производство первичного алюминия путем электролиза криолит-глиноземного расплава в электролизерах с самообжигающимися анодами (анодами Содерберга) сопровождается образованием побочных продуктов: шлама газоочистки, хвостов флотации угольной пены, пыли электрофильтров, а также отработанной футеровки электролизе-

ров. Данные материалы складываются на шламовых полях и полигонах и оказывают негативное воздействие на окружающую среду вблизи промышленных предприятий, производящих первичный алюминий.

Таким образом, в настоящее время при производстве алюминия образованы техногенные месторождения, в которых находятся фтористые соединения в объеме до 3 млн т (в пересчете на криолит).

В данной работе приведены результаты исследований, направленных на возможность переработки мелкодисперсного фторуглеродсодержащего техногенного сырья – лежалого шлама – ПАО «РУСАЛ Братск» филиала в г. Шелехов (Иркутский алюминиевый завод (ИркАЗ)).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

К мелкодисперсному фторуглеродсодержащему техногенному сырью при производстве первичного алюминия на ваннах с анодом Содерберга относятся пыль электрофильтров, шламы газоочистки и хвосты флотации угольной пены [19, 20].

Рис. 1. Образование фторуглеродсодержащих отходов в производстве алюминия
Fig. 1. Formation of fluorocarbon-containing waste in aluminum production

В процессе электролиза отходящие газы от электролизеров поступают в систему газоочистки, включающую в себя электрофильтры для очистки газов от крупных частиц пыли для осуществления так называемой «сухой» очистки. Электрофильтрационные установки используются на большинстве отечественных алюминиевых предприятий¹. Данная пыль состоит из частиц сырьевых материалов, используемых в процессе электролиза (Na_3AlF_6 , Al_2O_3 , C) и после улавливания направляется на шламовое поле (шламонакопитель). Очищенные от грубой пыли газы направляются в систему «мокрой» газоочистки, основанной на поглощении фтористого водорода и сернистого ангидрида, всегда содержащиеся в отходящих газах, содобикарбонатным раствором (при добавлении алюмината натрия).

Шлам газоочистки образуется в результате разделения пульпы газоочистки на осветленный раствор и сгущенный продукт, и представляет собой мелкодисперсные частицы электролизной пыли со средним размером частиц шлама 7–20 мкм² [19]. Данный вид техногенного материала также может содержать частицы гидроалюмокарбоната

натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, входящего в поступающий на газоочистку содовый раствор. Еще одним возможным компонентом шлама может быть криолит, образующийся в аппаратах «мокрой» очистки газов при передозировке алюминатного раствора [19]. Осветленный раствор направляется на переработку с целью получения регенерационного криолита.

Угольная пена как техногенный продукт процесса электролиза образуется ввиду осыпания частиц углерода в электролит сформированного анода из-за различной реакционной способности кокса-наполнителя (нефтяного или пекового кокса) и кокса их связующего (каменноугольного пека) в результате электрохимических реакций углерода анода с оксифторидными комплексами [18]. Смачиваемость частиц углерода электролитом достаточно высокая и по своему составу угольная пена ~ на 65% состоит в основном из компонентов электролита (Na_3AlF_6 , Al_2O_3 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) [19] и в минимальном количестве содержит примесные Mn, Pb, Co, Be, Cu, V, Zn, Ti, Mo, Ga, Ba, Ni, Cr, поступающие в процесс с сырьевыми материалами.

¹Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты газоочистки: учеб. пособ. Пенза: Изд-во ПГУ, 2006. 201 с.

²Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Экология и утилизация отходов в производстве алюминия: учеб. пособ. Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1997. 158 с.

На отечественных алюминиевых заводах переработку угольной пены осуществляют флотационным способом – методом обратной флотации. Процесс флотационной переработки реализуется, как правило, в механических флотомашинах, куда подается пульпа с измельченной угольной пеной. Камерным продуктом является раствор с флотационным криолитом, возвращаемым в электролизное производство, а пенным – хвосты флотации с содержанием кроме основного компонента (углерода) до 8% масс. фтора, являющиеся отходом производства и также по шламопроводу транспортируемые в шламонакопитель. Химический состав хвостов флотации представлен углеродом, фтористыми солями и глиноземом. Как было указано выше, источником углерода в хвостах флотации является углерод, сформированный из анодной массы в процессе прохождения электрического тока по сталеалюминие-

вым штырям анода, а наличие фторсолей и глинозема связано с пропиткой электролитом угольной пены.

На ИркАЗе образуется фторуглеродсодержащих материалов до 9,4 тыс. т ежегодно, в которых содержится > 1100 т фтора. Извлечение фтора из данного вида техногенного сырья позволит сократить платежи за размещение данных материалов, а также получать больше товарной продукции, востребованной в производстве алюминия (табл. 1).

В табл. 2 [19] приведены типичные гранулометрический и фазовый составы мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства.

В табл. 3 представлен удельный объем образования основных мелкодисперсных фторсодержащих отходов производства первичного алюминия на ИркАЗе. Результаты получены путем обобщения данных заводской практики предприятия за 2017 год.

Таблица 1. Образование мелкодисперсных фторуглеродсодержащих техногенных материалов на 1 т алюминия на Иркутском алюминиевом заводе (данные за 2017 г.)

Table 1. Formation of technogenic finely dispersed fluorocarbon materials per 1 ton of aluminum at the Irkutsk aluminum plant (data for 2017)

Наименование	Иркутский алюминиевый завод			
	Количество, кг/т Al	Количество, т/год	Содержание F, %	Количество F, т/год
Пыль электрофильтров	27,7	6485	14,37	932
Шлам минеральный системы газоочистки	2,0	358	27,84	52
Хвосты флотации угольной пены	10,9	2555	6,23	185
Итого:	40,6	9398		1169

Таблица 2. Характеристика фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства

Table 2. Characteristic of fluorocarbon-containing waste of aluminum production

№	Характеристика	Виды отходов		
		Пыль электрофильтров	Шлам минеральный системы газоочистки	Хвосты флотации
1	Средний диаметр частиц, мкм	10–25	7–20	35–75
2	Содержание соединений, % масс., в среднем:			
	C (углерод)	26,7	21,5	80,5
	Na ₃ AlF ₆ (криолит)	12,1	35,0	9,2
	Na ₅ Al ₃ F ₁₄ (хиолит)	11,0	-	5,3
	Al ₂ O ₃ (оксид алюминия)	30,9	22,7	1,0
	Na ₂ SO ₄ (сульфат натрия)	4,1	6,6	-
	CaF ₂ (флюорит)	1,5	1,1	1,2
	K ₂ NaAlF ₆ (эльпазолит)	2,8	1,8	0,46

Таблица 3. Химический состав мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов производства алюминия на Иркутском алюминиевом заводе

Table 3. Chemical composition of finely dispersed fluorocarbon waste of aluminum production at the Irkutsk aluminum plant

Наименование	Содержание, % масс.								
	F	Na	Al	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	MgF ₂	SO ₄ ²⁻	Проч.
Хвосты флотации	6,34	4,17	3,46	1,33	0,07	1,16	0,67	0,27	82,53
Шлам газоочистки	27,84	20,55	14,58	0,16	1,83	1,54	0,31	4,43	21,51
Пыль электрофильтров	14,37	9,59	16,81	0,22	2,77	1,50	1,10	2,75	42,43

Анализ данных, представленных в табл. 3, показывает, что хвосты флотации представлены в основном углеродом, в то время как самым богатым по составу полезных компонентов (по сумме F, Na и Al ~ 63%) является шлам газоочистки. Пыль электрофильтров содержит ~ 40,0% трех ценных составляющих. При этом пыль электрофильтров отличается достаточно бедным содержанием фтора, в отличие от шлама газоочистки, но большим содержанием алюминия в своем составе (в 4,8 раза больше, чем в хвостах флотации). Наибольшее содержание оксида железа, согласно полученным данным, находится в пробах пыли электрофильтров и шлама газоочистки, причиной чего могут служить особенности процесса очистки электролизных газов, в частности, коррозия элементов газоочистного оборудования, изготовленного в основном из чугуна и стали³.

Шлам газоочистки содержит большее количество натрия по сравнению с другими видами изучаемых образцов техногенного сырья (более чем в 2 раза), что объясняется технологией электролизного производства алюминия: использование в процессе обезвреживания электролизных газов раствора кальцинированной соды (Na₂CO₃).

На рис. 2 представлено соотношение мелкодисперсного фторуглеродсодержащего техногенного сырья, размещенного на шламохранилище ИркАЗа в настоящее время; как видно, основная доля приходится на пыль электрофильтров и хвосты флотации угольной пены.

Складирование техногенных материалов связано со значительными материальными затратами в виде ежегодной платы за размещение отходов в шламонакопителях: пыль

Рис. 2. Структура мелкодисперсных отходов алюминиевого производства
Fig. 2. Structure of finely dispersed aluminum production waste

³Гринберг И.С., Терентьев В.Г., Чалых В.И., Черных А.Е. Электрометаллургия алюминия: учеб. пособ. Иркутск: Изд-во ИргТУ, 2009. 350 с.

электрофильтров и шлам газоочистки относятся к 3 классу опасности, хвосты флотации – к 4-му. В связи с этим проблема разработки способов утилизации данных мелкодисперсных техногенных материалов алюминиевого производства на сегодняшний день стоит особенно остро. И основным направлением наших исследований явилось изучение возможности максимального перевода ценного фтора в раствор при щелочной переработке лежалого шлама Иркутского алюминиевого завода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выщелачивание фтора из лежалого шлама шламохранилища № 2 ПАО «РУСАЛ Братск» филиала в г. Шелехов проводилось в лабораторных условиях.

Наилучшим растворителем фтора из техногенных отходов, образующихся при производстве первичного алюминия, является раствор едкого натра^{4,5}. Согласно проведенному изучению выщелачивания фтора гидроксидом натрия из отходов алюминиевого производства, процесс протекает в соответствии со следующими основными реакциями [16, 19, 20]:

Для проведения исследований была отобрана проба шлама со шламонакопителя № 2, извлеченного на временную площадку хранения. Шлам отобрали и подготовили согласно методам, описанным в [21]. В табл. 4 представлен химический состав фторуглеродсодержащего шлама.

Согласно данным рентгенофазового анализа, проба шлама со шламохранилища содержит в основном криолит (до 78,7%), углерод (11,9%), кальциевомагний карбонат ряда доломитов (4,44%), а также следы α - Al_2O_3 -корунда, флюорита (рис. 3).

На основании изученных литературных источников³ [16] фиксированными параметрами выщелачивания были приняты следующие:

- соотношение Ж:Т равное 10:1, в связи с тем, что шлам шламохранилища является мелкодисперсным отходом и, следовательно, имеет весьма развитую поверхность взаимодействия (согласно результатам исследований, приведенных в работе³);

- число оборотов мешалки составило ~ 1005–1010 об/мин, которое было подобрано таким образом, чтобы не допустить осаждения твердых частиц.

В связи с тем, что для промышленного производства весьма важным фактором являются затраты на сырьевые ресурсы и электроэнергию, в качестве варьируемых параметров процесса были приняты следующие:

- температура выщелачивания – 40–80°C;
- продолжительность выщелачивания – 30–90 мин;
- концентрация едкого натра – 2,0–3,0%.

Таблица 4. Химический состав фторуглеродсодержащего шлама со шламонакопителя № 2

Table 4. Chemical composition of fluorocarbon sludge from the sludge storage no. 2

Наименование отхода	Содержание, %								
	F	Na	Al	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	MgF ₂	SO ₄ ²⁻	ппп*
Шлам шламохранилища	14,27	9,76	12,59	5,50	1,99	1,61	1,99	1,15	44,45

* ппп – потери при прокаливании.

Рис. 3. Фазовый состав шлама со шламохранилища № 2
Fig. 3. Phase composition of sludge from the sludge storage no. 2

В качестве перемешивающего устройства использовалась верхнеприводная мешалка IKA Eurostar digital, позволяющая осуществлять автоматический контроль скорости перемешивания. В качестве нагревательного прибора применялась песчаная баня с регулируемым нагревом температуры. Температура исследуемого раствора контролировалась с помощью стеклянного ртутного термометра.

Выщелачивание проводили в термостойком стеклянном стакане емкостью 400 мл при постоянном перемешивании. В качестве реагента использовали раствор едкого натра, который готовился путем смешивания твердого белого гранулированного вещества, выпускаемого по ГОСТ Р 55064-2012, и расчетного количества дистиллированной воды. Растворы необходимой концентрации готовились следующим образом: в дистиллированную воду необходимого объема засыпали

навеску сухой щелочи (масса воды и навески зависела от требуемой для экспериментов концентрации реагента) и тщательно перемешивали до полного растворения. В предварительно подогретый до необходимой температуры раствор щелочи объемом 200 мл помещали навеску шлама массой 20 г, что соответствует соотношению Ж:Т = 10:1. Температуру раствора контролировали и поддерживали постоянной в течение всего периода выщелачивания.

После окончания агитации пульпу фильтровали через фильтр «синяя лента» с помощью вакуумной установки: вакуумный насос → колба Бунзена → воронка Бюхнера.

В результате эксперимента получился фильтрат, в котором определялось содержание основных компонентов (NaF , Na_2CO_3 , Na_2SO_4), и кек на фильтре, который анализировался на содержание основных химических элементов. Раствор помещали в герметично

⁴Тимкина Е.В. Исследование и разработка технологии получения фтористых солей из фторуглеродсодержащих материалов при производстве алюминия: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. Иркутск, 2016. 158 с.

⁵Сомов В.В. Технология получения криолита из катодных блоков отработанного алюминиевого электролизера: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. Иркутск, 2019. 166 с.

закрытую колбу, кек высушивали и помещали в бумажный пакет, после чего объекты исследования отправляли для проведения анализов в центральную заводскую лабораторию (ЦЗЛ) ИркАЗа. Анализ исследуемых растворов и твердофазных проб осуществлялся в ЦЗЛ по соответствующим аттестованным методикам. Содержание фтора определяли по ГОСТ 10561-80⁶ титриметрическим методом анализа.

На рис. 4–6 представлены графические

зависимости изменения концентрации ионов фтора, в растворах после выщелачивания, от концентрации щелочи, температуры и времени агитации пульпы.

Статистическая обработка полученных результатов выполнена с помощью редактора Microsoft Excel. Оценка параметров осуществлена с помощью встроенной функции Microsoft Excel «Линия трендов». При этом был рассчитан коэффициент достоверности аппроксимации (R^2), который показывает

Рис. 4. Зависимость концентрации ионов фтора в исследуемых растворах от температуры выщелачивания
Fig. 4. Concentration of fluorine ions in the examined solutions vs leaching temperature

Рис. 5. Зависимость концентрации ионов фтора в исследуемых растворах от концентрации NaOH
Fig. 5. Concentration of fluorine ions in the examined solutions vs NaOH concentration

⁶ГОСТ 10561-80. Криолит искусственный технический. Технические условия. Введ. 01.01.1982 (дата посл. изм. 16.01.2015). М.: Изд-во стандартов, 1991.

Рис. 6. Зависимость концентрации ионов фтора в исследуемых растворах от продолжительности выщелачивания
Fig. 6. Concentration of fluorine ions in the examined solutions vs leaching duration

степень соответствия трендовой модели исходным данным. Его значение может лежать в диапазоне от 0 до 1, и чем ближе R^2 к 1, тем достовернее полученные данные. В нашем случае показатель R^2 составил от 0,92 до 0,99 ед., что показывает на адекватность зависимостей, представленных на графиках. При этом на рис. 3–5 в качестве аппроксимирующей модели взят линейный тренд.

В результате полученных данных по выщелачиванию фтора из шлама шламохранилища № 2 можно сделать вывод о том, что при общих заданных условиях в раствор перешло от 7,0 до 9,0 г/дм³ ионов фтора. Максимально количество фтора перешло в раствор при максимальных температуре и про-

должительности выщелачивания. Наибольшее влияние, согласно полученным результатам, из исследуемых условий эксперимента оказала концентрация NaOH.

Также, проанализировав полученные зависимости (см. рис. 3–5), можно сделать вывод о том, что наибольшее влияние на количество фтора, перешедшего в раствор, оказывает время выщелачивания, однако следует отметить, что при прочих равных условиях в случае концентрации NaOH 3,0% продолжительность выщелачивания влияла на процесс не столь значительно.

Полученные результаты по содержанию основных компонентов в фильтратах, полученных после выщелачивания, представлены в табл. 5.

Таблица 5. Параметры проведения экспериментов и химический состав растворов после выщелачивания
Table 5. Experiment parameters and chemical composition of solutions after leaching

Параметры проведения опыта			Содержание компонента, г/дм³		
C_{NaOH} , %	Температура, °C	Продолжительность, мин	NaF	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
2,5	40	30	16,17	50,88	4,26
2,5	60	30	17,44	54,06	4,97
2,5	80	30	17,85	50,88	5,68
2,0	80	30	14,49	38,16	9,23
2,0	80	60	15,96	41,34	9,94
2,5	80	60	18,06	53,00	4,26
2,5	80	90	18,48	59,36	4,26
3,0	80	60	19,53	57,24	8,52
3,0	80	90	19,74	71,02	8,52

Таким образом, проанализировав все полученные данные, можно сделать вывод о том, что наиболее приемлемыми показателями процесса выщелачивания ценных компонентов из лежалого шлама со шламонапителя № 2 ИркАЗа являются следующие:

- температура выщелачивания – 75–80°C;
- продолжительность – 60 мин;
- концентрация NaOH – 3,0%.

Также был определен химический состав кек выщелачивания (на анализ был направлен кек после эксперимента с определенными оптимальными параметрами) (рис. 7).

В результате анализа полученных данных было установлено, что содержание F в твердой фазе резко снизилось – на 88,1%, что является достаточно высоким показателем. Содержание Na уменьшилось в 4 раза, а вот содержание Al несколько увеличилось. По полученным данным видно, что в раствор также перешли сульфат-ионы, их содержание снизилось более чем в 2 раза. Также в 2 раза снизилось содержание MgF_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электролитическое получение алюминия сопровождается значительным объемом образования различных техногенных материалов. Ежегодно на ИркАЗе образуется до 9,4 тыс. т фторуглеродсодержащих материалов. К мелкофракционным фторуглеродсодержащим отходам, образующимся в процессе электролиза на ваннах с анодом Содерберга, относятся: пыль, улавливаемая в электрофилтрах, шлам газоочистки, хвосты флотации угольной пены. Показано, что из трех составляющих шлама основная доля приходится на пыль электрофилтров (~79,7%) и хвосты флотации (~15,8%). По результатам проведенного анализа химического состава лежалого шлама мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов производства алюминия на ИркАЗе установлено, что самым богатым по составу полезных компонентов (по сумме F, Na и Al ~ 63%) является шлам газоочистки. С целью извлечения и максимального перевода ценного фтора в раствор были проведены исследования по щелочной переработке лежалого шлама.

Рис. 7. Сравнение химического состава шлама до и после выщелачивания
 Fig. 7. Comparison of sludge chemical composition before and after leaching

На основе проведенного анализа по выщелачиванию фтора из лежалого шлама шламохранилища № 2 ИркАЗа было установлено, что оптимальными параметрами щелочного выщелачивания фтора являются: температура – 75–80°C, продолжительность – 60 мин, концентрация NaOH – 3,0% (при

соотношении Ж:Т равном 10:1 и числе оборотов мешалки ~1005–1010 об/мин). Согласно аналитическим данным химического состава кека выщелачивания, содержание фтора в твердой фазе уменьшилось на 88,1%.

Список литературы

1. Nosov S.K., Roshchin A.V., Roshchin V.E., Chernyakhovskii B.P. Theoretical basis, modern technologies, and innovations of ferrous metallurgy // Russian Metallurgy (Metally). 2012. Vol. 2012. Issue 12. P. 1007–1013. <https://doi.org/10.1134/S0036029512120099>
2. Сизяков В.М., Власов А.А., Бажин В.Ю. Стратегические задачи металлургического комплекса России // Цветные металлы. 2016. № 1. С. 32–37. <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.01.05>
3. Горланов Е.С. Особенности применения твердых электродов для электролиза криолитоглиноземных расплавов // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2019. Т. 23. № 2. С. 356–366. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2019-2-356-366>
4. Манн В.Х., Пингин В.В., Архипов Г.В., Жердев А.С., Прошкин А.В., Авдеев Ю.О. [и др.] Ресурсосберегающие технологии ОК РУСАЛ // Цветные металлы и минералы-2019: сборник докл. Одиннадцатого международного конгресса (г. Красноярск, 16–20 сентября 2019 г.). Красноярск: ООО «Научно-инновационный центр», 2019. С. 225–230.
5. Бажин В.Ю., Смольников А.Д., Петров П.А. Концепция энергоэффективного производства алюминия «Электролиз 600+» // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 5. Ч. 3. С. 37–40. <https://doi.org/10.18454/IRJ.2016.47.113>
6. Тютрин А.А., Немчинова Н.В., Володькина А.А. Изучение влияния параметров процесса электролиза на основные технико-экономические показатели работы ванн ОА-300М // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2020. Т. 24. № 4. С. 906–918. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-4-906-918>
7. Mann V., Buzunov V., Pitertsev N., Chesnyak V., Polyakov P. Reduction in power consumption at UC Rusal's smelters 2012-2014 // Light Metals. 2015. P. 757–762. <https://doi.org/10.1002/9781119093435.ch128>
8. Пат. № 2682507, Российская Федерация, С25С 3/12. Способ снижения контактного напряжения в алюминиевом электролизере / П.В. Поляков, С.Г. Шахрай, И.И. Пузанов, Ю.Г. Михалев, А.В. Завадяк, В.А. Крюковский [и др.]; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федераль-
ный университет». Заявл. 10.01 2018; опубл. 19.03.2019. Бюл. № 8.
9. Dubovikov O.A., Brichkin V.N., Ris A.D., Sundurov A.V. Thermochemical activation of hydrated aluminosilicates and its importance for alumina production // Non-ferrous Metals. 2018. No. 2. P. 11–16. <https://doi.org/10.17580/nfm.2018.02.02>
10. Shoppert A.A., Loginova I.V. Surface activation of industrial aluminum hydroxide for preparing sandy alumina // Metallurgist. 2016. Vol. 60. P. 871–876. <https://doi.org/10.1007/s11015-016-0379-3>
11. Sizyakov V.M., Bazhin V.Yu., Sizyakova E.V. Feasibility study of the use of nepheline-limestone charges instead of bauxite // Metallurgist. 2016. Vol. 59. P. 1135–1141. <https://doi.org/10.1007/s11015-016-0228-4>
12. Шахрай С.Г., Дектерев А.А., Минаков А.В., Необъявляющий П.А., Шарыпов Н.А. Модернизация анодного кожуха алюминиевого электролизера Содерберга // Механическое оборудование металлургических заводов. 2018. № 1. С. 34–39.
13. Buzunov V., Mann V., Chichuk E., Frizorger V., Pinaev A., Nikitin E. The First Results of the Industrial Application of the EcoSoderberg Technology at the Krasnoyarsk Aluminium Smelter // Light Metals. 2013. P. 573–576. <https://doi.org/10.1002/9781118663189.ch98>
14. Бурдонов А.Е., Зелинская Е.В., Гавриленко Л.В., Гавриленко А.А. Изучение вещественного состава глиноземсодержащего материала алюминиевых электролизеров для использования в технологии первичного алюминия // Цветные металлы. 2018. № 3. С. 32–38. <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.03.05>
15. Mann V., Pingin V., Zherdev A., Bogdanov Y., Pavlov S., Somov V. SPL Recycling and Re-processing // Light metals. 2017. P. 571–578. https://doi.org/10.1007/978-3-319-51541-0_71
16. 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>
17. 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. 2018. Vol. 62. Issue 1–2. P. 150–155. <https://doi.org/10.1007/s11015-018-0637-7>

18. Белоусова О.В., Шарыпов Н.А., Шахрай С.Г., Безруких А.И. Угольная пена в алюминиевом электролизере: проблемы и некоторые пути их решения // Цветные металлы. 2017. № 8. С. 43–49. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.08.06>

19. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. Красноярск: Классик Центр, 2004. 480 с.

20. Тимкина Е.В., Баранов А.Н., Петровская В.Н., Ер-

шов В.А. Термодинамика процесса выщелачивания фтора из отходов алюминиевого производства // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2016. № 12. С. 182–192. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2016-12-182-192>

21. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Бараускас А.Э. Анализ химического состава техногенных материалов производства первичного алюминия для поиска рациональных методов их переработки // Цветные металлы. 2019. № 12. С. 22–29. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.12.03>

References

1. Nosov SK, Roshchin AV, Roshchin VE, Chernyakhovskii BP. Theoretical basis, modern technologies, and innovations of ferrous metallurgy. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012;12:1007–1013. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S0036029512120099>
2. Sizyakov VM, Vlasov AA, Bazhin VYu. Strategy tasks of the Russian metallurgical complex. *Tsvetnye Metally*. 2016;1:32–37. (In Russ.) <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.01.05>
3. Gorlanov ES. Features of solid electrode application for cryolite-alumina melt electrolysis. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2019;23(2):356–366. (In Russ.) <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2019-2-356-366>
4. Mann VKh, Pingin VV, Arkhipov GV, Zherdev AS, Proshkin AV, Avdeev YuO, et al. RUSAL resource-saving technologies. In: *Tsvetnye metally i mineraly-2019: sbornik dokl. Odinnadtsatogo mezhdunarodnogo kongressa = Non-Ferrous Metals & Minerals: book of papers of the eleventh international Congress*. 16–20 September 2019, Krasnoyarsk. Krasnoyarsk: Nauchno-innovatsionnyy Centr; 2019, p. 225–230.
5. Bazhin VU, Smol'nikov AD, Petrov PA. Concept of energy efficiency aluminum production "Electrolysis 600+". *Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal*. 2016;5(3):37–40. (In Russ.) <https://doi.org/10.18454/IRJ.2016.47.113>
6. Tyutrin AA, Nemchinova NV, Volodkina AA. Effects of electrolysis parameters on the technical and economic performance indicators of OA-300M baths. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2020;24(4):906–918. (In Russ.) <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-4-906-918>
7. Mann V, Buzunov V, Pitertsev N, Chesnyak V, Polyakov P. Reduction in power consumption at UC RUSAL's smelters 2012–2014. *Light Metals*. 2015:757–762. <https://doi.org/10.1002/9781119093435.ch128>
8. Polyakov PV, Shakhrai SG, Puzanov II, Mikhalev YuG, Zavadyak AV, Kryukovsky VA, et al. *Method of contact voltage reduction in aluminium electrolyzer*. Patent RF, no. 2682507;2014. (In Russ.)
9. Dubovikov OA, Brichkin VN, Ris AD, Sundurov AV. Thermochemical activation of hydrated aluminosilicates and its importance for alumina production. *Non-Ferrous Metals*. 2018;2:11–16. <https://doi.org/10.17580/nfm.2018.02.02>
10. Shoppert AA, Loginova IV. Surface activation of industrial aluminum hydroxide for preparing sandy alumina. *Metallurgist*. 2016;60:871–876. <https://doi.org/10.1007/s11015-016-0379-3>
11. Sizyakov VM, Bazhin VYu, Sizyakova EV. Feasibility study of the use of nepheline-limestone charges instead of bauxite. *Metallurgist*. 2016;59:1135–1141. (In Russ.) <https://doi.org/10.1007/s11015-016-0228-4>
12. Shakhrai SG, Dekterev AA, Minakov AV, Neobyavlyayushchy PA, Sharypov NA. Modernization of an anode shell of a Soderberg aluminum electrolyzer. *Mekhanicheskoye oborudovaniye metallurgicheskikh zavodov*. 2018;1:34–39. (In Russ.)
13. Buzunov V, Mann V, Chichuk E, Frizorger V, Pinaev A, Nikitin E. The first results of the industrial application of the EcoSoderberg technology at the Krasnoyarsk aluminium smelter. *Light Metals*. 2013:573–576. <https://doi.org/10.1002/9781118663189.ch98>
14. Burdonov AE, Zelinskaya EV, Gavrilenko LV, Gavrilenko AA. Investigation of substantial composition of alumina-bearing material of aluminium electrolyzers for usage in primary aluminium technology. *Tsvetnye Metally*. 2018;3:32–38. (In Russ.) <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.03.05>
15. Mann V, Pingin V, Zherdev A, Bogdanov Yu, Pavlov S, Somov V. SPL Recycling and re-processing. *Light metals*. 2017:571–578. https://doi.org/10.1007/978-3-319-51541-0_71
16. Baranov AN, Timkina EV, Tyutrin AA. Research on leaching fluorine from carbon-containing materials of aluminum production. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceeding of Irkutsk State Technical University*. 2017;21(7):143–151. (In Russ.) <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-7-143-151>

17. Nemchinova NV, Yakushevich PA, Yakovleva AA, Gavrilenko LV. Experiment for use of Bratsk aluminium plant technogenic waste as a reducing agent during cast iron smelting. *Metallurgist*. 2018. Vol. 62. P. 150–155. <https://doi.org/10.1007/s11015-018-0637-7>
18. Belousova OV, Sharypov NA, Shakhrai SG, Bezrukh AI. Coal froth in an aluminium electrolyzer: the problems and proposed solutions. *Tsvetnye Metally*. 2017;8:43–49. (In Russ.)
<https://doi.org/10.17580/tsm.2017.08.06>
19. Kulikov BP, Istomin SP. Recycling of aluminum production waste. Krasnoyarsk: Klassik Centr, 2004, 480 p. (In Russ.).

20. Timkina EV, Baranov AN, Petrovskaya VN, Ershov VA. Thermodynamics of fluorine leaching from aluminum production waste. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2016;20(12):182–192. (In Russ.).
<https://doi.org/10.21285/1814-3520-2016-12-182-192>
21. Nemchinova NV, Tyutrin AA, Barauskas AE. Analysing the chemical composition of man-made materials resultant from the production of primary aluminium in order to find cost-effective recycling techniques. *Tsvetnye Metally*. 2019;12:22–29. (In Russ.)
<https://doi.org/10.17580/tsm.2019.12.03>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Бараускас Алёна Эдуардовна,
аспирант,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет, 664074, г. Иркутск,
ул. Лермонтова, 83, Россия;
e-mail: barauskas.alena@mail.ru

Немчинова Нина Владимировна,
доктор технических наук, профессор,
заведующая кафедрой металлургии цветных
металлов,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет, 664074, г. Иркутск,
ул. Лермонтова, 83, Россия;
✉ e-mail: ninavn@yandex.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alyona E. Barauskas,
Postgraduate Student,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074, Russia;
e-mail: barauskas.alena@mail.ru

Nina V. Nemchinova,
Dr. Sci. (Eng.), Professor,
Head of the Department of Non-Ferrous Metals
Metallurgy,
Irkutsk National Research Technical University, 83,
Lermontov St., Irkutsk 664074, Russia;
✉ e-mail: ninavn@yandex.ru

Заявленный вклад авторов

Бараускас А.Э. – проведение экспериментов и обработка данных. Немчинова Н.В. – научное руководство, концепция исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 12.09.20; одобрена после рецензирования 23.10.2020; принята к публикации 16.12.2020.

Contribution of the authors

Barauskas A.E. conducted experiments and performed data processing. Nemchinova N.V. was responsible for the scientific supervision and the research concept.

Conflict of interests

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

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 12.09.20; approved after reviewing 23.10.2020; accepted for publication 16.12.2020.