УДК 669.713.7

Определение оптимальных параметров выщелачивания фтора из угольной части отработанной футеровки демонтированных электролизеров производства алюминия

Н.В.НЕМЧИНОВА[✉], А.А.ТЮТРИН, В.В.СОМОВ

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

При получении алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов при отключении ванн на капитальный ремонт образуется твердый техногенный продукт – отработанная футеровка электролизеров (ОФЭ). Объем образования ОФЭ составляет 30-50 кг на 1 т алюминия. В настоящее время она в основном складывается на полигонах вблизи промышленных предприятий, нанося вред окружающей среде. Однако данное техногенное сырье содержит ценные компоненты (фтор, алюминий, натрий), которые можно извлечь для получения фтористых солей, востребованных в процессе электролитического получения алюминия. Объектами исследований явились образцы угольной части отработанной футеровки демонтированных электролизеров типа С-8БМ(Э) АО «РУСАЛ Красноярск» (г. Красноярск) компании «РУСАЛ». Согласно результатам исследований фазового состава образцов, проведенным методом рентгеноструктурного анализа (на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker»), установлено, что основными фторсодержащими соединениями в них являются криолит, хиолит, фториды натрия и кальция. Общее содержание фтора в изученных образцах составило в среднем 13,1 %. Нами проведены исследования по выщелачиванию фтора из ОФЭ раствором каустической соды (концентрация NaOH – 17,5 г/дм³). Процесс проводили в реакторе с механическим перемешиванием, осуществляемым с использованием верхнеприводной лабораторной мешалки BIOSAN MM-1000 с двулопастной насадкой. Методом математического планирования трехфакторного эксперимента было установлено взаимное влияние трех условий выщелачивания на параметр оптимизации – извлечение фтора в раствор (в процентах). Максимальный переход фтора из ОФЭ в раствор выщелачивания составил в среднем 86,4 % и был достигнут при следующих показателях: температура процесса – 95 °С, соотношение жидкой и твердой фаз – 9:1, продолжительность – 210 мин.

Ключевые слова: производство алюминия; электролизер; катодное устройство; техногенное сырье; отработанная футеровка; выщелачивание

Благодарность. Работа выполнена по НИР 11.7210.2017/8.9 в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

Как цитировать эту статью: Немчинова Н.В. Определение оптимальных параметров выщелачивания фтора из угольной части отработанной футеровки демонтированных электролизеров производства алюминия / Н.В.Немчинова, А.А.Тютрин, В.В.Сомов // Записки Горного института. 2019. Т. 239. С. 544-549. DOI 10.31897/PMI.2019.5.544

Введение. Алюминиевая промышленность, являясь неотъемлемой частью экономики России, неуклонно развивается за счет усовершенствования технологических процессов на предприятиях по производству глинозема [16, 22], первичного алюминия [9, 21] и сплавов на его основе [23], практического опыта реализации проектов по расширению сырьевой базы [5, 20] и улучшению экологических показателей производства [3, 4, 15, 18, 26].

Получение первичного алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов – единственный в настоящее время промышленный способ [13, 24] – сопровождается образованием значительных объемов отходов, нанося вред окружающей среде. К данным побочным техногенным продуктам производства первичного алюминия относятся: пыль электрофильтров, шламы газоочистки, угольная пена, анодные огарки, глиноземсодержащие сметки, материалы демонтажа отключенных на капитальный ремонт электролизеров. Самым крупнотоннажным твердым техногенным продуктом является отработанная футеровка электролизеров (ОФЭ) (угольные подовые блоки и огнеупорные материалы), относящаяся к отходам 4-го класса опасности [6]. Объем образования данного вида техногенного сырья составляет 30-50 кг/т Al [19, 29]. Как известно, электролит, используемый при получении алюминия способом Эру – Холла, состоит из криолита, глинозема и корректирующих добавок – фтористого алюминия, фторида кальция. В процессе электролиза происходит пропитка катодной футеровки компонентами электролита, катодным металлом и растворенными в электролите газами [27, 28]. Согласно ранее проведенным аналитическим исследованиям, ОФЭ содержит в среднем, % по массе: 30 – углерода, 40 – фторсолей

(в основном криолит, хиолит, фториды кальция и натрия и др.), 30 – огнеупоров (муллит, кварц, тридимит и др.) [7]. Данное техногенное сырье содержит также небольшое количество металлического алюминия, цианиды натрия и железа NaCN и $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})]$ [7, 27], нитрид алюминия AlN , карбид алюминия Al_4C_3 , алюминид железа Al_3Fe , гидроксиды и карбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов и другие компоненты.

Срок службы электролизера в России составляет 1000-1500 сут, а на современных зарубежных заводах значительно больше. Однако до настоящего времени рециклинг угольной и огнеупорной составляющих ОФЭ как в нашей стране, так и за рубежом должным образом не организован. В настоящее время незначительное количество угольной части ОФЭ производства алюминия реализуется для нужд черной металлургии [21], однако большая часть остается невостребованной. Но данное техногенное сырье необходимо перерабатывать с целью извлечения ценных компонентов (в частности, фтора) с получением фтористых солей для использования их в процессе электролиза, повышая тем самым эффективность действующего производства.

Постановка задачи. Для исследований нами были отобраны пробы ОФЭ с катодного устройства, отключенного на капитальный ремонт электролизера с анодом Содерберга типа С-8БМ(Э) АО «РУСАЛ Красноярск» (г. Красноярск) компании «РУСАЛ». Срок службы данного электролизера составил 4,4 года (рис.1).

На первоначальном этапе демонтированная ОФЭ разделялась на угольную и огнеупорную части, подовые блоки отделялись от крупнокусковых блюмсов и алюминиевого скрапа. Для удаления мелких металлических включений проводилась магнитная сепарация. Далее проба дробилась на щековой дробилке типа PE900 × 1200 со сложным качанием щеки, затем направлялась на дробилку типа СМД 108, где материал дробился до крупности 20-30 мм. Размер куска материала, поступающего в СМД-108, не должен превышать 200 мм. После дробления материал направлялся в шаровую мельницу типа МШР 1500×1600, где происходило измельчение ОФЭ при $\text{Ж:Т} = 2,5 \div 2:1$ (% по массе). Для поддержания заданного соотношения жидкой и твердой фаз в мельницу подавалась техническая вода.

Отобранная средняя проба материала направлялась на аналитические исследования. Проведенный комплексный анализ химического состава проб ОФЭ показал наличие в них следующих соединений: NaF (фторид натрия), Na_3AlF_6 (криолит), NaAlSiO_4 (нефелин), C (графит), $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (полиалюминат натрия), $\text{K}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$ (алюминат калия), CaF_2 (фторид кальция), $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (хиолит), Al , $\text{Fe}(\text{Fe}_{1.24}\text{Ti}_{0.61})\text{O}_4$ (титаномagnetит) [26]. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE (фирма «Bruker», Германия), оснащенном зеркалом Гебеля и детектором VANTEC-1 PSD. Съемка выполнена в пошаговом режиме в диапазоне углов 2θ от 5 до 70° с применением Cu-K_α -излучения (рис.2). Содержание фтора в образцах составило в среднем 13,1 %.

Основными фторсодержащими соединениями являются криолит, хиолит, фториды натрия и кальция. Согласно ранее проведенным термодинамическим расчетам и проведенным исследованиям [1, 7, 11, 14], установлено, что фтор из ОФЭ достаточно полно (не менее 80 %) извлекается при обработке материала растворами каустической щелочи.

Выщелачивание фтора из образцов ОФЭ раствором каустической соды (с концентрацией NaOH 17,5 г/дм³) проводилось в реакторе с механическим перемешиванием, осуществляемым с использованием верхнеприводной лабораторной мешалки BIOSAN MM-1000 с двулопастной насадкой.

По данным теоретических и практических исследований в области гидрометаллургических процессов известно, что перевод элементов-примесей в раствор зависит от нескольких факторов [10]: продолжительности выщелачивания, концентрации растворителя, интенсивности перемешивания суспензии, соотношения жидкой и твердой фаз, крупности частиц, температуры выщелачивания и др. Провести полный факторный эксперимент с учетом всех перечисленных факторов достаточно сложно, однако и практические эксперименты со всеми факторами – нецелесообразно трудоемкий процесс.

В связи с этим в качестве постоянных величин нами были приняты следующие параметры процесса: крупность частиц ОФЭ – 200 мкм; концентрация раствора каустической соды – 17,5 г/дм³, частота вращения мешалки – на уровне 800 мин⁻¹ (окружная скорость 0,2 м/с).

Рис.1. В цехе капитального ремонта (АО «РУСАЛ Красноярск»): а – демонтированный электролизер; б – подовый блок с блюмсом

1 – стальная стенка электролизера; 2 – кубель для сбора демонтированных материалов

Рис.2. Дифрактограмма образца угольной части ОФЭ

Цель исследований – подбор оптимальных параметров выщелачивания фтора из ОФЭ при щелочной ее обработке с максимальным извлечением фтора в раствор с использованием метода планирования трехфакторного эксперимента. За параметр оптимизации принят показатель: извлечение фтора (ϵ_F , в процентах) в раствор выщелачивания.

В качестве варьируемых параметров при выщелачивании фтора из образца ОФЭ нами были приняты: температура (t) – $75 \div 95$ °С, соотношение жидкой и твердой фаз (r) – $6,0:9,0$; продолжительность (τ) – $30 \div 210$ мин. Предварительные исследования показали нецелесообразность использования температуры процесса ниже 75 °С и продолжительности процесса менее $0,5$ ч: извлечение фтора (при постоянстве других параметров) не превышало в среднем $62,5$ %.

Результаты и обсуждение. План экспериментов и результаты извлечения фтора при щелочной переработке ОФЭ представлены в табл.1.

Таблица 1

План эксперимента и полученные значения по извлечению фтора в раствор

Номер опыта	Температура, °С	Ж:Т	Продолжительность, мин	Извлечение фтора, %
1	75	6,0	30	81,90
2			120	82,60
3			210	82,80
4		7,5	30	83,40
5			120	85,10
6			210	85,10
7		9,0	30	82,90
8			120	83,10
9			210	83,50
10	85	6,0	30	82,00
11			120	82,70
12			210	82,80
13		7,5	30	83,60
14			120	85,90
15			210	85,00
16		9,0	30	83,00
17			120	83,10
18			210	84,90
19	95	6,0	30	83,10
20			120	83,40
21			210	83,30
22		7,5	30	85,30
23			120	85,80
24			210	85,90
25		9,0	30	83,20
26			120	85,70
27			210	86,40

Таблица 2

Условия эксперимента

Фактор	Нулевой уровень	Интервал варьирования	Уровень фактора	
			Верхний (+)	Нижний (–)
t	85	10	95	75
r	7,5	1,5	9,0	6,0
τ	120	90	210	30

$$\epsilon_F = 83,38 + 0,61t + 0,61r + 0,61\tau + 0,34tr + 0,41tr\tau.$$

Проверку адекватности (пригодности) модели проводили по критерию Фишера:

$$F = S_{ад}^2 / S_{в}^2,$$

где $S_{ад}^2$ – дисперсия, характеризующая отклонение экспериментальных значений параметра оптимизации от его теоретического значения, рассчитанного с помощью исследуемой модели; $S_{в}^2$ – дисперсия воспроизводимости измерения ϵ_F .

Табличное значение критерия Фишера ($F_{табл.}$), принятое при уровне значимости $\alpha = 0,05$, числе степеней свободы для дисперсии неадекватности $f_{неад} = 1$ и числе степеней свободы для дисперсии воспроизводимости $f_y = 8$, составляет

$$F_{табл.}(\alpha; f_{неад}; f_y) = 5,3.$$

Расчетное значение критерия Фишера ($F_{расч.}$) для наших данных при $S_{ад}^2 = 0,02$ и $S_{в}^2 = 0,19$ составило 0,105. Так как $F_{расч.} < F_{табл.}$, то гипотеза об адекватности полученной модели не отвергается при 5 %-ном уровне значимости [12].

Рис.3. Извлечение фтора в раствор при параметрах выщелачивания: а – продолжительность 210 мин; б – температура 95 °С; в – Ж : Т = 9 : 1

Для визуализации результатов эксперимента полученные данные представлены в виде поверхностей отклика, выполненные с помощью компьютерной программы «Statistica 10.0» [2] (рис.3). Как видно из рисунка, наилучшие результаты по извлечению фтора из образцов ОФЭ при их щелочной переработке получены для экспериментов, в которых продолжительность процесса 210 мин, соотношение жидкой и твердых фаз – 9:1, температура – 95 °С; при данных условиях ведения процесса извлечение фтора составило в среднем 86,4 %.

Таким образом, из полученных фторсодержащих растворов можно извлечь криолит [8], отвечающий требованиям электролиза криолит-глиноземных расплавов, по традиционной технологии с использованием бикарбоната натрия и алюминатного раствора.

Заключение. Одним из основных видов техногенного сырья при производстве первичного алюминия является отработанная футеровка электролизеров, объем которой может достигать 50 кг/т Al. За время эксплуатации ванны футеровка насыщается фтористыми солями и другими компонентами, что при хранении ее на специально отведенных полигонах вызывает серьезную угрозу для окружающей среды. Одним из путей решения данной проблемы является переработка ОФЭ с переводом фторсодержащих соединений в раствор при щелочной ее переработке с возможным получением криолита, направляемого в процесс электролиза.

В результате математической обработки проведенных экспериментов по обработке ОФЭ раствором каустической соды было получено уравнение многомерного полинома модели процесса выщелачивания, показывающее взаимное влияние на извлечение фтора в раствор трех параметров, и были определены значения данных оптимальных факторов процесса: продолжительность – 210 мин, Ж:Т = 9:1, температура 95 °С; при данных условиях ведения выщелачивания извлечение фтора составило в среднем 86,4 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов А.Н. Исследования по выщелачиванию фтора из углеродсодержащих материалов производства алюминия / А.Н.Баранов, Е.В.Тимкина, А.А.Тютрин // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21. № 7. С. 143-151. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-7-143-151
2. Боровиков В.В. Популярное введение в современный анализ данных в системе STATISTICA. М.: Горячая линия-Телеком, 2013. 288 с.
3. Галевский Г.В. Экология и утилизация отходов в производстве алюминия / Г.В.Галевский, Н.М.Кулагин, М.Я.Миндис. Новосибирск: Наука, 1997. 159 с.
4. Зенкин Е.Ю. О переработке отходов производства первичного алюминия ОАО «РУСАЛ БРАТСК» / Е.Ю.Зенкин, А.А.Гавриленко, Н.В.Немчинова // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21. № 3. С. 123-132. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-3-123-132
5. Извлечение ценных компонентов из алюмосиликатных природных и техногенных материалов при получении глинозема способом спекания / И.И.Шепелев, А.Ю.Сахачев, А.М.Жижаев, Р.Я.Дашкевич, Н.В.Головных // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2018. Т. 22. № 4. С. 203-214. DOI: 10.21285/1814-3520-2018-4-202-214
6. Комплексное устойчивое управление отходами. Металлургическая промышленность / Н.В.Немчинова, Л.В.Шумилова, С.П.Салхофер, К.К.Размахнин, О.А.Чернова. М.: Изд. дом Академии естествознания, 2016. 494 с.
7. Куликов Б.П. Переработка отходов алюминиевого производства / Б.П.Куликов, С.П.Истомин. Красноярск: ООО «Классик», 2004. 478 с.
8. Патент № 2616753 РФ. Способ переработки фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия / Ю.В.Богданов, С.Ю.Павлов, В.В.Сомов, А.Г.Суус, А.А.Дамаскин, В.В.Пингин, А.С.Жердев. Опубл. 18.04.2017. Бюл. № 11.
9. Радионов Е.Ю. Влияние положения анодной рамы на магнитогидродинамические параметры электролизера С-8БМЭ / Е.Ю.Радионов, Я.А.Третьяков, Н.В.Немчинова // Технология металлов. 2018. № 4. С. 31-39.
10. Теория металлургических процессов / Г.Г.Минеев, Т.С.Минеева, И.А.Жучков, Е.В.Зелинская. Иркутск: Изд-во Иркутского государственного технического университета, 2010. 524 с.
11. Термодинамика процесса выщелачивания фтора из отходов алюминиевого производства / Е.В.Тимкина, А.Н.Баранов, В.Н.Петровская, В.А.Ершов // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2016. Т. 20. № 12. С. 190-200. DOI: 10.21285/1814-3520-2016-12-182-192.
12. Шенк Х. Теория инженерного эксперимента. М.: Мир, 1972. 381 с.
13. Grjotheim K. Aluminium Smelter Technology / K.Grjotheim, B.Welch. Dusseldorf: Aluminium Verlag, 1993. 634 p.
14. Holywell G. An Overview of Useful Methods to Treat, Recover, or Recycle Spent Potlining / G.Holywell, R.Breault // JOM. 2013. Vol. 65. N 11. P. 1441-1451. DOI: 10.1007/s11837-013-0769-y
15. Investigation of substantial composition of alumina-bearing material of aluminium electrolyzers for usage in primary aluminium technology / A.E.Burdonov, E.V.Zelinskaya, L.V.Gavrilenko, A.A.Gavrilenko // Tsvetnye Metally. 2018. Vol. 3. P. 32-38. DOI: 10.17580/tsm.2018.03.05
16. Medvedev V.V. Evolution of the Technology for the Production of Alumina from Bauxites / V.V.Medvedev, S.N.Akhmedov // Light Metals. 2014. Vol. 2014. P. 5-9. DOI: 10.1007/978-3-319-48144-9_1
17. Meirelles B. Economic and Environmental Alternative for Destination of Spent Pot Lining from Primary Aluminum Production / B.Meirelles, H.Santos // Light Metals 2014. Vol. 2014. P. 565-570. DOI: 10.1007/978-3-319-48144-9_96
18. Patrin R.K. Spent Linings from Aluminum Cells as a Raw Material for the Metallurgical, Chemical, and Construction Industries / R.K.Patrin, V.Y.Bazhin // Metallurgist. 2014. Vol. 58. Iss. 7-8. P. 625-629. DOI: 10.1007/s11015-014-9967-2
19. Pawlek R.P. Spent Potlining: an Update // Light Metals. 2012. Vol. 2012. P. 1313-1317. DOI: 10.1007/978-3-319-48179-1_227
20. Pyrometallurgical treatment of a nepheline charge using additives of natural and technogenic origin / V.Yu.Bazhin, V.N.Brichkin, V.M.Sizyakov, M.V.Cherkasova // Metallurgist. 2017. Vol. 61. Iss. 1. P. 147-154. DOI: 10.1007/s11015-017-0468-y
21. Reduction in Power Consumption at UC RUSAL's Smelters 2012-2014 / V.Mann, V.Buzunov, N.Pitertsev, V.Chesnyak, P.Polyakov // Light Metals. 2015. Vol. 2015. P. 757-762. DOI: 10.1007/978-3-319-48248-4_128
22. Sizyakov V.M. Feasibility study of the use of nepheline-limestone charges instead of bauxite / V.M.Sizyakov, V.Y.Bazhin, E.V.Sizyakova // Metallurgist. 2016. Vol. 11. N 59. P. 1135-1141. DOI 10.1007/s11015-016-0228-4
23. Smagulov D.U. Roasting effect on the electrical resistivity of the Al-0,5 % Zr alloys / D.U.Smagulov, N.A.Belov, A.M.Dostayeva // Bulletin of the university of Karaganda-Physics. 2015. Vol. 80. Iss. 4. P.19-23.
24. Solheim A. The future of the Hall-Héroult technology / A.Solheim, E.Skybakmoen // Non-Ferrous Metals and Minerals. 2018. P. 300-309.
25. Somov V.V. Analytical methods of researching the aluminium electrolysis cell fulfilled lining samples / V.V.Somov, N.V.Nemchinova, N.A.Korepina // Journal of Siberian Federal University – Engineering and technologies. 2017. Vol. 10(5), p. 607-620. DOI: 10.17516/1999-494X-2017-10-5-607-620
26. The First Results of the Industrial Application of the EcoSoderberg Technology at the Krasnoyarsk Aluminium Smelter / V.Buzunov, V.Mann, E.Chichuk, V.Frizorger, A.Pinaev, E.Nikitin // Light Metals. 2013. Vol. 2013. P. 573-576. DOI: 10.1002/9781118663189.ch98
27. Sorlie M. Cathodes in Aluminium Electrolysis / M.Sorlie, H.Oye. Dusseldorf: Aluminium – Verlag Marketing and Kommunikation GmbH, 2010. 650 p.
28. Yurkov A. Refractories for Aluminum: Electrolysis and the Cast House. Springer International Publishing, 2015. P. 286. DOI: 10.1007/978-3-319-53589-0
29. Zhao X. Hazardous waste treatment for spent pot liner / X.Zhao, L.Ma. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. January 2018. 108(4): 042023. DOI: 10.1088/1755-1315/108/4/042023

Авторы: Н.В.Немчинова, д-р техн. наук, профессор, заведующая кафедрой, ninavn@yandex.ru (Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия), А.А.Тютрин, канд. техн. наук, доцент, an.tu@inbox.ru (Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия), В.В.Сомов, аспирант, somov-boba@yandex.ru (Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия).

Статья поступила в редакцию 18.03.2019.

Статья принята к публикации 14.05.2019.