

УДК 669.713.7; 669.054.83

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ОТРАБОТАННОЙ ФУТЕРОВКИ
АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЩЕЛОЧНОМУ ГИДРОХИМИЧЕСКОМУ СПОСОБУ ПРОИЗВОДСТВА**

А.А. Петровский, Э.П. Ржечицкий, В.Н. Петровская, А.А. Немаров

Рассмотрено поведение основных компонентов углеродной части ОФ при щелочном способе ее переработки, приведены результаты термодинамических расчетов реакций, протекающих при щелочном выщелачивании подовых блоков. Подтверждена возможность извлечения ценных компонентов: фтора на уровне 90–92 %, алюминия до 75 %, натрия 96,5 %. Рассмотрено поведение кремнезема при щелочном выщелачивании и показана необходимость проведения обескремнивания при длительном контакте раствора и шлама с целью получения качественных фторсолей. Обоснована необходимость проведения исследований в направлении совместной переработки углеродной и огнеупорной частей ОФ.

Ключевые слова: алюминиевый электролизер; отработанная футеровка (ОФ); подовые блоки; шлам; обескремнивание; фторсоли.

**STUDY ON THE INTERACTION OF THE COMPONENTS OF THE SPENT LINING
OF ALUMINUM ELECTROLYZERS AND TECHNOLOGY ASSESSMENT AS APPLIED
TO THE HYDROCHEMICAL ALKALI METHOD OF PRODUCTION**

A.A. Petrovsky, E.P. Rzhechitsky, V.N. Petrovskaya, A.A. Nemarov

The article deals with the behavior of the main components of the carbon part SL the of under the alkaline method of its processing, the results of thermodynamic calculations of the reactions occurring during alkaline leaching of the hearth blocks. The possibility of extracting valuable components was confirmed: fluorine at the level of 90–92 %, aluminum up to 75 %, sodium 96.5 %. The behavior of silica in the process of high-quality leaching is considered and the necessity of desilting under long-term contact of the solution and sludge is shown in order to obtain high-quality fluorosols. The necessity of carrying out researches in the direction of joint processing of carbon and refractory parts of SL is proved.

Keywords: aluminum reduction cell; spent lining (SL); hearth blocks; sludge; obescheniya; forsale.

Производство алюминия неизбежно связано с образованием отходов. При использовании современных конструкций электролизеров для получения алюминия и “сухой” адсорбционной газоочистки основным видом отходов являются материалы капитального ремонта электролизеров [1–11], так называемая отработанная футеровка [ОФ]. ОФ является экологически опасным видом отходов в связи с содержанием до 0,2 % масс. цианидов и до 40,0 % масс. фторидов [1–4]. При хранении на полигонах она может взаимодействовать с водой и воздухом с образованием токсичных соединений и щелочных фторсодержащих растворов. В то же время в связи с содержанием фторидов, соединений алюминия, натрия и углерода она может перерабатываться с полной утилизацией ценных

компонентов и надежным обезвреживанием. За рубежом ОФ частично перерабатывается, в России частично утилизируется в черной металлургии [4], но, в основном, складывается на специально оборудованных полигонах.

Изучению проблемы утилизации твердых отходов производства алюминия с извлечением полезных компонентов посвящено много работ за рубежом и в России [1–12 и др.]. Щелочной гидрохимический способ является наиболее универсальным. Он разработан и применялся в России [4]. При использовании этого способа достигается извлечение: фтора 70–90 %, алюминия 40–50 %, натрия – до 90 %. При этом углеродистая часть обесфторивается до степени, позволяющей использовать этот отход для сжигания в котельных, в качестве

минерализатора при производстве цемента, в производстве глинозема и для других целей.

В представленной статье рассматривается взаимодействие компонентов отработанной футеровки со щелочными растворами, что подтверждается приведенными термодинамическими данными. При этом особое внимание уделено поведению кремнезема.

С точки зрения регенерации фтористых солей наибольший интерес представляют подовые блоки угольного катода, содержащие наибольшее количество фтора, алюминия, натрия и наименьшее количество кремнезема. В огнеупорной части отработанной футеровки содержатся те же компоненты, поэтому мы ограничимся изучением процессов выщелачивания подовых блоков углеродной части футеровки. Основные компоненты углеродной части футеровки приведены в таблице 1.

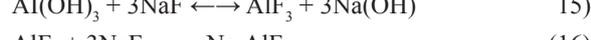
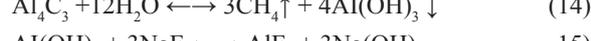
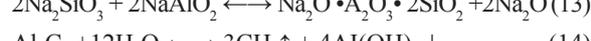
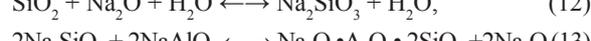
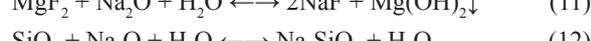
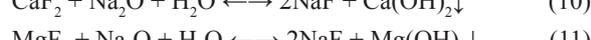
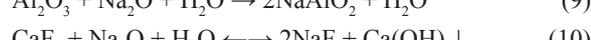
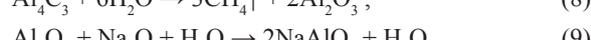
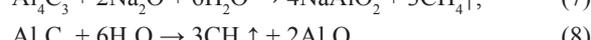
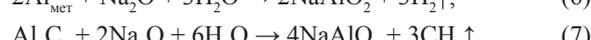
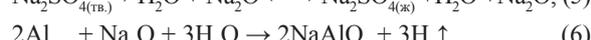
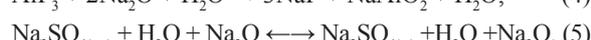
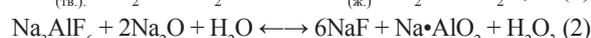
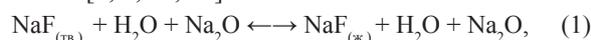
Таблица 1 – Основные компоненты углеродной части по данным [1–4, 11]

Компонент	Состав, мас. %	Компонент	Состав, мас. %
Графит, С	40–45	Фтористый кальций, CaF ₂	1–3
Криолит, Na ₃ AlF ₆	15–25	Фтористый магний, MgF ₂	0,5–1,0
Фтористый натрий, NaF	10–18	Фтористый алюминий, AlF ₃	0–1,0
Оксид алюминия, Al ₂ O ₃	5–6	Хиолит, Na ₃ Al ₃ F ₁₄	0–1,0
Алюминий металлический	0,5–1,0	Оксид кальция, CaO	0–1,0;
Оксиды железа, Fe ₂ O ₃	2–3	Карбид алюминия, Al ₄ C ₃	5–10
Оксид кремния, SiO ₂	1–2		

Основные параметры технологии переработки углеродсодержащей части отработанной футеровки щелочным способом следующие [3, 11, 15]. Футеровка дробится и затем измельчается до крупности 50–200 мкм, для увеличения удельной поверхности и реакционной способности перерабатываемого 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 не вскрывается из обрабатываемого материала и эффективность процесса снижается. При тонком измельчении (менее 50 мкм) не происходит существенного повышения эффективности извлечения

ценных компонентов, но при этом значительно возрастают энергетические затраты на помол. С целью предотвращения пыления измельчаемого материала и преждевременного начала приведенных ниже 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.

Наиболее изученными являются следующие реакции, протекающие при щелочном выщелачивании [1, 3, 11, 16]:



Для исследований была использована проба углеродной подины отработанной футеровки электролизера С8БМ Красноярского алюминиевого завода со сроком эксплуатации 68 месяцев. Исследования проводили в оптимальных условиях, изложенных выше. Для исследований использовали: рентгенофлуоресцентный и рентгеноструктурный анализ, сканирующую электронную микроскопию, частично применяли кристаллооптический анализ.

В качестве основных фаз в исходной пробе были обнаружены: углерод в форме графита, криолит Na₃AlF₆, фтористый натрий NaF, фтористый кальций CaF₂. Кроме того, визуально наблюдали блески алюминия, что подтверждается кристаллооптическим анализом.

Таблица 2 – Состав растворов после выщелачивания и извлечение в раствор

Пробы	Т, мин	Выход шлама, %	Содержание в растворе, г/л				Извлечение в раствор, %			Переход SiO ₂ в шлам
			Na	Al	F	SiO ₂	Na	Al	F	
Блок 1	60	72,3	31,7	3,9	14,96	0,43	96,5	75	92,4	79,8
Блок 2	300	75,6	30,9	3,27	14,5	0,13	96,3	63	89,7	93,4

Примечание. Содержание в растворе натрия приведено с учетом каустика на выщелачивание, извлечение в раствор за его вычетом.

Исходная проба, в целом близка к ранее изученным [1–13]. По основным компонентам – фтору, натрию и алюминию – различия находятся в пределах ранее установленных интервалов. Многие исследователи отмечают, что ОФ каждого электролизера имеет индивидуальный состав, что особенно отражается на содержании алюминия, кремния, кальция, магния и железа.

Было выполнено два блока исследований. Блок 1 выполнен с целью подтверждения показателей выщелачивания при температуре 90 °С и продолжительности выщелачивания 60 минут. Блок 2 – с целью определения продолжительности выщелачивания и контакта раствора со шламом на технологические показатели и обескремнивание растворов выщелачивания при температуре 90 °С и продолжительности 5 часов. Каждый блок состоял из 3–4 опытов, средние показатели химического состава шлама после выщелачивания приведены в таблице 3. Во всех пробах после выщелачивания определены следующие фазы: углерод в форме графита, фтористый кальций и алюмосиликаты сложного состава.

Состав растворов после выщелачивания и показатели извлечения ценных компонентов в раствор, а также осаждение кремнезема в шлам приведены в таблице 2.

Как следует из приведенных данных, извлечение фтора в раствор составило 90–92 мас.%, натрия 96,5 мас.%, что достаточно близко к ранее полученным показателям [3, 11]. Извлечение алюминия составило 63–75 мас.%, что значительно выше известных литературных данных. Это обстоятельство будет рассмотрено при анализе реакций (7–9).

Наиболее важным с технологической точки зрения являются показатели извлечения фтора в раствор и качество продукта, получаемого из раствора, которое определяется содержанием кремнезема. В связи с этим, рассмотрим поведение основных компонентов ОФ при прохождении реакций (1–16)

Протекание реакций (1–6) возможно до конца. Это подтверждается данными ранее выполненных исследований [3, 11 и др.], термодинамическими

расчетами и результатами наших опытов. Действительно, в пробах после выщелачивания не обнаружены исходные вещества, зато присутствует значительное количество фтористого кальция, что свидетельствует о смещении реакции (10) влево. Содержание кальция в исходной пробе в значительной степени определяет потери фтора со шламом в форме фтористого кальция.

Фтор из фтористого магния (реакция 11) по данным [3] может частично переходить в раствор, но в основном, переходит в шлам, то есть теряется. В исследуемой пробе содержание магния ничтожно, что не позволяет делать выводы. Таким образом, потери фтора в шлам связаны с содержанием кальция и магния в исходной пробе.

Наибольший практический интерес представляет поведение кремнезема при щелочном выщелачивании с последующим обескремниванием (реакции 12, 13).

Кремнезем очень быстро растворяется в щелочных растворах. По данным наших исследований уже при водном выщелачивании за 30 мин в раствор переходит 90 мас.% кремнезема, что связано с повышением pH до 10,0 при осуществлении водной вытяжки. При повышении щелочности процесс идет еще быстрее.

Раствор после выщелачивания подовых блоков ОФ используется для получения фтористых солей, поэтому содержание примесей в этом растворе нормируется. По исследованиям [3] содержание SiO₂ в растворе для получения фтористых солей не должно превышать 0,18 г/л. При осуществлении процесса выщелачивания в первый час в оптимальных условиях концентрация кремнезема может возрасти до 0,5 г/л и более в зависимости от исходного состава ОФ и примеси кремнийсодержащих отходов огнеупорной части футеровки. Поэтому после выщелачивания осуществляется контакт раствора и шлама в течение 4–10 ч для прохождения реакции обескремнивания (13). Обескремнивание происходит по схеме взаимодействия кремнезема с алюминатным раствором [17], с образованием натриевого гидроалюмосиликата Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂.

По данным наших исследований (см. таблицу 2) содержание кремнезема в растворе через час составило 0,43 г/л, что превышает приведенный выше норматив. После пятичасового контакта раствора со шламом в соответствии с реакцией (13) в результате обескремнивания содержание кремнезема снижается до 0,13 г/л, что обеспечивает получение качественных фторсолей.

Процесс обескремнивания ведет к потере в шламе соединений алюминия, натрия, а возможно и фтора. Большинство исследователей указывают на необходимость разделения углеродной и кремнеземосодержащей частей ОФ. Тем не менее, при капитальном ремонте и демонтаже ОФ может происходить смешивание этих материалов. Поскольку пока еще не установлено допустимых пределов попадания кремнеземистой части в углеродную, это должно стать предметом дальнейших исследований.

Соединения железа полностью переходят в шлам, что способствует получению более чистых растворов и соответственно фторсолей. Это обстоятельство выгодно отличает щелочной способ от термического и флотационного, которые проблематичны по качеству получаемых фтористых солей.

Таким образом, при рассмотрении поведения основных компонентов углеродной части ОФ при щелочном способе переработки с учетом термодинамических расчетов подтверждена возможность извлечения ценных компонентов: фтора на уровне 90–92 %, алюминия до 75 %, натрия – 96,5 %.

Показана необходимость проведения обескремнивания при длительном контакте раствора и шлама с целью получения качественных фторсолей. Определена необходимость проведения исследований в направлении совместной переработки углеродной и огнеупорной частей ОФ.

Литература

1. Сорлье М. Катоды алюминиевого электролизера / М. Сорлье, Х.А. Ойя. Красноярск: Версо, 2013. 720 с.
2. Холливелл Д.К. Обзор способов использования, хранения, переработки и восстановления отработанной футеровки электролизера / Д.К. Холливелл // Сб. докл. IX межд. конф. "Алюминий Сибири, 2003". Красноярск, 2003. С. 4–7.
3. Клименко В.П. Разработка технологии регенерации фтористых солей из твердых отходов электролитического производства алюминия: дис... канд. техн. наук / В.П. Клименко. Иркутск, 1972. 135 с.
4. Куликов Б.П. Переработка отходов алюминиевого производства / Б.П. Куликов, С.П. Истомин. Красноярск: ООО "Классик", 2004. 478 с.
5. Савинова А.А. Проблема использования углеродосодержащих отходов Красноярского алюминиевого завода. Поиск новых путей / А.А. Савинова // Технично-экономический вестник Красноярского алюминиевого завода. 1994. № 8. С. 33–45.
6. Etzel K., Brandmaier F., Aeschbach P. and Friedli H. // Light Metals. 1983. P. 885.
7. Ржечицкий Э.П. Технологические решения по охране окружающей среды при производстве алюминия / Э.П. Ржечицкий, В.В. Кондратьев, А.Ю. Тенигин. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2013. 160 с.
8. Утков В.А. Вариант централизованной переработки угольных отходов капитального ремонта алюминиевых электролизеров / В.А. Утков, В.М. Сизяков, Н.М. Теляков, В.А. Крюковский, И.И. Ребрик, В.И. Смола // Металлург. 2008. № 11. С. 58–59.
9. Kondratev V.V. Recycling of spent pot lining of electrolysis cells with regeneration of aluminum fluoride / V.V. Kondratev, E.P. Rzhchitsky, Yu.V. Bogdanov, S.V. Zakharov, A.I. Karlina // Intern. J. of Applied Engin. Research. 2016. T. 11. № 23. P. 11369–11373.
10. Ржечицкий Э.П. Получение фтористого алюминия из отходов алюминиевого производства / Э.П. Ржечицкий, В.В. Кондратьев, А.И. Карлина, С.Г. Шахрай // Цветные металлы. 2016. № 4. С. 23–26.
11. Kondrat'ev V.V. Recycling of electrolyzer spent carbon-graphite lining with aluminum fluoride regeneration / V.V. Kondrat'ev, E.P. Rzhchitskii, A.I. Karlina, I.A. Sysoev, S.G. Shakhrai // Metallurgist. 2016. T. 60. № 5–6. P. 571–575.
12. Kondratev V.V. Review of methods of waste lining processing from aluminum electrolyzers / V.V. Kondratev, E.P. Rzhchitsky, V.O. Gorovoi, S.G. Shakhrai, A.I. Karlina // Intern. J. of Applied Engin. Research. 2016. T. 11. № 23. P. 11374–11381.
13. Kondrat'ev V.V. Formation and utilization of nanostructures based on carbon during primary aluminum production / V.V. Kondrat'ev, V.A. Ershov, S.G. Shakhrai, N.A. Ivanov, A.I. Karlina // Metallurgist. 2016. T. 60. № 7–8. P. 877–882.
14. Утков В.А. Способ обезвреживания отработанной цианосодержащей угольной футеровки алюминиевых электролизеров / В.А. Утков, А.А. Битнер, Петров С.Н. и др.: Пат. РФ № 2157418. Опубл. 10.10.2000.
15. Жуховицкий А.А. Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. М.: Металлургия, 1976. 545 с.
16. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
17. Лайнер А.И. Производство глинозема / А.И. Лайнер. М.: Металлургиздат, 1961. 620 с.