

Laboratory tests of aluminium production wastewater desolation technology

Magerramov R.B.^{1,2}, Belousova N.V.¹,

Shahrai S.G.¹, Malyshkin A.V.²

¹Siberian Federal University,

Krasnoyarsk, Russia;

²JSC RUSAL Krasnoyarsk, Russia.

The paper reveals the results of laboratory tests of sodium fluoride adsorption technology from oversludge water and gas treatment facility solution of aluminium production using the alumina. This technology allows to derive the alumina saturated with fluoride salts, which can be returned to electrolytic aluminium production after drying. This reduces the consumption of fresh cryolite and aluminium fluoride.

It is established that the maximum recovery rate of sodium fluoride from solutions is 92% with the stirring time equal to 45 minutes, and from sludge water - 87% within the 1st minute of the experiment. The parallel sodium sulfate adsorption is also noted with a recovery rate of 31% for gas cleaning solutions and 13% for sludge water. In addition, it was found that the appropriate contact time with alumina when extracting sodium fluoride from sludge water and gas cleaning solutions should not exceed 3 minutes, since in this case, the recovery rate of sodium sulfate (18-19%) is minimal. The use of sludge water for the adsorption process is more promising due to the stable chemical composition and more stable recovery rate of sodium fluoride.

Besides sodium fluoride low-concentrated solutions are produced that allows them to be further processed for sodium sulfate extraction and this also reduces the environmental pressure on the ambient.

Keywords: sodium fluoride, solutions, alumina, adsorption, regeneration, soda, sodium bicarbonate, fluorinated alumina.

Лабораторные испытания технологии очистки сточных вод алюминиевого производства от солей

Магеррамов Р.Б.^{1,2}, Белоусова Н.В.¹,

Шахрай С.Г.¹, Малышкин А.В.²

¹Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия;

²АО РУСАЛ Красноярск, Россия.

В статье представлены результаты первого этапа лабораторных испытаний технологии адсорбции фторида натрия из надшламовых вод и растворов газоочистки алюминиевого производства металлургическим глиноземом песчаного типа. Технология позволяет получать глинозем, насыщенный фтористыми солями, который после сушки от избыточной влаги может быть вовлечен в электролитическое производство алюминия, снижая таким образом расход свежего криолита и фторида алюминия.

В процессе испытаний установлено, что максимальная степень извлечения фторида натрия из растворов газоочистки составляет 92% при времени перемешивания очищаемых растворов с глиноземом в течении 45 минут, из надшламовых вод 87% уже на 1-й минуте эксперимента. Также отмечена параллельная адсорбция сульфата натрия со степенью извлечения 31% для растворов газоочистки и 13% для надшламовых вод. Кроме того, установлено, что оптимальное время контакта с глиноземом при извлечении фторида натрия из надшламовых вод и растворов газоочистки не должно превышать 3 мин., т.к. в этом случае степень извлечения сульфата натрия (18-19%) минимальна. Использование надшламовой воды для ведения процесса адсорбции является более перспективным ввиду стабильного химического состава и более эффективного извлечения из нее фторида натрия.

Очищенные таким образом растворы газоочистки становятся пригодными для извлечения из них сульфата натрия, а надшламовые воды – для вовлечения в производство растворов газоочистки, что снижает потребление свежей воды для этих целей.

Ключевые слова: фторид натрия, растворы, глинозем, адсорбция, регенерация, сода, бикарбонат натрия, фторированный глинозем.

Введение

При переводе Российских алюминиевых заводов на «сухую» очистку электролизных газов от фторида водорода произошло изменение химического состава растворов газоочистки и надшламовых вод. Если ранее, при очистке газов от фторида водорода «мокрым» способом содержание фторида натрия в растворах газоочистки достигало 20 – 25 г/дм³, и они использовались для производства регенерационного криолита, то с переходом на «сухую» очистку газов содержание фторида натрия в растворах упало до 5 – 8 г/дм³, и производство криолита из таких растворов стало экономически нецелесообразно, и это при том, что в растворах газоочистки содержится значительное количество фторида натрия. По оценочным данным, на шламохранилищах одного из Российских алюминиевых заводов в надшламовых водах содержится около 4,5 тыс. т фторида натрия, который мог бы быть использован в электролизном производстве.

В настоящее время известны следующие методы очистки промышленных стоков от фторидов:

- Химические,
- Электрохимические,
- Адсорбционные/ионообменные,
- Мембранные процессы.

Химические способы заключаются в добавлении к растворам, содержащим фторид-ионы, химических соединений, которые образуют с фтором нерастворимые осадки. В качестве химических реагентов, как правило, используют хлорид кальция, оксиды магния и кальция, известковое молоко, соли алюминия. Химические способы широко используются по всему миру ввиду вследствие их относительной простоты. Недостатки способов заключаются в недостаточной степени осаждения фторида натрия, около 74-77% [1], а также потребности в химических реагентах и емкостях для их хранения и приготовления.

Мембранная технология очистки стоков является универсальной, позволяя удалять из воды в одну стадию большинство растворенных примесей и твердых частиц. Для удаления фторид-иона может быть использован обратный осмос, нанофильтрация, электродиализ. Несмотря на высокую эффективность очистки, порядка 99% [2, 3], применение мембранных методов в алюминиевой промышленности нецелесообразно, ввиду замкнутого цикла использования растворов газоочистки. Кроме этого, мембранные методы очистки не представляют коммерческого интереса ввиду высокой стоимости их реализации.

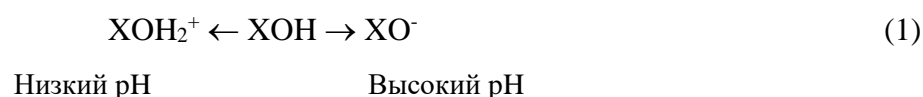
Электрохимические методы подразделяются на электрокоагуляцию и электросорбцию. Электрокоагуляция основана на электрохимическом растворении электрода с последующим

образованием нерастворимого гидроксида, на поверхности которого происходит адсорбция фторид-иона. [4] Процесс ведут с использованием растворимых и нерастворимых электродов (алюминий, железо, свинец, титан) [5]. При электросорбции удаление фтора осуществляется за счет адсорбции фторид-ионов на поверхности электрода. В качестве электрода, как правило, используется колонна, заполненная активированным глиноземом или углем [6]. Недостатки электрохимических методов связаны с серьезными энергозатратами и достаточно большой длительностью ведения процессов, что ставит под сомнение экономическую эффективность их применения на промышленных предприятиях.

Адсорбционные методы являются одними из наиболее удобных, гибких и широко применяющихся процессов очистки сточных вод вследствие широкого выбора адсорбентов, их вариативности и доступности: глина, костяной или активированный угли, активированный глинозем, ионообменные смолы. Технологически суть адсорбции заключается в химическом или физическом взаимодействии молекул растворенного в растворе вещества (адсорбата) с твердой активной поверхностью адсорбента.

Взаимодействие адсорбата с поверхностью адсорбента в процессе адсорбции в присутствии растворителя происходит на границе раздела фаз жидкое-твердое. Течение адсорбции будет определяться поверхностными функциональными группами. При контакте адсорбента с водой происходит образование гидроксил-ионов (ОН⁻) на поверхности, что связано с хемосорбцией гидролизующихся молекул воды.

Заряд поверхности сорбента в таком случае детерминируется рН водного раствора. При кислых условиях в поверхностном слое аккумулируется избыток протонов, что приводит к формированию положительно заряженной поверхности [7]:



На эффективность адсорбции влияют различные факторы: рН очищаемых растворов, концентрация адсорбента и растворенных солей, сорбционная емкость материала, температура и давление, при которых осуществляется процесс.

Применение глинистых материалов лимитируется временем контакта адсорбента с раствором. Максимальная эффективность удаления фтора в первые 2 часа контакта составит 50% и 94% после 7 дней контакта, что делает их применение в промышленных условиях экономически неоправданным [8]. Несмотря на дешевизну костяного угля и его высокую эффективность при очистке сточных вод от фтора, порядка 96%, применение данного материала в условиях алюминиевого производства ставится под сомнение, так как возникает необходимость утилизации полученного продукта [9].

К недостаткам применения активированных углей следует отнести их сильную зависимость от pH очищаемого раствора [10] и необходимость нагрева раствора для увеличения интенсивности адсорбции, что требует дополнительных энергетических затрат. Кроме того, в дальнейшем возникает необходимость переработки отработанного адсорбента, что требует дополнительных материальных затрат.

Эффективность использования глинозема, как и в случае с другими адсорбентами, зависит от pH среды [11] и сорбционной емкости материала, при этом степень очистки стоков от фтора может достигать 97% [12].

Высокая эффективность очистки, а также возможность возврата насыщенного фтористыми солями глинозема в процесс электролиза делает данный метод привлекательным для алюминиевой промышленности. По оценочным расчетам, для извлечения 4,5 тыс. т фторида натрия из надшламовых вод рассматриваемого завода потребуется 103 500 т глинозема или 5,4 % его годового потребления.

Целью данной работы является исследование процесса извлечения глиноземом фторида натрия из растворов газоочистки и надшламовых вод электролизного производства алюминия.

Методика проведения исследований

Испытания технологии извлечения фторида натрия из растворов газоочистки металлургическим глиноземом были проведены в лабораторных условиях. В коническую колбу объемом 250 мл заливались 100 мл растворы с температурой 22°C. Далее, при перемешивании на магнитной мешалке, в раствор добавляли глинозем песочного типа. По окончании процесса раствор был отфильтрован на вакуум-филт্রে.

Содержание фторида натрия, сульфата натрия, карбоната натрия и гидрокарбоната натрия определялись с использованием методов прямого и косвенного (заместительного) титрования, **характеризующихся низкой, не более 1,0 % погрешностью**. В качестве титранта для определения фторида натрия выступал раствор Трилона Б, для сульфата натрия – раствор хлорида бария (BaCl_2), для карбоната и гидрокарбоната натрия – раствор HCl (0,5 N).

Для лабораторных испытаний использовались растворы близкие по составу к растворам, используемым в технологии гальванокоагуляционной очистки от сульфата натрия [13,14].

Химический состав используемых в экспериментах растворов газоочистки и надшламовых вод представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав исследуемых растворов

Содержание, г/дм ³			
NaF	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃
Растворы газоочистки			
18,6	116,4	6,7	27,2
Надшламовые воды			
13,1	88,0	11,5	18,0

Для экспериментов использовался глинозем со средним содержанием α -Al₂O₃ – 15,36% масс. и фракционным составом -45 мкм – 28,29%, +150 мкм – 7,65% [15].

Расчет необходимого количества глинозема выполнен по формуле (1), учитывающей его адсорбционную емкость и использующей практические данные экспериментов по извлечению фторида натрия из раствора [16]:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_p) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где Q_e – адсорбционная емкость глинозема, C_o , C_p – конечная и исходная концентрации фторида натрия в растворе, V – объем раствора, m – масса адсорбента.

Вследствие разности концентраций фторида натрия в растворах газоочистки и надшламовых водах, для его извлечения в первом случае бралась навеска глинозема массой 50 г, во втором – 35 г.

Определение степени извлечения фторида натрия из растворов газоочистки осуществлялось по формуле (2) [17]:

$$E = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где E – эффективность очистки, C_o , C_e – исходная и конечная концентрации фторида натрия в растворе.

pH растворов газоочистки – 8, pH надшламовой воды - 9. Общее время контакта глинозема с очищаемыми растворами варьировалось от 1 до 45 минут. В общей сложности было выполнено три серии по шесть экспериментов в каждой.

Обсуждение результатов

Степени извлечения фторида натрия и сульфата натрия из растворов газоочистки, а также характер изменения концентрации в растворах соды и бикарбоната натрия представлены на рис. 1 и 2 а,б.

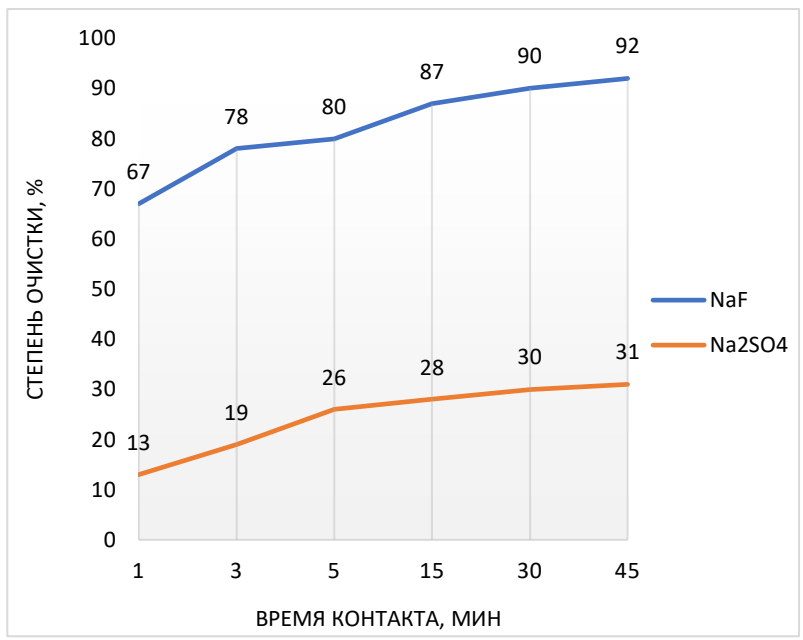


Рисунок 1. Зависимость степени очистки растворов газоочистки от фторида натрия и сульфата натрия от времени их перемешивания с глиноземом

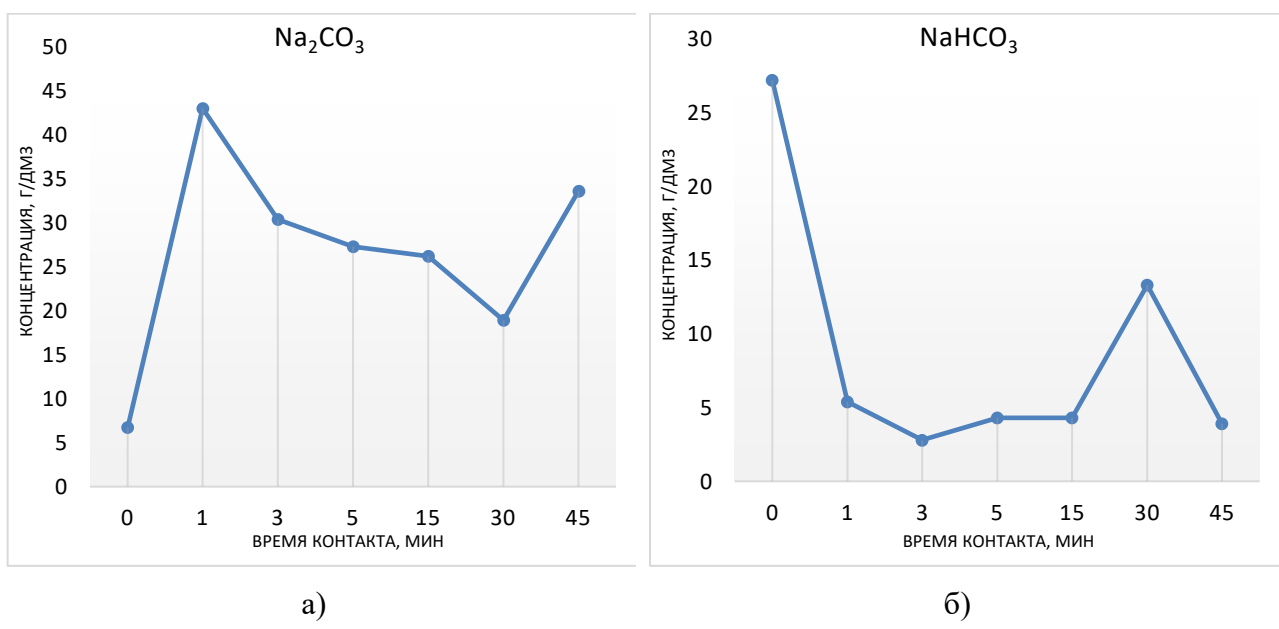


Рисунок 2. Характер изменения в течение эксперимента концентрации:
 а - Na_2CO_3 ; б - NaHCO_3

Результаты определения степени извлечения фторида натрия и сульфата натрия из надшламовых вод, а также характер изменения в них концентрации соды и бикарбоната натрия представлены на рис. 3 и 4 а,б.

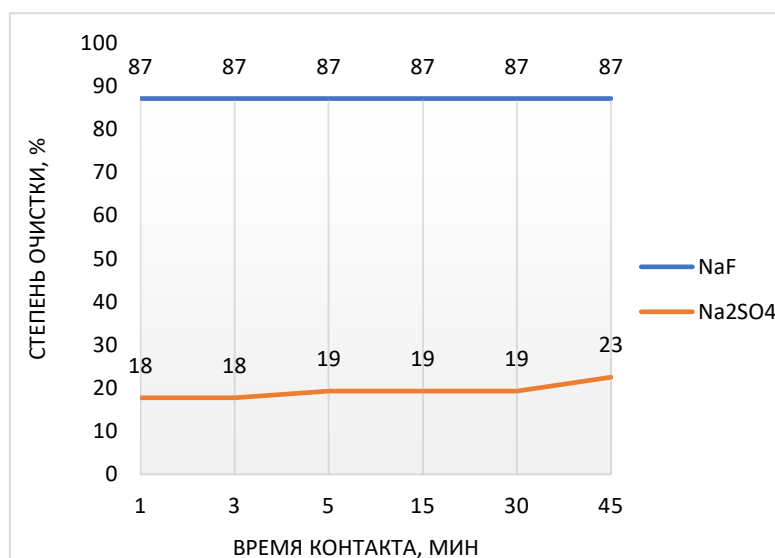


Рисунок 3. Зависимость степени очистки надшламовой воды от фторида натрия и сульфата натрия от времени ее перемешивания с глиноземом

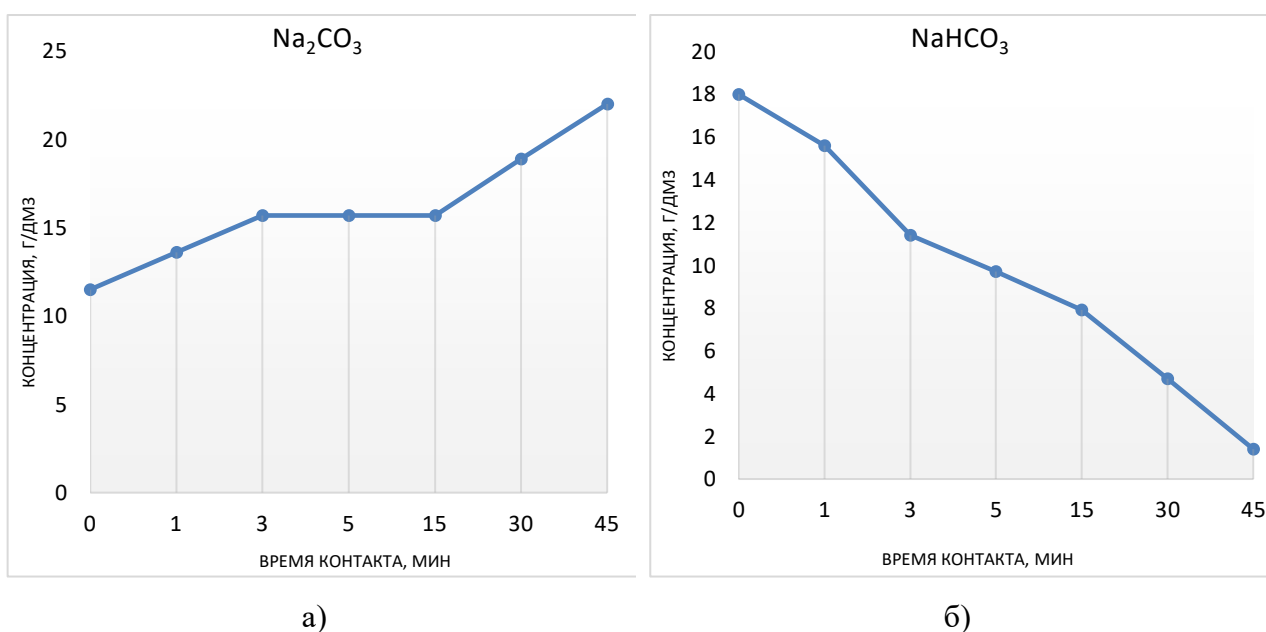


Рисунок 4. Характер изменения концентраций в надшламовой воде:

а - Na_2CO_3 ; б - NaHCO_3

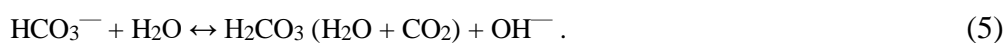
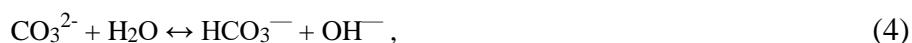
Из данных, представленных на рис. 1 виден линейный характер изменения степени извлечения фторида натрия и сульфата натрия из растворов газоочистки, которая при минимальной продолжительности эксперимента (1 мин.) составляет 67 и 13 % соответственно, при максимальном времени эксперимента (45 мин.) достигает 92 и 31 % соответственно. При этом количество адсорбированного глиноземом фторида натрия изменяется от 2,5 до 3,4 % масс., сульфата натрия от 3,0 до 7,5 % масс. Из данных, представленных рис. 3 видно, что

максимальная степень извлечения (87 %) фторида натрия из надшламовых вод достигается на первой минуте эксперимента, и с течением времени она остается на этом уровне, в то время как степень извлечения сульфата натрия возрастает с 17,7 до 22,5 %. При этом количество адсорбированного глиноземом фторида натрия составляет 2,3 % масс., сульфата натрия 3,2...4,0 % масс.

Постоянство степени извлечения фторида натрия из надшламовых вод и ее рост с течением времени при адсорбции фторида натрия из растворов газоочистки вероятно связано с разностью химического состава и большей концентрацией конкурирующих в процессе солей бикарбоната и сульфата натрия. Известно что присутствие бикарбоната натрия снижает количество адсорбированных ионов фторида натрия на поверхности глинозема, так как бикарбонат натрия начинает конкурировать с ионами фторидов [16]. Кроме того, на поверхности глинозема адсорбируется сульфат натрия, конкурируя с фторидом и бикарбонатом, что подтверждается полученными результатами.

Также в течение эксперимента наблюдается рост концентрации соды в растворах газоочистки от 6,7 г/л до 18,9...43,0 г/л (в 2,3...6,7 раз), в надшламовых водах с 11,5 г/л до 13,6...22,0 г/л (в 1,1...1,9 раз). Одновременно с этим уменьшается концентрация бикарбоната натрия в растворах газоочистки с 27,2 г/л до 2,8...13,3 г/л (в 2,1...9,6 раз), в надшламовых водах с 18,0 г/л до 1,4...15,6 г/л (в 1,1...12,9 раз).

Изменение концентраций карбоната и гидрокарбоната натрия, вероятно, связано с одновременно протекающим с адсорбцией процессом гидролиза солей с образованием свободных гидроксил-ионов, что отражается в изменении рН раствора с 9 до 11:



В данном случае глинозем может выступать катализатором для протекания гидролиза адсорбированных ионов на его поверхности, что объясняет колебание концентраций карбоната и гидрокарбоната натрия.

Выводы

Испытанная в лабораторных условиях технология позволяет за один цикл очистки извлечь из растворов газоочистки и надшламовых вод алюминиевого производства более 90 % содержащегося в них фторида натрия. Однако такая степень очистки достигается при длительном, порядка 45 мин, перемешивании очищаемых растворов с глиноземом. Поэтому наиболее привлекательным представляется время перемешивания не более 3 минут, в течение которых достигается степень извлечения фторида натрия из очищаемых растворов более 80 %. Такая продолжительность позволяет снизить насыщение адсорбента сульфатом натрия при его одновременном насыщении фторидом натрия более 2,3 % масс., сопоставимом с насыщением глинозема фтором в условиях «сухой» очистки газов, а также эффективно использовать эксплуатируемое смесительное оборудование при минимальных энергетических затратах.

Протекающий одновременно с адсорбцией гидролиз солей с образованием свободных гидроксил-ионов сопровождается регенерацией соды из бикарбоната натрия, содержащихся в очищаемых растворах. В случае промышленного внедрения испытанная технология позволит существенно, на 10...30 % снизить расход соды на очистку газов.

Достоверность полученных эффектов подтверждается использованием современных апробированных методик количественного анализа, использованием поверенного лабораторного оборудования и высокой сходимостью результатов выполненных экспериментов.

Литература

- [1] Баранов А.Н., Гавриленко Л.В., Гавриленко А.А. и др. Регенерация фтора из растворов газоочистки производства алюминия с получением фторида кальция // Вестник ИрГТУ. 2014. No1 (84). С. 75–80.
- [2] Mobeen N., Kumar Pradeep., 2017. Defluoridation techniques – a critical review. Asian J. Pharm. Clin. Res. Vol. 10, Issue 6, 64-71.
- [3] Szymczyk, A., Fievet, P., 2005. Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model. J. Membr. Sci. 252, 77–88.
- [4] Garg, K., Sharma C., 2016. Electrocoagulation: Promising Tehcnology for Removal of Fluoride from Drinking Water – A review. Biological Forum – An International Journal. 8(1), 248-254.
- [5] Vidal J., Espinoza C., Contreras N., Salzar R. (2017), Elimination of industrial textile dye by electrocoagulation using iron electrodes, Journal of chil. Chem. Soc., 62(2), pp 3519-3524

- [6] J.H. Choi, Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process, *Sep. Purif. Technol.* 70 (2010) 362–366.
- [7] Parks G.A. Surface Energy and Adsorption at Mineral/Water Interfaces – an Introduction. in. *Mineral- Water Interface Geochemistry: Reviews in Mineralogy*. Vol. 23. Washington, D.C.: Mineralogical Society of America, 1990. 133–175.
- [8] K. Bjorvatn, A. Bardsen, and R. Teklehaimanot, “Defluoridation of drinking water by use of clay/soil,” 2nd Int. Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoridation of Water, Nazareth, Ethiopia, November 19-25, 1997, The International Society for Fluoride Research, pp. 100–105.
- [9] Nahum A. Medellin-Castillo, Roberto Leyva-Ramos, Raul Ocampo-Perez, Ramon F. Garcia de la Cruz, Antonio Aragon-Piña, Jose M. Martinez-Rosales, Rosa M. Guerrero-Coronado, Laura Fuentes-Rubio. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 9205-9212.
- [10] Kumar Kiran, G.R., Kamath Shambavi, M., Mallapur, S.P., 2016. Defluoridation of Water by using low cost activated carbon prepared from lemon peels. *Journal of Basic and Applied Engineering Research*. Vol. 3, Issue 8, 658-660.
- [11] Xiaonan, D., Xingguan, M., 2016. Activated alumina ion adsorption regeneration in the experimental study of brackish water in Fuxim. 5th International Conference on Advanced Materials and Computer Science.
- [12] Rao, C. R. N., & Karthikeyan, J. (2008) Adsorption of fluoride by gamma alumina. 12th International Water Technology Conference (IWTC12), Alexandria, Egypt, pp.141-151.
- [13] Шахрай С. Г., Осипенко В.С., Коростовенко В.В., Ребрик И.И., Белянин А.В., Бадрутдинов Р.А. Результаты испытания технологии удаления солей из растворов газоочистки алюминиевых заводов методом гальванокоагуляции // Сб. докл. XXXI межд. конф. «ИКСОБА» и XIX межд. конф. «Алюминий Сибири», Красноярск. 2013. С. 849-850.
- [14] Шахрай С. Г., Осипенко В.С., Коростовенко В.В. Гальванокоагуляционная обработка растворов газоочистки алюминиевых заводов с целью удаления из них сульфата натрия // Известия Высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2013. №6. С. 57-60.
- [15] Бузунов В.Ю. Качество и структура поставок глинозема на алюминиевые заводы РУСАЛ / В.Ю. Бузунов, Т.Д. Печерская, А.С. Таянчин // Сборник докладов первого международного конгресса «Цветные металлы Сибири», 2009. С. 248-254.
- [16] Xunjun Chen. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. *Information*. 2015, 6, 14-22.
- [17] Malakootian M., Moosazadeh M., Yousefi N., Fatehizadeh A. Fluoride removal from aqueous solution by pumice: case study on Kuhbonan water. *African J. Environ. Sci. Technol.* 2011, Vol. 5(4): 299-306.

[18] Karthikeyan G, Apparao BV, Meenakshi S. Defluoridation Properties of Activated Alumina. 2nd International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoridation of Water, Nazreth, Ethiopia; 1997. p. 78-82.