

УДК 620.22:621.763, 05.16.06

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОЙ УГЛЕГРАФИТОВОЙ ФУТЕРОВКИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ ФТОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

© **Кондратьев Виктор Викторович**¹, канд. техн. наук, e-mail: kvv@istu.edu;
Ржечицкий Эдвард Петрович¹, канд. техн. наук, e-mail: epr523@gmail.com;
Шахрай Сергей Георгиевич², канд. техн. наук, e-mail: shahrai56@mail.ru;
Карлина Антонина Игоревна¹, e-mail: karlinat@mail.ru,
Сысоев Иван Алексеевич¹, e-mail: ivansys@istu.edu

¹ Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет. Россия, г. Иркутск

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет». Россия, г. Красноярск

Статья поступила 22.12.2015 г.

Отработанная футеровка алюминиевого электролизера является одним из самых экологически опасных отходов алюминиевой промышленности из-за содержания в ней до 0,2 мас. % цианидов и до 40 мас. % фторидов. Большая часть отработанной футеровки в настоящее время накапливается вблизи алюминиевых заводов на специально оборудованных полигонах, где она может взаимодействовать с водой и воздухом с образованием токсичных соединений и щелочных растворов, способных привести к загрязнению грунтовых вод.

В то же время отработанная футеровка представляет определенную ценность из-за наличия в ней фторидов и до 30 мас. % углерода. Известные технологии переработки отработанной футеровки с получением криолита, практиковавшиеся на некоторых алюминиевых заводах, с внедрением сухой газоочистки и переводом технологии электролиза на использование кислых электролитов, потеряли свою актуальность вследствие существенного снижения потребления криолита. Поэтому в настоящее время большее внимание уделяется технологиям получения фтористого алюминия, в том числе и из отработанной футеровки.

Представлен краткий обзор известных технологий переработки отработанной футеровки алюминиевого электролизера. Предложена технология, позволяющая получить продукт (фтористый алюминий) с содержанием фтора 55–59 мас. %, и таким образом снизить на 4–6 кг/т Al потребление свежего AlF₃. Приведены результаты лабораторных испытаний.

Ключевые слова: алюминиевый электролизер; отработанная футеровка; утилизация; фтористый алюминий.

Согласно данным [1], отработанная футеровка содержит в среднем около 30 мас. % углерода, 30 мас. % огнеупоров и 40 мас. % фторсолей. Наибольшее содержание фторидов, алюминия и углерода наблюдается в подовых и боковых блоках угольной части отработанной футеровки алюминиевого электролизера, качественный состав которой приведен ниже [2], мас. %:

C 40–55; Na₃AlF₆ 15–25; NaF 10–20; Al₂O₃ 5–6; CaF₂ 1–3; Al₄C₃ 5–10; Fe₂O₃ 2–3; Al_{мет} 0,5–1,0; SiO₂ 1–2; CaO 0–1,0; AlF₃, Na₃Al₃F₁₄, NaCN, LiF, Na₂SO₄, Ca, Mg и др. 2–7.

В течение длительного времени во многих странах ведутся исследования по поиску наиболее эффективного, простого и экономичного способа обезвреживания и регенерации фтора из фто-

руглеродсодержащих отходов [3–13]. Основными из них являются:

- нейтрализация токсичных включений и дальнейшее хранение отходов в отвалах;
- производство флюсоющих добавок для сталелитейной отрасли;
- производство добавок для цементной промышленности;
- сжигание;
- щелочное или кислотное выщелачивание;
- флотация с извлечением криолита;
- пирогидролит или пиросульфолит;
- извлечение углеродной части и ее добавка в угольный катод или угольный анод;
- добавка к фтористому кальцию при производстве фтористого водорода;

– сернокислотное разложение при повышенных температурах.

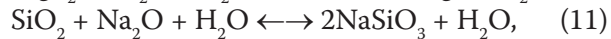
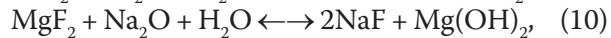
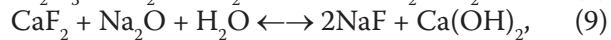
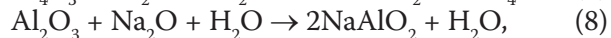
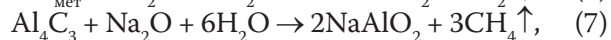
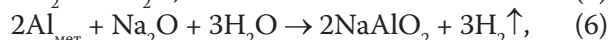
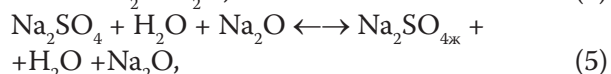
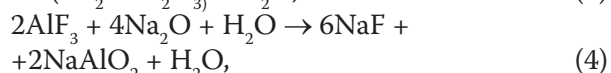
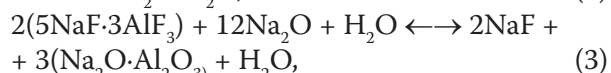
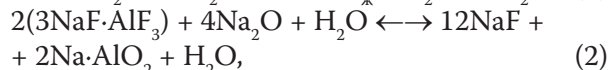
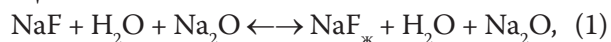
В начале 1990-х годов на Ачинском глиноземном комбинате (АГК) было освоено производство криолита из отработанной футеровки щелочным способом. Перерабатывалось около 15 тыс. т футеровки в год с получением 5000 т криолита, однако производство было закрыто в связи с неостребованностью криолита и высоким содержанием в нем калия из-за использования каустической соды производства АГК.

Основные параметры технологии переработки углеродсодержащей части отработанной футеровки щелочным способом следующие. Футеровка дробится и затем измельчается до крупности 50–200 мкм, что вызвано целесообразностью увеличения удельной поверхности и реакционной способности пере-

рабатываемого материала, с обеспечением возможности его дальнейшего отделения от жидкой фазы на промышленных вакуум-фильтрах или центрифугах. При недостаточном измельчении (крупность более 200 мкм) часть полезных компонентов из обрабатываемого материала не вскрывается, и эффективность процесса снижается. При тонком измельчении (менее 50 мкм) существенного повышения эффективности извлечения ценных компонентов не достигается, но при этом значительно возрастают энергетические затраты на помол.

С целью предотвращения пыления измельчаемого материала и преждевременного начала нижеприведенных реакций выделения водорода (6) и метана (7), а также обеспечения безопасности процесса, измельчение отработанной углеродсодержащей футеровки проводят в водной среде при температуре до 60 °С и pH 6–8. Далее пульпа обрабатывается раствором каустической соды при pH 10–12 и температуре 80–100 °С в течение 4–10 ч. При этих параметрах процесса достигается обескремнивание раствора и максимальная эффективность извлечения фтора.

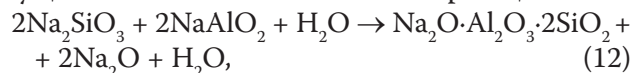
В целом взаимодействие обрабатываемого материала с раствором каустической соды происходит в соответствии со следующими основными реакциями:



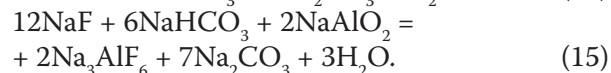
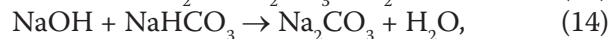
в результате которых образуется пульпа, содержащая твердую и жидкую фазы.

Твердая фаза, содержащая углерод, не растворившиеся и не прореагировавшие остатки – глинозем, часть соединений фтора, кальция, магния, кремния и соединений железа, отделяется фильтрацией или центрифугированием и в дальнейшем может быть переработана на углеродсодержащие продукты, например топливные или восстановительные брикеты.

Жидкая фаза представлена раствором фтористого натрия, алюмината натрия, сульфата натрия, соединениями кремния. После обескремнивания, осуществляемого в соответствии с реакцией



из раствора осаждают криолит бикарбонатом натрия или углекислым газом в соответствии с реакциями

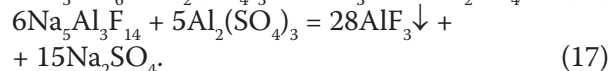
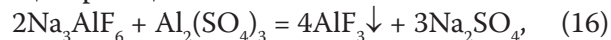


Оптимальными параметрами реакции криолитообразования являются: температура 80–90 °С; pH 9,6–10,2; дозировка алюминийсодержащего раствора – из расчета остаточного содержания фтористого натрия в маточных растворах 4–7 г/л [5, 14].

По аналогичной технологии могут перерабатываться и другие фторсодержащие отходы – хвосты флотации угольной пены, шламы газоочистки, твердые отходы со шламовых полей [3; 5].

Таким образом, при щелочной переработке фторуглеродсодержащих отходов может быть получен криолит, не имеющий достаточного спроса в промышленности.

В условиях современной алюминиевой промышленности, использующей сухую очистку газов и кислые электролиты, наиболее привлекательным представляется получение из отработанной футеровки фтористого алюминия. Работы в этом направлении были начаты в ОАО «СибВВА-МИ» (г. Иркутск) и в дальнейшем продолжены в Иркутском национальном исследовательском техническом университете. К настоящему времени технология переработки регенерационного криолита во фтористый алюминий разработана, испытана в лабораторных условиях и запатентована [9, 15, 16]. Суть технологии заключается в том, что при температуре 550–600 °С криолит взаимодействует с сульфатом алюминия по следующим реакциям:



Полученный таким образом спек выщелачивается водой. При этом сульфат натрия практически полностью переходит в раствор, а фтористый алюминий остается в осадке и после фильтрации и сушки является товарным продуктом. Экспериментальные данные испытания технологии приведены в таблице.

Результаты испытания технологии извлечения фтористого алюминия из регенерационного криолита и избыточного электролита

Температура, °С	Анализ осадка, мас. %						Фазовый состав
	F	Al	Na	SO ₄	проч.	п.п.п.	
Исходный регенерационный криолит	45,6	14,32	31,0	4,8	1,8	2,48	Na ₃ AlF ₆ , Na ₂ SO ₄
400	31,73	17,01	16,39	30,25	2,3	2,32	Na ₃ AlF ₆ , Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , Na ₂ SO ₄
500	49,3	26,67	8,4	10,2	2,9	2,53	AlF ₃ , Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , Na ₂ SO ₄ , Al ₂ O ₃
550	57,1	32,92	2,12	2,3	3,16	2,4	AlF ₃ , Al ₂ O ₃
600	57,3	32,5	2,02	2,2	3,63	2,35	AlF ₃ , Al ₂ O ₃
700	50,1	35,2	4,2	3,1	5,5	1,9	AlF ₃ , Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , Al ₂ O ₃
550	50,5	26,8	7,1	10,6	2,6	2,4	AlF ₃ , Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , Na ₂ SO ₄
550	57,0	32,6	2,2	2,3	3,7	2,2	AlF ₃ , Al ₂ O ₃
550	49,3	25,5	7,8	12,1	2,5	2,8	AlF ₃ , NaAlF ₄ , Na ₂ SO ₄ , Al ₂ O ₃
550	50,2	37,1	1,7	2,1	6,1	2,8	AlF ₃ , Al ₂ O ₃
550	47,9	22,9	11,2	13,1	2,2	2,7	AlF ₃ , NaAlF ₄ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ SO ₄
550	57,3	33,1	1,9	2,0	3,1	2,6	AlF ₃ , Al ₂ O ₃
Исходный электролит	52,63	15,5	25,7	0,08	4,89	1,2	Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , Al ₂ O ₃ , Na ₃ AlF ₆
550	55,1	32,7	2,4	2,2	5,8	1,8	AlF ₃ , Al ₂ O ₃

Примечания: 1. Время обработки – 2 ч.

2. Избыток Al₂(SO₄)₃, % к стехиометрическому содержанию – 120.

3. Условия выщелачивания: T = 80 °С; τ = 30 ч; отношение Ж:Т = 4,1.

Данные, представленные в таблице, показывают, что максимальное извлечение фтора наблюдается при обработке исходных материалов в течение 2 ч при температуре 550–600 °С. Продукт, получаемый по этой технологии, содержит, мас. %: F 55–59; Al 32–34; Na 2,0–2,5; SO₄ 2–3; потери при прокаливании 2,5–3,0 мас. %. Содержание примесей железа и кремния находятся в пределах требований нормативных документов к качеству фтористого алюминия.

Заключение. По этой технологии могут перерабатываться и другие фтор- и криолитсодержащие продукты. Осуществление данной технологии позволит снизить потребление «свежего» фтористого алюминия на 4–6 кг на тонну алюминия, сократить объем хранения фторсодержащих отходов, улучшить экологическую обстановку в районах расположения алюминиевых заводов.

Статья подготовлена с использованием результатов работ, выполненных в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

По теме: «Разработка и испытания эффективного пиролизного способа переработки отработанной футеровки алюминиевых электролизеров», Соглашение с Минобрнауки РФ о предоставлении субсидии № 14.577.21.0190. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0190.

Библиографический список:

1. Сорлье М., Ойя Х.А. Катоды алюминиевого электролизера. Красноярск : Версо, 2013. 720 с.
2. Савинова А.А. Проблема использования углеродсодержащих отходов Красноярского алюминиевого завода. Поиск новых путей // Техничко-экономический вест. Красноярского алюминиевого завода. 1994. № 8. С. 33–45.
3. Холливелл Д.К. Обзор способов использования, хранения, переработки и восстановления отработанной футеровки электролизера: Сб. докл. IX Междунар. конф. «Алюминий Сибири 2003». Красноярск, 2003. С. 4–7.
4. Клименко В.П. Разработка технологии регенерации фтористых солей из твердых отходов электролитического производства алюминия. Дис. ... канд. техн. наук. Иркутск, 1972. 135 с.
5. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. Красноярск : ООО «Классик», 2004. 478 с.
6. Кондратьев В.В. Перспективы переработки твердых фторуглеродсодержащих отходов электролиза алюминия // Вест. ИРГТУ. 2007. Вып. 1, Т. 2. С. 36–41.
7. Головных Н.В., Григорьев В.Т., Дорофеев В.В. и др. Использование твердых отходов электролиза в производстве фторида алюминия: Сб. докл. IX Междунар. конф. «Алюминий Сибири 2003», Красноярск, 2003. С. 29–32.
8. Куликов Б.П., Поляков П.В., Железняк В.Е. и др. Получение комплексной модифицирующей добавки для цементников из твердых отходов алюминиевого производства: Сб. докл. XXXI Междунар. конф. «Иксоба» и XIX Ме-

ждунар. конф. «Алюминий Сибири», Красноярск, 2013. С. 854–860.

9. **Cao Xiao-zhou, Shi Yuan-yuan, Zhao Shuang, Xue Xiang-xin.** Recovery of valuable components from spent pot-lining of aluminium electrolytic reduction cells // Dongbei daxue xuebao. Ziran kexue ban // J. Northeast. Univ. Natur. Sci. 2014. Vol. 35, No. 12. С. 1746–1751.

10. **Джонсон Т., Диган Д.** Плазменная переработка отработанной огнеупорной футеровки электролизеров // Alum. Int. Today. Вып. на рус. яз. 2012. No. 24. С. 4–8.

11. **Hamel G., Breault R., Charest G. et al.** From the “low caustic leaching and liming” process development to the jonquière spent potlining treatment pilot plant start-up, 5 years of process up-scaling, engineering and commissioning // Light Metals. 2009. P. 921–925.

12. **Meirelles B., Santos H.** Economic and environmental alternative for destination of spent pot lining from primary aluminum production // Light Metals. 2014. P. 565–570.

13. **Patrin R.K, Bazhin V.Yu.** Spent linings from aluminum cells as a raw material for the metallurgical, chemical, and construction industries // Metallurgist. 2014. Vol. 58, No. 7–8. P. 625–628.

14. **Ржецкий Э.П., Кондратьев В.В., Тенигин А.Ю.** Технологические решения по охране окружающей среды при производстве алюминия. Иркутск : изд-во ИргТУ, 2013. 160 с.

15. **Пат. 2462418 РФ, МПК C01F7/50.** Способ получения фтористого алюминия / Ржецкий Э.П., Кондратьев В.В. и др. – заявл.07.06.2011, опублик. 27.09.2012, Бюл. № 27.

16. **Кондратьев В.В., Ржецкий Э.П.** Экологическая и экономическая эффективность переработки растворов газоочистки и фторуглеродсодержащих отходов производства алюминия // Экология и промышленность России. 2011. № 8. С. 28–31.

RECYCLING OF SPENT CARBON AND GRAPHITE LINING OF ELECTROLYSIS CELLS WITH REGENERATION OF ALUMINUM FLUORIDE

© **Kondratiev V.V., Rzhechitskii E.P., Shahrai S.G., Karlina A.I., Sysoev I.A.**

The spent lining of aluminum electrolyzer is one of the most environmentally hazardous waste of the aluminum industry due to its content of up to 0.2 wt. % cyanide and up to 40 wt. % fluorides. At present most of the spent lining is accumulated near aluminum factories in specially equipped landfills, where it can interact with water and air, with formation of toxic compounds and alkaline solutions, which could lead to groundwater contamination.

At the same time, the spent lining is of some value because of the presence of fluoride and up to 30 wt. % carbon. Known technology for processing spent lining with obtaining cryolite, operated at some aluminum plants, has lost its applicability after introduction of dry gas cleaning unit and transfer of electrolysis technology on the use of acidic electrolytes. This has led to a substantial reduction of cryolite consumption. Therefore, at present more attention is paid to technologies for production of aluminium fluoride, including from the used lining.

This article presents a brief review of known technologies for processing spent lining of aluminum electrolyzer. The technology of obtaining aluminium fluoride is presented as well as the results of laboratory tests, allows obtaining product with a fluorine content from 55 to 59 wt. %, and thus to reduce the consumption of fresh AlF_3 about 4–6 kg/t Al.

Keywords: aluminum electrolytic; lining waste; recycling; aluminum fluoride.

Правила оформления статей, направляемых в журнал «Металлург»

- Статья должна содержать:
 - индекс универсальной десятичной классификации (УДК);
 - ученые степени авторов;
 - реферат и ключевые слова предоставляются на русском и английском языках.
- Статью следует представить в электронном виде в формате MS \Word (*.doc) размер шрифта – 12 кегель, через 1,5 интервала между строками, поля 1,25 см.
- При наборе текста использовать стандартные шрифты – Times New Roman и Symbol. Формульные выражения желательнее выполнять в “Редакторе формул” (Equation Editor).
- Термины и определения, а также единицы физических величин, используемые в статье, должны соответствовать действующим ГОСТам.

- Иллюстрации должны быть представлены в виде графических файлов форматов *.xls, *.tif, *.bmp, *.jpg, *.gif, *.eps с разрешением 300 dpi с учетом следующих требований:
 - буквенные и цифровые обозначения по начертанию и размеру должны соответствовать обозначениям в тексте статьи;
 - размер иллюстраций – не более 15x20 см;
 - текстовая информация выносится с иллюстраций в текст статьи или в подрисуночные подписи.
- На последней странице статьи должны быть подписи всех авторов.
- К статье необходимо приложить следующие сведения: служебные и домашние адреса с обязательным указанием почтового индекса и номеров телефонов.