

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Иркутский национальный исследовательский технический университет»**

*На правах рукописи*



**Козенко Алёна Эдуардовна**

**ПЕРЕРАБОТКА ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО  
ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ АЛЮМИНИЕВОГО  
ПРОИЗВОДСТВА  
С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ КРИОЛИТА**

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

**Н.В. Немчинова**

Иркутск – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. О СПОСОБАХ РЕЦИКЛИНГА ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ-СЫРЦА	11
1.1 Современное состояние производства первичного алюминия	11
1.2 Характеристика техногенных материалов	16
1.2.1 Мелкодисперсное техногенное сырье	16
1.2.2 Характеристика отработанной футеровки электролитических ванн	19
1.3 Существующие способы утилизации фторсодержащих техногенных материалов алюминиевого производства	22
1.4 Выводы к главе 1	33
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ	36
2.1 Пробоотбор и пробоподготовка	39
2.2 Изучение характеристик объектов исследований	40
2.2.1 Определение гранулометрического, элементного и фазового состава проб лежалого шлама	40
2.2.2 Изучение характеристик образцов отработанной футеровки	48
2.3 Выбор реагента для перевода фтора в раствор при гидрометаллургической переработке фторсодержащих материалов	53
2.4 Выводы к главе 2	56
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРИОЛИТА ИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ИРКУТСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА	58
3.1 Термодинамика реакций щелочного выщелачивания фтора из техногенного сырья алюминиевого производства	58
3.2 Применение ультразвука для интенсификации технологических процессов	60
3.3 Разработка методики переработки угольной части отработанной	63

футеровки электролизеров с использованием ультразвука	
3.3.1 Характеристика и описание лабораторной установки для ультразвукового выщелачивания фтора	63
3.3.2 Определение оптимальных параметров выщелачивания фтора из ОФЭ	66
3.3.2.1 Математическое планирование эксперимента с применением программы «PlanExp B-D13»	66
3.3.2.2 Составление матрицы планирования трехфакторного эксперимента и проверка адекватности математической модели	72
3.3.2.3 Анализ полученных экспериментальных данных	76
3.4 Экспериментальные исследования по выщелачиванию фтора из лежалого шлама алюминиевого производства	79
3.4.1 Предварительные лабораторные опыты по гидromеталлургической переработке пробы лежалого шлама	79
3.4.2 Математическая (термодинамическая) модель процесса выщелачивания фтора из лежалого шлама	83
3.4.2.1 Формирование с помощью программного комплекса «Селектор» математической модели	83
3.4.2.2 Результаты физико-химического моделирования и их анализ	87
3.4.3 Щелочно-ультразвуковое выщелачивание фтора из лежалого шлама	90
3.4.3.1 Определение оптимальных параметров выщелачивания фтора методом планирования трехфакторного эксперимента	94
3.4.3.2 Анализ полученных экспериментальных данных	98
3.5 Эксперименты по получению криолита из растворов выщелачивания	102
3.6 Выводы к главе 3	105
<b>ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ КРИОЛИТА</b>	<b>108</b>

4.1	Производство вторичного криолита на Иркутском алюминиевом заводе	108
4.1.1	Производство флотационного криолита	109
4.1.2	Производство регенерационного криолита	111
4.1.3	Производство смешанного вторичного криолита	113
4.2	Вовлечение лежалого шлама в производство флотационного криолита	115
4.3	Рекомендуемая схема получения вторичного криолита при щелочно-ультразвуковой переработке фторсодержащих отходов	115
4.4	Расчет ожидаемой эколого-экономической эффективности предлагаемых технологических решений	122
4.5	Выводы к главе 4	126
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	127
	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	131
	Приложение А Способы переработки отработанной футеровки алюминиевых электролизеров	150
	Приложение Б Программа для ЭВМ «Расчет материального баланса процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов в электролизерах с самообжигающимися анодами»	153
	Приложение В Программа для ЭВМ «Расчет материального баланса фтора при производстве вторичного криолита»	163
	Приложение Г Результаты определения концентрации фторид-иона в растворе выщелачивания фтора	166
	Приложение Д Результаты определения концентрации фторид-иона в растворе ультразвукового выщелачивания фтора из ОФЭ	169
	Приложение Е Результаты определения концентрации фторид-иона в растворе выщелачивания фтора из лежалого шлама	170
	Приложение Ж Патент на изобретение	171
	Приложение И Результаты определения концентрации фторид-иона в растворе ультразвукового выщелачивания фтора из лежалого шлама	172
	Приложение К Акт филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов	173
	Приложение Л Акт внедрения в учебный процесс	174

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Производство алюминия в России является передовой отраслью промышленности; единственная и крупнейшая компания «РУСАЛ» входит в число мировых лидеров по объемам получения первичного алюминия и изделий из него [1].

Как известно, получение алюминия заключается в электролизе криолит-глиноземного расплава [2], осуществляемом в электролитических ячейках (электролизерах), отличающихся видом углеродного анода: с обожженными анодами (ОА) или самообжигающимся (СА, анодом Содерберга). В результате осуществления технологического процесса неизбежно происходит образование твердых отходов – отработанной футеровки электролизеров (ОФЭ), а также мелкодисперсного фторсодержащего техногенного сырья, формируемого при получении алюминия в электролизерах с анодом Содерберга. К таким мелкофракционным отходам относятся неорганическая пыль от электрофильтров, хвосты флотации угольной пены, снимаемой с поверхности электролитных ванн, шлам, образующегося при использовании «мокрой» системы очистки газов. Предлагаемые на сегодняшний день методы по их рециклингу и утилизации не внедрены в производство в крупных масштабах [3–5], поэтому данные виды техногенного сырья вынужденно складывается на специальных полигонах и в шламонакопителях для хранения вблизи предприятий по производству алюминия. Образующиеся пыль электрофильтров и шлам газоочистки относятся к 3-му классу опасности, хвосты флотации угольной пены и ОФЭ – к 4-му.

Современные способы переработки данных видов фторсодержащего сырья направлены на извлечение из них ценных элементов с последующим получением химических соединений ( $\text{CaF}_2$  [6],  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  [7]), востребованных в процессе электролиза, или на использование отходов в других отраслях: стройиндустрии [8], черной металлургии (в качестве возможного восстановителя [9] или флюса [10]).

Соотношение компонентов (пыли электрофильтров, шлама газоочистки, хвостов флотации угольной пены) в лежалом шламе, складываемом на шламовых полях, зависит от технологии ведения электролиза и оборудования, используемого в отделении по переработке отходов и газоочистных установок цехов электролиза.

Компания «РУСАЛ» активно переводит свои алюминиевые заводы на использование для очистки отходящих газов высокоэффективной «сухой» системы, основанной на способности глинозема адсорбировать фторсодержащие соединения. Однако при этом возможно возникновение дефицита вторичного криолита, получаемого в настоящее время при переработке отходящих газов по классической содобикарбонатной схеме при проведении электролиза на ваннах с СА.

На сегодняшний день отсутствуют технологии, внедренные в производство, по комплексной переработке фторсодержащих техногенных материалов, способствующие максимальному извлечению ценных элементов (в частности, фтора). За хранение техногенного сырья промышленные предприятия каждый год обязаны платить за размещение отходов.

В связи с этим разработана технология утилизации данных техногенных материалов с целью максимального извлечения фтора и получением химических соединений (например, криолита), которые возможно повторно использовать при получении первичного алюминия, является актуальной.

Актуальность работы подтверждается ее соответствием приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ и соответствуют Стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года (распоряжение Правительства РФ от 22.12.2018 № 2914-р) в части создания новых технологий переработки техногенного сырья металлургических производств.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90212.

### **Цель работы**

Разработка технологии щелочной переработки фторсодержащего техногенного сырья алюминиевого производства (угольной отработанной футеровки и лежалого шлама) при воздействии ультразвуковых колебаний с переводом фтора в раствор и получением криолита, востребованного в электролизном производстве.

### **Методы исследования**

Объектами исследований явились образцы лежалого шлама и отработанной футеровки с корпусов электролиза филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов.

При выполнении исследований были использованы современные методы ис-

следований: приближенно-количественный рентгенофлуоресцентный (РФА), химический, рентгенофазовый (рентгеноструктурный), рентгеноспектральный (РС), титриметрический, а также сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Растворы выщелачивания анализировались с помощью методики измерений массовой концентрации фторид-ионов с применением системы капиллярного электрофореза «Капель».

В ходе проведения исследований применялось математическое моделирование с использованием программного комплекса (ПК) «Селектор», основанного на изучении физико-химических закономерностей процесса выщелачивания фтора; выявление оптимальных параметров выщелачивания фтора из образцов ОФЭ проводилось с применением компьютерной программы «PlanExp B-D13», разработанной в среде программирования Microsoft Visual Basic 6.0, а также методом математического планирования трехфакторного эксперимента. Оценка термодинамической вероятности реакций взаимодействия компонентов фторсодержащих компонентов техногенного сырья с щелочным реагентом проводилась с помощью компьютерной программы «HSC Chemistry 6.0». Математическая обработка данных лабораторных исследований осуществлялась с помощью пакетов прикладных программ Microsoft Excel. Для графической интерпретации результатов экспериментов использовалась программа «Statistica Ultimate 13.3 RU».

Исследования проводились в научно-исследовательской лаборатории «Физико-химические исследования металлургических процессов» кафедры металлургии цветных металлов ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (ИРНИТУ).

**Достоверность и обоснованность полученных результатов** обеспечивается необходимым объемом теоретических и экспериментальных исследований. Степень достоверности результатов исследования обусловлена их соответствием известным тенденциям развития алюминиевой отрасли, ранее полученным результатам и разработкам, а также доказываемая с позиции теории металлургических процессов и практики аналогичных процессов, применением высокотехнологических аналитических методов исследований и сертифицированного оборудования лабораторий ИРНИТУ.

### **Научная новизна**

На основе термодинамического анализа физико-химических взаимодействий компонентов лежалого шлама с раствором едкого натра установлена закономерность влияния температуры процесса на извлечение фтора в раствор при заданном исходном химическом составе твердой фазы.

Определено влияние параметров (температура, отношение твердого к жидкому в пульпе, продолжительность выщелачивания) щелочной переработки техногенного сырья (при воздействии ультразвуковых колебаний частотой  $22 \pm 1,65$  кГц) на максимальную степень перехода фтора в раствор и разработаны математические модели процесса выщелачивания.

Установлена возможность образования криолита из растворов (с концентрацией фторид-ионов не ниже  $18,0$  г/дм<sup>3</sup>) щелочной переработки техногенного сырья алюминиевого производства.

### **Практическая значимость**

Предложен способ переработки лежалого шлама алюминиевого производства раствором каустической соды (с концентрацией  $2,0$ – $2,4$  % NaOH) при одновременном воздействии ультразвуковых колебаний, позволяющий извлекать фтор в раствор для последующей кристаллизации криолита, востребованного в процессе электролиза (патент РФ на изобретение № 2791681).

Установлены оптимальные параметры извлечения фтора из проб лежалого шлама в раствор выщелачивания: температура процесса –  $90$  °С, соотношение жидкой и твердой фаз в пульпе –  $9:1$ , продолжительность –  $90$  мин; максимальная степень извлечения фтора составила  $86,1$  % масс.

Определены оптимальные параметры извлечения фтора из ОФЭ в раствор выщелачивания при воздействии ультразвука: концентрация NaOH –  $2$  %, Ж:Т =  $6:1$ , продолжительность –  $90$  мин.

Получен вторичный криолит из растворов щелочной переработки техногенного сырья (с содержанием фторид-иона в растворе в среднем  $18,0$  г/дм<sup>3</sup>), отвечающий требованиям электролитического получения алюминия (ГОСТ 10561-80).

Рекомендована принципиальная технологическая схема совместной переработки фторсодержащих техногенных материалов алюминиевого производства



(угольной ОФЭ и лежалого шлама) по предложенному методу применительно к Иркутскому алюминиевому заводу.

Ожидаемое снижение ежегодной платы за размещение отходов 3 (пыль электрофильтров и шлам газоочистки) и 4 (хвосты флотации угольной пены и отработанная футеровка электролизеров) классов опасности составило 1335,5 тыс. руб. Ожидаемое снижение себестоимости продукции за счет снижения платы за хранение отходов и затрат на приобретение свежего криолита составит на годовой выпуск алюминия-сырца ~ 3300 тыс. руб.

Полученные в ходе выполнения диссертационного исследования теоретические и практические результаты, разработанные компьютерные программы для ЭВМ имеет научно-практический интерес для производителей первичного алюминия (имеется акт филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов) и используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Металлургия» (акт внедрения в Иркутском национальном исследовательском техническом университете).

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Физико-химические закономерности процесса выщелачивания фтора из образцов лежалого шлама, основанные на результатах моделирования процесса с помощью программного комплекса «Селектор».

2. Математические модели процесса выщелачивания фтора из техногенного сырья алюминиевого производства при его щелочно-ультразвуковой обработке и выявленные оптимальные параметры: концентрация NaOH – 2 %, Ж:Т = 6:1, продолжительность – 90 мин (для ОФЭ), температура процесса – 90 °С, Ж:Т = 9:1, продолжительность – 90 мин (для лежалого шлама).

3. Рекомендуемая технологическая схема переработки фторсодержащего техногенного сырья (на примере Иркутского алюминиевого завода).

**Личный вклад автора** заключается в формулировке цели и задач диссертации; в подготовке проб лежалого шлама и ОФЭ для аналитических исследований; организации и проведении экспериментальных исследований; проведении моделирования, математической обработки экспериментальных данных; разработке компьютерных программ; обработке и обобщении полученных результатов, а также в

их апробации на конференциях различного уровня; подготовке материалов к публикации; разработке технологической схемы щелочно-ультразвуковой переработки техногенного сырья; формулировке выводов и рекомендаций для дальнейшего направления развития исследований.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на XX Междунар. научно-практ. конференции «Металлургия: технологии, инновации, качество» «Металлургия-2017» (г. Новокузнецк, 15–16 ноября 2017 г.), Междунар. научной конференции, посвященной 80-летию С.С. Набойченко «Современные технологии производства цветных металлов» (г. Екатеринбург, 24–25 марта 2022 г.), Всероссийских научно-практ. конференциях с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» (г. Иркутск, 26–27 апр. 2018 г., 20–21 апр. 2022 г.).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 15 печатных трудов, в том числе 3 статьи в журналах из Перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ, 1 статья в издании, входящем в международную реферативную базу данных Scopus; имеются 1 патент РФ на изобретение (№ 2791681 от 13.03.2023), 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ (№ 2020660658, № 2021665540), а также публикации в сборниках научных трудов и материалах международных и Всероссийской научно-практических конференций.

**Структура и объем работы.** Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 154 наименований. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, включая 37 таблиц и 48 рисунков; имеется 10 приложений.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность научному руководителю, д.т.н., профессору, заведующей кафедрой металлургии цветных металлов Немчиновой Нине Владимировне, к.т.н., доценту кафедры Тютрину Андрею Александровичу и всему профессорско-преподавательскому составу кафедры металлургии цветных металлов за помощь, оказанную автору при выполнении диссертационной работы.

# ГЛАВА 1. О СПОСОБАХ РЕЦИКЛИНГА ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ-СЫРЦА

## 1.1 Современное состояние производства первичного алюминия

Металлургическая отрасль является ведущей отраслью промышленности [1, 11].

Производство алюминия электролитическим способом в мире по объемам производства превосходит другие цветные металлы. Этот объем составляет ~ 50 млн т в год, и из них на Российскую Федерацию приходится 8 % (~ 4 млн т). В нашей стране единственным производителем первичного алюминия, изделий из него, глинозема, фтористых солей, кремния является одна из крупнейших в мире компаний – объединенная компания «РУСАЛ». Алюминиевая отрасль России идет по пути совершенствования электролитического процесса [12–15], снижения энергозатрат на получение алюминия [16, 17], поиска и вовлечения в производства  $Al_2O_3$  альтернативных источников сырья [18–20], модернизации конструкций электролизных ванн [21], а также решения экологических проблем путем переработки образующихся техногенных отходов [4, 8, 22–25].

Производство алюминия в мире неуклонно растет. Так, в 2020 г. производство алюминия увеличилось на 3,9 % по сравнению с 2019 г. В 2021 г. продажи алюминия российской компании «РУСАЛ» увеличились на 18,8 % по сравнению с 2020 г. и составили 865 тыс. т. В целом, поставки на рынок России и СНГ составили рекордные 1,2 млн т (на 19,6 % больше по сравнению с 2020 г.) [26]. Увеличение потребления Al вызван быстрым экономическим развитием Китая: доля его в общем объеме потребления в мире крылатого металла составляет > 50 % [27].

В 2022 г. объем произведенного в мире алюминия-сырца составило 68,417 млн т (сообщает пресс-служба International Aluminium Institute, <https://www.met-alinfo.ru/ru/news/144649>).

Россия входит в лидеры производителей алюминия в мире (на первом месте располагается Китай), рисунок 1.1.

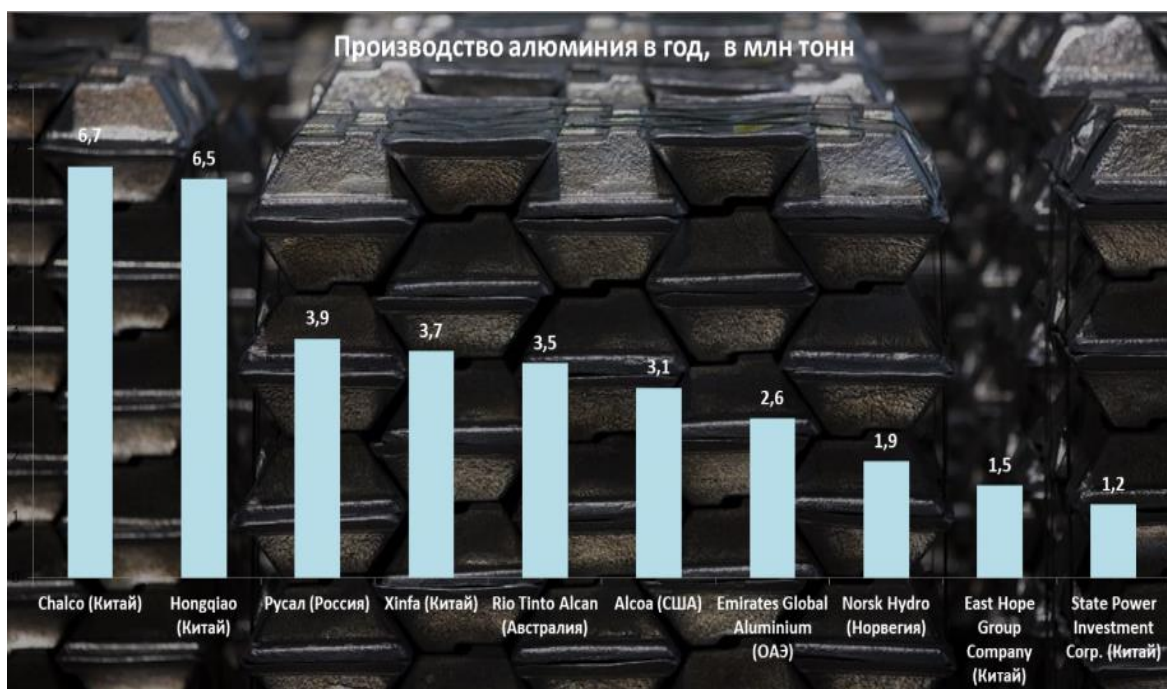


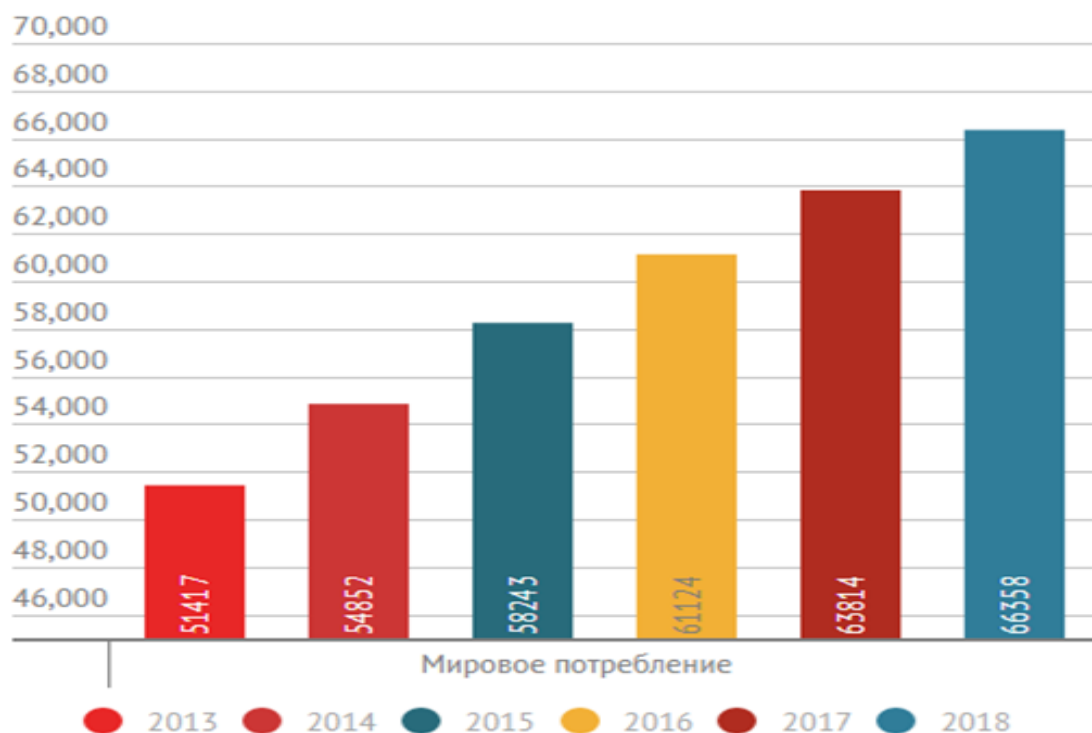
Рисунок 1.1 – Мировой рейтинг крупнейших производителей алюминия (2022 г.)

Россия является вторым в мире производителем Al, к наиболее крупным производителям относятся Норвегия, Бразилия, Австралия, Канада. На рынке алюминиевых производителей появляются новые «игроки» – это Индия, ЮАР, страны Персидского залива (рисунок 1.2).

В Сибири находятся основные предприятия по производству первичного алюминия: ПАО «РУСАЛ Братск» (Братский алюминиевый завод (БрАЗ)), филиал ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов (Иркутский алюминиевый завод (ИркАЗ)), АО «РУСАЛ Красноярск» (Красноярский алюминиевый завод (КрАЗ)), АО «Богучанский алюминиевый завод» (БоАЗ), АО «РУСАЛ Саяногорск» (Саяногорский алюминиевый завод (САЗ), имеющий в своем составе ранее самостоятельный Хакасский алюминиевый завод). В 2021 г. был запущен АО «РУСАЛ Тайшет» (Тайшетский алюминиевый завод (ТаАЗ)). В Западной Сибири расположено АО «РУСАЛ Новокузнецк» (Новокузнецкий алюминиевый завод (НкАЗ)).

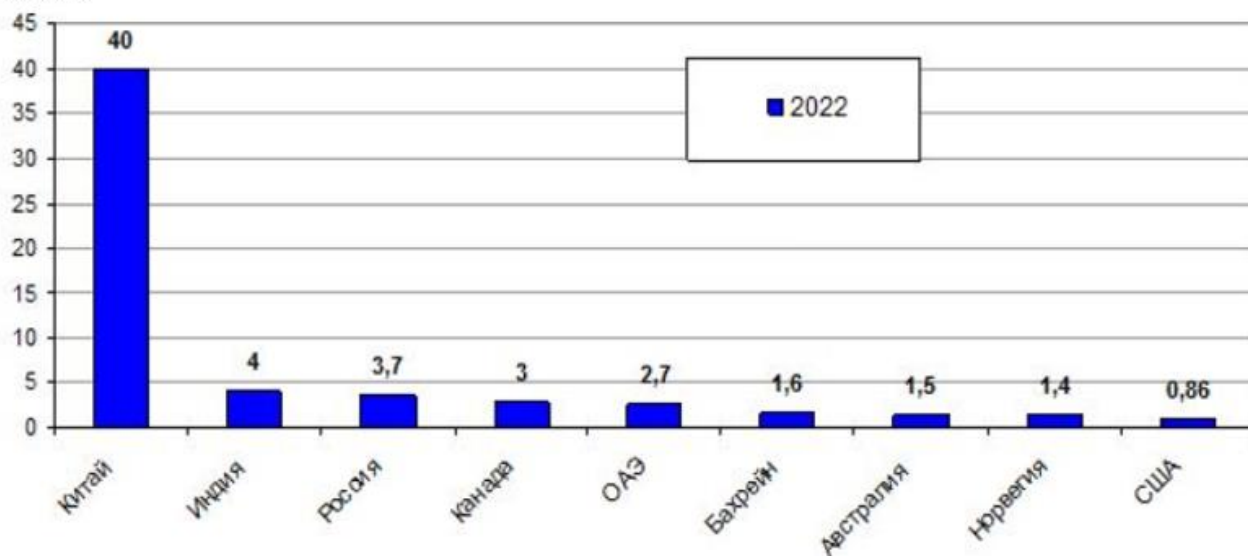
Производство алюминия в нашей стране осуществляется при использовании двух типов электролизеров: с СА и с предварительно обожженными анодами (JA).

При этом преобладающим типом ванны является электролизер с анодами Содерберга: так, на Иркутском алюминиевом заводе ванны с СА составляют  $\approx 73\%$  от общего числа электролизеров.



*а*

Млн тонн



*б*

Рисунок 1.2 – Тенденции развития алюминиевой отрасли:  
 а – рост мирового потребления алюминия (2013–2018 гг.);  
 б – доля стран-производителей алюминия в 2022 г. (<https://refru.ru/aluminium.html>)

В алюминиевом производстве на долю электролизеров с СА за рубежом приходится ~ 26 % от общего количества произведенного металла [28]. На рисунке 1.3 приведено примерное соотношение ванн с обожженными анодами и анодом Содерберга в России и в других странах. В последние годы в российской компании РУСАЛ за счет ввода в эксплуатацию нового предприятия по производству алюминия на ваннах с ОА – ТаАЗа – и за счет закрытия части заводов, оснащенных электролизерами с СА и боковым токоподводом, данное соотношение изменилось в сторону увеличения доли ванн с ОА на алюминиевых заводах компании.

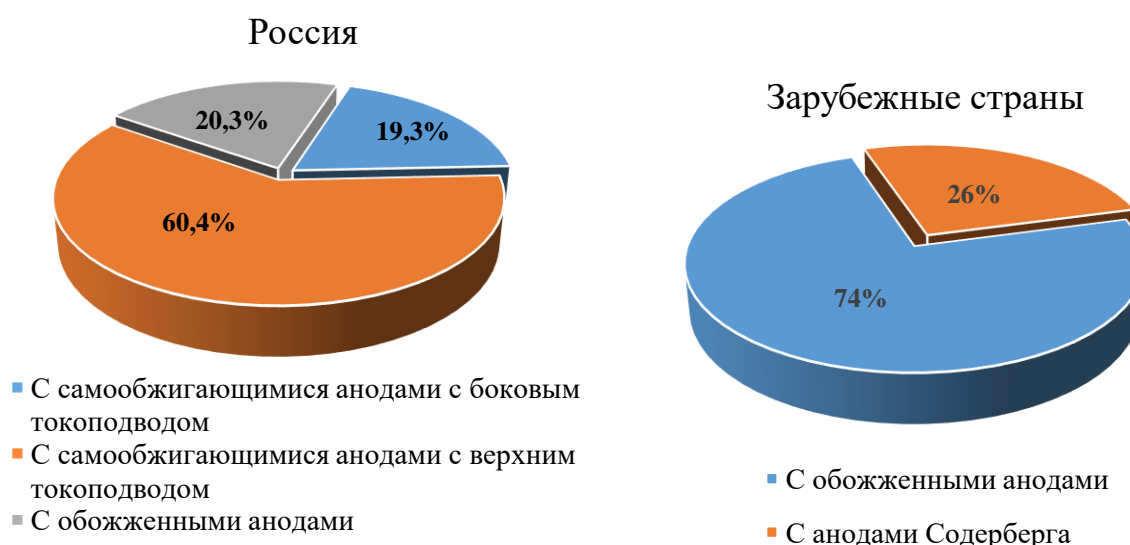


Рисунок 1.3 – Технология электролиза с установкой электролизеров с обожженными анодами и анодом Содерберга в России и за рубежом, данные на 2010 г. [28]

Конструкция электролизеров с анодом Содерберга имеет свои характерные особенности, которые делают данные электролизеры менее экологичными, чем электролизеры с обожженными анодами: при производстве Al на таких ваннах образуются значительные объемы газообразных и твердых отходов. Твердофазное техногенное сырье складировается вблизи промышленных предприятий, тем самым отрицательно влияя на экологическую ситуацию в регионах. Использование ванн с ОА имеет ряд преимуществ: достижение более высоких значений основных технологических показателей, возможность увеличения единичной мощности ванн, а

также значительное сокращение выделения канцерогенных веществ, образующихся при коксовании пека, входящего в состав массы для формирования самообжигающегося анода [10].

При производстве алюминия-сырца электролизом на ваннах с анодами Содерберга образуются побочные продукты: шлам «мокрой» газоочистки, хвосты флотации угольной пены, пыль электрофильтров [8]. Данные материалы образуют лежалый шлам. Как указывалось выше, кроме мелкодисперсных материалов при получении алюминия образуются в значительных объемах твердые отходы – ОФЭ.

Существующие технологии переработки мелкодисперсного техногенного сырья, содержащего фтор и углерод, не позволяют максимально извлечь фтор, и данное сырье складировается на шламонакопителях и полигонах промышленных отходов вблизи предприятий, производящих первичный алюминий [29]. При химическом взаимодействии отдельных компонентов, входящих в состав данного техногенного сырья, с атмосферным воздухом, осадками и грунтовыми водами, могут образовываться новые соединения, которые представляют опасность для всего живого, рисунок 1.4 [10].

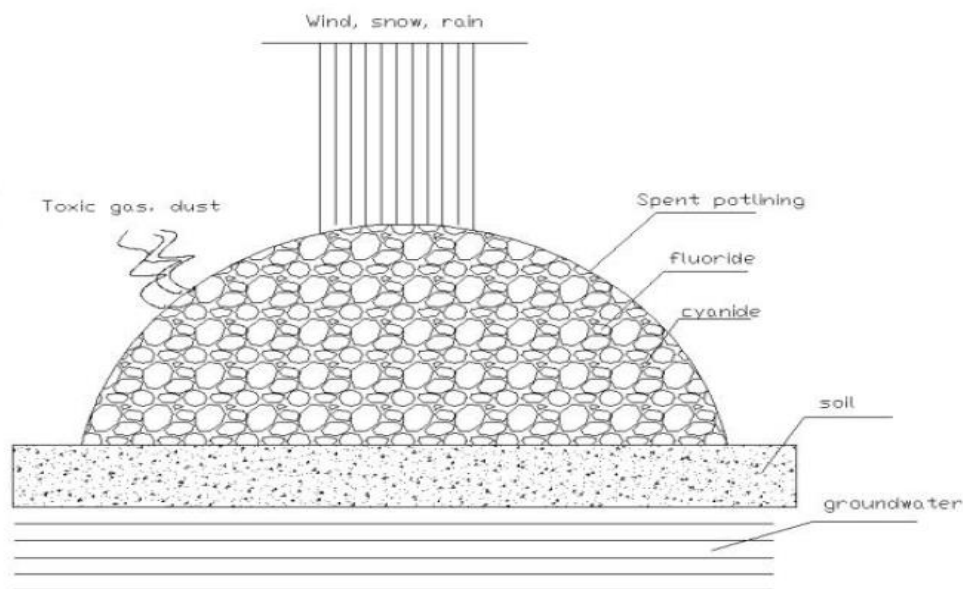


Рисунок 1.4 – Взаимодействие техногенных отходов с окружающей средой (wind – ветер, snow – снег, rain – дождь, spent potlining – отработанная футеровка, fluoride – фторид, cyanide – цианид, soil – почва, groundwater – подземные воды, toxic gas – токсичный газ, dust – пыль)

Площади для хранения техногенных фторсодержащих отходов алюминиевого производства в настоящее время уже заполнены. При этом за хранение техногенных материалов на шламовых полях и полигонах предприятия и организации ежегодно обязаны производить плату за размещение отходов, строительство новых и реконструкция старых заполненных шламонакопителей требует значительных затрат. И, что является самым главным, данные техногенные отходы содержат ценные для электролиза компоненты (F, Al и др.) [30, 31].

## 1.2 Характеристика техногенных материалов

### *Мелкодисперсное техногенное сырье*

При производстве алюминия-сырца в электролизерах с анодами Содерберга образуются или механически теряются и уносятся с отходящими газами различные вещества: газообразные фторсодержащие (фтористый водород, углефториды, фторид кремния и др.), серосодержащие (сернистый и серный газы, сероводород, карбонилсульфид) соединения, угарный и углекислый газы, твердые частицы углерода, криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), хиолит ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ), флюорит ( $\text{CaF}_2$ ), глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), эльпазолит ( $\text{K}_2\text{AlF}_6$ ), фтористый алюминий ( $\text{AlF}_3$ ), полиароматические углеводороды и др. [32]. Все эти соединения образуются в результате электролитического получения алюминия, для которого используются глинозем, фторсоли, анодная масса, формирующаяся из кокса-наполнителя (нефтяного, пекового коксов) и связующего (каменноугольного пека). Пек является источником выбросов в атмосферу корпусов полиароматических углеводородов, в том числе бензапирена, являющегося канцерогенным веществом.

Пыль электрофильтров – это продукт «сухой» ступени очистки (используемой на отечественных алюминиевых заводах) в электрофильтрах, установленных для очистки от грубой пыли отходящих от ванн технологических газов [33, 34]. Данный продукт – это мелкодисперсные частицы сырья (криолита, глинозема, кокса анодной массы), захватываются потоком воздуха и поступают через газоходы в систему принудительной вентиляции. Этот вид техногенного сырья направляется на шламохранилище.



Газы, очищенные от грубой пыли, далее направляются в аппараты «мокрой» очистки (например, скрубберы), основанной на поглощении HF содобенкарбонатным раствором [32, 35].

Шлам газоочистки образуется при разделении насыщенной пульпы на фильтрат (осветленный раствор) и сгущенный продукт. Последний и является отходом, направляемым на шламовые поля и содержащим мелкодисперсные частицы пыли (размер частиц шлама лежит в диапазоне 7–20 мкм [30]), представляющей собой мелкофракционные сырьевые материалы [32, 35]. Фильтрат направляется на получение регенерационного криолита (РК) по содобенкарбонатной схеме.

Кроме этой пыли, в состав данного вида техногенного сырья могут входить твердые частицы гидроалюмокарбоната натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Это соединение содержится в содовом растворе, который является основой маточного раствора при получении РК. Также в состав шлама может входить  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (он может образоваться в пенных аппаратах или скрубберах, используемых при «мокрой» газоочистке, при возможной передозировке раствора  $\text{NaAlO}_2$ ) [32]. Средний химический состав пробы шлама газоочистки в настоящее время представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Химический состав пробы шлама газоочистки (данные Иркутского алюминиевого завода)

Наименование отхода	Массовая доля, %								
	F	ППП	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	Na	Al	$\text{CaF}_2$	$\text{MgF}_2$
Шлам газоочистки	27,84	28,76	4,43	1,83	0,16	20,55	14,58	1,54	0,31

Согласно данным, приведенным в таблице 1.1, видно, что состав шламов газоочистки отличается от типичного состава повышенным содержанием фтора, что скорее всего связано с тем, что в процессе кристаллизации РК имела место передозировка алюминатного раствора.

Еще одним техногенным сырьем электролитического получения Al является угольная пена, образующаяся в результате различной реакционной способности кокса-наполнителя (нефтяного или пекового кокса) и кокса из связующего в результате электрохимических взаимодействий углерода анода с оксифторидными

комплексами [36]. Пена практически на 65 % состоит из составляющих электролита (криолита, хиолита, глинозема) с минимальным содержанием других металлических примесей (Pb, Ni, Cr, Co, Cu, Mn, V, Zn, Ti, Mo, Ga, Ba, Be) [32]. Средний химический состав угольной пены, поступающей на флотацию, представлен в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Химический состав угольной пены (данные Иркутского алюминиевого завода)

Наименование отхода	Содержание, % масс.								
	F	ппп	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na	Al	CaF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>
Угольная пена	34,88	25,8	0,27	0,64	0,15	18,91	13,95	4,70	0,70

Хвосты флотации пены содержат в основном углерод с включениями частиц электролита серо-серебристого цвета (рисунок 1.5).

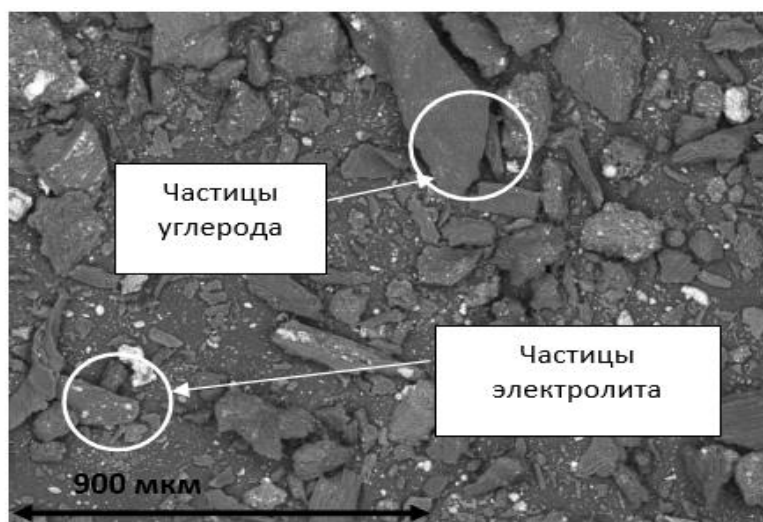


Рисунок 1.5 – Микроструктура образца хвостов флотации угольной пены ПАО «РУСАЛ Братск» (фото получено с помощью сканирующего электронного микроскопа «JEOL JEM – 2100» (Япония), ×900) [9]

В настоящее время угольная пена перерабатывается методом обратной флотации [38]. Пульпа с измельченной пеной подается в механические флотомашин; камерным продуктом является флотационный криолит (ФК), возвращаемый в электролизное производство в смеси с РК, а пенным – углеродсодержащие хвосты флотации. Данный пенный продукт состоит из углерода, глинозема, фторсолей (общее содержание фтора может достигать 8 % масс.)

Проводятся и другие исследовательские работы по утилизации угольной пены, в частности, с целью извлечения ценного галлия [37].

### ***1.2.2 Характеристика отработанной футеровки электролитических ванн***

Как известно, катодное устройство алюминиевого электролизера предназначено для ведения процесса с удержанием расплавленного Al и электролита в течение всего срока эксплуатации электролизера [39, 40, 41].

При эксплуатации электролизера для получения алюминия футеровочные материалы катода испытывают значительные термические, химические и т.п. нагрузки (электрический ток, высокие температуры процесса, агрессивное воздействие компонентов электролита (криолита, хиолита, фторидов кальция и магния), внедрение газообразных составляющих). В результате этого она претерпевает сложные физико-химические превращения. В процессе же эксплуатации электролизера без технологических нарушений срок службы ванны определяется износом футеровочных материалов, используемых в катодном устройстве при монтаже. ОФЭ состоит из углеродной и огнеупорной составляющих.

Проникновение агрессивных компонентов электролита (в частности, фторидов) и расплавленного металла в теплоизоляционные и огнеупорные материалы катодного устройства наносит вред работоспособности подины, ведет к избыточным тепловым потерям и, главное, разрушению катодного устройства в целом.

Объемы образования ОФЭ значительны (значения превышают среди объемов других техногенных продуктов); за рубежом это составляет 2,0–4,5 % от общего объема производства алюминия-сырца. В нашей стране количество ОФЭ составляет 25–45 кг/т алюминия. Объемы образующегося данного техногенного вида фторуглеродсодержащих отходов зависят от мощности электролизеров (чем мощнее электролизер и выше срок службы, тем, следовательно, объем больше). После отключения ванны на капитальный ремонт проводят замену катодного устройства полностью [32].

ОФЭ имеет самый сложный химический состав по сравнению с другими видами техногенного сырья алюминиевого производства. Согласно данным исследователей [3, 4, 7, 32, 42, 43] угольная часть ОФЭ содержит различные химические соединения: криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , хиолит  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ , оксид кремния  $\text{SiO}_2$ , алюминат натрия  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ , фторид кальция  $\text{CaF}_2$ , глинозем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , фторид натрия  $\text{NaF}$ , алюминат калия  $\text{K}_{1,44}\text{Al}_{10,88}\text{O}_{17,23}$ , алюминий  $\text{Al}$ , маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , цианиды  $\text{NaCN}$ ,  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , графит  $\text{C}$  и др.

Авторами [5, 44, 45] были изучены характеристики образцов теплоизоляционной части ОФЭ, образующихся при эксплуатации ванн с СА типа С8-БМ различных заводов компании «РУСАЛ»), таблица 1.3.

Таблица 1.3 – Химический состав 5 проб огнеупорной части ОФЭ, % масс. (данные РФА)

Ванна	C	F	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	K	Прочие*
1	1,60	13,30	10,30	0,17	16,20	21,40	0,60	1,20	0,90	34,33
2		33,90	24,52	0,21	8,20	10,00	3,10	2,60	0,60	17,08
3		1,80	3,90	0,16	16,20	26,10	0,27	0,78	0,57	50,22
4	0,4	9,42	18,36	0,21	9,72	22,42	0,36	1,32	0,61	37,18
5		2,1	4,1	0,17	16,12	26,3	1,11	1,349	0,53	48,22
Среднее	0,40	12,10	12,24	0,18	13,29	21,24	1,09	1,45	0,64	39,31

\* в состав прочих входят  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ .

Несмотря на то, что на зарубежных алюминиевых заводах используются для монтажа катодов футеровочные материалы более высокого качества, отработанный футеровка пропитывается компонентами электролита с большей степенью. Так, содержание углерода в угольной части ОФЭ фирм «Alcan», «Pechiney», «Kaiser» и других колеблется в среднем в пределах 25–55 % масс., в то время как на российских предприятиях этот показатель варьируется в пределах 40–60 % масс. Данный факт обусловлен, главным образом, меньшим сроком службы алюминиевых электролизеров на российских заводах, по сравнению с зарубежными [32].

Много исследований посвящено изучению качественного и количественного состава футеровки, а также различных физико-химических превращений, протекающих в ней в течение электролиза.

В таблице 1.4 указаны химический элементный и фазовый составы образцов угольных подовых блоков электролизеров двух различных зарубежных алюминиевых заводов (А и Б) (результаты исследований авторов [41]). Данные показывают динамику пропитки футеровки и разнообразие ее количественного состава.

Таблица 1.4 – Составы промышленных образцов ОФЭ

Элементы, моль/дм <sup>3</sup>	Завод А		Завод Б		
	Срок эксплуатации катодного устройства электролизера				
	60 сутки	600 сутки	81 сутки	598 сутки	2334 сутки
C	0,049	0,654	0,280	0,351	0,212
Ca	0,071	0,049	0,115	0,150	0,386
N	0,173	0,962	0,096	0,307	0,424
O	0,719	1,667	0,830	1,848	2,130
F	2,988	5,309	4,780	11,720	16,140
Na	2,462	6,404	3,100	8,980	10,870
Al	0,748	1,721	1,490	2,800	3,610
Общая соль, г/см <sup>3</sup>	0,15	0,34	0,22	0,55	0,71
Соединения, г/см <sup>3</sup>					
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	0,0475	0,0015	0,1098	0,1819	0,3255
Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub>	0,0018	0,0000	0,0013	0,0000	0,0000
CaF <sub>2</sub>	0,0055	0,0038	0,0090	0,0117	0,0301
$\beta$ -глинозем	0,0057	0,0025	0,0220	0,0616	0,0722
NaAlO <sub>2</sub>	0,0222	0,0653	0,0080	0,0032	0,0023
$\alpha$ -глинозем	0,0006	0,0003	0,0002	0,0000	0,0000
NaCN	0,0016	0,0202	0,0004	0,0006	0,0004
AlN	0,0051	0,0225	0,0036	0,0121	0,0170
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	0,0000	0,0115	0,0131	0,0163	0,0098

Российскими исследователями был изучен состав ОФЭ [46], в таблице 1.5 представлены результаты изучения фазового состава углеродистой составляющей.

Таблица 1.5 – Минеральный состав угольной части ОФЭ

Минерал	Химическая формула	Содержание минерала, % объемные		
		Усреднен-ная	Поверхност-ные слои	Внутренние слои
Графит	C	83,37	70,95	87,31
Алюминий	Al	0,14	133	-
Криолит	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	1,44	2,17	1,02
Хиолит	Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub>	3,69	6,66	2,60
Виллиомит	NaF	2,49	1,81	1,52
Флюорит	CaF <sub>2</sub>	0,87	1,46	0,80
Майенит	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>	0,46	0,48	0,42
Геленит	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	0,58	0,49	0,53
Кароббиит	KF	0,03	0,06	0,02
Селлаит	MeF <sub>2</sub>	0,30	1,14	0,28

Гиератит	$K_2SiF_6$	0,03	0,06	0,02
Криптогалит	$(NH_4)_2SiF_6$	1,75	4,78	1,07
Эльпазолит	$K_2NaAlF_6$	0,05	0,10	0,03
Веберит	$Na_2MaAlF_7$	0,85	3,23	0,78
Сульфогалит	$2Na_2SO_4 \cdot Na(F,Cl)$	0,51	0,56	0,46
Малладрит	$Na_2SiF_6$	1,88	2,71	1,15
Криолит калиевый	$K_3AlF_6$	0,03	0,05	0,02
$\beta$ -глинозем	$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	0,40	0,62	0,33
	$K_2O \cdot 11Al_2O_3$	0,14	0,25	0,08
Магнетит	$\gamma-Fe_2O_3$	0,24	0,31	0,18
Рутил	$TiO_2$	0,07	0,10	0,05
Апатит	$Ca_5(PO_4)_3F$	Следы		
Содалит	$Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl$	Следы		
Прочие		0,67	0,69	1,44

Таким образом, фторуглеродсодержащие отходы алюминиевого производства представляют собой сложные, разнообразные по фазово-химическому составу материалы. Трудность максимального перевода ценных элементов из ОФЭ в раствор обусловлена не только сложным химическим составом объекта исследований, но и избирательностью компонентов к растворителям.

### 1.3 Существующие способы утилизации фторсодержащих техногенных материалов алюминиевого производства

В настоящее время предложены различные технологические предложения по переработке техногенных отходов алюминиевого производства. На основе имеющихся патентов и публикаций в открытом доступе был проведен обзор способов переработки фторсодержащих техногенных материалов. Основные патенты и сведения о действии охранных документов или причина их аннулирования приведены в Приложении А.

Имеются технологические предложения и разработки по рециклингу ОФЭ с получением продуктов, которые могут быть использованы как в электролитическом процессе [4, 6, 7], так и в других различных отраслях [3, 47–50].

В работе [3] авторами описан способ переработки ОФЭ пирометаллургическим способом в роторной барабанной печи, предложена аппаратурно-технологиче-

ская схема обработки данного техногенного сырья. Шихта представлена смесью одной части ОФЭ (угольной, карбидокремниевой или изоляционной) с оксидом кальция и активными добавками крупностью 0,35–1,5 мм в количестве 0,23–0,35 % масс. от массы ОФЭ. Переработка в барабанной печи разделена на три стадии: первая – в зоне с температурой до 400 °С, вторая – до 800 °С и третья – до 1000 °С. В интервале температур 400–800 °С происходит разложение цианидов, содержащихся в ОФЭ, и их окисление. В интервале температур 600–800 °С в течение 60 мин увеличивается степень удаления С от 14 до 95 %. И уже при 800–1000 °С обеспечивается полнота протекания реакций для перевода водорастворимых форм фторидов в нерастворимые. Авторами показано, что выход продукта после переработки в барабанной печи для углеродной ОФЭ составил 30–40 %, для карбидокремниевой – 60–70 %, для изоляционной – 90–95 % от массы исходной смеси.

В работе [8] авторами разработана технология по переработке мелкодисперсного фторсодержащего сырья алюминиевого производства и использование его при производстве портландцементного клинкера. Разработчиками предложено заменить традиционное использование минерализаторов (на основе плавикового шпата) на сертифицированный бой электродный, на который были разработаны технические условия ТУ 1789–001–53364274–2009. Результаты аналитических исследований показали, что при введении электродного боя в сырьевой шлам декарбонизация  $\text{CaCO}_3$  начинается при более низких температурах, что положительно влияет на последующий синтез основных клинкерных соединений. Кроме того, установлено, что степень взаимодействия глинистых материалов с  $\text{CaO}$  при добавке боя становится выше, чем в шламе без минерализатора. После проведенных исследований были проведены опытно-промышленные испытания боя электродного на цементных заводах в ходе которых были отработаны основные технологические параметры обжига сырьевого шлама, что обеспечило получение портландцементного клинкера с высокими качественными показателями.

В работе [47] авторами представлен и глубоко проанализирован процесс извлечения всех ценных компонентов, содержащихся в ОФЭ, с помощью выщелачи-

вания. В качестве выщелачивающего реагента использовался 2,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (с избытком 5 % по массе) в соотношении Ж:Т = 2,52 л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1 кг ОФЭ. Предварительно измельченную ОФЭ совместно с раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  подавали в реактор полупериодического действия с мешалкой. Перемешивание проводили в течение 2–4 ч. После чего пульпа направлялась на фильтр, где нерастворимые твердые вещества ( $\text{SiO}_2$ , графит и гипс) отделялись от раствора, содержащего растворимые промежуточные и конечные продукты ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlF}_3$  (и/или  $\text{AlF}_2\text{OH}$ )), оставшийся  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , непрореагировавшая  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и вода).

Нерастворимые твердые вещества направляли в реактор, где  $\text{SiO}_2$  взаимодействовал с раствором  $\text{NaOH}$  с образованием растворимого силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), который затем отделяли от графито-гипсовой твердой смеси через фильтр. Затем  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  осаждали в виде кристаллов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Графит и гипс отделяли друг от друга методом флотации, где использовалось масло с 1–10 % масс. керосина, наряду с барботированием воздухом и медленным перемешиванием. Гидрофобный графит вместе с керосином всплывал в виде пены, а гидрофильный гипс вместе с водой оседал на дно установки. Графито-керосиновая смесь направлялась для извлечения графита и рециркуляции керосина обратно в установку пенной флотации.

Раствор выщелачивания охлаждался и направлялся в реактор, где оставшийся  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  переходил в  $\text{AlF}_3$  (и/или  $\text{AlF}_2\text{OH}$ ) путем его взаимодействия с  $\text{HF}$ . Для извлечения кристаллов  $\text{AlF}_3$  содержимое реактора перекачивалось в реактор-кристаллизатор, в который добавляется  $\text{NaOH}$ , чтобы нейтрализовать большую часть оставшейся  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кристаллы, образующиеся в реакторе-кристаллизаторе, отделялись фильтрацией в виде кека, содержащего  $\text{AlF}_3$ .

Из отходящих газов, образующихся при выщелачивании, также предложено извлекать ценные компоненты. Так, возможно  $\text{HF}$  извлечь в виде жидкости из газовой смеси  $\text{HF-CO}_2$  путем охлаждения (или конденсации) до значения температуры, которое ниже его температуры конденсации. Извлеченный жидкий  $\text{HF}$  авторы предлагают перерабатывать во фторид калия ( $\text{KF}$ ). Оставшийся газ можно направить в установку регенерации  $\text{CO}_2$ .



В работе [48] оценивается возможность использования углеродистой части ОФЭ в качестве компонента шихты для дуговой печи с погруженными электродами при выплавке ферросиликомарганцевого сплава. Авторами было проведено два моделирования работы погружной дуговой печи: с добавлением ОФЭ в шихту и без нее с целью сравнения технической осуществимости первого способа (при этом компонентный состав по другим составляющим был без изменения). Моделирование проводилось с помощью термохимической программы, ранее разработанной для оценки процессов выплавки ферросплавов. Проверка полученных результатов моделирования осуществлялась в сравнении с производственными данными.

В эталонном процессе (без использования ОФЭ) моделировался обычный процесс с использованием марганцевой руды и богатого марганцем шлака, кварца и известняка. Восстановителем являлась смесь металлургического (70 %) и нефтяного коксов (30 %) (известно, что последний широко применяется при производстве сплавов на основе Mn).

При моделировании с ОФЭ считалось, что он вводится вместо нефтяного кокса. Поскольку содержание углерода в нефтяном коксе ( $> 90\%$ ) намного выше, чем в ОФЭ ( $\sim 54\%$ ), замещение по массе предполагает загрузку дополнительного количества металлургического кокса для достижения требуемого количества углерода, чтобы поддерживать постоянное удельное сопротивление шихты.

Результаты моделирования показали, что с технической точки зрения углеродистая часть ОФЭ в качестве вспомогательного восстановителя (с дополнительной добавкой флюсов) является удовлетворительным компонентом шихты дуговой печи с погруженными электродами для получения ферросиликомарганцевых сплавов.

Известен опыт использования угольной части ОФЭ в производстве цемента [10]. Часть угольного топлива можно заменить измельченной угольной футеровкой. Показано, что наличие фторидов в угольной части ОФЭ способствует образованию клинкер-цемента и снижению температуры процесса обжига. Однако, высокое содержание Na в угольной ОФЭ практически исключает возможность получения слабощелочных цементов, а наличие Al ухудшает качество цемента. В связи с

этим производители цемента отказались от использования данного вида техногенного сырья алюминиевого производства.

Авторами [49] предлагается использовать кек (продукт гидрометаллургической переработки огнеупорной части ОФЭ) в качестве добавки в шихту для производства цементного клинкера по традиционной методике. При расчете шихты учитывались значения коэффициентов насыщения и силикатного модуля. При водной обработке огнеупорной части отработанной футеровки в раствор переходит фтор, что позволяет получать криолит по содобикарбонатной схеме для последующего использования в процессе электролиза. Кек (с незначительным количеством щелочей и фтора) предлагается использовать в качестве добавки для производства цемента. Проведены эксперименты по составлению собственного состава сырьевой шихты (с добавкой кека выщелачивания) и ее обжигу в камерной печи типа СНОЛ 12/16 (Россия) для получения цемента. В ходе исследования было определено максимальное содержание оксидов щелочных металлов в кеке выщелачивания – не выше 4,5 % масс. в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ . Также установлен оптимальный диапазон содержания кека в шихте (5–12 % в зависимости от химического состава извести, применяемой для получения цемента). В качестве корректирующей добавки для повышения силикатной составляющей использовался микрокремнезем (с содержанием  $\text{SiO}_2$  в среднем 92 % масс.) с АО «Кремний» (г. Шелехов, Иркутская обл.). Оптимальное соотношение кека выщелачивания и микрокремнезема в шихте для обжига составило 3:4. В лабораторных условиях авторами был получен цемент, соответствующий марке ПЦ-300.

В работе [50] авторами исследован образец угольной части ОФЭ алюминиевого производства Бразилии с целью оценки ее возможного применения при производстве чугуна. Возможность использования ОФЭ в доменных печах, производстве кокса и агломерации железной руды обсуждалась в сравнении с использованием других углеродистых материалов, используемых в производстве чугуна. Образец ОФЭ был измельчен до крупности частиц с максимальным размером 25 мм с помощью лабораторной щековой дробилки, гомогенизирован. Затем авторами были проведены аналитические исследования по определению содержания серы и

теплотворной способности, а также был изучен химический и минералогический состав. Кроме того, оценивалась плотность материала, индекс измельчаемости Хардгроува, механическая прочность (на разрыв, истирание и сжатие), реакционная способность. Полученные результаты сравнивались с характеристиками других углеродсодержащих материалов, традиционно используемых в производстве чугуна. В целом, исследуемый образец ОФЭ показал приемлемый энергетический потенциал для применения в производстве чугуна.

Авторы работ [51, 52] изучали возможность использования мелкодисперсных отходов, образующихся при производстве ОА, в производстве кремния карботермическим способом в качестве углеродистого восстановителя (в составе окомкованной шихты).

Авторами изобретения [53] предложено перерабатывать измельченные пробы ОФЭ гидрометаллургическим способом: выщелачиванием водным раствором NaOH с последующим разделением фаз и получением фторсодержащего продукта. Измельчение образцов предлагают проводить мокрым способом при температуре не выше 60 °С и pH = 6–8. Далее пульпу авторы предлагают обрабатывать раствором NaOH при температуре 80–100 °С и продолжительности 4–10 ч (при pH = 10–12). После отделения твердого от жидкого необходимо обработать раствор кислотой и/или солями. Таким образом, согласно данному изобретению, можно получить фторсодержащее соединение с оптимальными характеристиками с возможностью его возврата в процесс получения алюминия.

Авторы изобретения [54] предложили способ переработки ОФЭ, содержащей < 30 % углерода, путем измельчения и смешивания с известняком. И далее такую смесь добавляют в пульпу глиноземного производства. После этого предложено переработать шихту в печи спекания с получением спекшейся массы, которую в количестве 1–20 % масс. перерабатывают с целью извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и щелочных металлов (в виде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Оставшийся шлам направляют на производство цемента, силикатного кирпича (белитового шлама), а также для строитель-

ства дорог. Однако данный способ переработки ОФЭ имеет недостатки: значительные капитальные и эксплуатационные затраты, включая расходы на газоочистные сооружения.

Авторами [55] проведены исследования по обработке ОФЭ по двухстадийной схеме выщелачивания, включающей промывку водой и выщелачивание  $Al^{3+}$  и извлечение фторида в виде гидроксифторида алюминия. Фракция NaF -1,18 мм была удалена путем промывки водой, при этом более тугоплавкие соединения ( $Na_3AlF_6$  и  $CaF_2$ ) были удалены обработкой 0,34 М раствором Al(III) при 25 °С в течение 24 ч, что дало общее извлечение фтора 76–86 % мол.

Российскими исследователями в работе [56] предложен высокотемпературный обжиг твердых фторсодержащих материалов в реакторе. Данный предложенный метод позволяет возратить в производство ценные компоненты в виде вторичного РК высокого качества. Авторами предложено обрабатываемый материал подавать на переработку при Ж:Т равным 0,5–1,5:1, а отношение F к S – > 4:1. В результате предложенного способа повышается эффективность работы электрофильтров, сокращаются выбросы вредных веществ в атмосферу, а также дополнительно возвращаются в производство соединения в виде вторичного РК.

По предлагаемому авторами [7, 57] методу фторуглеродсодержащее техногенное сырье, образующееся при производстве алюминия-сырца в электролизерах с СА, подвергают обработке раствором едкого натра с последующим отделением твердого от жидкого, затем фильтрат направляют на производство фторсолей, востребованных в процессе электролиза. Выщелачивание F из пробы данного обрабатываемого сырья осуществляют водным раствором NaOH с концентрацией 12,6–25,0 г/дм<sup>3</sup> при 75–95 °С в течение 0,5–4,0 ч. После выщелачивания пульпу сгущают, фильтруют; образующийся углеродсодержащий кек высушивают.

Авторы работы [58] предложили способ, согласно которому необходимо смешать отходы (хвосты флотации угольной пены) со связующим и окомковать полученную смесь. В качестве связующего для этого разработчики предлагают использовать шлам газоочистки. При этом хвосты флотации угольной пены смешивают со связующим в пропорции (10:90) к (90:10) при температуре от -10 до

+130 °С. Полученную смесь подвергают дальнейшему окускованию и, тем самым, обеспечивается утилизация всего объема отходов с получением брикетов (окатышей, гранул и т.п.) для последующего использования в качестве топлива или восстановителя.

Известен способ переработки двух видов техногенного сырья - шлама и пыли газоочистки [59]. Способ включает флотацию данных видов материалов с получением фторглиноземного продукта. Перед операцией флотации авторы предлагают предварительно отмыть шлам и пыль от смолистых веществ (возгонов каменноугольного пека) технической водой. При этом содержание частиц класса крупности  $-0,074$  мм должно составлять не менее 45 % от общего объема перерабатываемой пробы. Флотационную переработку авторы рекомендуют осуществлять в 3 стадии с подачей флотореагентов (смеси масла соснового и керосина) в соотношении 1:8–10 не более 2,7 кг на 1 т фторглиноземного концентрата (продукта) на перечистной стадии флотации. Образующийся фторглиноземный продукт содержит необходимые количества фтора и углерода.

Авторы способа переработки фторуглеродсодержащих отходов (с содержанием углерода и углеродсодержащих веществ не менее 43 % масс.) [60] предлагают обработку отходов при высоких температурах в присутствии кислородсодержащего газа с получением вторсырья для получения алюминия. Обработка отходов, согласно изобретению, возможна при газификации с получением горючего фторсодержащего синтез-газа и твердых продуктов. В качестве перерабатываемых отходов алюминиевого производства используют ОФЭ, огарки обожженных анодов, а также мелкодисперсные фторуглеродсодержащие материалы, образующиеся при электролизе на ваннах с СА (пыль электрофильтров, шлам газоочистки, хвосты флотации угольной пены). Также можно использовать их смесь в различных соотношениях. Для проведения процесс необходим газ, представляющий собой смесь водяного пара и воздуха (или  $O_2$ ). Получаемый горючий фторсодержащий синтезированный газ возможно использовать в дальнейшем в различных технологических операциях производства алюминия (в частности, для сушки смешанного вторичного криолита, при прокатке

кокса, обжиге анодных блоков при изготовлении обожженных анодов). Фторсодержащие соединения, составляющих основу синтез-газа или продуктов его сгорания, можно уловить в традиционно используемых системах «сухой» или «мокрой» газоочистках с возвратом в электролиз криолит-глиноземного расплава. Образующиеся твердые продукты разработанного способа авторы предлагают, например, перерабатывать с получением глинозема или без переработки возвращать в процесс получения алюминия электролитическим способом. Основным результатом метода является обеспечение снижения энергозатрат.

Авторами [61] предложен способ получения  $\text{CaF}_2$  из фторсодержащих растворов. Растворы, содержащие фторид кальция, обрабатывают раствором гидроксида Ca, далее разделяют раствор и пульпу и выделяют ценное соединение. Необходимый F-содержащий компонент для процесса – раствор, образующийся при щелочной обработке хвостов флотации угольной пены. Параметры переработки: соотношении 1:(6–10) к 2–2,5 % раствору NaOH; температура – 75–80 °С. Полученный F-содержащий раствор необходимо обработать жидким  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . При этом необходимо выдерживать соотношение гидроксида кальция к содержанию фторид-иона в растворе как (1,8–2,1):1, при этом температура раствора должна быть 40–55 °С. Полученный  $\text{CaF}_2$  необходимо промыть водой при 80–90 °С в течение 20–40 мин. Таким образом, предлагаемый способ позволяет утилизировать фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия с получением ценного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

По предлагаемому способу [62] фторуглеродсодержащие отходы, содержащие хвосты флотации угольной пены и отходы газоочистки, авторы рекомендуют использовать для получения брикетов. Предложенная методика включает смешивание хвостов флотации угольной пены и отходов газоочистки и последующее брикетирование полученной смеси. Шлам и пыль газоочистки (или по отдельности) выполняют функцию связующего вещества; предлагаемое соотношение компонентов, % масс.: шлам газоочистки 40,0–75,0; пыль газоочистки 25,0–60,0 (с добавлением воды в количестве не более 10 % от массы и свыше 100 % связующего). Полученную окускованную смесь подвергают

термической обработке при 200–400 °С, затем охлаждают на воздухе. Авторы предлагают на смешивание подавать хвосты флотации угольной пены в количестве не более 70 % масс. от общего веса полученной смеси. Требование к шламу, образующемуся при «мокрой» очистке газов: влажность не более 80 %. В качестве связующего авторы рекомендуют использовать пыль газоочистки электролитического производства алюминия с содержанием полиароматических углеводородов в количестве 10–25 %. Данное техническое решение направлено на комплексную переработку техногенных углеродсодержащих отходов производства Al с получением брикетов, которые могут быть предложены потребителю [62].

На Братском алюминиевом заводе в промышленном масштабе перерабатывают совместно методом флотации мелкодисперсный шлам «мокрой» газоочистки и угольную пену. Это позволило достичь увеличения на 10 % выхода фторглиноземного концентрата и повышения содержания углерода (до 88 % масс.) в хвостах флотации [63]. В настоящее время на предприятии ~ 25 % шлама газоочистки вовлекается в переработку данным способом, при этом снижается расход флотореагентов (керосина – на 50 %, масла – на 40 %). Однако 2 других вида мелкодисперсных материалов (пыль газоочистки и хвосты флотации угольной пены) остаются невостребованными.

Авторами [64] проведены исследования, в результате которых предложено использовать смесь хвостов флотации угольной пены и измельченной угольной части ОФЭ (после предварительной обработки ее с целью удаления фтора) для производства анодной массы СА.

Японскими учеными [65] был разработан метод переработки фторсодержащих техногенного сырья алюминиевой промышленности, заключающийся в том, что фтор, содержащийся в отходах, связывается с  $AlF_3$  с помощью реагента для обработки алюминия, который снижает содержание фтора в отходах до более низкого значения. Затем растворяют  $AlF_3$  и одновременно добавляют агент для обработки кальцием, чтобы заменить  $AlF_3$  на  $CaF_2$ . С помощью этого метода эффективность очистки от фтора была улучшена, количество фторсодержащих отходов уменьши-

лось на 75 % и более по сравнению с обычным методом осаждения кальция. Большая часть реагента для обработки алюминия, используемого для этого метода, может быть использована повторно, поэтому эффект экономии энергии и снижения затрат достаточно высок.

Авторами [24, 66] проведены исследования по получению фторида кальция из растворов, полученных при гидрометаллургической переработке пробы из смеси шламов газоочистки, измельченной угольной части ОФЭ и пыли электрофильтров Братского алюминиевого завода. Полученные экспериментальные образцы фторида кальция содержали от 90 до 95,5 % основного вещества, и он был рекомендован в качестве «холодной» добавки в электролит при производстве первичного алюминия. Более подробно данные исследования отображены в [6].

Исследования авторов [9] направлены на экспериментальное подтверждение возможности использования трех видов образующихся мелкодисперсных фторуглеродных техногенных отходов ПАО «РУСАЛ Братск» в качестве восстановителя для выплавки чугуна. Извлечение железа из железорудного концентрата Коршунского горно-обогатительного комбината составило примерно 94 %.

Для выплавки кремния в составе окомкованной шихты наряду с кремнеземсодержащей пылью, улавливаемой в системе газоочистки руднотермических печей кремниевого производства, предложено использовать и пыль электрофильтров, которая образуется при производстве первичного алюминия [67, 68]. Прочность такой шихты (сопротивление сбрасыванию) составила в среднем 82,5 % при соотношении в связующем жидкого стекла и пыли электрофильтров 4:1. Данные рентгенофазового анализа продукта плавки, полученного в высокотемпературной печи типа НТФ 17/10 при температуре  $1710 \pm 5$  °С, подтвердили получение карбида кремния при использовании данной шихты [69, 70].

Исследователями [71, 72] предложена технология сернокислотной переработки фторсодержащего техногенного сырья с получением HF.

Авторами [73] предлагается мелкодисперсное фторуглеродсодержащее техногенное сырье использовать в качестве минерализатора при обжиге ожелезненного доломита для, по мнению авторов, интенсификации данного процесса, что



позволяет существенно повысить степень декарбонизации доломита и снизить энергозатраты на его обжиг.

В работе [10] авторы утверждают, что угольная ОФЭ с добавками известняка может являться заменителем плавикового шпата, который используется при производстве серого чугуна в вагранках. В свое время «Мариупольский металлургический комбинат» (Украина) в течение ряда лет использовал угольную часть ОФЭ НкАЗа при выплавке стали в мартеновских печах. Имеется информация о том, что АО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» перерабатывало десятки тыс. т отработанной угольной футеровки электролизеров БрАЗа и КрАЗа [10]; однако впоследствии завод отказался от ее использования ввиду значительного содержания вредных примесей (в частности, цианидов).

#### 1.4 Выводы к главе 1

Производство алюминия электролитическим способом сопровождается образованием значительного количества жидких, газообразных и твердых фторуглеродсодержащих отходов (пыль, улавливаемая в электрофильтрах, шламы «мокрой» газоочистки, хвосты флотации угольной пены и ОФЭ). Образующиеся при производстве первичного алюминия техногенные материалы составляют ~ 20 % от всех отходов, которые формируются при промышленном производстве цветных металлов в стране. Значительную долю среди образующихся в процессе электролиза твердофазных отходов составляет отработанная футеровка электролизеров, образующаяся при отключении ванн на капитальный ремонт.

Техногенные отходы, в состав которых входят вредные вещества, в огромных количествах отправляются в отвалы и на шламовые поля. Шламонакопители имеют ограничения по размещению техногенных отходов и постепенно заполняются; кроме того, в результате химических взаимодействий компонентов отходов с окружающей средой (воздухом, атмосферными осадками) образуются соединения, оказывающих негативное влияние на экологию близлежащих территорий. Для снижения этого влияния необходима организация комплексной переработки фторсодержащих отходов металлургического производства.

Одним из решений проблемы снижения вредного влияния на окружающую среду накопленного техногенного сырья вблизи алюминиевых предприятий является разработка технологий по извлечению из него ценных компонентов, востребованных в процессе электролиза.

Некоторые предложенные российскими учеными и производителями технологии переработки техногенных фторуглеродсодержащих материалов внедрены в производство (в основном, за рубежом), но чаще всего перспективные разработки не нашли практического использования из-за высоких материало- и энергоемкости, сложности в аппаратном исполнении и значительных капиталовложениях. Поэтому разработка технологии переработки техногенного сырья, снижающей его вредное воздействие на окружающую среду и повышающей эффективность металлургического производства за счет использования данного вида сырья, является актуальной.

В связи с этим, основными задачами исследований, направленных на максимальное извлечение фтора из растворов переработки фторсодержащего техногенного сырья алюминиевого производства, явились:

- анализ существующих отечественных и зарубежных технологий и способов по переработке фторсодержащего техногенного сырья, образующегося при получении алюминия-сырца в электролизерах с СА;

- анализ прихода и расхода фтора во время эксплуатации электролизера с составлением материального баланса;

- изучение фазово-химического состава и физико-химических свойств образцов фторсодержащих материалов, образующихся при получении первичного алюминия в филиале ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов (Иркутском алюминиевом заводе): лежалого шлама, отработанной футеровки электролизеров;

- разработка математической (термодинамической) модели процесса выщелачивания фтора из лежалого шлама с помощью программного комплекса «Селектор» для оценки влияния параметров выщелачивания (температуры, Ж:Т в пульпе) на степень перехода фтора в раствор;

- проведение экспериментов по изучению воздействия ультразвуковых (УЗ)

колебаний на интенсификацию выщелачивания фтора из техногенного сырья;

– определение оптимальных параметров выщелачивания фтора из ОФЭ на основе математической обработки результатов эксперимента с помощью компьютерной программы «PlanExp B-D13» и метода планирования 3-х факторного эксперимента;

– определение оптимальных параметров выщелачивания фтора из образцов лежалого шлама при воздействии УЗ на пульпу;

– проведение лабораторных исследований по получению вторичного криолита из растворов гидрометаллургической переработки фторсодержащих техногенных отходов производства алюминия;

– разработка предложений по вовлечению техногенного сырья в действующую схему производства флотационного криолита (на примере Иркутского алюминиевого завода), а также предложение технологической схемы получения криолита из фторсодержащих отходов алюминиевого производства;

– расчет ожидаемой эколого-экономической эффективности от внедрения предлагаемых технологических решений.

## ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Как указывалось в главе 1, при производстве алюминия электролизом криолит-глиноземного расплава образуются различные фторсодержащие техногенные отходы.

На рисунке 2.1 показана схема образования мелкофракционных фторсодержащих отходов при производстве алюминия-сырца на ваннах с СА (Иркутский алюминиевый завод).

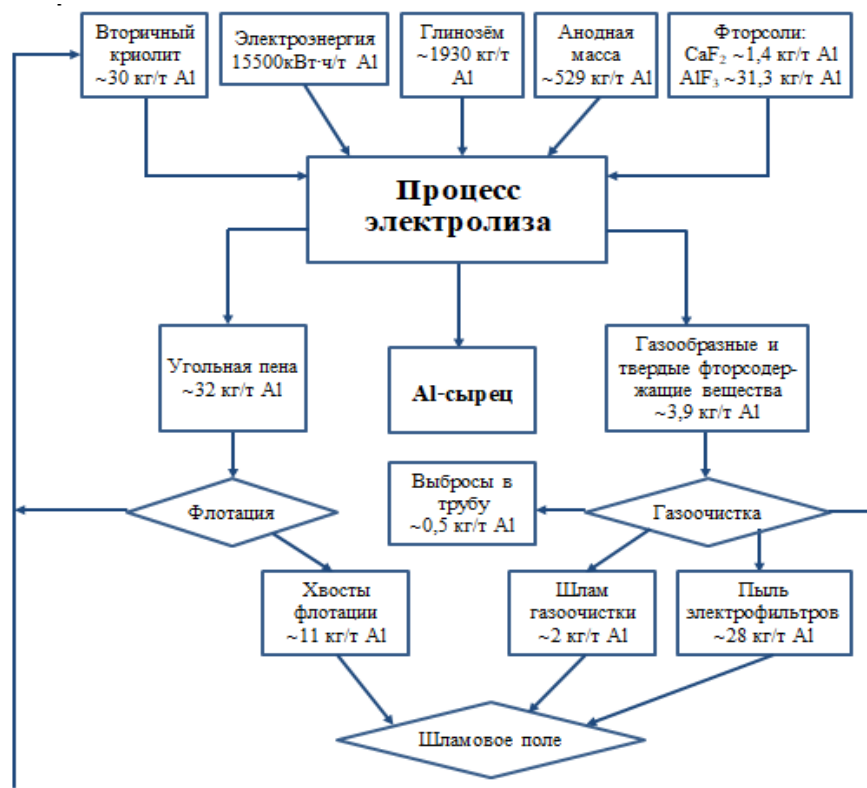


Рисунок 2.1 – Схема образования мелкодисперсного техногенного сырья при электролитическом производстве первичного алюминия на электролизере с анодом Содерберга [74]

Нами была подготовлена программа для электронных вычислительных машин «Расчет материального баланса процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов в электролизерах с самообжигающимися анодами» [75] (свидетельство о государственной программе для ЭВМ № 2021665540, Приложение Б). Для правильной оценки организации технологического процесса электролитического по-

лучения Al в электролизерах с анодом Содерберга, сравнения эффективности его проведения на разных этапах производства необходимо составить материальный баланс.

При электролизе, как указывалось выше, используют вторичный (смешанный)  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ : флотационный, образующийся в результате переработки угольной пены флотационным методом, и регенерационный, получаемый при очистке газовых выбросов путем абсорбции фтористого водорода содобикарбонатным способом [32, 34].

Получение  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  при переработке электролитной пены состоит из дробления, измельчения и классификации материала; флотации, направленной на отделение криолита и глинозема от углерода; сгущения и фильтрации криолитовой пульпы (обычно в смеси с регенерационным  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Производство РК из растворов газоочистки включает в себя осветление растворов газоочистки, приготовление алюминатного раствора, кристаллизацию частиц криолита, сгущение, отмывку от сульфата натрия, фильтрацию и сушку полученного продукта.

Химический состав получаемого смешанного вторичного криолита имеет следующий химический состав, % масс.: 46,4 F, 27,7 Na, 16 Al, 4,06  $\text{CaF}_2$ , 2,56  $\text{SO}_2$ , 0,67 C, 0,35  $\text{MgF}_2$ , 0,19  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,16  $\text{SiO}_2$ .

Для достижения высоких технико-экономических показателей процесса электролиза необходимо соблюдение ресурсосберегающих подходов ведения процесса, необходимо иметь информацию о балансе поступления фторсодержащих компонентов в процесс. При составлении баланса необходимо знать количество поступающих в отделение производства фтористых солей, газоочистки и транспорта глинозема дирекции по обеспечению производства (ОПФС, ГО и ТГ ДОП) материалов для получения смешанного  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и содержание фтора в исходных сырьевых материалах. Для расчета необходимо произвести: 1 – приход F; 2 – расход F (Приложение В, [76]).

На Иркутском алюминиевом заводе образуется фторсодержащих материалов до 9,4 тыс. т ежегодно, которые содержат > 1100 т F (таблица 2.1). Его извлечение из данного вида техногенного сырья позволит сократить размер платежей

за размещение данных материалов на шламохранилищах завода, а также получать больше товарной продукции, востребованной в производстве алюминия.

Таблица 2.1 – Образование мелкодисперсных фторсодержащих отходов на 1 т алюминия (ИркАЗ)

Наименование	Класс опасности	Количество, кг/т Al	Количество, т/год	Содержание F, %	Количество F, т/год
Пыль электрофильтров	3	27,7	6485,0	14,37	932,0
Шлам газоочистки	3	2,0	358,0	27,84	52,0
Хвосты флотации угольной пены	4	10,9	2555,0	6,23	185,0
Итого:		40,6	9398,0	-	1169,0

В результате переработки снимаемой с поверхности электролита угольной пены в ОПФС, ГО и ТГ ДОП Иркутского алюминиевого завода и переработки отходящих технологических газов на получение первичного алюминия возвращается до 10,5 тыс. т вторичного смешанного  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , что соответствует  $\approx 4,9$  тыс. т F в год.

Кроме фторсодержащих соединений, техногенные материалы содержат и другие ценные компоненты: Al, Na. А объемы их накопления вызывают экологическую опасность, находясь вблизи алюминиевых предприятий. Данные виды отходов направляются на шламовое поле, смешиваются друг с другом, образуя лежалый шлам.

Объектами исследований явились образцы лежалого шлама, образующегося на Иркутском алюминиевом заводе (рисунок 2.2).

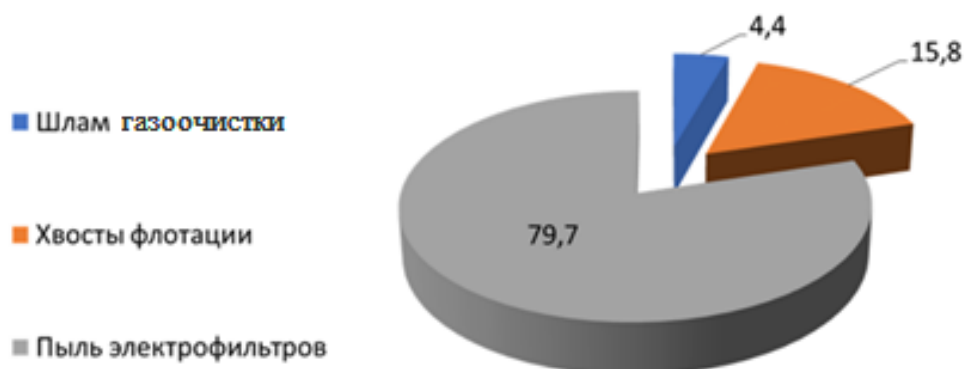


Рисунок 2.2 – Составляющие лежалого шлама

Пыль электрофильтров и минеральный шлам газоочистки относятся к 3 классу опасности, хвосты флотации угольной пены – к 4-му. Алюминиевые предприятия ежегодно вынуждены производить плату за размещение отходов данных видов опасности, что ведет к материальным затратам. Поэтому проблема разработки способов рециклинга данных мелкодисперсных техногенных материалов на сегодняшний день стоит особенно остро.

Целью наших исследований явилась разработка вопроса возможной переработки уже накопленного техногенного сырья, имеющего в своем составе фторсодержащие соединения. Соотношение каждого составляющего лежалого шлама зависит от объема образования того или иного отхода в процессе электролиза, в связи с чем пробоподготовка при проведении исследований приобретает важное значение.

## 2.1 Пробоотбор и пробоподготовка

Были отобраны и проанализированы по отдельности пробы компонентов лежалого шлама: хвостов флотации, шлама газоочистки, пыли электрофильтров, а также лежалого шлама со шламонакопителя и образцы ОФЭ.

### *Отбор проб компонентов лежалого шлама*

Отбор проб хвостов флотации проводили согласно нормативным требованиям, действующим на ИркАЗе (Техническое руководство процесса. Производство вторичного криолита. Процесс производства флотационного  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в филиале ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов. ТРП 445.07.01.02, ред. 6. – Шелехов, 2016. – 28 с.). Шлам газоочистки отбирали в ОПФС, ГО и ТГ ДОП после осветления газоочистных растворов и их сгущения. Отобранные пробы фильтровались и подвергались сушке. Пыль электрофильтров отбирали в сухом виде при разгрузке промышленных электрофильтров, установленных в корпусах электролиза, дополнительной пробоподготовки не потребовалось.

### *Отбор проб лежалого шлама*

Пробы лежалого шлама со шламонакопителя №2 Иркутского алюминиевого завода были отобраны на площадке временного хранения, где находилась опытная партия исследуемого шлама, в количестве ~ 4000 т. В каждой из намеченных точек отбора ручным способом (совком) отбирали порцию материала с глубины 0,5–0,7 м.

Главным параметром пробоотбора является представительность проб, зависящая от дисперсного состава каждого из отбираемых материалов [77]. Так, массу представительной точечной пробы лежалого шлама шламонакопителя определили ≈ 5,0 кг, исходя из крупности материала. Необходимая масса пробы хвостов флотации составила ≈ 3,0–5,0 кг из-за того, что средний диаметр частиц находится в интервале от 35,0 мкм до 75,0 мкм, а масса представительной пробы пыли электрофильтров и шламов газоочистки, средний диаметр частиц которых варьируется в пределах от 7 мкм до 25 мкм, составила ≈ 1 кг. Из полученных проб определили массу объединенной пробы как произведение массы точечной пробы на число точечных проб, отбираемых от партии.

Для проведения анализа объединенные пробы подготавливали по следующей схеме:

*сушка → перемешивание → сокращение →  
измельчение (до достижения 95 % класса -0,074 мм) → перемешивание*

Пробы для дальнейших аналитических исследований (определения фазового и химического состава) помещались в плотно закрытые пакеты для обеспечения сохранности пробы.

## **2.2 Изучение характеристик объектов исследований**

### **2.2.1 Определение гранулометрического, элементного и фазового состава проб лежалого шлама**

#### *Гранулометрический анализ*

Изучение распределения частиц пробы лежалого шлама по классам крупности проводилось с помощью анализатора размера частиц [78]. Анализ грануло-



метрического состава порошкообразных материалов выполнялся на лазерном анализаторе Analysette 22 NanoTecplus (фирма «Fritsch», Германия), диспергирование в жидкости. Область определяемых размеров частиц составляет от 0,3 до 300 мкм. Чтобы получить представительные пробы для проведения анализа исследуемый материал предварительно тщательно перемешивался и усреднялся (путем квартования). Было проведено 3 параллельных измерения каждой пробы исследуемого материала.

Результаты гранулометрического состава исследуемых образцов лежалого шлама представлены в виде рисунка с интегральной кривой и дифференциальным распределением (рисунок 2.3) и в виде таблиц.

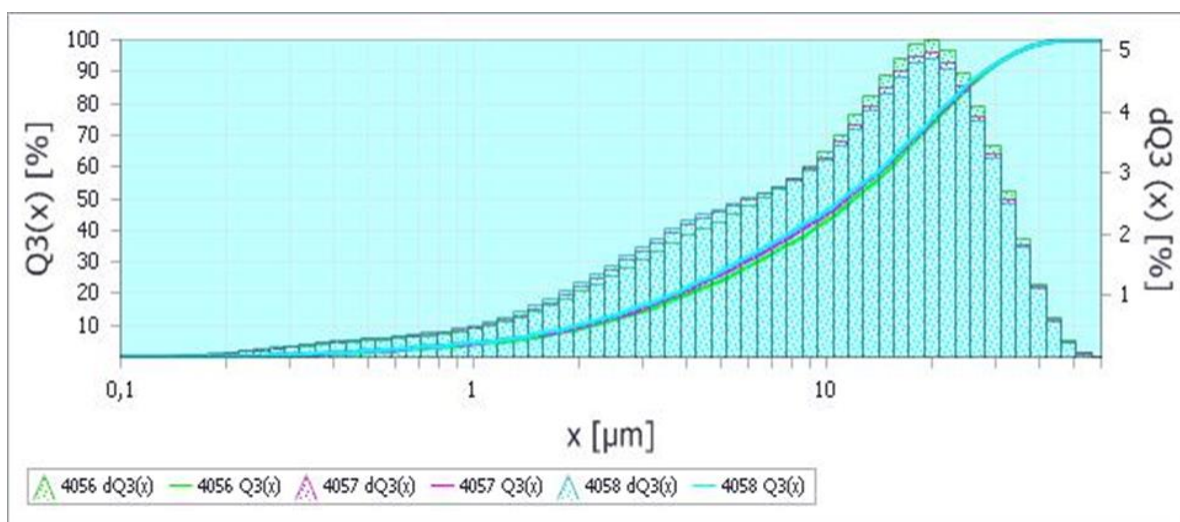


Рисунок 2.3 – Гранулометрический анализ пробы лежалого шлама

Распределение частиц пробы по классам крупности представлены в виде двух столбцов: крупность (в мкм) и выход класса (в %).

Согласно проведенному гранулометрическому анализу, частицы пробы лежалого шлама представлены классом крупности -50 мкм, 90 % составляет класс - 28,1 мкм, 50 % – класс -11,5 мкм (таблицы 2.2, 2.3).

Таблица 2.2 – Распределение частиц образца шлама по классам крупности

Крупность, мкм	Выход класса, %				Коэффициент вариации, %
	Среднее	Номер измерения			
		1	2	3	
0,1	0	0	0	0	0
0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	6,2

0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	6,3
0,5	1,8	1,6	1,8	1,9	6
1	4,3	4	4,4	4,6	5,1
1,5	6,8	6,4	6,9	7,2	4,9
3	15,3	14,3	15,4	16,2	5,2
5	25,8	24,1	26	27,2	5
10	45	43	45,3	46,5	3,2
15	60,7	59,3	61	61,9	1,7
25	85,3	84,8	85,4	85,8	0,5
45	99,5	99,5	99,8	99,6	0
50	100	100	100	100	0

Таблица 2.3 – Распределение частиц измельченного лежалого шлама по выходу класса

Выход класса, %	Крупность, мкм				Коэффициент вариации, %
	Среднее	Номер измерения			
		1	2	3	
5	1,1	1,2	1,1	1,1	4,5
10	2,1	2,2	2,1	2	4,3
20	3,9	4,1	3,8	3,6	5,1
30	6	6,4	5,9	5,6	5,6
40	8,5	9,1	8,4	8,1	5
50	11,5	12,1	11,4	11,1	3,6
60	14,7	15,2	14,7	14,4	2,4
70	18,2	18,6	18,2	17,9	1,6
80	22,3	22,6	22,2	22	1,1
90	28,1	28,3	28	27,8	0,8
95	33	33,2	33	32,7	0,6
98	38,1	38,4	38,1	37,9	0,6
99	41,6	41,7	41,6	41,6	0,4

### *Элементный химический состав проб*

Определение химического состава лежалого шлама и его составляющих проводили в аттестованной и аккредитованной центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) службы качества ИркаЗа согласно стандартным методикам, разработанным непосредственно в лаборатории для подобного типа сырья. Содержание F определяли по ГОСТ 10561-80 «Криолит искусственный технический. Технические условия» [79] титриметрическим методом анализа. На рисунке 2.4 представлены результаты химического состава пробы шлама, складированного на шламо-накопителе [74]. Данные о химическом составе образцов хвостов флотации, шлама газоочистки и пыли электрофильтров приведены в таблице 2.4.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что шлам, накопленный в достаточно большом количестве на шламохранилище алюминиевого предприятия, содержит  $\approx 40,0\%$  полезных компонентов. Данные соединения (в частности, фторсодержащие) необходимо извлекать из техногенного сырья с целью возможного повторного использования, что повысит эколого-экономическую эффективность алюминиевого производства в целом.

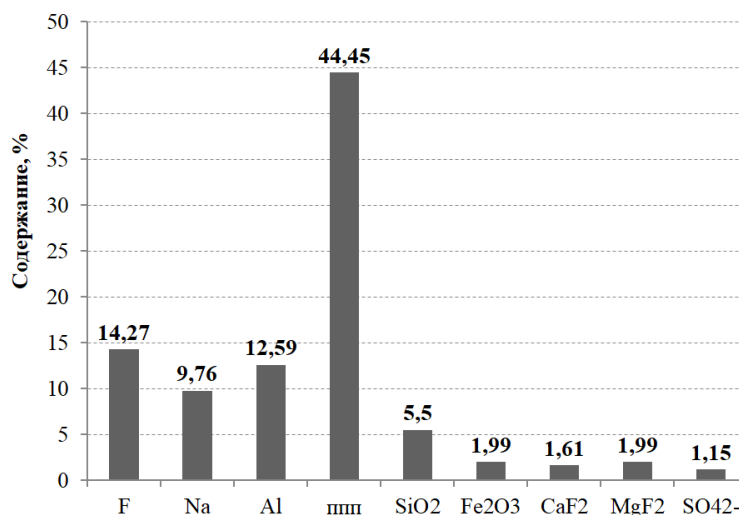


Рисунок 2.4 – Химический состав в пробе лежалого шлама (ппп – потери при прокаливании)

Таблица 2.4 – Химический состав составляющих лежалого шлама [74]

Наименование отхода	Содержание, % масс.								
	F	Na	Al	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	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

Как видно из приведенных в таблице 2.4 данных, основным компонентом хвостов флотации является углерод (как несгораемый продукт). В шламе газоочистки содержится максимальное количество полезных компонентов ( $\approx 63\%$ ). Приблизительно  $40,0\%$  ценных соединений входит в состав пыли, уловленной в электрофильтровых установках. Полученное содержание компонентов в пыли отвечает составу общего шлама со шламохранилища, представленного выше, и, ве-

роятно, зависит от того, что бóльшую часть техногенных отходов шламового поля составляет именно этот вид материала. При этом в пыли, в отличие от шлама газоочистки, F содержится намного меньше, а содержание алюминия, наоборот, больше (в 4,8 раза больше, чем в хвостах флотации).

$Fe_2O_3$  больше всего зафиксировано в пробах пыли и минерального шлама. Это может быть связано с особенностями процесса пылеулавливания газов, в частности, с коррозионным разрушением конструктивных элементов газоочистного оборудования, выполненного из чугуна и стали [32].

В шламе газоочистки, по сравнению с другими видами изучаемых образцов техногенного сырья, содержится бóльшее количество Na (больше чем в 2 раза). Это связано с электролитическим способом получения первичного алюминия и используемой системы «мокрой» газоочистки: для поглощения соединений в отходящих от электролизеров газах применяется раствор кальцинированной соды ( $Na_2CO_3$ ).

#### *Определение фазового состава исследуемых образцов лежалого шлама*

Также были проведены исследования фазового состава проб каждого составляющего лежалого шлама и отдельной пробы лежалого шлама.

Для проведения анализа пробы исследуемых видов мелкодисперсного техногенного сырья истирались в агатовой ступке со спиртом. Рентгеноструктурный (рентгенофазовый) анализ [80, 81] проб проводили с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с вертикальным  $\theta$ - $\theta$  гониометром. Расчет рентгенограмм выполнен с помощью программного обеспечения дифрактометра. Для идентификации фаз использовалась база порошковых дифрактограмм PDF-2. Фазовый состав пробы расшифрован с помощью программы поиска фаз (DiffraPlus, PDF-2, 2007 г.). Полученные количественные соотношения фаз носят приближенный характер. На рисунках 2.5–2.7 представлены результаты рентгенофазового анализа составляющих лежалого шлама.

На рисунке 2.8 представлены результаты фазового анализа с идентифицированными фазами исследуемой пробы мелкодисперсного техногенного материала.

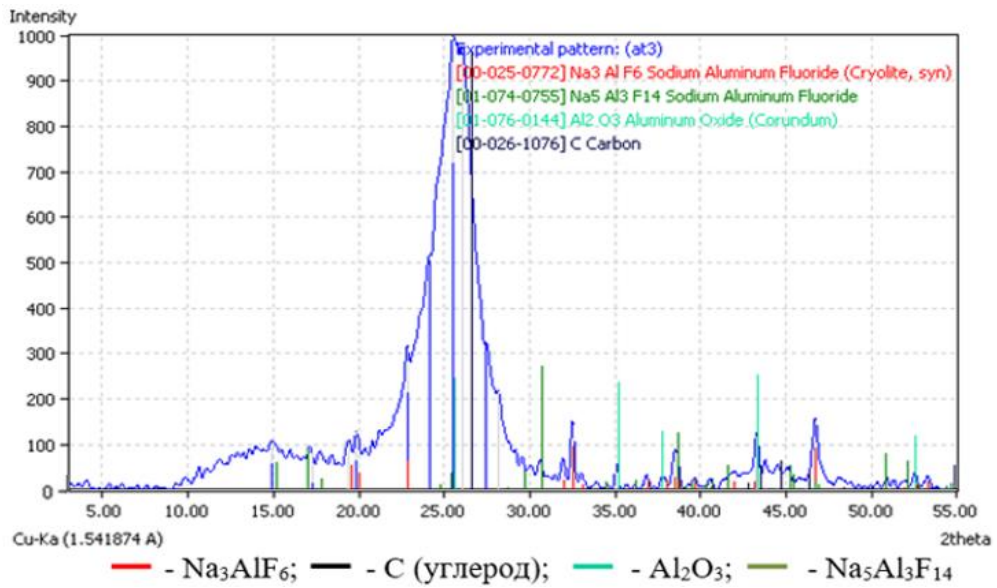


Рисунок 2.5 – Дифрактограмма образца хвостов флотации

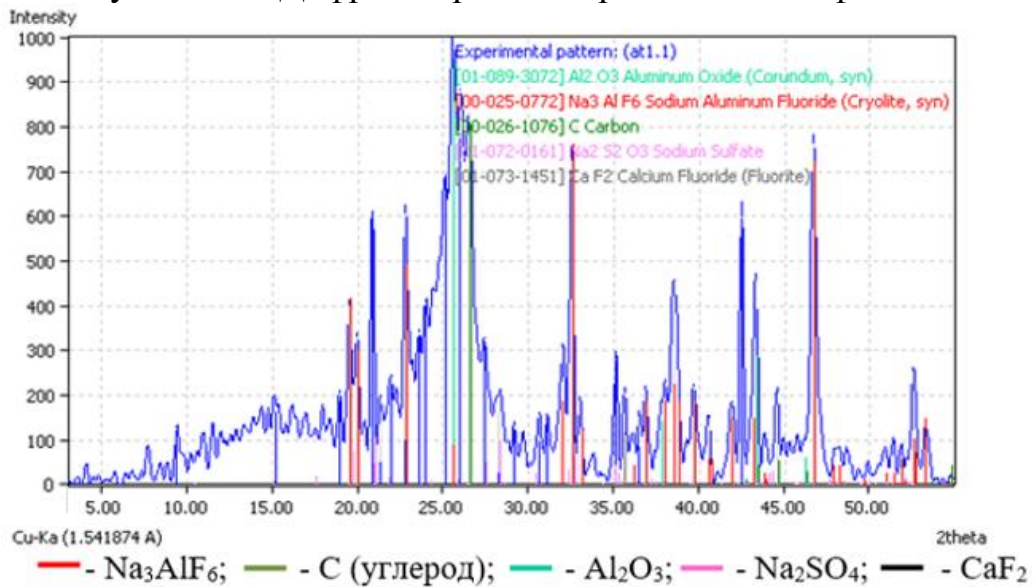


Рисунок 2.6 – Дифрактограмма образца шлама газоочистки

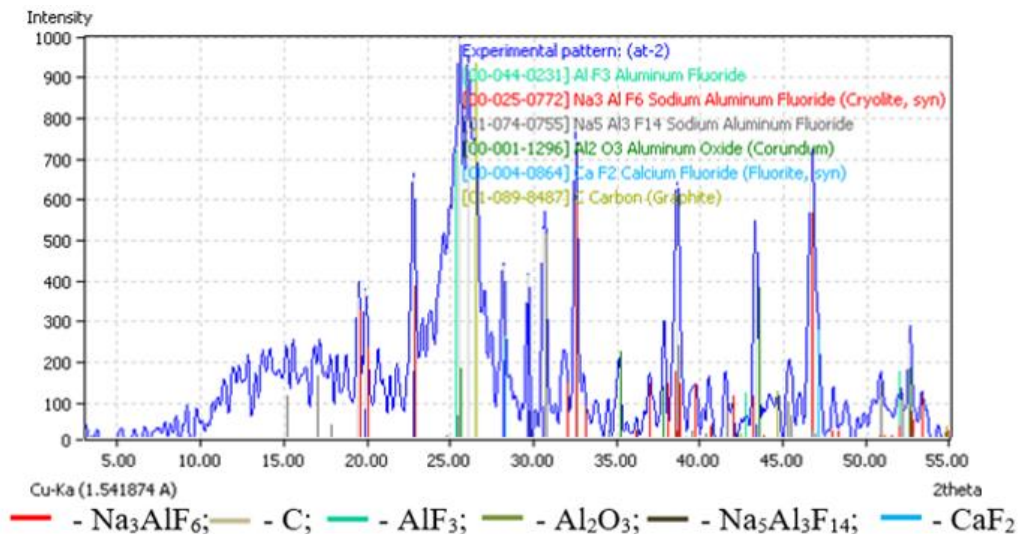


Рисунок 2.7 – Дифрактограмма образца пыли электрофильтров

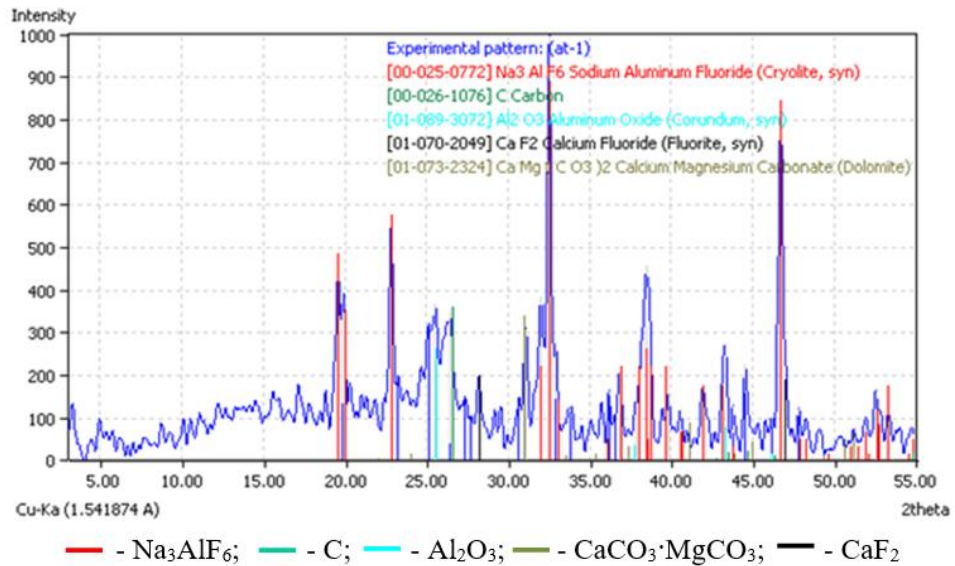
Согласно проведенному анализу проба хвостов флотации представлена в основном С (65 %), а также  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (до 15 %),  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  (10 %) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -корунд) до 10 %. В пробе шлама газоочистки содержатся в основном криолит (60 %), С (20 %), оксид алюминия (корунд) до 10 %; возможно присутствует  $\beta$ -калиевый  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , а также фиксируются следы  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Проба пыли электрофильтров состоит на 50 %  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , по 15 % в ней содержится  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -корунд и  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ , до 10 % – С.  $\text{CaF}_2$  и  $\text{AlF}_3$  зафиксированы в следовых количествах.

Анализ полученных дифрактограмм средней пробы лежалого шлама со шламохранилища Иркутского алюминиевого завода показал, что  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  содержится в среднем 78,7 %, углерода – 11,9 %,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  ряда доломит – 4,44 %, присутствуют следы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунда),  $\text{CaF}_2$ .

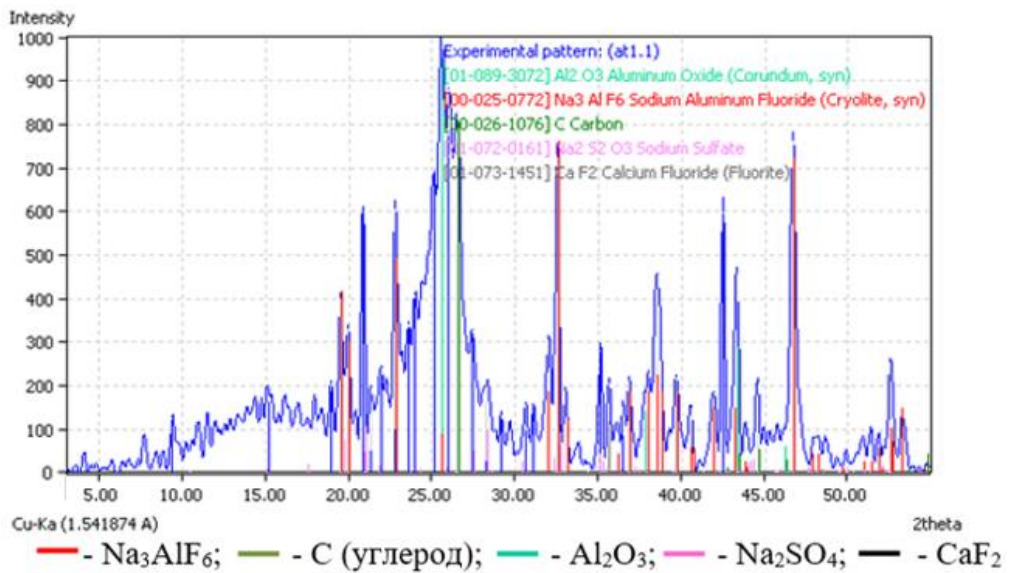
Данные рентгенофазового анализа другой пробы шлама дополнились сульфатом натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Еще одна проба лежалого шлама показала наличие еще двух фторсодержащих соединений:  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  и  $\text{NaMgAl}(\text{F}, \text{OH})_6$ .

Интересен факт присутствия в данной пробе алюмосиликата лития ( $\text{Li}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ ), что связано с поступлением данного редкого элемента – лития – с сырьевыми материалами, по всей вероятности, с глиноземом, произведенном из нефелина [82–84].

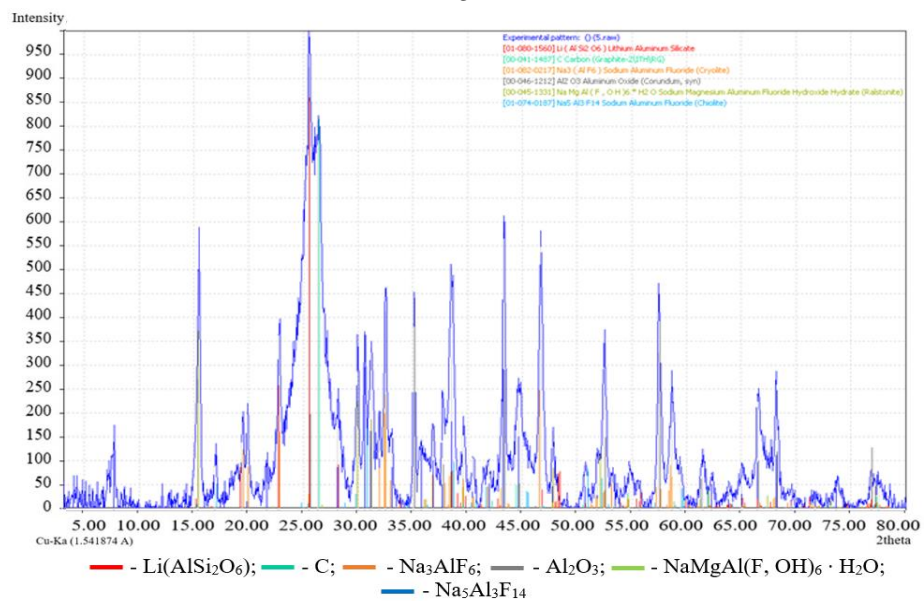
Таким образом, исходя из полученных результатов исследований, можно сделать вывод: электрофильтровая пыль содержит химические соединения, используемые в качестве компонентов электролита для получения первичного алюминия, увлекаемые из электролизера в газоходы за счет повышенного разряжения в системе газоотсоса. Также зафиксировано, что проба шлама газоочистки (в отличие от пыли электрофильтров) не содержит  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  и содержит меньшее количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако в составе шлама присутствует  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , что характерно для данного вида техногенного сырья (ввиду использования «мокрой» газоочистки отходящих газов содовым раствором, поглощающим в том числе и сернистый газ).



a



б



в

Рисунок 2.8 – Дифрактограммы проб лежалого шлама [74]

### *Сканирующая электронная микроскопия*

Исходная проба лежалого шлама была изучена методом СЭМ (рисунок 2.9). Данный метод анализа позволяет с помощью электронного микроскопа исследовать микроструктуру тел при увеличениях до многих сотен тысяч раз (вплоть до атомно-молекулярного уровня), изучить их локальный состав и локализованные на поверхностях или в микрообъемах тел электрические и магнитные поля (микрополя) [85, 86]. Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе JIB-Z4500 (фирма JEOL, Япония).

На рисунке 2.9 представлены фото пробы лежалого шлама при различном увеличении.

Анализ поверхности исследуемых образцов показал, что проба неоднородна по размеру частиц и содержит микровключения, несмотря на то, что она была тщательно измельчена и усреднена.

Результаты элементного и фазового состава исследуемых образцов данного вида техногенного сырья показали, что в них содержатся ценные компоненты, которые можно извлечь и перевести в соединения, которые повторно могут быть использованы при электролитическом производстве алюминия.

#### ***2.2.2 Изучение характеристик образцов отработанной футеровки***

В качестве объекта исследований другого фторсодержащего техногенного сырья (крупнокускового) была отобрана средняя проба угольной части ОФЭ с ИркАЗа. На рисунке 2.10 представлены результаты рентгенофазового анализа пробы угольной части ОФЭ, выполненного с помощью с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) [87, 88].

Как видно из рисунка, угольная составляющая футеровки в среднем содержит, % масс., соответственно, по рисунку 2.10, *а*: NaF – 62,26; C – 17,82; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,23; Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> – 13,24; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 3,45; по рисунку 2.10, *б*: NaF – 43,28; CaF<sub>2</sub> – 6,42; C – 42,31; Al(OH)<sub>3</sub> – 2,7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,29.



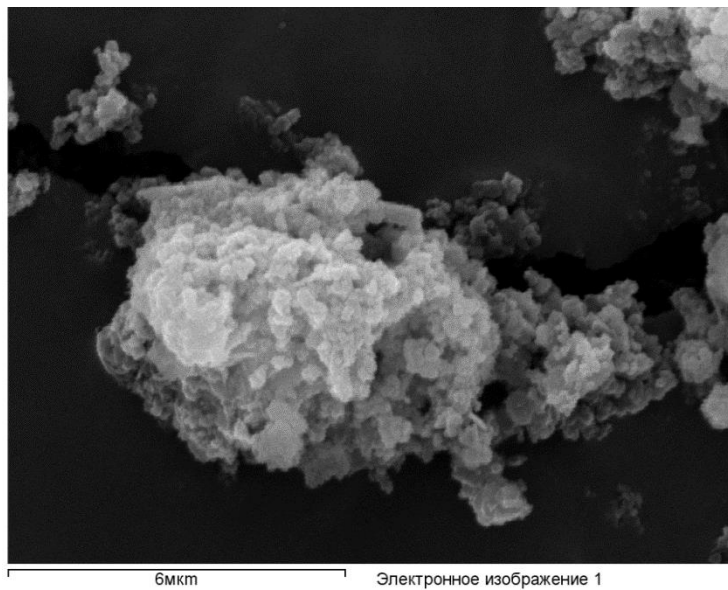
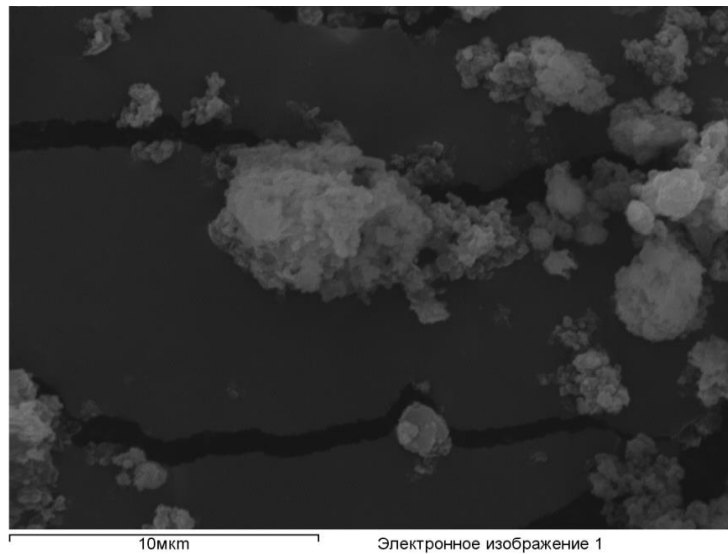
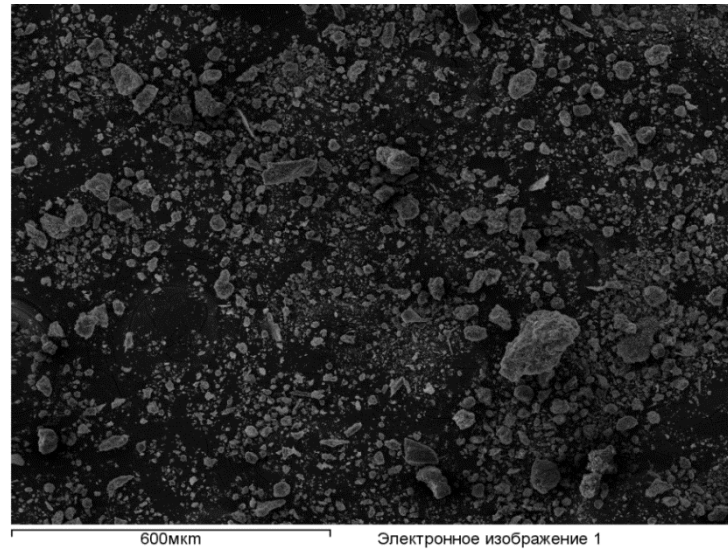
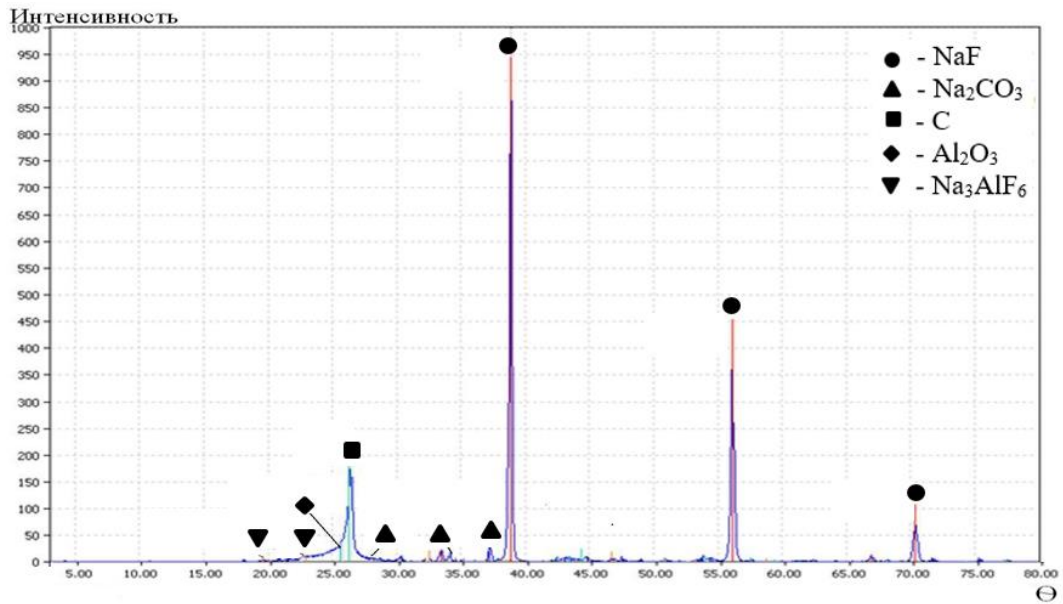
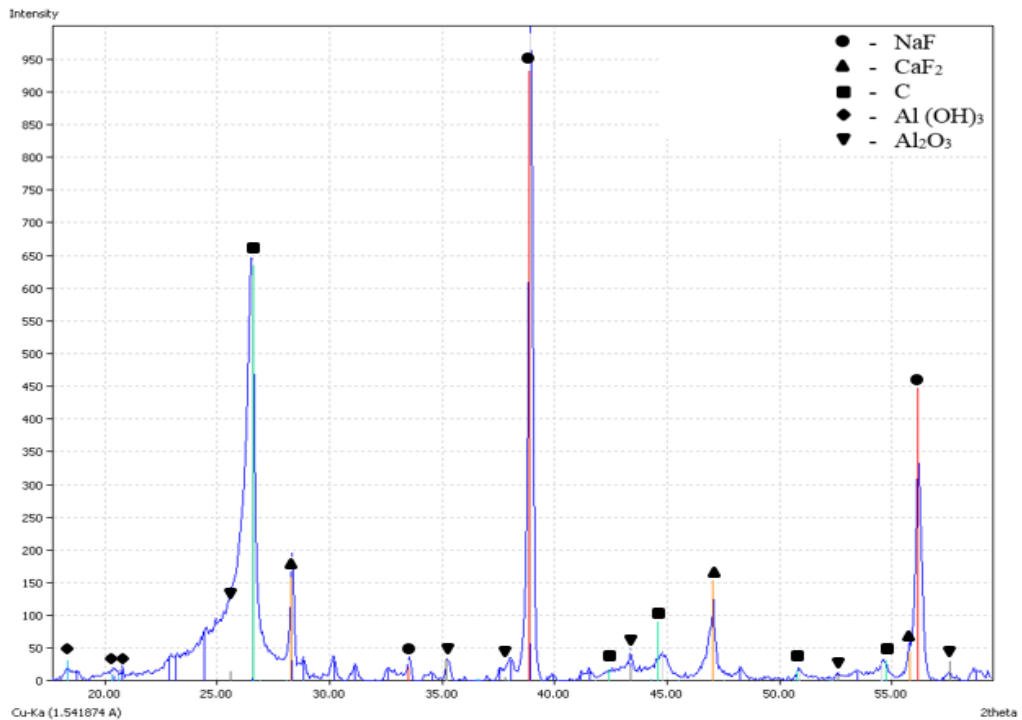


Рисунок 2.9 – Микрофотографии пробы лежалого шлама при различных увеличениях



а



б

Рисунок 2.10 – Дифрактограммы пробы угольной части отработанной футеровки: а – проба 1 [87]; б – проба 2 [88]

По данным других исследователей ОФЭ в своем составе также содержит  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  (в зависимости от вида конкретной электролитной ванны) [4, 7, 32, 43].

Исходная проба 1 ОФЭ содержала, % масс., в среднем: Na – 13,08; C – 36,55; F – 18,96; O – 22,30; Al – 2,67; Si – 2,84; K – 0,65; Ca – 0,45; Ti – 0,57; Fe – 0,05, а также в незначительном количестве Sn, S, Mn и др. Исходная проба 2 ОФЭ

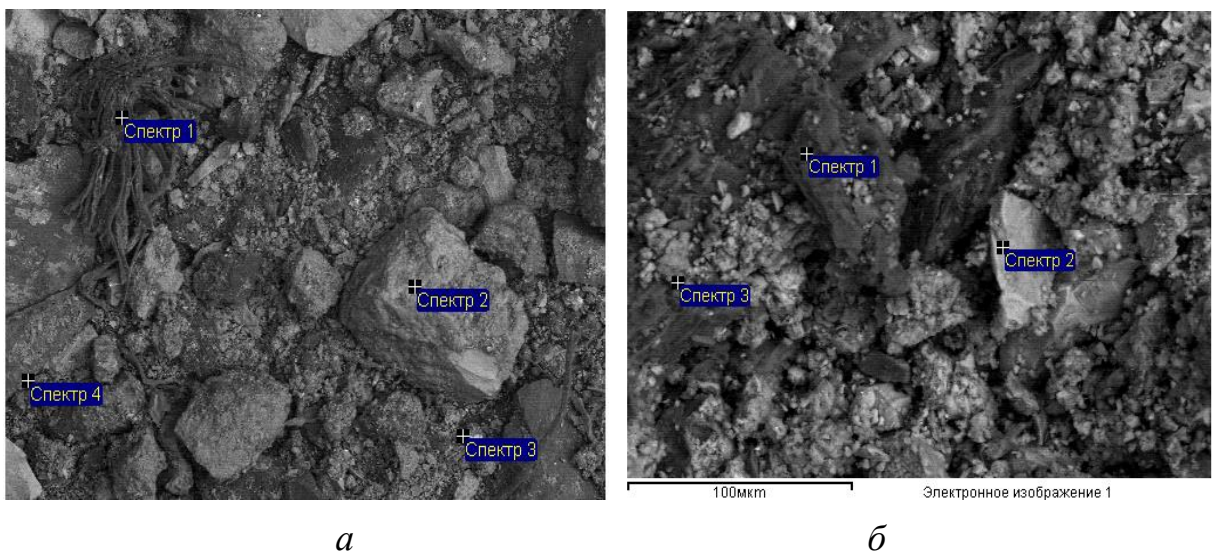
содержала, % масс., в среднем: С – 59,4; Na – 16,53; F – 15,98; Al – 3,21; Ca – 2,49; Si – 0,97; К – 0,58; Fe – 0,31; S – 0,22; Mg – 0,15; Ti – 0,02; Cl – 0,02; Ba – 0,02; Sr – 0,02; Mn – 0,01; Ni – 0,01; Zr – 0,01; V – 0,01, а также в незначительном количестве P, Pb, Cu, Zn.

Был проведен анализ химического состава пробы ОФЭ рентгеноспектральным флуоресцентным методом при помощи спектрометра с волновой дисперсией S8 TIGER (Bruker, Германия). Для построения градуировочных зависимостей применялись стандартные образцы пород карбонатного состава (доломит, известняк), континентальных рыхлых отложений, а также приготовленных смесей на основе графита ОСЧ. Полуколичественный анализ согласно ОСТ 41-08-205-04 «Методики количественного химического анализа» относится к V категории точности. Результаты анализ полученные при помощи метода QUANT EXPRESS.

Согласно РФА содержание F в пробе в среднем составляет 15,6 %.

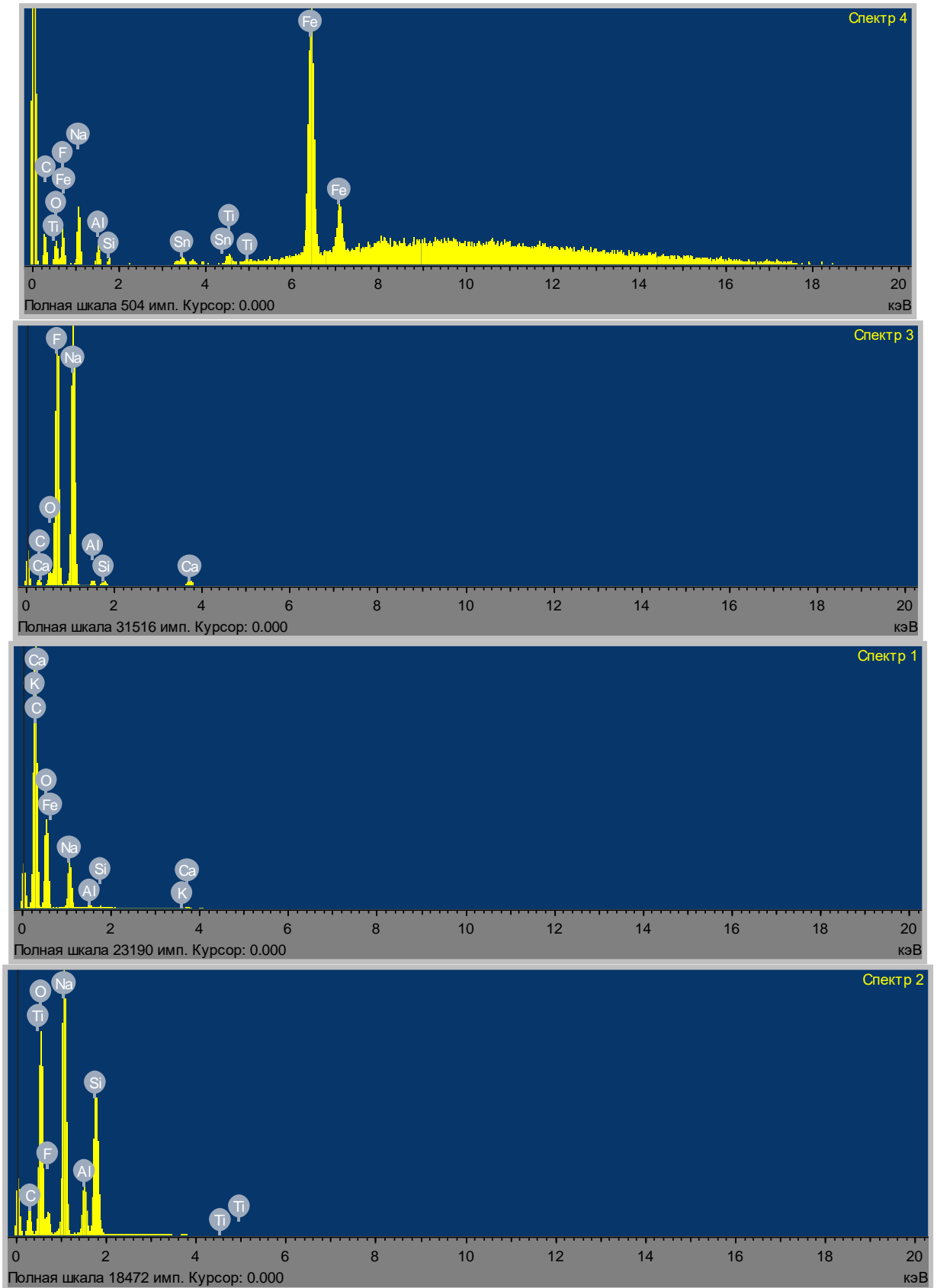
На рисунке 2.11 представлены результаты определения количественного химического состава методом СЭМ проб отработанной футеровки электролизеров филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов.

В таблицах 2.5, 2.6 приведены данные о химическом составе проб ОФЭ.



а

б



в

Рисунок 2.11 – Результаты пробы ОФЭ: а – микрофотография пробы 1 ОФЭ; б – микрофотография пробы 2 ОФЭ; в – спектры элементов (таблица 2.5)

Таблица 2.5 – Результаты анализа химического состава пробы 1 ОФЭ

Спектр	C	O	F	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Sn	Итого
Спектр 1	58,66	36,86		4,00	0,12	0,06	0,05	0,20		0,05		100,00
Спектр 2	16,93	40,22	9,25	21,77	3,09	8,66			0,07			100,00
Спектр 3	6,45	2,86	50,02	38,91	0,60	0,42		0,74				100,00
Спектр 4	15,47	4,76	5,81	8,75	1,52	0,53			1,07	60,57	1,52	100,00
Макс.	58,66	40,22	50,02	38,91	3,09	8,66	0,05	0,74	1,07	60,57	1,52	
Мин.	6,45	2,86	5,81	4,00	0,12	0,06	0,05	0,20	0,07	0,05	1,52	
Среднее	24,38	21,18	21,69	18,36	1,33	2,42	0,05	0,47	0,57	30,31	1,52	

Таблица 2.6 – Результаты анализа химического состава пробы 2 ОФЭ

Спектр	C	O	F	Na	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Fe	Zn	As	Итого
Спектр 1	9,45	4,05		0,49										100,00
Спектр 2	32,20	30,18	10,75	10,19	6,77	6,69		1,72	0,55		0,96			100,00
Спектр 3	30,68	37,14		7,45	3,93	0,70	0,23	0,19	0,29	0,14	18,05	0,48	0,71	100,00
Макс.	95,45	37,14	10,75	10,19	6,77	6,69	0,23	1,72	0,55	0,14	18,05	0,48	0,71	
Мин.	30,68	4,05	10,75	0,49	3,93	0,70	0,23	0,19	0,29	0,14	0,96	0,48	0,71	
Среднее	52,78	23,79	10,75	6,04	5,35	3,70	0,23	0,96	0,42	0,14	9,51	0,48	0,71	

Таким образом, пробы ОФЭ характеризуются неоднородностью распределения элементов, содержание F находится в диапазоне 15,6–18,96 % масс.

### 2.3 Выбор реагента для перевода фтора в раствор при гидromеталлургической переработке фторсодержащих материалов

Как указано в предыдущих разделах данной диссертационной работы, лежалый шлам и отработанная футеровка электролизеров имеют сложный разнообразный химический состав ввиду различных причин и объемов образования в процессе электролиза, а также проникновения компонентов электролита в процессе электролиза криолит-глиноземных расплавов через межблочные швы в катодном устройстве ванны.

Нами были проведены исследования по выбору реагента для перевода ценных компонентов (в частности, F) в раствор гидromеталлургической переработке ОФЭ. Сложность извлечения ценных составляющих из данного вида сырья, как

указано выше, обусловлена комплексностью ее состава и избирательностью компонентов к растворителям.

Образцы угольной части отработанной футеровки филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов являлись объектом исследований. В качестве растворителя были использованы растворы 2 % NaOH и 2 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, являющиеся наиболее эффективными растворителями [24, 89]. Выщелачивание проводили в термостойком стеклянном стакане емкостью 400 мл при соотношении Ж:Т = 6:1 и перемешивании с помощью магнитной мешалки. Выщелачивание проводили в течение 60 мин.

Пульпа после выщелачивания фильтровалась на вакуум-филт্রে, кеки промывались дистиллированной водой; отфильтрованный раствор анализировался на содержание фтора с помощью методики измерений массовой концентрации фторид-ионов «Капель» [90, 91].

Как видно из представленных на рисунке 2.12 данных, с увеличением продолжительности выщелачивания содержание углерода в пробах кека равномерно возрастает. Это свидетельствует об активном взаимодействии компонентов ОФЭ с растворителями.

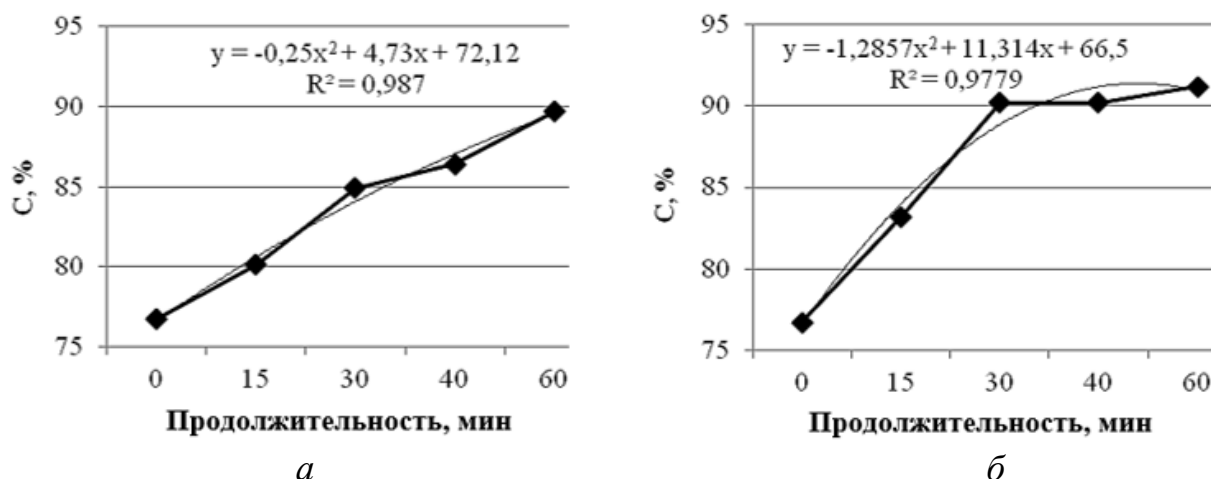


Рисунок 2.12 – Изменение содержания углерода в кеках выщелачивания при использовании различных реагентов: *a* – NaOH, *б* – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Исследуемые растворы после кислотной и щелочной обработок ОФЭ (при комнатной температуре) были проанализированы на содержание в них F (Приложение Г); полученные результаты представлены на рисунке 2.13.

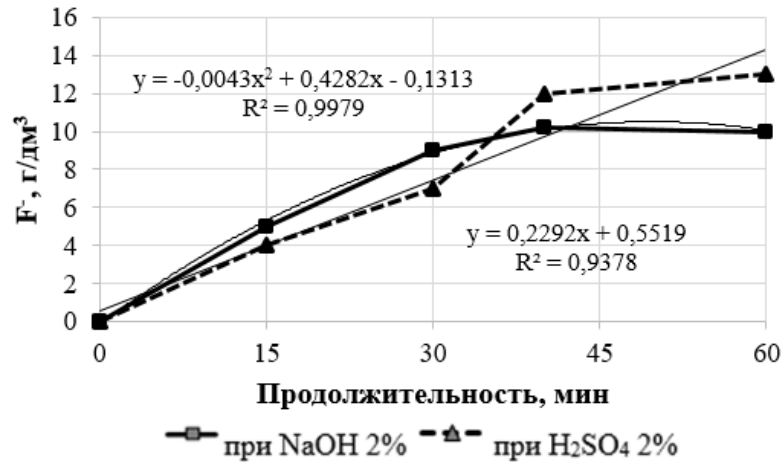


Рисунок 2.13 – Зависимость концентрации  $F^-$  в растворах выщелачивания угольной ОФЭ от вида реагента и продолжительности

Как видно из представленных на рисунке 2.13 данных, при использовании  $H_2SO_4$  достигается более высокая степень перехода данного элемента в раствор: так, в интервале с 30-ой до 60-ой мин извлечение  $F$  в раствор возросло на 53,8 % (с 7 г/дм<sup>3</sup> до 13 г/дм<sup>3</sup>). При щелочной переработке ОФЭ содержание  $F^-$  в растворе достигло 10,0 г/дм<sup>3</sup> на 40-ой мин выщелачивания и далее оставалось неизменным.

Кеки выщелачивания также были проанализированы методом РФА на спектрометре с волновой дисперсией S8 TIGER (Bruker, Германия) на остаточное содержание фтора. Результаты анализа химического состава кеков, образующихся после выщелачивания примесей из ОФЭ с использованием различных реагентов, представлены на рисунке 2.14.

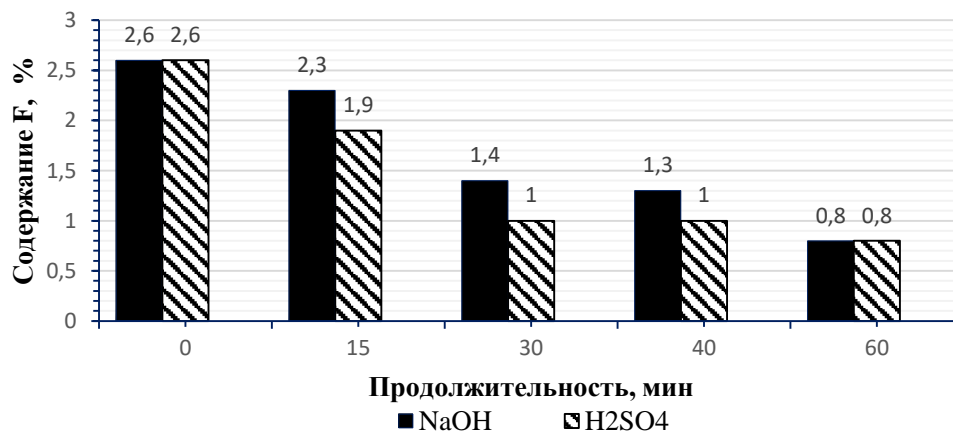


Рисунок 2.14 – Содержание фтора в кеках переработки ОФЭ

Результаты проведенных исследований показали эффективность применения серной кислоты в качестве растворителя для извлечения F из ОФЭ. Однако при использовании данного реагента концентрация сульфатов в растворах выщелачивания значительно возрастает: согласно данным РФА, она составляет 31,2 г/м<sup>3</sup>, что негативно может сказаться на сроке службы оборудования при использовании данных растворов для переработки ОФЭ. В связи с этим для дальнейших исследований в качестве реагента был выбран щелочной раствор с концентрацией 2,0–3,0 % масс. [88].

## 2.4 Выводы к главе 2

Для выполнения аналитических исследований характеристик образцов фторсодержащего техногенного сырья (ОФЭ и лежалого шлама) Иркутского алюминиевого завода нами использовались различные современные методы анализа: приближенно-количественный рентгеноспектральный флуоресцентный, химический, рентгенофазовый, титриметрический, а также сканирующая электронная микроскопия.

По данным гранулометрического анализа частицы пробы лежалого шлама представлены классом крупности -50 мкм, 90 % составляет класс -28,1 мкм, 50 % – класс -11,5 мкм.

В результате исследований химического состава показано, что проба лежалого шлама, накопленного в большом количестве на шламохранилище, в целом содержит  $\approx 40,0$  % полезных компонентов (фтор, натрий, алюминий). Шлам газоочистки содержит максимальное количество полезных компонентов  $\approx 63$  %. Пыль электрофильтров содержит  $\approx 40$  % ценных соединений.

Анализ полученных дифрактограмм показал, что проба лежалого шлама со шламохранилища в своем составе содержит (в среднем) до 78,7 %  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , 11,9 % С, 4,44 %  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  (ряда доломит), следовые количества  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -корунда,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  и  $\text{NaMgAl}(\text{F}, \text{OH})_6$ .

Угольная часть ОФЭ содержит различные соединения: графит С (являющийся основой катодных блоков), криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , хиолит  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ , оксид



кремния  $\text{SiO}_2$ , алюминат натрия  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ , фторид кальция  $\text{CaF}_2$ , глинозем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , фторид натрия  $\text{NaF}$ , алюминат калия  $\text{K}_{1,44}\text{Al}_{10,88}\text{O}_{17,23}$  и др. Основными соединениями, содержащими фтор, являются криолит, хиолит, фториды натрия, кальция, магния. Содержание F находится в диапазоне 15,6–18,96 % масс.

В качестве растворителя при гидрометаллургической переработке лежалого шлама и ОФЭ был выбран раствор каустической соды с концентрацией 2,0–3,0 % масс.

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРИОЛИТА ИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ИРКУТСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА

#### 3.1. Термодинамика реакций щелочного выщелачивания фтора из техногенного сырья алюминиевого производства

Как было указано выше, вопросам переработки фторсодержащих отходов алюминиевого производства уделяется заметное внимание со стороны ученых и производителей во всем мире. Оценить термодинамическую (ТД) вероятность взаимодействия компонентов техногенных отходов с раствором каустической соды с переходом в раствор фтора можно по знаку изменения энергии Гиббса ( $\Delta G_p^0$ ).

Известно, что процесс выщелачивания состоит из трех стадий: подвода реагирующих веществ к твердой поверхности; химической реакции; отвода растворимых продуктов реакции в раствор [92]. При выборе растворителя опираются на свойства и составы водных растворов неорганических кислот, щелочей и солей. При обработке фторсодержащих техногенных продуктов раствором гидроксида натрия протекают основные реакции [24, 32, 44, 66, 93], приведенные в таблице 3.1. Данные рассчитаны с помощью компьютерной программы «HSC Chemistry 6.0», приведены значения  $\Delta G_p^0$  при изменении температуры.

Проведенные авторами [94] исследования по растворимости фторида натрия в каустической щелочи (реакция (3.8)) и также описанные в [24, 66] показали, что с увеличением концентрации щелочи от 0 до 5 моль/дм<sup>3</sup> растворимость NaF уменьшается почти на порядок. Кроме этого, влияние температуры на растворимость практически не наблюдается. Фторид кальция химически относительно пассивен, поскольку растворимость данного соединения в воде и слабых щелочных растворах очень низкая [7, 95, 96].

Таблица 3.1 – Основные химические реакции взаимодействия компонентов фторсодержащего сырья с раствором каустической соды

№ п/п	Химическая реакция	Температура, °С									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
		$\Delta G_T^0$ , кДж/моль									
1	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 2\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 6\text{NaF} + \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-436,192	-434,695	-432,569	-429,715	-426,095	-421,336	-415,319	-408,696	-401,504	-393,710
2	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} + 6\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 14\text{NaF} + 3\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-1415,851	-1415,475	-1415,102	-1414,730	-1414,356	-1413,977	-1413,593	-1413,202	-1412,802	-1412,392
3	$\text{AlF}_3 + 2\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{NaF} + \text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-524,510	-524,583	-524,658	-524,732	-524,805	-524,876	-524,945	-525,011	-525,074	-525,133
4	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{solid}) + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{liquid}) + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	17,779	17,747	17,692	17,614	17,514	17,395	17,256	17,100	16,926	16,736
5	$2\text{Al} + \text{Na}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2\uparrow$	-1047,962	-1049,913	-1051,827	-1053,705	-1055,547	-1057,354	-1059,127	-1060,866	-1062,572	-1064,244
6	$\text{Al}_4\text{C}_3 + 2\text{Na}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{NaAlO}_2 + 3\text{CH}_4\uparrow$	-2047,130	-2049,053	-2050,873	-2052,591	-2054,211	-2055,733	-2057,160	-2058,494	-2059,736	-2060,889
7	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-179,803	-179,950	-180,098	-180,246	-180,393	-180,538	-180,681	-180,820	-180,956	-181,087
8	$\text{NaF}(\text{solid}) + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaF}(\text{liquid}) + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	19,766	19,752	19,729	19,698	19,660	19,615	19,563	19,504	19,439	19,367
9	$\text{MgF}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NaF} + \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$	-242,293	-241,938	-241,571	-241,193	-240,803	-240,404	-239,994	-239,574	-239,145	-238,707
10	$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-234,717	-234,691	-234,665	-234,638	-234,610	-234,582	-234,553	-234,524	-234,495	-234,464
11	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaF} \leftrightarrow \text{AlF}_3 + 3\text{NaOH}$	208,193	207,849	207,498	207,141	206,776	206,404	206,025	205,640	205,248	204,850
12	$\text{AlF}_3 + 3\text{NaF} \leftrightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6$	-87,313	-87,493	-87,673	-87,854	-88,035	-88,216	-88,397	-88,579	-88,760	-88,942
13	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{LiOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	-173,474	-173,228	-172,970	-172,700	-172,420	-172,128	-171,827	-171,517	-171,197	-170,869
14	$\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$	-205,016	-204,881	-204,736	-204,581	-204,417	-204,243	-204,060	-203,869	-203,669	-203,460
15	$\text{MgCO}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$	-256,178	-256,108	-256,027	-256,027	-255,833	-255,721	-255,600	-255,471	-255,334	-255,188

### 3.2 Применение ультразвука для интенсификации технологических процессов

Известно, что применение ультразвука (УЗ) помогает интенсифицировать технологические процессы обработки рудного и нерудного минерального сырья, кварцевых песков, порошковых материалов. Эффективность воздействия УЗ на жидкие и жидко-дисперсные среды обусловлена кавитацией, которая возникает при распространении высокоинтенсивных колебаний в изучаемых средах. При этом данные колебания способствуют формированию на различных примесных элементах и газовых пузырьках разрывы жидкости, которые превращаются в колеблющиеся парогазовые пузырьки. Эти эффекты ускоряют протекание химических реакций и различных других физико-химических процессов. Так, пульсации кавитационных полостей при определенных условиях способны создавать чрезвычайно высокие давления и температуры в микрообъемах жидкости [97].

Выщелачивание под воздействием УЗ колебаний является эффективным и экономичным методом и широко используется для повышения скорости химических процессов. УЗ требует только присутствия жидкости для передачи своей энергии, и оборудование можно легко эксплуатировать в процессе выщелачивания.

Процесс извлечения какого-либо элемента из мелкофракционного твердого материала, частицы которого взвешены в потоке жидкости, как правило, лимитируется внутренней диффузией. При выщелачивании возникает сопротивление процессу – проникновению растворителя - со стороны образующегося диффузионного слоя. Кроме этого, сопротивление диффузии может оказывать и образующаяся в ряде случаев вследствие разложения пленка из нерастворяющихся в данном растворителе соединений. Имеющиеся в частицах твердого материала поры и капиллярные каналы образованного «кокона», по которым транспортируются реагент и растворяемое вещество, также оказывают сопротивление проникновению растворителя [97].

С течением времени толщина и плотность образовавшихся пленок увеличиваются, а диффузионная проницаемость их уменьшается, что приводит к замедле-

нию и полному прекращению массообмена. При воздействии упругих колебаний значительно возрастает скорость перемещения частиц твердой фазы, распределенных в объеме жидкости, и резко уменьшается толщина пограничного диффузионного слоя. Вследствие этого интенсифицируются процессы массообмена [98–100].

Возникающие в жидкости под влиянием УЗ значительные турбулентные потоки, кавитация, звуковое давление и некоторые другие эффекты изменяют характер диффузионного граничного слоя, непосредственно прилегающего к поверхности частиц вещества, толщиной которого лимитируется скорость процесса выщелачивания. Возникающие при этом микропотоки на границе раздела фаз при воздействии УЗ ведут к образованию граничного слоя значительно более тонкого, чем при естественной или вынужденной конвекции [98, 99].

Механизм акустического воздействия на систему «фторсодержащие частицы - щелочной раствор» можно представить, как суммарное воздействие следующих основных факторов [99]: кавитации, акустических течений и радиационного давления, обеспечивающего проникновение реагента в поры и трещины фторуглеродных частиц.

Так как фторсодержащие соединения в пробах как ОФЭ, так и лежалого шлама, находятся в виде включений по всему объему материала, то можно предположить, что лимитирующей стадией процесса является внутренняя диффузия. УЗ колебания как раз и играют главную роль, способствуя интенсификации внутренней диффузии.

При захлопывании пузырька, который возникает при разрыве жидкости под действием УЗ волны, возникает ударная волна, развивающая громадные давления. Поскольку кавитационных пузырьков много и захлопывание их происходит много тысяч раз в секунду, то кавитация вызывает появление множества микротрещин на поверхностях частиц ОФЭ или лежалого шлама, и под влиянием ускорения молекулярной диффузии раствор по капиллярам проникает вглубь обрабатываемых частиц, ускоряя выщелачивание примесей из исследуемых материалов.

Авторами [101] были проведены исследования по оптимизации процесса очистки углерода отработанного катода алюминиевого электролизера под воздействием УЗ методом Тагучи при традиционном механическом перемешивании и ультразвуковом воздействии, соответственно. Начальная концентрация щелочи оказывала значительное влияние как в процессах выщелачивания с помощью ультразвука, так и при механическом перемешивании, и эффект уступал только эффекту УЗ мощности. Оптимальными параметрами были температура 60 °С, время выщелачивания 50 мин, соотношение жидкого и твердого вещества 10 мл/г (10:1), начальная концентрация щелочи 1 моль/л ( $\approx 4\%$ ) и мощность УЗ 400 Вт. Чистота углерода, полученного при обработке отработанного катодного углерода в оптимальных условиях, составила 94,39 %. Основной задачей использования УЗ являлось получение угольного концентрата с минимальным содержанием примесей

Авторы работы [102] угольную часть ОФЭ подвергали щелочной обработке для изучения различных эффектов влияния УЗ и традиционных методов на скорость выщелачивания фтора и повышение содержания углерода в кеке выщелачивания. В качестве реакционной системы использовали гидроксид натрия, растворенный в деионизированной воде. Путем однофакторных экспериментов и сравнения двух методов выщелачивания оптимальная скорость выщелачивания  $F$  и содержание углерода в остатке для процесса УЗ выщелачивания были получены при следующих условиях: температура 70 °С, продолжительность выщелачивания 40 мин, исходное массовое отношение щелочи к ОФЭ (начальное отношение щелочи к материалу) 0,6, отношение жидкого к твердому веществу 10 мл/г, мощность УЗ 400 Вт, соответственно. В оптимальных условиях содержание углерода в кеке выщелачивания составило 94,72 %, что на 2,19 % больше, чем содержание углерода в кеке традиционного выщелачивания. Сточные воды после выщелачивания обрабатывали хлористым кальцием ( $CaCl_2$ ) и хлорной известью, а очищенные сточные воды рециркулировали щелочным раствором. В целом, благодаря преимуществам воздействия ультразвука, щелочное выщелачивание с помощью УЗ является процессом с более высокой скоростью удаления примесей.

В исследовании автора [103] представлены результаты очистки кремния от примесей с помощью соляной кислоты при одновременном УЗ воздействии на пульпу. Такое рафинирование позволяет получить кремниевый порошок чистотой 99,90 %. Проведено исследование влияния различных факторов процесса выщелачивания с применением УЗ на степень очистки порошкообразного кремния предлагаемым способом рафинирования. В процессе выщелачивания температура за счет явления кавитации самопроизвольно повышалась в среднем до  $47 \pm 3$  °С. Снижение содержания примесей в обрабатываемом материале составило 88,3–89,5 % масс.

УЗ активно используется в процессах обогащения полезных ископаемых для улучшения флотуемости обрабатываемых минералов [104]. В известном способе механизм воздействия ультразвука заключается в увеличении суммарной поверхности обрабатываемых минеральных частиц, что в дальнейшем повышает флотуемость, обогатимость.

Таким образом, как показано выше, УЗ акустические воздействия оказывают положительное влияние на процессы, способствующие повышению извлечения ценных компонентов. В связи с этим наши исследования были направлены на использовании кавитационных колебаний на пульпу выщелачивания с целью максимального перехода фтора в раствор.

### **3.3 Разработка методики переработки угольной части отработанной**

#### **футеровки электролизеров с использованием ультразвука**

##### ***3.3.1 Характеристика и описание лабораторной установки для ультразвукового выщелачивания фтора***

Согласно проведенным ранее исследованиям по выщелачиванию фтора из угольной части ОФЭ раствором каустической соды, в наших экспериментах была принята концентрация 2,0 % масс. Ультразвуковая установка И100-6/2М (фирмы «Ультразвуковая техника – ИНЛАБ», Россия, <http://utinlab.ru/>) для лабораторных исследований по изучению воздействия УЗ колебаний на жидкие среды предназначена для исследования воздействия ультразвука на процесс выщелачивания (в

нашем случае) в кавитационном и докавитационном режимах. Установка позволяет обрабатывать жидкости и детали в емкости пользователя, устанавливаемой на штативном столике (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Технические характеристики ультразвуковой установки И100-6/2М

Рабочая частота ПМС-1-22, кГц	22 ± 10 %
Рабочая частота ПМС-1-30, кГц	30 ± 10 %
Масса преобразователя, кг	4
Габариты штатива, мм	260×190×h680
Масса штатива, кг	8,5

Ультразвуковой генератор (таблица 3.3) серии И10 имеет ступенчатую регулировку выходной мощности (50 %, 75 %, 100 %) номинальной выходной мощности. УЗ установка снабжена тремя различными видами волноводов-излучателей с различным коэффициентом усиления. В результате можно получить УЗ колебания в исследуемых средах в интервале от 0 до 80 мкм при частоте 22 кГц.

Таблица 3.3 – Характеристики УЗ генератора

Диапазон рабочих частот, кГц	20 ÷ 34
Длина кабеля подключения нагрузки, не более, м	3
Потребляемая мощность, не более, Вт	1000
Напряжение питания, В	220 ± 10 %
Частота сети питания, Гц	50 ± 10 %
Габаритные размеры, мм	300×300×h120
Масса, не более, кг	6

Нами были проведены лабораторные исследования по щелочному выщелачиванию фтора из образцов ОФЭ филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов. Образцы угольной футеровки перед началом исследований подверглась измельчению на щековой дробилке до крупности -10+5 мм в ЦЗЛ Иркутского алюминиевого завода с дальнейшим истиранием в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния.

Предварительные лабораторные исследования по выщелачиванию фтора из навески ОФЭ массой 50 г проводились 2 %-ным раствором NaOH в термостойком стеклянном стакане емкостью 400 мл при отношении Ж:Т = 6:1 и перемешивании с помощью магнитной мешалки. Диспергатор ультразвуковой установки поме-




щался в стакан с пульпой (рисунок 3.1) [100].

Исходя из полученных первоначальных данных лабораторных исследований выщелачивания фтора из ОФЭ, для дальнейших экспериментов нами был выбран третий тип (с зауженным концом) насадки ультразвуковой установки И100-6/2М (см. таблицу 3.4).



Рисунок 3.1 – Установка для выщелачивания фтора из образца угольной части ОФЭ

Таблица 3.4 – Условия экспериментов и результаты предварительных лабораторных исследований выщелачивания фтора из угольной части ОФЭ [105]

№ опыта	Вид насадки	Температура раствора, °С		Частота, кГц	Концентрация F <sup>-</sup> в растворе, г/дм <sup>3</sup>
		начало опыта	окончание опыта		
1	–	23	23	–	0,986
2		24	60	20,570	4,91
3		22	52	21,070	6,301
4		22	60	21,525	8,135

В процессе выщелачивания наблюдалось самопроизвольное повышение температуры пульпы до 60 °С, что можно связать с возникновением кавитации в растворе за счет ультразвука. При этом дополнительного подвода тепла не ис-

пользовалось. В результате концентрация фтора, перешедшего в раствор, достигала максимальных  $8,135 \text{ г/дм}^3$  в течение 30 минут, в сравнении с  $0,986 \text{ г/дм}^3$  при нормальных условиях без УЗ.

На основании проведенных лабораторных исследований по выщелачиванию фтора с использованием установки И100-6/2М с различными видами насадок (зонтичного типа, цилиндрического типа и с конусообразным концом) было выявлено, что наилучшие показатели (максимальное самопроизвольное увеличение температуры пульпы без дополнительного подогрева пульпы, большее значение степени извлечения фтора) были получены при использовании насадки с конусообразным (зауженным) концом (см. таблицу 3.4).

Поскольку при выщелачивании фтора из ОФЭ при воздействии УЗ без дополнительного нагрева не дало высоких значений извлечения фтора в раствор, нами были проведены эксперименты при фиксированной температуре –  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  при использовании выбранной насадки (с зауженным концом) УЗ установки. Среднее значение концентрации фторид-иона в растворах ультразвукового выщелачивания составила  $15,73 \text{ г/дм}^3$  (Приложение Д).

Дальнейшие эксперименты с целью определения оптимальных параметров выщелачивания фтора из навески ОФЭ той же массы проводились 1,5, 2,0 и 2,5 % растворами NaOH при различных значениях Ж:Т (6:1, 7:1 и 8:1). Продолжительность выщелачивания составила 30–90 мин. Пульпа после выщелачивания фильтровалась на вакуум-фильтре, кеки промывались дистиллированной водой; отфильтрованный раствор также анализировался на содержание фтора с помощью методики измерений массовой концентрации фторид-ионов «Капель» [90, 91].

### **3.3.2 Определение оптимальных параметров выщелачивания фтора из ОФЭ**

#### *3.3.2.1 Математическое планирование эксперимента с применением программы «PlanExp B-D13»*

Для выявления оптимальных параметров извлечения фтора из угольной части ОФЭ при ультразвуковой щелочной ее переработке переменными факторами были выбраны концентрация растворителя, продолжительность и Ж:Т [106].

Моделирование проводилось с применением компьютерной программы «PlanExp B-D13», разработанной в среде программирования Microsoft Visual Basic 6.0 [107].

В качестве параметров процесса (факторов варьирования), которые оказывают влияние на максимальный переход фтора в раствор, нами были выбраны: продолжительность ( $x_1$ ), концентрация реагента ( $x_2$ ), Ж:Т ( $x_3$ ). В качестве основного уровня  $\widetilde{x}_{0i}$  и интервалов варьирования  $J_i$  выбраны, соответственно: продолжительность, мин – 60 и 30; концентрация NaOH, % масс. – 2 и 0,5; Ж:Т – 7 и 1 (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Факторы и интервалы их варьирования

Фактор	Нулевой уровень $\widetilde{x}_{0i}$ (0)	Интервал варьирования $J_i$	Верхний уровень фактора (+)	Нижний уровень фактора (-)	Фактор
$x_1$	60	30	90	30	$x_1$
$x_2$	2	0,5	2,5	1,5	$x_2$
$x_3$	7	1	8	6	$x_3$

Для определения воспроизводимости выходного параметра ( $y$ ) проводилось 3 опыта; в результате получена матрица планирования и натуральные значения переменных (факторов) [107], которые приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – План эксперимента и значение выходного параметра

Номер опыта	Матрица планирования			Натуральные значения переменных			$y$ (концентрация фтора в растворе), г/дм <sup>3</sup>		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Продолжительность, мин	Концентрация NaOH, % масс.	Ж:Т			
1	-1	-1	-1	30	1,5	6	6,93	7,23	7,32
2	+1	-1	-1	90	1,5	6	20,04	19,99	19,82
3	-1	+1	-1	30	2,5	6	5,97	6,21	6,36
4	-1	-1	+1	30	1,5	8	4,65	4,67	4,59
5	-1	0,19	0,19	30	2,095	7,19	6,86	6,83	7,10
6	0,19	-1	0,19	65,7	1,5	7,19	14,84	15,24	15,43
7	0,19	0,19	-1	65,7	2,095	6	16,37	16,30	16,05
8	-0,29	+1	+1	51,3	2,5	8	13,11	12,78	12,78
9	+1	-0,29	+1	90	1,855	8	15,97	16,15	15,91
10	+1	+1	-0,29	90	2,5	6,71	15,73	15,92	15,78

Полученное уравнение математической модели процесса выщелачивания фтора из ОФЭ имеет вид:

$$y=14,731+5,151x_1-0,268x_2-0,772x_3-2,703x_1^2-0,52x_2^2+0,03x_3^2-0,752x_1x_2-0,485x_1x_3+0,964x_2x_3. \quad (3.16)$$

Проверка адекватности данной модели производилась по критерию Фишера (F-критерию), расчетное значение которого ( $F_{\text{расч.}}$ ) сравнивалось с табличным ( $F_{\text{табл}}$ ) для выбранных уровня значимости ( $\alpha$ ) 5 % и числа степеней свободы ( $f_{\text{неод}}$ ) при значимых коэффициентах (=1):

$$F_{\text{расч.}} < F_{\text{табл}} = 4,1 < 4,35.$$

Таким образом, данное уравнение математической модели процесса выщелачивания является адекватным.

С целью визуального упрощения и удобства работы с математической моделью функцию трех переменных необходимо преобразовать в функцию двух переменных (то есть поочередно один из факторов принимался как постоянный). В результате получились 3 варианта математической модели:  $y = f(x_2, x_3)$  при  $x_1 = \text{const}$ ,  $y = f(x_1, x_3)$  при  $x_2 = \text{const}$  и  $y = f(x_1, x_2)$  при  $x_3 = \text{const}$ . Были построены диаграммы линий равного уровня (изолиний), представляющие собой проекции трехмерных поверхностей на плоскости  $(x_2; x_3)$ ,  $(x_1; x_3)$  и  $(x_1; x_2)$  (рисунки 3.2–3.4).

В результате анализа построенных диаграмм ( $y = f(x_2, x_3)$  при  $x_1 = \text{const}$ ) были определен экстремум функции отклика, который находился в пределах варьирования данных выбранных переменных факторов. Экстремум был получен при условии продолжительности выщелачивания 30 мин (см. рисунок 3.2). Значение экстремума ( $y_{\text{opt}}$ ) составило 6,976 г/дм<sup>3</sup>. Экстремуму функции отклика соответствуют значения факторов:  $x_2 = 0,308$  (2,154 % – концентрация NaOH) и  $x_3 = -0,17$  (Ж:Т = 6,83:1) при  $x_1 = -1$  (30 мин).

Уравнение математической модели с учетом постоянного фактора (продолжительности 30 мин) было преобразовано:

$$y = 14,731-5,151-0,268x_2-0,772x_3-2,703-0,52x_2^2+0,03x_3^2++0,752x_2+0,485x_3+0,964x_2x_3. \quad (3.17)$$

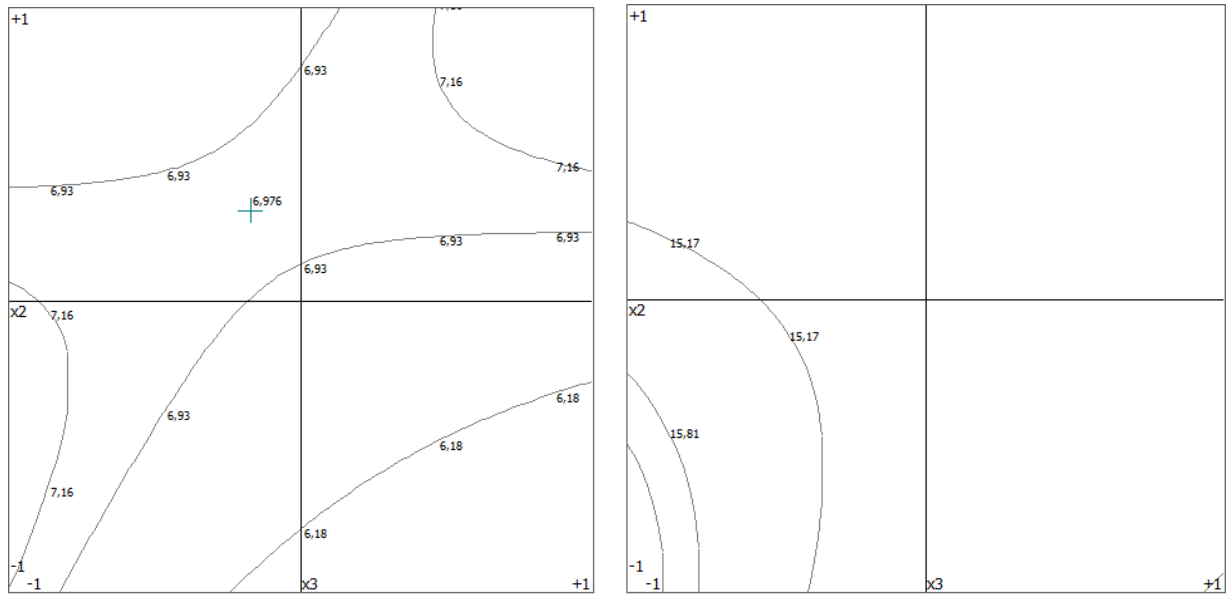
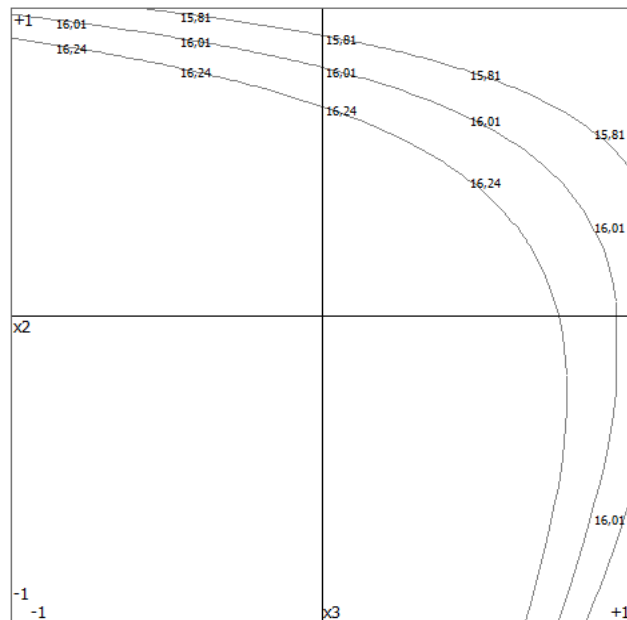
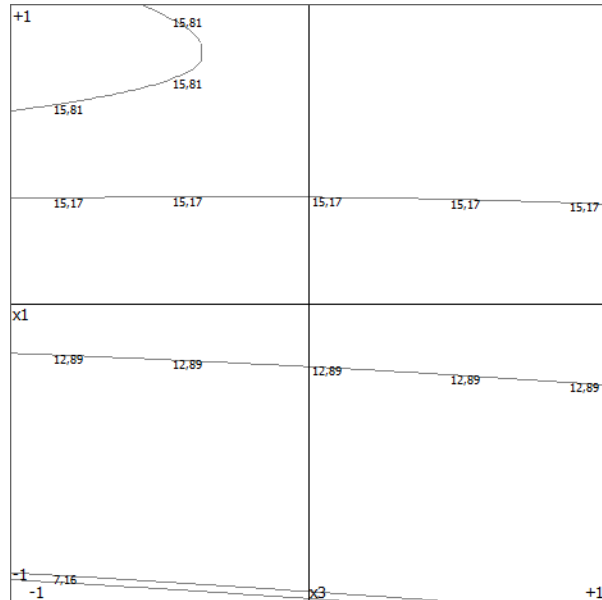
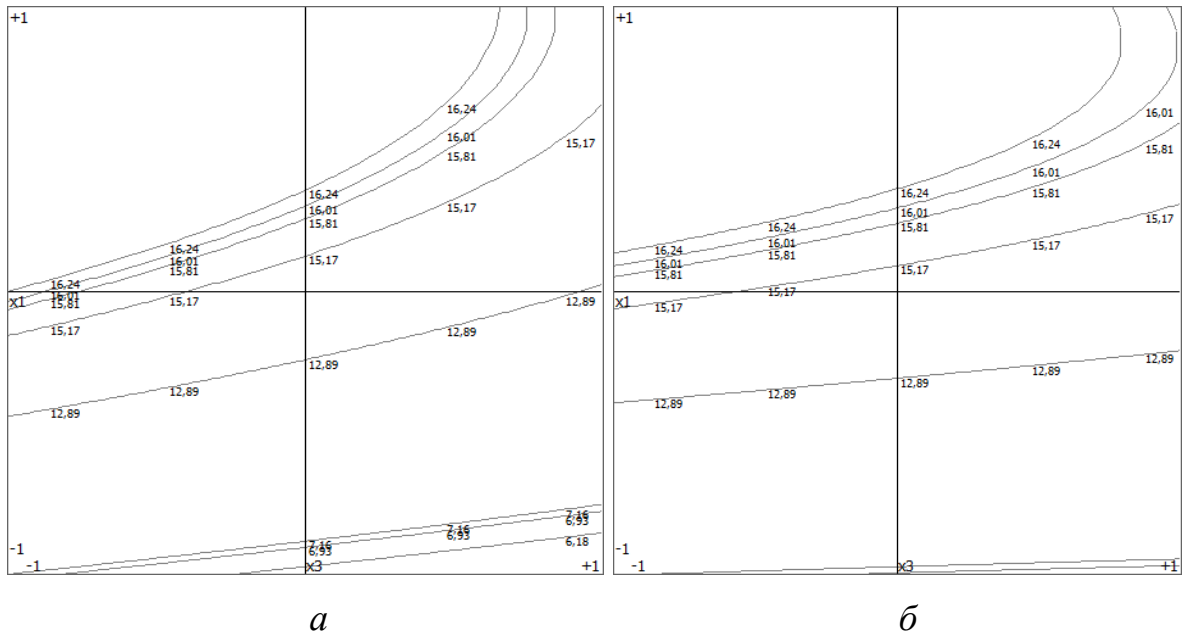
*а**б**в*

Рисунок 3.2 – Зависимость концентрации фторид-иона от концентрации NaOH и Ж:Т при различной продолжительности выщелачивания, мин: *а* – 30; *б* – 60; *в* – 90

Согласно данным моделирования на рисунке 3.3 в пределах варьирования переменных факторов  $x_1$  и  $x_3$  (продолжительности и Ж:Т) при  $x_2$  (концентрации реагента) = const экстремум функции отклика отсутствует.



в

Рисунок 3.3 – Зависимость концентрации фторид-иона от продолжительности выщелачивания и Ж:Т при различной концентрации NaOH, %:  
*a* – 1,5; *б* – 2; *в* – 2,5

В третьем случае (построении изолиний и определении  $y_{opt} = f(x_1, x_2)$  при  $x_3 = \text{const}$ ) при значении Ж:Т=8:1 экстремум функции отклика также находится в пределах варьирования данных переменных факторов. Значение  $y_{opt}$  (концентрация фторид-иона в растворе) составило  $16,004 \text{ г/дм}^3$  (см. рисунок 3.4) [106]. Экстремуму функции отклика соответствуют значения факторов:  $x_1 = 0,856$  (85,68 мин) и  $x_2 = 0,05$  (2,025 % – концентрация NaOH) при  $x_3 = 1$  (Ж:Т=8:1).

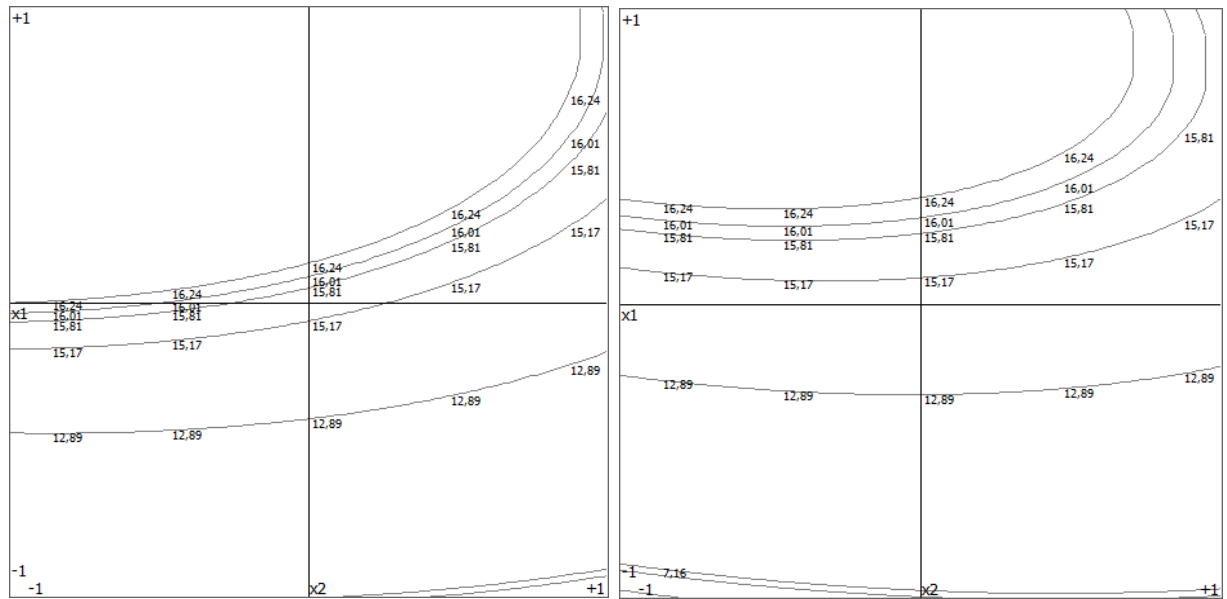
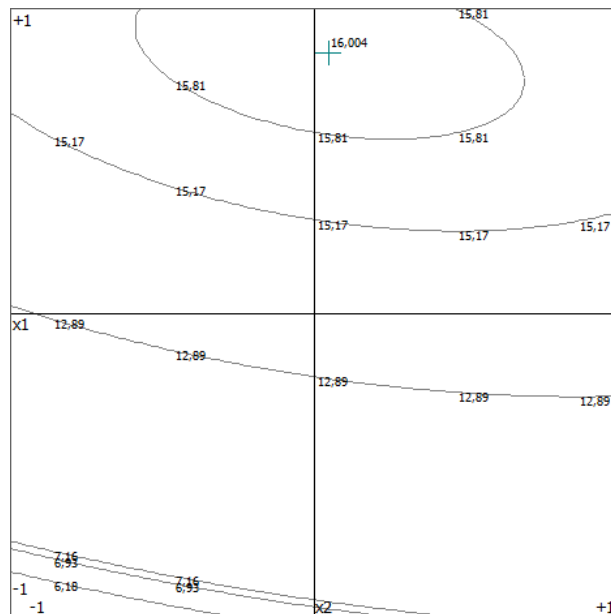
*a**б**в*

Рисунок 3.4 – Зависимость концентрации фторид-иона в растворе от продолжительности выщелачивания и концентрации NaOH при различных Ж:Т:  
*a* – 6:1; *б* – 7:1; *в* – 8:1

С учетом постоянного фактора  $x_3 = 1$  (Ж:Т = 8:1) уравнение математической модели было преобразовано:

$$y = 14,731 + 5,151x_1 - 0,268x_2 - 0,772 - 2,703x_1^2 - 0,52x_2^2 + 0,03 - 0,752x_1x_2 - 0,485x_1 + 0,964x_2. \quad (3.18)$$

Поскольку с помощью компьютерной программы «PlanExp B-D13» не был найден экстремум функции отклика в пределах варьирования переменных факторов (продолжительности и Ж:Т при постоянной концентрации реагента), было принято решение о применении метода математического планирования трехфакторного эксперимента.

### 3.3.2.2 Составление матрицы планирования трехфакторного эксперимента и проверка адекватности математической модели

В наших исследованиях надо было определить параметры (условия процесса), которые способствуют на максимальный переход фтора в раствор. Такими параметрами были выбраны: продолжительность ( $x_1$ ); концентрация каустической соды ( $x_2$ ); Ж:Т ( $x_3$ ).

В качестве основного уровня  $\widetilde{x}_{0i}$  и интервалов варьирования  $J_i$  выбраны, соответственно: продолжительность, мин – 60 и 30; концентрация реагента, %, – 2 и 0,5; соотношение жидкого к твердому – 7 и 1 (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Параметры (условия) лабораторного эксперимента

Фактор	Нулевой уровень $\widetilde{x}_{0i}$ (0)	Интервал варьирования $J_i$	Верхний уровень фактора (+)	Нижний уровень фактора (-)
$x_1$	60	30	90	30
$x_2$	2	0,5	2,5	1,5
$x_3$	7	1	8	6

Общее количество опытов в плане факторного эксперимента (типа  $3^3$ ) – 27 (таблица 3.7). Однако значимыми для формирования математической модели являются результаты восьми экспериментов (под номерами 1, 3, 7, 9, 19, 21, 25, 27).

Таблица 3.8 – План факторного эксперимента

Опыт	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$
	Продолжительность, мин	Концентрация NaOH, %	Ж:Т	Концентрация F <sup>-</sup> , г/дм <sup>3</sup>
1	30	1,5	6:1	7,16
2	30	1,5	7:1	5,87
3	30	1,5	8:1	4,638
4	30	2,0	6:1	7,20
5	30	2,0	7:1	6,91
6	30	2,0	8:1	6,70



7	30	2,5	6:1	6,18
8	30	2,5	7:1	5,35
9	30	2,5	8:1	4,31
10	60	1,5	6:1	15,30
11	60	1,5	7:1	15,01
12	60	1,5	8:1	14,72
13	60	2,0	6:1	16,12
14	60	2,0	7:1	15,99
15	60	2,0	8:1	15,81
16	60	2,5	6:1	14,87
17	60	2,5	7:1	14,53
18	60	2,5	8:1	14,08
19	90	1,5	6:1	19,95
20	90	1,5	7:1	17,38
21	90	1,5	8:1	14,86
22	90	2,0	6:1	20,21
23	90	2,0	7:1	18,94
24	90	2,0	8:1	16,13
25	90	2,5	6:1	15,68
26	90	2,5	7:1	14,02
27	90	2,5	8:1	12,23

На основе этих опытов построена матрица планирования эксперимента типа  $2^3$  в кодовом масштабе (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – План эксперимента в кодовом масштабе

Опыт	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3$	$y^*$
1	+	-	-	-	+	+	+	-	7,16
2	+	-	-	+	+	-	-	+	4,638
3	+	-	+	-	-	+	-	+	6,18
4	+	-	+	+	-	-	+	-	4,31
5	+	+	-	-	-	-	+	+	19,95
6	+	+	-	+	-	+	-	-	14,86
7	+	+	+	-	+	-	-	-	15,68
8	+	+	+	+	+	+	+	+	12,23

Все опыты в серии экспериментов и восемь опытов (см. таблицу 3.9) проводились по 2 раза.

Далее нами были рассчитаны коэффициенты ( $a_i$ ) математической модели:

$$a_0 = \frac{1}{8}(7,16 + 4,638 + 6,18 + 4,31 + 19,95 + 14,86 + 15,68 + 12,23) = 10,63;$$

$$a_1 = \frac{1}{8}(-7,16 - 4,638 - 6,18 - 4,31 + 19,95 + 14,86 + 15,68 + 12,23) = 5,05;$$

$$a_2 = \frac{1}{8}(-7,16 - 4,638 + 6,18 + 4,31 - 19,95 - 14,86 + 15,68 + 12,23) = -1,03;$$

$$a_3 = \frac{1}{8}(-7,16 + 4,638 - 6,18 + 4,31 - 19,95 + 14,86 - 15,68 + 12,23) = -1,62;$$

$$a_{12} = \frac{1}{8}(7,16 + 4,638 - 6,18 - 4,31 - 19,95 - 14,86 + 15,68 + 12,23) = -0,7;$$

$$a_{13} = \frac{1}{8}(7,16 - 4,638 + 6,18 - 4,31 - 19,95 + 14,86 - 15,68 + 12,23) = -0,51;$$

$$a_{23} = \frac{1}{8}(7,16 - 4,638 - 6,18 + 4,31 + 19,95 - 14,86 - 15,68 + 12,23) = 0,29;$$

$$a_{123} = \frac{1}{8}(-7,16 + 4,638 + 6,18 - 4,31 + 19,95 - 14,86 - 15,68 + 12,23) = 0,12.$$

Уравнение математической модели процесса выщелачивания фтора из угольной части ОФЭ принимает следующий вид:

$$y = 10,63 + 5,05x_1 - 1,03x_2 - 1,62x_3 - 0,7x_1x_2 - 0,51x_1x_3 + 0,29x_2x_3 + 0,12x_1x_2x_3 \quad (3.19)$$

Среди рассчитанных коэффициентов есть менее значимые, которыми можно пренебречь, тогда уравнение (3.19) будет выглядеть следующим образом:

$$y = 10,63 + 5,05x_1 - 1,03x_2 - 1,62x_3 - 0,7x_1x_2 - 0,51x_1x_3. \quad (3.20)$$

Однако при моделировании необходимо оценить значимость коэффициентов полученной математической модели выщелачивания фтора из ОФЭ путем расчета по формуле (3.21) воспроизводимости измерения параметра оптимизации – концентрации F<sup>-</sup> (таблица 3.10, *m* – число параллельных опытов):

$$S_{ij}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2}{m-1}. \quad (3.21)$$

Таблица 3.10 – Расчет воспроизводимости измерения параметра оптимизации

Опыт	y <sub>j1</sub>	y <sub>j2</sub>	y <sub>j3</sub>	$\bar{y}_j$	Отклонение от $\bar{y}_j$					
					$\Delta y_{j1}$	$\Delta y_{j2}$	$\Delta y_{j3}$	$\Delta y_{j1}^2$	$\Delta y_{j2}^2$	$\Delta y_{j3}^2$
1	6,93	7,23	7,32	7,16	-0,23	0,07	0,16	0,05	0,0049	0,0256
2	4,65	4,67	4,594	4,638	0,032	-0,05	-0,044	0,001	0,0025	0,0019
3	5,97	6,21	6,36	6,18	0,03	-0,08	0,18	0,0009	0,0064	0,0324
4	4,33	4,27	4,33	4,31	-0,04	-0,08	0,02	0,0016	0,0064	0,0004

5	20,04	19,99	19,82	19,95	0,04	-0,06	-0,13	0,0016	0,0036	0,0169
6	14,76	14,94	14,88	14,86	0,08	-0,04	0,02	0,0064	0,0016	0,0004
7	15,62	15,73	15,69	15,68	0,05	-0,03	0,01	0,0025	0,0009	0,0001
8	12,28	12,17	12,24	12,23	-0,06	-0,04	0,01	0,0036	0,0016	0,0001

$$S_{ij}^2 = \frac{0,1733}{3-1} = 0,0867; S_{ij} = 0,29.$$

Доверительный интервал ( $\Delta a$ ) коэффициентов составляет:

$$\Delta a = \frac{t(0.05,15) \cdot 0,29}{\sqrt{8}} = \frac{2,13 \cdot 0,29}{2,83} = 0,22.$$

### *Проверка адекватности модели*

Проверку адекватности (пригодности) модели проводим по критерию Фишера ( $F$ -критерию) [107, 108]:

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_B^2}, \quad (3.22)$$

где  $S_{ад}^2$  – дисперсия, которая характеризует отклонение экспериментальных значений полученных значений концентрации  $F^-$  в растворе от его теоретического значения, рассчитанного с помощью исследуемой модели;

$S_B^2$  – дисперсия воспроизводимости измерения концентрации  $F^-$  в растворе выщелачивания.

С помощью решения математической модели определяем теоретические значения ( $\hat{y}$ ) параметра оптимизации для 8 опытов:

$$\begin{aligned} \hat{y}_1 &= 10,63 - 5,05 - 1,03 - 1,62 + 0,7 + 0,51 = 4,14; \\ \hat{y}_2 &= 10,63 - 5,05 - 1,03 + 1,62 + 0,7 - 0,51 = 6,36; \\ \hat{y}_3 &= 10,63 - 5,05 + 1,03 - 1,62 - 0,7 + 0,51 = 4,8; \\ \hat{y}_4 &= 10,63 - 5,05 + 1,03 + 1,62 - 0,7 - 0,51 = 7,02; \\ \hat{y}_5 &= 10,63 + 5,05 - 1,03 - 1,62 - 0,7 - 0,51 = 11,82; \\ \hat{y}_6 &= 10,63 + 5,05 - 1,03 + 1,62 - 0,7 + 0,51 = 16,08; \\ \hat{y}_7 &= 10,63 + 5,05 + 1,03 - 1,62 + 0,7 - 0,51 = 15,28; \\ \hat{y}_8 &= 10,63 + 5,05 + 1,03 + 1,62 + 0,7 + 0,51 = 19,54. \end{aligned}$$

$S_{ад}^2$  рассчитывается по формуле:

$$S_{ад}^2 = \sum_{j=1}^N n_j (\bar{y}_j - \hat{y}_j) / N - l, \quad (3.23)$$

где  $l$  – число коэффициентов модели, которые являются значимыми.

$$S_{ад.}^2 = \frac{(3 \cdot 3,02 + 3 \cdot (-1,72) + 3 \cdot 1,38 + 3 \cdot (-2,71) + 3 \cdot 8,13 + 3 \cdot (-1,22) + 3 \cdot 0,4 + 3 \cdot (-7,31))^2}{8 - 6} = 0,0041$$

Оцениваем адекватность модели:

$$F_{расч} = \frac{0,0041}{0,0867} = 0,05.$$

При табличном значении критерия Фишера, принятом при  $\alpha=0,05$ ,  $f_{неад}=1$  и числе степеней свободы для дисперсии воспроизводимости ( $f_y$ ) 8, составит:  $F_{табл.} = 5,3$ .

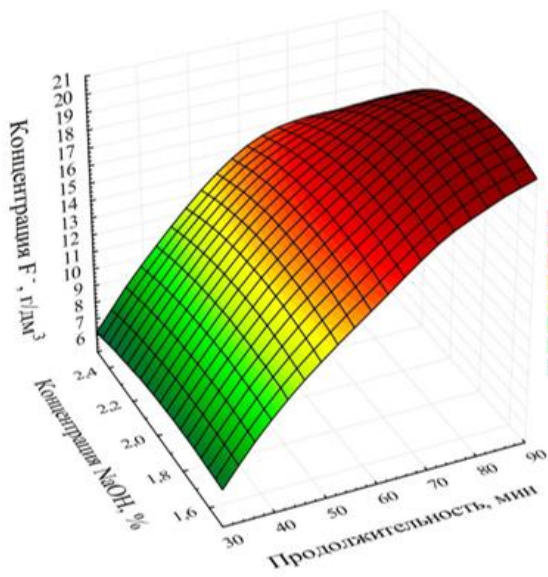
Так как  $F_{расч.} < F_{табл.}$ , то гипотеза об адекватности полученной модели не отвергается при 5 %-ном уровне значимости.

### 3.3.2.3 Анализ полученных экспериментальных данных

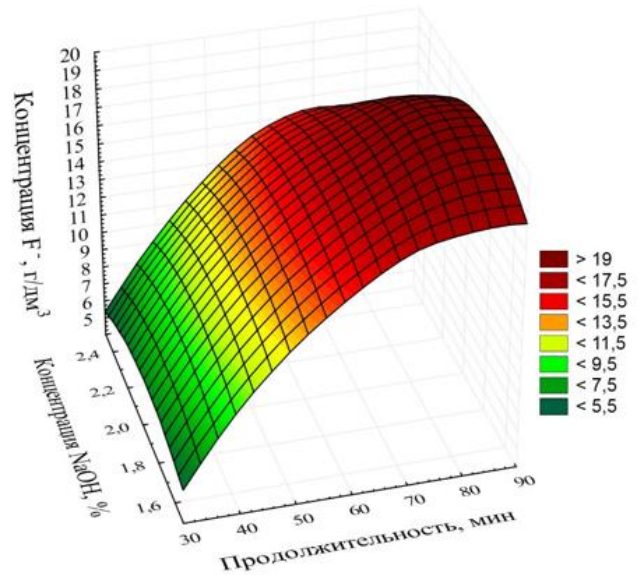
По полученным расчетным данным были построены графические зависимости (с помощью компьютерной программы «Statistica Ultimate 13.3 Ru» [109]). После проведения полного трехфакторного эксперимента из полученных данных коэффициентов регрессии и уравнения математической модели можно сделать следующие выводы.

Продолжительность выщелачивания ( $x_1$ ) оказывает наибольшее влияние на степень переход фтора из ОФЭ в раствор (получены наибольшие значения концентрации  $F^-$  18,94–20,21 г/дм<sup>3</sup>, см. таблицу 3.8). Как показали эксперименты, увеличение продолжительности свыше 90 мин практически не влияет на увеличение концентрации фторид-иона в растворе, следовательно, при дальнейшем увеличении продолжительности выщелачивания  $F$  дальнейшего значительного увеличения его содержания в растворе не фиксировалось (рисунки 3.5, 3.6).

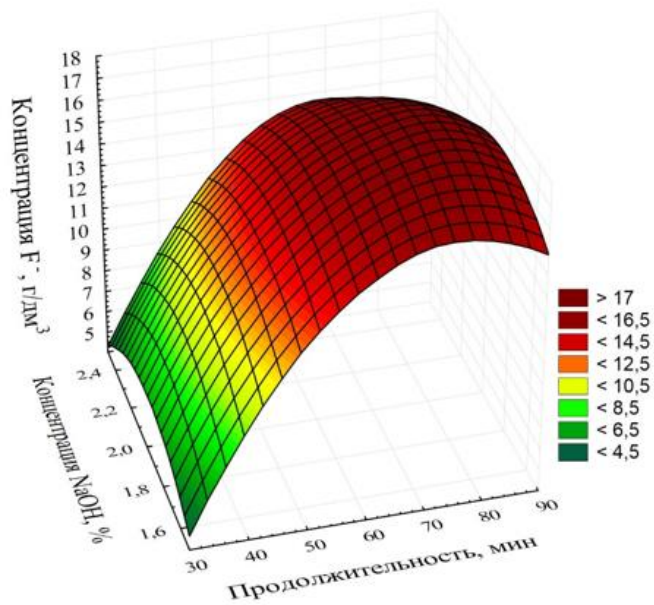
Второй параметр, принятый в нашей математической модели (концентрация реагента), также оказывает положительное влияние на переход фтора в раствор (рисунки 3.5, 3.7). Из рисунка 3.5 видно, что концентрация фторид-иона достигает 20,21 г/дм<sup>3</sup> при концентрации NaOH 2 % и продолжительности 90 мин.



а



б



в

Рисунок 3.5 – Зависимость концентрации  $F^-$  от продолжительности выщелачивания и концентрации NaOH при различных Ж:Т:  
а – 6:1; б – 7:1; в – 8:1

Показатель Ж:Т является также немаловажным параметром для эффективного процесса выщелачивания. С увеличением соотношения жидкого к твердому в пульпе степень перехода фтора (концентрация  $F^-$ ) в растворе снижается (рисунки 3.6 и 3.7).

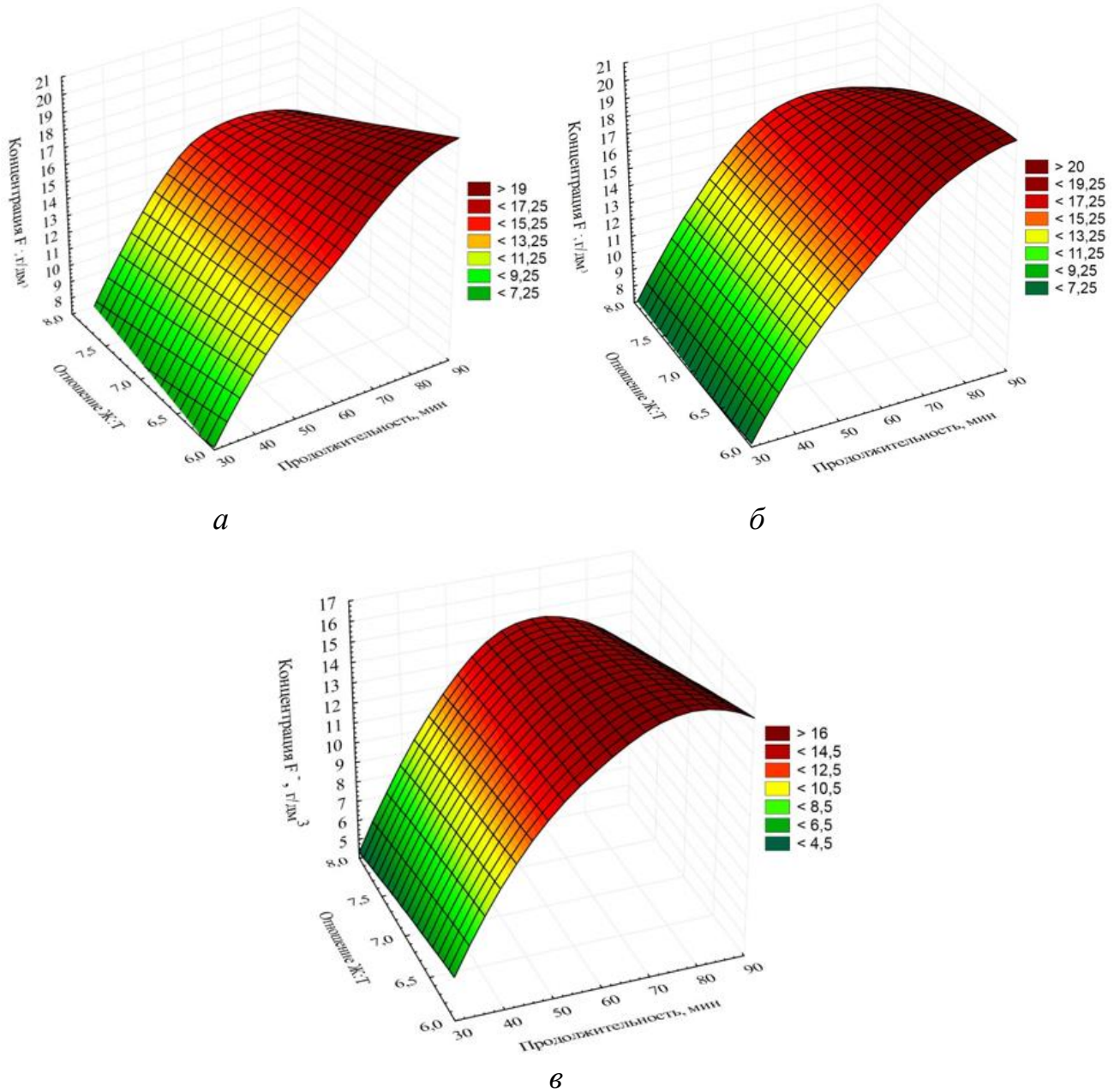


Рисунок 3.6 – Зависимость концентрации  $F^-$  от продолжительности выщелачивания и Ж:Т при различной концентрации NaOH, %:  
*a* – 1,5; *б* – 2; *в* – 2,5

Таким образом, нами было установлено, что оптимальными параметрами щелочного выщелачивания фтора из образцов угольной части ОФЭ при воздействии ультразвука являются концентрация реагента равная 2 %, Ж:Т = 6:1 и продолжительность 90 мин.

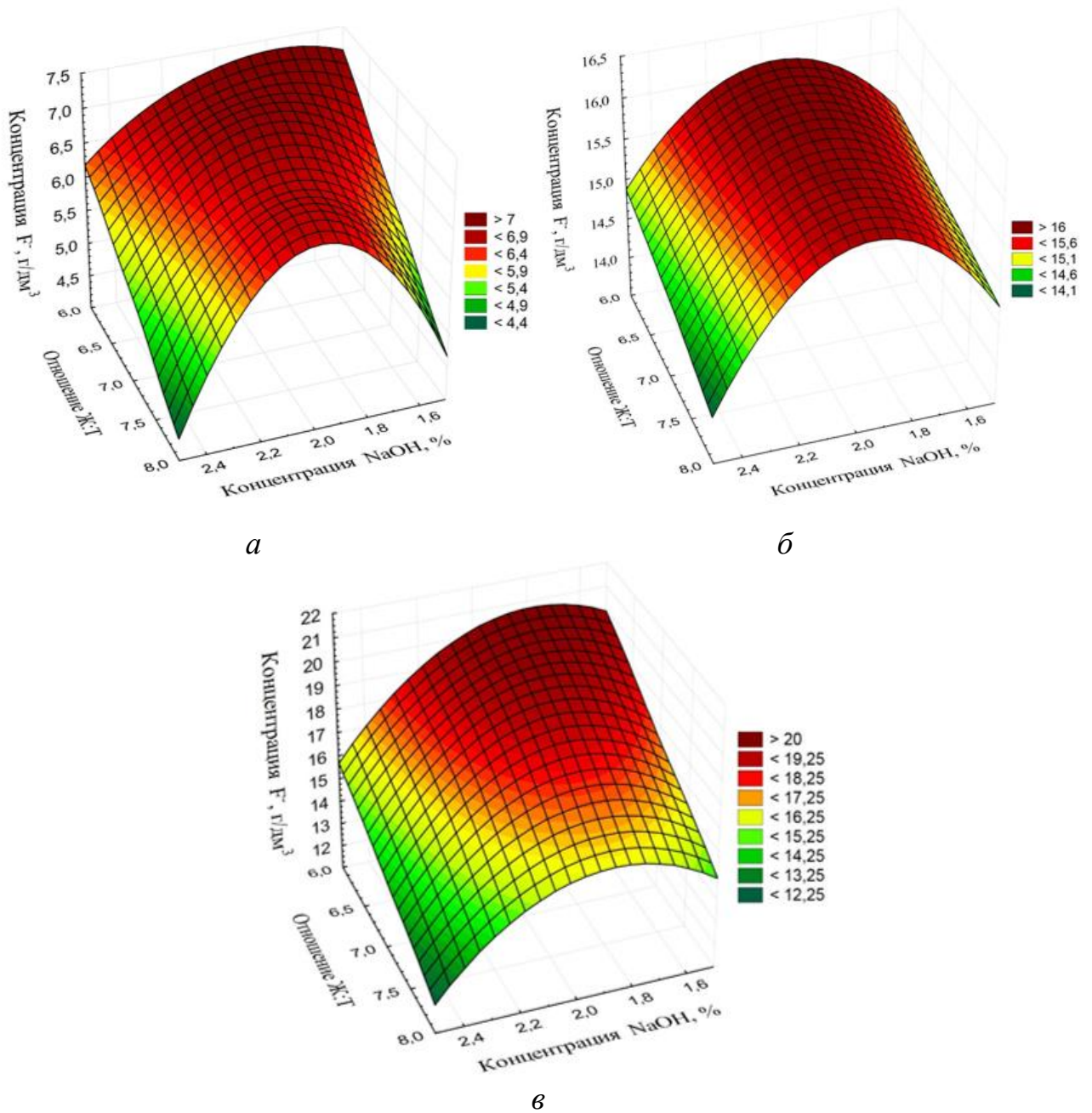


Рисунок 3.7 – Зависимость концентрации  $F^-$  от концентрации NaOH и Ж:Т при различной продолжительности выщелачивания, мин:  
 а – 30; б – 60; в – 90

### 3.4 Экспериментальные исследования по выщелачиванию фтора

#### из лежалого шлама алюминиевого производства

##### 3.4.1 Предварительные лабораторные опыты по

##### гидрометаллургической переработке пробы лежалого шлама\*

На основании изученных литературных источников [6, 24] фиксированными

\* В работе принимала участие магистрант кафедры Алещенко Т.В.

параметрами выщелачивания были приняты следующие: соотношение Ж:Т равное 9:1, в связи с тем, что шлам шламохранилища № 2 является мелкодисперсным отходом и, следовательно, имеет весьма развитую поверхность взаимодействия (согласно результатам исследований, приведенных в работе [6]); число оборотов мешалки составило ~ 1005–1010 об/мин, которое было подобрано таким образом, чтобы не допустить осаждения твердых частиц на дно стакана.

Интервалы варьирования были приняты следующие: температура выщелачивания – 40–80 °С; продолжительность выщелачивания – 30–90 мин; концентрация раствора едкого натра – 2,0–3,0 % [110].

Перемешивание пульпы в термостойком стеклянном стакане (емкостью 400 мл) осуществлялось с помощью верхнеприводной мешалки ИКА Eurostar digital (с постоянно скоростью вращения). Для нагревания использовалась песчаная баня с регулируемым нагревом температуры. С помощью стеклянного ртутного термометра температура исследуемого щелочного раствора контролировалась и поддержания постоянной.

После окончания экспериментов пульпу фильтровали через фильтр «синяя лента» с помощью лабораторной вакуумной установки, состоящей из насоса, колбы Бунзена и воронки Бюхнера. В результате эксперимента получился фильтрат, в котором определялось содержание NaF, и кек на фильтре, который анализировался на содержание основных химических элементов.

Растворы и кеки направлялись в ЦЗЛ ИркАЗа на анализ по аттестованным методикам. Содержание F определяли по ГОСТ 10561-80 «Криолит искусственный технический. Технические условия» [111] титриметрическим методом, а также некоторые пробы раствора анализировались на содержание фторид-иона на основе системы капиллярного электрофореза «Капель» [105], Приложение Е.

На рисунках 3.8–3.10 представлены графические зависимости изменения концентрации фторида натрия в растворе от температуры при различных значениях продолжительности агитации пульпы (для 3-х выбранных концентраций растворителя).



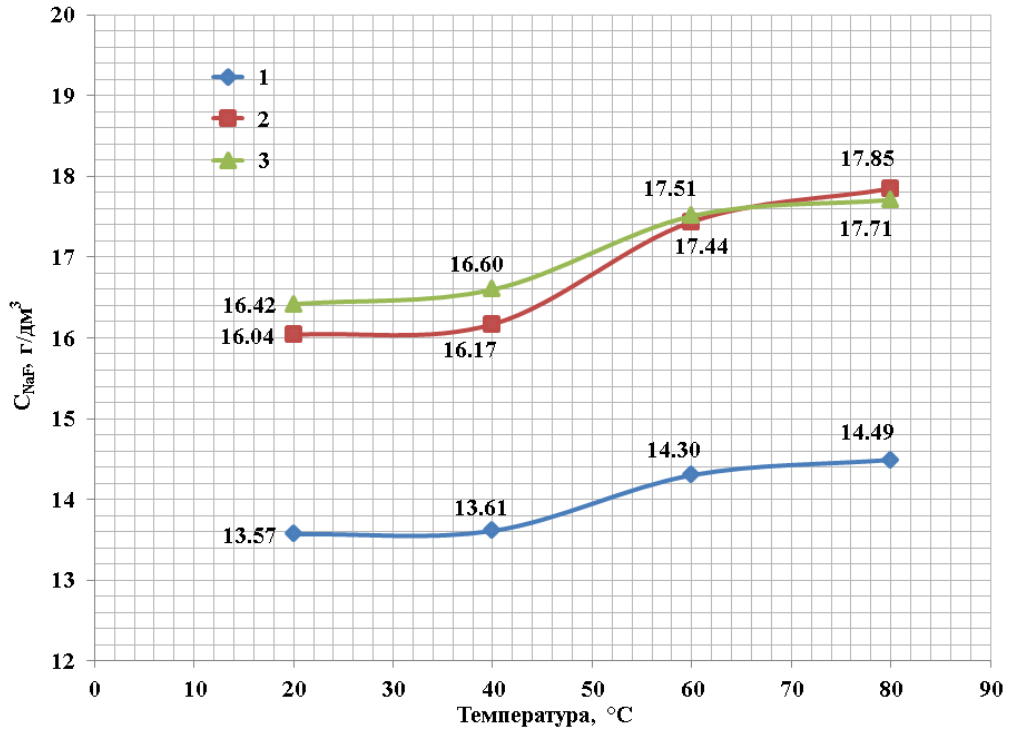


Рисунок 3.8 – Зависимость концентрации фторида натрия в растворе от температуры (при продолжительности 30 мин) для различных концентраций растворителя, %: 1 –  $C_{\text{NaOH}} = 2,0$ ; 2 –  $C_{\text{NaOH}} = 2,5$ ; 3 –  $C_{\text{NaOH}} = 3,0$

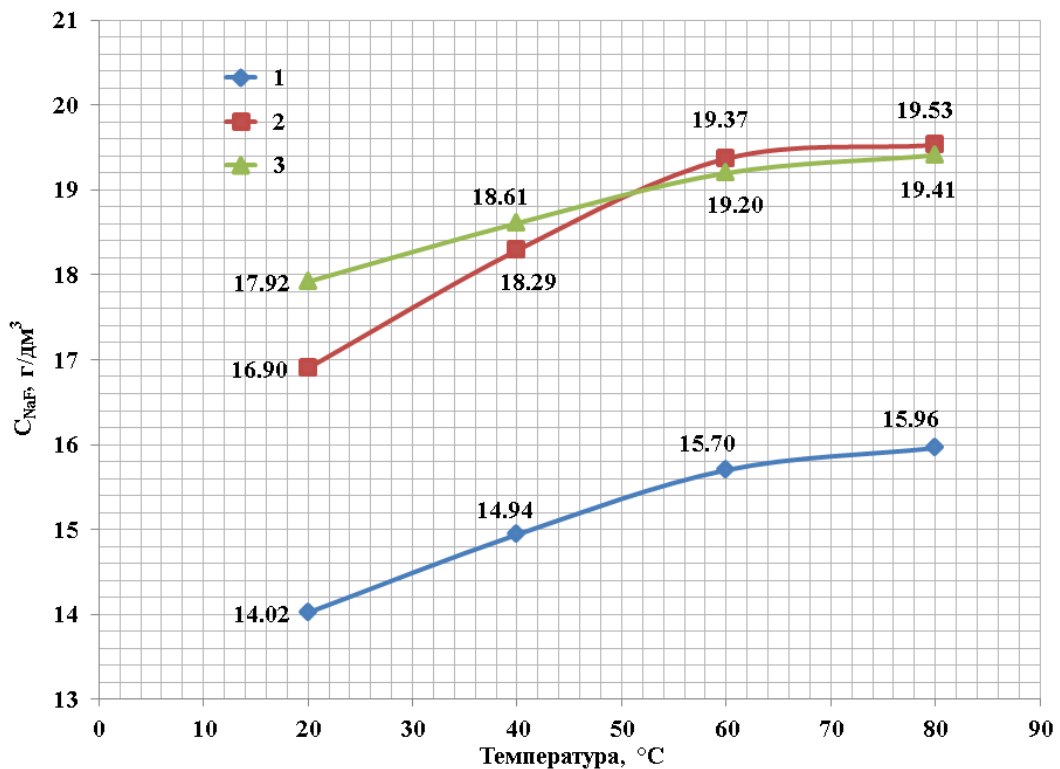


Рисунок 3.9 – Зависимость концентрации фторида натрия в растворе от температуры (при продолжительности 60 мин) для различных концентраций растворителя, %: 1 –  $C_{\text{NaOH}} = 2,0$ ; 2 –  $C_{\text{NaOH}} = 2,5$ ; 3 –  $C_{\text{NaOH}} = 3,0$

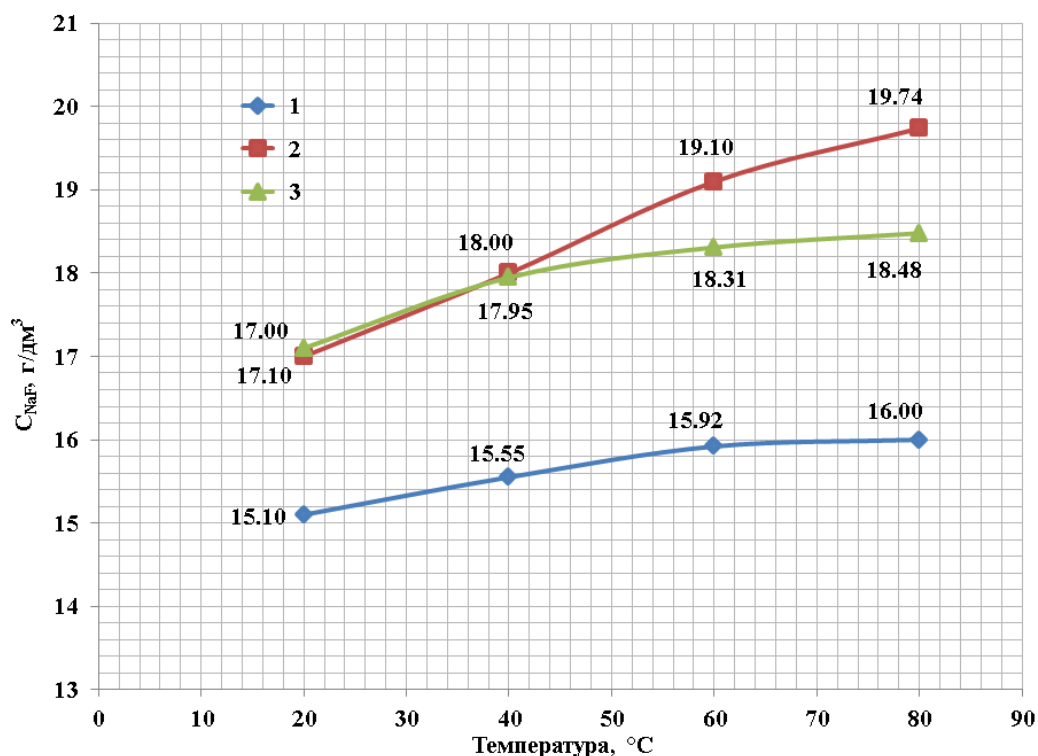


Рисунок 3.10 – Зависимость концентрации фторида натрия в растворе от температуры (при продолжительности 90 мин) для различных концентраций растворителя, %: 1 –  $C_{\text{NaOH}} = 2,0$ ; 2 –  $C_{\text{NaOH}} = 2,5$ ; 3 –  $C_{\text{NaOH}} = 3,0$

Результаты экспериментальных данных по выщелачиванию фтора из проб лежалого шлама шламохранилища № 2 Иркутского алюминиевого завода показали, что раствор содержит от 6,14 до 8,93 г/дм<sup>3</sup> фтора (что соответствует 13,57 и 19,74 г/дм<sup>3</sup> фторида натрия).

Проанализировав полученные зависимости (см. рисунки 3.8–3.10), можно сделать вывод о том, что при прочих равных условиях оптимальная концентрация NaOH составляет не выше 2,5 %.

Был определен химический состав кека выщелачивания (рисунок 3.11), содержание фтора в них также определяли по ГОСТ 10561-80 [79] титриметрическим методом анализа. Как показали результаты анализа, содержание F в твердой фазе (кеке выщелачивания) снизилось на 82,1 %, что является достаточно высоким показателем. Содержание Na уменьшилось в 4 раза, а вот содержание Al несколько увеличилось. В раствор переходят при щелочной обработке также и сульфат-ионы (сера всегда присутствует в составе лежалого шлама ввиду приме-

нения «мокрой» очистки газов на Иркутском алюминиевом заводе), их содержание в кеке снизилось > чем в 2 раза. Также в 2 раза снизилось содержание фторида магния [110].

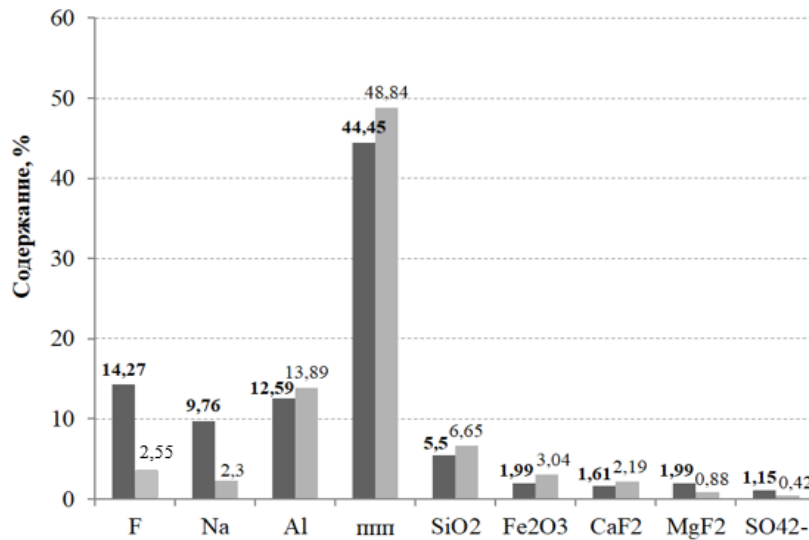


Рисунок 3.11 – Химический состав пробы лежалого шлама до и после выщелачивания

Таким образом, предварительные испытания показали достаточно высокую интенсивность перехода фтора в раствор. Однако для уточнения оптимальных значений Ж:Т и температуры нами было проведено математическое (термодинамическое) моделирование с применением программного комплекса «Селектор».

### **3.4.2 Математическая (термодинамическая) модель процесса выщелачивания фтора из лежалого шлама**

#### **3.4.2.1 Формирование с помощью программного комплекса «Селектор» математической модели**

В процессе выщелачивания для оценки ТД вероятности протекания реакций взаимодействия компонентов техногенного сырья с щелочным растворителем целесообразно применять методы математического моделирования, основанные на знаниях о физико-химических принципах протекания конкретной реакции [112].

В наших исследованиях для формирования математической модели процесса щелочного выщелачивания фтора из лежалого шлама (техногенного продукта

Иркутского алюминиевого завода) был использован ПК «Селектор», в основе которого заложен принцип минимизации энергии Гиббса при расчете гетерогенных равновесий и широко применяемый для изучения металлургических процессов [113, 114].

#### *Основные сведения о ПК «Селектор»*

Данный программный комплекс в 1973 г. Был разработан профессором Карповым И. К. и ориентирован на решение широкого круга задач физико-химического моделирования природных процессов и минералообразования с помощью ЭВМ. Также может быть использован в других областях приложения химической термодинамики: металлургии, химической технологии неорганических веществ, аналитической химии, энергетике, в топливной промышленности, гидрохимии, нефтехимическом производстве и в синтезе неорганических веществ [115, 116].

**Система баз данных.** Состоит из баз ТД данных и управляющих сервисных программных средств. Включает в себя стандартные базы данных компонентов водных растворов, расплавов, газов, минералов, жидких углеводородов и твердых веществ. Система позволяет производить расчет ТД характеристик в широкой области температур и давлений, проверять и сопоставлять данные из различных источников, а также обрабатывать, корректировать и визуализировать ТД данные. Данный модуль постоянно пополняется, корректируется и совершенствуется.

**Блок формирования моделей.** Производится сборка физико-химической модели с установлением необходимого сценария моделирования. Информацией для формирования модели является список потенциальных процессов и условий, на основе которых выбирается термодинамический потенциал.

**Расчет модели.** С помощью данного модуля выполняется настройка модели в соответствии с выбранным сценарием моделирования, производится расчет ТД параметров.

**Обработка результатов расчетов.** Данный модуль автоматизирует работу по упорядочиванию и подбору необходимой информации результатов моделирования, а также позволяет отображать результаты в графическом и табличном ви-

де. Дает возможность переводить результаты в программы Microsoft Excel, Grafer и др.).

В зависимости от решаемой задачи данные модули возможно использовать взаимосвязано в цепочке либо отдельно друг от друга [114]. Используемый нами ПК может быть применен для постановки ряда задач, связанных с изучением физических и химических процессов в различных областях приложения компьютерного моделирования ТД систем, т.к. ПК оснащен обширной системой баз ТД данных со встроенной подпрограммой их управления [115].

ПК «Селектор» широко используется для изучения методом моделирования различных технологических процессов, в том числе и металлургических. Так, ПК «Селектор» широко используется при изучении различных гидрометаллургических процессов: автоклавного окисления упорных сульфидных Au-содержащих руд и флотационных концентратов [117], выщелачивания тяжелых цветных металлов (свинца, меди) из катодных осадков (продуктов электролиза при применении цианистой технологии переработки комплексных полиметаллических руд, содержащих драгоценные металлы [118]), сверхтонкого измельчения Au-содержащих руд [119–121].

Также возможности комплекса были использованы для моделирования пирометаллургических процессов, таких как электроплавка серебросодержащих концентратов, образующихся на Дукатском горно-обогатительном комбинате [122], получение высококачественных Al-Si лигатур на основе изучения многоэлементной системы «Al-Si-Fe-Ca-Ti-Na-Mg-Mn-O-H-C-N» [123], карботермическое получение кремния в руднотермических печах на основе ТД изучения поведения компонентов шихты при плавке [124, 125], выплавка металлургического кремния из окомкованной шихты на основе техногенного сырья [126], восстановление железа и цинка в виде самостоятельных продуктов (гранулированного чугуна и оксида цинка) при рециклинге пылей электросталеплавильного производства [127]. Достаточно много публикаций посвящено совершенствованию производства глинозема и первичного алюминия, изучение которого проводилось с помощью ПК «Селектор» [128–130].

*Построение модели процесса выщелачивания фтора из лежалого шлама  
алюминиевого производства*

Формирование ТД (математической) модели процесса извлечения F из техногенного сырья базируется на последовательности разработки концептуальной модели данного процесса (рисунок 3.12).

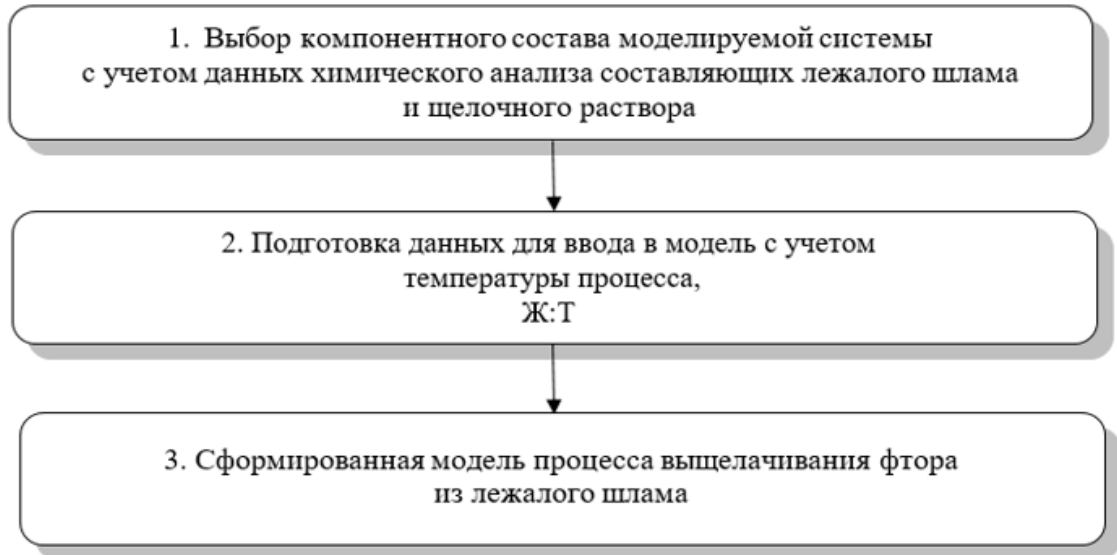


Рисунок 3.12 – Алгоритм формирования математической модели

В сформированной математической модели представлено взаимодействие твердой и жидкой фаз гетерогенной системы: компонентов лежалого шлама и растворителя (раствора едкого натра концентрацией 2,0 % при различных Ж:Т) [131].

Ввиду того, что химический состав лежалого шлама с течением времени несколько изменяется, после контрольного химического анализа усредненной пробы лежалого шлама с шламонакопителя ИркАЗа, нами был принят следующий химический состав для дальнейших исследований (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Химический состав усредненной пробы лежалого шлама

Наименование	Al	F	Na	Ca	Mg	S	Si	O	Fe	H	C
Содержание, % масс.	10,93	17,02	9,15	0,93	0,25	0,37	7,0	10,82	1,32	4,37	37,84

С учетом данных химического состава средней пробы лежалого шлама нами был определен набор независимых компонентов: С, F, Al, Na, Fe, S, Ca, Si, Mg, O, H. Для ввода в модель программа требует пересчитать содержание компонентов из % масс. в моли (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Химический состав пробы лежалого шлама

Наименование	Al	F	Na	Ca	Mg	S	Si	O	Fe	H	C
Содержание, % масс.	10,93	17,02	9,15	0,93	0,25	0,37	7,0	10,82	1,32	4,37	37,84
При Ж:Т = 9:1											
Содержание, моль	0,405	0,895	0,398	0,023	0,010	0,012	0,249	0,676	0,024	4,37	3,153
При Ж:Т = 7,5:1											
Содержание, моль	0,526	1,164	0,517	0,030	0,013	0,015	0,324	0,879	0,031	5,68	4,099
При Ж:Т = 6:1											
Содержание, моль	0,648	1,433	0,637	0,037	0,016	0,018	0,399	1,082	0,038	6,99	5,045

Также в модели присутствует N (как компонент воздуха) и дополнительное количество H (как компонента щелочного раствора). Содержание H (моль) составило для 3-х разных Ж:Т (9:1, 7,5:1, 6:1): 98,4109, 111,4669 и 111,4576, соответственно. Содержание N составило 0,5395 моль. Следовательно, модель представлена 12-тью независимыми компонентами. ТД свойства компонентов моделируемой системы были взяты из баз данных, встроенных в ПК «Селектор»: g\_janaf.DB, g\_Yokokawa.DB, g\_Reid.DB, s\_RobieHemingway.DB, s\_sprons98.DB [132–135].

#### 3.4.2.2 Результаты физико-химического моделирования и их анализ

С помощью сформированной модели выполнена ТД оценка поведения компонентов лежалого шлама в процессе его щелочной переработки раствором едкого натра с концентрацией 2,5 % при различных Ж:Т (6:1, 7,5:1, 9:1) и температурном диапазоне 30–95 °С.

На рисунке 3.13 представлены результаты моделирования (рабочие окна) в программе «Селектор» (при температуре от 30 до 95 °С при Ж:Т = 7,5:1).

Barauskas\_0010\_Ж к T = 7,5 к 1 – Блокнот  
Файл Правка Формат Вид Справка

bazalt+rain\_Alla\_A

Variant 1

Temperature, C	30.00	G, cal	-3492571	Eh, B	-0.4485
Pressure, bar	1.00	H, cal	-4155024	pe	-7.4720
Volume, cm <sup>3</sup>	44581.746	S, cal/K	1063.019	pH	9.7340
Mass, kg	1.160	U, cal	-4107278	Ion strength	0.9799
Density, g/cm <sup>3</sup>	0.026017	Cp, cal	1013.67	TDS, mg/kg H2O	45155.4981218

Phase parameters:

name phase	volume, cm <sup>3</sup>	mole quantity	mass, g	density, g/cm <sup>3</sup>	weight %	sol.wt. %	sol.vol. %
water	999.76546	5.72602e+01	1040.5925	1.04084e+00	89.71577		
gas	43548.42725	1.75343e+00	31.3373	7.19597e-04	2.70178		
Py	1.77588e-01	7.41834e-03	8.9004e-01	5.01186e+00	7.67361e-02	1.01202	0.52923
Al2O3(cr)	2.00426	7.75565e-02	7.9077	3.94546e+00	6.81774e-01	8.99146	5.97297
F2Mg1(cr)	2.47556e-01	1.33717e-02	8.3307e-01	3.36518e+00	7.18241e-02	0.94724	0.73775
Fl	7.40307e-01	3.01662e-02	2.3552	3.18137e+00	2.03055e-01	2.67796	2.20621
Kln	14.95679	1.50295e-01	38.7998	2.59413e+00	3.34517	44.11716	44.57323
Ctd	1.62583	2.32905e-02	5.8670	3.60861e+00	5.05830e-01	6.67105	4.84520
Gr	13.80321	2.60548e+00	31.2944	2.26718e+00	2.69808	35.58311	41.13541

Independent components:

	chemical composition	disparity balance mass	molality	mg/kg sol	dual solution	chemical potential	log molality
Al	0.5266193	2.0573e-08	2.444e-02	6.595e+02	-188.08261	-113304	-1.612
C	4.0956828	1.7442e-08	4.877e-03	5.858e+01	-0.01153	-7	-2.312
Ca	0.0301662	1.2154e-08	1.488e-09	5.963e-05	-207.39784	-124940	-8.827
F	1.1646242	2.4590e-09	1.082e+00	2.056e+04	-129.17617	-77818	0.034
Fe	0.0307089	3.0228e-08	9.033e-12	5.044e-07	-30.52386	-18388	-11.044
Mg	0.0133717	1.7138e-08	1.107e-08	2.692e-04	-166.72064	-100435	-7.956
N	0.5394780	-1.3323e-15	3.588e-03	5.026e+01	-1.17123	-706	-2.445
Na	1.0174417	3.5944e-08	1.022e+00	2.349e+04	-87.22983	-52549	0.009
S	0.0150003	1.6652e-08	1.617e-04	5.184e+00	-16.57390	-9984	-3.791
Si	0.3240106	4.6478e-08	1.297e-04	3.642e+00	-175.81130	-105912	-3.887
H	117.1469309	1.6449e-07	2.586e-02	2.607e+01	-5.17377	-3117	-1.587
O	57.0340411	3.3420e-07	1.985e-02	3.176e+02	-83.91396	-50551	-1.702
e	0.0000e+00	1.8774e-12					

a

Barauskas\_0010\_Ж к T = 7,5 к 1 – Блокнот  
Файл Правка Формат Вид Справка

Dependent components:

	gT cal/mole	molality	mole quantity	mg/kg sol or wt.%	log mole	coeff. activity	log cf. activ.	In activity
water								
AlOH <sup>+</sup> 2	-187701	2.0331e-16	2.024132644538e-16	8.9433e-12	-15.692	0.3124	-0.505	-41.347
Al(OH) <sup>+</sup> 2+	-231004	5.3322e-12	5.308735652529e-12	3.2524e-07	-11.273	0.9888	-0.005	-30.021
AlO <sup>+</sup>	-174220	1.8848e-12	1.876476812268e-12	8.1009e-08	-11.725	1.1319	0.054	-30.925
HAIO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	-217523	6.8189e-08	6.788953448830e-08	4.0905e-03	-7.166	1.2192	0.086	-20.355
AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-204042	1.4602e-04	1.453734216950e-04	8.6120e+00	-3.836	0.8664	-0.062	-13.027
Al(OH)2F <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-365912	3.3713e-03	3.356518118196e-03	3.3374e+02	-2.472	0.4273	-0.369	-10.595
Al(OH)3	-274308	1.0434e-08	1.038799237435e-08	8.1387e-04	-7.982	1.2523	0.098	-22.205
Al(OH)4 <sup>-</sup>	-317612	2.1966e-04	2.186934991600e-04	2.0870e+01	-3.658	0.5624	-0.250	-13.051
AlF <sup>+</sup> 2	-211851	8.5624e-14	8.524696564023e-14	3.9370e-09	-13.067	0.3491	-0.457	-35.193
AlF <sup>+</sup> 2+	-279304	8.5821e-09	8.544367214737e-09	5.5765e-04	-8.066	1.1763	0.071	-22.463
AlF3	-346758	7.3164e-05	7.284206180273e-05	6.1440e+00	-4.136	1.2523	0.098	-13.350
AlF4 <sup>-</sup>	-414211	2.0617e-02	2.052661236241e-02	2.1230e+03	-1.686	0.8602	-0.065	-8.084
Ca <sup>+</sup> 2	-145669	7.1448e-10	7.113371027963e-10	2.8635e-05	-9.146	0.2063	-0.686	-26.690
CaOH <sup>+</sup>	-188972	2.5872e-13	2.575797865457e-13	1.4769e-08	-12.587	0.7178	-0.144	-33.367
CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-290082	3.3637e-12	3.348953289372e-12	3.4005e-07	-11.473	0.6330	-0.199	-30.927
CaHSiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-395986	7.5641e-15	7.530842491315e-15	8.8627e-10	-14.121	0.8072	-0.093	-36.782
CaF <sup>+</sup>	-213122	6.7031e-10	6.673588795187e-10	3.9599e-05	-9.174	0.8875	-0.052	-25.295
CaSO <sub>4</sub> <sup>*</sup>	-337129	2.8794e-18	2.866778619940e-18	3.9201e-13	-17.541	1.2512	0.097	-44.217
CaCO <sub>3</sub> <sup>*</sup>	-276600	9.9341e-11	9.890403883955e-11	9.9426e-06	-10.003	1.2106	0.083	-26.893
Fe <sup>+</sup> 2	-39117	1.1914e-12	1.186182022516e-12	6.6537e-08	-11.924	0.2420	-0.616	-32.927
FeOH <sup>+</sup>	-82420	1.1202e-12	1.115266540459e-12	8.1611e-08	-11.951	0.8995	-0.046	-31.675
FeF <sup>+</sup>	-106570	6.0273e-12	6.000799445432e-12	4.5111e-07	-11.220	1.0426	0.018	-29.845
HFeO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	-122607	2.9625e-16	2.949445549221e-16	2.6322e-11	-15.528	1.2192	0.086	-39.609
FeO <sup>*</sup>	-68939	5.3472e-14	5.323652725170e-14	3.8417e-09	-13.272	1.2192	0.086	-34.413
HFeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-112243	6.3908e-13	6.362670908959e-13	5.6784e-08	-12.194	0.9624	-0.017	-32.169
FeO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-109126	9.0778e-16	9.037849743607e-16	7.9744e-11	-15.042	0.6809	-0.167	-39.072
Mg <sup>+</sup> 2	-121164	2.0446e-09	2.03563911305e-09	4.9693e-05	-8.689	0.2685	-0.571	-25.375
MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-265577	9.4951e-12	9.453297236230e-12	8.1013e-07	-11.023	0.8183	-0.087	-29.633
MgOH <sup>+</sup>	-164468	8.7576e-12	8.719953349475e-12	3.6179e-07	-11.058	1.0173	0.007	-29.496
MgF <sup>+</sup>	-188617	8.8530e-09	8.814072154340e-09	3.8336e-04	-8.053	1.1484	0.060	-22.456
HF <sup>*</sup>	-80934	1.9241e-07	1.915667325724e-07	3.8494e-03	-6.716	1.2515	0.097	-19.291
F <sup>-</sup>	-67453	9.4816e-01	9.439937610330e-01	1.8013e+04	-0.023	0.8200	-0.086	-4.304
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-23537	1.1579e-03	1.152765833966e-03	2.0887e+01	-2.936	0.5487	-0.261	-11.413
SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 2	-140909	8.7046e-18	8.666355256243e-18	6.9692e-13	-17.060	0.1889	-0.724	-45.001

b



gas							
H2	-6234	7.291349951981e-05	0.0005	-4.137	1.0000	0.000	-10.088
H2S	-16218	2.679747423838e-06	0.0003	-5.572	0.9927	-0.003	-13.399
H3N	-10056	9.149978032267e-05	0.0050	-4.039	1.0000	0.000	-9.861
N2	-1411	2.679069412486e-01	23.9496	-0.572	0.9998	-0.000	-1.879
CO	-50558	4.166740249999e-13	0.0000	-12.380	0.9997	-0.000	-29.068
CO2	-101109	3.109041960526e-05	0.0044	-4.507	0.9952	-0.002	-10.945
CH4	-12474	1.485320525498e+00	76.0403	0.172	0.9984	-0.001	-0.168
C2H6	-18714	4.238300348726e-08	0.0000	-7.373	0.9929	-0.003	-17.545
C3H8	-24955	3.447495758304e-14	0.0000	-13.462	0.9846	-0.007	-31.576
Py							
FeS2	-38357	7.418336703988e-03	1.0120	-2.130	1.0000	0.000	0.000
Al2O3(cr)							
Al2O3	-378262	7.755652578444e-02	8.9915	-1.110	1.0000	0.000	0.000
F2Mg1(cr)							
MgF2	-256071	1.337170587935e-02	0.9472	-1.874	1.0000	0.000	0.000
F1							
CaF2	-280576	3.016616298765e-02	2.6780	-1.520	1.0000	0.000	0.000
Kln							
Al2Si2O5(OH)4	-905859	1.502954555822e-01	44.1172	-0.823	1.0000	0.000	0.000
Ctd							
FeAl2SiO5(OH)2	-711000	2.329053409698e-02	6.6710	-1.633	1.0000	0.000	0.000
Gr							
C	-7	2.605475475270e+00	35.5831	0.416	1.0000	0.000	0.000

*b*

Рисунок 3.13 – Результаты моделирования по щелочной переработке лежалого шлама при Ж:Т = 7,5:1: *a* – ввод исходных данных в модель; *b* – решение модели для водной фазы (раствора выщелачивания); *c* – решение модели для твердой фазы (кека выщелачивания)

По результатам моделирования процесса выщелачивания фтора из лежалого шлама показано, что модель представлена 9 зависимыми компонентами газовой фазы и 7 зависимыми компонентами твердого остатка (кека). Количество зависимых компонентов раствора при различной температуре указано в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Зависимые компоненты раствора при различной температуре

Температура, °C	30	40	50	60	70	80	90
Количество зависимых компонентов раствора	68	68	70	70	71	72	73

Основными ионами в щелочном растворе являются  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}^{2-}$ ,  $\text{NaF}^0$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{AlO}_2^-$ .

Основными компонентами нерастворимого образующегося при гидроталлургической переработке лежалого шлама остатка (кека) являются графит (C), глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), флюорит ( $\text{CaF}_2$ ), каолинит ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), хлоритодоид ( $\text{FeAl}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_2$ ), фторид магния ( $\text{MgF}_2$ ) (рисунок 3.14), согласно результатам моделирования. При других вариантах Ж:Т компонентный состав кека не изменяет-

ся. При увеличении температуры содержание глинозема в кеке несколько снижается; а содержание фторида кальция остается практически неизменным, что согласуется с литературными данными [44].

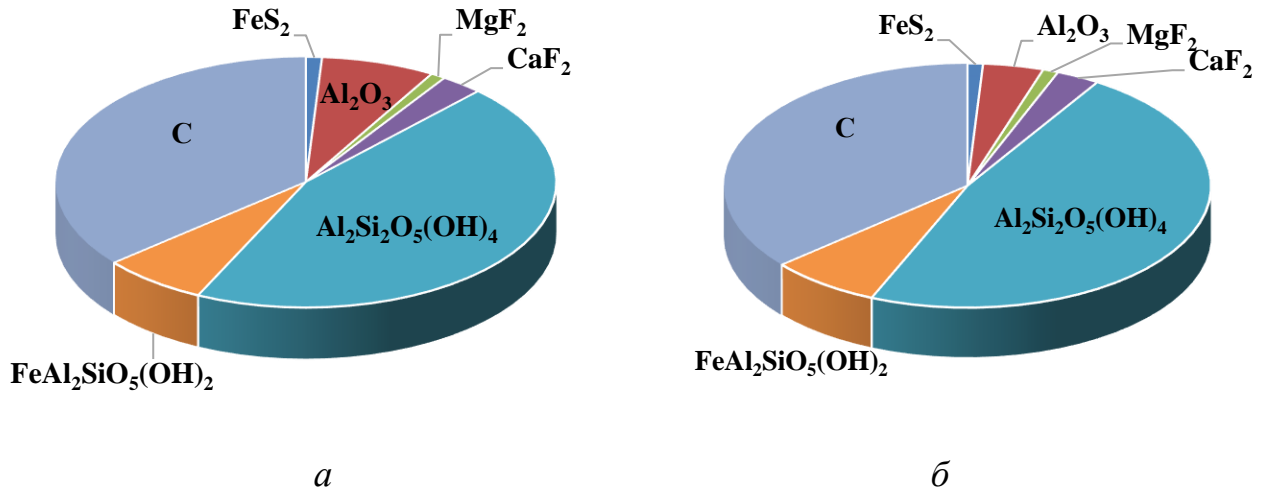


Рисунок 3.14 – Состав кека выщелачивания (результат решения модели) для Ж:Т = 9:1 при различных температурах, °С: а – 30; б – 95

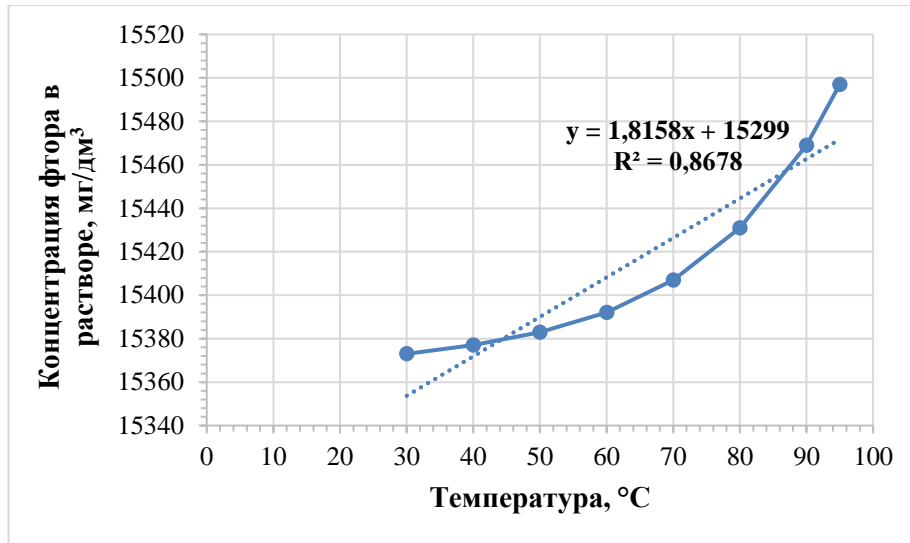
На рисунке 3.15 приведены результаты перехода фтора в раствор при нагревании и различных Ж:Т. Статистическая обработка полученных результатов выполнена с помощью редактора Microsoft Excel.

Таким образом, согласно результатам моделирования, с увеличением температуры процесса щелочной переработки лежалого шлама возрастает степень перехода фтора в раствор. При этом чем выше Ж:Т, тем больше концентрация F<sup>-</sup> в растворе (это хорошо согласуется с предварительными экспериментами по выщелачиванию ценного элемента из пробы лежалого шлама).

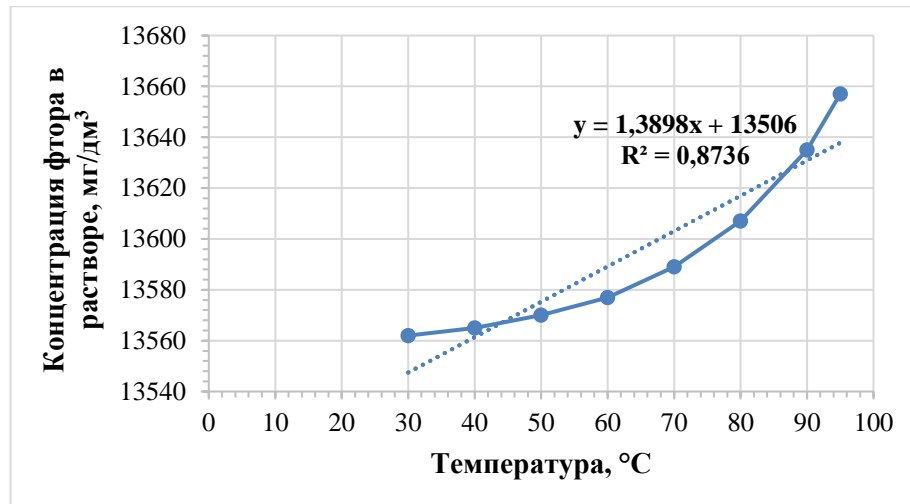
### 3.4.3 Щелочно-ультразвуковое выщелачивание фтора из лежалого шлама

Нами предложен способ переработки лежалого шлама алюминиевого производства, на который получен патент на изобретение [136], технический результат заявляемого изобретения заключается в повышении степени извлечения фтора в раствор (Приложение Ж). Способ переработки лежалого шлама включает отбор пробы с дальнейшей ее обработкой раствором каустической соды при постоянном перемешивании и поддержании температуры в диапазоне 60–90 °С,

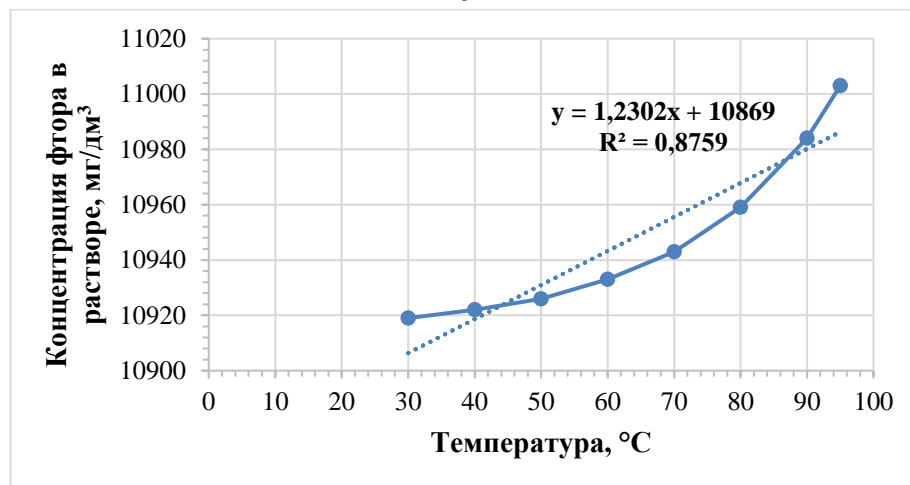
согласно изобретению, обработку порошка лежалого шлама раствором NaOH ведут под действием ультразвука.



а



б



в

Рисунок 3.15 – Результаты моделирования по переходу фтора в раствор из лежалого шлама при различных температуре и Ж:Т:  
а – Ж:Т = 9:1, б – Ж:Т = 7,5:1, в – Ж:Т = 6:1

Преимущества заявляемого способа перед прототипом [137] состоят в следующем: перевод фторсодержащих соединений в раствор со степенью извлечения фтора выше 85 %; самопроизвольное повышение температуры раствора ввиду акустического воздействия ультразвука на пульпу выщелачивания.

Воздействие ультразвуковых колебаний на систему можно представить как суммарное воздействие следующих основных факторов [98, 99]:

1. кавитации (<https://ru.wikipedia.org/>)– образование в жидкости полостей (кавитационных пузырьков, или каверн), заполненных паром. Кавитационные пузыри, схлопываясь, порождают ударные волны, которые способствуют разрушению соединений в образцах лежалом шламе, то есть более быстрому и активному взаимодействию фторсодержащих соединений с реагентом при выщелачивании;

2. перемешивания жидкости под действием акустических течений (акустическими течениями называют стационарные вихревые потоки, возникающие в жидкости под действием ультразвуковых колебаний);

3. радиационного давления, обеспечивающего проникновение реагента в поры и трещины частиц лежалого шлама.

В заявляемом способе воздействие ультразвуковых колебаний в другой среде (взвесь мелкофракционных частиц лежалого шлама и раствора каустической соды) приводит к самопроизвольному разогреву пульпы, что способствует увеличению скорости химических реакций взаимодействия соединений в твердой фазе с щелочным реагентом. В заявляемом способе применение гидromеталлургической обработки совместно с ультразвуком позволяет более полно переводить в раствор фтор, содержащийся в лежалом шламе, и получать кек выщелачивания, не содержащий растворимых фторсодержащих соединений.

Из литературных данных [24] и из ранее проведенных исследованиях известно, что наиболее оптимальной концентрацией для извлечения фтора из техногенных фторсодержащих материалов является раствор с содержанием не ниже 2 % масс. NaOH. Повышение концентрации растворителя свыше 2,4 % по

NaOH нецелесообразно в связи с большим расходом дорогостоящего едкого натра при неизменных показателях концентрации фтора в растворе, перешедшего при выщелачивании. Число оборотов мешалки в экспериментах ~ 1020 об/мин.

Для проведения экспериментов по выщелачиванию раствор готовился путем смешения твердого технического гидроксида натрия (ГОСТ Р 55064-2012 «Натр едкий технический. Технические условия» [138]) и расчетного количества дистиллированной воды. Перемешивание пульпы также осуществлялось с использованием мешалки марки ИКА RW 16 basic [139].

Выщелачивание проводилось при постоянном механическом перемешивании и воздействии на пульпу ультразвука. Эксперименты проводили на УЗ установке И100-6/2М, которая также использовалась и при исследованиях по выщелачиванию фтора из угольной ОФЭ. Пробу лежалого шлама подвергали обработке растворами реагента различной концентрации (2–2,4 %) в течение 90–120 мин при соотношении Ж:Т = 6–8:1 и при температуре 60–80 °С, эксперименты проводили в стакане с погруженным диспергатором (рисунок 3.16) [139]. Согласно предварительным экспериментам установлено, что при использовании установки  $44 \pm 1,65$  кГц чистоты не достигается максимального перевода фтора в раствор, поэтому в дальнейших опытах использовалась частота ультразвуковых колебаний, равная  $22 \pm 1,65$  кГц.

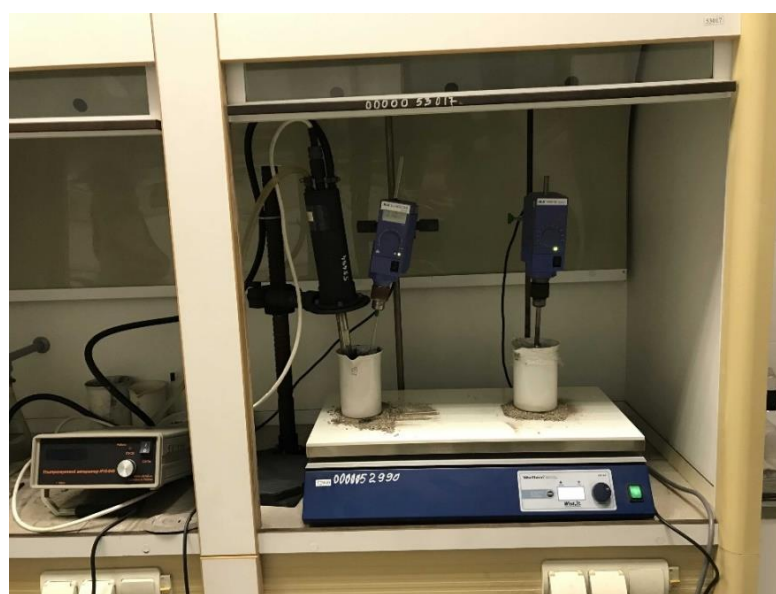


Рисунок 3.16 – Лабораторные эксперименты по выщелачиванию F из проб лежалого шлама

Температуру раствора контролировали лабораторным ртутным термометром и поддерживали постоянной в течение всего периода выщелачивания [139]. Пульпу после выщелачивания фильтровали, а нерастворимый осадок от фильтрации пульпы промывали дистиллированной водой; отфильтрованный раствор анализировали на определение концентрации фтора с использованием методики измерений массовой концентрации фторид-ионов на основе системы капиллярного электрофореза «Капель» [105].

Для достижения более высокой температуры процесса использовался подогрев с помощью песчаной бани (без нее температура достигала 60 °С при воздействии только УЗ). Для определения оптимальных параметров выщелачивания в наших экспериментах мы использовали математическое планирование трехфакторного эксперимента.

#### *3.4.3.1 Определение оптимальных параметров выщелачивания фтора методом планирования трехфакторного эксперимента*

В качестве постоянных параметров при осуществлении лабораторных опытов были приняты следующие: концентрация каустической соды – 2,0 %; число оборотов мешалки составило ~ 1020 об/мин.

Параметрами процесса, влияющими на максимальный переход фтора в раствор при выщелачивании, являются: продолжительность выщелачивания – 30–90 мин ( $x_1$ ); температура выщелачивания – 60–90 °С ( $x_2$ ); отношение жидкого к твердому – 6:1–9:1 ( $x_3$ ). В качестве выходного параметра ( $y$ ) при математическом планировании эксперимента была принята концентрация фторид-иона в растворе выщелачивания.

#### *Составление матрицы планирования эксперимента*

Для достижения поставленной цели исследований необходимо определить оптимальные значения параметров выщелачивания. Для этого был сформирован план 3-х факторного эксперимента (таблица 3.14).

Таблица 3.14 – Условия эксперимента [139]

Фактор	Нулевой уровень основного уровня $\tilde{x}_{0i}$ (0)	Интервал варьирования $J_i$	Верхний уровень фактора (+)	Нижний уровень фактора (-)
Продолжительность ( $x_1$ )	60	30	90	30
Температура ( $x_2$ )	75	15	90	60
Ж:Т ( $x_3$ )	7,5	1,5	9	6

В таблице 3.15 приведен план факторного эксперимента типа  $3^3$ , всего опытов в принятом плане – 27. Но значимыми являются результаты 8: это опыты под номерами 1, 3, 7, 9, 19, 21, 25, 27, соответственно. Как видно из полученных экспериментальных данных, максимальные значения концентрации фторид-иона в растворе составили 15,166 и 15,844 г/дм<sup>3</sup> (Приложение И). Что намного выше, чем при проведении выщелачивания без УЗ воздействий на пульпу (см. разд. 3.4.1).

Таблица 3.15 – План факторного эксперимента

Опыт	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$
	Продолжительность, мин	Температура, °С	Ж:Т	Концентрация F <sup>-</sup> , г/дм <sup>3</sup>
1	2	3	4	5
1	30	60	6	4,219
2	30	60	7,5	4,823
3	30	60	9	4,968
4	30	75	6	4,928
5	30	75	7,5	5,093
6	30	75	9	5,115
7	30	90	6	6,104
8	30	90	7,5	6,301
9	30	90	9	6,346
10	60	60	6	7,684
11	60	60	7,5	7,892
12	60	60	9	8,019
13	60	75	6	9,099
14	60	75	7,5	9,491
15	60	75	9	9,741
16	60	90	6	11,178
17	60	90	7,5	11,722
18	60	90	9	12,066
19	90	60	6	6,392
20	90	60	7,5	7,869
21	90	60	9	8,135
22	90	75	6	8,327
23	90	75	7,5	8,736

24	90	75	9	8,932
25	90	90	6	10,311
26	90	90	7,5	15,166
27	90	90	9	15,844

В таблица 3.16 приведена матрица планирования эксперимента типа  $2^3$  в кодовом масштабе.

Таблица 3.16 – План эксперимента в кодовом масштабе

Опыт	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3$	$y$
1	+	-	-	-	+	+	+	-	4,219
2	+	-	-	+	+	-	-	+	4,968
3	+	-	+	-	-	+	-	+	6,104
4	+	-	+	+	-	-	+	-	6,346
5	+	+	-	-	-	-	+	+	6,392
6	+	+	-	+	-	+	-	-	8,135
7	+	+	+	-	+	-	-	-	10,311
8	+	+	+	+	+	+	+	+	15,844

При составлении плана было предусмотрено дублирование всей серии опытов; решено все восемь опытов продублировать дважды. Рассчитанные значения коэффициентов модели приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Рассчитанные коэффициенты ( $a_i$ ) математической модели

Обозначение коэффициента	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_{12}$	$a_{13}$	$a_{23}$	$a_{123}$
Значение	7,79	2,38	1,86	1,03	1,04	0,78	0,41	0,53

После расчета коэффициентов математическая модель процесса выщелачивания фтора из лежалого шлама уравнение имеет следующий вид [139]:

$$y = 7,79 + 2,38x_1 - 1,86x_2 - 1,03x_3 - 1,04x_1x_2 - 0,78x_1x_3 + 0,41x_2x_3 + 0,53x_1x_2x_3. \quad (3.24)$$

Менее значимыми коэффициентами можно пренебречь, тогда уравнение примет конечный вид:

$$y = 7,79 + 2,38x_1 - 1,86x_2 - 1,03x_3 - 1,04x_1x_2 - 0,78x_1x_3. \quad (3.25)$$

Результаты расчета воспроизводимости измерения параметра оптимизации процесса с учетом определения значимости рассчитанных коэффициентов, равно-

го 0,08452 ( $S_{ij}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2}{m-1} = \frac{0,16905}{3-1} = 0,08452$ , где  $m$  – количество проведенных па-



раллельных экспериментов) приведены в таблице 3.18.  $S_{ij} = 0,291$ .

Таблица 3.18 – Результаты расчета воспроизводимости измерения параметра оптимизации

Опыт	У <sub>j1</sub>	У <sub>j2</sub>	У <sub>j3</sub>	$\overline{y_j}$	Отклонение от $\overline{y_j}$					
					$\Delta y_{j1}$	$\Delta y_{j2}$	$\Delta y_{j3}$	$\Delta y_{j1}^2$	$\Delta y_{j2}^2$	$\Delta y_{j3}^2$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	3,99	4,29	4,38	4,22	-0,23	0,07	0,16	0,05	0,0049	0,0256
2	5,06	4,92	4,92	4,97	0,092	-0,05	-0,044	0,0084	0,0025	0,0019
3	6,13	6,08	6,34	6,10	0,03	-0,02	0,24	0,0009	0,0004	0,0576
4	6,33	6,35	6,37	6,37	-0,02	-0,01	0,021	0,0004	0,0001	0,00044
5	6,44	6,34	6,39	6,39	0,051	-0,049	-0,002	0,0026	0,0024	0,000004
6	8,19	8,10	8,13	8,14	0,05	-0,04	-0,01	0,0025	0,0016	0,0001
7	10,33	10,28	10,32	10,31	0,02	-0,03	0,01	0,0004	0,0009	0,0001
8	15,78	15,89	15,85	15,84	-0,06	0,04	0,01	0,0036	0,0016	0,0001

Доверительный интервал ( $\Delta a$ ) коэффициентов составляет:

$$\Delta a = \frac{t(0.05,15) \cdot S_{ij}}{\sqrt{8}} = \frac{2,13 \cdot 0,291}{2,83} = 0,219.$$

#### Проверка адекватности математической модели

Проверку адекватности модели проводим, как было указано выше, по критерию Фишера ( $F$ -критерию) [108] по формуле (3.22). Рассчитанные теоретические значения ( $\hat{y}$ ) параметра оптимизации для 8 опытов сведены в таблицу 3.19.

Таблица 3.19 – Рассчитанные теоретические значения ( $\hat{y}$ ) параметра оптимизации для 8 опытов

Обозначение коэффициента	$\hat{y}_1$	$\hat{y}_2$	$\hat{y}_3$	$\hat{y}_4$	$\hat{y}_5$	$\hat{y}_6$	$\hat{y}_7$	$\hat{y}_8$
Значение	5,46	2,78	10,74	8,06	11,16	4,32	13,32	6,48

$S_{ад}^2$  рассчитываем по формуле (3.23):

$$S_{ад}^2 = \frac{3 \cdot (-1,241) + 3 \cdot 2,188 + 3 \cdot (-4,636) + 3 \cdot (-1,714) + 3 \cdot (-4,768) + 3 \cdot 3,815 + 3 \cdot (-3,009) + 3 \cdot 9,364}{8-6} = 0,0035.$$

Оцениваем адекватность модели:

$$F_{\text{расч}} = \frac{0,0035}{0,08452} = 0,041 .$$

$F_{\text{табл}}$  ( $\alpha = 0,05, f_{\text{неад}} = 1, f_y = 8$ ) составляет 5,3.

При полученном соотношении ( $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ ) гипотеза об адекватности полученной модели процесса выщелачивания фтора из лежалого шлама алюминиевого производства не отвергается при 5 %-ном уровне значимости.

#### 3.4.3.2 Анализ полученных экспериментальных данных

Полученные экспериментальные данные по выщелачиванию фтора из лежалого шлама при воздействии ультразвуковых колебаний были визуализированы в виде поверхностей отклика с помощью компьютерной программы «Statistica Ultimate 13.3 Ru» [109].

По результатам математической обработки результатов и получения уравнения адекватной математической модели установлено, что продолжительность выщелачивания, равная 90 мин, способствует более полному переходу фтора из лежалого шлама в раствор (получены наибольшие значения концентрации  $F^-$  15,166–15,844 г/дм<sup>3</sup>, что отвечает 33,5–35,0 г/дм<sup>3</sup> NaF), рисунки 3.17, 3.18.

Температура также является важным фактором, влияющим на извлечение фтора (рисунки 3.17, 3.19). Так, из данных рисунка 3.19 видно, что концентрация  $F^-$  достигает своего максимума 15,844 г/дм<sup>3</sup> при 90 мин и 90 °С (при Ж:Т = 9:1). Что согласуется с результатами ТД моделирования с помощью ПК «Селектор».

Ж:Т является одним из основных параметров процесса выщелачивания (см. рисунки 3.17, 3.18); с увеличением отношения жидкого к твердому выше 9:1 концентрация фторид-иона в растворе повышается незначительно, а дальнейшее увеличение жидкой фазы может привести к увеличению растворооборота (при возможном внедрении данной технологии в производство).

Таким образом, нами было установлено, что оптимальными параметрами щелочно-ультразвукового выщелачивания фтора из образцов лежалого шлама при использовании УЗ является температура 90 °С, отношение Ж:Т = 9:1 и продолжительность 90 мин.

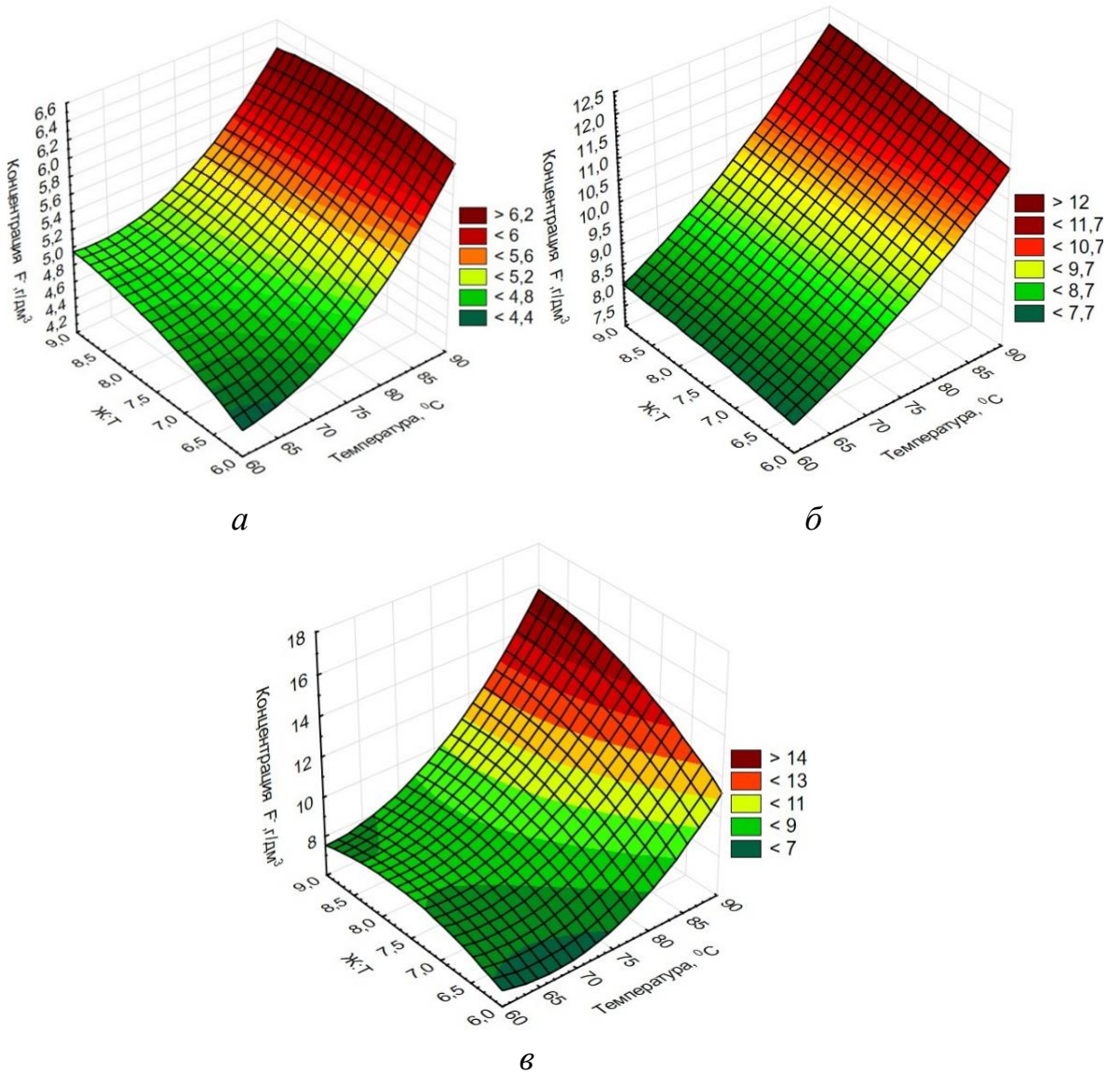
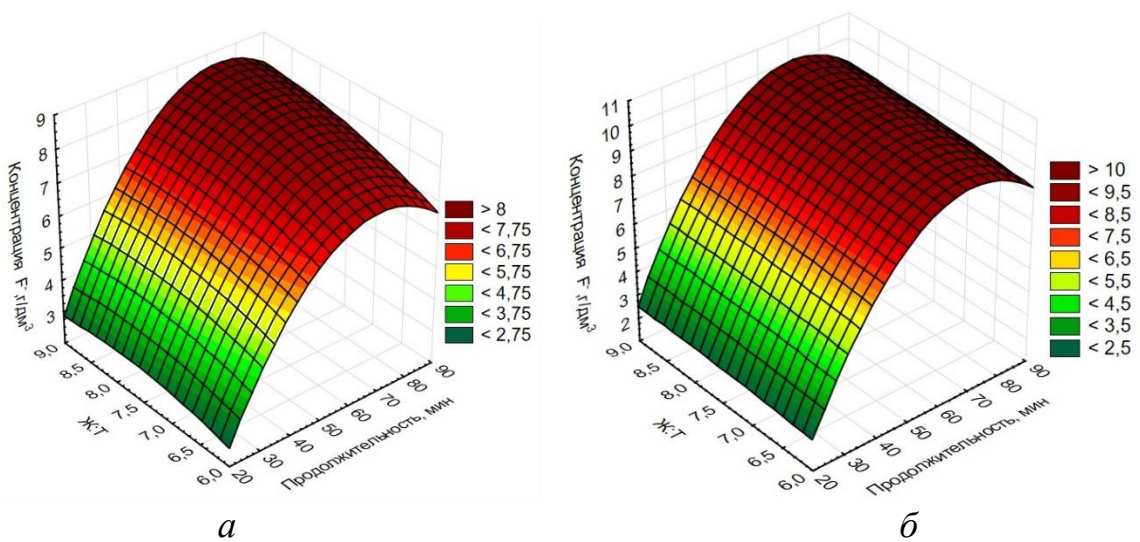
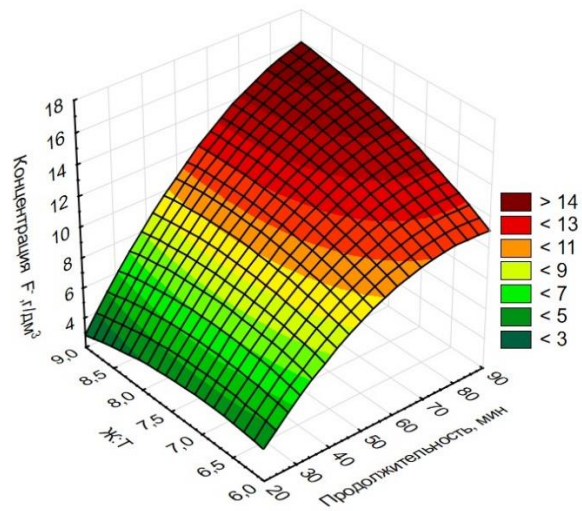


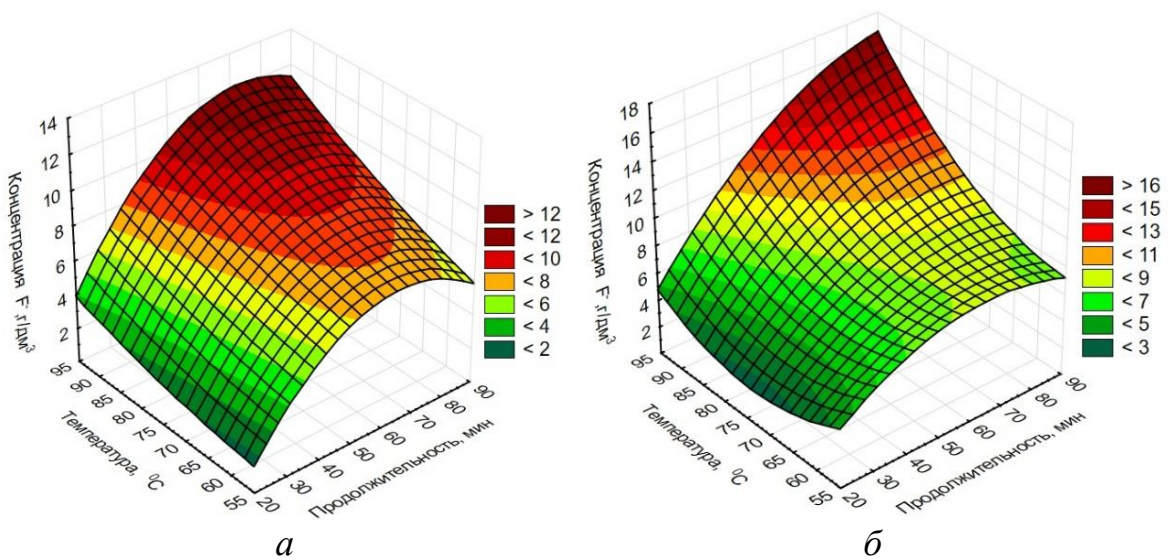
Рисунок 3.17 – Зависимость концентрации фторид-иона в растворе от температуры процесса и соотношения Ж:Т при различной продолжительности процесса: *а* – 30 мин, *б* – 60 мин, *в* – 90 мин





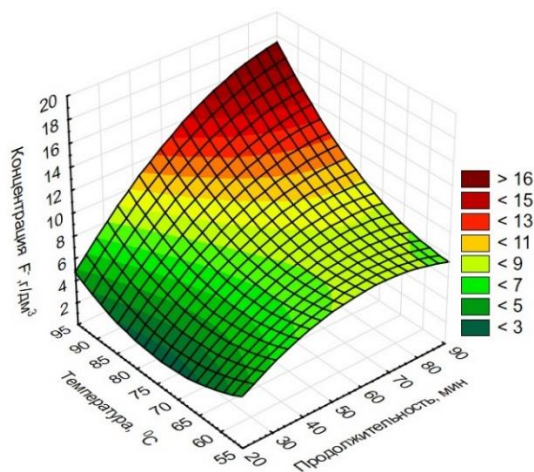
в

Рисунок 3.18 – Зависимость концентрации фторид-иона в растворе от продолжительности процесса и соотношении Ж:Т при различной температуре процесса, °С: а – 60, б – 75, в – 90



а

б

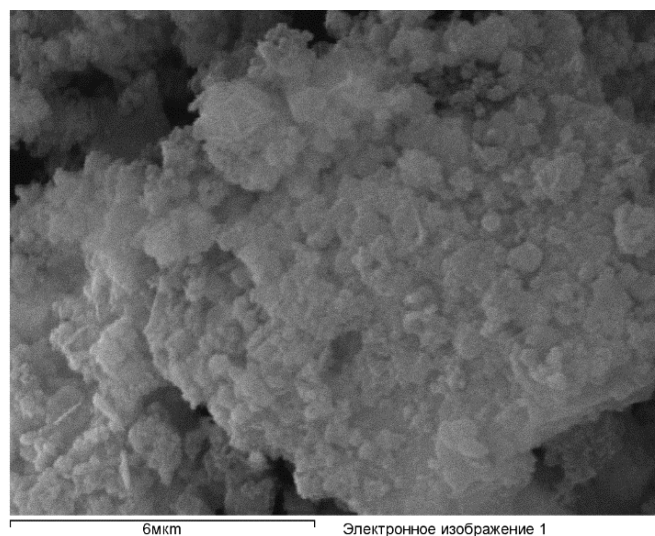


в

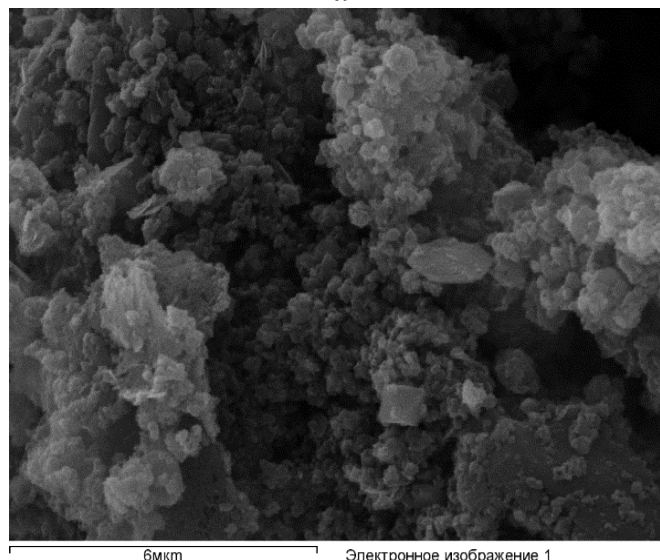
Рисунок 3.19 – Зависимость концентрации  $F^-$  в растворе от продолжительности и температуры процесса при различном соотношении Ж:Т: а – 6:1, б – 7,5:1, в – 9:1

Кеки выщелачивания проб (8 опытов) были проанализированы (титриметрическим методом анализа) на остаточное содержание фтора. Снижение содержания фтора составило 82,0–86,1 %, при этом максимальное значение (86,1 %) было достигнуто при определенных оптимальных параметрах выщелачивания.

При сравнении структуры проб лежалого шлама до и после выщелачивания отчетливо видно (результаты СЭМ), что после УЗ воздействия поверхность частиц шлама становится более развитой, что способствует активному взаимодействию NaOH с компонентами и выщелачиванию F в раствор (рисунок 3.20).



*a*



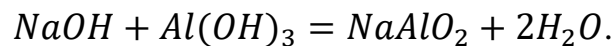
*б*

Рисунок 3.20 – Результаты СЭМ образца лежалого шлама после выщелачивания:  
*a* – без УЗ; *б* – с УЗ

### 3.5 Эксперименты по получению криолита из растворов выщелачивания

Растворы после выщелачивания фтора из угольной части ОФЭ и лежалого шлама с максимальным содержанием фтора (20,21 г/см<sup>3</sup> и 15,84 г/см<sup>3</sup>, соответственно) были направлены на кристаллизацию (варку) криолита. Осаждение криолита осуществлялось в процессе смешения фторсодержащего раствора с порошком алюмината натрия (ТУ 6-09-01-727-87) при температуре 70 °С в течение 120 мин.

Алюминатный раствор готовится согласно инструкции [140] по реакции:



Основным показателем для контроля характеристик алюминатного раствора, о чем также указывала автор в работе [6], является каустический модуль ( $\alpha_k$ ), рассчитываемый по формуле:

$$\alpha_k = \frac{1,645 \cdot C_{Na_2O}}{C_{Al_2O_3}}, \text{ ед.}, \quad (3.26)$$

где  $C_{Na_2O}$  и  $C_{Al_2O_3}$  – концентрации  $Na_2O$   $Al_2O_3$  в алюминатном растворе, г/дм<sup>3</sup>. Соответственно.

При  $\alpha_k = 1,4 \div 1,5$  алюминатный раствор будет стойким и пригодным для применения в процессе варки криолита. Расчет необходимого объема раствора каустической соды и количества песка тригидрата оксида алюминия при приготовлении алюминатного раствора производят по следующим формулам:

$$V_k = \frac{C_{1 Na_2O} \cdot V_{1 ал}}{C_{Na_2O}}, \text{ м}^3, \quad (3.27)$$

$$Q_{Al(OH)_3} = \frac{1,529 \cdot 100 \cdot V_{1 ал} \cdot C_{Al_2O_3}}{100 - W}, \text{ кг}, \quad (3.28)$$

где  $V_k$  – объем раствора каустической соды, необходимый для приготовления, м<sup>3</sup>;

$C_{1Na_2O}$  – концентрация  $Na_2O$  в растворе каустической соды, г/дм<sup>3</sup>;

$V_{1ал}$  – объем алюминатного раствора, м<sup>3</sup>;

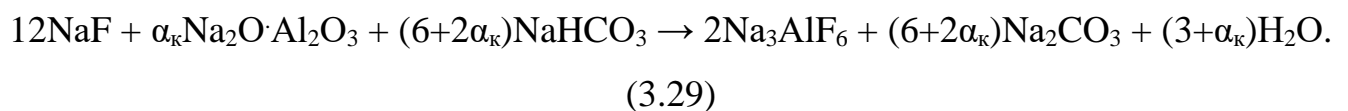
1,529 – коэффициент ( $156/102 \times 100/A$ ), где 156/102 – соотношение молекулярных масс  $2 \cdot Al(OH)_3/Al_2O_3$ ; 100/A – увеличение массы  $Al(OH)_3$  за счет примесей (% -  $Al(OH)_3$  в сырье);

$Q_{\text{Al(OH)}_3}$  – количество  $\text{Al(OH)}_3$  для загрузки при приготовлении раствора, кг;  
 $100/(100-W)$  – увеличение массы  $\text{Al(OH)}_3$  с учетом его влажности;  
 $W$  – влажность  $\text{Al(OH)}_3$ , %.

Раствор нагревают паром до температуры от 100 до 105 °С при постоянном перемешивании, дают отстояться не менее 60 мин, анализируют концентрацию  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . По результатам химического анализа определяют необходимое количество гидроксида алюминия. Масса оксида алюминия взвешивается и дозируется в мешалку. Растворение при температуре 90–100 °С происходит в течение 8–10 ч.

Смесь осветленных растворов после выщелачивания фтора из угольной части ОФЭ и лежалого шлама, в соотношениях 3:1 и 1:1 заливали в фарфоровый стакан, помещали в песчаную баню, нагревали до температурного интервала 70–80 °С и при перемешивании вводили порошок алюмината натрия ч (согласно ТУ 6-09-01-727-87), стехиометрически необходимом на образование криолита. После добавления  $\text{NaAlO}_2$ , дождавшись его растворения добавляли гидрокарбонат натрия, также стехиометрически необходимом.

При этом в стакане практически мгновенно протекает реакция [34]:



Полученный криолит кристаллизуется и осаждается на дно. Пульпу выдержали в течение 2 ч, после чего фильтровали через бумажный фильтр. Полученный осадок промывали и оставляли сушиться в чаше выпарительной, после чего взвешивали (рисунок 3.21).

Визуально экспериментальные образцы криолита, полученного при соотношении ОФЭ:лежалый шлам = 3:1, отличаются более серым цветом ввиду того, что образцы ОФЭ содержат больше углерода или ввиду недостаточно качественной фильтрации пульпы выщелачивания.

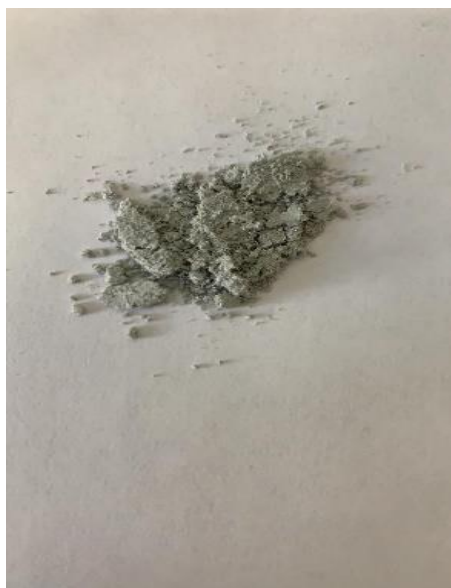
*a**б*

Рисунок 3.21 – Фотографии образцов полученного криолита из фторсодержащих растворов УЗ переработки проб угольной части ОФЭ и лежалого шлама при различных их соотношениях: *a* – 3:1; *б* – 1:1

Как видно из представленных данных рентгенофазового анализа (рисунок 3.22 [139]), при щелочно-ультразвуковой переработке ОФЭ и лежалого шлама 2 %-ным раствором каустической соды при воздействии УЗ колебаний с последующим осаждением криолита по реакции (3.29) возможно получить окристаллизованный вторичный криолит [139].



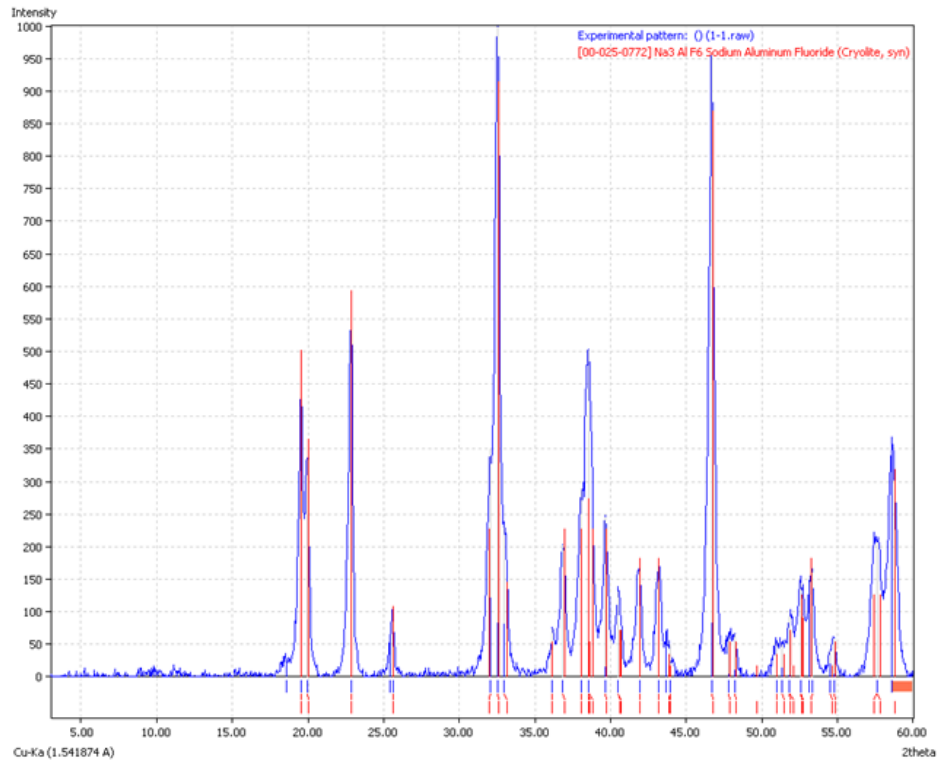


Рисунок 3.22 – Дифрактограмма опытного образца криолита, полученного из растворов УЗ выщелачивания фтора из фторсодержащего техногенного сырья (угольной части ОФЭ и лежалого шлама) алюминиевого производства

Был проведен анализ химического состава полученных экспериментальных образцов вторичного криолита. Содержание составило, % масс., фтора – 50,9–54,6, алюминия – 10,1–16,1, натрия – 22,5–29,1, кремнезема – 0,3–0,62, оксида железа – 0,1–0,25. Криолитовый модуль составил 2,0–2,2. При сравнении с требуемыми показателями к химическому составу криолита (ГОСТ 10561-80) экспериментальный криолит практически по всем основным показателям отвечает требованиям данного стандарта.

### 3.6 Выводы к главе 3

Оценена термодинамическая вероятность взаимодействия компонентов техногенного сырья (ОФЭ и лежалого шлама) с раствором каустической соды с помощью компьютерной программы «HSC Chemistry 6.0».

Предложено использовать ультразвуковое воздействие на пульпу выщелачивания с целью интенсификации процессов выщелачивания фтора из образцов ОФЭ и лежалого шлама. В качестве источника УЗ колебаний в лабораторных ис-

следованиях была использована установка И100-6/2М (фирмы «Ультразвуковая техника – ИНЛАБ», Россия).

На основании проведенных лабораторных исследований по выщелачиванию фтора (обработкой 2 %-ным раствором NaOH) из образцов ОФЭ ИркаЗа с применением УЗ установки с различными видами насадок (зонтичного типа, цилиндрического типа и с конусообразным концом) было выявлено, что наилучшие показатели (максимальное самопроизвольное увеличение температуры пульпы без дополнительного подогрева пульпы, большее значение степени извлечения фтора) были получены при использовании насадки с конусообразным (зауженным) концом.

Методом математического планирования эксперимента с применением компьютерной программы «PlanExp B-D13» были получены уравнения математических моделей процесса выщелачивания фтора из ОФЭ и были построены диаграммы линий равного уровня (изолиний), представляющие собой проекции трехмерных поверхностей на плоскости  $(x_2; x_3)$ ,  $(x_1; x_3)$  и  $(x_1; x_2)$ , где  $x_1$  – продолжительность, мин;  $x_2$  – концентрация NaOH, %;  $x_3$  – Ж:Т.

Поскольку в результате моделирования с помощью программы «PlanExp B-D13» не был найден экстремум функции отклика в пределах варьирования переменных факторов (продолжительности и Ж:Т при постоянной концентрации реагента), было принято решение о применении метода математического планирования трехфакторного эксперимента.

По результатам обработки экспериментальных данных нами было установлено, что оптимальными параметрами щелочного выщелачивания фтора из образцов угольной части ОФЭ при воздействии ультразвука являются концентрация каустической соды равная 2 %, Ж:Т = 6:1 и продолжительность 90 мин. Уравнение адекватной математической модели имеет вид:

$$y = 10,63 + 5,05x_1 - 1,03x_2 - 1,62x_3 - 0,7x_1x_2 - 0,51x_1x_3.$$

Для переработки лежалого шлама был предложен способ, основанный на применении УЗ при щелочном выщелачивании фтора.

Для проведения ТД анализа взаимодействий компонентов лежалого шлама с

раствором каустической соды с целью установления влияния температуры процесса и Ж:Т в пульпе на извлечение фтора в раствор была разработана математическая модель процесса выщелачивания фтора из лежалого шлама с помощью ПК «Селектор». Для построения модели было введено 12 независимых компонентов, которые отвечают элементному составу пробы лежалого шлама и щелочного реагента. Результаты моделирования позволили сделать следующие выводы: с увеличением температуры возрастает степень перехода фтора в раствор; чем выше Ж:Т, тем больше концентрация фторид-иона в растворе.

Для переработки лежалого шлама нами был предложен способ, основанный на применении УЗ при щелочном выщелачивании фтора (патент РФ № 2791681). источником кавитационных колебаний служила установка И100-6/2М.

После обработки результатов эксперимента методом планирования трехфакторного эксперимента было получено уравнение математической модели щелочно-ультразвукового выщелачивания фтора из пробы лежалого шлама:

$$y = 7,79 + 2,38x_1 - 1,86x_2 - 1,03x_3 - 1,04x_1x_2 - 0,78x_1x_3,$$

где  $x_1$  – продолжительность, мин;  $x_2$  – температура, °С;  $x_3$  – Ж:Т.

Установлены оптимальные параметры щелочного выщелачивания фтора из образцов лежалого шлама при использовании УЗ: температура 90 °С, Ж:Т = 9:1 и продолжительность 90 мин. При этом максимальное значение снижения содержания фтора в пробах лежалого шлама составило 86,1 %.

## ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ КРИОЛИТА

### 4.1. Производство вторичного криолита на Иркутском алюминиевом заводе

В филиале ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов, оснащённом ваннами с СА (кроме 5-ой серии), используется система «мокрой» очистки отходящих газов. Идет внедрение «сухой» газоочистки, однако потребность во вторичном криолите остается. Основные пути рециклинга образующегося техногенного сырья на ИркаЗе являются переработка угольной пены методом флотации с получением ФК и очистка отходящих газов по содобенкарбонатной схеме с получением РК (ФК и РК образуют смешанный криолит).

Схема получения вторичного криолита в ОПФС, ГО и ТГ ДОП представлена на рисунке 4.1 [141, 142].

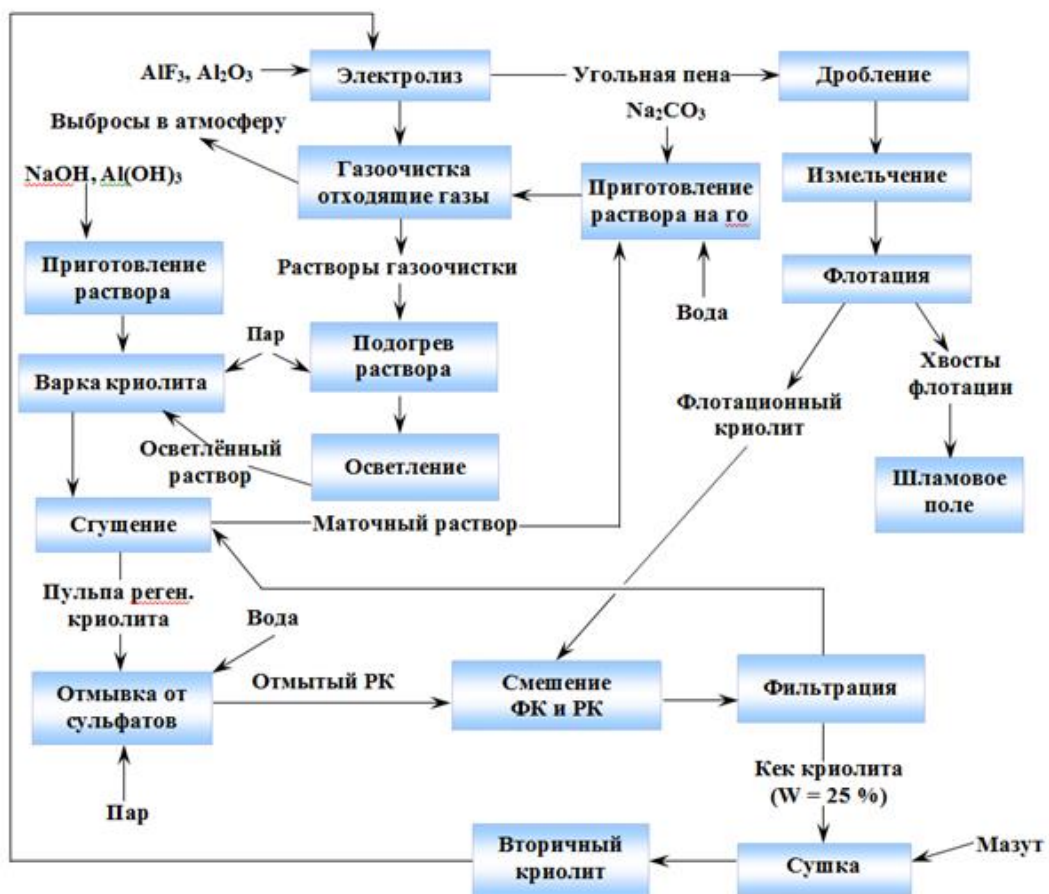


Рисунок 4.1 – Технологическая схема производства вторичного криолита в ОПФС, ГО и ТГ ДОП филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов

Основные операции подготовки материалов, реагентов, растворов и т.п. аналогичны действующим схемам производства ФК и РК на Красноярском [7] и Братском [6] алюминиевых заводах.

#### ***4.1.1 Производство флотационного криолита***

В ОПФС, ГО и ТГ ДОП филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов ФК производится из растворов переработки угольной пены, которая, как указывалось выше, ~ на 65 % состоит из компонентов электролита (см. главу 1, таблица 1.2).

На рисунке 4.2 [141] представлена существующая аппаратурно-технологическая схема получения ФК из угольной пены. Получение криолита из электролитной пены включает в себя подготовку материала к флотационной переработке (дробление, измельчение и классификацию); флотацию (направленную на отделение  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащихся в пене, от частиц углерода, основанное на различии смачиваемости водой частиц С и составляющих электролита.); операции сгущения и фильтрацию криолитсодержащей пульпы (обычно в смеси с РК).

Результаты флотации во многом зависят от природной разницы смачиваемости разделяемых частиц, а именно гидрофильности частиц криолита и гидрофобности частиц углерода, а также способности частиц углерода к взаимодействию с реагентами и пузырьками воздуха. Для увеличения различий в смачиваемости материалов применяют специальные флотореагенты [143, 144], в качестве которых на Иркутском алюминиевом заводе используют смесь керосина и соснового масла в соотношении 8:1.

Пульпа насыщается пузырьками воздуха (в случае работы колонной флотомашины за счет подачи воздуха в исходную пульпу и через шайбовые аэраторы). В случае же использования механической флотомашины – за счет работы импеллера. Частички угля угольной пены (покрытые применяемыми флотореагентами) прилипают к пузырькам воздуха, всплывают, образуя пенный продукт (отвальные фторуглеродсодержащие хвосты флотации). А компоненты электролита, которыми в процессе электролиза пропитываются угольные частицы анода, оседают на дно машины, образуя камерный продукт (т.е. ФК).

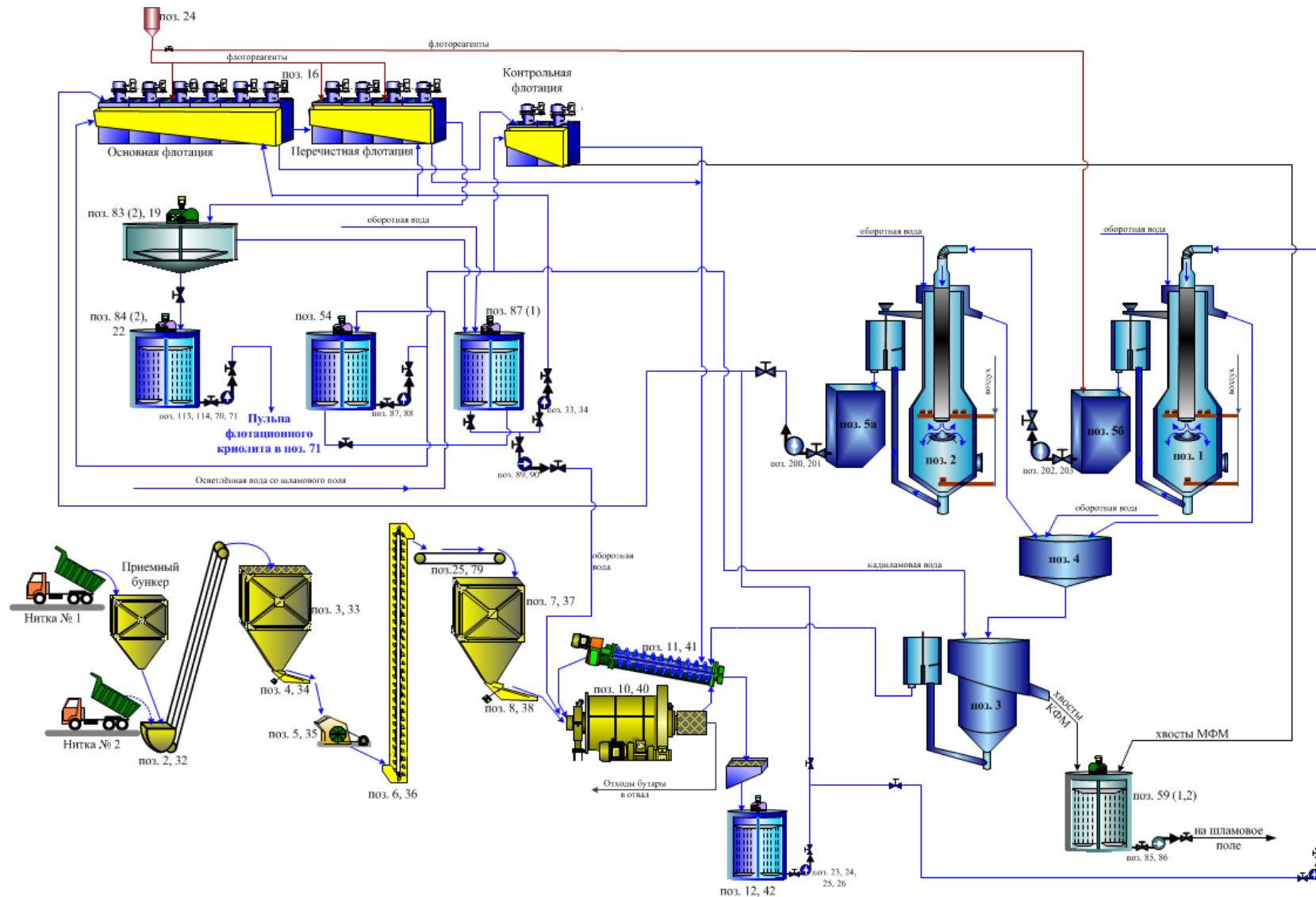


Рисунок 4.2 – Аппаратурно-технологическая схема получения флотационного криолита в ОПФС, ГО и ТГ ДОП Иркутского алюминиевого завода

ФК после сгущения смешивается с пульпой РК и далее фильтруется на вакуум-фильтре и сушится. Производство ФК на Иркутском алюминиевом заводе составляет 5–6 тыс. т/год.

Хвосты флотации транспортируется в шламохранилище № 3, их усредненный химический состав приведен в таблице 2.4 (см. главу 2) [141]. Анализ полученных данных в таблицах 1.2 и 2.4 показывает, что при производстве ФК с хвостами теряется ~ 8 % фтора.

#### 4.1.2 Производство регенерационного криолита

Получение РК начинается с осветления растворов, поступающих с «мокрой» газоочистки (данные растворы обогащены фтористым натрием при поглощении в пенных аппаратах фтористого водорода содовым раствором). Для его получения необходимо приготовить алюминатный раствор, необходимый для варки (кристаллизации)  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . После осаждения кристаллов проводят сгущение, отмывку от  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с последующими фильтрацией и сушкой РК.

На рисунке 4.3 [141] показана действующая аппаратно-технологическая схема получения РК в ОПФС, ГО и ТГ ДОП ИркАЗа. Химический состав насыщенных растворов газоочистки приведен в таблице 4.1 [141].

Таблица 4.1 – Типичный химический состав растворов газоочистки

Наименование	Содержание компонентов, г/дм <sup>3</sup>				
	NaF	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub> /NaF	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Раствор газоочистки (требования ТД)	15-25	5-12	15-45	1,3-1,8	< 70
Насыщенный раствор	21,2	7,08	29,3	1,38	62,9

Основная часть раствора, используемого для получения РК в ОПФС, ГО и ТГ ДОП ИркАЗа, после предварительного подогрева пульпы подается на осветление в сгустители непрерывного действия, а часть отправляется для осветления и частичного вывода сульфата натрия на шламохранилище № 3. Предварительный подогрев пульпы требуется для интенсификации процессов осаждения из нее твердых взвесей при осветлении растворов.

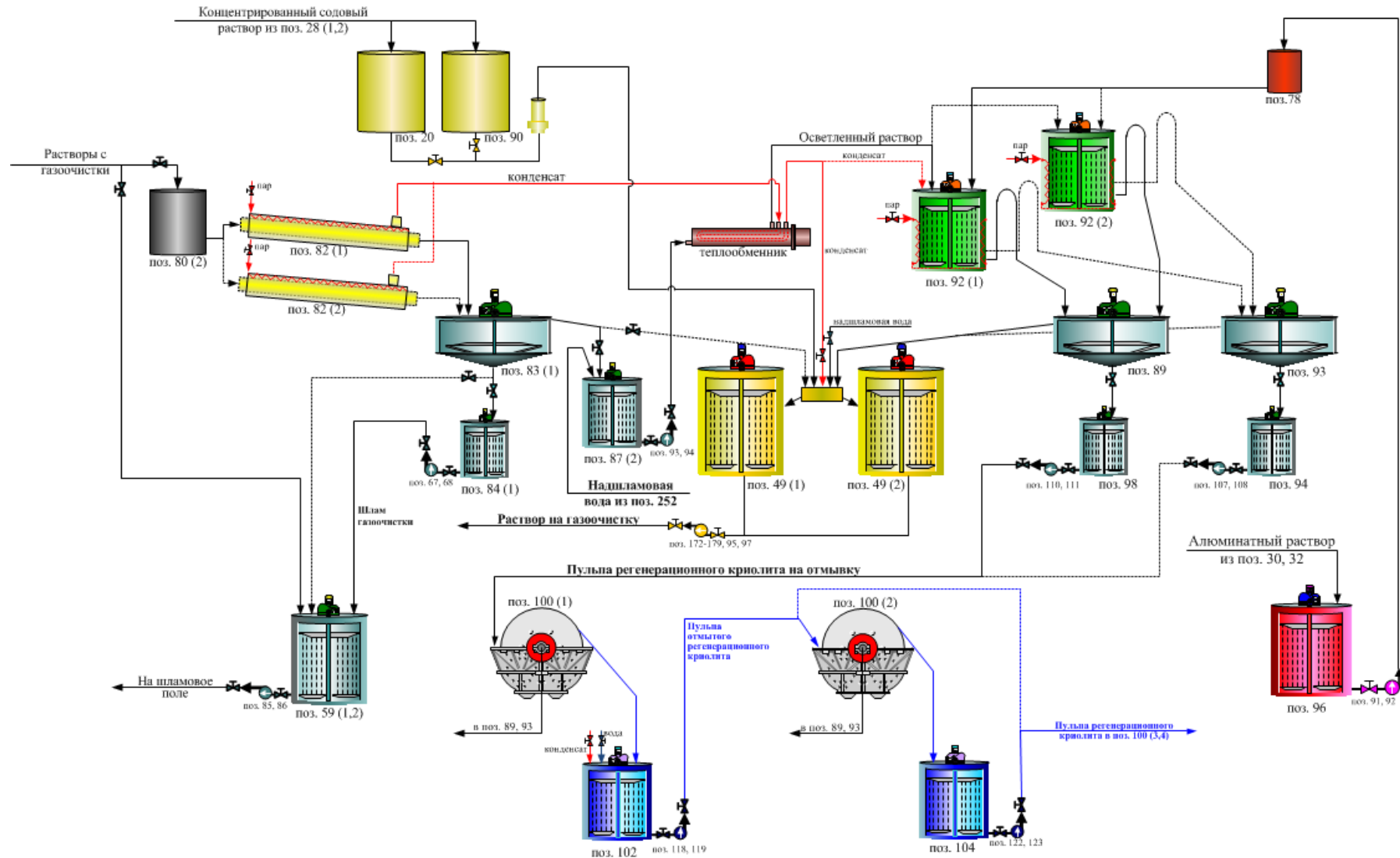


Рисунок 4.3 – Аппаратурно-технологическая схема производства регенерационного криолита в ОПФС, ГО и ТГ ДОП Иркутского алюминиевого завода



Осветленный раствор газоочистки из сгустителя поступает на смешение с надшламовой водой шламохранилища № 3 для формирования оптимальных для кристаллизации криолита концентраций составляющих. Затем смешанный осветленный раствор направляют в реакторы непрерывного действия, где к нему дозированно добавляют алюминатный раствор. При смешивании осветленного раствора, содержащего NaF и NaHCO<sub>3</sub>, с алюминатным раствором при температуре 70–80 °С мгновенно протекает реакция криолитообразования (см. реакцию (3.29)), таблица 4.2, с получением карбоната натрия и воды в виде маточного раствора. Пульпа с РК поступает на сгущение [141, 142]. В результате процесса осветления образуется верхний слив (осветленный раствор, необходимый для варки криолита) и нижний слив сгустителя (шлам газоочистки, который по шламопроводу транспортируется в шламохранилище № 3).

Таблица 4.2 – Химический состав РК [142]

Содержание, % масс.										
F <sub>неотм.</sub>	F <sub>отм.</sub>	C	SO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na	Al	CaF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
46,75	48,24	0,58	3,50	0,11	0,13	28,95	13,76	2,02	0,35	0,29

Маточный раствор является основой для приготовления содового раствора, направляемого на газоочистку, а сгущенная пульпа после отмывки от Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> фильтруется и сушится.

#### ***4.1.3 Производство смешанного вторичного криолита***

Вторичный смешанный криолит образуется в результате совместной фильтрации и сушки РК и ФК (рисунок 4.4).

Смешение двух видов вторичного криолита происходит в емкости барабанного фильтра БОУ10-2,6 («Гидротренд», Россия), после чего пульпа фильтруется. Кек с влажностью не более 25,0 % отправляется в сушильный барабан для сушки. Требования, предъявляемые технологическим регламентом (ТР) к химическому составу смешанного криолита, представлены в таблице 4.3 [141, 142, 145].

Полученный вторичный криолит вывозят для дальнейшего использования в электролизные корпуса.

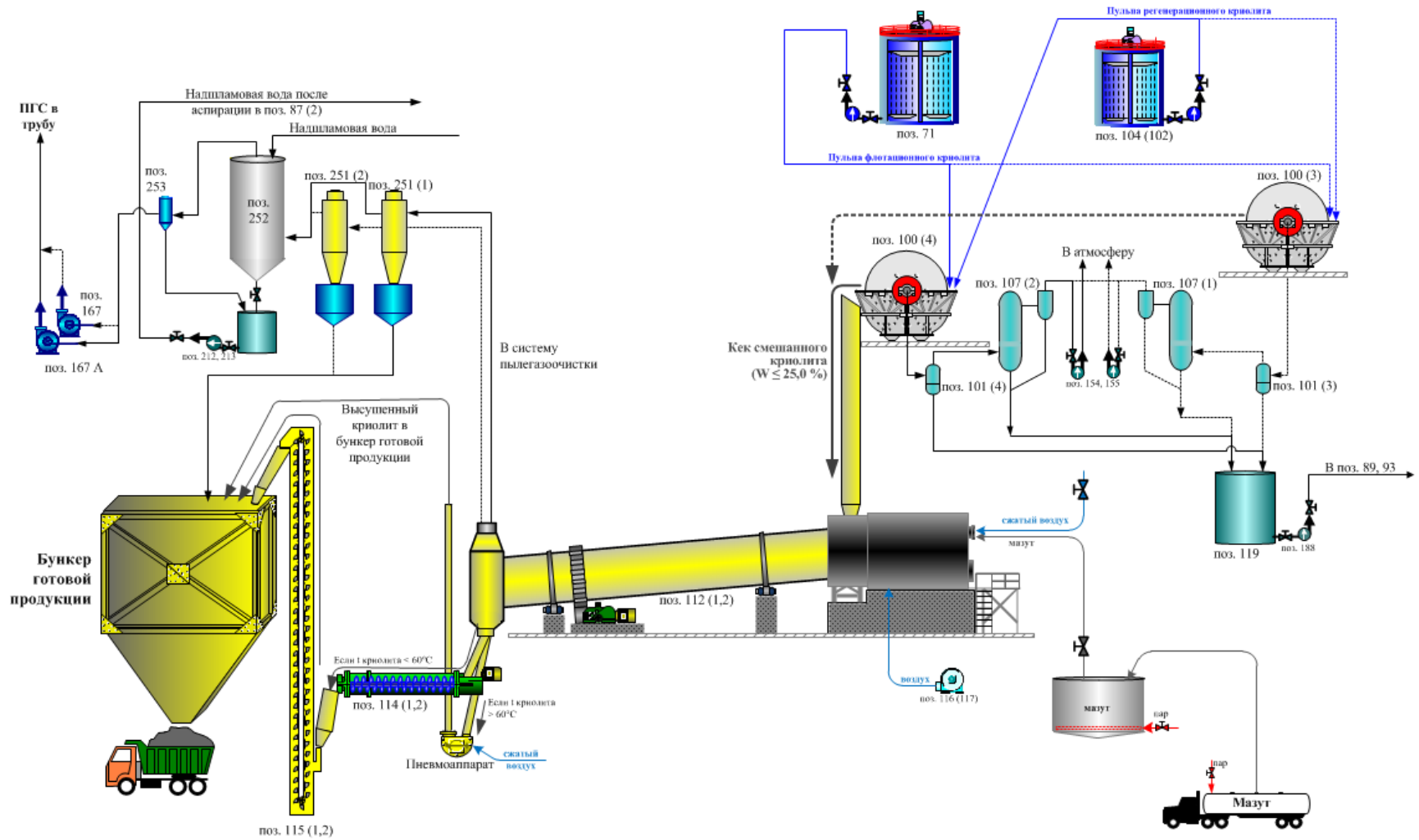


Рисунок 4.4 – Аппаратурно- технологическая схема получения смешанного вторичного криолита в ОПФС, ГО и ТГ ДОП Иркутского алюминиевого завода

Таблица 4.3 – Химический состав смешанного криолита [142]

Требования ТР к вторич- ному крио- литу	Содержание, % масс.									Показатели	
	F	C	SO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na	Al	CaF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	КО	влага
	43,0	1,50	2,50	-	-	-	-	-	-	-	1,50
Смешанный криолит	46,4	0,67	2,56	0,19	0,16	27,7	16,0	4,06	0,35	2,66	0,22

Таким образом, в результате переработки техногенного сырья на Иркутском алюминиевом заводе в производство возвращается 10,5 тыс. т вторичного криолита или ~ 4,9 тыс. т фтора в год. Однако при этом образуются мелкодисперсные фторсодержащие отходы без возможности дальнейшей их утилизации (шлам и хвосты флотации аккумулируются на шламохранилище № 3).

#### **4.2 Вовлечение лежалого шлама в производство флотационного криолита**

Одним из возможных и перспективных путей переработки лежалого шлама шламохранилищ ИркАЗа является вовлечение его в производство ФК по схеме, используемой на предприятии [74] (рисунок 4.5).

Однако ОФЭ остается невостребованной. В связи с этим нами была предложена принципиальная технологическая схема производства  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  из растворов щелочно-ультразвуковой переработки техногенного сырья производства алюминия-сырца на ИркАЗе: угольной части отработанной футеровки электролизеров и мелкодисперсного лежалого шлама (образующегося из минерального шлама газоочистки, отходов переработки угольной пены и пыли электрофильтров в системе очистки отходящих газов).

#### **4.3 Рекомендуемая схема получения вторичного криолита при щелочно-ультразвуковой переработке фторсодержащих отходов**

На рисунке 4.6 представлена предлагаемая принципиальная технологическая схема производства  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  из отходов алюминиевого завода при щелочной обработке с использованием ультразвука (применительно к ИркАЗу).

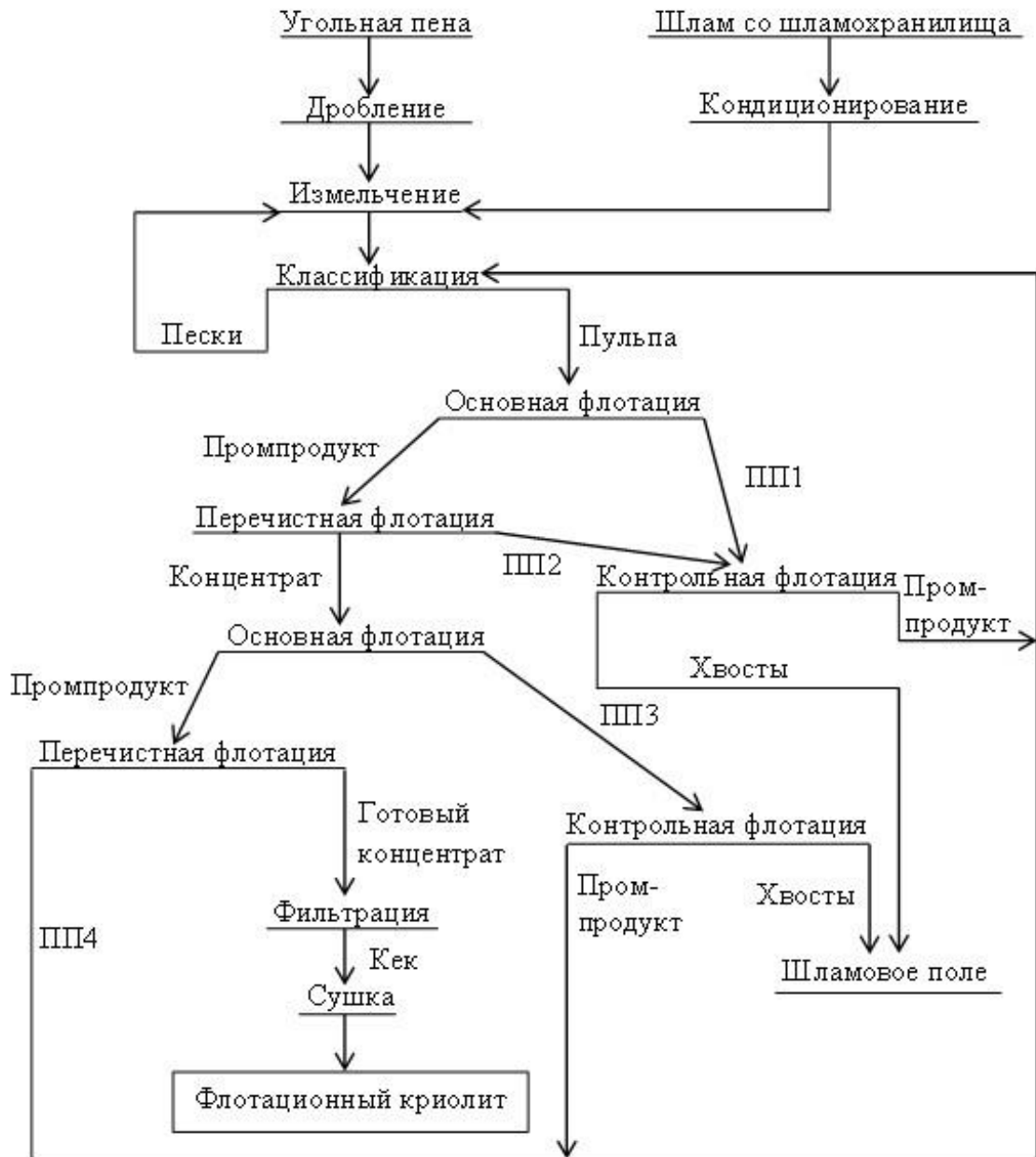


Рисунок 4.5 – Технологическая схема возможного вовлечения лежалого шлама в производство флотационного криолита на ИркАЗе [74]

### *Подготовка техногенных материалов к переработке*

Вначале демонтированную ОФЭ необходимо разделить на составляющие ее части (угольную и огнеупорную), подовые блоки отделить от стальных блюмсов. Как правило, в ОФЭ всегда присутствует незначительное количество мелких металлосодержащих включений, для удаления которых необходимо проводить магнитную сепарацию.

Дробленый материал, как и в работе [7], далее подается на измельчение в шаровую мельницу типа МШР 1500×1600 (при заданном соотношении Ж:Т равным ~2:1 (по массе)) с одновременной подачей технической воды. Измельчение необходимо вести до получения не менее 95 % в пульпе частиц крупностью -200 мкм (изначально материал имеет размеры частиц крупностью ~20–30 мм).

Пробу лежалого шлама необходимо отобрать по схеме, указанной в главе 2, просушить, провести классификацию с отбором частиц крупностью -0,074 мм.

### *Алюминатный раствор*

Готовится путем растворения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в растворе  $\text{NaOH}$  в реакторе при механическом перемешивании при следующих условиях (условия аналогичны на Братском и Красноярском алюминиевых заводах): концентрация едкого натра (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$  – 250–270 г/дм<sup>3</sup>), концентрация  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – 280–300 г/дм<sup>3</sup>,  $\alpha_{\text{к}}$  – 1,5±0,05, температура растворения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – 105±2 °С. Для приготовления раствора каустической соды необходимо использовать  $\text{NaOH}$  согласно ГОСТ Р 55064-2012 [138]; гидроксид алюминия – по ГОСТ 11841-76 «Реактивы. Алюминия гидроксид. Технические условия» [146] с содержанием  $\text{Al}(\text{OH})_3$  не менее 97,0 % масс.

Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворе определяют химическим методом анализа, далее раствор направляют на получение (осаждение)  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  в реактор при подаче (дозировании) алюминатного раствора.

### *Ультразвуковая переработка фторсодержащего сырья раствором каустической соды при одновременном воздействии ультразвука*

Обработку измельченного материала (футеровки) производят раствором едкого натра с концентрацией  $\text{NaOH}$  (согласно ГОСТ Р 55064-2012 [138]) – 2 %, рекомендуемый рабочий объем реактора ~ 100-240 м<sup>3</sup>.

Раствор каустической соды можно готовить в реакторе с механическим перемешиванием (в результате смешения расчетного количества раствора  $\text{NaOH}$  и технической воды получается требуемая концентрация реагента).

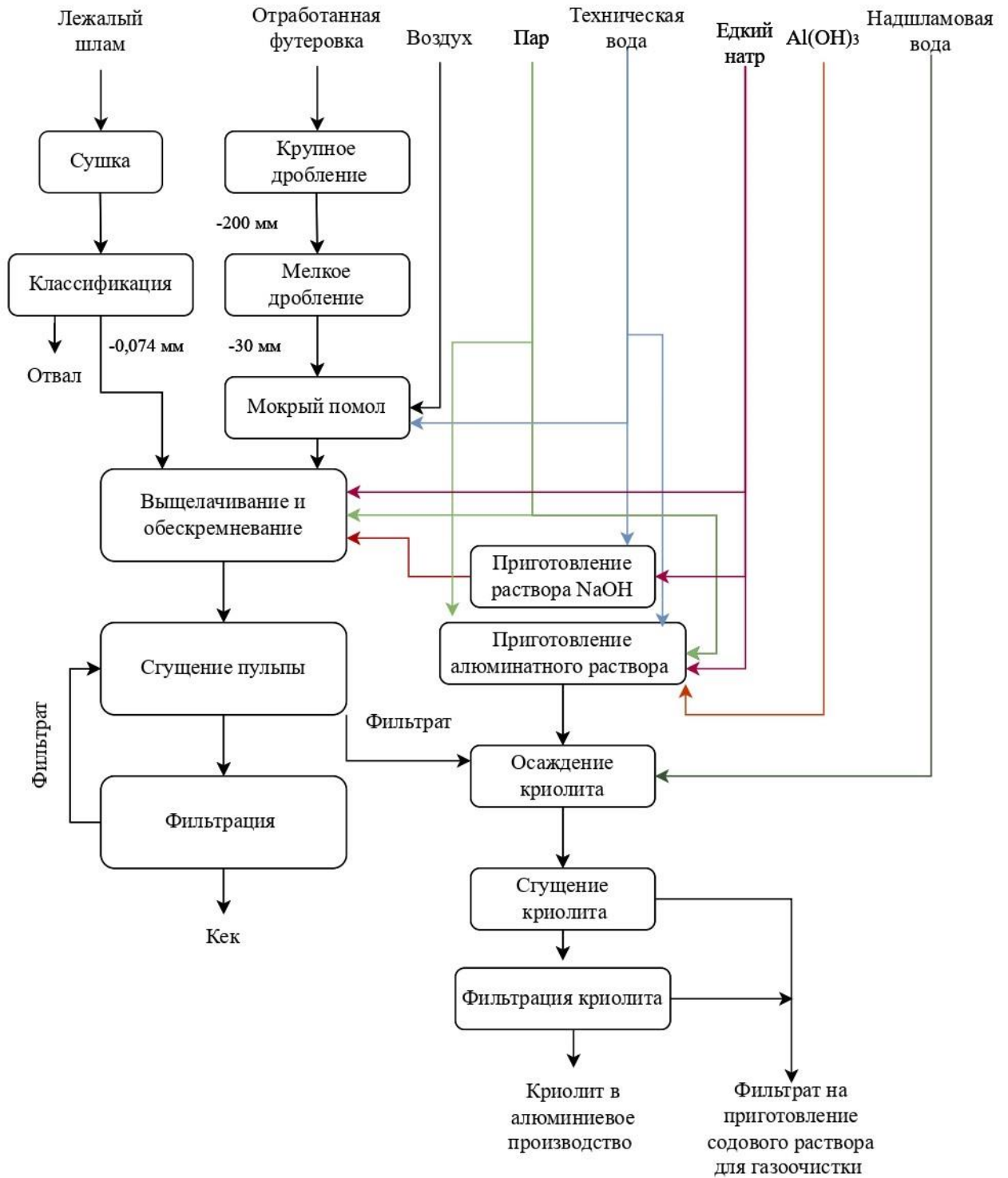


Рисунок 4.6 – Технологическая схема производства вторичного криолита из растворов гидрохимической переработки фторсодержащего техногенного сырья

В качестве реактора для выщелачивания с УЗ воздействием предлагается контактный чан, изготавливаемый из нержавеющей стали марки, например,

03X11Н8М2Ф толщиной 15 мм (корпус) с погруженными излучателями [147], рисунок 4.7. Перемешивание пульпы осуществляется механически с помощью импеллеров.

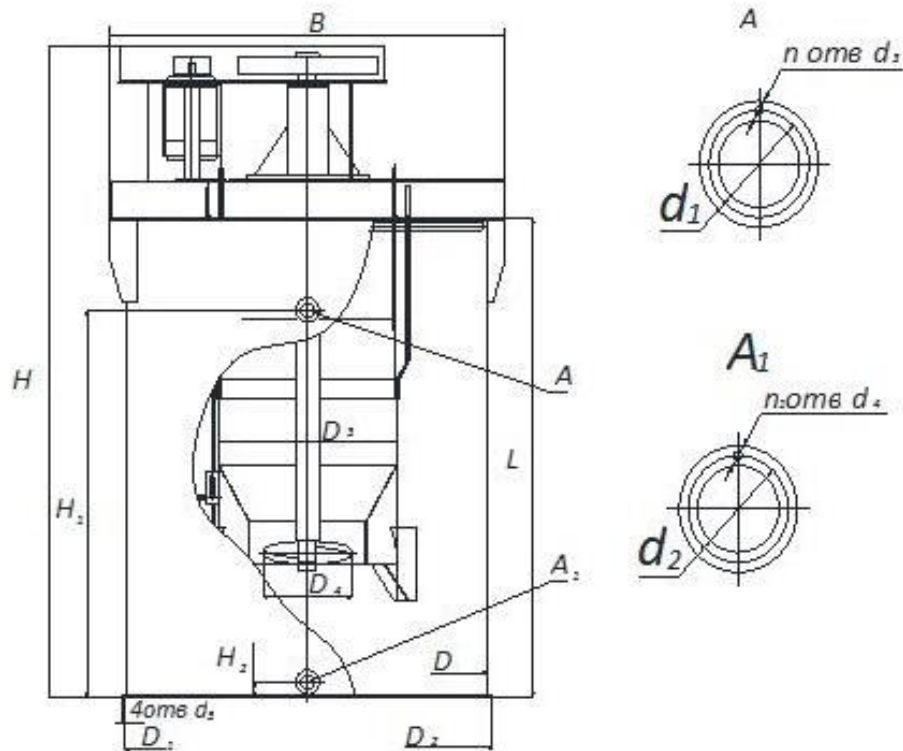


Рисунок 4.7 – Схема контактного чана

Для обеспечения ультразвукового воздействия на пульпу необходимо установить дополнительно погружные ультразвуковые излучатели, например, модели ПСБ-1170x170.1100-22 (ПСБ-Галс) или аналоги в количестве 20 шт. [148]. Рекомендуемые параметры и показатели ультразвукового выщелачивания: температура в реакторе – не ниже 80 °С; продолжительность процесса – не < 90 мин; Ж:Т в реакторе – 7,5.

Степень извлечения фтора при выщелачивании должно быть достигнуто не < 86,0 % (достичь более высокого извлечения невозможно, поскольку в перерабатываемых техногенных материалах обязательно содержится  $\text{CaF}_2$ , практически не взаимодействующий с раствором каустической соды [96]).

Нагрев пульпы до требуемой температуры можно проводить контактным

способом [149] низкопотенциальным (с температурой не  $>100$  °С) насыщенным паром (по аналогии с предложенным автором в работе [7] таким же способом). При этом температура повышается и при использовании УЗ установки, что позволяет снизить расход пара. После проведения выщелачивания концентрация фторид-иона в растворе должна быть в диапазоне не ниже  $18,0$  г/дм<sup>3</sup>.

#### *Сгущение, фильтрация пульпы и промывка кека*

После окончания щелочно-ультразвукового выщелачивания пульпу необходимо направить на осветление при температуре  $70$ – $80$  °С и соотношении твердой и жидкой фаз в сгущенном продукте  $1,5$ – $2:1$  в сгуститель (например, марки СЦ-9А1 Ø9000×3600, российской фирмы ЗАО «Тигом»). В сгуститель также подается фильтрат с узла фильтрации пульпы. Содержание твердой фазы в верхнем сливе не должно превышать  $0,5$  г/дм<sup>3</sup>.

Слив сгустителя направляется в реактор осаждения  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , а сгущенный шлам далее необходимо направить на фильтрацию на барабанный вакуум-фильтр, например, типа БОН10-1,8-1 («Уралпромоборудование», г. Екатеринбург, Россия). Фильтрат возвращается вновь на операцию сгущения в сгуститель аналогичной марки, что предложено выше. Это необходимо делать для того, чтобы частицы оставшейся твердой фазы не перешли в раствор, который идет на получение  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Полученный кек, который представлен углеродом с небольшим количеством примесных нерастворимых соединений других элементов, с влажностью  $\sim 25$  % далее направляется на хранение.

#### *Осаждение криолита из растворов выщелачивания*

Кристаллизация  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  из раствора происходит в реакторах в соответствии с химической реакцией (3.29) при температуре не  $> 80$  °С и продолжительности не менее  $90$  мин. Надшламовая вода добавляется в раствор либо постепенно, либо частями. Необходимо поддерживать невысокую скорость перемешивания ( $0,1$ – $0,2$  м/с), чтобы не допустить измельчения кристаллов.



В процессе варки криолита необходимо проводить отбор проб на определение содержания основных компонентов.

### *Сгущение и фильтрация пульпы*

Пульпа с получаемым  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  далее необходимо направить на сгущение (проводимом в диапазоне температур 70–80 °С) в сгуститель. Осветленный раствор после сгущения рекомендуется использовать в качестве «мокрой» ступени системы газоочистки Иркутского алюминиевого завода (по аналогии с АО «РУСАЛ Красноярск») для приготовления содового раствора. Далее пульпа должна фильтроваться на вакуум-фильтр типа БОН10-1,8-1. Образующийся фильтрат после фильтрации объединяется со сливом сгустителя и далее идет на приготовление содового раствора для «мокрой» газоочистки.

### *Техническая вода*

Техническую воду из водооборота Иркутского алюминиевого завода можно использовать для измельчения образцов ОФЭ, приготовления раствора для выщелачивания F из техногенного сырья, поступающего на выщелачивание, алюминатного раствора для получения  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , промывки получаемых твердых продуктов (кека и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ).

### *Надшламовая вода*

Надшламовую воду предлагается использовать для нейтрализации раствора в операции кристаллизации  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Это позволяет снизить удельный расход покупаемой дорогостоящей каустической соды. Осветленная надшламовая вода должна содержать не  $> 1$  г/дм<sup>3</sup> твердых частиц.

### *Содовый раствор, направляемый в систему газоочистки*

Получаемый после осаждения криолита раствор фильтрации можно использовать в СГОУ в качестве содового раствора. При этом можно сэкономить до 10–

15 % на приобретение кальцинированной соды для газоочистки, а также повторно использовать часть бикарбоната натрия, поступающего с надшламовой водой.

#### 4.4 Расчет ожидаемой эколого-экономической эффективности предлагаемых технологических решений

При внедрении технологии переработки лежалого шлама и ОФЭ снизятся расходы предприятия на плату за размещение отходов. Объемы образующихся фторсодержащих отходов и содержание фтора в них приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Образование фторсодержащих отходов на 1т алюминия и среднее содержание в них фтора

Наименование отхода	Количество, т/год	Содержание F, %	Количество F, т/год
Хвосты флотации угольной пены	2555	6,34	162
Пыль электрофильтров	6485	14,37	932
Шлам минеральный газоочистки	358	27,84	100
Угольная ОФЭ	5895	17,28	1018,7
Итого:	15293	~16,46	2212,7

Расчет объемов фтора, который будет извлечен методом выщелачивания из твердых отходов алюминиевого производства при рекомендуемых оптимальных условиях, можно выполнить по формуле:

$$M_{F_{ТВ}} = V_F \cdot \%_{\text{извл. тв.}} - V_F \cdot 0,04, \text{ Т} \quad (4.1)$$

где – доля потерь при извлечении (принимается равной 4 % или равная 0,04 согласно практики алюминиевых заводов),

$\%_{\text{извл. тв.}}$  – доля извлеченного фтора из твердой фазы (см. разд. 3).

Согласно расчетам по формуле (4.1), объем фтора, извлеченного из хвостов флотации угольной пены, составит 133 т/год, из пыли электрофильтров – 765,17 т/год. Объем фтора, извлеченного при щелочно-ультразвуковой обработке шлама газоочистки, составит 82,1 т/год, а из угольной футеровки – 835,33 т/год.

Общий объем извлеченного фтора из техногенного сырья с учетом потерь при выщелачивании рассчитывается как сумма объема фтора из всех 4 видов сырья, т.е. 1815,6 т/г (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Объемы извлеченного фтора из техногенного сырья

Наименование материала	Объем образования F, т/год	M <sub>Fтв</sub> , извлеченного из сырья, т/год	∑ <sub>Fтв</sub> , т/год	Объем образ. отходов до внедрения технологии, т/год	Объем образ. отходов после внедрения технологии, т/год
Хвосты флотации угольной пены	162	133	2212,7	15239	13423,4
Пыль электрофильтров	932	765,17			
Шлам газоочистки	100	82,1			
Угольная футеровка	1018,7	835,33			

Снижение экологических платежей за негативное воздействие, оказываемое на окружающую среду вследствие размещения на шламохранилищах ИркАЗа техногенных отходов алюминиевого производства, рассчитано с учетом снижения их объемов за счет извлечения фторидов при щелочно-ультразвуковой обработке.

Расчет снижения экологических платежей рассчитан по формуле [150]:

$$P_{лр}^m = \sum_{j=0}^n M_{лj} \cdot N_{плj} \cdot K_{от} \cdot K_{л} \cdot K_{ст} \cdot \text{руб./год}, \quad (4.2)$$

где  $M_{лj}$  – платежная база за размещение отходов j-го класса опасности, определяемая лицом, обязанным вносить плату, за отчетный период как масса или объем размещенных отходов в количестве, равном или менее установленных лимитов на размещение отходов, т (или м<sup>3</sup>);

$N_{плj}$  – ставка платы за размещение отходов j-го класса опасности в соответствии с постановлением N 913 [151], руб./т (руб./ м<sup>3</sup>);

$K_{от}$  – дополнительный коэффициент к ставкам платы в отношении территорий и объектов, находящихся под особой охраной в соответствии с федеральными законами;

$K_{л}$  – коэффициент к ставке платы за размещение отходов j-го класса опасности за объем или массу отходов производства и потребления, размещенных в пре-

делах лимитов на их размещение, а также в соответствии с отчетностью об образовании, использовании, обезвреживании и о размещении отходов производства и потребления, представляемой в соответствии с законодательством Российской Федерации в области обращения с отходами, равный 1;

$K_{ст}$  – стимулирующий коэффициент к ставке платы за размещение отходов  $j$ -го класса опасности, принимаемый в соответствии с пунктом 6 статьи 16.3 Федерального закона «Об охране окружающей среды» [152];

$m$  – количество классов опасности отходов.

Хвосты флотации угольной пены и угольная футеровка имеют 4 класс опасности, а шлам газоочистки и пыль электрофильтров – 3 класс опасности. Согласно [151] плата за размещение 1 т отхода 4 класс опасности составляет 663,2 руб., 3 класса опасности – 1327 руб. Согласно [153], в 2023 г. ставки платы за негативное воздействие на окружающую среду будут применяться с коэффициентом 1,26.  $K_{ст}$  равный 0,3 применяется при размещении отходов производства и потребления, которые образовались в собственном производстве, в пределах установленных лимитов на их размещение на объектах размещения отходов, принадлежащих юридическому лицу или индивидуальному предпринимателю на праве собственности либо ином законном основании и оборудованных в соответствии с установленными требованиями [154].

Результаты расчета снижения экологических платежей приведен в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Расчет уменьшения экологических платежей за счет снижения выхода фторсодержащих отходов

Наименование материала	Снижение объема образования отходов за счет выщелачивания фтора, т/год	Ставка платы, руб./т	$K_{от}$	$K_{л}$	$K_{ст}$	Снижение платы, тыс. руб./год
Хвосты флотации угольной пены	133	663,2	2	1	0,3	66,683
Пыль электрофильтров	765,17	1327				767,628
Шлам газоочистки	82,1	1327				82,364
Угольная ОФЭ	835,33	663,2				418,817
Итого						1335,492

В 2022 г. филиал ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов произвел ~ 410,5 тыс. т алюминия-сырца. По аналогии с расчетами, приведенными автором [7], считаем, что при переработке всего объема образующегося фторсодержащего техногенного сырья (15293 т) дополнительно производится 2022,2 т вторичного криолита (что исключает необходимость закупки свежего криолита). Из 0,00567 т криолита на 1 т алюминия 0,005 т восполнится вторичным криолитом, полученным при переработке. Амортизацию вновь вводимого оборудования (контактного чана с излучателями) примем 10 % (при стоимости ~10 млн руб.) В таблице 4.7 приведена ориентировочная себестоимость 1 т алюминия-сырца.

Таблица 4.7 – Расчет себестоимости 1 т первичного алюминия

Статьи затрат	Норма расхода, т/т Al	На 1 т. первичного алюминия		На годовой объем, млн руб.
		Цена, тыс. руб./т	Сумма, тыс. руб.	
1. Сырье, основные и вспомогательные материалы				
Глинозем	1,939	16,718	32,416	13306,8
Фтористый алюминий	0,042	70,659	2,968	1218,4
Фтористый кальций	0,0019	37,740	0,072	29,6
Анодная масса	0,511	11,569	5,912	2426,9
Криолит смешанный	0,00567	16,664	0,094	38,8
Жерди	1,22	0,17	0,207	85
<i>Итого</i> сырья и материалов	-	-	41,669	17105,5
2. Энергозатраты				
Электроэнергия технологическая	15,708	0,890	13,980	5738,8
Электроэнергия силовая	0,04	1,140	45,6	18718,8
Сжатый воздух	1,5	0,27	0,405	166,3
<i>Итого</i> энергозатрат	-	-	59,99	24623,8
ФЗП основных рабочих с начислениями на заработную плату	-	-	2,48	1018
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	-	-	3,914	1606,7
Цеховые расходы	-	-	0,39	160,1
Расходы на амортизацию нового оборудования	-	-	0,024	1,0
<b>Итого цеховая себестоимость</b>	-	-	108,467	44525,7
Снижение платы за размещение			0,003	1,3355
Снижение затрат на покупку криолита			0,005	2,0222
<b>Итого цеховая себестоимость с учетом внедрения технологии</b>			108,459	44522,4

Ожидаемое снижение себестоимости продукции за счет снижения платы за хранение отходов и затрат на приобретение свежего криолита составит на годовой выпуск алюминия-сырца ~ 3300 тыс. руб.

#### **4.5 Выводы к главе 4**

Одним из возможных и перспективных путей переработки лежалого шлама шламохранилищ Иркутского алюминиевого завода является вовлечение его в производство флотационного криолита по технологической схеме, используемой на предприятии.

Также предлагается принципиальная технологическая схема производства  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  из отходов алюминиевого завода при щелочно-ультразвуковой обработке.

Ожидаемое снижение ежегодной платы за размещение отходов 3 (пыль электрофильтров и шлам газоочистки) и 4 (хвосты флотации угольной пены и отработанная футеровка электролизеров) классов опасности составило 1335,5 тыс. руб.

Ожидаемое снижение себестоимости продукции за счет снижения платы за хранение отходов и затрат на приобретение свежего криолита составит на годовой выпуск алюминия-сырца ~ 3300 тыс. руб.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образующиеся при производстве первичного алюминия электролитическим способом техногенные материалы составляют ~ 20 % от всех отходов, которые формируются при промышленном производстве цветных металлов в стране. Значительную долю среди образующихся в процессе электролиза твердофазных отходов составляет отработанная футеровка электролизеров, образующаяся при отключении ванн на капитальный ремонт. Также образуются мелкие фторсодержащие виды техногенного сырья – пыль, улавливаемая в электрофильтрах, шламы «мокрой» газоочистки, хвосты флотации угольной пены.

Шламонакопители имеют ограничения по размещению техногенных отходов и постепенно заполняются; кроме того, в результате химических взаимодействий компонентов отходов с окружающей средой (воздухом, атмосферными осадками) образуются соединения, оказывающих негативное влияние на экологию близлежащих территорий.

Одним из решений проблемы снижения вредного влияния на окружающую среду накопленного техногенного сырья вблизи алюминиевых предприятий является разработка технологий по извлечению из него ценных компонентов, востребованных, например, в процессе электролиза. Поэтому разработка технологии переработки техногенного сырья, снижающей его вредное воздействие на окружающую среду и повышающей эффективность металлургического производства за счет использования данного вида сырья, является актуальной.

Для выполнения аналитических исследований характеристик образцов фторсодержащего техногенного сырья (ОФЭ и лежалого шлама) Иркутского алюминиевого завода нами использовались различные современные методы анализа: приближенно-количественный рентгеноспектральный флуоресцентный, химический, рентгенофазовый, титриметрический, а также сканирующая электронная микроскопия.

По данным гранулометрического анализа частицы пробы лежалого шлама представлены классом крупности -50 мкм, 90 % составляет класс -28,1 мкм, 50 % – класс -11,5 мкм.

В результате исследований химического состава показано, что проба лежалого шлама, накопленного в большом количестве на шламохранилище, в целом содержит  $\approx 40,0$  % полезных компонентов (фтор, натрий, алюминий). Шлам газоочистки содержит максимальное количество полезных компонентов  $\approx 63$  %. Пыль электрофильтров содержит  $\approx 40$  % ценных соединений.

Анализ полученных дифрактограмм показал, что проба лежалого шлама со шламохранилища в своем составе содержит (в среднем) до 78,7 %  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , 11,9 % С, 4,44 %  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  (ряда доломит), следовые количества  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -корунда,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  и  $\text{NaMgAl}(\text{F}, \text{OH})_6$ .

Угольная часть ОФЭ содержит различные соединения: графит С (являющийся основой катодных блоков), криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , хиолит  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ , оксид кремния  $\text{SiO}_2$ , алюминат натрия  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ , фторид кальция  $\text{CaF}_2$ , глинозем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , фторид натрия  $\text{NaF}$ , алюминат калия  $\text{K}_{1,44}\text{Al}_{10,88}\text{O}_{17,23}$  и др. Основными соединениями, содержащими фтор, являются криолит, хиолит, фториды натрия, кальция, магния. Содержание F находится в диапазоне 15,6–18,96 % масс.

Оценена термодинамическая вероятность взаимодействия компонентов техногенного сырья (ОФЭ и лежалого шлама) с раствором каустической соды с помощью компьютерной программы «HSC Chemistry 6.0».

Предложено использовать ультразвуковое воздействие на пульпу выщелачивания с целью интенсификации процессов выщелачивания фтора из образцов ОФЭ и лежалого шлама. В качестве источника УЗ колебаний в лабораторных исследованиях была использована установка И100-6/2М (фирмы «Ультразвуковая техника – ИНЛАБ», Россия).

На основании проведенных лабораторных исследований по выщелачиванию фтора (обработкой 2 %-ным раствором  $\text{NaOH}$ ) из образцов ОФЭ ИркаЗа с применением УЗ установки с различными видами насадок (зонтичного типа, цилиндрического типа и с конусообразным концом) было выявлено, что наилучшие показатели (максимальное самопроизвольное увеличение температуры пульпы без дополнительного подогрева пульпы, большее значение степени извлечения фтора) были получены при использовании насадки с конусообразным (зауженным) концом.



Методом математического планирования эксперимента с применением компьютерной программы «PlanExp B-D13» были получены уравнения математических моделей процесса выщелачивания фтора из ОФЭ и были построены диаграммы линий равного уровня (изолиний), представляющие собой проекции трехмерных поверхностей на плоскости  $(x_2; x_3)$ ,  $(x_1; x_3)$  и  $(x_1; x_2)$ , где  $x_1$  – продолжительность, мин;  $x_2$  – концентрация NaOH, %;  $x_3$  – Ж:Т.

Поскольку в результате моделирования с помощью программы «PlanExp B-D13» не был найден экстремум функции отклика в пределах варьирования переменных факторов (продолжительности и Ж:Т при постоянной концентрации реагента), было принято решение о применении метода математического планирования трехфакторного эксперимента.

По результатам обработки экспериментальных данных нами было установлено, что оптимальными параметрами щелочного выщелачивания фтора из образцов угольной части ОФЭ при воздействии ультразвука являются концентрация реагента равная 2 %, Ж:Т = 6:1 и продолжительность 90 мин. Уравнение адекватной математической модели имеет вид:

$$y = 10,63 + 5,05x_1 - 1,03x_2 - 1,62x_3 - 0,7x_1x_2 - 0,51x_1x_3.$$

Для переработки лежалого шлама был предложен способ, основанный на применении УЗ при щелочном выщелачивании фтора.

На первоначальном этапе была разработана математическая (физико-химическая) модель процесса выщелачивания фтора из лежалого шлама с помощью программного комплекса «Селектор» для проведения ТД анализа взаимодействий компонентов лежалого шлама с раствором каустической соды с целью установления влияния температуры процесса и отношения жидкого к твердому в пульпе на извлечение фтора в раствор при заданном исходном химическом составе твердой фазы. Модель представлена 12 независимыми компонентами, соответствующими элементному пробой лежалого шлама и щелочного реагента. Результаты моделирования позволили сделать следующие выводы: с увеличением температуры возрастает степень перехода фтора в раствор; чем выше Ж:Т, тем больше концентрация фторид-иона в растворе.

Для переработки лежалого шлама нами был предложен способ, основанный на применении УЗ при щелочном выщелачивании фтора (патент РФ № 2791681). В качестве источника кавитационных колебаний также использовалась установка И100-6/2М.

После обработки результатов эксперимента методом планирования трехфакторного эксперимента было получено уравнение математической модели щелочно-ультразвукового выщелачивания фтора из пробы лежалого шлама:

$$y = 7,79 + 2,38x_1 - 1,86x_2 - 1,03x_3 - 1,04x_1x_2 - 0,78x_1x_3,$$

где  $x_1$  – продолжительность, мин;  $x_2$  – температура, °С;  $x_3$  – Ж:Т.

Оптимальными параметрами щелочного выщелачивания фтора из образцов лежалого шлама при использовании УЗ являются температура 90 °С, Ж:Т = 9:1 и продолжительность 90 мин. При этом максимальное значение снижения содержания фтора в пробах лежалого шлама составило 86,1 %.

Из полученных растворов щелочно-ультразвукового выщелачивания фтора из техногенного сырья Иркутского алюминиевого завода – ОФЭ и лежалого шлама – был получен вторичный криолит с криолитовым модулем 2,0–2,2 и с содержанием, % масс.: фтора 50,9–54,6, алюминия – 10,1–16,1, натрия – 22,5–29,1, кремнезема – 0,3–0,62, оксида железа – 0,1–0,25. Данный продукт отвечает требованиям ГОСТ 10561-80, что позволяет рекомендовать его для использования в электролизном производстве.

Ожидаемое снижение ежегодной платы за размещение отходов 3 (пыль электрофильтров и шлам газоочистки) и 4 (хвосты флотации угольной пены и отработанная футеровка электролизеров) классов опасности составило 1335,5 тыс. руб.

Ожидаемое снижение себестоимости продукции за счет снижения платы за хранение отходов и затрат на приобретение свежего криолита составит на годовой выпуск алюминия-сырца ~ 3300 тыс. руб.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Сизяков, В.М. Стратегические задачи металлургического комплекса России / В.М. Сизяков, А.А. Власов, В.Ю. Бажин // Цветные металлы. – 2016. – № 1. – С. 32–37.
2. Grjotheim, K. Aluminium Smelter Technology / K. Grjotheim, B. Welch. – Dusseldorf : Aluminium Verlag, 1993. – 260 p.
3. Патрин, Р.К. Отработанная футеровка алюминиевого электролизера как сырье для металлургической, химической и строительной промышленности / Р.К. Патрин, В.Ю. Бажин // Металлург. – 2014. – № 8. – С. 28–31.
4. Mann, V. Recycling Process Technology for Spent Pot Lining Generated by Aluminium Cells / V. Mann, V. Pingin, A. Zherdev, Y. Bogdanov, S. Pavlov, V. Somov // Light metals. – 2017. – P. 571–578.
5. Ржечицкий, Э.П. Разработка технологии переработки теплоизоляционной части отработанной футеровки алюминиевых электролизеров / Э.П. Ржечицкий, А.А. Петровский, Н.В. Немчинова, А.А. Иванов // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2017. – № 9. – С. 201–209.
6. Тимкина, Е.В. Исследование и разработка технологии получения фтористых солей из фторуглеродсодержащих материалов при производстве алюминия: дис... канд. техн. наук: 05.16.02 / Е.В. Тимкина. – Иркутск, 2016. – 158 с.
7. Сомов, В.В. Технология получения криолита из катодных блоков отработанного алюминиевого электролизера: дис... канд. техн. наук: 05.16.02 / В.В. Сомов. – Иркутск, 2019. – 166 с.
8. Куликов, Б.П. Переработка фторсодержащих отходов и промпродуктов алюминиевого производства в цементной промышленности / Б.П. Куликов, М.Д. Николаев, С.А. Дитрих, Л.М. Ларионов // Цветные металлы – 2010: материалы II Международного конгресса и выставки (г. Красноярск, 2-4 сент. 2010 г.). – Красноярск, 2010. – С. 822–830.
9. Nemchinova, N.V. Experiment for use of Bratsk aluminium plant technogenic waste as a reducing agent during cast iron smelting / N.V. Nemchinova, P.A. Yakushevich, A.A. Yakovleva, L.V. Gavrilenko // Metallurgist. – 2018. – Vol. 62. – Issue 1-2. – P. 150–155.

10. Гринберг, И.С. Электрометаллургия алюминия: учебное пособие / И.С. Гринберг, В.Г. Тереньтев, В.И. Чалых, А.Е. Черных. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2009. – 350 с.

11. Nosov, S.K. Theoretical basis, modern technologies, and innovations of ferrous metallurgy / S.K. Nosov, A.V. Roshchin, V.E. Roshchin, B.P. Chernyakhovskii // Russian Metallurgy (Metally). – 2012. – Vol. 12. – Iss. 12. – P. 1007–1013.

12. Горланов, Е.С. Особенности применения твердых электродов для электролиза криолитоглиноземных расплавов / Е.С. Горланов // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2019. – Т. 23. – № 2. – С. 356–366.

13. Манн, В.Х. Ресурсосберегающие технологии ОК РУСАЛ / В.Х. Манн, В.В. Пингин, Г.В. Архипов, А.С. Жердев, А.В. Прошкин, Ю.О. Авдеев, Е.Р. Шайдулин // Цветные металлы и минералы-2019: сборник докл. 11-го междунар. конгресса (г. Красноярск, 16–20 сент. 2019 г.). – Красноярск, 2019. – С. 224–230.

14. Бажин, В.Ю. Концепция энергоэффективного производства алюминия «Электролиз 600+» / В.Ю. Бажин, А.Д. Смольников, П.А. Петров // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – № 5. – Ч. 3. – С. 37–40.

15. Тютрин, А.А. Изучение влияния параметров процесса электролиза на основные технико-экономические показатели работы ванн ОА-300М / А.А. Тютрин, Н.В. Немчинова, А.А. Володькина // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2020. – Т. 24. – № 4. – С. 906–918.

16. Mann, V. Reduction in Power Consumption at UC RUSAL's Smelters 2012–2014 / V. Mann, V. Buzunov, N. Pitertsev, V. Chesnyak, P. Polyakov // Light Metals. – 2015. – P. 757–762.

17. Пат. № 2682507, Российская Федерация, МПК 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, Ю.Н. Попов, А.А. Поляков, А.С. Ясинский; заявитель и патентообладатель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет». № 2018101004; заявл. 10.01 2018; опубл. 19.03.2019. Бюл. № 8.

18. Dubovikov, O.A. Thermochemical activation of hydrated aluminosilicates and

its importance for alumina production / O.A. Dubovikov, V.N. Brichkin, A.D. Ris, A.V. Sundurov // *Non-Ferrous Metals*. – 2018. – № 2. – P. 10–15.

19. Shoppert, A.A. Surface activation of industrial aluminum hydroxide for preparing sandy alumina / A.A. Shoppert, I.V. Loginova // *Metallurgist*. – 2016. – Vol. 60. – Iss. 7–8. – P. 871–876.

20. Шепелев, И.И. 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.

21. Шахрай, С.Г. Модернизация анодного кожуха алюминиевого электролизера Содерберга / С.Г. Шахрай, А.А. Дектерев, А.В. Минаков, П.А. Необъявляющий, Н.А. Шарыпов // *Механическое оборудование металлургических заводов*. – 2018. – № 1. – С. 34–39.

22. Buzunov, V. 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. – P. 573–576.

23. Бурдонов, А.Е. Изучение вещественного состава глиноземсодержащего материала алюминиевых электролизеров для использования в технологии первичного алюминия / А.Е. Бурдонов, Е.В. Зелинская, Л.В. Гавриленко, А.А. Гавриленко // *Цветные металлы*. – 2018. – № 3. – С. 32–38.

24. 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.

25. Белоусова, Н.В. Угольная пена в алюминиевом электролизере: проблемы и некоторые пути их решения / Н.В. Белоусова, Н.А. Шарыпов, С.Г. Шахрай, А.И. Безруких // *Цветные металлы*. – 2017. – № 8. – С. 43–49.

26. <https://www.rusal.ru>

27. Чернавина, Д.А. Мировой рынок алюминия: тенденции развития, перспективы и ключевые проблемы / Д.А. Чернавина, Е.А. Чернавин, А.В. Фаллер,

М.Ю. Зданович // Молодой ученый. – 2018. – № 17 (203). – С. 206–209.

28. Минцис, М.Я. Электролизеры с анодом Содерберга и возможности их модернизации / М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов, Г.В. Галевский // Цветные металлы. – 2010. – № 12. – С. 49–52.

29. Баранов, А.Н. Рециклинг и утилизация фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства / А.Н. Баранов, Н.В. Немчинова, В.В. Аникин, А.В. Моренко // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2012. – Т. 61. – № 2. – С. 63–70.

30. Галевский, Г.В. Экология и утилизация отходов в производстве алюминия: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд. / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис. – М. : Флинта, 2005. – 268 с.

31. Машенцева, И.А. Анализ негативного воздействия на окружающую среду предприятий по производству алюминия / И.А. Машенцева, О.С. Власова // Инженерный вестник Дона. – 2017. – № 1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/v/analiz-negativnogo-vozdeystviya-na-okruzhayuschuyu-sredu-predpriyatiy-po-proizvodstvu-aluminiya> (режим доступа: 15.04.2022).

32. Куликов, Б.П. Переработка отходов алюминиевого производства / Б.П. Куликов, С.П. Истомина. – Красноярск : Классик Центр, 2004. – 480 с.

33. Терентьев, В.Г. Производство алюминия / В.Г. Терентьев, Р.М. Школьников, И.С. Гринберг, А.Е. Черных, Б.И. Зельберг, В.И. Чалых. – Иркутск : МАНЭБ, 2001. – 350 с.

34. Ветошкин, А.Г. Процессы и аппараты газоочистки: учеб. пособие / А.Г. Ветошкин. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2006. – 201 с.

35. Галевский, Г.В. Экология и утилизация отходов в производстве алюминия: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд. / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис. – Новосибирск : Наука. Сибирское предприятие РАН, 1997. – 158 с.

36. Ясинский, А.С. Поведение высокотемпературных оксифторидных суспензий / А.С. Ясинский, П.В. Поляков, А.А. Власов, О.В. Юшкова // Сб. тезисов докл. Восьмого Междунар. конгресса «Цветные металлы и минералы» (г. Красноярск, 13–16 сент. 2016 г.) – Красноярск. – 2017. – С. 108–109.

37. Шиманский, А.Ф. Перспективы утилизации углеродного концентрата - техногенного продукта переработки угольной пены алюминиевого электролизера / А.Ф. Шиманский, В.Н. Лосев, О.В. Буйко, А.С. Ясинский, Я.В. Казанцев, Р.Г. Еромасов // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25. – № 11. – С. 12–17.
38. Абрамов, А.А. Флотационные методы обогащения / А.А. Абрамов. – М. : Недра, 1984. – 383 с.
39. Ветюков, М.М. Электрометаллургия алюминия и магния: учебник для вузов / М.М. Ветюков, А.М. Цыплаков, С.Н. Школьников. – М. : Metallurgia, 1987. – 320 с.
40. Костюков, А.А. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия / А.А. Костюков, И.Г. Киль, В.П. Никифоров, Г.Е. Вольфсон, М.Б. Рапопорт, А.М. Цыплаков, И.П. Гупало, В.И. Штерн. – М. : Metallurgia, 1971. – 560 с.
41. Sorlie, M. Cathodes in Aluminium Electrolysis / M. Sorlie, H.A. Oye. – Dusseldorf : Aluminium Verlag, 1989. – 294 p.
42. Zhao, H. Hazardous waste treatment for spent pot liner / H. Zhao, L. Ma // IOP conference series: Earth and Environmental Science. – 2018. – Vol. 108. – P. 042023.
43. Сомов, В.В. Аналитические методы исследования образцов отработанной футеровки алюминиевого электролизера / В.В. Сомов, Н.В. Немчинова, Н.А. Корепина // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2017. – Т. 10. – № 5. – С. 607–620.
44. Петровский, А.А. Технология получения фтористых солей из огнеупорных материалов электролитического получения алюминия: дис... канд. техн. наук: 05.16.02 / А.А. Петровский. – Иркутск, 2018. – 152 с.
45. Ржечицкий, Э.П. Изучение состава теплоизоляционной части отработанной футеровки алюминиевого электролизера / Э.П. Ржечицкий, Н.В. Немчинова, А.А. Петровский // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы 7 Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, 19–20 апр. 2017 г.). – Иркутск. – 2017. – С. 158–160.

46. Дячок, Н.Г. Утилизация фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства при агломерации: дисс...канд. техн. наук: 05.16.02 / Н.Г. Дячок. – Новокузнецк, 1998. – 239 с.

47. Abu-Eishah, S.I. A Zero-Waste Process for the Treatment of Spent Potliner (SPL) Waste / S.I. Abu-Eishah, M. Raheem, F. Aljasmī, F. Alameri, A. Alblooshi, I. Alnahdi // Chapters, in: Waste Material Recycling in the Circular Economy – Challenges and Developments. – 2022. – 27 p.

48. Kruger, P.V. Use of Spent Potlining (SPL) in Ferro silicomanganese Smelting / P.V. Kruger // Light Metals. – 2011. – P. 275–280.

49. Петровский, А.А. Использование кека выщелачивания от переработки огнеупорной футеровки демонтированных электролизеров в производстве цемента / А.А. Петровский, Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, Н.А. Корепина // iPolytech Journal. – 2022. – Т. 26. – № 4. – С. 697–708.

50. Flores, I.V. Evaluation of spent pot lining (SPL) as an alternative carbonaceous material in ironmaking processes / I.V. Flores, F. Fraiz, R.A. Lopes Junior, M.C. Bagatini // Journal of Material Research and Technology. – 2019. – Vol. 8. – Iss. 1. – P. 33–40.

51. Nemchinova, N.V. On the possibility of carbonaceous dust waste use of prebaked anode production in silicon metallurgy / N.V. Nemchinova, A.A. Tyutrin, N.A. Korepina, S.S. Belskii // IOP conference series: Materials science and engineering. – 2018. – Vol. 411. – P. 012052.

52. Nemchinova, N.V. Study of the Properties of Dust from the Production of Prebaked Anodes for its Use as a Reducing Agent in Silicon Smelting / N.V. Nemchinova, A.A. Tyutrin, M.N. Dolgikh // Materials Science Forum. – 2023. – Vol. 1081. – P. 167–172.

53. Пат. № 2609478, Российская Федерация, МПК C01F 7/54, C22B 7/00. Способ переработки отработанной футеровки алюминиевого электролизера / В.В. Кондратьев, Э.П. Ржечицкий, Н.А. Иванов, С.Г. Шахрай; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет». № 2015153915; заявл. 15.12.2015; опубл. 02.02.2017. Бюл. № 4.



54. Пат. № 2171853, Российская Федерация, МПК С22В 7/00, С01F 7/38. Способ переработки отработанной футеровки алюминиевых электролизеров / В.В. Барановский, А.В. Барановский; заявитель и патентообладатель: ОАО «Всероссийский алюминиево-магниевый институт». № 99109488/12; заявл. 11.05.1999; опубл. 10.08.2001. Бюл. № 22.

55. Lisbona, D.F. Recovery of fluoride values from spent pot-lining: Precipitation of an aluminium hydroxyfluoride hydrate product / D.F. Lisbona, K.M. Steel // Separation and purification technology. – 2008. – Vol. 61. – Iss. 2. – P. 182–192.

56. Пат. № 2247160, Российская Федерация, МПК С22В 7/00, С25С 3/06. Способ переработки фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия / П.В. Поляков, Л.В. Рагозин, В.С. Соколов, В.С. Славин, В.В. Данилов, А.С. Истомин; заявитель и патентообладатель: П.В. Поляков, Л.В. Рагозин, В.С. Соколов, В.С. Славин, В.В. Данилов, А.С. Истомин. № 2003133946/02; заявл. 24.11.2003; опубл. 27.02.2005. Бюл. № 6.

57. Пат. № 2616753, Российская Федерация, МПК С22В 7/00, С25С 3/18, С22В 3/12. Способ переработки фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия / Ю.В. Богданов, С.Ю. Павлов, В.В. Сомов, А.Г. Сусс, А.А. Дамаскин, В.В. Пингин, А.С. Жердев; заявитель и патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «Объединенная компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр». № 2015148964; заявл. 13.11.2015; опубл. 18.04.2017. Бюл. № 11.

58. Пат. № 2419661, Российская Федерация, МПК С22В 7/04. Способ переработки отходов алюминиевого производства (хвостов флотации угольной пены и шлама газоочистки) / С.И. Ножко, Л.В. Гавриленко, А.Н. Баранов, А.О. Каменский; патентообладатель: Ножко Семен Игоревич. № 2010111194/02; заявл. 23.03.2010; опубл. 27.05.2011. Бюл. № 15.

59. Пат. № 2419668, Российская Федерация, МПК С25С 3/06, С22В 7/00. Способ переработки шлама газоочистки и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия / С.И. Ножко, Л.В. Гавриленко, А.Н. Баранов; патентообладатель: Ножко Семен Игоревич. № 2009117074/02; заявл. 04.05.2009; опубл. 27.05.2011. Бюл. № 15.

60. Пат. № 2586389, Российская Федерация, МПК С22В 7/00. Способ переработки фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства / Б.П. Куликов; патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «Безотходные и малоотходные технологии» (ООО «БМТ»). № 2015109784/02; заявл. 19.03.2015; опубл. 20.06.2016. Бюл. № 16.

61. Пат. № 2572988, Российская Федерация, МПК С01F11/22. Способ получения фторида кальция из фторсодержащих растворов / А.Н. Баранов, Н.И. Янченко, Е.А. Гусева, Е.В. Тимкина; патентообладатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»). № 2014145165/05; заявл. 10.11.2014; опубл. 20.01.2016. Бюл. № 2.

62. Пат. № 2497958, Российская Федерация, МПК С22В 7/00, С22В 1/243. Способ получения брикетов из фторуглеродсодержащих отходов / С.В. Филиппов, А.Н. Баранов, В.В. Волянский, Л.В. Гавриленко, В.В. Аникин; патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр». № 2012117310/02; заявл. 26.04.2012; опубл. 10.11.2013. Бюл. № 31.

63. 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. – № 3 (122). – С. 123–132.

64. Гуляев, А.В. Утилизация твердых углеродсодержащих отходов на алюминиевом заводе, оснащённом электролизерами с самообжигающимися анодами с верхним токоподводом / А.В. Гуляев, Л.В. Гавриленко, А.Н. Баранов, С.И. Ножко // Экология и промышленность России. – 2017. – Т. 21. – № 5. – С. 8–10.

65. Kurosaki, H. Reduction of Fluorine-containing Industrial Waste Using Aluminum-solubility Method / H. Kurosaki // Oki Technical Review. – 1998. – Vol. 61. – P. 53–56.

66. Тимкина, Е.В. 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. 182–192.

67. Nemchinova, N.V. Utilization of Dust from Silicon Production / N.V. Nemchinova, G.G. Mineev, A.A. Tyutrin, A.A. Yakovleva // Steel in Translation. – 2017. – Vol. 47. – Iss. 12. – P. 763–767.

68. Пат. № 2703084, Российская Федерация, С01В 33/00; С22В 7/02; С22В 1/242. Способ получения технического кремния / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, С.С. Бельский; заявитель и патентообладатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»). № 2019120208; заявл. 28.06.2019; опубл. 15.10.2019. Бюл. № 29.

69. Немчинова, Н.В. Экспериментальные работы по плавке окомкованной шихты в производстве кремния / Н.В. Немчинова, М.С. Леонова, А.А. Тютрин // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2017. – Т. 21. – № 1. – С. 209–217.

70. Леонова, М.С. Разработка технологии подготовки шихты из техногенного сырья для производства кремния: дис... канд. техн. наук: 05.16.02. / М.С. Леонова. – Иркутск, 2017. – 201 с.

71. Петлин, И.В. Процессы получения фторида водорода из фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности: дис... канд. техн. наук: 05.17.08 / И.В. Петлин. – Томск, 2014. – 132 с.

72. Петлин, И.В. Технология комплексной переработки фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности с целью получения фторида водорода / И.В. Петлин, Л.Н. Малютин // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2014. – Т. 7. – № 2. – С. 24–31.

73. Куликов, Б.П. Обжиг ожелезненного доломита с техногенным фторсодержащим минерализатором / Б.П. Куликов, Л.М. Ларионов, В.В. Сомов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 1–2. – С. 39–41.

74. Немчинова, Н.В. Анализ химического состава техногенных материалов производства первичного алюминия для поиска рациональных методов их переработки / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, А.Э. Бараускас // Цветные металлы. – 2019.

– № 12. – С. 22–29.

75. Свидетельство № 2021665540, Российская Федерация, Расчет материального баланса процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов в электролизерах с самообжигающимися анодами / Н.В. Немчинова, А.Э. Бараускас; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ИрННТУ». – № 2021664780, заявл. 24.09.2021; опубл. 28.09.2021.

76. Свидетельство № 2020660658, Российская Федерация, Расчет материального баланса фтора при производстве вторичного криолита / А.А. Тютрин, Н.В. Немчинова, А.Э. Бараускас; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ИрННТУ». Заявка № 2020619561, заявл. 28.08.2020; опубл. 09.09.2020.

77. Васильев, А.А. Анализ технологического цикла и методы оценки свойств материалов в металлургии: учебное пособие / А.А. Васильев, А.А. Тютрин. – Иркутск : Изд-во ИрННТУ, 2017. – 80 с.

78. Барс, Б.Ф. Лазерный дифракционный анализ размера частиц. Подготовка образца – стратегия успеха / Б.Ф. Барс, Э. Мартинес, Н. Гржески // Лаборатория и производство. – 2018. – № 3. – С. 112–115.

79. ГОСТ 10561-80. Криолит искусственный технический. Технические условия. – Введен 01.01.1982 (дата посл. изменения 16.01.2015). – М.: Издательство стандартов, 1991. – 34 с.

80. Васильев, Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, М.М. Нахмансон. – Новосибирск : Наука, 1986. – 201 с.

81. Борисов, С.В. Рентгеноструктурный анализ – краткая история и итоги первого столетия / С.В. Борисов, Н.В. Подберезская // Журнал структурной химии. – 2012. – Т. 53. – № 7. – С. S5–S7.

82. Самсонова, Н.С. Минералы группы нефелина / Н.С. Самсонова. – М. : Наука, 1973. – 151 с.

83. Пат. № 2352658, Российская Федерация, МПК С22В 26/12, С01F 7/04, С22В 3/08. Способ получения литийсодержащего глинозема из сподуменового концентрата / И.И. Ватулин, В.И. Самойлов, Н.А. Куленова, В.В. Миклушевский, С.Г. Струнников, А.А. Тастанбекова, А.А. Баженов; заявитель и патентообладатель: Фе-

деральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов». № 2008103710/02; заявл. 06.02.2008; опубл. 20.04.2009. Бюл. № 11.

84. Митякин, А.А. Общие геохимические особенности щелочных пород Батанаюльского массива (Кузнецкий Алатау) / А.А. Митякин // Известия Томского политехнического института. – 1972. – Т. 201. – С. 94–97.

85. Криштал, М.М. Мир физики и техники. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полуниин, А.М. Филатов, А.Г. Ульяненок. – М. : Техносфера, 2009. – 208 с.

86. Ясников, И.С. Сканирующая электронная микроскопия как метод изучения микроскопических объектов электролитического происхождения / И.С. Ясников, Ю.С. Нагорнов, И.В. Горбачев, Р.Р. Микеев, П.С. Садовников, Н.Ю. Шубчинская, А.В. Аминаров // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 1–3. – С. 758–764. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=31024> (дата обращения: 28.05.2023).

87. Сомов, В.В. О способах утилизации отработанной футеровки электролизеров алюминиевого производства / В.В. Сомов, Н.В. Немчинова, А.А. Пьявкина // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2015. – № 5. – С. 155–161.

88. Nemchinova, N.V. Choosing the Reagent to Leach Fluorine From Spent Pot Lining of Aluminum Electrolysis Cells / N.V. Nemchinova, A.N. Baranov, A.E. Barauskas // Materials Science Forum. 2022. – Vol. 1052. – P. 488–492.

89. Kondratiev, V.V. Review of methods of waste lining processing from aluminum electrolyzers / V.V. Kondratiev, E.P. Rzhchitskiy, V.O. Gorovoy, S.G. Shahray, A.I. Karlina // International journal of applied engineering research. – 2016. – Vol. 11. – Iss. 23. – P. 11374–11381.

90. ПНД Ф 14.1:2:4.157-99. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природных,

питьевых и очищенных сточных вод с применением системы капиллярного электрофореза «Капель». – М. : ООО «Люмэкс-маркетинг», 1999. – 41 с.

91. Комарова, Н.В. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель» / Н.В. Комарова, Я.С. Каменцев. – СПб. : ООО «Веда», 2006. – 212 с.

92. Минеев, Г.Г. Теория гидрометаллургических процессов: учебник / Г.Г. Минеев, Т.С. Минеева, И.А. Жучков, Е.В. Зелинская. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2010. – 524 с.

93. Mann, V. Recycling Process Technology for Spent Pot Lining Generated by Aluminium Cells / V. Mann, V. Pingin, A. Zherdev, Y. Bogdanov, S. Pavlov, V. Somov // *Light metals*. – 2017. – P. 571–578.

94. Соболев, С.А. Утилизация фторсодержащих отходов алюминиевых заводов путем внедрения технологии получения низкомодульного регенерационного криолита / С.А. Соболев, Э.П. Ржечицкий, Л.С. Козлова, В.В. Кондратьев, В.Г. Григорьев // *Экология и промышленность России*. – 2009. – № 5. – С. 38–42.

95. Животовская, Г.П. Элементы химической термодинамики в курсе общей химии: учеб. пособие / Г.П. Животовская, Л.А. Сидоренкова, О.Н. Груба. – Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 46 с.

96. Бегунов, А.И. Растворимость фторидов натрия и кальция в водно-щелочных растворителях / А.И. Бегунов, Е.А. Анциферов, В.В. Кондратьев, О.И. Помазкина, М.А. Бочарова // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2013. – Т. 4. – № 1. – С. 101–105.

97. Хмелев, В.Н. Ультразвуковые технологии и оборудование для интенсификации процессов / В.Н. Хмелев, С.Н. Цыганок, В.А. Шакура // *Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы VIII Всеросс. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием*. – Бийск : Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – С. 11–20.

98. Шутилов, В.А. Основы физики ультразвука / В.А. Шутилов. – Л. : Изд-во Ленинградского университета, 1980. – 280 с.

99. Балдев, Р. Применения ультразвука (мир физики и техники) / Р. Балдев, В. Раджендран, П. Паланичами; пер. с англ. А. Ширшова. – М. : Техносфера, 2006. – 576 с.

100. Немчинова, Н.В. Извлечение фтора из угольной части отработанной футеровки электролизеров производства алюминия / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, В.В. Сомов, А.Э. Бараускас, А.А. Яковлева // *Металлургия: технологии, инновации, качество* «Металлургия-2017»: материалы XX Междунар. научно-практ. конф. (г. Новокузнецк, 15-16 ноября 2017 г.). – Новокузнецк, 2017. – Ч.1. – С. 441–446.

101. Jie, Y. Optimization of spent cathode carbon purification process under ultrasonic action using Taguchi method / Y. Jie, X. Jin, Z. Tian, K. Yang, Y. Zhen // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – Vol. 57. – Iss. – 22. – P. 7700–7710.

102. Jin, X. Comparison of ultrasound-assisted and traditional caustic leaching of spent cathode carbon (SCC) from aluminum electrolysis / X. Jin, Y. Jie, Z. Tian, K. Yang, Y. Zhen, Y. Bailie, Z. Liuyun // *Ultrasonics – Sonochemistry*. – 2018. – Vol. 40. – P. 21–29.

103. Тютрин, А.А. Разработка кислотно-ультразвукового рафинирования кремния при карботермической технологии: дис... канд. техн. наук: 05.16.02. / А.А. Тютрин. – Иркутск, 2013. – 142 с.

104. Байшулаков, А.А. Ультразвук в обогащении полезных ископаемых / А.А. Байшулаков, В.А. Глембоцкий, О.Д. Кириллов, А.Е. Колчеманова, М.А. Соколов, И.А. Якубович. – Алма-Ата : Наука, 1972. – 228 с.

105. Бараускас, А.Э. Подбор оптимального режима работы ультразвуковой установки при выщелачивании фтора из отработанной футеровки электролизера / А.Э. Бараускас, Н.В. Немчинова, В.В. Сомов // *Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы VIII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием* (г. Иркутск, 26–27 апреля 2018 г.). – Иркутск. – 2018. – С. 9–12.

106. Бараускас, А.Э. Математическое моделирование процесса выщелачивания фтора из отработанной угольной футеровки алюминиевых электролизеров / А.Э. Бараускас, Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, Т.В. Будько // *Современные техно-*

логии производства цветных металлов: материалы Международной научной конференции, посвященной 80-летию С.С. Набойченко (г. Екатеринбург, 24–25 марта 2022 г.). – Екатеринбург, 2022. – С. 257–263.

107. Костин, В.Н. Статистические методы и модели: учебное пособие / В.Н. Костин, Н.А. Тишина. – Оренбург : ГОУ ОГУ, 2004. – 138 с.

108. Макаричев, Ю.А. Методы планирование эксперимента и обработки данных: учеб. пособие / Ю.А. Макаричев, Ю.Н. Иванников. – Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2016. – 131 с.

109. Боровиков, В.П. Популярное введение в современный анализ данных в системе STATISTICA: учеб. пособие для вузов / В.П. Боровиков. – М.: Горячая линия – Телеком, 2013. – 288 с.

110. Бараускас, А.Э. Гидрометаллургическая переработка мелкодисперсного фторуглеродсодержащего техногенного сырья производства первичного алюминия / А.Э. Бараускас, Н.В. Немчинова // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2020, № 6. – С. 1311–1323.

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

112. Владимиров, Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций / Л.П. Владимиров. – М. : Металлургия, 1970. – 528 с.

113. Гиббс, Дж.В. Термодинамика. Статическая механика / Дж.В. Гиббс. – М. : Наука, 1982. – 324 с.

114. Карпов, И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии / И.К. Карпов. – Новосибирск : Наука, 1981. – 247 с.

115. Чудненко, К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложение / К.В. Чудненко. – Новосибирск : Академическое изд-во «Гео», 2010. – 287 с.

116. Бычинский, В.А. Способ определения термодинамических свойств веществ для изучения природных и технологических процессов методами физико-химического моделирования / В.А. Бычинский, О.Н. Королева, А.В. Ощепкова, М.В. Штенберг // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 5. – С. 48–56.



117. Епифоров, А.В. Низкотемпературное автоклавное окисление упорных, сульфидных золото-медных флотоконцентратов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / А.В. Епифоров. – Иркутск, 2014. – 144 с.

118. Жмурова, В.В. Разработка технологии кислотного выщелачивания тяжелых цветных металлов из золотосодержащих катодных осадков: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / В.В. Жмурова. – Иркутск, 2019. – 146 с.

119. Сидоров, И.А. Повышение извлечения металла из упорных золотосульфидных флотационных концентратов на основе процесса сверхтонкого помола / И.А. Сидоров, Г.И. Войлошников, О.Д. Хмельницкая, Т.В. Чикина // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья «Плаксинские чтения-2014»: сб. материалов (Алматы (Республика Казахстан), 16–19 сент. 2014 г.). Алматы (Республика Казахстан). – 2014. – С. 126–127.

120. Васильев, А.А. Разработка технологии переработки золотосодержащего тонкоизмельченного сырья с использованием атмосферного окисления: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / А.А. Васильев. – Иркутск, 2011. – 167 с.

121. Немчинова, Н.В. Использование метода минимизации свободной энергии для изучения металлургических процессов / Н.В. Немчинова, С.С. Бельский, А.В. Аксенов, А.А. Васильев // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. – № 3. – С. 151–158.

122. Седых, В.И. Научные и практические основы рациональной технологии переработки серебросодержащих концентратов по комбинированной обогатительно-металлургической схеме: автореф. дис... д-ра техн. наук: 05.16.02 / В.И. Седых. – Иркутск, 2001. – 40 с.

123. Тупицын, А.А. Совершенствование технологии получения алюминиево-кремниевых лигатур: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.16.03 / А.А. Тупицын. – Иркутск, 1995. – 21 с.

124. Nemchinova, N.V. Basic Physicochemical Model of Carbothermic Smelting of Silicon / N.V. Nemchinova, V.A. Bychinskii, S.S. Bel'skii, V.E. Klets // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2008. – Vol. 49. – No. 4. – P. 269–276.

125. Nemchinova, N.V. Effect of Charge Composition on Metallurgical Silicon Smelting Indices in Electric-Arc Furnaces / N. V. Nemchinova, A. K. Timofeev, V. M. Salov // *Metallurgist*, Vol. 60, Iss. 11. – 2017. – P. 1243–1249.

126. Тютрин, А.А. Применение методов математического моделирования при изучении процессов получения и рафинирования металлургического кремния [Электронный ресурс] / А.А. Тютрин, А.К. Тимофеев // *Современные проблемы науки и образования*. – 2012. – № 4. – URL: <http://www.science-education.ru/104-6747> (24.10.2022).

127. Патрушов, А.Е. Разработка пирометаллургической технологии извлечения железа и цинка из пылей электросталеплавильного производства: дис... канд. техн. наук: 05.16.02 / А.Е. Патрушов. – Иркутск, 2021. – 137 с.

128. Шепелев, И.И. Физико-химическое моделирование процессов глиноземного производства при использовании техногенных добавок/ И.И.Шепелев, Н.В. Головных, К.В. Чудненко, А.Ю. Сахачев // *Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы XXIII Междунар. науч.-техн. конф. (г. Екатеринбург, 10–13 апр. 2018 г.)*. – Екатеринбург. – 2018. – С. 213–217.

129. Верховина, В.А. Физико-химическое моделирование при разработке экологически безопасных технологий в производстве глинозема и алюминия/ В.А. Верховина, Н.В. Головных, К.В. Чудненко, В.А. Бычинский // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. – 2010. – № 6 (46). – С.177–182.

130. Немчинова, Н.В. Исследование влияния формы рабочего пространства на МГД–параметры работы электролизера производства алюминия / Н.В. Немчинова, Е.Ю. Радионов, В.В. Сомов // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. – 2019. – Т. 23. – № 1. – С. 169–178.

131. Бараускас, А.Э. Математическое моделирование процесса щелочного выщелачивания фтора из лежалого шлама алюминиевого производства / А.Э. Бараускас, Ю.В. Сокольникова, Н.А. Чередников // *Молодежный вестник ИрГТУ*. – 2022. – № 4. – С. 899–908.

132. Tagirov, B. Aluminum speciation in crustal fluids revisited, *Geochim.* / B. Tagirov, J. Schott. – *Cosmochim. Acta* 65, 2001. – P. 3965–3992.

133. Yokokawa, H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the national chemical laboratory for industry. – 1988. – Vol. 83. – P. 27–121.

134. Chase, M.W. JANAF Thermodynamical Tables Third Edition/ M.W Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syveerud // J. Phys. & Chem. Reference Data, 1985. – Vol. 14. – Iss. 1. – 926 p.

135. Robie, R.A. Thermodynamic properties of minerals and related substances of 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures / R.A. Robie, B.S. Hemingway, U. S. Geol. Surv. Bull. – Washington, Government Printing Office, 1995. – 461 p.

136. Пат. № 2791681, Российская Федерация, МПК С22В 7/00; С01В 7/20. Способ извлечения фтора при переработке лежалого шлама алюминиевого производства / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, А.Э. Бараускас; заявитель и патентообладатель: федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет». № 2022111415; заявл. 27.04.2022; опубл. 13.03.2023. Бюл. № 8.

137. Пат. № 2429198, Российская Федерация, МПК С01F 7/54, С22В 7/00. Способ переработки твердых фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия / А.Д. Афанасьев, А.Э. Ржечицкий, Э.П. Ржечицкий, В.В. Кондратьев, С.Д. Паньков, Н.А. Иванов; заявитель и патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Иркутский государственный технический университет» (ГОУ ИрГТУ). № 2010110626/05; заявл. 19.03.2010; опубл. 20.09.2011. Бюл. № 26.

138. ГОСТ Р 55064-2012. Натр едкий технический. Технические условия. – Введен 01.10.2013 (дата посл. изменения 01.01.2021). – М.: Стандартинформ, 2013. – 41 с.

139. Немчинова, Н.В. Переработка мелкодисперсного техногенного сырья производства алюминия с целью извлечения ценных компонентов / Н.В. Немчинова, А.Э. Бараускас, А.А. Тютрин, В.С. Вологин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2021, № 5. – С. 38–49.

140. Техническое руководство процесса. Производство вторичного криолита. Процесс производства регенерационного криолита в ПАО «РУСАЛ Братск». ТРП 440.07.01.01, ред. 6. – Братск, 2019. – 21 с.

141. Филиал ОАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов. Технологическая инструкция. Производство вторичного криолита. ТИ 445.07.01-2015, ред. 1. – Шелехов, 2015. – 37 с.

142. Алещенко, Т.В. Переработка отходов алюминиевого производства ОПФС филиала ОАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов / Т.В. Алещенко, Ю.В. Сокольникова // Переработка природного и техногенного сырья: сб. научн. трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института металлургии и химической технологии им. С.Б. Леонова. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2016. – С. 60–66.

143. [https://orgkhim.com/images/news/20130819/globus3\\_orgkhim.pdf](https://orgkhim.com/images/news/20130819/globus3_orgkhim.pdf)

144. Родина, Т.А. Флотационные реагенты: учебное пособие для самостоятельной работы по органической химии / Т.А. Родина. – Благовещенск : Изд-во АмГУ, 2015. – 36 с.

145. Филиал ОАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов. Стандарт предприятия. Криолит вторичный, полученный из газообразных и твердых отходов алюминиевого производства. СТО 04-2017, ред. 2. – Шелехов, 2017. – 10 с.

146. ГОСТ 11841-76. Реактивы. Алюминия гидроксид. Технические условия. – Введен 01.01.1978 (дата посл. изменения 06.04.2015). – М.: Издательство стандартов, 1983. – 8 с.

147. URL: <https://www.zaogm.ru/catalog/obogatitelnoe-oborudovanie/chany-kontaktaknye/chany-kontaktaknye/1188-KCH-100> (дата обращения: 27.04.2023).

148. URL: <https://www.psb-gals.ru/catalog/pui/pui-22khz/psb-1170x170.1100-22.html> (дата обращения: 27.04.2023).

149. Дмитриев, Е.А. Теплообменные аппараты химических производств: учеб. пособие / Е.А. Дмитриев, Е.П. Моргунова, Р.Б. Комляшёв. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – 88 с.

150. Постановление Правительства РФ от 03 марта 2017 г. N 255 «Об исчислении и взимании платы за негативное воздействие на окружающую среду».

151. Постановление Правительства РФ от 13 сентября 2016 г. N 913 «О ставках платы за негативное воздействие на окружающую среду и дополнительных коэффициентах» (с изменениями и дополнениями).

152. Федеральный закон «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 N 7-ФЗ.

153. Постановление Правительства РФ от 20 марта 2023 г. N 437 «О применении в 2023 году ставок платы за негативное воздействие на окружающую среду».

154. Федеральный закон от 29.12.2015 N 404-ФЗ (ред. от 29.07.2017) «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации».

## Приложение А

### Способы переработки отработанной футеровки алюминиевых электролизеров

Таблица А.1 – Результаты патентного поиска по способам переработки фторсодержащих отходов производства алюминия

№	Страна выдачи, вид и номер охранного документа	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа или причина его аннулирования
1	2	3	4	5
1	Россия Патент <u>2 092 439</u> C01F 7/54 C22B 3/04	Акционерное общество открытого типа "Всероссийский алюминиево-магниевый институт" (RU), <u>95113577/25</u> , 09.08.1995, <u>10.10.1997</u>	Способ переработки фторсодержащих отходов производства алюминия электролизом	По данным на 02.07.2021 – не действует
2	Россия Патент <u>2 157 418</u> C22B 7/00, C01F 7/26	Акционерное общество открытого типа "Всероссийский алюминиево-магниевый институт" (RU), <u>97114476/02</u> , 27.08.1997, <u>10.10.2000</u>	Способ обезвреживания отработанной цианидсодержащей угольной футеровки алюминиевых электролизеров	По данным на 02.07.2021 – не действует
3	Россия Патент <u>2 171 853</u> C22B 7/00, C02F 7/38	Акционерное общество открытого типа "Всероссийский алюминиево-магниевый институт" (RU), <u>99109488/12</u> , 11.05.1999, <u>10.08.2001</u>	Способ переработки отработанной футеровки алюминиевых электролизеров	По данным на 02.07.2021 – не действует
4	Россия Патент <u>2 199 488</u> C01F 7/38, C22B 7/00	Открытое акционерное общество "Волгоградский алюминий", Акционерное общество открытого типа "Всероссийский алюминиево-магниевый институт" (RU), <u>2000130110/12</u> , 30.11.2000, <u>27.02.2003</u>	Способ переработки отработанной угольной футеровки алюминиевых электролизеров	По данным на 02.07.2021 – не действует
5	Россия Патент <u>2 247 160</u> C22B 7/00, C25C 3/06	П.В. Поляков (RU), Л.В. Рагозин (RU), В.С. Соколов (RU), В.С. Славин (RU), В.В. Данилов (RU), А.С. Истомина (RU), <u>2003133946/02</u> , 24.11.2003, <u>27.02.2005</u>	Способ переработки фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия	По данным на 02.07.2021 – не действует
6	Россия Заявка на изобретение 2007 133 299 C01B 33/08	Новафрит Интернэшнл Инк. (СА), <u>2007133299/15</u> , 16.02.2005, <u>27.03.2009</u>	Способ и устройство для переработки отработанной футеровки электролизера в стекловидную фритту и конечные продукты	По данным на 03.12.2009 – экспертиза завершена
7	Россия Патент <u>2 312 815</u> C01F 7/38, C22B 7/00	Г.П. Медведев (RU), Р.Я. Дашкевич (RU), <u>2006101009/15</u> , 10.01.2006, <u>20.12.2007</u>	Способ переработки алюминийсодержащего сырья	По данным на 02.07.2021 – не действует

## Продолжение таблицы А.1

1	2	3	4	5
8	Россия Патент <u>2 429 198</u> C01F 7/54, C22B 7/00	Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Иркутский государственный технический университет" (ГОУ ИрГТУ) (RU), <u>2010110626/05</u> , 19.03.2010, <u>20.09.2011</u>	Способ переработки твердых фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия	По данным на 20.09.2022 – не действует
9	Россия Заявка на изобретение 2010 146 859 C22B 1/00	Некlesa Анатолий Тимофеевич (UA), <u>2010146859/02</u> , 17.11.2010, <u>27.05.2012</u>	Способ переработки отходов металлургического производства и устройство для его осуществления	По данным на 10.12.2013 – экспертиза завершена
10	Россия Патент <u>2 433 952</u> C01B 31/00, B82B 3/00	Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Иркутский государственный технический университет" (ГОУ ИрГТУ) (RU), <u>2010110627/05</u> , 19.03.2010, <u>20.11.2011</u>	Способ выделения углеродных наночастиц	По данным на 20.09.2022 – не действует
11	Россия Патент <u>2 472 865</u> C22B 21/00, C25C 3/18, C22B 7/00	Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Иркутский государственный технический университет" (ГОУ ИрГТУ) (RU), <u>2011136337/02</u> , 31.08.2011, <u>20.01.2013</u>	Способ переработки фторсодержащих отходов электролитического производства алюминия	По данным на 02.07.2021 – не действует
12	Россия Патент <u>2 477 820</u> F23G 5/20	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный горный университет" (RU), <u>2011144012/03</u> , 31.10.2011, <u>20.03.2013</u>	Способ обработки отработанной футеровки от электролитической плавки алюминия	По данным на 02.07.2021 – не действует
13	Россия Патент <u>2 429 198</u> C01F 7/54, C22B 7/00	Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Иркутский государственный технический университет" (ГОУ ИрГТУ) (RU), <u>2010110626/05</u> , 19.03.2010, <u>20.09.2011</u>	Способ переработки твердых фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия	По данным на 20.09.2022 – не действует
14	Россия Патент <u>2 616 753</u> C22B 7/00 C25C 3/18 C22B 3/12	Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр" (RU), <u>2015148964</u> , 13.11.2015, <u>18.04.2017</u>	Способ переработки фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия	По данным на 08.09.2022 – действует
15	Россия Патент <u>2 572 988</u>	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образова-	Способ получения фторида кальция из фторсодержащих растворов	По данным на 11.05.2023 – не действует

## Окончание таблицы А.1

1	2	3	4	5
	C01F11/22	ния "Иркутский национальный исследовательский технический университет" (ФГБОУ ВО "ИРНИТУ") (RU), <u>2014145165/05</u> , 10.11.2014, <u>20.01.2016</u>		
16	Россия Патент <u>2 098 499</u> C22B 7/00 C25C 3/06	А.Г. Аншиц (RU), В.А. Низов (RU), А.Р. Суздорф (RU), В.Н. Тихомиров (RU), В.П. Немов (RU), Е.А. Афанасьев (RU), В.И. Савинов (RU), <u>95112779/02</u> , 25.07.1995, <u>10.12.1997</u>	Способ переработки шлама газоочистки производства первичного алюминия	По данным на 02.07.2021 – не действует
17	Россия Патент <u>2 419 661</u> C22B 7/04	С.И. Ножко (RU), Л.В. Гавриленко (RU), А.Н. Баранов (RU), А.О. Каменский (RU), <u>2010111194/02</u> , 23.03.2010, <u>27.05.2011</u>	Способ переработки отходов алюминиевого производства (хвостов флотации, угольной пены и шлама газоочистки)	По данным на 02.07.2021 – не действует
18	Россия Патент <u>2 419 688</u> C25C 3/06, C22B 7/00	С.И. Ножко (RU), Л.В. Гавриленко (RU), А.Н. Баранов (RU), <u>2009117074/02</u> , 04.05.2009, <u>27.05.2011</u>	Способ переработки шлама газоочистки и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия	По данным на 05.11.2022 – не действует
19	Россия Патент <u>2 586 389</u> C22B 7/00	Общество с ограниченной ответственностью "Безотходные и малоотходные технологии" (ООО "БМТ") (RU), <u>2015109784/02</u> , 19.03.2015, <u>10.06.2016</u>	Способ переработки отработанной угольной футеровки алюминиевых электролизеров	По данным на 20.09.2022 – не действует
20	Россия Патент <u>2 497 958</u> C22B 7/00, C22B 1/243	Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр" (RU), <u>2012117310/02</u> , 26.04.2012, <u>21.11.2013</u>	Способ получения брикетов из фторуглеродсодержащих отходов	По данным на 27.10.2022 – не действует



## Приложение Б

### Программа для ЭВМ «Расчет материального баланса процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов в электролизерах с самообжигающимися анодами»

В таблицах Б.1 – Б.3 представлены исходные данные для расчета (на примере электролизера с анодом Содерберга на силу тока 160 кА)

Таблица Б.1 – Основные технологические параметры электролизера

Тип анода	Сила тока, кА	Ан. плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Выход по току, %	Ср. службы электролизёра, лет	Количество АЭ, шт	Длительность АЭ, мин	Кол-во блюмсов в под. блоке
СА	160	0,655	90	5,6	1	2	32

Таблица Б.2 – Показатели для расчета баланса фтора процесса электролиза

Ширина шахты, м <sup>2</sup>	Длина шахты, м <sup>2</sup>	Мех. потери, %	Выход «пены» при работе на "сухой" анод. массе, г	Расход F с газами и пылью, кг
3,9	9,8	4,45	27,25	20,12

Таблица Б.3 – Показатели для расчета удельного прихода сырья при расчете материального баланса процесса электролиза

Глинозем, кг	Расход анодной массы, кг	Выход «пены»	Флотационный криолит, кг	Регенерационный криолит, кг
1920,5	518,1	27,25	18,25	20,63

Таблица Б.4 – Показатели для расчета удельного расхода сырья при расчете материального баланса процесса электролиза

Сила тока, кА	Состав анодных газов, объем. %	
	СО <sub>2</sub>	СО
160000	68,85	31,15

Подготовка исходных данных к расчету ведется в определенной последовательности: 1 – рассчитывается удельный расход и приход фтора, 2 – рассчитывается эффективность улавливания фтора. После чего производится расчет баланса фтора для электролизеров с самообжигающимися анодами.

<b>Исходные данные для расчета баланса фтора процесса электролиза (вид в формате Excel)</b>				
Ширина шахты (В <sub>ш</sub> ), м <sup>2</sup>	Длина шахты (L <sub>ш</sub> ), м <sup>2</sup>	Кол-во АЭ (nАЭ), шт	Длительность АЭ (τ <sub>аэ</sub> ), мин	Ср. службы электролизёра, лет
=P!A8	=P!B8	=P!F3	=P!G3	=P!E3
=B5*C5				

<b>Исходные данные для расчета баланса фтора процесса электролиза (вид в формате Word)</b>				
Ширина шахты (В <sub>ш</sub> ), м <sup>2</sup>	Длина шахты (L <sub>ш</sub> ), м <sup>2</sup>	Кол-во АЭ (nАЭ), шт	Длительность АЭ (τ <sub>аэ</sub> ), мин	Ср. службы электролизёра, лет
3,9	9,8	1	2	5,6
38,22				

<b>Эффективность улавливания фтора (вид в формате Excel)</b>				
Э1	Э2	Э3	Э4	Э5
=P!K28	=P!K29	=P!K30	=P!K31	=P!K32

<b>Эффективность улавливания фтора (вид в формате Word)</b>				
Э1	Э2	Э3	Э4	Э5
0,35	0,35	0,6	0,1	0,92

<b>Длительность технологических операций (вид в формате Excel)</b>				
T1	T2	T3	T4	T5
=F!B18	=F!B19	=F!B20	=F!B21	=F!B22

<b>Длительность технологических операций (вид в формате Word)</b>				
T1	T2	T3	T4	T5
0,0035	0,00139	0,0042	0,0417	0,949

Баланс фтора процесса электролиза (вид в формате Excel)							
Удельный приход фтора				Удельный расход фтора			
Статья	кг/т	% F, во фторосолях	В пересчете на F, кг/т	%	Статья	В пересчете на F, кг/т	%
Фтористый алюминий	=F!B15	=P!K13*100	=F!B14	=O5*Q11/O11	Для пропитки футеровки	=F!B2	=R5*Q11/R11
Криолит флотационный	=F!B11	=P!K12*100	=F!B10	=O6*Q11/O11	В виде углекислотных фторидов	=F!B3	=R6*Q11/R11
Криолит регенерационный	=F!B13	=P!K12*100	=F!B12	=O7*Q11/O11	Механические потери	=F!B7	=R7*Q11/R11
Фторсоли на пуск электролизера после капремонта	=F!B9	=P!K11*100	=F!B8	=O8*Q11/O11	С угольной "пенной"	=F!B4	=R8*Q11/R11
					В виде газа и пыли	=P!E8	=R9*Q11/R11
Итого			=СУММ(O5:O10)	=СУММ(P5:P10)	100	=СУММ(R5:R10)	=СУММ(S5:S10)

<b>Баланс фтора процесса электролиза (вид в формате Word)</b>							
Удельный приход фтора					Удельный расход фтора		
Статья	кг/т	% F, во фторсолях	В пересчете на F, кг/т	%	Статья	В пересчете на F, кг/т	%
Фтористый алюминий	22,95	61,00	14,00	40,66	Для пропитки футеровки	3,71	10,78
Криолит флотационный	18,25	43,00	7,848	22,80	В виде углеродистых	0,345	1,00
Криолит регенерационный	20,63	43,00	8,869	25,76	Механические потери	1,532	4,45
Фторсоли на пуск электролизера после капремонта	6,87	54,00	3,71	10,78	С угольной "пенной"	8,72	25,33
					В виде газа и пыли	20,12	58,44
Итого			34,427	100,00	100	34,427	100,00

мат баланс процесса электролиза на ваннах с СА

Файл Главная Вставка Разметка страницы Формулы Данные Рецензирование Вид Что вы хотите сделать?

Вставить Шрифт Выравнивание Число

Буфер обмена

R11 =СУММ(R5:R10)

	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
1									
2	Баланс фтора								
3	Удельный приход фтора					Удельный расход фтора			
4	Статья	кг/т	% F, во фторсолях	В пересчете на F, кг/т	%	Статья	В пересчете на F, кг/т	%	
5	Фтористый алюминий	22,95	61,00	14,00	40,66	Для пропитки футеровки	3,71	10,78	
6	Криолит флотационный	18,25	43,00	7,848	22,80	В виде углефторидов	0,345	1,00	
7	Криолит регенерационный	20,63	43,00	8,869	25,76	Механические потери	1,532	4,45	
8	Фторсоли на пуск электролизера после капремонта	6,87	54,00	3,71	10,78	С угольной "пеной"	8,72	25,33	
В виде газа и пыли						20,12	58,44		
10	Итого			34,427	100,00	100	34,427	100,00	

Рисунок Б.1 – Таблица расчета баланса фтора процесса электролиза в MS Excel

Фторсодержащих вредностей поступает (вид в формате Excel)	
в систему газоочистки	=F!B24
в виде газа 60%	=F!B25
в твёрдом виде 40%	=F!B26
в атмосферу корпуса	=F!B27
в виде газа 40 %	=F!B28
в твёрдом виде	=F!B29

Фторсодержащих вредностей поступает (вид в формате Word)	
в систему газоочистки	17,740
в виде газа 60%	10,644
в твёрдом виде 40%	7,1
в атмосферу корпуса	2,380
в виде газа 40 %	0,95
в твёрдом виде	1,428

Выбросы в атмосферу после "мокрой" газоочистки (вид в формате Excel)	
Выбрасывается в трубу в газообразном состоянии	=F!B32
Выбрасывается в трубу в твердом состоянии	=F!B33
Возвращается в процесс	
Возвращается в газообразном состоянии	=F!B30
Возвращается в твердом состоянии	=F!B31
<b>ИТОГО</b>	=СУММ(N19;N20;S18;E!S19;E!S15;E!S16)

<b>Выбросы в атмосферу после "мокрой" газоочистки (вид в формате Word)</b>	
Выбрасывается в трубу в газообразном состоянии	10,431
Выбрасывается в трубу в твердом состоянии	6,53
<b>Возвращается в процесс</b>	
Возвращается в газообразном состоянии	0,213
Возвращается в твердом состоянии	0,568
<b>ИТОГО</b>	<b>20,12</b>

<b>Удельный приход фтора (вид в формате Excel)</b>	<b>кг</b>
на пуск электролизера	=F!B8
в пересчете на свежий криолит	=F!B9
криолит флотационный	=F!B10
криолит регенерационный	=F!B12
приход фтора на корректировку	=F!B14
в пересчете на фтористый алюминий	=F!B15
<b>ИТОГО</b>	<b>=СУММ(J19;J21;J22;J23)</b>

<b>Эффективность улавливания укрытием (вид в формате Excel)</b>	=F!B17
Эффективность газоотсоса	=F!B23

<b>Удельный приход фтора (вид в формате Word)</b>	<b>кг</b>
на пуск электролизера	3,710
в пересчете на свежий криолит	6,871
криолит флотационный	7,848
криолит регенерационный	8,869
приход фтора на корректировку	14,000
в пересчете на фтористый алюминий	22,950
<b>ИТОГО</b>	<b>34,427</b>

<b>Эффективность улавливания укрытием (вид в формате Word)</b>	0,882
Эффективность газоотсоса	88,2

<b>Удельный расход фтора (вид в формате Excel)</b>	<b>кг</b>
на пропитку угольной футеровки	=F!B2
при анодных эффектах	=((P!K7*P!F3*P!G3)/F!B1)*1000
с пылью и газами	=P!E8
с угольной “пенной”	=F!B4
механические потери	=F!B7
<b>ИТОГО</b>	=СУММ(J11:J15)

<b>Удельный расход фтора (вид в формате Word)</b>	<b>кг</b>
на пропитку угольной футеровки	3,710
при анодных эффектах	0,345
с пылью и газами	20,12
с угольной “пенной”	8,720
механические потери	1,532
<b>ИТОГО</b>	34,427

<b>Материальный баланс процесса электролиза (вид в формате Excel)</b>					
Приход	кг/ч	%	Расход	кг/ч	%
Глинозем	=M2!B3	=C12*B3/B12	алюминий	=M2!B2	=F12*E3/E12
Анодная масса	=M2!B5	=C12*B4/B12	анодные газы:		
Фтористые соли	=M2!B4	=C12*B5/B12	CO2	=M2!B11	=F12*E5/E12
			CO	=M2!B12	=F12*E6/E12
			потери:		
			глинозем	=M2!B13	=F12*E8/E12
			фторсоли	=M2!B4	=F12*E9/E12
			анодная масса	=M2!B14	=F12*E10/E12
			Невязка	=E12-CYMM(E3;E5;E6;E8;E9;E10)	=F12*E11/E12
Всего	=СУММ(B3:B5)	100	Всего	=B12	100

<b>Материальный баланс процесса электролиза (вид в формате Word)</b>					
Приход	кг/ч	%	Расход	кг/ч	%
Глинозем	92,741	76,596	алюминий	48,2976	39,89
Анодная масса	25,02	20,664	анодные газы:		
Фтористые соли	3,3175	2,74	CO2	48,140	39,76
			CO	13,860	11,45
			потери:		
			глинозем	1,473	1,22
			фторсоли	3,3175	2,74
			анодная масса	5,950	4,91
			Невязка	0,04	0,03
Всего	121,078	100	Всего	121,078	100



мат баланс про

Файл Главная Вставка Разметка страницы Формулы Данные Рецензирование Вид Чт

Вставить Times New Ro 12 A A Перенести текст Число

Буфер обмена Шрифт Выравнивание

E11 =E12-СУММ(E3;E5;E6;E8;E9;E10)

	A	B	C	D	E	F	G	H	
1	Материальный баланс процесса электролизера								
2	<b>Приход</b>	кг/ч	%	<b>Расход</b>	кг/ч	%			
3	Глинозем	92,741	76,596	алюминий	48,2976	39,89			
4	Анодная масса	25,02	20,664	анодные газы:					
5	Фтористые соли	3,3175	2,74	CO2	48,140	39,76			
6				CO	13,860	11,45			
7				потери:					
8				глинозем	1,473	1,22			
9				фторсоли	3,3175	2,74			
10				анодная масса	5,950	4,91			
11				Невязка	0,04	0,03			
12	<b>Всего</b>	121,078	100	<b>Всего</b>	121,078	100			

Рисунок Б.2 – Таблица расчета материального процесса электролиза в MS Excel

## Окончание приложения Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021665540

**Расчет материального баланса процесса электролиза  
криолит-глиноземных расплавов в электролизерах с  
самообжигающимися анодами**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Иркутский национальный исследовательский технический  
университет» (ФГБОУ ВО «ИРНИТУ») (RU)*

Авторы: *Немчинова Нина Владимировна (RU), Бараускас Алёна  
Эдуардовна (RU)*

Заявка № 2021664780

Дата поступления 24 сентября 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 28 сентября 2021 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Излиев

## Приложение В

### Программа для ЭВМ «Расчет материального баланса фтора при производстве вторичного криолита»

Подготовка исходных данных к расчету ведется в определенной последовательности: 1 – приход фтора; 2 – расход фтора.

№ п/п	Наименование	Ед. изм.	Факт
<b>Объемы производства вторичного криолита</b>			
1.1	Смешанный криолит, в т.ч:	т/мес.	932
1.1.1	Регенерационный (товарный)	т/мес.	462
1.1.2	Флотационный	т/мес.	470
1.1.3	Фторглиноземный концентрат (ФГК)	т/мес.	79
1.2	Переработано угольной пены	т/мес.	655
1.3	Переработано шламов шламохранилища	т/мес.	262
<b>Фактические данные продуктов производства вторичного криолита</b>			
1.4	Содержание фтора в угольной пене	%	34,88
1.5	Содержание фтора в хвостах	%	6,34
1.6	Содержание фтора в шламе шламохранилища № 2	%	14,27
1.7	Содержание фтора во флотационном криолите	%	46,08
1.8	Содержание фтора в регенерационном криолите до отмывки	%	45,59
1.9	Содержание фтора в регенерационном криолите после отм.	%	47,70
1.10	Содержание фтора в смешанном криолите	%	46,44
1.12	Содержание NaF в растворе, поступающем на газоочистку	г/дм <sup>3</sup>	6,25
1.13	Содержание NaF в растворе с газоочистки	г/дм <sup>3</sup>	21,23
1.14	Содержание NaF в смешанном осветленном растворе	г/дм <sup>3</sup>	18,52
1.16	Содержание NaF в маточном растворе	г/дм <sup>3</sup>	6,31
1.17	Содержание NaF в надшламовой воде	г/дм <sup>3</sup>	10,18
1.18	Содержание твердого в маточном растворе	г/дм <sup>3</sup>	0,22
1.19	Содержание влаги в смешанном криолите	%	0,22
<b>Показатели производства вторичного криолита</b>			
1.20	Извлечение фтора из угольной пены	%	94,88
1.21	Извлечение фтора из шлама шламохранилища	%	74,87
1.22	Расход угольной пены	т/т	1,39
1.23	Расход шлама шламохранилища	т/т	3,30
1.24	Выход флотокриолита по расчету	%	71,82
1.25	Выход флотокриолита по расчету	%	30,00
1.26	Кол-во растворов направленных на газоочистку, в т.ч:	м <sup>3</sup> /мес.	62000
1.27	надшламовая вода	м <sup>3</sup> /мес.	7461
1.28	Кол-во растворов, поступивших с газоочистки, в т.ч:	м <sup>3</sup> /мес.	48360
1.28.1	на осветление в ОПФС	м <sup>3</sup> /мес.	40300
1.28.2	на осветление на шламонакопитель	м <sup>3</sup> /мес.	8060

1.29	Кол-во раствора на варку криолита, в т.ч:	м <sup>3</sup> /мес.	40460
1.29.1	с узла осветления в ОПФС	м <sup>3</sup> /мес.	34255
1.29.3	со шламонакопителя	м <sup>3</sup> /мес.	6205
1.30	Кол-во пульпы шлама с узла осветления на шламонакопитель	м <sup>3</sup> /мес.	6045
1.31	Кол-во маточного раствора	м <sup>3</sup> /мес.	37512
1.32	Потери растворов на газоочистке	%	22
1.33	Расчетный выпуск регенерационного криолита	т	491
1.34	Потери криолита со сливом сгустителя	т	7,9
<b>Дополнительные данные</b>			
1.35	Коэффициент пересчета NaF на F	-	0,4524

## 2 Расчет баланса

№ п/п	Статья баланса	Значение за период	
		т	%
<b>1. Приход фтора</b>			
1.1	С растворами газоочистки, в т.ч:	327,72	55,21
	на осветление в ОПФС	273,10	
	на осветление на шламонакопитель	54,62	
1.2	С угольной пеной	228,46	38,49
1.3	Со шламом шламохранилища №2	37,39	6,30
<b>ИТОГО:</b>		<b>593,57</b>	<b>100,00</b>
<b>2. Расход фтора</b>			
2.1	На образование регенерационного криолита	220,21	36,12
2.2	На образование флотокриолита	216,76	35,55
2.3	На образование ФГК	27,99	4,59
2.4	С маточными растворами кристаллизации криолита	107,08	17,56
<b>ИТОГО:</b>		<b>572,04</b>	
<b>3. Потери фтора</b>			
3.1	Со сливом сгустителя криолита	3,60	0,59
3.2	С хвостами флотации	21,10	3,46
3.3	На сушке (в виде пыли), 1 %	4,33	0,71
3.4	Механические, при хранении и транспортировке, 2 %	8,66	1,42
<b>ИТОГО:</b>		<b>37,68</b>	
<b>ИТОГО(расход+потери):</b>		<b>609,73</b>	<b>100,00</b>
<b>4. Дебаланс</b>			
<b>ИТОГО:</b>		<b>-16,2</b>	<b>-2,72</b>

## Окончание приложения В

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2020660658

**Расчет материального баланса фтора при производстве  
вторичного криолита**

Правообладатель: **Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования «Иркутский  
национальный исследовательский технический университет»  
(ФГБОУ ВО «ИРНИТУ») (RU)**

Авторы: **Тютрин Андрей Александрович (RU), Немчинова Нина  
Владимировна (RU), Бараускас Алена Эдуардовна (RU)**

Заявка № 2020619561

Дата поступления 28 августа 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 09 сентября 2020 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев

## Приложение Г

### Результаты определения концентрации фторид-иона в растворе выщелачивания фтора

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Лаборатория экологического мониторинга природных и техногенных сред  
664074, г. Иркутск, ул. Игошина, 1а. Телефон, факс (3952) 40-59-21  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д.83. Телефон, факс (3952) 40-53-76

Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.518897 от 07 июля 2015 г.

#### ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ № 1010-2-3/17-В от 19 октября 2017 г.

На 1-м листе, лист 1

Заказчик	ФГБОУ ВО «ИРНТИУ» 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83 (ИНН 3812014066)
Объект анализа	Вода по объекту: «Алюминиевый завод г. Шелехов».
Пробоотбор	осуществлялся Заказчиком, сведения представлены в заявлении № 254/10.17
Определяемые показатели	Фторид-ион.
Средства измерений	Капель 105М. Оборудование поверено ФБУ "Иркутский ЦСМ".
НД на методы анализа	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 (издание 2013 г.) Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природных, питьевых и очищенных сточных вод с применением системы капиллярного электрофореза «Капель».

#### Результаты испытаний

№ п/п	Маркировка образца	Внутрилабораторный номер образца (пробы)	Результаты испытаний, единицы измерений	
			Фторид-ион	
			мг/дм <sup>3</sup>	
1.	5	295-В/10.17	более 10	
2.	6	296-В/10.17	более 10	
3.	7	297-В/10.17	более 10	

**Примечания:**

1. Дата доставки проб: 10.10.2017 (Пробы доставлены в стеклянных ёмкостях)
2. Дата выполнения анализа: 10.10.2017
3. Погрешность результатов анализов соответствует методикам измерений.

Утверждаю  
Руководитель лаборатории:  
Протокол № 1010-2-3/17-В распечатан 19.10.2017 в 2-х экземплярах



Представленные результаты распространяются только на перечисленные образцы.  
Настоящий протокол не может быть воспроизведен полностью или частично  
без письменного разрешения руководителя лаборатории.

## Продолжение приложения Г

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Лаборатория экологического мониторинга природных и техногенных сред  
664074, г. Иркутск, ул. Игошина, 1а. Телефон, факс (3952) 40-59-21  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д.83. Телефон, факс (3952) 40-53-76

Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.518897 от 07 июля 2015 г.

### ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ № 0103-1-4/18-В от 13 марта 2018 г.

На 1-м листе, лист 1

Заказчик	ФГБОУ ВО «ИРНТУ» 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83 (ИНН 3812014066)
Объект анализа	Вода по объекту: «Алюминиевый завод г. Шелехов».
Пробоотбор	осуществлялся Заказчиком, сведения представлены в заявлении № 37/03.18
Определяемые показатели	Фторид-ион.
Средства измерений	Капель 105М. Оборудование поверено ФБУ "Иркутский ЦСМ".
НД на методы анализа	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 (издание 2013 г.) Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природных, питьевых и очищенных сточных вод с применением системы капиллярного электрофореза «Капель».

#### Результаты испытаний

№ п/п	Маркировка образца	Внутрилабораторный номер образца (пробы)	Результаты испытаний, единицы измерений
			Фторид- ион мг/дм <sup>3</sup>
1.	1	23-В/03.18	более 10
2.	2	24-В/03.18	более 10
3.	3	25-В/03.18	более 10
4.	4	26-В/03.18	более 10

**Примечания:**

1. Дата доставки проб: 01.03.2018 (Пробы доставлены в стеклянных ёмкостях)
2. Дата выполнения анализа: 01.03.2018
3. Погрешность результатов анализов соответствует методикам измерений.

Утверждаю  
Руководитель лаборатории:  
Протокол № 0103-1-4/18-В распечатан 13.03.2018 в 2-х экземплярах



А.В. Богданов

Представленные результаты распространяются только на перечисленные образцы.  
Настоящий протокол не может быть воспроизведен полностью или частично без письменного разрешения руководителя лаборатории.

## Окончание приложения Г

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Лаборатория экологического мониторинга природных и техногенных сред

664074, г. Иркутск, ул. Игошина, 1а. Телефон, факс (3952) 40-59-21

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д.83. Телефон, факс (3952) 40-53-76

Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.518897 от 07 июля 2015 г.

**ПРОТОКОЛ  
ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ**  
№ 2303-1-8/18-В от 28 марта 2018 г.

На 1-м листе, лист 1

Заказчик	ФГБОУ ВО «ИРНТУ» 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83 (ИНН 3812014066)
Объект анализа	Вода по объекту: «Алюминиевый завод г. Шелехов».
Пробоотбор	осуществлялся Заказчиком, сведения представлены в заявлении № 75/03.18
Определяемые показатели	Фторид-ион.
Средства измерений	Капель 105М. Оборудование поверено ФБУ "Иркутский ЦСМ".
НД на методы анализа	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 (издание 2013 г.) Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природных, питьевых и очищенных сточных вод с применением системы капиллярного электрофореза «Капель».

**Результаты испытаний**

№ п/п	Маркировка образца	Внутрилабораторный номер образца (пробы)	Результаты испытаний, единицы измерений	
			Фторид- ион	
			мг/дм <sup>3</sup>	
1.	5	93-В/03.18	более 10	
2.	6	94-В/03.18	более 10	
3.	7	95-В/03.18	более 10	
4.	8	96-В/03.18	более 10	
5.	9	97-В/03.18	более 10	
6.	10	98-В/03.18	более 10	
7.	11	99-В/03.18	более 10	
8.	12	100-В/03.18	более 10	

**Примечания:**

1. Дата доставки проб: 23.03.2018 (Пробы доставлены в стеклянных ёмкостях)
2. Дата выполнения анализа: 23.03.2018
3. Погрешность результатов анализов соответствует методикам измерений.

Утверждаю

**Руководитель лаборатории:**

Протокол № 2303-1-8/18-В распечатан 28.03.2018 в 2-х экземплярах

А.В. Богданов



Представленные результаты распространяются только на перечисленные образцы.  
Настоящий протокол не может быть воспроизведен полностью или частично  
без письменного разрешения руководителя лаборатории.



# Приложение Д

## Результаты определения концентрации фторид-иона в растворе ультразвукового выщелачивания фтора из ОФЭ

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»)

Лаборатория экологического мониторинга природных и техногенных сред

664074, г. Иркутск, ул. Итошина, 1а. Телефон, факс (3952) 40-59-21 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д.83. Телефон, факс (3952) 40-53-76



### ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ

№ 0110-1-3/21-В от 28 октября 2021 г.

Наименование и контактные данные заказчика	ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, тел.: +7(3952)40-51-00, info@istu.edu (ИНН 3812014066)	На 1-м листе, лист 1
Дата отбора проб	осуществлялся Заказчиком 01.10.2021	
Наименование объекта, место отбора	Растворы выщелачивания	
Определяемые показатели	Фторид-ион.	
Дата получения проб	01.10.2021	
Дата осуществления лабораторной деятельности	01.10.2021	
Средства измерений	Капель 105М (зав. № 953). Оборудование поверено ФБУ "Иркутский ЦСМ.	

Результаты испытаний			
Определяемые показатели, единицы измерений	Методика выполнения измерений	маркировка образцов/внутрилабораторный № пробы	
		проба 1	проба 2
Фторид-ион, мг/дм <sup>3</sup>	ПНД Ф 14.1.2.4.157-99	1-В/10.21	3-В/10.21
		15045	16046
			16102

Представленные результаты распространяются только на перечисленные образцы.  
Настоящий протокол не может быть воспроизведен частично без письменного разрешения руководителя лаборатории.

окончание протокола

## Приложение Е

### Результаты определения концентрации фторид-иона в растворе выщелачивания фтора из лежалого шлама

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Лаборатория экологического мониторинга природных и техногенных сред  
664074, г. Иркутск, ул. Игошина, 1а. Телефон, факс (3952) 40-59-21  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д.83. Телефон, факс (3952) 40-53-76

#### ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ

№ 0604-1-4/21-В от 9 апреля 2021 г.

На 1-м листе, лист 1

Заказчик	ФГБОУ ВО «ИРНТУ» 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83 (ИНН 3812014066)
Наименование объекта	Вода природная поверхностная
Место отбора	«Иркутский алюминиевый завод».
Пробоотбор	осуществлялся заказчиком 06.04.2021
Определяемые показатели	Фторид-ион.
Средства измерений	Капель 105М. Оборудование поверено ФБУ "Иркутский ЦСМ".
Дата получения пробы	06.04.2021 г.
Дата анализа	06.04.2021-07.04.2021 г.

#### Результаты испытаний

№ п/п	Маркировка образца	Внутрилабораторный номер образца (пробы)	Результаты испытаний, единицы измерений	
			Фторид-ион (мг/дм <sup>3</sup> )	Методика выполнения измерений
			ПНД Ф 14.1:2:4.157-99	
1.	18	1-В/04.21	7937	
2.	19	2-В/04.21	6392	
3.	24	3-В/04.21	7932	
4.	26	4-В/04.21	6957	

Утверждаю  
Руководитель лаборатории:  
Протокол № 0604-1-4/21-В распечатан 09.04.2021 в 2-х экземплярах

Представленные результаты распространяются только на перечисленные образцы.  
Настоящий протокол не может быть воспроизведен полностью или частично без письменного разрешения  
руководителя лаборатории.



**Приложение Ж**  
**Патент на изобретение**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2791681**

**Способ извлечения фтора при переработке лежалого  
шлама алюминиевого производства**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
"Иркутский национальный исследовательский технический  
университет" (ФГБОУ ВО "ИРНИТУ") (RU)*

Авторы: *Немчинова Нина Владимировна (RU), Тютрин Андрей  
Александрович (RU), Бараускас Алёна Эдуардовна (RU)*

Заявка № 2022111415

Приоритет изобретения **27 апреля 2022 г.**

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **13 марта 2023 г.**

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает **27 апреля 2042 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Ю.С. Зубов*



## Приложение И

### Результаты определения концентрации фторид-иона в растворе ультразвукового выщелачивания фтора из лежалого шлама

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Лаборатория экологического мониторинга природных и техногенных сред  
664074, г. Иркутск, ул. Игошина, 1а. Телефон, факс (3952) 40-59-21  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д.83. Телефон, факс (3952) 40-53-76

#### ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ № 1703-1-8/21-В от 29 марта 2021 г.

На 1-м листе, лист 1

Заказчик	ФГБОУ ВО «ИРНТУ» 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83 (ИНН 3812014066)
Наименование объекта	Вода природная поверхностная
Место отбора	«Иркутский алюминиевый завод».
Пробоотбор	осуществлялся заказчиком 17.03.2021
Определяемые показатели	Фторид-ион.
Средства измерений	Капель 105М. Оборудование поверено ФБУ "Иркутский ЦСМ".
Дата получения пробы	17.03.2021 г.
Дата анализа	17.03.2021-19.03.2021 г.

#### Результаты испытаний

№ п/п	Маркировка образца	Внутрилабораторный номер образца (пробы)	Результаты испытаний, единицы измерений
			Фторид-ион (мг/дм <sup>3</sup> )
			Методика выполнения измерений
			ПНД Ф 14.1:2:4.157-99
1.	1-4	1-В/03.21	986
2.	3-8	2-В/03.21	6301
3.	7-6	3-В/03.21	5115
4.	9-1	4-В/03.21	6346
5.	19-3	5-В/03.21	504
6.	21-2	6-В/03.21	8135
7.	21-5	7-В/03.21	15840
8.	25-7	8-В/03.21	7778

Утверждаю  
Руководитель лаборатории:  
Протокол № 1703-1-8/21-В распечатан 29.03.2021 в 2-х экземплярах

Представленные результаты распространяются только на перечисленные образцы.  
Настоящий протокол не может быть воспроизведен полностью или частично без письменного разрешения  
руководителя лаборатории.



## Приложение К

### Акт филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов



УТВЕРЖДАЮ:

Директор по обеспечению производства  
филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов

А.С. Загерсон

«04» мая 2023 г.

**АКТ**

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы Бараускас Алёны Эдуардовны на тему «Переработка фторсодержащего техногенного сырья алюминиевого производства с целью получения криолита», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.2 Metallurgy черных, цветных и редких металлов, представляют научно-практический интерес в виде:

- информативных результатов аналитических исследований образцов лежалого шлама и угольной отработанной футеровки электролизеров электролитического получения первичного алюминия;

- разработанной технологии извлечения фтора в раствор при щелочной переработке лежалого шлама под воздействием ультразвукового воздействия на пульпу выщелачивания (патент РФ № 2791681);

- компьютерных программ для расчета материального баланса процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов в электролизерах с самообжигающимися анодами, расчета материального баланса фтора при производстве вторичного криолита.

В результате переработки фторсодержащего техногенного сырья получен вторичный криолит, удовлетворяющий требованиям электролизного производства.

Старший мастер отделения производства  
фтористых солей, газоочистки и транспортировки глинозема  
Дирекции по обеспечению производства  
филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов

А.В. Громов

Заведующая кафедрой металлургии  
цветных металлов ИРНИТУ, д.т.н., проф.

Н.В. Немчинова

Аспирант ИРНИТУ

А.Э. Бараускас

## Приложение Л

### Акт внедрения в учебный процесс



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе  
 к.х.н., доцент  
 В. В. Смирнов  
 « 4 » мая 2022 г.

#### Акт внедрения

Настоящий акт составлен в том, что результаты диссертационной работы аспиранта Бараускас Алёны Эдуардовны используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» при подготовке обучающихся по направлению «Металлургия»:

– разработанные программы для ЭВМ «Расчет материального баланса фтора при производстве первичного криолита» (свидетельство о государственной регистрации № 2020660658 от 09.09.2020 г.) и «Расчет материального баланса процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов в электролизерах с самообжигающимися анодами» (свидетельство о государственной регистрации № 2021665540 от 28.09.2021 г.) используются при проведении практических занятий по дисциплине «Переработка отходов металлургического производства»;

– включены в курс лекций по дисциплине «Производство алюминия и магния и проектирование цехов», «Переработка отходов металлургического производства».

Проректор по научной работе,  
к.г.-м.н.

А.М. Кононов

Научный руководитель,  
заведующая кафедрой металлургии  
цветных металлов, д.т.н., профессор

Н.В. Немчинова

Аспирант кафедры  
металлургии цветных металлов

А.Э. Бараускас