

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иркутск – 2023

Работа выполнена
в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении
высшего образования
«Иркутский национальный исследовательский технический университет»

- Научный руководитель:** **Немчинова Нина Владимировна**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический
университет», заведующая кафедрой
металлургии цветных металлов
- Официальные оппоненты:** **Шепелев Игорь Иннокентьевич**
доктор технических наук,
ООО «ЭКО-Инжиниринг»,
директор (г. Ачинск)
- Гавриленко Людмила Владимировна**
кандидат технических наук,
ООО «РУСАЛ Инженерно-технологический
центр»,
Обособленное подразделение в г. Братске,
менеджер отдела электролиза Департамента
технологии и технологического развития
алюминиевого производства (г. Братск)
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный
университет» (г. Санкт-Петербург)
- Ведущая организация:**

Защита состоится «14» декабря 2023 г. в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.307.01 в ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» по адресу: 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, корпус «К», конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» по адресу <http://www.istu.edu>.

Автореферат разослан «16» октября 2023 г.

Отзывы на автореферат (в 2-х экземплярах, заверенные печатью организации) просьба высылать по адресу: 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, ИРНТУ; ученому секретарю диссертационного совета 24.2.307.01 Вулых Н.В.

E-mail: vulix2011@yandex.ru

Тел./факс: (3952) 40-51-17

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.т.н., доцент

Н.В. Вулых

Общая характеристика работы

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.

Как известно, получение алюминия заключается в электролизе криолит-глиноземного расплава, осуществляемом в электролитических ячейках (электролизерах), отличающихся видом углеродного анода: с обожженными анодами (ОА) или самообжигающимися (СА, анодами 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 электролита, шлам, образующийся при использовании «мокрой» системы очистки газов. Предлагаемые на сегодняшний день методы по их рециклингу и утилизации не внедрены в производство в крупных масштабах, 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 (CaF_2 , Na_3AlF_6), востребованных в процессе электролиза, или на использование отходов в других отраслях: стройиндустрии, черной металлургии (в качестве возможного восстановителя или флюса).

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 разработка способов утилизации данных техногенных материалов с целью максимального извлечения фтора и получения химических со-

единений (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 отвечает 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.

Задачи работы:

- анализ существующих отечественных и зарубежных технологий и способов переработки фторсодержащего техногенного сырья, образующегося при получении алюминия-сырца;
- анализ прихода и расхода фтора во время эксплуатации электролизера с СА 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 (ПК) «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 щелочно-ультразвукового 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;
- анализ возможности вовлечения техногенного сырья в действующую схему производства флотационного криолита на Иркутском алюминиевом заводе, а также предложение технологической схемы получения криолита из фторсодержащих отходов алюминиевого производства;

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

Методы исследования

Объектами исследований явились образцы лежалого шлама и угольной части отработанной футеровки филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов.

При выполнении исследований были использованы современные методы исследований: 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».

Оценка термодинамической (ТД) вероятности реакций взаимодействия компонентов техногенного сырья с щелочным реагентом проводилась с помощью компьютерной программы «HSC Chemistry 6.0». В ходе проведения исследований также применялось математическое моделирование с использованием 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. 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».

Эксперименты 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 доказывается 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±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/дм³) 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/дм³), 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 условиям Иркутского алюминиевого завода.

Ожидаемое снижение ежегодной платы за размещение отходов 3-го (пыль электрофильтров и шлам газоочистки) и 4-го (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 имеют научно-практический интерес для производителей первичного алюминия (имеется акт филиала ПАО «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов) и внедрены в учебный процесс Иркутского национального исследовательского технического университета при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Металлургия».

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: для ОФЭ – концентрация NaOH – 2 %,

Ж:Т = 6:1, продолжительность – 90 мин; для лежалого шлама – температура процесса – 90 °С, Ж:Т = 9:1, продолжительность – 90 мин.

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

Личный вклад автора состоит в формулировке цели и задач диссертации; непосредственном участии в подготовке проб лежалого шлама и ОФЭ для аналитических исследований; организации и проведении экспериментальных работ; проведении моделирования, математической обработки экспериментальных данных, их анализе и обсуждении; разработке компьютерных программ для ЭВМ, а также в апробации результатов исследований на конференциях различного уровня, подготовке материалов к публикации; разработке технологической схемы щелочно-ультразвуковой переработки техногенного сырья, формулировке выводов и рекомендаций для дальнейшего развития исследований.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались 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 диссертации опубликовано 15 печатных трудов, в том числе 3 статьи в журналах из Перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ, 1 статья в издании, индексируемом международной реферативной базой 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.

Краткое содержание работы

Во введении сформулированы цели работы, ее актуальность, научная новизна и практическая значимость.

В главе 1 представлен обзор современного состояния производства первичного алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов и причин формирования техногенных отходов.

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

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.

Предложенные разработки и способы переработки техногенных фторсодержащих материалов алюминиевого производства не нашли практического использования из-за высокой материало- и энергоемкости, сложности аппаратного оформления и значительных капиталовложений. Поэтому разработка технологий переработки техногенного сырья, снижающих его вредное воздействие на окружающую среду и повышающих эффективность металлургического производства за счет использования данного вида сырья в процессе электролиза, является актуальной.

Глава 2 посвящена изучению химического состава и свойств объектов исследований – образцов лежалого шлама и ОФЭ Иркутского алюминиевого завода.

Лежалый шлам. Изучение распределения пробы лежалого шлама по классам крупности проводилось с помощью лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 NanoTecplus (Fritsch, Германия). Согласно проведенному гранулометрическому анализу частицы пробы лежалого шлама представлены классом крупности -50 мкм, 90 % составляет класс -28,1 мкм, 50 % – класс -11,5 мкм.

Шлам, накопленный в достаточно большом количестве на шламохранилище алюминиевого предприятия, содержит ≈ 40,0 % полезных компонентов (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав составляющих лежалого шлама

Наименование отхода	Содержание, % масс.								
	F	Na	Al	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	MgF ₂	SO ₄ ²⁻	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 1 данных, основным компонентом хвостов флотации является углерод. В шламе газоочистки содержится максимальное количество полезных компонентов (≈ 63 %). Приблизительно 40,0 % ценных соединений входит в состав пыли, уловленной в электрофильтрах.

Полученное значение содержания компонентов в пыли отвечает химическому составу пробы общего шлама со шламохранилища, и, вероятно, зависит от того, что бóльшую часть техногенных отходов шламового поля составляет именно этот вид материала (рисунок 1). При этом в пыли, в отличие от шлама газоочистки, F содержится намного меньше, а содержание Al, наоборот, больше (в 4,8 раза больше, чем в хвостах флотации).

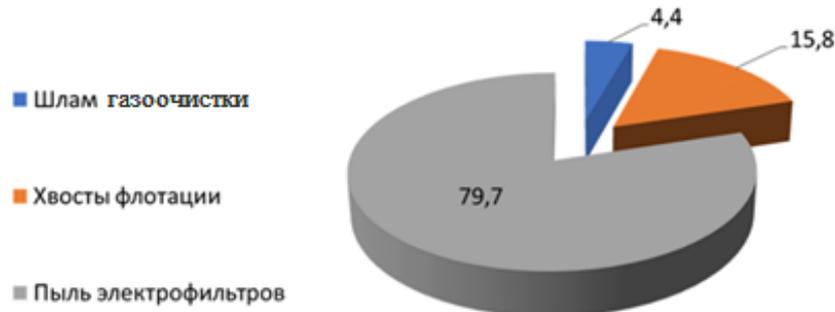


Рисунок 1 – Составляющие лежалого шлама, %

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 на ваннах с СА и используемым для поглощения газообразных соединений раствором кальцинированной соды (Na_2CO_3).

Для исследования фазового состава образцов лежалого шлама был проведен рентгеноструктурный анализ с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с вертикальным θ - θ гониометром. На рисунке 2 представлены результаты фазового анализа с идентифицированными фазами исследуемой пробы мелкодисперсного техногенного материала.

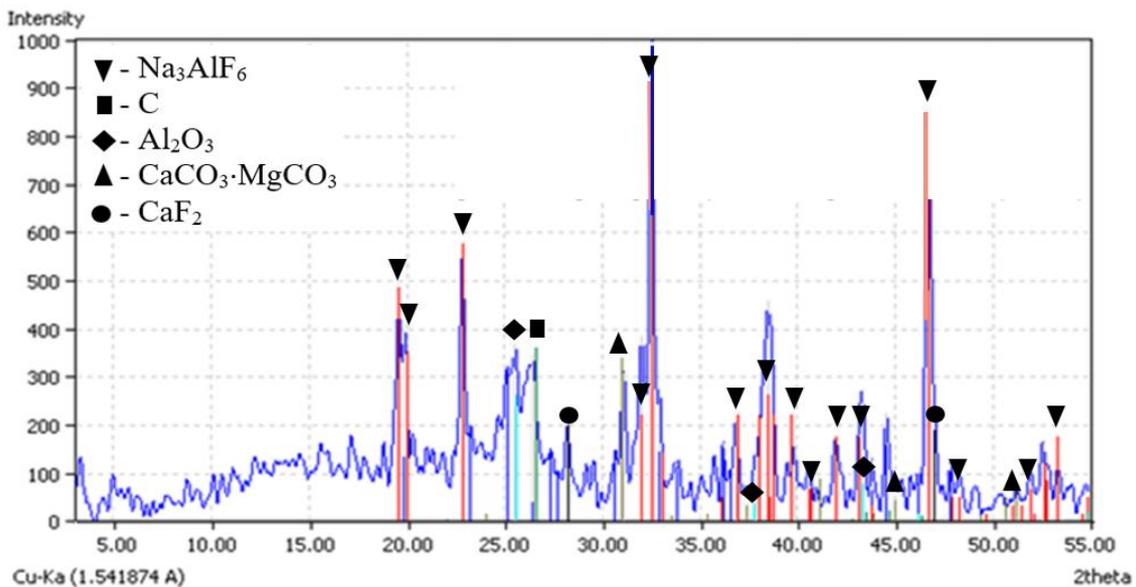
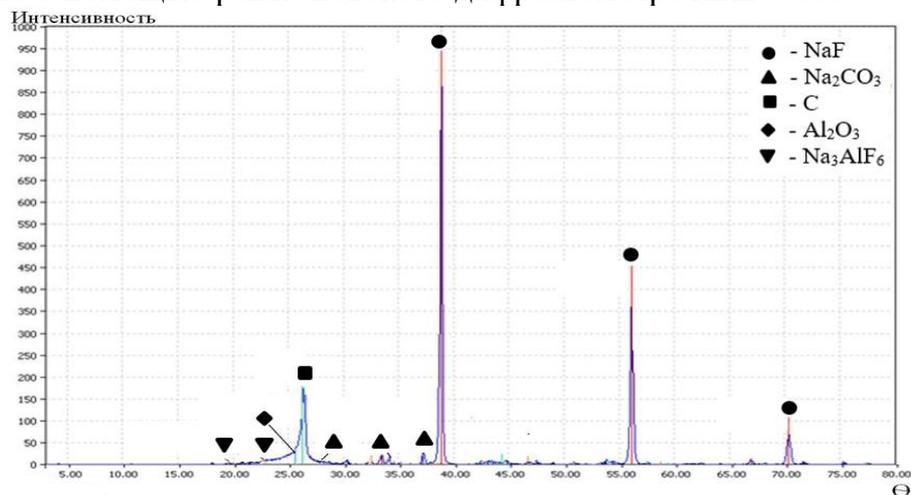


Рисунок 2 – Дифрактограмма пробы лежалого шлама

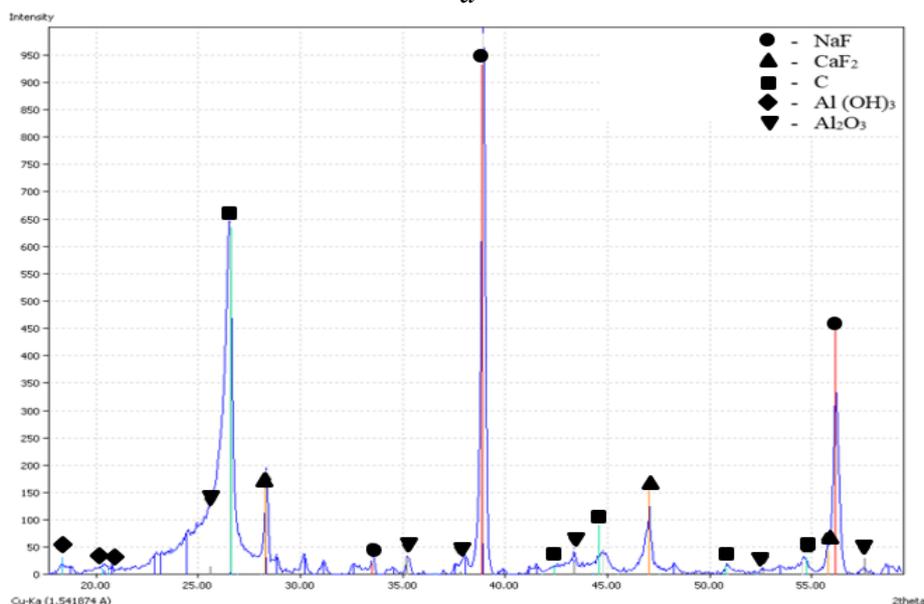
Анализ дифрактограммы средней пробы лежалого шлама со шламохранилища Иркутского алюминиевого завода показал, что Na_3AlF_6 содержится в сред-

нем 78,7 %, углерода – 11,9 %, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ряда доломит – 4,44 %; присутствуют следы Al_2O_3 (корунда), CaF_2 . Данные рентгенофазового анализа других проб шлама дополнились Na_2SO_4 , $\text{NaMgAl}(\text{F},\text{OH})_6$, $\text{Li}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ и $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$.

Отработанная футеровка электролизеров. Для исследований были отобраны средние пробы угольной части ОФЭ цехов электролиза ИркАЗа. На рисунке 3 представлены результаты рентгенофазового анализа данных проб, выполненного с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000.



a



б

Рисунок 3 – Дифрактограммы пробы угольной части отработанной футеровки:
a – проба 1; *б* – проба 2

Угольная составляющая футеровки в среднем содержит, % масс., соответственно, по рисунку 3, *a*: NaF – 62,26; C – 17,82; Al_2O_3 – 3,23; Na_3AlF_6 – 13,24; Na_2CO_3 – 3,45; по рисунку 3, *б*: NaF – 43,28; CaF_2 – 6,42; C – 42,31; $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 2,7; Al_2O_3 – 5,29.

На рисунке 4 и в таблице 2 приведены данные СЭМ о химическом составе пробы 1 ОФЭ.

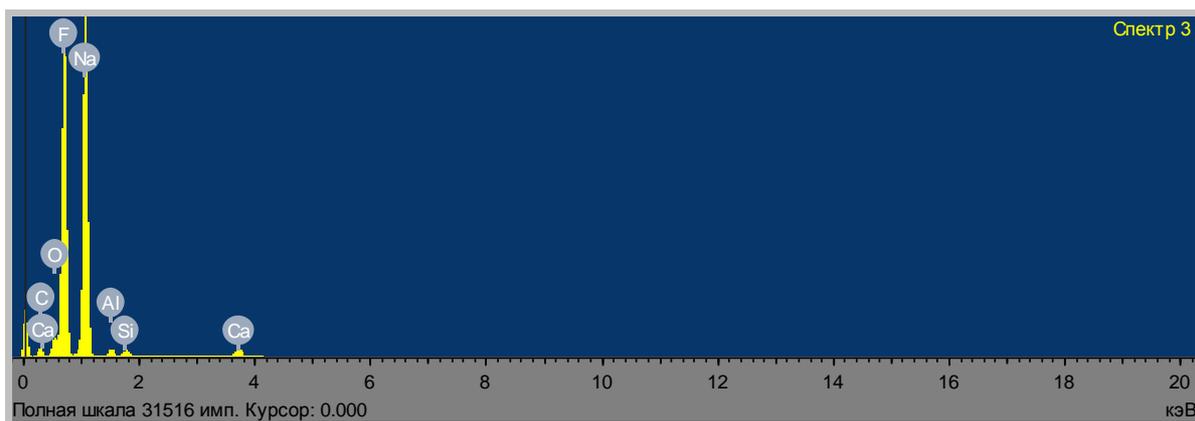


Рисунок 4 – Спектр 3 СЭМ пробы 1 угольной части ОФЭ

Таблица 2 – 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		100,0
Спектр 2	16,93	40,22	9,25	21,77	3,09	8,66			0,07			100,0
Спектр 3	6,45	2,86	50,02	38,91	0,60	0,42		0,74				100,0
Спектр 4	15,47	4,76	5,81	8,75	1,52	0,53			1,07	60,57	1,52	100,0
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	

Таким образом, пробы ОФЭ характеризуются неоднородностью распределения элементов, содержание фтора находится в диапазоне 15,6–18,96 % масс. В качестве реагента для выщелачивания фтора из фторсодержащего техногенного сырья алюминиевого производства был выбран раствор NaOH с концентрацией 2,0–2,5 % масс.

Глава 3 посвящена исследованиям по переработке техногенного фторсодержащего сырья Иркутского алюминиевого завода с переводом фтора в раствор и осаждением (кристаллизацией) криолита из данных растворов.

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

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

Переработка угольной ОФЭ. На основании проведенных первоначальных лабораторных исследований по выщелачиванию фтора (обработкой 2 %-ным раствором NaOH) из образцов ОФЭ ИркАЗа с применением УЗ установки с различными видами насадок (зонтичного, цилиндрического типов и с конусообразным концом) было выявлено, что наилучшие показатели (максимальное самопроизвольное увеличение температуры пульпы без дополнительного ее подогрева, большее значение степени извлечения фтора) были получены при использовании насадки с конусообразным (зауженным) концом (таблица 3). Были прове-

дены эксперименты по щелочно-ультразвуковой обработке ОФЭ в лабораторном стакане с погруженным диспергатором при перемешивании магнитной мешалкой и воздействии УЗ колебаний частотой $22 \pm 1,65$ кГц.

Таблица 3 – Условия экспериментов и результаты предварительных лабораторных исследований по выщелачиванию фтора из ОФЭ

№ опыта	Вид насадки установки И100-6/2М	Температура раствора, °С		Частота, кГц	Концентрация F ⁻ в растворе, г/дм ³
		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

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 на основе модели процесса выщелачивания в «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.

В результате математической обработки экспериментальных данных 27 опытов было установлено, что оптимальными параметрами щелочного выщелачивания фтора из образцов угольной части ОФЭ при воздействии ультразвука являются концентрация реагента 2 %, Ж:Т = 6:1 и продолжительность 90 мин; получено уравнение математической модели процесса. Максимальная концентрация фторид-иона в растворе при этом составила 20,21 г/дм³.

Переработка лежалого шлама. С помощью ПК «Селектор» была сформирована математическая модель процесса выщелачивания фтора (без использования УЗ воздействия) и было изучено взаимодействие твердой и жидкой фаз гетерогенной системы: компонентов лежалого шлама и растворителя. Была 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 температурах (в диапазоне 30–95 °С).

С учетом данных химического состава средней пробы лежалого шлама нами был определен набор независимых компонентов, вводимых в модель: С, F, Al, Na, Fe, S, Ca, Si, Mg, O, H, Mo. Основными ионами в щелочном растворе являются Na⁺, F⁻, Al(OH)₂F²⁻, NaF⁰, AlF₄⁻, Al(OH)₄⁻, AlO₂⁻. Основными компонентами нерастворимого образующегося при гидрометаллургической переработке ле-

жалого шлама остатка (кека) являются графит (С), глинозем (Al_2O_3), флюорит (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 (MgF_2) (согласно результатам моделирования при Ж:Т = 9:1). При других вариантах отношения жидкого к твердому компонентный состав кека не изменяется.

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^- в растворе (это хорошо согласуется с предварительными экспериментами по выщелачиванию ценного элемента из пробы лежалого шлама). Так, максимальная концентрация фторид-иона в растворе составила 15497 мг/дм^3 при Ж:Т = 9:1 (рисунок 5), 13657 мг/дм^3 при Ж:Т = 7,5:1 и 11003 мг/дм^3 при Ж:Т = 6:1.

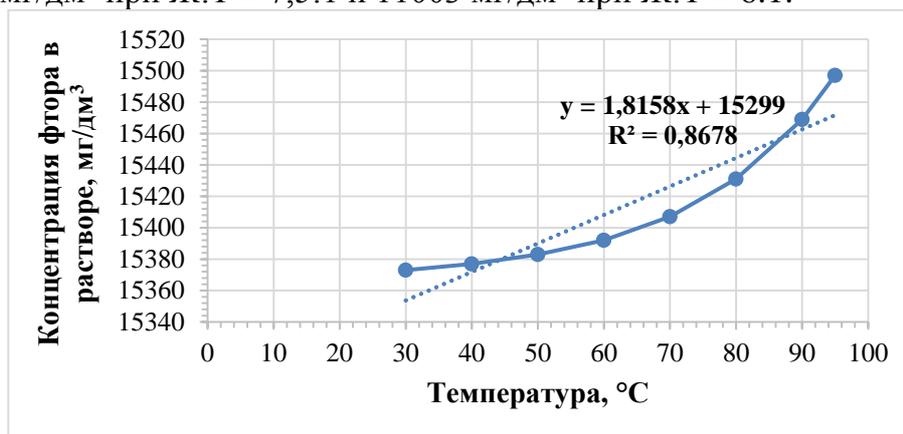


Рисунок 5 – Результаты моделирования по изучению влияния температуры на переход фтора в раствор (от переработки лежалого шлама) при Ж:Т = 9:1

Были проведены эксперименты по щелочно-ультразвуковому выщелачиванию фтора из пробы лежалого шлама (получен патент РФ). Выщелачивание проводилось при постоянном механическом перемешивании с помощью мешалки марки ИКА RW 16 basic и воздействии на пульпу ультразвука. Число оборотов мешалки в экспериментах ~ 1020 об/мин. Эксперименты проводились с использованием УЗ установки И100-6/2М при частоте колебаний $22 \pm 1,65$ кГц в лабораторном стакане с погруженным диспергатором. Для достижения требуемой температуры процесса (до 90°C) использовался подогрев с помощью песчаной бани.

В результате математического планирования трехфакторного эксперимента и обработки полученных опытных данных было получено уравнение математической модели процесса выщелачивания фтора из лежалого шлама:

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

Установлены оптимальные параметры щелочно-ультразвукового выщелачивания фтора из образцов лежалого шлама: продолжительность (x_1) 90 мин, температура (x_2) 90°C , отношение жидкого к твердому (x_3) 9:1 (рисунок 6). Максимальная концентрация фторид-иона в растворе составила $15,844 \text{ г/дм}^3$.

При сравнении структуры (по результатам СЭМ) образцов лежалого шлама до и после выщелачивания отчетливо видно, что после УЗ воздействия поверхность частиц шлама становится более развитой, что способствует активному взаимодействию растворителя с компонентами и, следовательно, выщелачиванию фтора в раствор (рисунок 7).

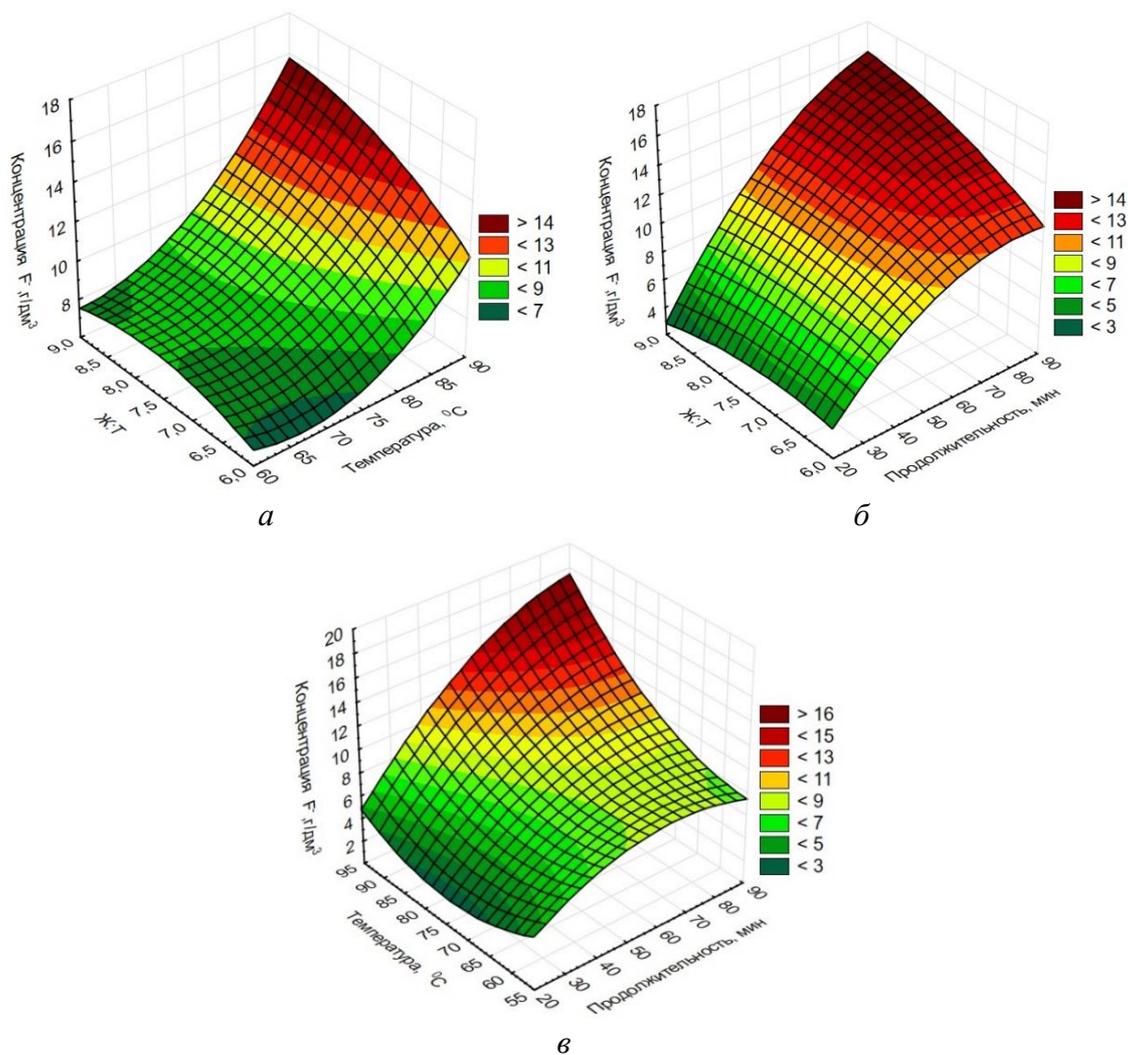


Рисунок 6 – Концентрация фторид-иона в растворе при оптимальных параметрах:
а – продолжительность 90 мин, *б* – температура 90 $^{\circ}C$, *в* – Ж:Т = 9:1

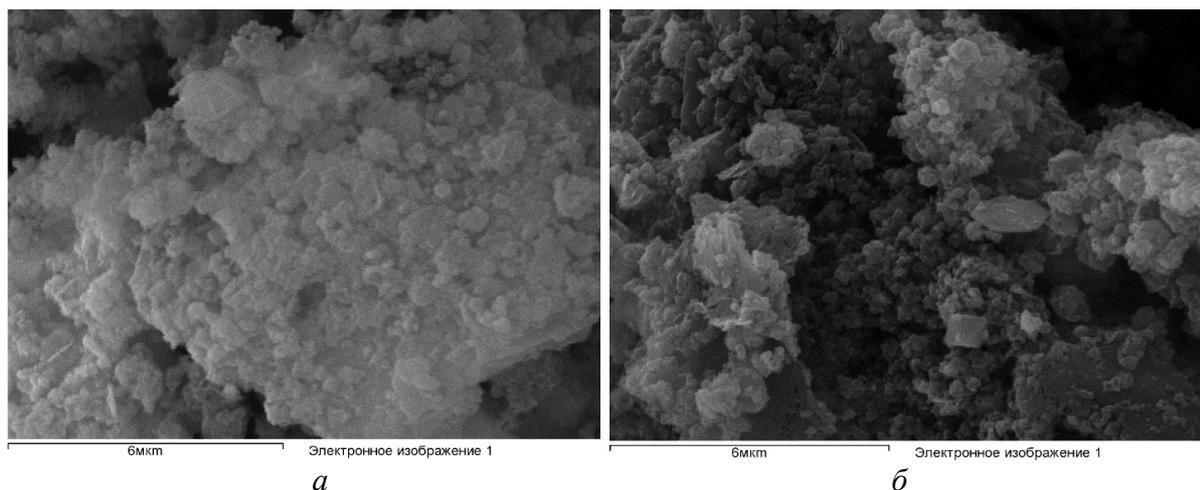


Рисунок 7 – Результаты СЭМ образца лежалого шлама после выщелачивания:
а – без УЗ; *б* – с УЗ

Объединенные растворы после выщелачивания фтора из угольной части ОФЭ и лежалого шлама (1:1) с максимальной концентрацией фтора ($20,21 \text{ г/см}^3$)

и $15,84 \text{ г/см}^3$, в среднем, соответственно) были направлены на кристаллизацию криолита. Осаждение криолита осуществлялось в процессе смешения фторсодержащего раствора с порошком алюмината натрия при температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 120 мин. В результате взаимодействия компонентов, содержащихся в растворах (фторид натрия, сода, бикарбонат и алюминат натрия), в стакане практически мгновенно протекает реакция образования криолита, который выпадает в осадок (рисунок 8).



Рисунок 8 – Криолит, полученный из фторсодержащих растворов щелочно-ультразвуковой переработки фторсодержащего техногенного сырья

Как видно из представленных данных рентгенофазового анализа (рисунок 9), из полученных фторсодержащих растворов щелочно-ультразвуковой переработки ОФЭ и лежалого шлама возможно получить окристаллизованный вторичный криолит. Согласно проведенному анализу 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.

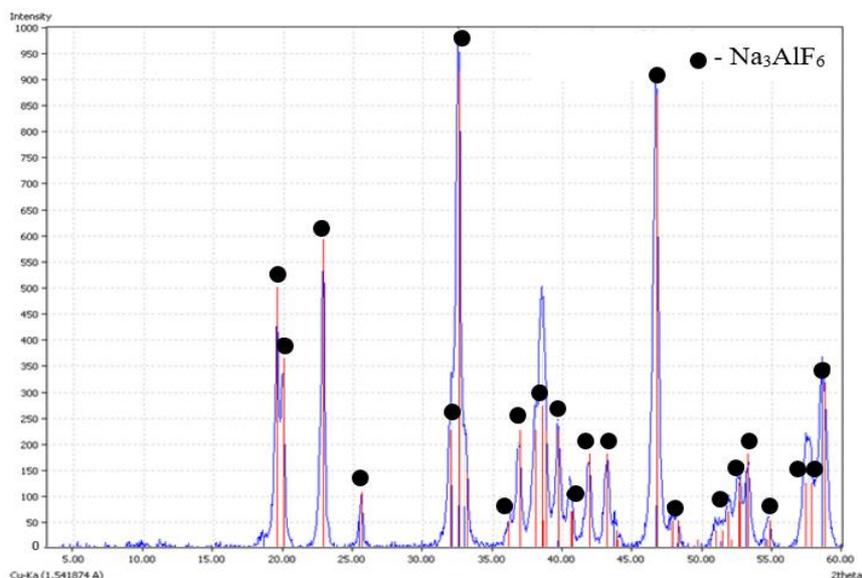


Рисунок 9 – Дифрактограмма опытного образца криолита, полученного из растворов щелочно-ультразвукового выщелачивания фтора из фторсодержащего техногенного сырья (угольной части ОФЭ и лежалого шлама) алюминиевого производства

В главе 4 рассмотрены пути рециклинга фторсодержащего техногенного сырья производства первичного алюминия на Иркутском алюминиевом заводе (рисунок 10), приведены результаты расчета ожидаемого эколого-экономического эффекта предлагаемых технологических решений.

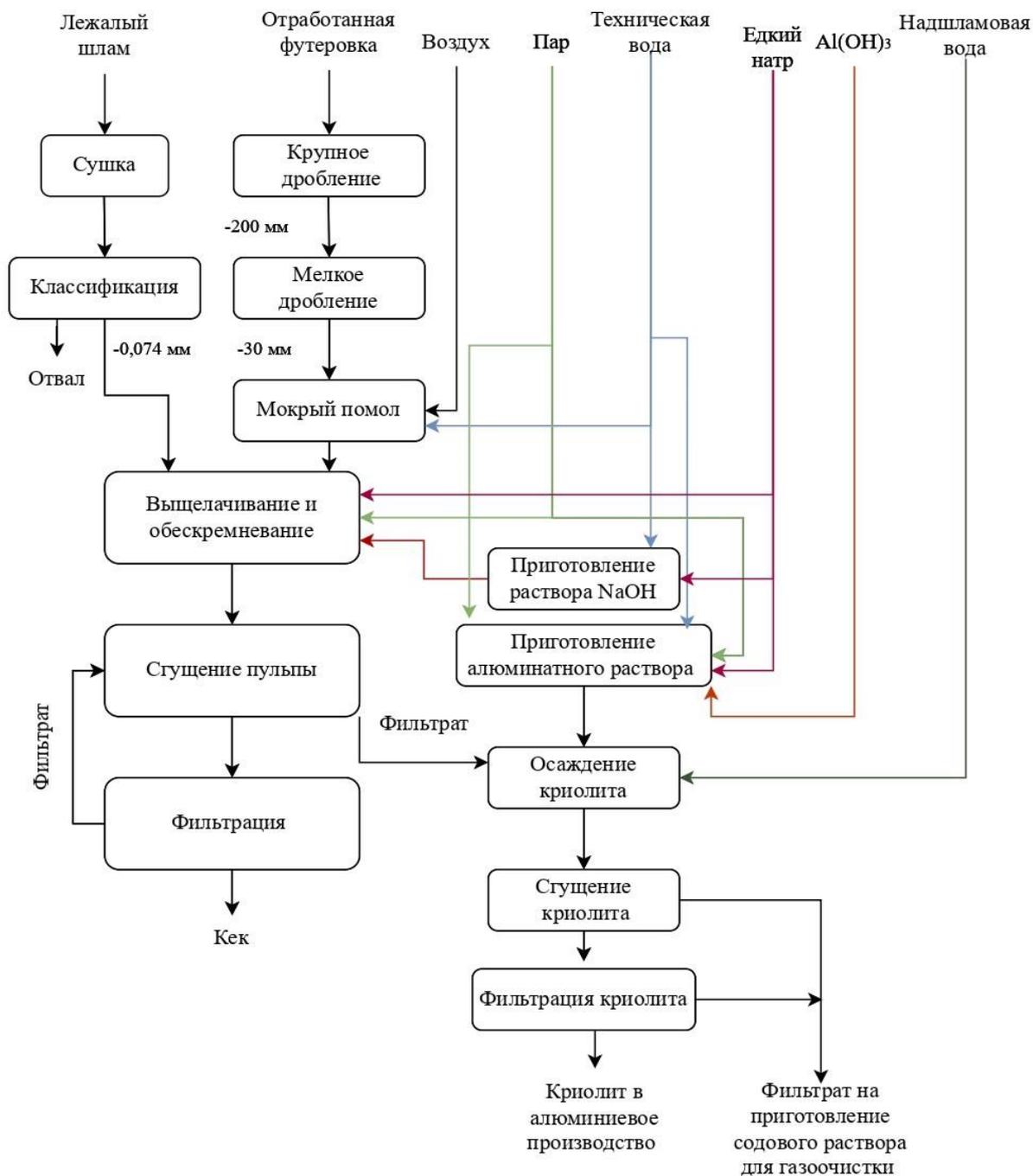


Рисунок 10 – Технологическая схема производства вторичного криолита из растворов щелочно-ультразвуковой переработки фторсодержащего техногенного сырья

Было рассчитано ожидаемое снижение ежегодной платы за размещение отходов – лежалого шлама, имеющего в своем составе пыль электрофильтров и

шлам газоочистки, относящихся к 3-му классу опасности, и хвосты флотации угольной пены, которые отнесены к 4-му классу опасности. ОФЭ также относится к менее опасному виду техногенных отходов (4-ый класс). Суммарное ожидаемое снижение ежегодной платы составило 1335,5 тыс. руб. Ожидаемое снижение себестоимости 1 т алюминия за счет снижения платы за хранение отходов и затрат на приобретение свежего криолита составило ~ 3300 тыс. руб. (на годовой выпуск алюминия-сырца).

Заключение содержит краткие результаты проведенных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана технология переработки фторсодержащего техногенного сырья алюминиевого производства с целью получения криолита.

1. Проведенный анализ существующих отечественных и зарубежных технологий и способов переработки фторсодержащего техногенного сырья, образующегося при получении алюминия-сырца, показал необходимость поиска и разработки технологии переработки накопленного при производстве первичного алюминия техногенных материалов, позволяющей снизить экологическую нагрузку на окружающую среду и повысить эффективность металлургического производства за счет повторного использования ценных компонентов, извлеченных из данного вида сырья.

2. По результатам проведенного анализа прихода и расхода фтора во время эксплуатации электролизера с СА составлен материальный баланс, описывающий распределение фтора по продуктам в процессе получения алюминия.

3. Изучены фазово-химический состав и физико-химические свойства образцов лежалого шлама и отработанной футеровки электролизеров Иркутского алюминиевого завода, которые показали комплексность химического состава данного техногенного сырья.

4. Разработана (с помощью программного комплекса «Селектор») математическая модель процесса выщелачивания фтора для проведения термодинамического анализа взаимодействий компонентов лежалого шлама с раствором едкого натра, которая показала влияние температуры и Ж:Т на извлечение фтора в раствор при заданном исходном химическом составе твердой фазы. Модель представлена 12 независимыми компонентами, соответствующими элементному составу пробы лежалого шлама и щелочного реагента.

5. Предложено использовать ультразвуковое воздействие на пульпу 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 (2 %-ным раствором NaOH) из образцов ОФЭ ИркАЗа с применением УЗ установки с различными видами насадок и выбранной частотой колебаний $22 \pm 1,65$ кГц было выявлено, что наилучшие показатели по переводу фтора в раствор были получены при использовании насадки с конусообразным (зауженным) концом.

6. При моделировании (с помощью компьютерной программы «PlanExp B-D13») процесса щелочно-ультразвукового выщелачивания фтора из образцов

угольной части ОФЭ не был найден экстремум функции отклика в пределах варьирования переменных факторов (продолжительности и Ж:Т при постоянной концентрации реагента). В результате использования метода математического планирования трехфакторного эксперимента были определены оптимальные параметры: концентрация NaOH – 2 %, Ж:Т = 6:1 и продолжительность 90 мин и получена математическая модель процесса. Максимальная концентрация фторид-иона в растворе при этом составила 20,21 г/дм³.

7. Проведены эксперименты по выщелачиванию фтора из пробы лежалого шлама с использованием установки И100-6/2М при постоянной концентрации реагента (2 %), числе оборотов мешалки (~ 1020 об/мин) и ультразвукового воздействия частотой 22±1,65 кГц. После обработки результатов 27 опытов методом планирования 3-х факторного эксперимента было получено уравнение математической модели щелочно-ультразвукового выщелачивания F из 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.

Установлено, что 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 кеках выщелачивания составило в среднем 86,1 %.

8. 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.

9. 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 предложена принципиальная технологическая схема производства Na₃AlF₆ из отходов алюминиевого завода при щелочно-ультразвуковой их обработке.

10. Ожидаемое снижение ежегодной платы за размещение отходов 3-го (пыль электрофильтров и шлам газоочистки) и 4-го (хвосты флотации угольной пены и отработанная футеровка электролизеров) классов опасности составило 1335,5 тыс. руб. Ожидаемое снижение себестоимости 1 т алюминия-сырца за счет снижения платы за хранение отходов и затрат на приобретение свежего криолита составило ~ 3300 тыс. руб. на годовой выпуск алюминия.

11. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс ИРНИТУ при подготовке обучающихся по направлению «Металлургия».

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы. Дальнейшие исследования в рамках этой тематики могут быть направлены на разработку участка переработки техногенного сырья на Иркутском алюминиевом заводе и подготовку кека выщелачивания для его возможной реализации потребителю.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи из Перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ

1. 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. (*журнал индексируется международной наукометрической базой данных Scopus*).
 2. **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.
 3. 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.
- Nemchinova, N.V. Processing of finely dispersed technogenic raw materials for aluminum production in order to extract valuable components / N.V. Nemchinova, **А.Э. Barauskas**, А.А. Tyutrin, V.S. Vologin // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021, Vol. 62, Issue 6. – P. 659–667 (*журнал индексируется международными наукометрическими базами данных Web of Science, Scopus*).

Статья в рецензируемом научном издании, индексируемом в международной реферативной базе данных Scopus

4. Nemchinova, N.V. Choosing the Reagent to Leach Fluorine From Spent Pot Lining of Aluminum Electrolysis Cells / N.V. Nemchinova, А.Н. Baranov, **А.Э. Barauskas** // Materials Science Forum. – 2022, vol. 1052. – P. 488–492.

Патент

5. Пат. № 2791681, Российская Федерация, С22В 7/00; С01В 7/20 (2006.01). Способ извлечения фтора при переработке лежалого шлама алюминиевого производства / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, **А.Э. Бараускас**; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ИРНИТУ». № заявки 2022111415, заявл. 27.04.2022; опубл. 13.03.2023. Бюл. № 8.

Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ

6. 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 «ИРНИТУ». № заявки 2020619561, заявл. 28.08.2020; опубл. 09.09.2020.
7. 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 «ИРНИТУ». № заявки 2021664780, заявл. 24.09.2021; опубл. 28.09.2021.

Другие публикации

8. Сомов, В.В. Мировые тенденции утилизации отработанной футеровки алюминиевого производства / В.В. Сомов, Н.В. Немчинова, **А.Э. Бараускас** // Переработка природного сырья: сборник научных трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых ИМиХТ им. С.Б. Леонова. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2016. – С. 170–175.

*Фамилия **Бараускас** изменена на фамилию **Козенко** (свидетельство о заключении брака II-СТ № 738405, выдано 93800037 Отделом по Черемховскому району, г. Черемхово и г. Свирску службы записи актов гражданского состояния 12.08.2023 г.)

9. 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 Международной научно-практической конференции (г. Новокузнецк, 15–16 ноября 2017 г.). – Новокузнецк, 2017. – Ч.1. – С. 441–446.
10. **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 Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (г. Иркутск, 26–27 апреля 2018 г.). – Иркутск, 2018. – С. 9–12.
11. Сомов, В.В. Рациональные пути переработки фторуглеродсодержащих материалов электролитического получения алюминия / В.В. Сомов, Н.В. Немчинова, **А.Э. Бараускас** // Metallurgy цветных металлов: материалы IV Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения С.И. Кузнецова (г. Екатеринбург, 30 ноября–01 декабря 2018 г.). – Екатеринбург, 2018. – С. 58–61.
12. **Бараускас**, А.Э. Разработка компьютерной программы для экспресс-расчета материального баланса фтора при производстве вторичного криолита / **А.Э. Бараускас**, Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, В.С. Вологин // Переработка природного и техногенного сырья: сборник научных трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института высоких технологий. – Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2020. – С. 91–94.
13. **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. Бudyко // Современные технологии 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.
14. **Бараускас**, А.Э. Кристаллизация криолита из щелочных растворов переработки лежалого шлама алюминиевого производства / **А.Э. Бараускас** // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (г. Иркутск, 20–21 апреля 2022 г.). – Иркутск, 2022. – С. 23–26.
15. **Бараускас**, А.Э. Математическое моделирование процесса щелочного выщелачивания фтора из лежалого шлама алюминиевого производства / **А.Э. Бараускас**, Ю.В. Сокольников, Н.А. Чередников // Молодежный вестник ИрГТУ. – 2022, №4. – С. 899–908.

Подписано в печать 21.09.2023. Формат 60 x 90 / 16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 1,25.
Тираж 100 экз. Зак. 121. Поз. плана 2н.

Отпечатано в типографии Издательства
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический университет»
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83