

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ВСЕРОССИЙСКИЙ ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ
(ВИНИТИ)

НАУЧНЫЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Обзорная информация

Выпуск № 3

Издается с 1979 г.

Москва 2020

Выходит 6 раз в год

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор – к.т.н. *И.И. Потапов*

Члены редакционной коллегии:

к.т.н. *В.А. Быков*, к.т.н. *М.П. Гречиков*,
д.т.н. *С.П. Иванков*, к.э.н. *А.Н. Лавров*,
д.т.н. *С.М. Резер*, *Е.В. Карцева* (ученый секретарь),
к.т.н. *А.Г. Юдин*

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ВОСПРОИЗВОДСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

УДК 502:171

DOI: 10.36535/0869-1002-2020-03-1

ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ МНОГОТОННАЖНЫХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ (ОБЗОР).

Д.т.н. С.П. Иванков, А.В. Троицкий

Достигнутый уровень науки и техники делает возможным создание технологии и оборудования для переработки шламов алюминиевой промышленности с получением готового продукта в виде чугуна или стали на основе способов жидкофазного восстановления железа.

Полупное обогащение шлаков по содержанию Al_2O_3 позволит повторно использовать их в глиноземном производстве или и в строительной отрасли.

Оглавление

Введение

1. Современные методы переработки и утилизации отходов алюминиевой промышленности
2. Способы утилизации отработанной футеровки электролизеров алюминиевого производства
3. Извлечение ценных компонентов из отходов алюминиевого производства
4. Проблемы утилизации и складирования углеродсодержащих отходов производства алюминия

Список литературы

Введение

В настоящее время в мировой практике образовалась как самостоятельная отрасль промышленности - вторичная металлургия алюминия и его сплавов. Ее целью является промышленная переработка алюминиевого лома и отходов на сортовые сплавы. Это связано с тем, что по сравнению с производством первичного алюминия алюминиевая рециркуляция имеет

существенные преимущества, которые заключаются в более низких издержках производства и в значительном снижении потребляемой энергии.

Организация подобного производства крайне необходима в странах с развитой инфраструктурой машиностроения, автомобилестроения, тракторостроения, приборостроения и других отраслей.

Развитие промышленного производства предъявляет к металлургии повышенные требования к качеству литых заготовок, поэтому простой переплав вторичного сырья становится недостаточным эффективным. Проблему переработки вторичных материалов необходимо решать комплексным подходом с применением прогрессивных и наукоемких технологий, обеспечивающих стабильно высокое качество производимых сплавов. Во многих странах уровень рециклинга алюминия и его сплавов поставлен таким образом, что производимые сплавы по качеству не уступают их первичным аналогам [1].

Неуклонное увеличение выбросов вредных веществ, вызванное ростом промышленного производства России за последние 10 лет, привело к существенному загрязнению окружающей среды в сравнении с ситуацией на конец XX века. Алюминиевая промышленность характеризуется значительными объемами выбросов в окружающую среду загрязняющих веществ. Производство алюминия несет потери фтора в размере около 18 кг на тонну производимого металлического алюминия.

Признано, что по влиянию на растительный покров соединения фтора являются одними из самых токсичных. Фторосодержащие вещества поступают в атмосферу в виде газообразных соединений - фторида водорода или пыли фтористых соединений, в основном при производстве металлического алюминия, минеральных удобрений, стекла, фторорганических соединений, а также при разложении фторидных веществ.

В отличие от зарубежных заводов по производству металлического алюминия отечественные предприятия характеризуются устаревшей технологией производства и сравнительно низким уровнем утилизации выделяющихся вредных веществ. Технология с использованием самообжигающихся анодов имеют высокие удельные выбросы фторидов, пыли и органических соединений. По имеющимся данным, в воздухе производственного корпуса алюминиевых заводов содержание HF достигает величины около $0,3 \text{ мг/м}^3$.

Истощение запасов природного минерального сырья приводит к задачам ресурсосбережения. С точки зрения экологии идеальная организация производства предполагает использование побочных продуктов и отходов одного предприятия на других. Задачи экологии и ресурсосбережения во многом совпадают и объединяются в единую глобальную ресурсоэкологическую задачу. Таким образом, утилизация техногенных отходов является комплексной ресурсоэкологической проблемой [2].

В мировой практике в связи с резким развитием технического прогресса образуется огромное количество вторичного сырья цветных металлов, в частности, алюминия. Сегодня алюминий является наиболее технологичным металлом для вторичной переработки. Алюминий может быть переработан снова и снова без потери его физических и механических свойств [3].

Важным аспектом повышения эффективности производства алюминия является ресурсосбережение и рациональное природопользование, которое обуславливается развитием комплексных способов утилизации отходов алюминиевого производства [4].

1. Современные методы переработки и утилизации отходов алюминиевой промышленности

В индустрии вторичной переработки алюминиевых отходов работают сотни заводов и тысячи дилеров по всему миру. Главным потребителем вторичного алюминия является автомобильная промышленность. Сегодня 60 процентов алюминия, используемого в автомобилях, представляет собой вторичные алюминиевые сплавы. Ожидается, что в ближайшие годы доля вторичных алюминиевых сплавов будет неуклонно расти. По прогнозам аналитиков, в будущем, вторичный алюминий будет составлять 90 процентов от алюминия, используемого в автомобильной промышленности. В последнее время наблюдается тенденция роста потребления вторичных алюминиевых сплавов и внутри нашей страны. Крупнейшие потребители сплавов активно внедряют в свое производство вторичные сплавы, заменяя ими более дорогостоящие первичные.

Не весь металл, используемый в производстве, переходит в готовую продукцию - часть уходит в отходы, а часть - безвозвратно теряется.

Лом и отходы алюминия, формируются во всех отраслях промышленности, потребляющих как непосредственно цветные металлы, так и изделия и оборудование, содержащее алюминий.

Отходы алюминия и его сплавов в основном образуются при производстве:

- металлов и сплавов (шлаки, слесы, съемы, сор и т.п.);
- проката и экструзии (концы, обрезки, опилки, обдирочная стружка);
- фасонного литья (шлаки, литники, выпоры, слесы);
- кабельной продукции (концы и обрезь кабеля и проволоки, путанка).

Амортизационный лом получается в результате ликвидации основных средств (оборудования) в промышленности, на транспорте, в строительстве и сельском хозяйстве, при капитальном и текущем ремонте оборудования, агрегатов и конструкций; вследствие износа или прекращения пользования домашнего обихода.

Лом и отходы металлов подразделяют на оборотные (перерабатываемые в местах их образования) и товарные, направляемые для переработки на другие предприятия. Переработка лома и отходов в местах их образования - главное направление их рационального использования. Однако объемы переработки лома и отходов в местах их формирования ограничиваются техническими и технологическими возможностями этих предприятий. В среднем доля отходов по вторичному алюминию составляет 75%, а доля амортизированного лома - 25% [3].

Роль вторичной переработки в алюминиевой промышленности очень важна. Переработка - критический компонент промышленности, учитывая ее вклад в сохранение окружающей среды и экономическую составляющую. Переработка экономит почти 95% электроэнергии, которую нужно затратить, чтобы произвести алюминий из первоисточника, бокситной руды.

С экономией алюминия тесно связаны мероприятия по сбору отходов и их переработке. В отечественной и зарубежной промышленности в настоящее время применяют несколько методов переработки отходов твердых сплавов, которые в большинстве своем характеризуются крупнотоннажностью, энергоемкостью, большими производственными площадями, малой производительностью, а также экологическими проблемами.

Для автомобильной промышленности наиболее перспективно применение нанопорошков, полученных из отходов алюминия. Алюминиевый по-

рошок часто используют для нанесения покрытий на стальные изделия, добавляют в лакокрасочные покрытия и в резиновые смеси при производстве автомобильных покрышек и т.д. [3].

Существует большое количество способов получения алюминиевых порошков, которые можно разделить на две основные группы.

Физико-химическим методам относят технологические процессы производства порошков, связанные с глубокими физико-химическими превращениями исходного сырья. В результате получаемый порошок по химическому составу и структуре существенно отличается от исходного материала.

Механические методы обеспечивают превращение исходного материала в порошок без существенного изменения его химического состава. Чаще всего используют размол твердых материалов в мельницах различных конструкций и диспергирование расплавов. К механическим методам получения порошков относятся и грануляция расплава (образование порошка происходит при сливании расплавленного металла в жидкость). Однако получаемые частицы имеют размеры больше одного миллиметра (до 2-5 мм). С помощью этого метода получают гранулы таких металлов, как олово, свинец, цинк, висмут и пр.

Одним из перспективных методов получения порошка, практически из любого токопроводящего материала, в том числе и отходов алюминия, является метод электроэрозионного диспергирования ЭЭД, отличающийся относительно невысокими энергетическими затратами и экологической чистотой процесса [3].

В современных условиях производство качественного литья определяется технологией и культурой сбора и сортировки и подготовки вторичного сырья к последующей переработке. Поэтому технологический цикл переработки алюминиевого лома и других отходов разделен на два основных этапа: дометаллургическая подготовка сырья; металлургический передел. Эти основные этапы связаны друг с другом. Без качественного проведения первого этапа неизбежны потери во втором.

На первом этапе производится сбор и сортировка лома по классам и группам, что в дальнейшем упрощает управление технологией выплавки сплава нужного химического состава. Крупногабаритный лом подвергается операции разделки с целью приведения его к соответствующей массе и размерам, пригодным для использования в имеющихся плавильных печах. Данная операция производится с использованием гильотинных ножниц, а также бензорезов, керосинорезов и автогенных аппаратов. Использование процесса шредирования цветного лома должно стать обязательной операцией. Наряду с отделением магнитной составляющей шредерная установка позволяет добиться разделения лома с чистотой фракции 99%. Алюминиевую ленту, полосу и фольгу целесообразно брикетировать. Для переработки упаковочных материалов, отходов фольги, узлов промышленной и бытовой электроники, металлопластиковых материалов и других необходимо использовать технологии, исключающие термическое воздействие на перерабатываемые отходы [1].

Особое внимание уделяется подготовке стружки и других дисперсных окисленных отходов к плавке. Для этих целей необходимое оборудование, как правило, объединяют в единый комплекс, где выполняют следующие операции: разделение сыпучей и вьюнообразной стружки, ее дробление, удаления масла и эмульсии, сушка стружки, удаление магнитной составляющей и сортировка по сплавам. Для удаления масла и эмульсии используют промывку стружки, обработку сухим паром или центрифугирование.

Металлургический передел следует проводить только после дометаллургической подготовки сырья, так как иначе не избежать больших безвозвратных потерь металла. Подготовленные таким образом металлосодержащие шихтовые материалы направляют на плавку. Одной из задач переплавления вторичных материалов, т. е. рециклинга алюминийсодержащих отходов, является максимальное извлечение металла с обеспечением необходимых технических требований [1].

С целью определения степени извлечения металла при плавке во многих странах наряду с металлургическим выходом используют термин «металлургическое восстановление», который определяют, как процент металла, полученный от металлургического содержания отходов. Например, если заторенность отходов 10%, а произведенный металл составляет 890 кг из 1 т металлургической шихты, то металлургический выход составляет 89% (890/1000), при этом металлургическое восстановление находится на уровне 98,9% (890/900). Во вторичной металлургии алюминия данные термины имеют крайне важное значение. Это обстоятельство необходимо учитывать при переработке дисперсных отходов, имеющих высокое отношение площади поверхности к объему или массе частиц. Более полное извлечение металла осуществляют путем правильного выбора технологии металлургического передела и грамотного подбора флюса.

Для определения металлургического выхода из стружки алюминия рекомендуется использовать флюс из NaCl и KCl в соотношении 1:1. Однако применение этого флюса на практике показало, что значительная часть корольков металла находится во флюсе и затем удаляется вместе со шлаком. Известно, что двойной флюс в практике литейного производства используют только в качестве покровного, так как он хорошо смачивает расплав алюминия и его оксид. Следовательно, рекомендуемый ГОСТ 28053-89 флюс, определяющий металлургический выход алюминия из стружки, является неоптимальным.

Важно, чтобы в состав флюса входили компоненты, к которым оксиды и другие твердые включения, находящиеся в расплаве, обладали бы высокой работой адгезии.

Как правило, в качестве одного из таких компонентов флюса используется криолит. Из теории металлургии алюминия следует, что криолит растворяет глинозем и имеет пониженные значения смачиваемости алюминия. Из практики литья алюминиевых сплавов известно, что криолит растворяет оксид алюминия, однако этот процесс достаточно сложен. Количество растворенного оксида алюминия составляет небольшую величину. Рафинирующее действие флюса, содержащего криолит, определяется адсорбционными способностями Na_3AlF_6 . Смачивающую и растворяющую роль флюса по отношению к Al_2O_3 повышает также CaF_2 , который вводится в состав флюса, как правило, в количестве 3-5% [1].

Важным техническим этапом переработки вторичных ресурсов является выбор плавильного агрегата, определяющий технологический регламент всего процесса рециклинга вторичных материалов. Надежность технологии плавки, операций рафинирования, дегазации, фильтрования расплава в сочетании с оптимальной скоростью расплавления позволяют получать максимально положительные результаты при переработке разнообразных шихтовых материалов. Учитывая необходимость обеспечения максимального металлургического выхода, приближающегося к металлургическому восстановлению и получения высокого качества выплавляемого сплава, плавку проводят дуплекспроцессом: плавильная печь - миксер. В плавильной печи

должно осуществляться максимальное извлечение металла из шихты. Миксер используется для доводки сплавов до требуемых параметров согласно существующим ГОСТ на отливки.

Плавку вторичных алюминиевых материалов проводят в стационарных камерных печах с электро- или газовым обогревом, индукционных тигельных печах, стационарных печах с МГД-устройствами и установками типа «LOTUS» для механической загрузки шихтовых материалов под зеркало металла, роторных печах с горизонтальной и наклонной осью вращения.

В передовых европейских странах широкое распространение получили роторные (барабанные) плавильные печи с наклонной осью вращения для переработки отходов цветных металлов в качестве первичных плавильных агрегатов.

Вследствие вращения корпуса печи дисперсные отходы алюминия практически сразу после загрузки покрываются слоем жидкого металла и флюса, что позволяет минимизировать безвозвратные потери сплава. В Республике Беларусь первой была запущена и по настоящее время успешно работает короткопламенная роторная печь, созданная специалистами ООО «НПФ Металлон» (г. Осиповичи) [1].

Эффективность процесса переработки алюминийсодержащих вторичных материалов в роторных печах обеспечивается возможностью управлять механизмом шлакообразования, растворения оксидной пленки, каплеобразования алюминиевого сплава, т. е. способностью максимально приблизить металлургический выход к металлургическому восстановлению. Основная роль в этих процессах - правильный выбор флюса. Для увеличения металлургического выхода при плавке необходимо подобрать компонентный состав флюса таким образом, чтобы при взаимодействии с расплавом он переходил в жидкое состояние, а затем продукты реакции становились сыпучими, свободными от капелек металла и легкоосаживаемыми с зеркала жидкого сплава.

Для осуществления операции обработки расплава либо создают участки по приготовлению флюсов (рафинирующих, покровных, модифицирующих и т. д.), либо приобретают необходимые препараты у специализированных производителей, таких, как научно-производственное предприятие ОДО «Эвтектика» (г. Минск), выпускающее высокоэффективные материалы, более 40 наименований флюсов, таблетированных препаратов, технологических покрытий, смазок, красок, модификаторов и т. д., которые потребляются ведущими заводами Российской Федерации, Украины, Беларуси и дальнего зарубежья.

Исследования протекания встречных химических реакции при обработке расплава алюминия различными рафинирующими веществами позволили определить оптимальный компонентный состав соединений для создания флюсовой композиции. Вместе с тем, учитывая способность криолита увеличивать вязкость флюса, а также провоцировать самовозгорание шлаковой фазы, в компонентный состав флюсовой композиции вводят вещества, стабилизирующие его негативные факторы.

Практическая отработка технологического регламента плавки в роторной печи и флюсовой обработка расплава проводились в рамках сотрудничества с одним из известнейших производителей в Западной Европе качественных вторичных алюминиевых сплавов METALL WERKE BENDER (Германия) и предприятием в поселке Алексеевка Самарской обл., входящим в компанию «РУСАЛ» (Россия) [1].

Постоянно растущие цены на энергоносители вместе с ужесточающимися положениями о защите окружающей среды являются движущей силой для разработки современных технологий рециклинга отходов алюминия. Поэтому разработка безотходной технологии рециклинга стружки и шлаков алюминиевых сплавов является актуальной и представляет научный, практический и экономический интерес. В настоящее время во многих странах приоритетными в государственной промышленной политике становятся малоотходные и безотходные технологии, чистые технологические процессы и промышленные производства, обеспечивающие комплексное использование всех видов сырья [5].

2. Способы утилизации отработанной футеровки электролизеров алюминиевого производства

Алюминиевая промышленность является стратегически важной отраслью экономики. В нашей стране действуют 7 алюминиевых заводов по производству первичного алюминия, входящие в ОК РУСАЛ. Наибольшая производительность у Братского и Красноярского алюминиевых заводов – более 1 млн т в год.

Отличительной особенностью российской алюминиевой промышленности при получении первичного металла является преобладание устаревшей технологии Содерберга, основанной на использовании самообжигающихся анодов (СА). Если в зарубежной практике на долю электролизеров с СА приходится 26% от общего объема производства алюминия, то в России – до 65%.

Одним из главных недостатков электролизеров с СА является образование более значительных объемов газообразных и твердых отходов, содержащих вредные вещества и оказывающих негативное влияние на окружающую среду при их складировании на шламовых полях. Алюминиевые заводы зарубежных стран практически все оснащены электролизерами с предварительно обожженными анодами (ОА), позволяющие достичь более высоких технологических показателей (меньший расход электроэнергии, возможность повышения единичной мощности, стабильность процесса электролиза и др.); также при этом обеспечиваются лучшие показатели по экологической безопасности производства [7].

В России в настоящее время на полигонах Братского, Красноярского, Иркутского, Новокузнецкого, Саяногорского и других заводов захоронены сотни тысяч тонн отработанной угольной футеровки.

В отечественной алюминиевой промышленности, оснащенной, как указывалось выше, электролизерами с СА, срок службы футеровки в среднем составляет 1000–1450 суток и поэтому удельное количество ОФЭ, приходящееся на 1 т алюминия, в 2,5–3 раза превышает зарубежные аналоги. В связи с этим приоритетной и актуальной задачей современной алюминиевой промышленности является проблема утилизации ОФЭ.

Несмотря на большое количество предложений по переработке ОФЭ, защищенных патентами, практически ни один из них не внедрен в промышленном масштабе на алюминиевых предприятиях; она обычно складывается вблизи алюминиевых заводов, что в отсутствие надлежащих мер предосторожности приносит значительный вред окружающей среде.

В настоящее время существует несколько основных способов переработки отработанной футеровки.

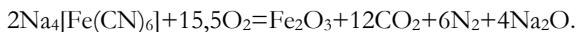
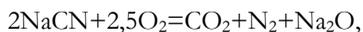
1. Обработка ОФЭ с целью обезвреживания опасных веществ и ее дальнейшего захоронения в отвалах либо использование ее в смежных отраслях промышленности.

2. Переработка для повторного использования материалов ОФЭ в алюминиевой промышленности.

Наличие примесей в угольной части ОФЭ препятствует ее использованию в качестве заменителя кокса в производстве ОА или анодной массы для СА. Попытки эксплуатации анодов, полученных с добавкой до 25% изношенной угольной футеровки, показали, что с увеличением доли отходов расход ОА при электролизе резко возрастал [7].

Мировые производители алюминия стараются найти способы (как пирро-, так и гидрометаллургические) переработки ОФЭ для дальнейшего ее практического применения. Ученые-исследователи известного мирового производителя алюминия «Rio Tinto Alcan» (Австралия, Канада) предложили способы нейтрализации вредных веществ, содержащихся в футеровке.

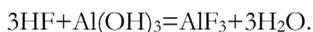
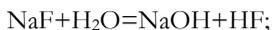
Один из способов предлагает переработку ОФЭ в 2 периода в реверсивной барабанной вращающейся печи. В первом периоде цианиды нейтрализуются на стадии переработки огнеупорных материалов футеровки катода за счет регулирования дутьем кислорода при 550°C:



Во втором периоде почти весь фтористый алюминий реагирует с образованием Al_2O_3 и CaF_2 при прокаливании вместе с оксидом кальция или известняком на воздухе при температурах выше 800°C. Только небольшая часть фторида натрия реагирует с образованием $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ и CaF_2 , когда она взаимодействует с оксидом кальция или известняком при нагреве выше 800°C.

По другому методу предлагается переработка ОФЭ в печах кипящего слоя, что позволяет перевести ее в более безопасный по отношению к окружающей среде продукт. 99,8% цианидов разлагаются водяным паром при температуре 400°C с образованием аммиака, а фториды нейтрализуются серной кислотой с последующим обезвреживанием растворов гидроксидом и карбонатом кальция (с получением CaF_2).

Фирмы «Kaiser Aluminum» (США) и «Lurgi-VAW» (Германия) (патент Великобритании № 925119) предложили комплексный способ переработки футеровки, заключающийся в нейтрализации цианидов в реакторе кипящего слоя при температуре 600–1200°C в атмосфере избытка водяного пара при использовании углерода, содержащегося в ОФЭ, как восстановителя для достижения необходимой температуры, и дальнейшем получении фторида алюминия добавкой гидроксида алюминия в раствор, содержащий уловленный HF в количестве не менее 25%:



Получаемый фтористый алюминий возвращается в производство [7].

Способ переработки ОФЭ, разработанный российскими учеными позволяет вернуть в производство соединения в виде вторичного регенерационного криолита высокого качества и включает высокотемпературный

обжиг в реакторе твердых фторуглеродсодержащих отходов при подаче анодных газов, содержащих серу, электролитического производства алюминия из системы газоочистки, в качестве кислородсодержащего газа. Отходы подают в виде суспензии, в которой поддерживают весовое отношение Ж:Т равным 0,5–1,5:1, а весовое отношение фтора к сере – не менее 4:1. Достоинством данного способа является повышение эффективности работы электрофильтров, сокращение выбросов в атмосферу вредных веществ, дополнительный возврат в производство соединений в виде вторичного регенерационного криолита высокого качества.

Достаточно много работ проведено инженерами алюминиевых компаний по извлечению фтористых соединений (криолита, фтористых алюминия и натрия) из угольной части ОФЭ. Так, в Норвегии предложен способ каустификации отходов (обработки раствором NaOH) с выделением фтора и с образованием углеродного и минерального остатков. В дальнейшем криолит из раствора осаждают путем карбонизации с образованием раствора щелочи, который вновь возвращается в голову процесса.

Французские и американские исследователи предлагают обезвреживание ОФЭ, включающее ее размол в каустическом растворе и переработку на безвредный продукт. Переработку образовавшейся пульпы ведут с добавкой извести и глинистых минералов (каолиновой глины) при температуре выше 145–220°C (в щелочной среде). При автоклавировании весь фтор связывается во флюорит, кремний – в гидроалюмосиликат натрия, цианиды разрушаются и в пламе практически не остается водорастворимых соединений. Обезвреженный остаток после переработки отфильтровывают и складировуют как отход с пониженным классом опасности [7].

Российскими учеными предложен способ обезвреживания отработанной цианидсодержащей углеродистой футеровки алюминиевых электролизеров, включающий ее размол и последующую переработку с введением реагента: соли двухвалентного железа (сульфата в виде водного раствора с концентрацией 5–35 масс. %), вводимой в количестве 0,05–0,25 моль на каждый моль свободного цианида. На размол подают шихту с влажностью 15–30% на первой стадии, 2–6% – на второй; после подачи реагента на размол вводят известь в количестве 3–10% от массы ОФЭ (в пересчете на сухое вещество).

К гидрохимическим методам переработки ОФЭ относится также способ, по которому отработанную футеровку на первой стадии обрабатывают щелочью, а на второй – соляной кислотой.

Одним из перспективных направлений переработки отходов алюминиевой промышленности является утилизация их в смежных отраслях промышленности. Мариупольский металлургический комбинат (Украина) использовал отработанную ОФЭ (с добавками известняка) в качестве флюса при производстве серого чугуна в вагранках, заменив тем самым использование дорогостоящего и дефицитного продукта – плавикового шпата. В результате такого новаторского подхода на предприятии удалось снизить вязкость и температуру ликвидуса шлака, обеспечив хорошие условия для плавки чугуна.

Имеется опыт утилизации угольной части ОФЭ в качестве топлива в производстве цемента из-за высокого содержания углерода в своем составе. Установлено, что наличие фторидов позволяет снизить температуру обжига и ускоряет реакцию образования клинкер-цемента. Основным препятствием

в масштабном применении данного способа является наличие натрия и алюминия в составе ОФЭ, ухудшающих качество получаемого данным способом цемента [7].

Компанией «Байкальский алюминий» разработана и внедрена технология использования фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства (электродного боя) в качестве интенсификатора спекания (минерализатора) при производстве портландцементного клинкера. Введение электродного боя в сырьевой шлам смещает начало декарбонизации CaCO_3 в область более низких температур, что положительно влияет на последующий синтез основных клинкерных соединений. Результатом проведенной работы стало освоение промышленного выпуска данного вида клинкера на Ангарском и Алтайском цементных заводах.

По отечественной разработке, ОФЭ с менее 30% углерода в своем составе в измельченном виде в смеси с известняком вводят в качестве добавки в пульпу глиноземного производства, содержащую глинозем, соду и известняк, и подвергают тепловой обработке в печи спекания с получением спекшейся массы. Далее спек в количестве 1–20 масс. % подвергают гидрохимической обработке для извлечения оксидов алюминия и щелочных металлов в виде глинозема, соды, поташа. Оставшийся после данной обработки шлам, в зависимости от состава, направляют на производство цемента, силикатного кирпича (белитовый шлам), в дорожное строительство. Однако данный способ спекания требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат, в том числе на газоочистку.

Огнеупорная часть ОФЭ не имеет примеров рециклинга. В мировой практике встречаются отдельные попытки использования огнеупоров для приготовления шамотной крупки, для монтажа катодного узла электролизера.

В нашей стране отсутствует промышленный опыт переработки и рециклинга отходов катодной футеровки, поэтому дальнейшее производство первичного алюминия по технологии электролиза криолитоглиноземного расплава приводит к ухудшению экологической обстановки в соответствующих промышленных зонах [7].

Конструктивно-технологические материалы алюминиевых электролизеров подбираются с учетом электрических, тепловых, химических и механических нагрузок в процессе электролиза. Существуют основные устойчивые виды материалов конструкции электролизной ванны, в том числе: подина и катодное устройство — углеграфитовые блоки, огнеупорная футеровка — шамоты, теплоизоляция — диатомит, опорно-несущие и токоподводящие элементы — жаропрочные и легированные стали, чугун. Тем не менее поиск упрочняющих материалов и улучшающих технологию ингредиентов продолжается.

При электролизе в результате электротермических и электрохимических процессов происходят необратимые структурные изменения, нарушающие исходную целостность и снижающие барьерные и защитные свойства футеровочных материалов. На этапе первоначальных изменений деформируется собранная из угольно-графитовых блоков подина, служащая катодным устройством и ванной для расплавленного металла. На последующих этапах компоненты криолит-глиноземного расплава, проникая вглубь через прослойку между жидким алюминием и плохо смачиваемыми углеграфитовыми блоками, достигают огнеупоров и взаимодействуют с ними, образуя ассоциации метаморфизированных минеральных фаз. Значительный ущерб

футеровке наносит фторидно-натриевая коррозия, которая развивается по трещинам и полостям, возникающим из-за местных перегревов, химических и гальванических нарушений. Внутри трещин и полостей могут выделяться металлоидные фазы и солевые линзы, что приводит к разрушению подины и сокращению сроков службы электролизеров [6].

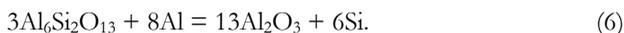
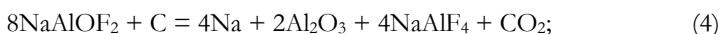
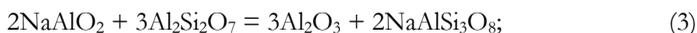
Чтобы минимизировать негативные явления, протекающие при электролизе, необходимо повышать химическую стойкость материалов и одновременно уменьшать диффузионные явления внутри футеровки. На практике это отчасти достигается за счет образования на границе угольно-графитового блока и огнеупора барьерного слоя (минеральная основа — альбитовое или нефелиновое стекло), толщина которого обычно составляет 3—7 см. Если данный слой нестабилен или подвержен фазовому расслоению, он не препятствует проникновению расплава вглубь футеровки. Проблема осложняется тем, что для агрессивной среды, каковой являются расплавы фторидов и алюминия в условиях электролиза, абсолютно химически стойких веществ не существует, чем собственно объясняются трудности создания нерасходуемых инертных анодов и "вечной" подины [6].

Отходы футеровки, образующиеся после демонтажа выведенных из технологического процесса электролизеров, исходно содержат целый ряд техногенных экотоксичных веществ. В процессе длительного хранения происходят необратимые структурные изменения, которые приводят при контакте с атмосферой и водой к повышению экологической опасности отходов и накоплению в них новых более опасных аутигенных химических соединений. В составе поступающих и накопленных отходов электролиза методами анализа и контроля идентифицировано образование и накопление: алюминатов, фторидов, сульфидов, сульфатов, карбидов, цианидов, нитридов, роданидов, интерметаллидов, металлоорганических и других соединений. Вместе с тем, указанные вещества могут выщелачиваться, испаряться, выветриваться и поступать в окружающую среду с воздушными массами, пылью, производственными стоками, метеорными и дренажными водами. Следует учитывать, что сданными отходами теряется значительное количество ценных компонентов производственного процесса, которые необходимо восполнять дополнительным расходом сырья и технологических материалов. Следовательно, образование отходов электролиза, их хранение вне производства на полигонах, в шламоотвалах, а также их захоронение являются недопустимыми с точки зрения современных экологических норм. Отходы должны быть утилизированы или переработаны.

В мировой практике для сокращения отходов футеровки идут по пути повышения долговечности электролизеров, улучшая для этого технологические свойства материалов, что способствует повышению их стойкости против химической коррозии, а также повышают качество монтажно-сборочных работ и условия эксплуатации оборудования. В этом направлении ведущие компании достигли значительного увеличения срока службы электролизеров до капитального ремонта, что позволяет им практически отказаться от содержания полигонов для размещения отходов демонтажных работ на территории электролизных производств. Отработанная футеровка подвергается измельчению и пиролизу ($t = 1000\text{—}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) с добавками CaO , что позволяет перевести опасные примеси в безвредные минералы — CaF_2 , CaSO_4 , CaCO_3 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, после чего отходы утилизируются при отсыпке грунтов, строительстве дорог, дамб, заполнении карьеров и подземных выработок [6].

Влияние добавок на стойкость и барьерные свойства футеровки

Компоненты криолит-глиноземного расплава преобразуют исходные алюмосиликаты (Al_2SiO_5 , $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) в новые соединения, не совместимые с первоначальной конструкцией. Впоследствии развиваемые физико-механические процессы приводят к последовательному разрушению огнеупорной кладки, чему в значительной степени предшествуют химические реакции:



Основными продуктами реакций (1—6) являются: NaAlSiO_4 — нефелин (стекло); $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — альбит (стекло); Al_2O_3 — корунд; NaAlO_2 — алюминат натрия; NaF — виллиомит. Наряду с химическими соединениями образуются металлоидные фазы. В равновесных условиях виллиомит преобладает над криолитом, а альбит и нефелин — над силикатами алюминия. Кислотно-щелочная дифференциация минералов, наблюдаемая в горных породах, является в составе материалов футеровки причиной ограниченной смесимости фторидов (щелочей) и алюмосиликатов (кислот), а также выделения газов, что приводит к метастабильности и в конечном итоге — к расслоению барьерного слоя.

Технологический анализ показывает, что в исследуемой физико-химической системе преобладают структуры, относящиеся к кварц-корундовому типу огнеупоров, которые под действием флюсующих расплавов претерпевают химические и фазовые изменения.

Поскольку технические соединения лития и бора достаточно дороги, в работе предложено получать из природных минералов и рассолов комплексные добавки, необходимые для корректировки электролитов алюминиевого производства. При этом исходное сырье подвергается "сыхому" фторированию (используются отходы производства), после чего полученные фториды отделяются от пустой породы (силикатов, оксидов) методами электросепарации и т. д. Аналогичными способами были получены диффундирующие соединения, предназначенные для укрепления барьерного слоя и защиты футеровки в процессе электролиза [6].

Переработка и утилизация отходов футеровки

На российских алюминиевых предприятиях, где эколого-технологический уровень производства остается в целом невысоким, объемы образования отходов футеровки значительны, что не позволяет отказаться от полигонов, размеры которых и экологическая опасность продолжают возрастать. В последнее время часть отходов углеродистой футеровки дробится и реализуется пред-

приятиям черной металлургии в качестве сырья для получения специальных фторуглеродистых флюсов. Однако спрос на данный вид сырья пока существенно ниже объемов образующихся и накопленных отходов, тем более, что с данным видом вторичного сырья теряется значительная часть ценных для получения алюминия компонентов. Для силикатной части футеровки, в которую также поступает фтор и другие примеси, практически нет приемлемых способов утилизации, поскольку цементные предприятия, перерабатывающие кремнеземсодержащее сырье, отказываются от использования силикатных отходов из-за накопления в них натрия ($\text{Na} > 10 \text{ мас. } \%$).

В складывающейся ситуации практически единственным решением указанной проблемы является полная переработка и утилизация отходов угольной и силикатной футеровки с получением ценных продуктов, многократно используемых в производстве алюминия и попутной продукции, что в свою очередь предопределяет необходимость разработки комплексной безотходной технологии — внутреннего сырьевого рециклинга.

В 80-е годы прошлого века технологическая переработка угольной и силикатной футеровки демонтированных электролизеров производилась на Ачинском глиноземном комбинате, который служил в качестве опытной площадки для переработки всех твердых отходов алюминиевой отрасли (в Канаде был построен для этой цели отдельный завод).

Согласно применяемой технологии процесс переработки отходов производился путем каустического выщелачивания, после чего фторидные растворы направлялись на варку криолита. Вместе с тем для утилизации полученных угольно-силикатных кеков не было найдено эффективных способов безотходной переработки. К другим недостаткам данной технологии следует отнести низкое извлечение фтора ($\Delta \sim 60\text{—}65 \%$), необходимость применения большого объема растворов и промвод ($\text{Ж:Т} = 15\text{—}20/1$), образование опасных фторсодержащих и цианистых стоков, а также выделение пожаровзрывоопасных газов при выщелачивании, вследствие чего от указанной переработки отходов отказались [6].

Таким образом за многолетнюю практику проблема утилизации отработанной футеровки электролизеров алюминиевого производства так и не была реализована в промышленном масштабе. Различные эксперименты, направленные на извлечение полезных компонентов, перевода в другой класс опасности и применение в других отраслях промышленности, не увенчались успехом.

Рассматривая различные технологии переработки ОФЭ, следует иметь в виду, что в зависимости от срока службы электролизера, данный вид отходов различается по физическим свойствам и химическому составу. Это обстоятельство требует индивидуального подхода при выборе варианта ее использования и переработки.

При современном состоянии технологии производства алюминия необходима технология переработки отработанной футеровки электролизера, внедрение которой не потребует больших инвестиций и улучшит экологические показатели промышленной деятельности алюминиевого завода на территории региона [7].

3. Извлечение ценных компонентов из отходов алюминиевого производства

Электролитическое производство алюминия связано с образованием больших объемов разнообразных отходов, которые, занимая огромные производственные площади, оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Вместе с тем эти отходы содержат значительные количества

ценных компонентов, которые после переработки и извлечения могут быть использованы в качестве сырьевых компонентов, как в производстве алюминия, так и в других отраслях промышленности.

Одним из перспективных направлений переработки твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия является их сернокислотное разложение с получением плавиковой кислоты.

Учитывая это и исходя из необходимости утилизации промышленных отходов ГУП «ТАЛКО», был разработан способ комплексной переработки твердых фторсодержащих отходов производства алюминия. Сущность способа заключается в сернокислотном разложении твердых фторсодержащих отходов с получением фторида алюминия, криолита и глинозема, а также сырья для производства строительных материалов.

На многих алюминиевых заводах различных стран мира, в том числе и на ГУП «ТАЛКО» Республики Таджикистан, при капитальном ремонте электролизных ванн образуются большие объемы твердых углеграфитовых отходов (десятки и сотни тыс. т), основную массу которых составляют отработанные катодные (КБ) и бортовые блоки (ББ) электролизёров. Эти углеродистые отходы накапливаются на складах хранения и становятся одним из экологически опасных объектов. С другой стороны, они являются источником ценного вторичного минерального сырья: фторидных, карбонатных, сульфатных солей и электродного углеграфитового материала.

Утилизация отработанных ББ и КБ является одной из актуальных задач алюминиевой промышленности. Многие из приводимых технологий не нашли широкого промышленного применения и остались как опытные разработки отдельных заводов и алюминиевых компаний.

В Государственном учреждении «Научно-исследовательский институт металлургии» ГУП «ТАЛКО» (ГУ «НИИМ») была разработана двухстадийная безотходная и экономически выгодная технология переработки отработанных КБ и ББ, с извлечением из них поглощенных минеральных солей и очищенного углеграфитового порошка [8].

Криолит и фторид алюминия относятся к числу основных компонентов для электролитического производства алюминия. Исходным сырьем для их производства являются плавиковый шпат (флюорит) и серная кислота.

Исходя из масштабов потребления фторсолей и сокращающихся запасов природного флюорита, во многих странах, производящих эти соли, ведется целенаправленный поиск альтернативных источников сырья для их производства.

Одним из наиболее перспективных направлений исследований в этой области является получение плавиковой кислоты и ее солей из фторсодержащих отходов алюминиевого производства, которые, занимая значительные производственные площади, негативно влияют на состояние окружающей среды [9].

Учитывая значительный объем твердых глинозем-, фторсодержащих отходов, хранящихся на свалке твердых отходов и шламовых полях ГУП «ТАЛКО», а также принимая во внимание строительство криолитового завода в г. Яван, разработка способов получения плавиковой кислоты и ее солей – гидроксида и оксида алюминия из этих отходов представляет для ГУП «ТАЛКО» не только большую экономическую выгоду, но и является актуальной экологической задачей.

На основе проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения фторида алюминия и криолита из твердых фторсодержащих отходов производства алюминия (рис. 1), которая

органически вписывается в традиционную технологическую схему производства этих солей из флюорита.

Как видно из приведенной схемы, наряду с получением фтористоводородной кислоты, разработанная технология предусматривает также получение других видов исходного сырья (гидроксида алюминия, каустической соды) для производства криолита и фторида алюминия, а при необходимости и глинозема для производства алюминия [9].

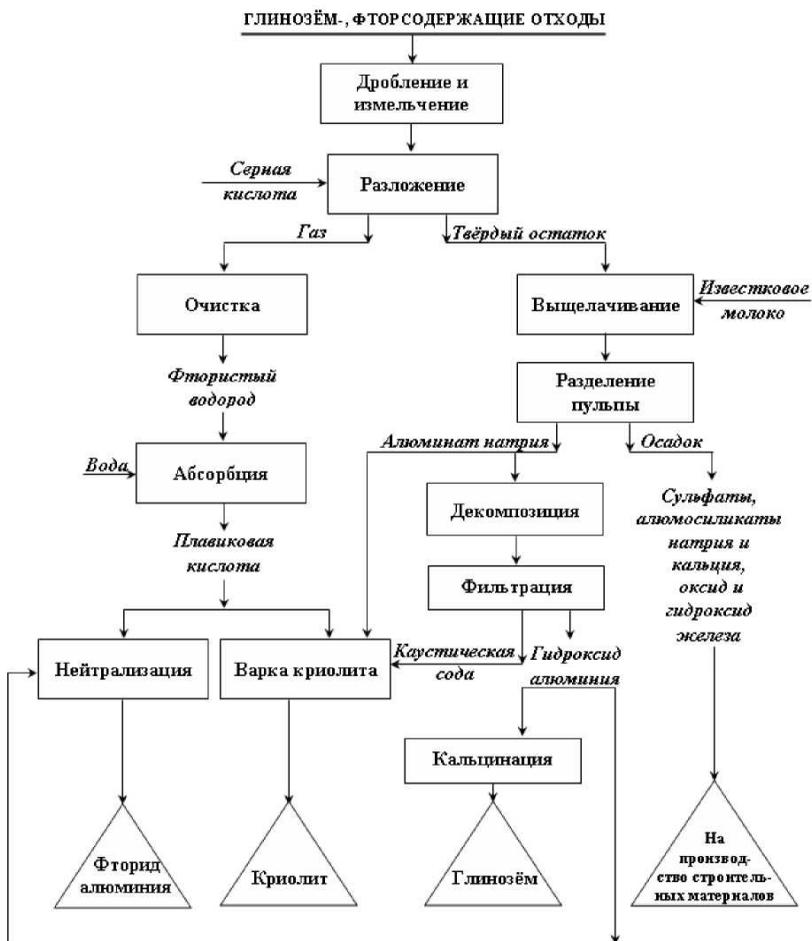


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения криолита, фторида алюминия и глинозёма из глинозём-, фторсодержащих отходов

Ежегодно на Братском алюминиевом заводе образуется 40 тыс. т твердых фторсодержащих отходов. 30 % от указанного объема составляют хвосты флотации (до 12 тыс. т/год), 15 % - шламы газоочистки (до 7 тыс. т/год), 30 % - пыль электрофильтров (12 тыс. т/год) и отработанная футеровка электролизеров - 25 % (10 тыс. т/год). Содержание фтора в этих отходах колеблется от 9 до 26 %. В результате шламовые поля завода интенсивно заполняются и, как следствие, требуют постоянной чистки или реконструкции. Помимо этих затрат существует ряд обязательных экологических платежей за размещение отходов. При этом экологическая напряженность в регионе не снижается, а с каждым годом растет, что требует незамедлительного решения по разработке и внедрению безотходной технологии на заводах алюминиевого производства.

Классическая схема производства вторичного криолита - это флотация угольной пены с получением флотационного криолита и переработка растворов мокрой газоочистки с получением регенерационного криолита. Но эти процессы незамкнутые: их побочными продуктами являются хвосты флотации и шламы газоочистки, которые и складываются на шламонакопителях. Проблема обезвреживания и использования фторсодержащих отходов и возвращения фтора в производство уделяется большое внимание. В последние годы для повышения производительности производства алюминия применяют кислые электролиты с криолитовым отношением от 2.2 до 2.4, что влечет за собой увеличение концентрации фтористого водорода в отходящих газах электролизного производства, поступающих в систему газоочистки.

Вторичный криолит, полученный из насыщенных техногенных растворов, имеет высокое криолитовое отношение, равное 3 и более, что требует дополнительного расхода фторида алюминия для корректировки состава электролита. Это обстоятельство привело к профициту объема регенерационного криолита около 40 % от годового выпуска вторичного сырья.

Результаты исследований показали, что получение вторичного сырья - фторида кальция - из растворов газоочистки принципиально возможно. При этом наблюдается увеличение концентрации Na_2CO_3 в отработанном растворе на 65-67 % за счет образования каустической соды и разрушения бикарбоната натрия [10].

4. Проблемы утилизации и складирования углеродсодержащих отходов производства алюминия.

В настоящее время перед мировыми производителями алюминия, работающими по технологии самообжигающегося анода Содерберга, остро стоит проблема утилизации и складирования таких углеродсодержащих отходов производства алюминия, как: 1) хвосты флотации угольной пены; 2) шламы газоочистки; 3) пыль электрофильтров; 4) отработанная угольная футеровка.

Основная причина возникновения данной проблемы заключается в том, что существующие шламовые поля практически полностью заполнены, и требуют постоянной реконструкции. Мероприятия по реконструкции шламовых полей требуют привлечения значительных инвестиций, что крайне затруднительно во время общего спада алюминиевой промышленности России, и стабильно низких цен на алюминий на Лондонской Бирже Металлов. Одним из возможных путей решения данной проблемы может стать

использование брикетированных мелкодисперсных отходов производства алюминия в качестве восстановителя в производстве черных металлов [11].

Хвосты флотации, образующиеся при переработке угольной пены на Братском алюминиевом заводе, поступающей из корпусов электролиза, содержат наибольшее количество углерода среди всех мелкодисперсных отходов содержащие более 70% углерода. Поэтому наиболее целесообразным представляется их использование в качестве основы для брикетов. Содержащийся в хвостах флотации углерод находится в виде графита, и не склонен к окомковыванию. Для придания начальной прочности брикету, наиболее рациональным подходом является добавка пыли электрофильтров, либо шламов газоочистки, т.к. содержащиеся в них смолистые вещества обладают некоторой связывающей способностью.

Пыль электрофильтров, находящаяся в сухом состоянии, в последующем может использоваться для доведения значения влажности шихты до необходимого. Шлам газоочистки, находящийся в жидком виде так же может использоваться для корректировки влажности, и увеличения прочности брикетов за счет содержащихся в нем смолистых веществ. Тем не менее, стоит иметь ввиду, что добавка пыли электрофильтров, содержащей более 25% углерода в аморфной форме и шлама газоочистки, который содержит 10-15% углерода, так же, в аморфной форме, снижает общее содержание углерода в брикете, что может оказаться критичным фактором, в зависимости от требований, предъявляемых потребителем [11].

Объем и состав пыли могут значительно различаться в зависимости от состояния газоходного хозяйства, способов подачи сырья в электролизер, организации отвода отходящих газов от электролизера. Объем образования пыли электрофильтров в условиях ОАО «РУСАЛ Братск» составляет более 10407 тонн ежегодно, в том числе 5357 т. удаляется сухим способом и 5051 т. – мокрым способом.

Пыль электрофильтров – это мелкодисперсный порошок черного цвета.

Присутствие оксида железа в пыли объясняется коррозией газоходного тракта, горелочных устройств, секций газосборного колокола электролизера, изготавливаемых из чугуна и стали.

Пыль электрофильтров – весьма тонкодисперсный отход, средний размер частиц варьируется от 10 до 25 мкм. Дисперсный состав пыли электрофильтров зависит от крупности используемого сырья, величины разрежения в системе газоотсоса и объема отходящих газов.

Пыль электрофильтров является ценным фторсодержащим сырьем, комплексная переработка которого позволит снизить потребление фторсодержащих солей алюминиевыми заводами, а также улучшить экологическую обстановку в районах их расположения [12].

В настоящее время можно выделить следующие основные предлагаемые способы переработки пыли электрофильтров:

- выщелачивание;
- обжиг;
- спекание с последующим выщелачиванием спека;
- пиролитические способы;
- микробиологическое разложение;
- использование при производстве красителей, кирпичей, цемента, бетона, керамики;
- вовлечение при производстве анодной массы.

По разным причинам ни один из существующих способов переработки не доведен до внедрения в промышленном масштабе, а потому пыль элек-

трофильтров продолжает накапливаться на шламовых полях алюминиевых заводов. В связи с этим нами рассмотрена возможность организации переработки пыли электрофильтров в условиях ОАО «РУСАЛ Братск» [12].

Разработана технологическая схема переработки пыли электрофильтров включает: отмывку пыли горячей водой, для чего служит промывная вода после репульпации регенерационного криолита; измельчение в шаровой мельнице совместно с угольной пеной; флотация пульпы в три стадии. В таблице 1 приведены усредненные данные по результатам совместной флотации шлама газоочистки и угольной пены.

Таблица 1

Результаты совместной флотации шламов газоочистки с угольной пеной

Продукт	Содержание, %			
	F	C	Al	Fe ₂ O ₃
исходный	23,16	27,74	16,16	1,88
концентрат	45	0,5	32	3,1
хвосты	6	88	12	2,1

Внедрение данной технологии на участке производства фторсолей позволило:

- снизить расход керосина на 50 %, флотамасла – на 40 %;
- повысить выход фторглиноземного концентрата на 15 %;

– внедрить гибкую технологическую схему, которая позволит перерабатывать комплексное и моносырье с получением качественного вторичного криолита.

Сопоставление химического и гранулометрического состава шлама и пыли с гидросмывов показало качественное сходство материалов, что свидетельствует о возможности вовлечения пыли с гидросмывов в совместную флотацию с угольной пеной с последующим получением фторглиноземсодержащего концентрата [12].

Основным сырьем для получения алюминия является глинозем, при этом используются углеродные электроды и фтористые соли (криолит и фтористый алюминий). Расплав фтористых солей является средой, в которой осуществляется процесс электролитического получения алюминия. Соединения фтора в продукцию не переходят, а выбрасываются в виде газов и твердых отходов. Расход фтористых солей находится в прямой зависимости от технологии получения алюминия, конструкции электролизеров, параметров газоочистки и характеризуется высокой динамичностью.

В 60-е — 70-е гг. XX в. в России в основном применялись электролизеры с самообжигающимися анодами, а газоочистка осуществлялась с помощью содовых растворов (так называемая "мокрая очистка"). При этом потребление криолита и фтористого алюминия было примерно одинаковым. С развитием технологий регенерации фтора из газов и угольной пены потребность в производимом криолите постепенно снижалась. В атмосферу выбрасывается 1 — 4 кг фтора на тонну алюминия, весь остальной фтор переходит в растворы газоочистки и твердые отходы, к которым относятся хвосты флотации угольной пены, пыль и шлам газоочистки, материалы капитального ремонта электролизеров, неиспользуемая часть регенерационного криолита, часть угольной пены, пыль с крыш, сметки пыли и др.

При современном уровне регенерации фтора из растворов газоочистки можно получать до 25 кг щелочного криолита на тонну алюминия, но весь регенерационный криолит не востребован производством из-за высокого содержания натрия, его частично продают, частично сбрасывают на шламовые поля в виде неперерабатываемых растворов.

Ранее были разработаны технологии переработки фторсодержащих отходов на щелочной криолит, однако из-за высокого содержания натрия в продукте его производство пока было нецелесообразным. В настоящее время производимый на криолитовых заводах из флюоритового концентрата криолит не используется [13].

Технология получения низкомодульного криолита

Расход фтористых солей для электролизеров Содерберга с "мокрой" содовой газоочисткой достигает 30 — 40 кг фтористого алюминия, 15 — 20 кг регенерированного из газов криолита, 20 — 30 кг регенерированного из угольной пены путем флотации криолита, что в сумме в пересчете на фтор составляет 38 — 42 кг/т алюминия.

Использование фтористого алюминия необходимо для регулирования криолитового отношения процесса электролиза и компенсации потерь. Поступление с сырьем оксидов натрия, кальция и магния, испарение электролита, гидролиз приводят к повышению криолитового отношения, которое снижается до 2,2 — 2,4 при введении фтористого алюминия. Исходя из необходимости соблюдения баланса по натрию использование регенерированных из газов и отходов фтористых солей в виде щелочного криолита ограничено.

Если принять во внимание, что флотационный криолит является возвратом электролита из угольной пены после отделения углеродистой части, то доля регенерационного криолита в балансе натрия составляет 40 %. Очевидно, что дальнейшее увеличение возврата фтора в производство должно происходить без увеличения поступления натрия в процесс электролиза, точнее при некотором сокращении его поступления. Необходимо производить криолит с криолитовым отношением (к.о.) 1,4 — 1,8. В соответствии с действующей сододикарбонатной схемой газоочистки и регенерации криолита после газоочистки и отделения углеродистых частиц образуется раствор, содержащий, г/дм³: 12 — 25 NaF; 5 — 15 Na₂CO₃; 15 — 40 NaHCO₃; 40 — 80 Na₂SO₄.

В результате обработки этого раствора раствором алюмината натрия в осадок выпадает криолит, который после сгущения и сушки возвращается в процесс электролиза алюминия. Криолит имеет следующий состав, %: 40 — 48 F; 11 — 13 Al; 29 — 33 Na; 2 — 8 SiO₄ 0,2 — 0,6 SiO₂; 0 — 1 CO₂; 2,9 — 3,3 к.о. [13].

Таким образом, в качестве объектов для получения низкомодульного криолита могут служить либо растворы газоочистки, либо регенерационный криолит. Были выполнены исследования по выявлению влияния pH и других факторов на состав криолита и полноту использования реагентов при синтезе криолита. Для этого фторалюминиевую кислоту получали в результате растворения гидроксида алюминия в плавиковой кислоте. Затем фторалюминиевую кислоту нейтрализовали раствором соды до различных значений pH.

Использование технологии получения фтористого алюминия из избыточного электролита при одновременной переработке отработанной футеровки электролизеров и других фторсодержащих отходов, может позволить

отказаться от использования дефицитного плавикового шпата для алюминиевой промышленности. В этом случае криоалитовые заводы переводятся на вторичное сырье — электролит и криолит из отходов, а недостающее количество фтористого алюминия производится из отходов получения фосфорных удобрений [13].

Открытое акционерное общество «РУСАЛ Братск» (Братский алюминиевый завод (БрАЗ)) — одно из крупнейших алюминиевых предприятий мира — летом 2016 г. отмечало свое 50-летие. Годовая мощность предприятия — более 1 млн тонн первичного алюминия. Производство первичного алюминия на БрАЗе, основанное на электролитическом разложении глинозема в расплаве криолита, сопряжено с образованием различных фторуглеродсодержащих материалов (хвосты флотации при переработке угольной пены, шлам «мокрой» газоочистки и пыль электрофильтров). Данные отходы на сегодняшний день размещаются на шламовых полях, негативно влияя на окружающую среду. Между тем, эти техногенные материалы представляют собой ценное сырье для металлургической промышленности. В связи с этим нами были проведены исследования по получению ценного углеродсодержащего продукта из отходов электролитного производства ОАО «РУСАЛ Братск» (смесь фторуглеродсодержащих материалов), содержащего следующие основные компоненты, %, соответственно: С — 60,48; F — 16,03, Al_2O_3 — 11,36. По данным гранулометрического анализа в исследуемой пробе углерод концентрируется в крупных классах (+0,160 мм), а фторсодержащие соединения и оксид алюминия, наоборот, сосредоточены во флотационных классах (–0,160 мм).

Увеличение расхода флотореагента (смеси керосина и соснового масла в соотношении 10:1) в 2 раза (с 2,7 до 5,4 кг/т) приводит к снижению содержания углерода во фторглиноземном концентрате.

По результатам проведенных экспериментов в условиях действующего производства — Братского алюминиевого завода — для получения минимального количества отвальных хвостов путем подбора технологических параметров переработки техногенного сырья на механических флотомашинах был получен углеродсодержащий концентрат с содержанием углерода 77,55 мас. % (извлечение данного элемента увеличилось до 71,9% при расходе собирателя 5,4 кг/т) [14].

Непрерывный рост объемов металлургического производства влечет увеличение техногенного воздействия на окружающую среду в виде накапливающихся отходов производства. Это делает актуальной проблему утилизации отходов путем их переработки с доизвлечением содержащихся полезных компонентов.

В Павлодарском регионе одним из видов таких отходов являются шламы глиноземного производства.

Помимо проблемы хранения (пылеобразование, воздействие на грунтовые воды) существующих отходов актуальной является проблема подготовки новых отстойников шламов (а это, как правило, пригодные для сельскохозяйственной деятельности земли).

Предварительный анализ химического состава шламов позволяет сделать предположение о целесообразности их переработки с извлечением содержащегося в них в виде оксидов железа [15].

Обзор научно-технической литературы показал, что в настоящее время предлагаются различные способы переработки и использования красных шламов глиноземного производства. Это использование красного шлама как: добавки при агломерации, окомковании, доменной плавки железных

руд, сырья для получения железа, шлакообразующего агента для рафинирования чугуна и стали, частичного заменителя глины при изготовлении литейных форм, добавки при производстве цемента и керамики, добавки при производстве строительного кирпича и огнеупоров, как основа для минеральных удобрений.

Для получения чугуна и стали предлагаются такие способы как: восстановительная плавка в доменных печах и электрических печах, во вращающихся и шахтных печах.

К сожалению, эти способы экономически не целесообразны, поэтому широко и не внедрены в производство.

Для обоснования экономически привлекательных способов переработки шламов были проанализированы существующие способы получения железа из руд применительно к различным шламам глиноземного производства.

В XX веке основным способом получения железа, или, точнее его сплавов – чугуна и стали, являлись двухстадийные процессы. Сырьем в данном случае является железная руда или его производные – агломерат, железорудные окатыши. Перерабатывать этим способом шламы металлургических производств не представляется возможным по ряду причин.

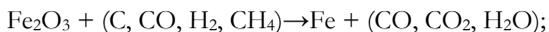
В то же время со второй половины XX века активно ведутся работы по разработке внедоменных способов получения железа и в настоящее время в этом направлении достигнуты определенные результаты.

Первоначально потребность в разработке внедоменных способов производства железа была вызвана желанием металлургов снизить или полностью исключить расход кокса, который в условиях доменного производства является основным источником тепла и восстановителем. При поиске новых способов восстановления железа желательным было исключение или значительное сокращение операций предварительной подготовки железной руды. В результате основная масса разработанных процессов получения железа позволяет в качестве сырья использовать пылевидную руду.

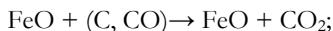
Проведенный анализ показал, что наиболее привлекательными являются способы внедоменного получения железа, в которых шламы алюминиевой промышленности являются сырьем [15].

Переработка шламов алюминиевой промышленности с получением железа в настоящее время может быть осуществлено следующими способами:

1) восстановлении железа из твердых железорудных материалов взаимодействием с твердыми или газообразными восстановителями по реакциям:



2) восстановление железа в кипящем железистом шлаке (жидкофазное восстановление) по реакциям:



По первому способу в настоящее время работает несколько десятков установок (общей мощностью около 30 млн.т./год).

По второму – две промышленных и несколько полупромышленных установок.

Наибольший интерес для нас представляют жидкофазные способы восстановления железа. Рассмотрим их более подробно.

Многостадийные процессы включают стадии нагрева и восстановления железорудных материалов, плавления и рафинирования получаемого металла.

Разделенность во времени и пространстве стадий восстановления и плавления железорудных материалов позволяет повысить стойкость огнеупорной футеровки. Многостадийность процесса позволяет также эффективно использовать тепловую и химическую энергию отходящих газов. Отдельные стадии и процесс в целом поддаются регулированию и управлению. Все это является преимуществами процесса.

Недостатками процесса являются взаимозависимость работы отдельных агрегатов, низкие температуры на стадии предварительного восстановления, что ограничивает скорость протекания процессов.

К многостадийным относятся процессы Corex, Dios, Hismelt, CCF, IRON DYNAMICS, FASTMELT и др.

Одностадийные процессы осуществляются в одном агрегате, в котором совмещаются стадии нагрева, восстановления, плавления и рафинирования металла.

Преимущества этого процесса заключаются в отсутствии ограничений температур восстановления железорудных материалов, что положительно влияет на кинетические параметры процесса и производительность агрегата.

Недостатком процесса является невозможность разделения во времени и пространстве процессов восстановления и плавления железорудных материалов и, как следствие, наличие жидких расплавов, богатых оксидами железа, агрессивно воздействующих на футеровку. Получение металла заданного химического состава также является проблематичным.

Одностадийными являются процессы Ромелт, DECU, Ausrion и др.

В настоящий момент промышленные или демонстрационные установки действуют по процессам Corex, Ромелт, Dios, Hismelt [15].

Процесс Corex. Разработан фирмами «Korf Engineering GmbH», Германия, и «Voest Alpine Industrianlagenbau AG» (VAI), Австрия. Первые опыты по реализации процесса провели на заводе Badische Stahlwerke AG, Германия, в 1977 году. Детальное освоение технологии прошло в период 1981-1987 годов на пилотной установке мощностью 70 тыс.т чугуна в год в г. Келе, Германия. К настоящему времени процессом Corex произведено более 6 млн.т чугуна. Действующие компании Corex: ЮАР, - 0,65 млн.т/год; Индия, - 0,8 млн.т/год; Ю.Корея, - 0,8 млн.т/год.

Восстановителем и источником тепла является уголь. Имеется два реактора: нижний плавильный реактор, который является также регенератором восстановительного газа, и верхний восстановительный реактор – шахтная печь, в которой получают губчатое железо.

Продуктом является чугун следующего состава: до 4 % С, 0,4 – 2,5 % Si, 0,02 – 0,10 % S. Содержание фосфора зависит от состава угля и железорудного сырья. Температура жидкого чугуна и шлака 1450 -1550 °С. Удельная потребность в кислороде и угле составляет соответственно 500 -600 м³/т и 950 – 1050 кг/т чугуна.

Избыточный газ после шахтной печи с теплотворной способностью 6,7 – 8,0 МДж/м³ может использоваться для собственных нужд завода. Существуют концептуальные схемы использования модуля Corex в комбинации с тепловой электростанцией, работающей на отходящем газе шахтного реактора и в комбинации с модулем Midtex. Количество вырабатываемой электроэнергии превышает потребность в ней процесса Corex.

Помимо недостатков, присущих всем многостадийным процессам, недостатком технологии Corex является также необходимость окучкования железорудного сырья, и, как следствие, невозможность перерабатывать пылевидные металлургические отходы.

Процесс Dios. Процесс Dios разработан в Японии Федерацией чугуна и стали и Центром использования угля при поддержке Министерства внешней торговли и промышленности. Предварительные исследования (1988 – 1991 гг.) вели на 100-тонном реакторе жидкофазного восстановления на заводе фирмы Nippon Steel Corp. Впервые был реализован на полупромышленной установке с номинальной мощностью 180 тыс.т чугуна в год в 1993 году на заводе Кэйхин фирмы «НКК» (Япония).

Процесс трехстадийный. Смесь мелкой руды (<8 мм) и возврата пыли подогревается до 600 °С в реакторе псевдосжиженного слоя, далее поступает в реактор предварительного восстановления (степень восстановления 27 - 30 % при температуре 780 °С). Окончательное восстановление осуществляется в реакторе жидкофазного восстановления под давлением 2·10⁵ Па.

В шлаковой ванне выделяют две зоны: вспененного шлака в верхней части ванны и плотного шлака над ванной металла.

В период испытаний распределение температуры по зонам было следующим: в ванне металла и слое «плотного» шлака около 1500 °С, во вспененном шлаке 1600 – 1650 °С, в надслоевом пространстве 1700 – 1900 °С.

Продуктом является чугун следующего состава: 3,0 – 3,5 %С, < 0,05 % Si, 0,05 – 0,10 % Mn, < 0,05 % S, 0,05 – 0,10 % P.

Расход угля зависит от производительности и составляет 800 – 1800 кг/т.

По данным разработчиков капитальные затраты на строительство завода Dios производительностью 6000 т чугуна в сутки на 35 % меньше капитальных затрат на строительство доменного цеха аналогичной производительности. Себестоимость чугуна Dios на 19 % меньше себестоимости доменного чугуна, потребление энергии ниже на 4 %, выбросы CO₂ на 5 %, чем при доменном производстве.

Процесс Hismelt. В процессе Hismelt (Австралия) восстановление железа осуществляют (Австралия) восстановление железа осуществляют преимущественно углеродом, растворенным в чугуне. Сложности заключаются в обеспечении опережающего науглероживания чугуна и стойкости футеровки.

Процесс может быть осуществлен по одно- или двухстадийной схеме.

В зависимости от вида используемых материалов производительность опытного агрегата составляет 50000-100000 т/год. За период работы пилотной установки Hismelt было выплавлено 22100 т чугуна при использовании угля с содержанием углерода от 50 до 73,2 %, золы от 4,8 до 12,0 % и летучих от 9,8 до 38,5 %, а также коксовой мелочи. В качестве железорудных материалов использовали: мелкую руду с содержанием железа 61 % и мелкую фосфористую руду с содержанием 62,4 % Fe и 0,12 % P, сталеплавильные шламы (53,3 % Fe, 10 %С) и губчатое железо (90,5 % Fe, 84,2 % - степень металлизации). Типичный состав получаемого чугуна, %: 4,1 – 4,5 С; 0,02 – 0,06 Mn; 0,02 – 0,04 P; 0,05 – 0,15 S. Температура чугуна 1400 – 1500 °С. Производительность агрегата можно варьировать в пределах 100 – 450 %, изменяя долю металлизированной шихты и степень обогащения дутья кислородом.

Процесс Ромелт. Разработан в Московском государственном институте стали и сплавов (МИСиС) под руководством профессора В.А. Роменца.

Одностадийный процесс жидкофазного восстановления неподготовленных железосодержащих материалов с использованием в качестве восстановителя энергетических углей. осуществляется в плавильно-восстановительной печи прямоугольного сечения, работающей с небольшим разрежением в рабочем пространстве, исключающим выбросы газов в атмосферу.

Процесс отрабатывался на пилотной установке с площадью пода 20 м². За период с 1985 по 1998 год было проведено более 40 кампаний, во время которых выплавлено более 40000т чугуна. Использовали различные природные и техногенные железорудные материалы, в качестве топлива – различные энергетические угли с широким диапазоном летучих и золы. Получаемый чугун по содержанию углерода и серы аналогичен доменному, но практически не содержит кремния и других трудновосстановимых элементов.

Плавки на пилотной установке показали широкие возможности процесса Ромелт по утилизации металлургических и других отходов [15].

Выводы:

- достигнутый уровень науки и техники делает возможным создание технологии и оборудования для переработки шламов алюминиевой промышленности с получением готового продукта в виде чугуна или стали на основе способов жидкофазного восстановления железа;
- попутное обогащение шлаков по содержанию Al_2O_3 позволит повторно использовать их в глиноземном производстве или в строительной отрасли.

Список литературы

1. *Галушко А.М., Королев С.П., Трибушевский В.А., Михайловский В.М. и др.* Некоторые особенности технологии и организации рециклинга алюминия и его сплавов // *Литье и металлургия. Белорусский национальный технический университет.*- №1-2.- 2010.-С. 122-127.

2. *Петлин И.В., Лесникова М.С.* Пути переработки и утилизации фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности // *Известия высших учебных заведений. серия: химия и химическая технология. Ивановский государственный химико-технологический университет (Иваново).*- №4.- 2017.- С. 108-113.

3. *Новиков Е. П., Агеев Е. В., Сытченко А. А.* К вопросу о переработке алюминиевых отходов электроэрозионным диспергированием. Современные материалы, техника и технологии // *Закрытое акционерное общество "Университетская книга" (Курск).*- №1.- 2015.-С. 169-172.

4. *Аверьянов Д. О., Дергилев А. С., Москвин П. В.* О возможности переработки отходов алюминиевого производства флотационным способом // *Сборник материалов Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Прспект Свободный-2016», посвящённой Году образования в Содружестве Независимых Государств. Красноярск, Сибирский федеральный университет, 15-25 апреля 2016.- С. 4-6.*

5. *Трибушевский А.В., Неменинок Б.М., Румянцева Г.А., Горбель П.А.* Комплексная переработка отходов алюминия - способ решения экологических и экономических вопросов // *Вопросы экологии и экономики в литейном производстве. Минск. С. 146-151.*

6. *Головных Н. В.* Упрочнение технологических материалов и рециклинг отходов футеровки электролизеров алюминиевого производства // *Экология промышленного производства. Научно-технический центр оборонного комплекса "Компас" (Москва).*- №4.- 2010.- С. 47-52.

7. *Сомов В.В., Немчинова Н.В., Пьявкина А. А.* О способах утилизации отработанной футеровки электролизеров алюминиевого производства // *Вестник ИрГТУ. 2015.- №5 (100).*- С 155-161.

8. *Раджабов Ш. Х., Рузиев Дж Р., Бобоев Х. Э., Азизов Б. С., Сафиев Х.* Кинетика процесса сернокислотного разложения твёрдых фторсодержащих отходов производства алюминия // *ДАН РТ.- 2013.- №1.- С. 44-47.*

9. Сафиев Х., Кабиров Ш. О., Азизов Б. С., Мирпочаев Х. А., Рузиев Дж Р., Бобоев Х. Э., Раджабов Ш. Х., Технология получения криолита и фторида алюминия из глинозём-, фторсодержащих отходов производства алюминия // ДАН РТ. 2011. №10proizvodstva-alyuminiya (дата обращения: 13.12.2019). // ДАН РТ.- 2011.- №10.-С 845-850.

10. Баранов А.Н., Гавриленко А.В., Моренко А.В., Гавриленко А.А., Тимкина Е.В., Якушевич П.А. Производство фторида кальция из твердых и жидких отходов процесса получения алюминия // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии.- 2015.- Т. 8. № 4.- С. 468-474.

11. Баранов А.Н., Якушевич П.А. Технология брикетирования фторуглеродсодержащих отходов производства алюминия // Академический журнал Западной Сибири.- 2014.- Т. 10. -№ 3 (52).- С. 128-130.

12. Баранов А.Н., Гавриленко А.В., Моренко А.В., Блашков А.А., Петюхин С.И. Переработка твердых фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства // Системы. Методы. Технологии. - 2011.- № 2 (10).- С. 113-115.

13. Ржечицкий Э.П., Кондратьев В.В. Экологическая и экономическая эффективность переработки растворов газоочистки и фторуглеродсодержащих отходов производства алюминия // Экология и промышленность России.- 2011.- № 8.- С. 28-31.

14. Якушевич П.А., Немчинова Н.В., Гавриленко А.В. Изучение технологических параметров получения углеродсодержащего продукта из техногенного сырья ОАО «Русал Братск» // Вестник Иркутского государственного технического университета. - 2016.- № 8 (115).- С. 161-168.

15. Ахолобов Е.Ю., Быков П.О. Переработка шламов глиноземного производства АО «АК» // Наука и техника Казахстана.- 2010.- № 2.- С. 38-42.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ (ОБЗОР)

Д.т.н. С.П. Иванков, А.В. Троицкий

В обзоре представлены материалы по использованию отходов производства алюминия в различных отраслях промышленности. Основным видом твердых отходов при производстве алюминия являются материалы капитального ремонта электролизеров, в том числе отработанная футеровка. Ежегодно в России образуется и складировается в накопителях или вывозится в отвал около 130–150 тыс. т футеровки демонтированных электролизеров.

В настоящее время основным видом твердых отходов при производстве алюминия являются материалы капитального ремонта электролизеров, в том числе отработанная футеровка (ОФ). Ежегодно в России образуется и складировается в накопителях или вывозится в отвал около 130–150 тыс. т футеровки демонтированных электролизеров.

Отработанная футеровка при хранении на полигонах может взаимодействовать с водой и воздухом, образуя токсичные соединения и щелочные фторсодержащие растворы. В связи с этим ОФ является экологически опасным видом отходов. Отработанная футеровка делится на две части: углеродсодержащую (так называемый «первый срез») и теплоизоляционную («второй срез») и является отходом третьего и четвертого класса опасности. Углеродсодержащая часть ОФ частично используется в черной металлургии как флюсующая добавка при выплавке чугуна и стали, кроме того, за рубежом разработаны способы регенерации фтора из углеродной части ОФ, которые применяются на практике. Следует отметить, что цех по переработке отработанной углеродсодержащей катодной футеровки электролизеров с годовой производительностью 5 тыс. тонн криолита работал на Ачинском глиноземном комбинате в семидесятых годах прошлого столетия. Выход фтора в продукцию (криолит) составлял до 80%. Шлам от выпечивания использовался в производстве глинозема [1].

Теплоизоляционная часть в основном складировается в специально оборудованных отвалах, за рубежом частично используется при производстве цемента и стройматериалов. Использование ОФ в цементной промышленности ограничено высоким содержанием натрия в сырье и невозможностью получения низкощелочных цементов. В то же время в связи с содержанием в ОФ фторидов, соединений алюминия и натрия она может перерабатываться с полной утилизацией ценных компонентов и надежным обезвреживанием.

Одним из способов увеличения рентабельности алюминиевого производства является ресурсосбережение и рациональное природопользование, которое невозможно без развития комплексных способов обезвреживания и утилизации ОФ с целью извлечения полезных компонентов как для возвращения в цикл производства алюминия, так и для использования в раз-

личных сферах промышленности. Выбор методов утилизации отработанной футеровки должен быть основан на результатах физикохимических исследований свойств и структуры данных отходов. Так как углеродсодержащая часть ОФ частично утилизируется, то особый интерес представляет изучение состава теплоизоляционной части отработанной футеровки, тем более что в России работ по детальному изучению состава, обезвреживанию и утилизации ценных компонентов из данного вида отходов электролизного производства в последние десятилетия не проводилось [1].

Теплоизоляционная часть футеровки алюминиевого электролизера состоит из выравнивающего слоя шамотной засыпки, слоя теплоизоляционных материалов (на основе диатомита, перлита или вермикулита) и слоя огнеупорных материалов на основе алюмосиликатных кирпичей или сухих барьерных смесей.

При работе электролизера в результате тепловых и электрохимических факторов с теплоизоляционной футеровкой взаимодействуют пары натрия и электролит. Основным механизмом попадания фтористых солей натрия к огнеупорному слою является капиллярное течение электролита по проникаемым порам подовых углеродных блоков, межблочных и периферийных швов, заполненных подовой массой. Это обусловлено тем, что при температурах электролиза вязкость электролита соизмерима с вязкостью воды. На практике к этому механизму добавляются протечи электролита в зазоры, трещины и другие дефекты подины, возникающие при ее обжиге. Считается, что реакция образования натрия в подовом блоке имеет следующий вид:



При этом механизмами перемещения натрия через материал подового блока является диффузия и перенос натрия в виде пара. Продуктами взаимодействия алюмосиликатных огнеупоров с электролитом в присутствии натрия являются нефелин и альбит, сосуществующие с криолитом. За счет этих реакций масса отработанной теплоизоляционной футеровки увеличивается на 20–30% от первоначальной [1].

Отработанная теплоизоляционная часть по внешнему виду и составу разделяется на четыре части: слой под углеродсодержащими блоками – линза и прореагировавший кирпич, целый шамотный кирпич, слой материалов с низкой теплопроводностью – диатомит, вермикулит или перлит и шамотная засыпка. Слой под блоками образован электролитом, проникшим через подину и растворившим часть шамотного кирпича, содержит натрий, алюминий, фтор и кремний. Вторая часть – шамотный кирпич. Значительная часть кирпича является неразрушенной и содержит незначительное количество фтора – 0,2–1,5%. Это связано со стойкостью шамота к парам фтора. Третья часть – теплоизоляция, содержащая до 7% фтора, что обусловлено пористой структурой и высокой удельной поверхностью. Шамотная засыпка в большинстве случаев остается неизменной. Деструкция теплоизоляционной отработанной футеровки (ОФ) для каждого электролизера индивидуальна.

В отдельных случаях огнеупорный кирпич не разрушен, линза минимальна, содержание фтора незначительно, в других случаях электролит проникает по всей глубине теплоизоляционной футеровки. Химический состав по результатам рентгенофлуоресцентного анализа, выполненного на спектрометре S8 TIGER, производимого немецкой компанией Bruker, проб от пяти электролизеров типа С8БМ различных заводов Объединенной

компании «РВСАЛ» приведен в табл. 1. Прочие представлены в основном кислородом в виде Al_2O_3 , SiO_2 .

В качестве основных фаз в теплоизоляционной части ОФ обнаружены следующие вещества: муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; фтористый натрий NaF ; криолит Na_3AlF_6 ; хиолит $Na_5Al_3F_{14}$; оксид кремния SiO_2 в виде кристобалита, кварца, тридимита; фтористый кальций CaF_2 ; оксид алюминия Al_2O_3 ; нефелин $NaAlSi_3O_8$; альбит $NaAlSi_3O_8$.

Таблица 1

Химический состав теплоизоляционной отработанной футеровки, % мас.

Электролизер / Electrolytic cell	C	F	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	K	Прочие/ Other
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 / Mean	0,40	12,10	12,24	0,18	13,29	21,24	1,09	1,45	0,64	39,31

Переработка данного вида отхода позволит вернуть в производство 1–1,5 кг фтора на тонну производимого алюминия, следовательно, сократит расход фтористого алюминия на 1,5–2 кг. Кроме того, будет получен вторичный отход, пригодный для использования в производстве цемента и строительных материалов [1].

В России отходы алюминиевого производства составляют около 20 % от всех техногенных отходов, образующихся при производстве цветных металлов в стране. Для технологии самообжигающихся анодов характерно образование таких побочных отходов производства алюминия, как шламы газоочистки, пыль электрофильтров, хвосты флотации угольной пены, сбрасываемые растворы регенерации вторичного криолита, смывные воды зумпфов, образующие смешанные отходы шламового поля (шламы), а также шамотная и угольная футеровка электролизеров.

Размещение хранилищ многотоннажных отходов производства алюминия в черте крупных городов Сибирского региона (Красноярск, Братск, Иркутск и др.) создает серьезную угрозу населению и природным ресурсам, особенно с учетом ежегодного накопления техногенных продуктов и отсутствия эффективных способов их утилизации. Отходы промышленности, содержащие ценные минерализующие компоненты, являются большим резервом минерализаторов в силикатных системах. Введение в состав сырьевой смеси добавок, ускоряющих процессы образования минералов цементного клинкера, следует считать весьма эффективным технологическим приемом повышения производительности цементно-обжиговых печей. Полезное действие минерализаторов проявляется также в интенсификации обжига цементных и керамических смесей. Общее минерализующее действие фторсодержащих минералов определяется снижением температуры появления первичной жидкой фазы и образованием некоторого количества CaO и SiO_2 в активной форме за счет побочных реакций гидролиза, например CaF_2 и SiF_4 .

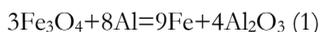
Определенно установлено непосредственное взаимодействие минерализаторов с глинистыми минералами, причем активизирующее действие минерализаторов отмечено уже в процессах дегидратации глинистых минералов и далее в процессе разрушения кристаллической решетки минералов и образования новых кристаллических фаз, эвтектик и расплавов. Под воздействием минерализаторов происходит повышение реакционной способности кремнезема (кварца) путем разрушения его кристаллической решетки, а также образование эвтектик между кремнеземом и минерализатором и соответствующих расплавов пониженной вязкости и повышенной кристаллизационной способности [2].

В большинстве случаев выбор минерализующих добавок сводится к эмпирическому подбору состава ускорителя спекания, не обеспечивающему оптимизацию принимаемых решений. Отсутствуют надежные технологические критерии и объективная оценка эффективности действия минерализаторов, что сдерживает их применение и невозможность прогнозировать качество керамических материалов на основе керамических масс с минерализующими добавками. Практически отсутствуют исследования по оценке реологических свойств минерализующих добавок (степени вязкости, поверхностного натяжения, смачивающей способности) в температурном интервале обжига изделий и их влиянию на технологические и структурные характеристики керамических материалов с минерализующими добавками.

Превращения в системе кремнезема на стадии спекания облицовочных керамических масс можно направленно регулировать путем изменения свойств расплава, создаваемого минерализующим компонентом. Выявленные в процессе исследований подходы к выбору минерализаторов в керамических массах существенно расширяют базу эффективных минерализаторов на основе отходов промышленности и решают проблему утилизации многотоннажных отходов производства ряда отраслей [2].

Общее накопление окисных железосодержащих отходов в отвалах и на свалках Республики Беларусь составляет не менее 2 млн. т, а перерабатывается из этого количества не более 15%. Для карботермического рециклинга большого количества сильно окисленных железосодержащих отходов необходимо доменное производство с полномасштабным металлургическим циклом. К сожалению, в Республике Беларусь нет такого производства, поэтому переработка (восстановление) окалины и доменного присада в металлической слитки остается весьма актуальной задачей [3].

Известно металлургическое восстановление железа из его оксидов. При этом выделяющегося тепла достаточно для расплавления металла и шлака. Ежедневно на машиностроительных предприятиях Республики Беларусь образуется до 120 тыс. т окалины, пригодной для металлургической переработки. Окалина представлена в основном оксидом Fe_3O_4 , а доменный присад – гидроксидом $Fe(OH)_3$ с небольшим содержанием металлической стружки. При алюмотермической переработке окалины происходит известная реакция:



Процесс (1) протекает со значительным экзотермическим эффектом: температура реакции достигает 2400 С, образующееся железо и оксид алюминия (корунд) расплавляются. Выход годного металла составляет 55%.

При алюмотермической переработке доменного присада будет протекать следующая реакция:

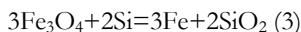


Удельный тепловой эффект этого процесса такой же, как при переработке окалины (1) и равен 100 ккал/г-атом алюминия. Выход годного металла по реакции (2) составляет 35%.

Главным недостатком алюмотермических процессов восстановления металлов из их оксидов является необходимость применения порошка алюминия. Это значительно сдерживает использование этого перспективного технологического процесса. Вместе с тем, в Республике Беларусь имеется и каждый год образуется огромное количество стружки алюминиевых сплавов. Ее переплав в слитки затруднен высокими жаропрочностью и температурой плавления пленки оксида алюминия, которая составляет 2050 С. Эту жаропрочную пленку можно разрушить только специальными флюсами. При этом в расплав алюминиевого сплава переходит большое количество дисперсного оксида алюминия. Полученный композит мало пригоден для получения качественных заготовок из алюминиевых сплавов. Поэтому его в основном используют для раскисления стали. При этом в расплав дополнительно переходит дисперсный оксид алюминия, который загрязняет стальную слиток, уменьшая его механические и технологические свойства [3].

Температура металлургического восстановления железа из его оксида превышает температуру плавления оксида алюминия. Это позволяет использовать стружку алюминиевых сплавов вместо алюминиевого порошка, что значительно удешевляет и упрощает алюмотермический процесс.

В стружке алюминиевых сплавов содержится до 13% кремния. Он также служит активным восстановителем железа из окалины:



Удельный тепловой эффект этого экзотермического силикотермического процесса составляет 84 ккал/г-атом кремния. Для самопроизвольного протекания металлургической реакции с максимальным выходом годного и хорошим разделением металла от шлака необходимо, чтобы удельный тепловой эффект превышал 72 ккал/г-атом металла восстановителя. Для реакции (3) это условие выполняется.

Таким образом, металлургическая переработка стружки алюминиевых сплавов, окалины и доменного присада является перспективным, материало- и энергосберегающим технологическим процессом [3].

В последние годы широкое распространение получили материалы с использованием нанотехнологического сырья. Как доказано многими исследователями, наноразмерность одного из сырьевого компонента положительно влияет на реологические свойства масс — полуфабрикатов в целом (растворные и бетонные смеси, керамические шихты и др.) и на основные характеристики производимых материалов.

Свежеобразующие шламы представляют собой сильно оводненные пасты, резе — суспензии. Поэтому была предпринята попытка улучшить физико-термические показатели безобжиговых огнеупоров, а именно жаростойких бетонов за счет введения в их составы высокоглиноземистых шламов. В качестве жаростойких вяжущих рассматриваются гидравлические цементы (портландцемент, глиноземистый цемент).

Известно, что во многих тепловых агрегатах, в которых происходят высокотемпературные процессы, применять жаростойкие материалы в виде огнеупорных кирпичей или фасонных камней не всегда целесообразно. В отличие от штучных огнеупоров жаростойкие бетоны не нуждаются в предварительном обжиге, их огневая обработка осуществляется в тепловом агрегате в период его пуска. Жаростойкие бетоны могут быть использованы в виде крупных блоков или монолитных конструкций, которые более экономичны по сравнению с мелкоштучными огнеупорными изделиями [4].

Установлено, что бетоны на основе портландцемента, глиноземистого цемента и шамота в качестве заполнителя получили широкое распространение несмотря на то, что после нагревания они теряют свою прочность при сжатии по сравнению с прочностью в высушенном состоянии. При этом остаточная прочность шамотных бетонов после нагрева до 800 °С составляет 30—40 % марочной прочности жаростойкого бетона.

Основными причинами снижения марочной прочности цементных бетонов при нагревании считаются следующие:

- дегидратация новообразования цементного камня, полученного в результате гидролиза и гидратации клинкерных минералов;
- напряжения, возникающие между цементным камнем и заполнителем вследствие разности температурных деформаций;
- вторичная гидратация СаО в камне на основе портландцемента после его охлаждения при воздействии паров воды, содержащихся в воздухе.

В настоящее время широко распространен способ модифицирования структуры цементного камня путем создания композиционных материалов, введения тугоплавких химически активных неорганических добавок. Анализ ранее проведенных работ показал, что эффективность цементов повышается с усложнением их состава. В данное время вяжущие на основе гидравлических цементов представляют собой как минимум трехкомпонентную систему: цементный порошок + вода + добавка в виде минерального огнеупорного соединения.

В ряде работ изучено влияние тонкомолотых добавок на жаростойкие свойства цементного камня. Определена прочность при сжатии образцов цементного камня в зависимости от температуры нагрева, вида и количества огнеупорных добавок. Цементный камень приобретает жаростойкие свойства благодаря введению огнеупорных тонкомолотых минеральных добавок, к которым предъявляются следующие требования:

- добавки должны связывать свободный оксид кальция, устраняя тем самым вероятность его гашения в случае применения портландцемента;
- по возможности не образовывать с минералами жаростойких вяжущих композиций легкоплавких эвтектик;
- быть устойчивыми к воздействию высоких температур;
- уменьшать усадку гидратированных соединений цементов;
- повышать жаростойкие свойства гидравлических цементов;
- не снижать активности вяжущего [4].

В качестве тонкомолотых добавок в портландцемент применяются различные минеральные материалы, содержащие в основном кремнезем и глинозем (корунд, кварцит, шамот и др.), а в глиноземистые цементы — огнеупорную глину, каолин. Однако увеличение содержания добавок в цементном камне понижает абсолютное значение начальных прочностей и в то же время повышает его прочность после нагревания.

При взаимодействии шамота с кремнеземом образуются: муллит с огнеупорностью 1910 °С, форстерит с огнеупорностью 2000 °С, двух- и трех-

кальциевые силикаты с огнеупорностью 2130 и 2070 °С соответственно. С целью образования последних в вяжущее вводят незначительное количество неорганических полимеров и других тонкодисперсных добавок, содержащих активные кремнезем и глинозем.

Поиск огнеупорных тонкодисперсных минеральных продуктов в Самарской области привел нас к изучению таких многотоннажных отходов промышленности как керамзитовая пыль — попутный алюмосиликатный продукт промышленности легких пористых заполнителей и шлам щелочного травления алюминия — высокоглиноземистый пастообразный материал, образующийся на металлургических предприятиях по выпуску легких алюминиевых сплавов.

Шлам щелочного травления алюминия образуется в результате обработки алюминийсодержащих легких сплавов щелочью NaOH. По способу образования, значениям удельной поверхности и размеру частиц данный шлам можно отнести к нанотехногенному сырью.

Таким образом, керамзитовая пыль и высокоглиноземистый шлам выполняют полифункциональное назначение: они являются тонкодисперсными огнеупорными компонентами комплексного жаростойкого вяжущего, а керамзитовая пыль — активным мелким заполнителем жаростойких бетонов [4].

С момента его открытия в 1908 г. французским ученым Раид несколько исследований было посвящено глиноземистому «огнеупорному цементу». Глиноземистый цемент — это один из специальных цементов, отличающийся от других развитием примерно 80 % своего предела прочности всего через 24 часа после начала гидратации. Это свойство позволяет использовать его в качестве очень быстро твердеющего конструкционного материала в таких местах, как предприятия и военные объекты. К другим областям применения глиноземистого цемента относятся покрытия полов в промышленности (например, полы литейных цехов), химически стойкие строительные растворы и бетоны, канализация, жидкое расширяющееся цементное тесто, цементные стяжки, клеи для черепицы, защитные покрытия и строительные химические изделия (обычный портландцемент комбинируется с ним для получения желаемого времени схватывания). Кроме того, технология чистого алюмината кальция применялась для восстановления водосливов плотин и конструкций, поврежденных биогенной коррозией, например, смотровых колодцев и труб.

Но самым важным свойством глиноземистого цемента является его способность выдерживать высокие температуры обжига до 2000 °С в зависимости от типа цемента и его содержания примесей. В области высокотемпературного применения тип применяемого цемента определяется требуемой огнеупорностью [5].

Глиноземистый цемент становится связкой выбора составителей рецептур огнеупоров, так как свойства монолитных огнеупоров приближаются к свойствам огнеупорного кирпича, а в некоторых случаях превосходят их. Гибкость составления рецептуры при работе с глиноземистым цементом обеспечила возможность роста технологии огнеупорных бетонов от простых традиционных торкрет-смесей и бетонов до рецептур и систем, которые значительно расширили возможности предложения более долговечных, более дешевых огнеупоров. Технология монолитных огнеупоров дошла до уровня включения глиноземистых цементов во многие изделия с улучшенными свойствами и системы, например, бетоны с низким содержа-

нием цемента, бетоны со сверхнизким содержанием цемента, бетоны с низким содержанием влаги, бетоны с высокой плотностью, самотечные бетоны, бетоны, поддающиеся перекачиванию насосом, и бесформенные (торкрет) бетоны. Благодаря своим выдающимся характеристикам глиноземистые цементы по-прежнему являются самыми важными гидравлически схватывающимися цементами, используемыми в качестве связки в огнеупорных бетонах, широко применяемых в современной промышленности огнеупоров, особенно в качестве футеровки печей, используемых в цементной, стекльной, алюминиевой, керамической, металлургической (чугун и сталь) и нефтехимической промышленности [5].

В традиционной промышленности высоких температур огнеупорные торкретбетоны на основе чистого алюмината кальция применялись для восстановления и защиты коксовых пристаней, шлаковых ям, зон удаления шлака и дымов вторичной окислы. Каждый из этих вариантов применения основан на способности материала к быстрому наращиванию прочности, стойкости к нагреву и тепловому удару и выдерживать повторяющееся механическое воздействие и истирание. Большинство вариантов промышленного применения этих материалов связано в дополнительным ограничением, требующим возврат к эксплуатации через 24 ч или меньше, а системы из чистого алюмината кальция способны выдавать более 51 МПа в пределах 24 ч.

Раннее развитие прочности глиноземистого цемента позволяет возвращать высокотемпературные установки под пар с минимальным межремонтным сроком службы, таким образом обеспечивая благоприятное соотношение литье/ производительность [5].

Еще одной областью применения чистоглиноземистого торкретбетона является футеровка сооружений для обучения пожарных. Эти литые на месте или блочные здания используются пожарными для обучения в условиях реального пожара. Обычно перед возгоранием штабелируются и пропитываются мазутом большие количества горючих материалов, например, деревянных поддонов или тюков сена. Когда они будут охвачены пламенем, нередко создаются температуры, превышающие 980 °С. Для проверки целостности конструкций, обучаемые пожаротушению быстро гасят пламя струями воды под высоким давлением, что приводит к экстремальному тепловому удару. Обычные бетоны или торкретбетоны не могут выдерживать такие повторяющиеся термические нагрузки. Торкретбетоны на основе чистого алюмината кальция оказались надежным средством защиты этих конструкций и широко применяются.

Известняк в качестве источника оксида кальция и боксит или кальцинированный глинозем являются обычными исходными материалами для производства глиноземистого цемента. Иногда, из-за дефицита этих исходных материалов, особенно боксита, который имеется лишь в немногих странах, которые заключают соглашения между собой, чтобы контролировать цены и производство боксита, в дополнение к относительно высокой твердости боксита, в связи с чем требуется специальная обработка (измельчение), эти требования отражаются на цене изготавливаемого глиноземистого цемента. Поэтому в последние годы исследователи усиленно работают в области использования альтернатив бокситу, известняку или и тому, и другому материалу для производства огнеупорного цемента [5].

M.F. Zawrah и N.M. Khalil использовали побочный продукт гидроксида кальция, идущий в отходы при приготовлении газа этилена, в качестве аль-

тернативы известняку как источнику оксида кальция вместе с бокситом в качестве источника оксида алюминия для производства огнеупорного глиноземистого цемента. N.M. Khalil изготавливал другой тип огнеупорного цемента на основе силиката бария, используя египетский каолин с баритом. L.G. Girgis и другие изготавливали глиноземистые цементы, содержащие алюмомгнезистую шпинель из доломита с кальцинированным глиноземом.

В Египте при производстве алюминия в отходы идут огромные количества алюминиевого шлака (окалина) и существенные количества алюминиевого шлама, порождая много экологических проблем и проблем со здоровьем людей. С другой стороны, потребности Египта в огнеупорном цементе превышают 12000 т.

Смеси глиноземистого цемента можно было бы изготавливать в два раза более выгодным способом с использованием дешевых отходов в виде алюминиевого шлама и алюминиевого шлака (окалина) в качестве источников CaO и Al_2O_3 , соответственно, с некоторыми добавками глинозема для изготовления ценного глиноземистого цемента. Цементные смеси, приготовленные их 45—50 % алюминиевого шлама, 37,5—41,25 % алюминиевого шлака и 12,5—13,75 % глинозема, выбраны в качестве оптимальных цементных смесей, так как они соответствуют требованиям международных стандартов [5].

С накоплением промышленных отходов нарушается экологическое равновесие. Земельным комиссиям приходится отводить участки для хранения отходов, которые могли бы быть использованы в градостроительстве или сельском хозяйстве. Вместе с тем из отходов или из отходов в комбинации с природным сырьем могут быть изготовлены практически все основные строительные материалы. Использование техногенного сырья в производстве строительных материалов способствует также снижению экологической напряженности в регионах.

За последние годы все большее применение находят фосфатные вяжущие на основе фосфорных кислот, преимущественно ортофосфорной. Их получают при затворении фосфорной кислотой порошков оксидов металлов: алюминия, хрома, титана, меди, магния, железа.

Фосфатные вяжущие, имеющие высокую прочность после твердения способны увеличить прочность при нагреве. Они обладают высокой термостойкостью и многие из них характеризуются высокой огнеупорностью (алюмофосфатные — 1750 °С, хромофосфатные - 2100 °С) [6].

Глиноземсодержащий шлам щелочного травления целесообразно использовать в производстве жаростойких композитов на основе фосфатных связующих (Пат. 2387614 РФ, Пат. 2385304 РФ). В качестве фосфатных связующих применялась ортофосфорная кислота H_3PO_4 в чистом виде, но можно использовать и однозамещенный фосфорнокислый алюминий $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, двухзамещенный фосфорнокислый алюминий $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, хромоалюминий фосфорнокислый или алюмохромофосфатное связующее (АХФС) с общей формулой $\text{Cr}_n\text{Al}_{4-n}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, где $n = 1 \div 3$.

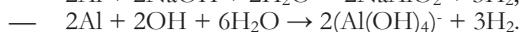
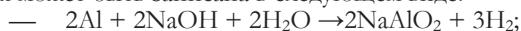
Глиноземсодержащие шламы, образуемые при обработке алюминия, целесообразно использовать в производстве кислотоупоров (Пат. 2387614 РФ, Пат. 2385304 РФ) на основе тугоплавких глин. Известны патенты по использованию шламов щелочного травления алюминия: в производстве клинкерных керамических изделий на основе необогащенного каолина

(Пат. 2443654 РФ) и для изготовления керамического кирпича на основе бейделлитовой глины (Пат. 2412130 РФ).

Шлам щелочного травления алюминия является отходом Самарского металлургического завода. На заводе образуются два вида шлама: глиноземсодержащий в результате обработки алюминиевой ленты щелочью NaOH и кальцийсодержащий, представляющий собой смесь шламов щелочного травления алюминия и карбонатного шлама, образующегося после умягчения воды.

Алюминий и его сплавы чаще всего травят в растворе, содержащем 50 — 150 г/л едкого натрия, нагретом до 50 — 70 °С. Продолжительность травления в зависимости от состояния поверхности и концентрации едкого натрия составляет 0,5 — 1,5 мин. Травление алюминия и его сплавов связано с уменьшением начальных размеров деталей, что особенно следует учитывать при обработке плакированных деталей и деталей, имеющих жесткие допуски. В последнем случае травление проводят в растворах с меньшей концентрацией едкого натрия.

В результате травления алюминия в едком натрии образуется алюминат натрия и выделяется водород. Алюминий растворяется в едком натрии с выделением водорода и формированием составного алюмината, который существует только в щелочном растворе. Присходящая в этом случае реакция может быть записана в следующем виде:



Интенсивное выделение водорода свидетельствует о быстром растворении алюминия и может служить сигналом для выгрузки деталей из раствора [6].

После регенерации щелочей из отработанных травильных растворов осаждается осадок — глиноземсодержащий шлам, концентрирующийся на дне ванны и постепенно кристаллизующийся. Шламы этой группы отличаются высоким содержанием Al_2O_3 . Благодаря этому при их использовании в составах керамических масс значительно повышается термостойкость кирпича. Повышенное содержание в шламе щелочей позволяет снизить температуру обжига кирпича и тем самым повысить прочность изделия, а высокое содержание п.п.п. снизить его массу. Шламы, образуемые при обработке алюминия и его сплавов, отличаются от других отходов высокой степенью дисперсности (9000 — 10000 $\text{см}^2/\text{г}$), следствием чего является большая пластичность (число пластичности 8 — 12).

Солевые алюминиевые шлаки являются отходами алюминиевого производства. По показателям острой токсичности в эксперименте на теплокровных животных (мыши) и двух видах гидробионтов (ветвистоусые рачки *Daphnia magna* Straus и зеленые протококковые водоросли *Scenedesmus quadricauda*) солевые отходы относятся к III классу опасности по степени воздействия на организм и к IV классу опасности для окружающей среды [6].

Список литературы

1. Ржевчицкий Э.П., Петровский А.А., Немчинова Н.В., Иванов А.А. Разработка технологии переработки теплоизоляционной части отработанной футеровки алюминиевых электролизеров // Вестник Иркутского государственного технического университета.- 2017.- Т. 21, № 9 (128).- С. 201-209.

2. *Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М., Спектор Ю.Е.* Утилизация отходов алюминиевого производства в керамической промышленности // Журнал Сибирского федерального университета // Серия: Техника и технологии .- 2012.- Т. 5, № 4.- С. 442-453.

3. *Стеценко В.Ю.* Металлотермическая переработка стружки алюминиевых сплавов, окалины и доменного присада // Литье и металлургия.- 2011.- № 3S (62).- С. 176-177.

4. *Хлыстов А.П., Безгина А.Н., Власов А.В., Лиев А.П.* Получение комплексного жаростойкого вяжущего на основе алюмосиликатных и высокоглиноземистых отходов промышленности // Огнеупоры и техническая керамика.- 2012.- № 7-8.- С. 52-56.

5. *Эваис Э.М., Ахмед П.М.З., Халил Н.М., Амин М.С., Баракат М.А.* Использование алюминиевого шлама и алюминиевого шлака (окалины) для изготовления глиноземистого цемента // Огнеупоры и техническая керамика.- 2010.- № 11-12.- С. 61-69.

6. *Абдрахимов В.З., Абдрахимов Е.С.* Инновационные направления по использованию шламов щелочного травления и солевых алюминиевых шлаков в производстве жаростойких композитов и кислотоупорах // Экология и промышленность России.- 2014.- № 11.- С. 36-37.

ЗАПАТЕНТОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ МНОГОТОННАЖНЫХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА (ОБЗОР)

Д.т.н. С.П. Иванков, А.В. Троицкий

В обзоре представлены по запатентованным технологическим решениям переработки и утилизации многотоннажных отходов алюминиевого производства. Из многотоннажных отходов металлургического производства, образующихся при переработке природных полезных ископаемых одними из приоритетных являются отходы алюминиевого производства, хранение которых в отвалах приводит к масштабному загрязнению окружающей среды. Исходя из их количественных характеристик, состава, свойств, широкой возможности и значимости полезного использования, ресурсной ценности, основной задачей в настоящее время является создание прорывных технологий их переработки и утилизации

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Запатентованные способы переработки фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства
2. Запатентованные способы переработки отходов электролитического производства алюминия
3. Запатентованные способы переработки техногенных отходов электролитического производства алюминия
4. Запатентованные способы переработки и утилизации различных видов алюминийсодержащих отходов

Список литературы

ВВЕДЕНИЕ

Из многотоннажных отходов металлургического производства, образующихся при переработке природных полезных ископаемых одними из приоритетных являются отходы алюминиевого производства, хранение которых в отвалах приводит к масштабному загрязнению окружающей среды. Исходя из их количественных характеристик, состава, свойств, широкой возможности и значимости полезного использования, ресурсной ценности, основной задачей в настоящее время является создание прорывных технологий их переработки и утилизации [2, 5, 6].

Основным методом оценки качества многотоннажных отходов алюминиевого производства и их пригодности к комплексной переработке и утилизации может служить аналитическое исследование совокупности запатентованных ресурсосберегающих технологических решений различного целевого назначения [1, 3, 4].

Такой подход является наиболее информативным и достоверным методом оценки правильности решения проблемы отходов алюминиевого производства и созданию соответствующих рыночных условий для вовлечения их в промышленный оборот, для минимализации экологических и инвестиционных рисков.

Именно при таком подходе проблема многотоннажных отходов алюминиевого производства, исходя из методов её решения, перефокусируется не только на задачу переработки данного вида вторсырья, но и возвращения в производство материалов с улучшенными свойствами [1, 3, 4].

Запатентованные технические решения, представленные в данной статье можно условно разделить по следующим направлениям:

1. Запатентованные способы переработки фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства. Патенты 1-7.

2. Запатентованные способы переработки отходов электролитического производства алюминия. Патенты 8-9.

3. Запатентованные способы переработки техногенных отходов электролитического производства алюминия. Патент 10-12.

4. Запатентованные способы переработки и утилизации различных видов алюминийсодержащих отходов. Патент 13-17.

1. ЗАПАТЕНТОВАННЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ФТОРУГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

1. Патент RU 2 472 865 от 31.08.2011 г.

Способ переработки фторсодержащих отходов электролитического производства алюминия.

Запатентованное техническое решение относится к области цветной металлургии и может быть использовано при переработке фтор- и углеродсодержащих твердых отходов, производства алюминия, к которым относятся: угольная пена, углеродистые отходы капитального ремонта электролизеров (отработанная футеровка), хвосты флотации угольной пены, пыль и шламы газоочистки, шламы со шламовых полей. С этими отходами теряются ценные элементы: фтор, углерод, алюминий, натрий. Неперерабатываемые отходы или осадки от их частичной переработки относятся к третьему классу опасности, для их хранения используются дорогостоящие шламохранилища, которые представляют экологическую опасность и занимают значительные площади. Рекультивация шламохранилищ также требует значительных средств.

В настоящее время данные виды отходов в основном утилизируются при помощи флотационного метода, который достаточно затратен и не позволяет достичь высокого извлечения фтора.

Вторичный отход после флотации - хвосты складываются в значительных количествах на шламовых полях, что приводит к потере ценных компонентов (F, Al₂O₃, содопродукты), требует постоянной платы за хранение отходов и свободных площадей для складирования, а также оказывает негативное влияние на окружающую среду в районе расположения алюминиевых заводов.

Технологическая схема флотации угольной пены является сложной, требует применение дорогостоящего оборудования, квалифицированного персонала и рентабельно только при переработке больших объемов угольной пены.

В то же время в связи с применением новых технологий получения алюминия (обоженных анодов) объем образования угольной пены снизился с 30-40 кг на одну тонну алюминия до 1-3 кг. В этих условиях применение флотации стало нецелесообразно и на новых заводах отделение флотации не строится. Угольная пена складывается в отвалах. Необходим другой способ, позволяющий эффективно перерабатывать небольшие объемы угольной пены.

Для переработки вышеперечисленных отходов используются различные способы, в том числе способ переработки углеродистого шлама, выводимого из системы электролитического получения алюминия, содержащего частицы углерода, различные фтористые соединения, криолит, глинозем, с влажностью до 40%, включающий его смешения с глинозем-сода-известняксодержащей шихтой глиноземного производства и совместную термическую обработку, в котором углеродистый шлам вводят в глинозем-сода-известняксодержащую шихту глиноземного производства в виде пульпы или в частично обезвоженном состоянии в количестве 2-10% по сухой массе, при этом известняк в шихте дозируют на образование CaF_2 , $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{CaO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

При этом термическую обработку ведут при температуре выше 1000°C в печи спекания до получения опека, который подвергают гидрохимической обработке по известным способам глиноземного производства для извлечения соединения алюминия, щелочных металлов, а твердый остаток после обработки используют в производстве цемента, силикатного кирпича, дорожного строительстве.

Основным недостатком известного способа является то, что фтор не возвращается в процесс производства алюминия, а теряется в виде нерастворимого осадка, кроме того, недостатками являются:

- необходимость использования специального оборудования и значительные энергетические затраты;
- в твердом осадке присутствуют до 2-5% соединений фтора, что ограничивает возможность его использования;
- углеродистая часть отходов безвозвратно теряется;
- для переработки отходов в шихту необходимо вводить большой объем дополнительных материалов - глинозем, соду, известняк.

Известен способ переработки твердых отходов шламового поля алюминиевого производства, заключающийся в спекании шлама, измельчении и выщелачивании опека водой и фильтровании пульпы, в котором шлам спекают без предварительной отмывки от сульфатов и карбонатов. При этом шлам спекают при постоянном доступе воздуха при 750-850°C в течение 20-40 минут, спек измельчают и выщелачивают водой при соотношении Т:Ж от 1:3 до 1:5, твердый осадок, содержащий криолит и глинозем, после сушки при 100-150°C в течение 30-60 минут используют в качестве сырья для производств алюминия, а раствор, содержащий гидроалюминат натрия, используют в качестве щелочного коагулянта.

Основным недостатком известного способа является выгорание углерода при обработке, что приводит к полной потере углеродистой части отходов.

Кроме того, недостатками являются:

- сложность технологической схемы, состоящей из нескольких операций: спекания, дробления, выщелачивания и сушки;
- низкое качество твердого осадка, содержащего много невыгоревшего углерода.

Известен способ переработки фтор- и углеродсодержащих отходов, включающий измельчение отходов, и нагрев в электропечи до 1300°C в течение 20 минут. При этой температуре свободный электролит выплавляется и собирается в тигле. Затем повышают температуру в электропечи до 2200-2500°C и выдерживают ее в течение 0,5-1,0 часа.

В этот период содержащиеся в углеродистом материале фтористые соли испаряются, улавливаются и конденсируются.

Основным недостатком известного способа является утилизация только фтористых солей, углеродная часть теряется, кроме того, выявлена сложность технологической схемы, требующей применения термостойкого оборудования до 2500°C.

Задачей запатентованного технического решения является повышение техникоэкономических показателей процесса электролитического производства алюминия.

Техническими результатами описываемого способа являются извлечение из отходов ценных компонентов и возвращение их в технологический процесс, утилизация отходов с получением углеродистого остатка, пригодного для использования в различных отраслях промышленности в качестве энергоносителя, восстановителя, сорбента и других целей.

Вышеперечисленные технические результаты достигаются тем, что в способе переработки фторсодержащих отходов электролитического производства алюминия, включающем загрузку материала в металлургическую печь, нагрев, выдержку в течение 0,5-1,0 часа, в отходы перед нагревом вводят добавку фтористых солей щелочно-земельных и/или щелочных металлов в количестве 1-5%, нагрев ведут до температуры 1100-1300°C, проводят выдержку при этой температуре без доступа воздуха или с ограничением доступа с подачей газообразных продуктов реакции в систему «сухой» газоочистки и последующее разделение фаз электролита и углерода в виде углеродного остатка.

При этом в качестве добавки при приготовлении шихты предпочтительно используется фтористый кальций, нагрев ведут до температуры не более 1300°C, нагрев осуществляется в индукционной печи без доступа воздуха, а газообразные продукты реакции отводятся в систему «сухой» очистки газов основного производства алюминия;

- переработку отходов ведут термическим способом с нагрева исходных продуктов до температуры более 1100°C;
- разделение фаз электролита и углерода после термической обработки;
- выдержка отходов в металлургическом агрегате в течение 0,5-1,0 часа.

Кроме того, газообразные продукты реакции направляются в существующую на алюминиевых заводах «сухую» систему газоочистки, что позволяет избежать дополнительных затрат и практически полностью сразу утилизировать содержащиеся в газах соединения фтора, алюминия и натрия.

Техническая сущность запатентованного технического решения заключается в следующем: фторуглеродсодержащие отходы первоначально смешиваются с фтористыми солями щелочно-земельных и/или щелочных металлов, предпочтительно с фтористым кальцием. При этом качество смешения не имеет большого значения, так как добавки и электролит имеют близкие температуры плавления.

Добавки солей могут просто загружаться в металлургическую печь одновременно с отходами. Далее отходы разогреваются в металлургической печи, предпочтительно в тигле индукционной печи, до температуры 1100-1300°C.

При данной температуре в течение 0,5-1,0 часа без доступа кислорода происходит плавление кусков отходов и добавок фтористых солей. Электролит, содержащийся в отходах, и фтористые соли осаждаются на дно печи в виде отдельной фазы, а углеродистая составляющая в виде более легкой фазы всплывает на поверхность и может быть легко отделена от электролита.

Ввиду отсутствия в процессе влаги возгонка фтористых соединений составляет незначительную величину. Чем ниже температура, тем меньше переход фтористых соединений в газовую фазу. Снижение температуры и качество разделения электролита и углерода достигается за счет введения добавок фтористых солей, которые обеспечивают повышение текучести электролита и уменьшение смачиваемости углерода, что позволяет получить углеродистый материал с низким содержанием фтора, а также легко разделять электролит и углерод.

Состав отходящих газов близок к составу газов от электролизеров производства алюминия, при этом, по данным материального баланса, объем этих газов составляет 0,5% от объема газов основного производства. Таким образом, при расположении рядом с основным производством, не требуется строительства дополнительной газоочистки.

Ведение процесса при температуре ниже 1100°C не позволяет качественно разделить электролит и углерод, кроме того, в углероде остается много фтора.

Повышение температуры выше 1300°C не улучшает технологических показателей, при этом в газовую фазу переходит больше фтора и увеличивает расход энергии.

Процесс целесообразно вести без доступа воздуха во избежание выгорания ценного углерода и увеличения объема отходящих газов. При объеме добавок менее 1% от веса отходов эффект их применения незначителен, при введении более 5% добавок снижается качество электролита, что ограничивает возможности его дальнейшего использования.

Наиболее применимым агрегатом для переработки отходов является индукционная печь, имеющая следующие преимущества:

- низкий расход энергии на термическую обработку;
- простота конструкции, одностадийность технологической схемы;
- возможность переработки как больших, так и малых объемов фторуглеродсодержащих отходов;
- возможность переработки как мелкодисперсного, так и кускового материала.

Преимуществом запатентованного способа термической переработки отходов является полная утилизация всех ценных компонентов и отсутствие вторичных отходов, то есть безотходная технология. Основной продукт - электролит, содержащий фтор, алюминий и натрий, возвращается в процесс получения алюминия.

Углеродный материал с содержанием углерода 93-98% без экологически вредных примесей может использоваться как топливо, восстановитель, сорбент, сырье для производства электродной продукции и других целей.

Формула изобретения

1. Способ переработки фторсодержащих отходов электролитического производства алюминия, включающий загрузку материала в металлургическую печь, нагрев, выдержку в течение 0,5-1,0 ч, отличающийся тем, что в отходы перед нагревом вводят добавку фтористых солей щелочноземельных и/или щелочных металлов в количестве 1-5%, нагрев ведут до температуры

1100-1300°C, проводят выдержку при этой температуре без доступа воздуха или с ограничением доступа с подачей газообразных продуктов реакции в систему сухой газоочистки и последующее разделение фаз электролита и углерода в виде углеродного остатка.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве добавки используют фтористый кальций CaF_2 .

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве добавки используют криолит Na_3AlF_6 .

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что нагрев ведут до температуры, превышающей температуру плавления материала.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что нагрев отходов производят в индукционной печи.

2. Патент RU 2 586 389 от 19.03.2015 г.

Способ переработки фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства.

Описываемое техническое решение относится к способу переработки фторуглеродсодержащих отходов производства алюминия электролизом расплавленных солей. Запатентованный способ включает высокотемпературную обработку отходов в присутствии кислородсодержащего газа с получением вторичного сырья для производства алюминия, обработку отходов осуществляют путем газификации с получением горючего фторсодержащего синтез-газа и твердых продуктов газификации. При этом содержание углерода и углеродсодержащих веществ во фторуглеродсодержащих отходах поддерживают не менее 43 вес.%. В качестве фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства используют отработанную угольную футеровку электролизеров, огарки обожженных анодов, пыль электрофильтров, шлам газоочистки, хвосты флотации электролитной угольной пены или смесь перечисленных отходов в различных комбинациях. В качестве кислородсодержащего газа используют смесь водяного пара с воздухом и/или кислородом.

Переработку отходов могут осуществлять методом плазменной газификации в т.ч. в плазме водяного пара, а получаемый горючий фторсодержащий синтез-газ используют в качестве источника тепловой энергии в различных технологических процессах производства алюминия, в частности для сушки смешанного криолита, при обжиге кокса и анодных блоков. Фторсодержащие соединения, входящие в состав синтез-газа или продуктов его сгорания, улавливают на сухой адсорбционной и/или мокрой абсорбционной газоочистках и возвращают в электролиз алюминия, а твердые продукты газификации перерабатывают на глиноземе или без переработки возвращают в процесс электролиза алюминия. Обеспечивается снижение энергозатрат.

3. Патент RU 2 429 198 от 19.03.2010.

Способ переработки твердых фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия.

Описываемое техническое решение относится к цветной металлургии, в частности к переработке фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, к которым относятся: углеродистые отходы

капитального ремонта электролизеров (отработанный футеровка), хвосты флотации угольной пены, пыль и шламы газоочистки, шламы со шламовых полей. С этими отходами теряются ценные элементы: фтор, углерод, алюминий, натрий. Неперерабатываемые отходы или осадки от их частичной переработки относятся к 3 классу опасности, для их хранения используются дорогостоящие шламохранилища, которые представляют экологическую опасность и занимают значительные площади. Рекультивация шламохранилищ также требует значительных средств.

Для переработки вышеперечисленных отходов используются различные способы.

Известен способ переработки углеродистого шлама, выводимого из системы электролитического получения алюминия, содержащего частицы углерода, различные фтористые соединения, криолит, глинозем, с влажностью до 40%, включающий его смешение с глинозем-сода-известняксодержащей шихтой глиноземного производства и совместную термическую обработку, в котором углеродистый шлам вводят в глинозем-сода-известняксодержащую шихту глиноземного производства в виде пульпы или в частично обезвоженном состоянии в количестве 2-10% по сухой массе, при этом известняк в шихте дозируют на образование CaF_2 , $\text{CaF}_2\text{-3CaO-2SiO}_2$, 2CaOSiO_2

При этом термическую обработку ведут при температуре выше 1000°C в печи спекания до получения опека, который подвергают гидрохимической обработке по известным способам глиноземного производства для извлечения соединений алюминия, щелочных металлов, а твердый остаток после обработки используют в производстве цемента, силикатного кирпича, дорожном строительстве.

Недостатками известного способа являются:

- необходимость использования специального оборудования и значительные энергетические затраты;
- часть фтористых соединений, связанных в процессе спекания в нерастворимые формы, переходит в твердый осадок и не возвращается в основные технологические процессы;
- в твердом осадке присутствуют до 2-5% соединений фтора, что ограничивает возможность его использования;
- углеродистая часть осадка безвозвратно теряется.

Известен способ переработки твердых отходов шламового поля алюминиевого производства, заключающийся в спекании шлама, измельчении и выпелачивании опека водой и фильтровании пульпы, в котором шламы спекают без предварительной отмывки от сульфатов и карбонатов. При этом шламы спекают при постоянном доступе воздуха при $750\text{-}850^\circ\text{C}$ в течение 20-40 минут, спек измельчают и выпелачивают водой при соотношении Т:Ж от 1:3 до 1:5, твердый осадок, содержащий криолит и глинозем, после сушки при $100\text{-}150^\circ\text{C}$ в течение 30-60 минут используют в качестве сырья для производства алюминия, а раствор, содержащий гидроалюминат натрия, используют в качестве щелочного коагулянта.

Известное решение, как и предыдущее, энергетически высокочрезмерно, не позволяет в полной мере извлечь ценные компоненты.

Известен способ получения фтористых соединений, включающий взаимодействие фторсодержащих газов, соды и гидроксида алюминия с последующим отделением фтористых солей от маточных растворов, в котором 40-60% маточных растворов, хвосты флотации производства фтористого натрия и шламы газоочистки подвергают обработке щелочным раствором,

осадок отделяют и направляют в производство строительных материалов, а раствор после очистки от сульфат-ионов направляют на приготовление растворов соды и гидроокиси алюминия.

Основной недостаток известного технического решения - высокое содержание фтора, алюминия, натрия и кальция в осадке, что не позволяет эффективно использовать углеродистую составляющую осадка, тем более что фтор является экологически опасным компонентом.

Задачей запатентованного технического решения является повышение техникоэкономических показателей процесса электролитического производства алюминия.

Техническими результатами описываемого способа являются извлечение из отходов ценных компонентов и возвращение их в технологический процесс, утилизация отходов с получением углеродистого остатка, пригодного для использования в различных отраслях промышленности в качестве энергоносителя, восстановителя, сорбента и других целей.

Вышеупомянутые технические результаты достигаются тем, что в способе переработки фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, включающем обработку отходов водным раствором каустической щелочи с разделением продукта на осадок и раствор с последующей подачей раствора в производство фтористых солей, обработку отходов ведут водным раствором каустической щелочи с концентрацией 25-35 г/дм³ при температуре 60-90°C, осадок после выщелачивания обрабатывают водным 1,0-1,5% раствором органической кислоты при температуре 60-80°C, разделяют продукт на осадок и раствор, раствор подают в производство фтористых солей, а углеродистый осадок направляют на производство углеродсодержащей продукции.

При этом при обработке отходов раствором каустической щелочи, предпочтительно, поддерживают соотношение Ж:Т равным 10:1, а в качестве органической кислоты может быть использована щавелевая кислота.

Техническая сущность запатентованного способа заключается в следующем.

Комплексная переработка фторуглеродсодержащих отходов с глубоким извлечением фтора осуществляется двухстадийной обработкой отходов. На первой стадии производят выщелачивание смеси отходов (пыль и шлам газоочистки, хвосты флотации угольной пены, шлам со шламового поля) раствором каустической соды - NaOH, с концентрацией 25-35 г/дм³, при температуре 60-90°C. При концентрации NaOH менее 25 г/дм³ и температуре ведения процесса менее 60°C снижается извлечение фтора. При концентрации NaOH более 35 г/дм³ и температуре ведения процесса более 90°C извлечение фтора не повышается, но возрастает расход реагента, повышается расход энергии. Предпочтительно, на первой стадии соотношение Ж:Т поддерживать равным 10:1.

В зависимости от количества каждого вида отходов в смеси (содержания фтора) варьируются технологические параметры процесса с целью эффективного его проведения и достижения высоких результатов.

После завершения обработки на первой стадии и разделения продуктов, раствор, обогащенный NaF, подают в производство фтористых солей, а полученный осадок, содержащий 0,8-1,2% фтора и около 85% углерода, подают на вторую стадию, где его обрабатывают 1-1,5% раствором органической кислоты, например щавелевой, при температуре 60-80°C. Концентрация кислоты менее 1,0% и температура менее 60°C не обеспечивают достаточной степени обесфторивания материала, при большем содержании и температуре более 80°C степень очистки от фтора не повышается, но возрастает рас-

ход кислоты и энергии. Использование щавелевой кислоты предпочтительно, так как она более доступна и дешевле, чем аналогичные кислоты, например муравьиная или уксусная.

После второй стадии обработки и разделения продуктов слабокислый раствор (концентрация фтора до $1,5 \text{ г/дм}^3$) подают в производство фтористых солей, что снижает рН процесса кристаллизации криолита, насыщает его дополнительным фтором и снижает криолитовое отношение готового продукта. Обесфторенный осадок (до $0,15\%$ фтора) подают на производство углеродной продукции.

Необходимость проведения второй стадии выщелачивания связана с тем, что при щелочном выщелачивании при температурах до 100°C в углеродистом остатке содержится значительное количество минеральных веществ - соединений фтора с алюминием и натрием, а также фтористого кальция CaF_2 . Это связано с обратимостью реакций выщелачивания в этих условиях. Наиболее труднорастворимым является фтористый кальций.

Проведенные исследования показали, что использование минеральных кислот, например серной или соляной, также не улучшает показателей выщелачивания. Исследования по обработке осадка органическими кислотами синтетического получения дали положительные результаты. Наибольший эффект получен при применении щавелевой кислоты.

Щавелевая кислота - одна из самых сильных органических кислот, при диссоциации по первой ступени она значительно сильнее уксусной. Она образует хорошо растворимые комплексные соединения со многими металлами, что используют для очистки металлов от ржавчины, очистки сантехнических изделий от отложений алюмосиликатов и соединений кальция.

В результате обработки осадка раствором щавелевой кислоты содержание фтора в осадке снижается с $1,0-1,5\%$ до $0,1-0,15\%$. Это позволяет получить углеродистый материал с содержанием углерода $92-98\%$ без экологически вредных примесей. Этот продукт может использоваться как топливо, восстановитель, сорбент, сырье для производства электродной продукции и других целей.

Предлагаемая технология переработки фторуглеродсодержащих отходов позволяет не только перерабатывать образующиеся отходы, но и вернуть в производство ранее накопленные на шламовых полях отходы, улучшив экологическую ситуацию, позволит решить серьезные экологические проблемы алюминиевой промышленности, сократить, а возможно, вообще не расходовать средства на проектирование, строительство и эксплуатацию хранилищ для вторичных отходов, утилизация которых в настоящее время в необходимых объемах практически не производится.

Формула изобретения

1. Способ переработки твердых фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, включающий обработку отходов водным раствором каустической щелочи с разделением продукта на осадок и раствор с последующей подачей раствора в производство фтористых солей, отличающийся тем, что обработку отходов ведут водным раствором каустической щелочи с концентрацией $25-35 \text{ г/дм}^3$ при температуре $60-90^\circ\text{C}$, осадок после выщелачивания обрабатывают водным $1,0-1,5\%$ -ным раствором органической кислоты при температуре $60-80^\circ\text{C}$, разделяют продукт на осадок и раствор, раствор подают в производство фтористых солей, углеродистый осадок направляют на производство углеродсодержащей продукции.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что при обработке отходов раствором каустической щелочи поддерживают соотношение Ж:Т равным 10:1.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве органической кислоты используют щавелевую кислоту.

4. Патент RU 2 497 958 от 26.04.2012 г.

Способ получения брикетов из фторуглеродсодержащих отходов.

Запатентованное техническое решение относится к цветной металлургии, к переработке фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия и может быть использовано для получения брикетов.

Фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия относятся к многоотоннажным техногенным отходам, из которых возможно извлечение отдельных компонентов с целью их дальнейшего полезного применения.

В алюминиевой промышленности широко применяются технологии извлечения ценных компонентов из отходов электролитического производства алюминия и возвращения их в технологический процесс. В результате таких технологических операций также образуется значительное количество вторичных техногенных отходов, которые не находят применения и перемещаются на шламовые поля. Важной задачей является переработка (утилизация) именно этих отходов.

Известен способ переработки углеродистого шлама (хвосты флотации угольной пены, пыль и шламы газоочистки электролизного производства), включающий его смешение с глинозем-сода-известняк содержащей шихтой глиноземного производства в определенных соотношениях и совместную термическую обработку при температуре выше 1000°С с получением опека, последующей его гидroxимической обработкой по известным способам глиноземного производства с получением глинозема, соды, поташа.

При достаточно высоком извлечении ценных компонентов (до 90%) данная технология требует значительных энергетических затрат, затрат на транспортировку отходов. Наличие в перерабатываемых отходах значительного количества углеродистой составляющей позволяет несколько снизить энергетические затраты за счет внесения в процесс тепловой составляющей от сгорания углерода.

Одним из перспективных направлений переработки углеродсодержащих отходов является получение из них восстановительных или топливных брикетов.

Известен способ получения материала из отходов металлургического производства, включающий введение в отходы модифицирующей кремнеземсодержащей добавки в виде пыли электрофильтров газоочистки производства технического кремния и/или ферросилиция, перемешиванием и последующим затвердеванием материала, в котором в качестве отходов используют фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия, дополнительно вводят жидкое натриевое стекло, портландцемент и воду при следующем соотношении компонентов, мас. %: фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия - 35-62; портландцемент - 4-7; жидкое натриевое стекло - 10-15; вода - остальное, а затем производят сушку получаемого материала до затвердевания.

По данному способу используются фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия, но в переработку идет только один вид отходов - шлам газоочистки.

Известен способ получения окускованных материалов, включающий смешение, формование и термообработку шихты, содержащей окускованный материал, углеродсодержащий компонент, флюс и тонкодисперсные фторуглеродсодержащие отходы алюминиевого производства в виде хвостов флотации угольной пены, в котором используют хвосты флотации угольной пены в количестве 0,3-2,5 мас. %.

По данному способу используются фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия, но только в виде хвостов флотации угольной пены и в очень незначительном количестве.

Известен способ получения окатышей плавикового шпата, включающий скатывание концентрата со связующим, сушку и обжиг окатышей, в котором в качестве связующего используют пыли алюминиевого производства и обжиг ведут при 950-980°C.

По данному способу используются фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия, но в переработку идет только один вид отходов - шлам газоочистки и в очень небольших количествах.

Известен способ получения брикетов на основе термообработанной смеси углеродного топлива и связующего-лигносульфоната или мелассы и остатка нефтепереработки, включающий смешение измельченного углеродного топлива, выбранного из угля, кокса, отходов углеродных электродов или их смесей со связующим лигносульфоната или мелассой (1-10%) и остатка нефтепереработки (1-10%), брикетирование смеси, термообработку брикетов при температурах 150-180°C или 230-260°C и последующее их охлаждение.

Основной недостаток известного решения дополнительные затраты на подготовку сырьевых материалов для брикета: ситовой рассев углеродного топлива, нагрев связующего. Изменяющийся компонентный состав брикетированного материала требует перенастройки оборудования и технологии. Значительные затраты на процесс брикетирования снижают технико-экономическую эффективность переработки.

Известен способ переработки фторуглеродсодержащих отходов электролитического получения алюминия, содержащих хвосты флотации угольной пены и шлам газоочистки, включающий смешивание отходов со связующим, брикетирование полученной смеси, в котором шлам газоочистки используют в качестве связующего при брикетировании хвостов флотации угольной пены. Хвосты флотации угольной пены и шлам газоочистки предварительно могут быть подвергнуты обработке, например обесфториванию, кальцинации. Хвосты флотации угольной пены и шлам газоочистки могут быть смешаны в пропорции 10-90÷90-10 при температуре от -10 до +130°C.

Задачей описываемого технического решения является комплексная переработка вторичных углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия и улучшение экологической ситуации.

Техническим результатом является получение углеродистых брикетов с высокими потребительскими свойствами при высокой технико-экономической эффективности процесса.

Технический результат достигается тем, что в способе получения брикетов из фторуглеродсодержащих отходов электролитического получения алюминия, содержащих хвосты флотации угольной пены и отходы газоочистки, включающем смешивание отходов со связующим, брикетирование полученной смеси при смешивании хвостов флотации угольной пены в качестве связующего используют шлам и/или пыль газоочистки, при следующем соотношении компонентов, % вес.:

шлам газоочистки	40÷75
пыль газоочистки	25÷60,

Пыль газоочистки подают при добавлении воды, не более 10%, сверх 100% связующего, а после брикетирования полученной смеси, проводят термообработку брикетов при температуре $200\div 400^{\circ}\text{C}$ и последующее охлаждением на воздухе.

Кроме того, на смешивание подают хвосты флотации угольной пены в количестве не более 70% вес. от общего веса полученной смеси, а шлам газоочистки, подаваемый на смешение должен быть влажностью не более 80%. Пыль газоочистки, применяемая в качестве связующего, может быть с высоким содержанием связующего (от 10 до 25%)

Техническая сущность предлагаемого решения заключается в следующем.

В запатентованном техническом решении реализуется технология комплексной переработки мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия с получением товарного продукта в виде углеродистых брикетов с достаточно высокими потребительскими свойствами. Как в качестве основы брикета, так и качестве связующего использованы углеродсодержащие отходы одного и того же производства, находящиеся на территории одной промышленной площадки. Снижаются транспортные и сопутствующие им расходы на исходные материалы. Затраты на приготовление, брикетирование, термообработку незначительны. Снижение себестоимости производства брикетов за счет этих статей в значительной мере повышает эффективность процесса переработки.

Соотношения между компонентами установлены экспериментально и подтверждены опытно-промышленными испытаниями.

Процесс формирования брикета включает две стадии. На первой стадии производится смешивание компонентов основы со связующим с получением однородной смеси и прессование из нее изделий - брикетов. Необходимо, чтобы брикет обладал необходимой и достаточной сырой прочностью для обеспечения сохранения формы при его перемещении на термообработку. В предлагаемом решении эти задачи решаются при применении в качестве связующего сухого компонента - пыли газоочистки электролитического производства алюминия и влажного компонента шлама газоочистки с хвостами флотации угольной пены. При смешивании данных компонентов в указанных пределах достигается необходимая и достаточная сырая прочность брикетов. Предпочтительна подача на смешивание хвостов флотации, в количестве не более 70%, т.к. снижается количество смолистых в составе смеси, что затруднит получение после термообработки достаточно прочных гранул. Целесообразно также использование шлама газоочистки и хвостов флотации угольной пены влажностью не более 80%, т.к. затрудняется прессование брикетов из смеси с избыточной влажностью.

На второй стадии, при термообработке брикетов «работают» смолистые соединения, содержащиеся в пыли газоочистки электролитического производства алюминия и в шламе газоочистки электролитического производства алюминия. В процессе термообработки при температуре $200\div 400^{\circ}\text{C}$ с последующим охлаждением на воздухе смолистые «цементируют» углеродистые частицы, чем и обеспечиваются прочностные характеристики брикета, в значительной мере определяющие и его потребительские свойства. Соотношения компонентов в смеси установлены путем лабораторных исследований с учетом влажности используемого шлама и хвостов флотации угольной пены, количества смолистых веществ в составе компонентов в смеси, технологичности обработки материала смеси. Данные количественные соотношения подтверждены опытно-промышленными испытаниями. При температуре менее 200°C не обеспечивается достаточная прочность брикета

после термообработки. Поддержание температуры термообработки более 400°C нецелесообразно, т.к. повышает энергетические затраты без достижения более высоких результатов по прочности брикетов.

Промышленное использование запатентованного технического решения на алюминиевых заводах позволяет производить комплексную переработку мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия с минимальными затратами, с получением востребованного продукта - фторуглеродсодержащих брикетов, которые могут быть использованы в черной металлургии, в производстве цемента и в других отраслях. При этом решаются проблемы утилизации отходов электролитического производства алюминия, и улучшается экологическая обстановка.

Формула изобретения:

1. Способ получения брикетов из фторуглеродсодержащих отходов электролитического получения алюминия, содержащих хвосты флотации угольной пены и отходы газоочистки, включающий их смешивание и брикетирование полученной смеси, отличающийся тем, что в качестве связующего используют шлам и/или пыль газоочистки, при следующем соотношении компонентов полученной смеси, % вес.:

шлам газоочистки	40-75
пыль газоочистки	25-60,

при этом пыль газоочистки подают при добавлении воды, не более 10%, сверх 100% связующего, а после брикетирования полученной смеси проводят термообработку брикетов при температуре 200-400°C и последующее охлаждение на воздухе.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что на смешивание подают хвосты флотации угольной пены в количестве не более 70 вес.% от общего веса полученной смеси.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что на смешивание подают шлам газоочистки электролитического производства алюминия влажностью не более 80%.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве связующего применяется пыль газоочистки электролитического производства алюминия с содержанием смолистых веществ от 10 до 25%.

5. Патент RU 2 627 431 от 01.11.2014 г.

Способ получения фторида кальция из фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства.

Описываемое техническое решение относится к химической технологии, а именно к способам извлечения фтора из фторуглеродсодержащих отходов, образующихся в процессе получения первичного алюминия электролизом криолит-глиноземного расплава, с последующим получением товарного продукта в виде фторида кальция.

В настоящее время электролизное производство алюминия сопровождается образованием значительного количества фторуглеродсодержащих отходов, в том числе, отходов, которые образуются в процессах газоочистки - шлама газоочистки и пыли электрофильтров, а также отходов, образующихся в процессе капитального ремонта электролизеров - угольной футеровки, которые затем размещаются на шламовых полях и полигонах промышлен-

ных отходов. При этом содержащиеся в них фтор и углерод безвозвратно теряются, требуются значительные затраты на хранение отходов, реконструкцию или строительство новых шламовых полей, происходит ухудшение экологической ситуации.

Для снижения безвозвратных потерь ценных компонентов и повышения экологической безопасности целесообразна дополнительная переработка данных отходов.

Известен способ получения фтористого кальция из фторсодержащих газов суперфосфатных заводов или кремнефтористоводородной кислоты, в котором фторсодержащие газы или кремнефтористоводородную кислоту обрабатывают раствором аммиака или едкой, или карбонатной щелочи, затем полученный щелочной фторид после отделения кремнекислоты приводят во взаимодействие с известью или известковым молоком, или карбонатом кальция.

В известном способе используют другой исходный материал для получения фторсодержащего раствора - твердые мелкодисперсные фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия, иные режимы обработки материалов.

Известен способ получения фтористого кальция путем взаимодействия раствора фтористого калия с гидроксидом кальция, отделением влажного остатка фильтрацией, сушкой последнего, брикетированием и прокалкой, в котором гидроксид кальция берут в избытке 0,5-7% от стехиометрии, а брикетирование ведут в присутствии влажного осадка в соотношении 1:(3-5).

В известном способе используют другой раствор, иные режимы обработки раствора и последующей обработки материала.

Известен способ получения фторида кальция из фторсодержащих газов производства минеральных удобрений, включающий абсорбцию газов обратным раствором, нейтрализацию щелочным реагентом, обработку фторсодержащего раствора карбонатом кальция с последующим отделением, промывкой и сушкой продукта, в котором в качестве щелочного реагента используют раствор фторида калия, после нейтрализации осадок кремнефторида калия отделяют от плавиковой кислоты и обрабатывают раствором поташа, отделяют диоксид кремния от фторсодержащего раствора и подают его в количестве 33-36% на стадию нейтрализации, а плавиковую кислоту направляют на промывку продукта.

В известном техническом решении используют другой исходный материал для получения раствора, иные режимы обработки раствора и последующей обработки материала.

Известен способ переработки содосульфатного раствора, получаемого после очистки газа электролизных корпусов при производстве алюминия, включающий очистку газа от серных окислов и фтористых соединений путем их орошения сод о сульфатным раствором в мокрых скрубберах, выделение из раствора после газоочистки основного количества фтористого натрия в виде криолита, в котором сод о сульфатный раствор, очищенный от криолита, дополнительно очищают от фтористого натрия путем его обработки при $t=95-105^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5-2 ч известковым молоком, вводимым в сод о сульфатный раствор из расчета стехиометрического связывания фтора, содержащегося в растворе, в CaF_2 , после чего очищенный от фтора содосульфатный раствор далее подвергают концентрирующей выпарке до достижения плотности упаренного раствора до $1,37 \pm 0,02$ г/л и выделяют из него в осадок сульфат натрия в виде безводной беркентовой соли путем введения в упаренный раствор карбонатной соды до достижения concentra-

ции титруемой щелочи в маточном растворе 215-230 г/л Na_2O и плотности раствора в суспензии до $1,35 \pm 0,02$ г/л и перемешивания суспензии при температуре 95-100°C в течение 30-40 минут.

В известном способе дополнительным переделом переработки содо-сульфатного раствора, очищенного от криолита, является очистка от фтористого натрия путем его обработки при температуре 95-105°C в течение 1,5-2 ч известковым молоком, вводимым в сод о сульфатный раствор из расчета стехиометрического связывания фтора, содержащегося в растворе, в CaF_2 .

В качестве фторсодержащего раствора используют раствор, полученный путем выщелачивания твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, фторуглеродсодержащие отходы подают на обработку в соотношении 1: (9-11) по отношению к раствору гидроксида натрия с 2-2,5% концентрацией, обработку ведут при температуре выщелачиваемого раствора 75-85°C, а полученный фторсодержащий раствор направляют на обработку гидроокисью кальция.

Также известен способ получения фторида кальция из фторсодержащих растворов, который заключается в получении фторида кальция из фторсодержащих растворов после выщелачивания хвостов флотации угольной пены, включающий обработку хвостов флотации угольной пены в соотношении 1:(6-10) по отношению к раствору гидроксида натрия с 2-2,5% концентрацией, при этом обработку ведут при температуре выщелачиваемого раствора 75-80°C, затем полученный фторсодержащий раствор обрабатывают гидроокисью кальция с последующим разделением раствора и пульпы и выделением фторида кальция, при этом гидроокись кальция подают на обработку в соотношении (1,8-2,1):1 по отношению к содержанию фтора в растворе, и при температуре обрабатываемого фторсодержащего раствора 40-55°C, а после обработки полученный фторид кальция промывают водой при температуре 80-90°C в течение 20-40 минут.

Недостатком данного способа является то, что концентрация фторида натрия во фторсодержащем растворе после обработки хвостов флотации угольной пены раствором гидроксида натрия составляет около 9,5 г/л, что говорит о необходимости донасыщения фторсодержащего раствора до концентрации фторида натрия в нем 15 г/л для эффективного ведения процесса кристаллизации фторида кальция.

Задачей описываемого технического решения является повышение техникоэкономических показателей процесса регенерации фтора из техногенных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия и возвращение в технологический процесс в виде качественного востребованного продукта - фторида кальция, а также возможное использование других побочных продуктов предлагаемой технологической обработки.

Техническим результатом является получение качественного, востребованного в основном производстве продукта - фторида кальция, произведенного из твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия с содержанием фтора в твердой фазе от 12 до 25%, возможное практическое использование побочных продуктов, получаемых по предлагаемой технологии.

Технический результат достигается тем, что в способе получения фторида кальция из фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства, включающем обработку фторсодержащих растворов гидроокисей кальция с последующим разделением раствора и пульпы и выделением фторида кальция, который затем промывают водой, в качестве фторсодержащего раствора используют раствор, полученный путем выщелачивания твердых мел-

кодисперсных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия в виде шламов газоочистки, пыли электрофильтров и отработанной угольной футеровки, при этом фторуглеродсодержащие отходы подают на обработку в соотношении Т:Ж1:(10- 11) по отношению к 2-2,5% раствору гидроксида натрия, обработку ведут при температуре выщелачиваемого раствора 65-85°C.

Фторсодержащий раствор после обработки гидроксидом кальция могут, направить на рециркуляцию и использовать в процессе выщелачивания следующей партии фторуглеродсодержащих отходов.

Техническая сущность описываемого технического решения заключается в следующем.

При электролитическом производстве алюминия образуются значительные количества фторуглеродсодержащих отходов. Часть отходов перерабатывается на вспомогательных производствах алюминиевого завода. При этом различными способами из отходов извлекаются ценные компоненты, в основном фторсодержащие, которые в виде вторичных фтористых соединений (вторичного криолита) возвращаются в основное производство. Однако большая часть фторсодержащих отходов, даже после их переработки с получением вторичных фтористых продуктов, размещается на шламовых полях или полигонах промышленных отходов. Ценные компоненты, содержащиеся в данных отходах, такие как фтор и углерод, уходят в безвозвратные потери. При этом в силу высокой химической активности фтора, его реакционной и миграционной способности, длительное хранение токсичных фторсодержащих материалов в местах локального размещения может формировать техногенные модули загрязнения почв и грунтовых вод, что ухудшает экологическую ситуацию.

Запатентованное техническое решение направлено на извлечение фтора из твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов, образующихся в процессе получения первичного алюминия электролизом криолит-глиноземного расплава, с последующим получением вторичного продукта-фторида кальция, который может быть использован в электролитическом производстве алюминия взамен поставляемого свежего сырья. Таким образом, появляются возможности снижения безвозвратных потерь ценных компонентов и повышения технико-экономических показателей электролитического производства алюминия за счет возвращения в процесс ценных компонентов и улучшения экологической ситуации.

Положительные результаты описываемого способа достигаются тем, что твердые мелкодисперсные фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия обрабатывают раствором гидроксида натрия, а полученный при таком выщелачивании фторсодержащий раствор дополнительно обрабатывают гидроксидом кальция.

Исследования дисперсного состава шламов газоочистки и пыли электрофильтров показали, что средний диаметр частиц в пробах варьируется в пределах от 7 мкм до 25 мкм. Дисперсный состав угольной футеровки после дробления в шековой мельнице колеблется от 6 до 20 мкм.

Малые размеры частиц исходного материала способствуют эффективности обработки фторуглеродсодержащих отходов, в том числе и выщелачиванием. Кроме того, фторуглеродсодержащие материалы, представленные шламами газоочистки и пылью электрофильтров, не требуют предварительной подготовки перед использованием, что повышает технико-экономическую эффективность их переработки.

В зависимости от состава перерабатываемых по предлагаемой технологии твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов варьируются технологические параметры обработки.

Технологические параметры обработки выщелачиванием мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов в виде шламов газоочистки, пыли электрофильтров и угольной футеровки отработаны экспериментально. Результаты обработки представлены в таблице 1.

Твердые мелкодисперсные фторуглеродсодержащие отходы подают на обработку в соотношении 1:(10-11) к раствору гидроксида натрия с 2-2,5% концентрацией, обработку ведут при температуре выщелачиваемого раствора 65-85°C.

Поддержание соотношения Ж:Т менее 10:1, т.е. раствора гидроксида натрия к фторуглеродсодержащим отходам, нецелесообразно, так как снижается эффективность обработки пульпы, затрудняется технологическая обработка, в то же время, при поддержании соотношении раствора гидроксида натрия более 11:1 к фторуглеродсодержащим отходам снижается производительность переработки отходов.

Обработка фторуглеродсодержащих отходов при температуре выщелачиваемого раствора менее 65°C неэффективна, поскольку снижается извлечение фтора во фторсодержащий раствор. В то же время, обработка при температуре выщелачиваемого раствора более 85°C нецелесообразна, так как повышаются энергетические затраты на обработку без существенного повышения извлечения фтора во фторсодержащий раствор.

Обработку раствора, полученного при таком выщелачивании твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов, гидроксидом кальция с последующим разделением раствора и пульпы и выделением фторида кальция производили по отработанной ранее технологии в соответствии с временной технологической инструкцией на опытно-промышленной установке.

В запатентованном техническом решении в качестве исходного фторсодержащего раствора используют не технологический раствор - осветленный раствор газоочистки электролитического производства алюминия, а раствор, полученный в результате выщелачивания твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия в виде шламов газоочистки, пыли электрофильтров и угольной футеровки.

Это позволяет расширить технологические возможности технологии получения фторида кальция из фторсодержащего раствора, получаемого из мало-востребованных отходов электролитического производства алюминия, также появляется возможность использования фторуглеродсодержащих отходов с содержанием фтора от 15 до 25% в виде пыли электрофильтров и шламов газоочистки, переработка которых методом флотации низкоэффективна.

Возможно практическое использование получаемых побочных продуктов реализации описываемой технологии: фторсодержащий раствор, полученный после обработки фторуглеродсодержащих отходов гидроксидом натрия, обрабатывают раствором гидроксида кальция и направляют на процесс извлечения фтора из фторуглеродсодержащих отходов, а углеродистый осадок после выщелачивания фторуглеродсодержащих отходов и фильтрации может быть направлен на переработку с последующим использованием полученного материала.

Таким образом, использование запатентованной технологии позволяет полностью утилизировать твердые мелкодисперсные фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия с получением основного продукта - фторида кальция - востребованного в основном произ-

водстве, и побочных продуктов, реализация которых также технически и экономически целесообразна.

Выщелачивание фторуглеродсодержащих отходов проводилось в термостойком стеклянном стакане емкостью 400 мл при постоянном перемешивании с помощью механической мешалки. В нагретый до температуры 65-85°C щелочной реагент (NaOH) с 2-2,5% концентрацией помещалась навеска фторуглеродсодержащего материала массой 40 г в соотношении Ж:Т=(10-11):1. Одним из главных условий проведения процесса выщелачивания - поддержание пульпы во взвешенном состоянии, т.е. число оборотов подбиралось каждый раз так, чтобы не допустить осаждения твердых фторуглеродсодержащих частиц. Отбор проб объемом 50 мл проводился через 15, 30, 40 и 60 минут. После выщелачивания пульпа фильтровалась через бумажный фильтр «синяя лента». Отфильтрованный раствор анализировался на содержание фтора.

Условия эксперимента: температура процесса - 65-85°C, общее время выщелачивания - 60 минут, отношение Ж:Т=(10-11):1.

Результаты обработки представлены в таблице 1.

Таблица 1

Концентрация фтора в растворе при выбранных параметрах выщелачивания фторуглеродсодержащих отходов

Время, мин	Концентрация фтора в растворе, г/л		
	Наименование материала		
	Пыль э/ф	Шлам г/о	Угольная футеровка
0	0	0	0
15	5,2	6,4	0,5
30	9,5	9,5	0,9
40	9,2	9,8	1
60	7,8	10,4	1

Результаты обработки технологических параметров по выщелачиванию твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, результаты обработки полученного раствора на опытно-промышленной установке гидроокисью кальция с последующим разделением раствора и пульпы и выделением фторида кальция и промывки продукта водой подтверждают техникоэкономическую эффективность запатентованной технологии.

Использование описываемой запатентованной технологии позволяет практически полностью утилизировать фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия, в том числе с незначительным содержанием остаточного фтора, с получением основного продукта - фторида кальция - востребованного в основном производстве и возможностью реализации побочных продуктов: углеродистый осадок после выщелачивания фторуглеродсодержащих отходов и фильтрации - на производство углеродистых топливных брикетов, а раствор, полученный после обработки фторуглеродсодержащих отходов раствором гидроксида натрия и обработки раствором гидроокиси кальция направлять на процесс извлечения фтора из фторуглеродсодержащих отходов.

Формула изобретения

1. Способ получения фторида кальция из фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства, включающий обработку фторсодержащих растворов гидроокисью кальция с последующим разделением осветленного раствора и пульпы и выделением фторида кальция, который затем промывают водой, отличающийся тем, что в качестве фторсодержащего раствора используют раствор, полученный путем выщелачивания твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия - шламов газоочистки, пыли электрофильтров и отработанной угольной футеровки, при соотношении Т:Ж=1:(10- 11) по отношению к 2-2,5% раствору гидроксида натрия при температуре выщелачиваемого раствора 65-85°C.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что фторсодержащий раствор после обработки гидроокисью кальция обрабатывают раствором гидроксида натрия, направляют на циркуляцию и используют в процессе выщелачивания следующей партии фторуглеродсодержащих отходов.

6. Патент RU 2 393 241 от 24.02.2009 г.

Способ переработки мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия.

Описываемое техническое решение относится к цветной металлургии, в частности к переработке мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, и может быть использовано в цементной промышленности.

При электролитическом производстве алюминия на одну тонну металла образуется 40-50 кг мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов в виде пыли электрофильтров сухой газоочистки, шламов газоочистки после мокрой стадии пылегазоулавливания, хвостов флотации угольной пены. Целесообразность извлечения из данных видов отходов ценных компонентов как топливных, в виде углерода, так и фторсодержащих соединений и использование их в различных технологических процессах не вызывает сомнений.

Известен способ переработки алюминийсодержащего сырья, включающий приготовление шихты из алюминийсодержащего сырья и известняка, ее спекание и выщелачивание опека, в котором в качестве сырья используют алюминий-фтор-углеродсеросодержащие отходы алюминиевого производства, шихту готовят с молярными отношениями Са:F₂=0,8-1,2, Са:S=1,0 и спекают при температуре 550-800°C. Известный способ при его использовании позволяет повысить эффективность производства глинозема и одновременно обезвредить отходы алюминиевого производства. Но технология достаточно энергоемка и требует дополнительных затрат на обработку сырья.

Известен способ получения окускованного материала, включающий смешение, формование и термообработку шихты, содержащей окусковываемый материал, углеродсодержащий компонент, флюс и тонкодисперсные фторуглеродсодержащие отходы алюминиевого производства в виде хвостов флотации угольной пены в количестве 0,3-2,5 мас. %.

Использование известного способа в производстве агломерата для доменного производства позволит расширить сырьевую базу, частично заменить топливо и флюс.

Основной недостаток известного решения - возможность эффективного использования только одного вида мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия - хвостов флотации угольной пены, что снижает технологические возможности переработки других мелкодисперсных отходов.

Известен способ переработки углеродистого шлама, выводимого из системы электролитического производства алюминия, содержащего частицы углерода, различные фтористые соединения, криолит, глинозем, включающий его смешение с глинозем-соду-известняксодержащей шихтой глиноземного производства и совместную термическую обработку, в котором углеродистый шлам вводят в глинозем-соду-известняксодержащую шихту глиноземного производства в количестве 2-10% по сухой массе. При этом известняк дозируют на образование CaF_2 , $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{CaO}$, SiO_2 , $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

Шлам включает хвосты флотации угольной пены, пыль и шламы газоочистки электролизного производства. Кроме того, соду (в пересчете на Na_2O) дозируют в шихту из условия обеспечения молекулярного соотношения:

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}} \geq 1$$

Данное техническое решение при его использовании позволяет повысить эффективность производства глинозема и одновременно обезвредить отходы алюминиевого производства, но технология не позволяет полностью утилизировать мелкодисперсные натрий-фтор-углеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия - образование твердого остатка после гидрохимической обработки требует дополнительных затрат для его утилизации.

Задачей описываемого технического решения является малозатратная, крупномасштабная, комплексная переработка мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, повышение технико-экономических показателей процесса получения портландцементного клинкера.

Техническими результатами использования описываемого технического решения являются:

- очистка шламовых полей алюминиевых заводов от мелкодисперсных натрий- фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия;
- снижение экологической нагрузки на окружающую среду;
- расширение сырьевой базы фторсодержащих минерализаторов шихты для получения портландцементного клинкера;
- снижение удельного расхода топлива на обжиг клинкера;
- повышение производительности печи обжига;
- увеличение межремонтного периода печи обжига.

Эти результаты достигаются тем, что в способе переработки мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, включающем смешение отходов, используемых в качестве фторсодержащего минерализатора, со смесью, содержащей каль-

цементный, алюмосиликатный и железистый компоненты и последующую термообработку этой смеси, смешение проводят при подаче указанных отходов в смесь для получения портландцементного клинкера в количестве 0,10-0,25% вес. в пересчете на фтор и при весовом соотношении натрия к фтору не более 0,8.

В качестве натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия могут быть использованы пыль электрофильтров, шлам газоочистки, хвосты флотации угольной пены или смесь перечисленных выше мелкодисперсных отходов.

В состав фторсодержащего минерализатора может быть дополнительно введен фторид кальция при следующем соотношении компонентов, вес. %:

- мелкодисперсные натрий-фтор-углеродуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия - 30-90%;

- фторид кальция - остальное.

Техническая сущность описываемого способа заключается в следующем.

Основным переделом производства портландцемента является обжиг до спекания компонентов исходной цементной сырьевой смеси, содержащей, в основном, кальцевый, алюмосиликатный и железистый компоненты. В зависимости от требований, предъявляемых к портландцементу, и состава основного исходного сырья в смесь вводят различные корректирующие активные добавки, в том числе минерализаторы.

Минерализаторы - вещества, которые активно участвуют в образовании клинкерных минералов при обжиге и сами частично входят в их состав. В качестве минерализаторов в цементной промышленности используют фосфогипс, плавиковый шпат CaF_2 , кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 , апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, гипс и др.

Из фторсодержащих минерализаторов наибольшее промышленное применение нашел плавиковый шпат CaF_2 (флюорит) - минерал, содержащий 48,8% F и 51,2% Ca. В производстве цемента чаще всего используют не чистый плавиковый шпат, а руду или концентрат. При этом содержание основного вещества (CaF_2) в руде или концентрате может варьироваться от 10 до 95% вес.

Известно, что за счет ввода небольших добавок солей фтора наблюдается повышение в разной степени реакционной способности сырьевых компонентов на всех стадиях обжига. Фтористые соли в процессе нагревания до 1100°C взаимодействуют с карбонатом кальция и дают промежуточные соединения типа двойных солей, имеющих сравнительно низкие температуры плавления. Следовательно, в процессе обжига уже в подготовительных зонах в присутствии фтористых соединений происходит взаимодействие материалов с участием жидкой фазы, что интенсифицирует взаимодействие известки с кремнеземом.

По результатам многочисленных научных исследований, подтвержденных промышленными испытаниями, установлено, что под воздействием соединений фтора при обжиге снижается температура образования жидкой фазы и значительно ускоряется образование основных клинкерных соединений.

Положительное влияние фтор-иона на процесс обжига реализуется при условии оптимального содержания фторсодержащего минерализатора. Однако многие природные минерализаторы являются дефицитным материалом, применение их на цементных заводах ограничено. Поэтому большим резервом фтористых минерализаторов являются дешевые техногенные продукты, например, фторсодержащие отходы производства алюминия. За десятилетия

эксплуатации алюминиевых заводов на шламовых полях накоплены миллионы тонн мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов. Данные отходы представляют механическую смесь пыли электрофильтров, шлама газоочистки, хвостов флотации угольной пены и десятиводного сульфата натрия.

В описываемом техническом решении мелкодисперсные отходы электролитического производства алюминия подают в смесь для получения порландцементного клинкера в количестве 0,10-0,25% вес. в пересчете на фтор и при весовом соотношении натрия к фтору не более 0,8.

При оптимальном дозировании в сырьевую цементную смесь мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия их можно считать полноценной альтернативой природным фторсодержащим минерализаторам.

При использовании в качестве фторсодержащего минерализатора отходов электролитического производства алюминия необходимо учитывать факт введения с отходами некоторого количества щелочных металлов, преимущественно Na в виде фтористых солей. Известно, что щелочные фазы клинкера не являются полезными. В данном способе в шихту для получения порландцементного клинкера вводят мелкодисперсные отходы электролитического производства алюминия в количестве 0,10-0,25% вес. в пересчете на фтор и при весовом соотношении натрия к фтору не более 0,8.

По результатам лабораторных исследований, подтвержденных промышленными испытаниями, добавка предлагаемых отходов должна выдерживаться в пределах 0,100,25% вес. в пересчете на фтор. Причем добавкой может быть, как отдельно взятый вид отхода, так и смесь нескольких видов отходов. При этом соотношение между различными видами отходов необходимо выдержать таким образом, чтобы в смеси весовое соотношение натрия к фтору не превышало 0,8.

Установленный предел по весовому соотношению натрия к фтору обусловлен ограничениями по содержанию щелочных элементов в получаемом цементе. Повышенное содержание последних приводит к увеличению степени высолообразования благодаря замедленному твердению цемента в первые 12 часов после затворения его водой. Следствием замедленного твердения являются более низкие прочностные показатели цемента в ранние сроки твердения и его повышенная пористость. Это способствует миграции водорастворимых щелочных солей и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к поверхности затвердевшего цементного камня и увеличению степени высолообразования.

При весовом соотношении натрия к фтору менее 0,8 получаемый цемент имеет низкую и умеренную степень высолообразования, близкую к показателям цементов, полученных с применением в качестве минерализатора плавленого шпата.

При весовом соотношении натрия к фтору более 0,8 получаемый цемент имеет повышенную степень высолообразования по сравнению с рядовыми цементами при прочих равных условиях.

При весовом соотношении натрия к фтору значительно меньше 0,8, например, 0,4-0,5, количество вводимых в шихту отходов в пересчете на фтор может приближаться к верхнему пределу 0,25% вес. При предельном весовом соотношении натрия к фтору, равном 0,8, количество вводимых в шихту отходов в пересчете на фтор устанавливается ближе к нижнему пределу 0,10% вес.

Выбор в качестве добавки того или иного вида отхода или их композиции определяется также исходя из качественных показателей основных ком-

понентов исходной цементной сырьевой смеси. При высоком содержании щелочных и щелочно-земельных металлов в исходном сырье рекомендуется снижать объем добавки, причем доля добавки определяется индивидуально для каждого конкретного производства с учетом используемого сырья и технологии.

В случае, когда по технологическим соображениям необходима повышенная дозировка минерализатора (0,20-0,25% в пересчете на фтор), а суммарное содержание щелочей в сырьевой смеси и клинкере превышает допустимые пределы, используется комбинированный минерализатор из смеси мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия и плавикового шпата в виде руды или концентрата.

Описываемая запатентованная технология осуществляется следующим образом.

Основным ограничением по использованию натрий-фтор-углеродсодержащих отходов алюминиевого производства при получении клинкера является повышенная степень высолообразования цементов.

Для проведения опытов были подготовлены четыре различных состава смеси для получения клинкера. Смесь №1 характеризуется минимальным содержанием CaO , Na_2O , K_2O и максимальной добавкой отходов алюминиевого производства ($F=0,25\%$). Смесь №2 имеет средний состав по содержанию CaO , Na_2O , K_2O и отходов. Смесь №3 характеризуется максимальным содержанием CaO , Na_2O , K_2O и минимальным количеством вводимых отходов ($F=0,10\%$). Смесь №4 по составу аналогична смеси №2 за исключением того, что вместо натрий-фтор-углеродсодержащих отходов использовали плавиковый шпат CaF_2 .

Таким образом, добавка натрий-фтор-углеродсодержащих отходов в смесь для получения цементного клинкера в пределах 0,10-0,25% в пересчете на фтор при поддержании весового соотношения натрия к фтору не более 0,8 обеспечивает низкую и умеренную степень высолообразования получаемого цемента. При увеличении весового соотношения натрия к фтору более 0,8 получаемый цемент характеризуется повышенной степенью высолообразования, что снижает его эксплуатационные и потребительские характеристики.

Введение в сырьевую смесь для получения портландцемента мелкодисперсных отходов электролитического производства алюминия в количестве менее 0,10% в пересчете на фтор снижает минерализующую способность смеси, в результате чего в клинкере повышается содержание свободной окиси кальция и окиси железа.

Введение в сырьевую смесь для получения портландцемента мелкодисперсных отходов электролитического производства алюминия в количестве более 0,25% в пересчете на фтор приводит к повышению высолообразования цемента, увеличению сроков схватывания цемента и снижению его активности на ранних сроках твердения.

За счет использования мелкодисперсных отходов электролитического производства алюминия, в которых поддерживают весовое соотношение натрия к фтору не более 0,8 и которые вводятся в сырьевую смесь в пределах 0,10-0,25% в пересчете на фтор, обеспечиваются:

- очистка шламовых полей алюминиевых заводов от мелкодисперсных натрий- фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия;

- снижение экологической нагрузки на окружающую среду;

- термическое обезвреживание смолистых веществ, входящих в состав отходов электролитического производства алюминия;
- расширение сырьевой базы фторсодержащих минерализаторов шихты для получения портландцементного клинкера;
- снижение удельного расхода топлива на обжиг клинкера;
- повышение производительности печи обжига;
- увеличение межремонтного периода печи обжига;
- умеренная степень высолообразования получаемого цемента;
- достаточные прочностные показатели цемента в ранние сроки твердения.
- снижение себестоимости цемента.

Формула изобретения

1. Способ переработки мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, включающий смешение отходов, используемых в качестве фторсодержащего минерализатора, со смесью, содержащей кальциевый, алюмосиликатный и железистый компоненты, и последующую термообработку полученной смеси, отличающийся тем, что смешение проводят при подаче указанных отходов в смесь для получения портландцементного клинкера в количестве 0,10-0,25 вес.% в пересчете на фтор и при весовом отношении натрия к фтору не более 0,8.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия используют пыль электрофильтров.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия используют шлам газоочистки.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия используют хвосты флотации угольной пены.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия используют смесь натрий-фтор-углеродсодержащих мелкодисперсных отходов электролитического производства алюминия.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что в состав фторсодержащего минерализатора дополнительно вводят фторид кальция при следующем соотношении компонентов.

7. Патент RU 2 419 661 от 23.03.2010 г.

Способ переработки отходов алюминиевого производства (хвостов флотации угольной пены и шлама газоочистки).

Описываемое техническое решение относится к области цветной металлургии, к электролитическому получению алюминия, в частности к способу переработки отходов алюминиевого производства, содержащих хвосты флотации угольной пены и шлам газоочистки. Запатентованный способ включает смешивание отходов со связующим, брикетирование полученной смеси, в качестве связующего при брикетировании хвостов флотации угольной пены используют шлам газоочистки.

Предварительно обработанные либо не подвергавшиеся предварительной обработке хвосты флотации угольной пены смешивают со связующим в пропорции (10-90) к (90-10) при температуре от -10 до +130 градусов Цельсия. Используют предварительно обработанный либо не подвергавшийся предварительной обработке шлам газоочистки. Полученную смесь подвергают дальнейшему брикетированию, прессованию, термическому спеканию, грануляции, агломерации, окускованию.

Обеспечивается утилизация всего объема отходов с получением брикетов для последующего использования в качестве топлива и/или восстановителя.

Известен способ переработки хвостов флотации угольной пены, согласно которому хвосты флотации угольной пены после предварительного обесфторивания щавелевой кислотой смешиваются со связующим - гидролизным лигнином - и затем брикетируются путем прессования для дальнейшего использования в качестве сжигаемого топлива.

Существенным недостатком данного способа является необходимость использования привозного гидролизного лигнина - материала, отсутствующего в необходимом количестве рядом с промышленными площадками большинства алюминиевых заводов.

Известен способ переработки хвостов флотации угольной пены и шлама газоочистки путем спекания с плавиковым шпатом и кремнеземом для последующего использования в качестве восстановителя на предприятиях черной металлургии.

Однако данный способ отличает необходимость строительства энергоемкого передела спекания.

Задачей описываемого технического решения является переработка отходов алюминиевого производства с получением брикетов для последующего использования в качестве топлива и/или восстановителя.

Технический результат заключается в использовании в качестве связующего при брикетировании хвостов флотации угольной пены шлама газоочистки.

Поставленная задача достигается тем, что переработка отходов алюминиевой промышленности в данном способе согласно описываемому патенту производится путем смешения хвостов флотации угольной пены и шлама газоочистки с последующим брикетированием, прессованием, термическим спеканием, грануляцией, агломерацией, окусковыванием и не ограничивается указанными способами. Хвосты флотации угольной пены и шлам газоочистки могут использоваться как напрямую, так и после предварительной обработки: обесфторивания, кальцинации и др.

Описываемый способ осуществляют следующим образом.

Предварительно обработанные либо не подвергавшиеся предварительной обработке хвосты флотации угольной пены смешиваются со связующим в пропорции (10-90) к (90-10) при температуре от -10 до +130 градусов Цельсия. В качестве связующего используется предварительно обработанный либо не подвергавшийся предварительной обработке шлам газоочистки. Полученная смесь подвергается дальнейшему брикетированию, прессованию, термическому спеканию, грануляции, агломерации.

Таким образом, описываемое техническое решение позволяет перерабатывать отходы алюминиевого производства: хвосты флотации угольной пены и шлам газоочистки.

Формула изобретения

1. Способ переработки фторуглеродсодержащих отходов электролитического получения алюминия, содержащих хвосты флотации угольной пены и шлам газоочистки, включающий смешивание отходов со связующим, брикетирование полученной смеси, отличающийся тем, что шлам газоочистки используют в качестве связующего при брикетировании хвостов флотации угольной пены.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что хвосты флотации угольной пены и шлам газоочистки предварительно подвергают обработке, например обесфториванию, кальцинации.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что хвосты флотации угольной пены и шлам газоочистки смешивают в пропорции 10-90 : 90-10 при температуре от -10 до +130°C.

2. ЗАПАТЕНТОВАННЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ.

8. Патент RU 2 419 688 от 04.05.2009 г.

Способ переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия.

Запатентованное техническое решение относится к области цветной металлургии, а именно к электролитическому получению алюминия.

Известен способ переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, согласно которому переработку производят путем выпелачивания фторсодержащих компонентов щелочными растворами.

Однако данный способ переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, отличается использованием едкого натрия, который увеличивает криолитовый модуль получаемого криолита и усложняет дальнейшее использование криолита в электролитическом получении алюминия.

Известен способ переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, согласно которому переработку производят путем выпелачивания фторсодержащих компонентов кислотными растворами.

Однако данный способ переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, отличается выделение газообразных фторсодержащих компонентов, а также необходимость использования кислотоупорной аппаратуры.

Известен способ переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, согласно которому переработку производят путем обжига фторуглеродсодержащих компонентов при температуре 600-750°C.

Однако данный способ переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, отличается низким

выход ценного компонента, связанный со значительным пылеуносом, а также высокое содержание углерода в получаемом криолитовом концентрате.

Известен способ переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, согласно которому переработку производят спеканием фторсодержащих компонентов с различными добавками, в частности плавиковым шпатом и кремнеземом, с последующим выщелачиванием опека и карбонизацией раствора.

Однако данный способ переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, отличаются высокие капитальные затраты на строительство печей спекания.

Известен способ переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, согласно которому переработку производят вакуумтермическим способом.

Однако данный способ переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, отличается невозможность переработки фторсодержащих компонентов без предварительного выжигания смолистых и брикетирования.

Известен способ переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, при котором переработку производят посредством регенерации ценных фторсодержащих компонентов методом флотации.

В данном способе переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, отмечается недостижение необходимых качественных характеристик получаемого фторглиноземного концентрата, в первую очередь повышенное содержание углерода, низкое содержание фтора.

Задачей описываемого технического решения является переработка шлама и пыли газоочистки с получением фторглиноземного концентрата.

Технический результат заключается в получении фторглиноземного концентрата необходимого качества (установленного содержания фтора и углерода) способом флотации шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия.

Поставленная задача достигается тем, что в способе переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, перед флотацией производят предварительную отмывку шлама и пыли электрофильтров от смолистых веществ технической водой при плотности пульпы 1030-1100 г/л, с последующим измельчением материала до содержания класса крупности частиц - 0,074 мм не менее 45% от общего объема сырья.

После измельчения пульпа флотируется в три стадии с подачей смеси флотореагентов - масла соснового и керосина - в соотношении 1:8-10 не более 2,7 кг на тонну фторглиноземного концентрата на стадии перечистной флотации.

Описываемый способ поясняется чертежом, где показана технологическая схема переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия (см. рис 1).

Предварительная частичная отмывка шлама и пыли электрофильтров от смолистых веществ водой снижает содержание углерода в получаемом криолите, последующее измельчение и трехстадийная флотация материала позволяет обеспечить необходимое качество получаемого криолита.

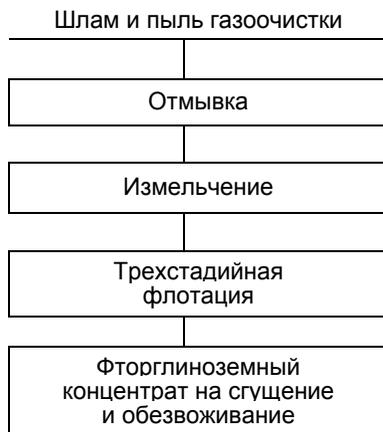


Рис. 1 Технологическая схема переработки отходов электролитического получения алюминия

Способ также может быть реализован посредством проведения совместной флотации шлама и пыли газоочистки с угольной пеной, образующейся в электролизерах для производства алюминия электролитическим способом.

Таким образом, запатентованное техническое решение позволяет перерабатывать шлам газоочистки и пыль электрофильтров с получением качественного вторичного продукта - фторглиноземного концентрата с содержанием фтора до 40% и глинозема до 26%.

Формула изобретения.

Способ переработки шлама и пыли газоочистки, образующихся при электролитическом получении алюминия, включающий флотацию шлама и пыли газоочистки с получением фторглиноземного концентрата, отличающийся тем, что перед флотацией производят предварительную отмывку шлама и пыли газоочистки от смолистых веществ технической водой при плотности пульпы 1030-1100 г/л с последующим измельчением материала до содержания класса крупности частиц 0,074 мм не менее 45% от общего объема сырья, при этом флотацию осуществляют в три стадии с подачей смеси флотореагентов - масла соснового и керосина - в соотношении 1:8-10 не более 2,7 кг на тонну фторглиноземного концентрата на перечистной стадии флотации.

9. Патент RU 2 462 418 от 07.06.2011 г.

Способ получения фтористого алюминия.

Описываемое техническое решение может быть использовано при производстве фтористого алюминия из техногенных фторсодержащих материалов, содержащих фтористые соли.

Фтористый алюминий является одним из компонентов при электролитическом производстве алюминия из криолит-глиноземных расплавов, который используют как в составе шихты, так и для корректировки состава электролита.

В процессе электролитического получения алюминия значительная часть фтористых соединений переходит в твердые фторуглеродсодержащие отходы - угольную пену, пыли и шламы газоочистки, хвосты флотации, которые перерабатываются известными способами с целью извлечения фтора и возврата фтористых соединений в технологический процесс.

Разработаны и применяются в промышленности технологии переработки отходов с получением натриевого криолита. Однако вторичный криолит востребован в незначительных количествах, перерабатывается только часть фторуглеродсодержащих отходов, а значительная часть складывается на шламохранилищах. В то же время возрастают потребности производства во фтористом алюминии в связи с переходом электролиза на кислые электролиты и необходимостью поддержания более низкого криолитового отношения солевого расплава электролита ($K.O.=NaF/AlF_3$). Для удовлетворения этих возрастающих потребностей возникает необходимость переработки фторсодержащих материалов для извлечения из них фтора с получением продуктов, востребованных производством, имеющих требуемые потребительские качества и невысокую цену.

Известен способ переработки фторсодержащих отходов производства алюминия электролизом, включающий выщелачивание их раствором сульфата алюминия при повышенной температуре и разделении жидкой и твердой фаз, в котором раствор сульфата алюминия берут с концентрацией 40-165 г/л и выщелачивание ведут при 50- 100°C. Недостатки известного решения - перерабатываются только отходы с малым содержанием фтора - шламы, а целевыми продуктами являются криолитфторидная и глиноземуглеродная составляющие, которые могут быть использованы только для дальнейшей переработки в товарные продукты в производствах криолита и глинозема.

Известен способ переработки отработанной футеровки электролизеров для производства алюминия, включающий измельчение отработанной футеровки до размера частиц ≈ 100 мкм, выщелачивание раствором гидроксида натрия (с концентрацией NaOH около 14 г/л) до образования обогащенного фторидом алюминия щелочного раствора и твердого остатка, содержащего углерод. Затем углеродсодержащий остаток обрабатывают нагретым до 105°C раствором сульфата алюминия ($Al_2(SO_4)_3$) и серной кислоты ($H_2(SO_4)$), взятых при соотношении 0,75:1.

Полученный кислый фторсодержащий раствор отделяют от частиц углерода фильтрацией с последующим выделением из этого раствора AlF_3 и NaOH.

Недостатки известного способа: сложная аппаратурно-технологическая схема, необходимость применения щелочных и кислотных реагентов, что значительно увеличивает объемы маточного раствора и промывных вод. Значителен расход реагентов. Невысокое качество получаемого продукта.

Задачей описанного технического решения является повышение эффективности процесса производства фтористого алюминия из техногенных фторсодержащих материалов и повышение технико-экономических показателей электролитического производства алюминия.

Техническим результатом является эффективная переработка недостаточно востребованных в электролитическом производстве алюминия техногенных фторсодержащих материалов на более необходимый фтористый алюминий.

Технический результат достигается тем, что в способе получения фтористого алюминия, включающем обработку фторсодержащего материала электролитического производства алюминия сульфатом алюминия, термообработку материала, разделение продуктов реакции, в качестве фторсодержащего материала используют техногенный материал, содержащий соединения фтористого натрия и фтористого алюминия, сульфат алюминия подают в количестве не менее, чем необходимо по стехиометрии на связывание натрия в сульфат натрия, термообработку проводят при температуре 400-700°C, полученный спек выщелачивают водным раствором, разделяют продукты с получением фтористого алюминия и раствора, содержащего сульфат натрия.

Кроме того, в качестве техногенного материала, содержащего соединения фтористого натрия и фтористого алюминия, могут быть использованы щелочной натриевый криолит, вторичный натриевый криолит, избыточный электролит производства алюминия на основе натриевого криолита или их смесь при различном соотношении компонентов, исходный техногенный материал может быть предварительно измельчен до крупности частиц не более 0,1 мм, сульфат алюминия может быть подан в количестве, на 10-20% превышающем необходимое по стехиометрии на связывание натрия в сульфат натрия, а фторсодержащий материал, обработанный сульфатом алюминия, перед термообработкой может быть брикетирован.

Техническая сущность запатентованного технического решения заключается в следующем.

В настоящее время возрастают потребности производства во фтористом алюминии в связи с переходом электролиза на кислые электролиты. Возникает необходимость переработки фторсодержащих материалов для извлечения из них фтора с получением продуктов, востребованных производством, имеющих требуемые потребительские качества и невысокую цену. Однако переработка на такие востребованные продукты фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия достаточно проблематична. Как по техническим соображениям (незначительные содержания фтора при значительных объемах переработки), так и по технико-экономическим - необходимость дополнительного оборудования, технологических переделов, дополнительных реагентов и материалов.

В то же время в алюминиевой промышленности имеются невостребованные и недостаточно востребованные техногенные фторсодержащие материалы в виде вторичного криолита, избыточного электролита алюминиевых заводов, нарабатываемого в процессе в электролизерах криолита криолитовых заводов (сопутствующий продукт производства фтористого алюминия). Данные виды фторсодержащих материалов имеют ограниченное применение в производстве алюминия, но постоянно накапливаются и такое накопление в ближайшем будущем перерастет в серьезную проблему.

Получаемый в процессе переработки фторсодержащих отходов электролитического производства алюминия вторичный криолит, избыточный электролит алюминиевых заводов, нарабатываемый в электролизерах, и свежий криолит - сопутствующий продукт производства фтористого алюминия не отвечают этим требованиям, а промышленно производимый фтористый алюминий дорогостоящий.

Возникает необходимость переработки невостребованных и маловостребованных техногенных фторсодержащих продуктов в продукты с требуемыми потребительскими свойствами. Наиболее эффективна переработка данных фторсодержащих продуктов в унифицированный продукт - фтористый алюминий, который можно использовать для оперативной корректировки

К.О. электролита ванн. Таким образом, переработка некондиционных криолитсодержащих продуктов на фтористый алюминий является наиболее выгодной с технико-экономической точки зрения, так как обеспечивает получение более дешевого, по сравнению со свежим продуктом, фтористого алюминия, но и использовать в электролитическом производстве алюминия часть некондиционных криолитсодержащих продуктов без их дополнительной переработки.

В запатентованном техническом решении данная задача решается следующим образом.

Фтористый алюминий получают из техногенных фторсодержащих материалов алюминиевой промышленности. Технология включает обработку материала, содержащего соединения фтористого натрия и фтористого алюминия, сульфатом алюминия, который подают в количестве не менее, чем необходимо по стехиометрии на связывание натрия в сульфат натрия, предпочтительно на 10-20% превышающем необходимое по стехиометрии, проводят спекание материала при температуре 400-700°C, полученный спек выщелачивают водным раствором, разделяют продукты с получением фтористого алюминия и раствора, содержащего сульфат натрия. Полученный фтористый алюминий может быть термообработан при температуре не менее 105°C. При этом в качестве материала, содержащего соединения фтористого натрия и фтористого алюминия, используют щелочной натриевый криолит, вторичный натриевый криолит, избыточный электролит производства алюминия или их смесь при различном соотношении компонентов. Вторичный натриевый криолит, производимый из фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, состоит в основном из натриевого криолита - Na_3AlF_6 , натриевый криолит - сопутствующий продукт производства фтористого алюминия состоит в основном из хиолита - $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ и, избыточный электролит заводов, нарабатываемый в процессе в электролизерах, состоит из смеси криолита - Na_3AlF_6 , хиолита - $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ и глинозема - Al_2O_3 .

Количество сульфата алюминия, который подают на смешивание и обеспечивает вывод из процесса избыточного натрия в виде сульфата, что обеспечивает получение кондиционного товарного продукта и при некоторых дополнительных затратах - получение побочного (сопутствующего) продукта достаточно высокого качества) сульфата натрия.

При подаче сульфата алюминия в количестве, менее чем на 10% превышающем необходимое по стехиометрии на связывание натрия в сульфат натрия, остаточный натрий (фторид натрия, непрореагировавший криолит) снижает качество целевого продукта - фтористого алюминия. При подаче сульфата алюминия в количестве, более чем на 20% превышающем необходимое по стехиометрии на связывание натрия в сульфат натрия, возрастает непроизводительный расход реагента - сульфата алюминия.

Спекание смеси реагентов необходимо для обеспечения реакции образования при температуре 400-700°C фтористого алюминия.

Исходный фторсодержащий материал, при необходимости, измельчают (предпочтительно до крупности 0,1 мм), перемешивают, брикетируют, брикеты загружают в печь и производят термообработку при температуре 400-700°C.

При температурах термообработки менее 400°C реакция образования фтористого алюминия протекает неполно - снижается выход целевого продукта, повышается непроизводительный расход реагентов. При температурах термообработки более 700°C начинают протекать вторичные реакции, приводящие к снижению качества целевого продукта.

Термообработка осадка фтористого алюминия при температуре не менее 105°C обеспечивает удаление влаги из материала и последующее его безопасное использование в процессе электролитического получения алюминия.

Измельчение исходного фторсодержащего материала необходимо в случае использования избыточного электролита заводов, нарабатываемого в процессе электролитического получения алюминия из криолит-глиноземных расплавов. При использовании вторичного криолита и натриевого криолита - сопутствующего продукта производства фтористого алюминия измельчения не требуется, так как необходимая крупность частиц данных материалов обеспечивается при их получении. Использование мелкодисперсных реагентов способствует повышению их реакционной способности. Этому также способствует и окускование - брикетирование материала смеси перед термообработкой.

Запатентованная технология получения фтористого алюминия при незначительных дополнительных затратах позволяет переработать маловостребованные техногенные продукты, содержащие соединения фтористого натрия и фтористого алюминия, в кондиционный востребованный продукт - фтористый алюминий.

Снижается техногенная нагрузка на окружающую среду, решаются техникоэкономические задачи по использованию в основном производстве ценных компонентов из вторичных и сопутствующих фторсодержащих материалов, в том числе и при использовании части маловостребованных материалов, содержащих соединения фтористого натрия и фтористого алюминия, без дополнительной переработки, расширяются сырьевая база и технологические возможности процесса электролитического производства алюминия.

Формула изобретения

1. Способ получения фтористого алюминия, включающий обработку фторсодержащего материала электролитического производства алюминия сульфатом алюминия, термообработку материала, разделение продуктов реакции, отличающийся тем, что в качестве фторсодержащего материала используют техногенный материал, содержащий соединения фтористого натрия и фтористого алюминия, сульфат алюминия подают в количестве не менее чем необходимо по стехиометрии на связывание натрия в сульфат натрия, термообработку проводят при температуре 400- 700°C, полученный спек выщелачивают водой, разделяют продукты с получением фтористого алюминия и раствора, содержащего сульфат натрия.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве техногенного содержащего фтористый натрий и фтористый алюминий материала используют щелочной натриевый криолит, вторичный натриевый криолит, избыточный электролит производства алюминия на основе натриевого криолита или их смесь при различном соотношении компонентов.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходный техногенный материал предварительно измельчают до крупности частиц не более 0,1 мм.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что сульфат алюминия подают в количестве, на 10-20% превышающем необходимое по стехиометрии на связывание натрия в сульфат натрия.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что фторсодержащий материал, обработанный сульфатом алюминия, перед термообработкой брикетируют.

3. ЗАПАТЕНТОВАННЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ.

10. Патент RU 2 609 478 от 15.12.2015 г. Способ получения фтористого алюминия.

Описываемое техническое решение относится к цветной металлургии, в частности к переработке отработанной футеровки электролизеров для получения алюминия с целью извлечения ценных компонентов, возврата их в основное производство и иного использования.

В настоящее время важной задачей является переработка данного вида отходов для извлечения и использования содержащихся в них ценных компонентов. Такая переработка повышает технико-экономическую эффективность электролитического производства алюминия, снижает расходы на складирование и хранение отходов, снижает техногенную нагрузку на окружающую среду, улучшает экологическую обстановку.

Известен способ переработки отработанной угольной футеровки алюминиевых электролизеров, содержащей более 30% углерода, включающий смешивание ее с глиноземсодуизвестняксодержащей шихтой для спекания глиноземного производства и совместную термическую обработку, в котором отработанную угольную футеровку алюминиевых электролизеров вводят в шихту для спекания в количестве 3-18 мас. %, при этом известняк в шихту дозируют на образование $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, CaF_2 , $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, отработанную угольную футеровку алюминиевых электролизеров измельчают и смешивают с глиноземсодуизвестняксодержащей шихтой или измельчают ее с сырьевыми материалами при приготовлении шихты для спекания.

Использование известного способа позволяет обеспечить комплексную переработку отработанной угольной футеровки с получением материалов для глиноземного производства, для производства цемента, силикатного кирпича, дорожного строительства.

Основной недостаток известного технического решения - ограниченные технологические возможности применения, значительные энергетические затраты на реализацию, использование данного способа возможно только при производстве глинозема методом спекания. Кроме того, при использовании этого способа безвозвратно теряется наиболее ценный компонент - фтор, для улавливания соединений которого требуется дополнительная газоочистка.

Известен способ получения криолита, включающий обработку фторкремнийсодержащих газов содовым раствором, обработку полученного раствора алюминийсодержащим реагентом, отделение и сушку продукта, в котором с целью повышения скорости процесса и содержания фтора в продукте в качестве алюминийсодержащего реагента используют фторалюминийсульфатсодержащий раствор и обработку ведут при pH раствора 2,0- 4,0. При этом в качестве фторалюминийсульфатсодержащего раствора может быть взят отход производства фторида алюминия.

Недостатком данного способа является очень узкая степень применения, невозможность его использования при переработке фторуглеродсодержащих продуктов.

Известен способ переработки твердых отходов электролитического производства алюминия, включающий их гидрохимическую обработку, в котором гидрохимическую обработку твердых отходов ведут последовательно

серной кислотой с концентрацией 90-96%, затем соляной кислотой с концентрацией не ниже 30%, затем твердый осадок отделяют от полученного раствора и последний обрабатывают карбонатами или гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов для осаждения железа, алюминия и магния в виде гидроксидов.

При этом серная кислота может быть введена в трехкратном объеме от объема твердых отходов, а соляная - в объеме 10% от объема серной кислоты.

Недостатками являются сложность процессов и аппаратного оформления, низкое качество получаемого продукта (высокое содержание железа).

Известен способ переработки фторсодержащих отходов производства алюминия электролизом, включающий выщелачивание их раствором сульфата алюминия при повышенной температуре и разделение жидкой и твердой фаз, в котором раствор сульфата алюминия берут с концентрацией 40-165 г/л и выщелачивание ведут при 50-100°C. Недостатком способа является использование в больших объемах дорогих реагентов, сложность переработки полученных растворов.

Известен способ утилизации отработанной футеровки электролизеров, заключающийся в извлечении и возвращении в цикл ценных компонентов, таких как фториды металлов, щелочь и углерод. Процесс состоит из нескольких стадий. Отработанную футеровку измельчают до размера частиц 100 мкм, затем выщелачивают раствором гидроксида натрия (14 г/л) до образования обогащенного фторидом алюминия щелочного раствора и твердого остатка, содержащего углерод. С целью более полного удаления фторидов углеродсодержащий остаток обрабатывают нагретым до 105°C раствором $Al_2(SO_4)_3$ и H_2SO_4 (соотношение последних от 0,75 до 1,0). Полученный кислый фтористый раствор отделяют от частиц углерода фильтрованием. Затем раствор перерабатывают в несколько стадий с выделением AlF_3 и $NaOH$.

Недостатком способа является сложность аппаратного оформления процесса, значительный расход реагентов, не предусмотрена защита оборудования и персонала при обработке, низкая эффективность процесса и качество получаемых фторсодержащих продуктов.

Задачей описываемого технического решения является повышение технико-экономических показателей переработки отработанной футеровки, повышение потребительских свойств получаемых продуктов, обеспечение безопасности технологического процесса.

Техническим результатом является получение востребованного возвратного фторсодержащего продукта высокого качества.

Технические результаты достигаются тем, что в способе переработки отработанной футеровки электролизера для получения алюминия, включающем измельчение футеровки, выщелачивание водным раствором каустической соды, разделение жидкой и твердой фаз пульпы, обработку раствора с выделением фтористого продукта, при этом измельчение отработанной углеродсодержащей футеровки ведут во взрывобезопасном оборудовании и поддерживают, при измельчении в водной среде pH 6-8 и температуре до 60°C, затем производят обработку пульпы раствором каустической соды при температуре 80-100°C в течение 4-10 часов и поддерживают при этом pH 10-12, после разделения фаз обработку раствора ведут кислотой и/или солями.

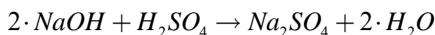
При этом измельчение футеровки может быть произведено до 50-200 мкм, обработка раствора может быть проведена кислыми солями алюминия в присутствии кислот, обработка раствора может быть проведена плавиковой кислотой и/или промывными водами после очистки газов, содержащих фтор.

Техническая сущность запатентованного технического решения заключается в следующем.

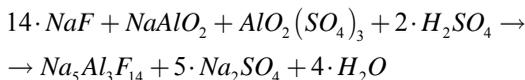
Отработанная углеродистая футеровка электролизеров для получения алюминия содержит следующие компоненты, мас. %: С - до 50%, криолит - Na_3AlF_6 - 16-18, хиолит - $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ - до 1,4, фтористый натрий - NaF - 10-14, фтористый алюминий - AlF_3 - 1-5, фтористый кальций - CaF_2 - до 1, карбид кальция - Al_4C_3 - до 10, глинозем - Al_2O_3 - до 6, алюминий металлический - Al - 0,5-1. В данный вид отходов также попадает некоторое количество теплоизолирующих материалов футеровки электролизера, содержащих соединения кремния.

В запатентованном техническом решении, после проведения процесса обескремнивания, проводят осаждение хиолита из раствора кислыми солями алюминия, сульфатом алюминия или хлоридом алюминия в присутствии серной кислоты.

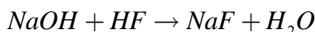
Процесс реализуется по следующей реакции:



В результате этой реакции нейтрализуются избыток каустической щелочи.



Осаждение фтористых солей из обескремненного раствора также осуществляют плавиковой кислотой и/или содержащими фтор промывными водами очистки газов алюминиевого производства. В этом случае процесс протекает в соответствии с реакциями:



При осаждении в осадок выпадает хиолит - $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, в котором содержание натрия находится на уровне 22-25%. Этот продукт востребован в производстве, так как содержит меньше натрия на 5-8%, чем криолит, осажденный бикарбонатом натрия или углекислым газом.

Технологические параметры обработки на всех стадиях установлены на основе полученных экспериментальных данных по реагентам, по pH и по температурам обработки.

Поддержание на первом этапе обработки раствором pH, равным 6-8, при температуре не более 60°C, при обработке измельченной отработанной футеровки во взрывобезопасном оборудовании необходимо для обеспечения безопасности проведения процесса.

Измельчение отработанной футеровки необходимо для интенсификации процесса обработки (увеличение контактной поверхности обрабатываемого материала и реагента, повышение эффективности взаимодействия, сокращение времени обработки). Измельчение отработанной футеровки целесообразно производить до 50-200 мкм. При недостаточном измельчении (более 200 мкм) часть полезных компонентов не вскрывается из обрабатываемого материала, снижается извлечение. Более тонкое измельчение (менее 50 мкм) нецелесообразно, так как существенного эффекта по извлечению не

достигается, но значительно возрастают энергетические затраты, требуется дополнительное оборудование.

Обработка пульпы раствором каустической щелочи при температуре 80-100°C в течение 4-10 часов и поддержание при этом pH 10-12 обеспечивает максимальное извлечение фтора из обрабатываемого материала, обескремнивание раствора до необходимой нормы и ниже.

Осаждение хиолита из раствора обработкой солями, например сульфатом алюминия, в присутствии серной кислоты, плавиковой кислотой и/или промывными водами после очистки газов, содержащих фтор, обеспечивает получение востребованного для производства качественного продукта.

Использование запатентованного способа решения позволит осуществлять переработку отработанной футеровки электролизера для получения алюминия с получением качественного востребованного продукта - хиолита с пониженным содержанием натрия и возможностью переработки твердой фазы на энергетические продукты.

Формула изобретения

1. Способ переработки отработанной углеродсодержащей футеровки алюминиевого электролизера, включающий измельчение футеровки, выпелачивание водным раствором каустической соды, разделение жидкой и твердой фаз пульпы, обработку раствора с выделением фтористого продукта, отличающийся тем, что измельчение отработанной углеродсодержащей футеровки ведут в водной среде с pH=6-8 и температуре до 60°C, затем пульпу обрабатывают раствором каустической соды при температуре 80-100°C в течение 4-10 часов при pH=10-12 и после разделения фаз обработку раствора ведут кислотой и/или солями.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что футеровку измельчают до частиц размером 50÷200 мкм.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что обработку раствора ведут кислотными солями, сульфатом алюминия или хлоридом алюминия.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что обработку раствора ведут кислотными солями, сульфатом алюминия или хлоридом алюминия в присутствии серной кислоты.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что обработку раствора ведут плавиковой кислотой и/или содержащими фтор промывными водами очистки газов алюминиевого производства.

11. Патент RU 2 643 675 от 16.12.2016 г.

Способ переработки отработанной теплоизоляционной футеровки алюминиевого электролизера.

Описываемое техническое решение относится к цветной металлургии, в частности к переработке отработанной футеровки электролизеров для получения алюминия с целью извлечения ценных компонентов, возврата их в основное производство и иного использования.

Отработанная футеровка алюминиевых электролизеров содержит, в среднем, мас. % 30 - углерода, 30 - огнеупоров и 40 - фторослей. Отработанную футеровку принято разделять на две части - углеродную и теплоизоляционную (огнеупорную).

Теплоизоляционная часть по внешнему виду и составу разделяется на три части: слой под блоками - линза и прореагировавший кирпич, целый шамотный кирпич, теплоизоляция - диатомит. Слой под блоками образован электролитом, проникшим через подину и растворившим часть шамотного кирпича. Содержит натрий, алюминий, фтор и кремний. Вторая часть - шамотный кирпич. Значительная часть кирпича является неразрушенной и содержит незначительное количество фтора 0,2-1,5%. Это связано со стойкостью шамота к парам фтора. Третья часть - диатомит, содержащий около 7% фтора, что обусловлено пористой структурой диатомита и его высокой удельной поверхностью. При демонтаже алюминиевого электролизера для капитального ремонта образуется смесь следующего состава масс. %: С - 1-5; F - 8-12; Al - 12-16; Na - 7-10; Ca - 0,5-1,0; Si - 16-20; Mg - 0,5-1,0; Fe - 1,0-2,0; прочие - 35-45. Прочие - это в основном, кислород в виде Al_2O_3 , SiO_2 .

Важной задачей является переработка данного вида отходов для извлечения и использования содержащихся в них ценных компонентов. Такая переработка повышает технико-экономическую эффективность электролитического производства алюминия, снижает расходы на складирование и хранение отходов, снижает техногенную нагрузку на окружающую среду, улучшает экологическую обстановку.

Известен способ утилизации отработанной футеровки электролизеров, заключающийся в извлечении и возвращении в цикл ценных компонентов, таких как фториды металлов, щелочь и углерод.

Процесс состоит из нескольких стадий. Отработанную футеровку измельчают до размера частиц 100 мкм, затем выщелачивают раствором гидроксида натрия (14 г/л) до образования обогащенного фторидом алюминия щелочного раствора и твердого остатка, содержащего углерод. С целью более полного удаления фторидов углеродсодержащий остаток обрабатывают нагретым до 105°C раствором $Al(SO_4)_3$ и H_2SO_4 (соотношение последних от 0,75 до 1,0). Полученный кислый фтористый раствор отделяют от частиц углерода фильтрованием. Затем раствор перерабатывают в несколько стадий с выделением AlF_3 и NaOH.

Недостатком способа является то, что процесс выщелачивания ведут в две стадии с использованием реагентов как щелочной, так и кислотной природы. Это усложняет аппаратное оформление процесса, вызывает дополнительный расход реагентов, увеличивает объемы маточного раствора и промывных вод, подвергаемых затем утилизации и обезвреживанию. Кроме того, процесс не пригоден для переработки отходов с большим содержанием кремния, так как последний растворяется в кислых и щелочных растворах и затем переходит в продукт.

Известен «Способ переработки мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия», в котором в качестве минерализатора используют мелкодисперсные натрий-фтор-углеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия при подаче указанных отходов в смесь для получения портландцементного клинкера в количестве 0,10-0,25% вес. в пересчете на фтор и при весовом соотношении натрия к фтору не более 0,8. К недостаткам известного способа относится повышенный расход фторсодержащего минерализатора, а также увеличение содержания щелочей в портландцементном клинкере.

Известен способ переработки фторсодержащих материалов, используемых в электролитическом производстве алюминия, включающий подачу, смешение фторсодержащих материалов с компонентами шихты и термообработку шихты, отличающийся тем, что перерабатывают вторичные фтор-

содержащие материалы с содержанием фтора не менее 26% вес., которые подают в качестве фторсодержащего минерализатора в количестве, обеспечивающем содержание фтора в исходной шихте для получения портландцементного клинкера 0,07±0,25% вес. Недостатком способа является повышенное содержание натрия в портландцементном клинкере.

Известен способ переработки отработанной угольной футеровки алюминиевых электролизеров, содержащей более 30% углерода, включающий смешивание ее с глиноземсодуизвестняк содержащей шихтой для спекания глиноземного производства и совместную термическую обработку, в котором отработанную угольную футеровку алюминиевых электролизеров вводят в шихту для спекания в количестве 3-18 мас %, при этом известняк в шихту дозируют на образование $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, отработанную угольную футеровку алюминиевых электролизеров измельчают и смешивают с глиноземсодуизвестняк содержащей шихтой или измельчают ее с сырьевыми материалами при приготовлении шихты для спекания.

Использование известного решения позволяет обеспечить комплексную переработку отработанной угольной футеровки с получением материалов для глиноземного производства, для производства цемента, силикатного кирпича, дорожного строительства.

Основной недостаток известного решения - ограниченные технологические возможности применения, значительные энергетические затраты на реализацию, применение возможно только, при производстве глинозема способом спекания. Кроме того, при использовании этого способа безвозвратно теряется наиболее ценный компонент - фтор, для улавливания соединений которого требуется дополнительная газоочистка.

Известен способ переработки фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, в котором исходный материал обрабатывают водным раствором каустической щелочи с концентрацией 25-35 г/дм³ при температуре 60-90°C, разделяют продукт на осадок и раствор с последующей подачей раствора в производство фтористых солей. Осадок после выщелачивания обрабатывают водным 1,0-1,5% раствором органической кислоты при температуре 60-80°C, разделяют продукт на осадок и раствор. Раствор подают в производство фтористых солей, а углеродистый осадок направляют на производство углеродсодержащей продукции. При обработке отходов раствором каустической щелочи, предпочтительно, поддерживают соотношение Ж:Т равным 10:1, а в качестве органической кислоты может быть использована павелевая кислота.

Данный способ позволяет извлечь из отходов ценные компоненты, максимальное количество фтора и алюминия, а также получить наиболее обесфторенный углеродный материал.

Основным недостатком способа является невозможность его применения для переработки отходов с высоким содержанием кремния. Кроме того, способ является сложным в аппаратурном оформлении, используются реагенты щелочной и кислой природы, способ характеризуется высокими энергетическими затратами.

Задачей предлагаемого технического решения является повышение техникоэкономических показателей переработки отработанной футеровки, повышение потребительских свойств получаемых продуктов, вовлечение в переработку отходов с высоким содержанием кремния.

Техническим результатом является получение хиолита с пониженным содержанием натрия, а также кремнийфторсодержащего вторичного отхода с содержанием натрия не более 3-4%.

Технический результат достигается тем, что способ переработки отработанной теплоизоляционной футеровки алюминиевого электролизера, включающий измельчение футеровки, выщелачивание, разделение жидкой и твердой фаз пульпы, обработку раствора с выделением фтористого продукта, при этом обрабатывают отходы теплоизоляционной части алюминиевого электролизера, содержащие фтор, алюминий, натрий и кремний, причём выщелачивание осуществляют в водной среде с РН 6-9, после разделения фаз из раствора выделяют фтористые соли, а кремнийфтористый осадок содержит натрий не более 3-4%.

Техническая сущность запатентованного технического решения заключается в следующем.

Отработанная футеровка электролизеров для получения алюминия относится к опасным отходам, требующим обезвреживания перед хранением в отвалах. В то же время отработанная футеровка содержит полезные компоненты — фтор, алюминий и другие, в связи с чем представляет интерес для переработки с целью извлечения ценных компонентов, сокращения мест хранения, улучшения экологической обстановки.

Отработанная футеровка состоит из двух частей: углеродной (так называемый «первый срез») и теплоизоляционной («второй срез»). Обе части футеровки в процессе эксплуатации пропитываются фтористыми солями. Углеродная часть содержит мало кремния и, в значительной степени, утилизируется в производство чугуна без предварительной обработки, либо перерабатывается другими, хорошо разработанными способами. Теплоизоляционная часть состоит из шамотного кирпича и диатомита и поэтому содержит много кремния.

В процессе эксплуатации при высоких температурах в теплоизоляционную часть проникает электролит, содержащий 40-50% фтора и до 30% натрия, за счет чего происходит расплавление шамотного кирпича с образованием линз и разрушения части кирпичей фтористыми солями.

Основными фазами теплоизоляционной футеровки являются: шамот, диатомит, фтористый натрий, криолит, примеси кальция, магния железа.

Переработка теплоизоляционной части футеровки способами, разработанными для углеродной части, нецелесообразна из-за высокого содержания кремния, который переходит при переработке во фтористые соли. Поэтому для переработки теплоизоляционной части должны применяться другие способы.

В описываемом техническом решении способ переработки теплоизоляционной части основан на различной растворимости компонентов в воде. Шамот и диатомит практически не растворимы в воде, криолит - мало растворим, зато фтористый натрий растворяется практически полностью.

Соединения кремния, преимущественно из линзы (продукт растворения шамотного кирпича в электролите), могут частично переходить в раствор, однако в среде, близкой к нейтральной, переход кремния в раствор незначителен. При обработке теплоизоляционной части футеровки водой образуется раствор, имеющий РН в пределах 6-9. РН раствора зависит от соотношения компонентов - шамотной части неразрушенной и части растворенной в электролите, либо частично разрушенной.

При обработке шамота водой РН составляет 6-7. Растворенная в электролите часть шамота содержит некоторое количество щелочи, которая образуется в процессе эксплуатации при высоких температурах.

Однако количество этой щелочи невелико и РН при выщелачивании водой не превышает значения 8-9. В этих условиях содержание растворившегося кремния позволяет при переработке фторсодержащих растворов полу-

чать фтористые соли с допустимой примесью кремния (согласно ГОСТ 10561-80 содержание SiO_2 в криолите не должно превышать 0,9%).

При обработке теплоизоляционной части футеровки водой в раствор переходит только фтористый натрий, криолит растворяется незначительно, поэтому выход фтора в продукцию не превышает 51%, однако фтор, перешедший в осадок, является полезным компонентом при использовании вторичного отхода, например в производстве цемента.

Измельчение отработанной футеровки необходимо для интенсификации процесса обработки (увеличение контактной поверхности обрабатываемого материала, повышение эффективности взаимодействия, сокращение времени обработки). Измельчение отработанной теплоизоляционной футеровки целесообразно производить до 1 мм. При недостаточном измельчении часть полезных компонентов не вскрывается из обрабатываемого материала, снижается извлечение. Более тонкое измельчение - нецелесообразно, так как существенного эффекта по извлечению не достигается, но значительно возрастают энергетические затраты, требуется дополнительное оборудование.

РН среды является определяющим для использования предлагаемого способа. В случае относительно небольшого проникновения электролита в футеровку РН может составить 6-7, однако в большинстве случаев при выщелачивании водой РН составляет 8-9, что имеет следствием незначительное поступление кремния в раствор и получение качественного целевого продукта.

При РН 10 растворимость кремния резко возрастает, получение качественного продукта становится проблематичным (при проведении экспериментов щелочной агент вводился дополнительно). Величина Ж:Т, равная 8, определена расчетно, для соблюдения условия концентрации фтористого натрия в растворе на уровне 12-20 г/л. Температура и время выщелачивания определены экспериментально и составляют соответственно 60°C и 60 минут.

Традиционные технологии криолитообразования из растворов фтористого натрия (использование бикарбоната натрия, алюминатного раствора) позволяют получать криолит с криолитовым отношением на уровне 3,0. Такой криолит содержит более 30% натрия и по технологическим условиям в производстве не востребован.

В запатентованном техническом решении проводят осаждение криолита из раствора сульфатом алюминия.

При осаждении в осадок выпадает хиолит - $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, в котором содержание натрия находится на уровне 22-25%. Этот продукт востребован в производстве, так как содержит на 5-8% меньше натрия, чем криолит, полученный другими способами.

Использование запатентованного решения позволит осуществлять переработку отработанной теплоизоляционной футеровки электролизера для получения алюминия с получением качественного востребованного продукта хиолита с пониженным содержанием натрия, а так же кремнийфторсодержащего вторичного отхода с содержанием натрия не более 3-4%, пригодного для использования в производстве цемента, строительных материалов и других целей.

Формула изобретения

1. Способ переработки отработанной теплоизоляционной футеровки алюминиевого электролизера, включающий измельчение футеровки, выщелачивание, разделение жидкой и твердой фаз пульпы, обработку раствора с выделением фтористого продукта, отличающийся тем, что обрабатываются измельченные до 1 мм отходы теплоизоляционной части алюминиевого

электролизера, содержащие фтор, алюминий, натрий и кремний, выщелачивание осуществляется в водной среде с рН 6-9 при концентрации фтористого натрия в растворе 12-20 г/л, после разделения фаз из раствора сульфатом алюминия выделяют фтористые соли, а кремнийфтористый осадок содержит натрий не более 3-4%.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что выщелачивание водой осуществляют с соблюдением Ж:Т = 8:1.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что выщелачивание водой ведут, предпочтительно, при температуре 60°C.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что выщелачивание водой осуществляют, предпочтительно, в течение 60 минут.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что кремнийфторсодержащий осадок используют в производстве цемента в качестве минерализатора.

12. Патент RU 2 417 162 от 09.11.2009 г.

Способ переработки щелочного алюмосиликатного сырья.

Описываемое техническое решение относится к области цветной металлургии, в частности к производству глинозема, и может быть использовано для переработки щелочного алюмосиликатного сырья методом спекания.

Известен способ переработки щелочного алюмосиликатного сырья, включающий приготовление шихты из нефелиновой руды, известняка и оборотных продуктов, ее спекание при температуре 1250-1300°C и переработку спека.

Недостатками этого способа являются низкое извлечение глинозема из опека и высокая температура спекания.

Известен способ, включающий приготовление шихты из нефелиновой руды с интенсифицирующими добавками фторидов CaF_2 , NaF , AlF_3 , Na_2SiF_6 в количестве от 0,1 до 0,3% и угля 1,5-2% от массы сухой шихты, ее спекание при 1220-1280°C и переработку спека.

Он является наиболее целесообразным по величине извлечения глинозема из опека в раствор, которое достигается выше на 5-10%, и температуре спекания более низкой.

Однако указанный способ также имеет следующие недостатки:

- используемые интенсифицирующие добавки фторидов дефицитные и дорогие;

- применяемый в качестве добавки к шихте уголь относительно дорогой и вводимый в количестве 1,5-2% от массы сухой шихты, что составляет ~15% от общего расхода топлива в печи, снижает лучистый теплообмен в зоне спекания;

- отмечается повышенный химический недожог введенного в шихту угля, так как летучие угля выделяются при низких температурах, что приводит к повышенному расходу топлива на спекание, и появляется опасность взрыва («хлопка») в электрофильтрах при очистке печных газов от пыли из-за содержания в них CO_2 ;

- требуется достаточно большая температура спекания (1220-1280°C), что приводит к повышенному расходу топлива на спекание.

Эти недостатки известного способа значительно уменьшают его преимущества, заключающиеся в максимальном извлечении глинозема из опека и меньшей температуре спекания, и даже ставят под сомнение возможность

осуществления самого процесса спекания в промышленных вращающихся печах из-за появления опасности взрыва.

Техническим результатом описываемого технического решения является снижение затрат на интенсифицирующие добавки в шихту, обезвреживание и эффективная утилизация в крупном масштабе экологически опасных *фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства*, уменьшение химического недовеса введенного в шихту углерода и опасности взрыва в электрофильтрах, снижение температуры спекания и расхода топлива на спекание, повышение качества опека и дополнительный выпуск глинозема и щелочей.

Технический результат достигается тем, что в способе переработки щелочного алюмосиликатного сырья, включающем приготовление шихты с интенсифицирующими добавками фторидов и угля, ее спекание и переработку спека, в качестве интенсифицирующей добавки используют фторуглеродсодержащие отходы алюминиевого производства в количестве 0,2-2,5% от массы сухой шихты, спекают при температуре 1150°-1260°С и спек выщелачивают.

При производстве алюминия электролизом растворенного глинозема в расплаве фтористых солей (960°С) происходит хроническое образование высокотоксичных фторуглеродсодержащих отходов - отработанной угольной футеровки электролизеров и тонкодисперсного шлама с содержанием углерода 25-70%, фтора 6-16%, натрия 6-19%, алюминия 4-10%, серы 0,1-0,3%, небольшого количества (до 1%) цианидов (CN общих) и других компонентов. Наибольшую опасность в твердых отходах представляют водорастворимые фториды, например NaF, и цианиды. По самым скромным оценкам в мире скопилось несколько десятков миллионов тонн таких отходов. Например, объем образования шлама на Красноярском алюминиевом заводе составляет 19-22 тыс. тонн/год (накоплено с момента пуска более 800 тыс. тонн), на Иркутском алюминиевом заводе более 15 тыс. тонн/год и отработанной угольной футеровки более 10 тыс. тон/год. Отходы алюминиевых заводов в основном складываются на шламовых полях и складах твердых отходов (СТО). В составе СТО обычно предусматриваются завод по обезвреживанию отходов и участок их захоронения (карты и котлованы). Эксплуатация полигона отходов отвлекает значительные ресурсы на рекультивацию старых и строительство новых карт для складирования отходов. Ежегодно увеличивается плата за размещение отходов.

Поэтому переработка этих отходов, отдаваемых потребителям даже бесплатно, с целью извлечения и повторного использования содержащихся в них полезных веществ (углерода, алюминия, натрия, фтора), способствует снижению себестоимости алюминия и улучшению состояния окружающей среды.

Известно несколько разработанных способов утилизации рассматриваемых отходов, однако до промышленной реализации доведены лишь некоторые из них и только для отработанной футеровки из-за низкой эффективности или по экономическим соображениям.

При переработке щелочного алюмосиликатного сырья по способу спекания в шихту добавляются оборотные продукты - известковый шлак после второй стадии обескремнивания алюминатных растворов, содержащий $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и содовый раствор (Na_2CO_3), которые оказывают также положительное влияние на процесс спекания щелочного алюмосиликатного сырья с добавками фторуглеродсодержащих отходов по следующим причинам.

Спекание влажной шихты в промышленности осуществляется во вращающихся трубчатых печах по принципу противотока спекаемого материала горячих газов от сгорания топлива и удаляющихся из спекаемого мате-

риала. Поэтому часть фторидов при спекании шихты в печи неизбежно реагирует с горячим паром воды, содержащимся в газах.

В результате в газовой фазе появляется HF, а в спеке - алюминат натрия (NaAlO_2), образующийся из фторидов фторуглеродсодержащих отходов, хорошо переходящий в раствор при последующем его выщелачивании и увеличивающий выпуск глинозема и щелочей.

Большая же часть фторидов шихты при спекании превращается в нерастворимый CaF_2 , уходящий со шламом на шламовое поле, а некоторая небольшая часть остается в спеке в виде растворимого NaF, при выщелачивании переходит в раствор и далее в конечные товарные продукты (глинозем, содопродукты и др.), загрязняя их и ухудшая качество. Очевидно, чем больше в спекаемой шихте содержится CaCO_3 , как при переработке щелочного алюмосиликатного сырья, тем меньше остается в спеке неразложившегося фторида натрия и улучшается качество товарных продуктов, а также появляется возможность повысить дозировку фторуглеродсодержащих отходов в шихту до 2,5%.

Добавляемые в шихту фторуглеродсодержащие отходы при переработке щелочного алюмосиликатного сырья смешают температуры начала и конца термической диссоциации известняка при спекании в низкотемпературную область на 30-60°C, увеличивают скорость твердофазных химических реакций при спекании, что позволяет снизить температуру спекания на 50-100°C (с 1250-1300°C до 1150-1260°C в зависимости от количества добавки отходов) и расход топлива на спекание, повысить качество спека и обеспечить дополнительный выпуск глинозема и щелочей.

Снижение температур начала и конца диссоциации известняка объясняется горением углерода при 600-800°C, сопровождающимся выделением тепла и увеличением температуры в слое шихты, которая становится больше, чем в самой зоне данной печи. Чем ниже температура превращения известняка в известь, тем ниже температура и выше скорость прохождения основной реакции спекообразования при спекании шихты из щелочного алюмосиликатного сырья.

Повышение качества спеков обеспечивают также и фториды, присутствующие в дозируемых отходах и образовавшиеся при спекании шихты. Обладая низкими температурами плавления и способностью образовывать плавкие эвтектики (например, NaF и CaF_2 образуют эвтектику с температурой плавления 810°C), они вызывают появление жидкой фазы в спеке уже при 800-1000°C, которая увеличивает коэффициенты диффузии компонентов и скорость твердофазных реакций, то есть в присутствии жидкой фазы твердофазные реакции при спекании шихты протекают быстрее и полнее. Кроме того, жидкая фаза заполняет структуру следов, обволакивает твердые частицы, в результате спекы уплотняются и становятся прочнее, что очень важно иметь при последующем их двухстадийном выщелачивании в трубчатых аппаратах и стержневых мельницах, чтобы они не истирались и не образовывали мелкодисперсный шлак, приводящий к высоким вторичным потерям ценных компонентов.

Таким образом, дополнительный выпуск глинозема и щелочей в описываемом способе обеспечивается более полным их извлечением из щелочного алюмосиликатного сырья за счет расширения площадки спекообразования и увеличения скорости реакций при спекании, так и извлечением части их из добавляемых фторуглеродсодержащих отходов.

Вместе с тем, с появлением в спеке большого количества жидкой фазы и значительной усадкой их, в промышленных вращающихся печах наблюда-

ется интенсивное насталеобразование, сильно осложняющее нормальное ведение процесса спекания, и при этом спеки получают низкопористыми из-за заплывания в них пор и каналов, что приводит к ухудшению качества спеков, так как при последующем их выщелачивании снижается извлечение ценных компонентов.

Поэтому верхний предел добавки фторуглеродсодержащих отходов в шихту для спекания щелочного алюмосиликатного сырья - 2,5% - обусловлен снижением качества спеков, уменьшением дополнительного выпуска глинозема и щелочей, насталеобразованием во вращающихся печах, повышением содержания HF в отходящих газах печей спекания выше установленных санитарных норм, возможностью загрязнения товарных продуктов фтором выше допустимого предела по ГОСТу.

Нижний предел интенсифицирующей добавки фторуглеродсодержащих отходов - 0,2% - обусловлен повышением качества опека, т.е. улучшением физико-химических свойств его, а именно: увеличением прочности и дополнительным выпуском глинозема и щелочей, снижением температуры спекания и расхода топлива на спекание, уменьшением химического недожога введенного в шихту углерода и опасности взрыва в электрофильтрах, снижением затрат на интенсифицирующие добавки в шихту фторидов и углерода, возможностью обезвреживания и утилизации экологически опасных фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства.

Таким образом, использование фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства, например плама, в качестве интенсифицирующих добавок фторидов и угля для приготвления шихты к спеканию в количестве 0,2-2,5% от массы сухой шихты из щелочного алюмосиликатного сырья, позволяет снизить затраты на интенсифицирующие добавки в шихту, обезвредить и эффективно утилизировать в крупном масштабе экологически опасные фторуглеродсодержащие отходы алюминиевого производства, уменьшить температуру спекания шихты и расход топлива на спекание за счет смещения температуры разложения известняка и начала спекообразования в низкотемпературную область и увеличения скорости твердофазных реакций при спекании шихты из-за появления в ней жидкой фазы при 800-1000°C в результате плавления легколетучих фторидов и эвтектик из них, повысить качество опека путем увеличения его прочности и более полного превращения глинозема сырья и алюминия отходов в хорошо растворимые при выщелачивании алюминаты щелочных металлов, обеспечивая этим дополнительный выпуск глинозема и щелочей, уменьшить химический недожог введенного с отходами в шихту углерода без низкотемпературных летучих вместо угля с низкотемпературными летучими и за счет этого уменьшить опасность взрыва в электрофильтрах, т.е. в целом позволяет более эффективно решить задачу переработки щелочного алюмосиликатного сырья и, кроме этого - попытка более эффективно решить проблему утилизации фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства.

Запатентованное техническое решение устраняет или существенно уменьшает вышеотмеченные недостатки и имеет дополнительные важные преимущества при переработке щелочного алюмосиликатного сырья:

позволяет качественнее провести спекание шихты (без появления опасности взрыва в электрофильтрах, т.к. углерода, содержащийся в отходах, не имеет низкотемпературных летучих из-за высокотемпературной отработки их при электролизе алюминия ~690°C) и повысить показатели переработки нефелиновых руд, а именно снизить опасность взрыва в электрофильтрах, температуру спекания шихты и расход топлива на спекание, повысить каче-

ство спека (улучшить физикохимические свойства его), обеспечить дополнительный выпуск глинозема и щелочей, уменьшить затраты на интенсифицирующие добавки к шихте - углерода и фторидов, обезвредить и эффективно утилизировать в крупном масштабе экологически опасные фторуглеродсодержащие отходы алюминиевого производства и получить значительный экономический эффект.

Добавка шлама к шихте из нефелиновой руды в количестве 0,7% масс, уже дает ощутимые преимущества, которые возрастают с увеличением добавки шлама до 2,1% масс. Нижним пределом дозировки отходов к шихте в описываемом способе выбрана добавка 0,2%, которая уже обеспечит заметное появление преимуществ. Ниже этого предела эти преимущества будут настолько малы, что использование добавки шлама становится нецелесообразным. Поэтому нижний предел добавки шлама к шихте при переработке щелочного алюмосиликатного сырья обусловлен повышением качества спека, т.е. улучшением физико-химических свойств его, а именно: увеличением прочности и дополнительным выпуском глинозема и щелочей, снижением температуры спекания и расхода топлива на спекание, уменьшением химического недожога введенного в шихту углерода и опасности взрыва в электрофильтрах, снижением затрат на интенсифицирующие добавки в шихту фторидов и углерода, возможностью обезвреживания и утилизации экологически опасных отходов алюминиевого производства.

Для шихты без добавки шлама температура спекания должна быть больше 1220°C - вплоть до 1270°C, т.к. при 1220°C спек получается непрочным, практически не оплавленным (усадка 2,6%, предел прочности опека 156,6 кгс/см), при выщелачивании он будет истираться и вызывать большие вторичные потери ценных компонентов, которые намного перекрывают преимущества по увеличению их извлечения из опека (0,4-0,6%). При температуре спекания 1270°C рассматриваемой шихты спек получен плотным и достаточно пористым (усадка 2,9%, предел прочности 202,0 кгс/см). Поэтому верхним пределом температуры спекания в описываемом способе принята температура 1260°C, при которой необходимо спекать шихту с минимальной добавкой отходов 0,2%, т.к. она ближе находится к температуре спекания шихты без добавки, и обеспечить получение качественного опека. Для спекания же шихты с добавкой шлама 0,7% температура 1220°C уже достаточна, т.к. спек получается хорошего качества - плотным, пористым, имеющим усадку 4,25%, предел прочности 197,8 кгс/см и максимальное извлечение Al_2O_3 и K_2O , соответственно равное 92,57% и 95,56%.

С добавкой шлама 1,4% оптимальная температура спекания шихты должна быть меньше 1220°C, т.е. ~1200°C, т.к. при 1220°C усадка опека большая (7,5%) и предел прочности высок (221,3 кгс/см³), с добавкой шлама 2,1% она должна быть еще меньше - 1180°C, т.к. спек, полученный при 1220°C, сильно оплавлен, очень прочный и появляется опасность образования в печи настывей и дальше с максимальной добавкой шлама 2,5% температура спекания должна быть еще меньше, т.е. - 1150°C. Эта температура и принята за нижний предел температуры спекания шихты с добавкой отходов.

Верхний предел добавки фторуглеродсодержащих отходов в шихту для спекания при переработке щелочного алюмосиликатного сырья выбран 2,5% по следующим причинам. С повышением добавки шлама к шихте из нефелиновой руды до 2,1% возрастают преимущества описываемого способа: снижается температура спекания шихты и расход топлива на спекание, повышается качество опека из-за увеличения прочности, усадки, содержания

глинозема и дополнительного выпуска глинозема и щелочей, количество обезвреживаемых и утилизируемых экологически опасных фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства, и, кроме того, уменьшается опасность взрыва в электрофильтрах, затраты на интенсифицирующие добавки в шихту - фторидов и углерода. В этом плане, чем больше добавка отходов к шихте, тем лучше и выше ожидаемый экономический эффект.

Однако добавлять в шихту отходов более 2,5% нецелесообразно, т.к. в этом случае в спеке при низких температурах (800-1000°C) образуется много жидкой фазы за счет плавления фторидов и их легкоплавких эвтектик, в промышленных вращающихся печах будет наблюдаться интенсивное настывеобразование, сильно осложняющее нормальное ведение процесса спекания, и при этом ухудшается качество спеков, потому что они получаются низкопористыми с чрезмерно высокой прочностью и усадкой, каналы и поры в них заплавлены, что приведет к уменьшению извлечения ценных компонентов при их последующем выщелачивании и дополнительному выпуску последних.

С добавкой шлама 2,1% спек очень сильно оплавлен при температуре спекания 1270°C, характеризуется низким извлечением глинозема (91,71%) и не годится к переработке, а полученный при 1220°C уже меньше оплавлен с извлечением глинозема 92,34%, но он еще неоптимального качества, который может быть получен, очевидно, при температуре спекания - 1180°C.

При максимальной добавке шлама к шихте 2,5% получающиеся спеки будут еще более оплавленными, и для получения опека удовлетворительного качества уже необходима температура спекания - 1150°C.

Известно, что для спекания глиноземсодержащих шихт не используется температура меньше 1150°C, т.к. при этом сильно уменьшается извлечение глинозема из спеков. Отсюда ясно, что при добавке шлама к шихте больше 2,5% необходимо снижать температуру спекания до менее 1150°C, а это невозможно по вышеотмеченным причинам. Поэтому максимальной добавкой шлама к шихте может быть добавка 2,5%. Кроме того, ограничивающими факторами добавки шлама к шихте более 2,5% являются улетучивание фтора из печей спекания в атмосферу выше установленных норм и загрязнение выпускаемых товарных продуктов фтором.

Таким образом, запатентованное техническое решение имеет следующие преимущества:

- снижается опасность взрыва в электрофильтрах;
- снижается температура спекания, что позволяет уменьшить расход топлива на переделе спекания и улучшить работу печей;
- повысится качество спека за счет увеличения его прочности до требуемых значений и содержания в нем глинозема;
- обеспечивается дополнительный выпуск глинозема и щелочей за счет более полного извлечения их из сырья и частичного извлечения их из добавляемых отходов:
 - уменьшаются затраты на интенсифицирующие добавки к шихте - углерода и фторидов - за счет использования в качестве добавки фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства;
 - обезвреживаются и эффективно утилизируются в крупном масштабе экологически опасные фторуглеродсодержащие отходы алюминиевого производства;
- получен значительный экономический эффект.

Формула изобретения

Способ переработки щелочного алюмосиликатного сырья, включающий приготовление шихты с интенсифицирующими добавками фторидов и угля, ее спекание и переработку оиска, отличающийся тем, что в качестве интенсифицирующей добавки используют фторуглеродсодержащие отходы алюминиевого производства в количестве 0,2-2,5% от массы сухой шихты, спекают при температуре 1150-1260°C и спек выщелачивают.

4. ЗАПАТЕНТОВАННЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ.

13. Патент RU 2 532 713 от 26.03.2013 г. Способ получения металлического железа.

Описываемое техническое решение относится к производству металла прямым восстановлением и может быть использовано для получения сплава железа с углеродом восстановлением брикетов из железорудного материала с углеродистым восстановителем. По данной технологии нагревают материал, включающий смесь оксида металла и углеродсодержащего восстановителя, с целью восстановления оксида металла. Осуществляют дополнительный нагрев полученного металла для его расплавления и сплавления капелек металла в более крупные гранулы с одновременным обеспечением возможности отделения гранул металла от побочного продукта - шлакового компонента.

Известен способ получения гранулированного металлического железа с низким содержанием серы, в котором смесь, содержащую оксид железа и углеродсодержащий восстановитель, подают в нагретую печь с подвижным подом и восстановительной атмосферой. Осуществляют нагрев сырьевой смеси и восстановление оксида железа углеродсодержащим восстановителем, обеспечивают отделение частиц получаемого металлического железа от образующегося шлака, подвергают полученное металлическое железо охлаждению для отверждения, после чего выгружают гранулированное металлическое железо. При этом количество СаО-содержащего вещества, MgO-содержащего вещества и SiO₂-содержащего вещества, содержащиеся в упомянутой смеси, регулируют с образованием шлака, основностью (СаО+MgO)/SiO₂, равной от 1,3 до 2,3, при этом MgO содержится в шлаке в диапазоне от 5 до 13 мас.% в зависимости от состава шлака, определяемого количеством каждого из веществ: СаО, MgO и SiO₂, содержащихся в сырьевой смеси. При этом к упомянутой сырьевой смеси может быть дополнительно добавлено СаF₃-содержащее вещество, в качестве которого используют флюорит и СаF₃-содержащее вещество, при его содержании в упомянутой сырьевой смеси в количестве от 0,2 до 2 мас.%.

Основной недостаток известного способа - дополнительный расход компонентов, содержащих СаО и MgO, повышенный выход шлака, а также использование дефицитного фторида кальция.

Известен способ получения гранул металла нагревом материала, содержащего оксид металла и углеродсодержащий восстановитель, с последующим дополнительным нагревом полученного металла для его расплавления с одновременным отделением металла от побочного шлакового продукта с

обеспечением возможности когезии побочного шлакового продукта, в котором в материал добавляют ускоритель когезии с целью облегчения разделения металлического и шлакового продукта. При этом содержание ускорителя когезии в материале может находиться в диапазоне от 0,2 до 2,5% по массе, ускоритель когезии включает, по меньшей мере, одно из следующих веществ: фторид кальция, оксид бора, карбонат натрия и оксид натрия, в качестве ускорителя когезии может быть использован флюорит, плавиковый шпат.

Добавление ускорителя когезии уменьшает температуру плавления побочного шлакового продукта, повышает текучесть и когезионные свойства шлака. Отделение расплавленного металла от побочного шлакового продукта может быть ускорено добавлением к материалу ускорителя когезии, такого как флюорит (плавиковый шпат). Соответственно, когезионные свойства расплавленного металлического железа могут быть усилены и могут быть эффективно произведены гранулы железа, имеющие большой диаметр и удобные при транспортировке и последующей переработке, с одновременным достижением высокого выхода даже в том случае, когда используется источник оксида железа, имеющий плохие когезионные свойства, или когда используется низкосортный материал, содержащий оксид железа и низкосортный углеродсодержащий восстановитель.

Недостатки известного технического решения: использование дефицитного флюорита (плавикового шпата) и оксида бора, высокая стоимость карбоната и оксида натрия, а также увеличенный расход ускорителя когезии (до 2,5%).

Задачей описываемого технического решения является повышение техникоэкономических показателей восстановления металла из оксида в печи с подвижным подом, снижение себестоимости и повышение качества получаемого продукта.

Техническими результатами являются снижение температуры и продолжительности восстановления железа, повышение извлечения железа в продукт, улучшение разделения восстановленного металла и шлака, снижение загрязнения металла побочными продуктами реакции.

Технические результаты достигаются тем, что в способе прямого получения металлического железа в печи с подвижным подом, включающем загрузку на под окислованной смеси, содержащей углеродистый восстановитель, оксиды железа и фторсодержащий ускоритель когезии, нагрев, восстановление и плавление с получением гранул металлического железа, в качестве фторсодержащего ускорителя когезии используют фторсодержащие отходы и/или вторичные фторсодержащие продукты алюминиевого производства в количестве, обеспечивающем содержание фтора в исходной смеси 0,1-0,5 вес. %.

На под печи могут быть загружены брикеты смеси, содержащей углеродистый восстановитель, оксиды железа и фторсодержащий ускоритель когезии.

В качестве фторсодержащего отхода алюминиевого производства могут быть использованы: пыль электрофильтров электролитического производства алюминия, шлам газоочистки электролитического производства алюминия, хвосты флотации угольной пены электролитического производства алюминия.

В качестве вторичного фторсодержащего продукта алюминиевого производства могут быть использованы: регенерационный криолит, флотационный криолит, оборотный электролит, электролитная угольная пена.

В качестве фторсодержащего ускорителя когезии может быть использована смесь отходов алюминиевого производства и/или смесь вторичных фторсодержащих продуктов алюминиевого производства.

В исходную смесь дополнительно может быть введен компонент, содержащий активный оксид магния и/или активный оксид кальция или образующий такие оксиды в процессе нагрева, восстановления и плавления смеси в количестве, обеспечивающем весовое соотношение $(CaO+MgO):(SiO_2+Al_2O_3)$ в исходной смеси $0,7\div 1,2$, а в качестве компонента, содержащего активный оксид кальция, в исходную смесь может быть введена карбидная известь, образующаяся при производстве ацетилена из карбида кальция.

Смесь, содержащую углеродистый восстановитель, оксиды железа и фторсодержащий ускоритель когезии в виде фторсодержащих отходов и вторичных продуктов алюминиевого производства, может быть непосредственно направлена в печь для восстановления, но предпочтительно переведена в компактную форму в виде гранул или брикетов.

Техническая сущность запатентованного технического решения заключается в следующем.

Порошкообразный материал смеси предпочтительно окусковывают перед подачей на под печи для эффективного увеличения теплопроводности и ускорения реакции восстановления в смеси материала. Окускование материала смеси может быть произведено различными способами: формуют в гранулы с использованием установок для окомкования типа чаши, барабана или подобного типа, формуют прессованием в брикеты или формуют прессованием без усилий в компактную форму перед его подачей в печь.

В описываемом техническом решении окускование материала смеси производят прессованием с получением брикетов.

Введение в исходную смесь ускорителя когезии снижает температуру плавления и вязкость жидкого шлака. Это облегчает слияние капелек восстановленного железа в крупные капли.

При использовании в обжиге исходной смеси в качестве ускорителя когезии фторсодержащих отходов и вторичных продуктов алюминиевого производства, которые содержат 30-80% углерода и 8-23% фтора в виде криолита Na_3AlF_6 и хиолита $Na_5Al_3F_{14}$, происходят следующие основные взаимодействия (табл. 2).

Таблица 2

Основные взаимодействия смесей

№	Взаимодействие	Температурный интервал, град. С
1	$C + O_2 = CO_2 + Q$	450-900
2	$C + 0,5O_2 = CO + Q$	450-900
3	$Fe_3O_4 + 2C = 3Fe + 2CO_2$	800-900
4	$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2$	600-1000
5	$3Na_5Al_3F_{14} = 5Na_3AlF_6 + 4AlF_3$	725
6	$3Na_3AlF_6 - 6NaF + 3NaAlF_4$	850-950
7	$2AlF_3 + 3CaO = 3CaF_2 + Al_2O_3$	750-1000
8	$2NaAlF_4 + 3CaO = 3CaF_2 + Al_2O_3 + 2NaF$	750-1000
9	$2AlF_3 + 3MgO = 3MgF_2 + Al_2O_3$	750-1000
10	$2NaF + CaO = CaF_2 + Na_2O$	1000-1100
11	$CaO(MgO) + FeS = CaS(MgS) + FeO$	1300-1400

Углерод сгорает в интервале 450-900°C с образованием CO и CO₂, выделяя дополнительное тепло (реакции 1, 2), а также участвует в восстановлении оксидов железа (реакции 3, 4).

Хиолит Na₅Al₃F₁₄ при 725°C инконгруэнтно плавится с образованием криолита Na₃AlF₆ и расплава, содержащего криолит и фтористый алюминий (реакция 5). Криолит при 850-950°C термически диссоциирует на фтористый натрий и тетрафторалюминат натрия (реакция 6).

Образование низковязкого расплава фторидов натрия и алюминия при низкой температуре (725-1000°C) ускоряет когезию (сцепление частичек) шлака, тем самым способствует снижению температуры и продолжительности процесса.

В составе золы углеродистого восстановителя и в примесях железорудного материала всегда содержатся оксиды кальция и магния. Их взаимодействие с фторидами натрия и алюминия приводит к образованию фторида кальция и фторида магния (реакции 7, 8, 9, 10). Синтезированные фториды кальция и магния, действуя как разжижитель шлака, также интенсифицируют плавление частичек шлака и облегчают коалесценцию (слияние) капелек восстановленного железа.

Введение, при необходимости, в состав исходной смеси компонента, содержащего активный оксид магния и/или активный оксид кальция или образующий такие оксиды в процессе нагрева, восстановления и плавления смеси в количестве, обеспечивающем весовое соотношение (CaO+MgO):(SiO₂+Al₂O₃)=0,7÷1,2 в исходной смеси, способствует получению шлака с минимальной температурой плавления и вязкостью расплава менее 1,0 Па с при 1400°C. Кроме того, оксид кальция и оксид магния обеспечивают десульфурацию восстанавливаемого железа (реакция 11), а также уменьшают выбросы фтористых соединений в результате перевода термически нестойких фторалюминатов натрия (Na₂Al₃F₁₄ и Na₂AlF₆) в прочные фториды кальция и магния (CaF₂ и MgF₂).

Аналогично фторсодержащим отходам ведет себя электролитная угольная пена с содержанием фтора 26-33% и углерода 25-35%, которая относится к вторичным фторсодержащим продуктам алюминиевого производства.

При использовании в обжиге исходной смеси в качестве ускорителя когезии других вторичных фторсодержащих продуктов алюминиевого производства (флотационный и регенерационный криолит, оборотный электролит), которые содержат 43-53% фтора в виде фторалюминатов натрия и до 1,5% углерода, происходят те же взаимодействия, что и при добавке фторсодержащих отходов (реакции 5-10), за исключением реакций горения углерода и восстановления оксидов железа (реакции 1-4).

В запатентованном техническом решении в качестве фторсодержащего ускорителя когезии используют фторсодержащие отходы и/или вторичные фторсодержащие продукты алюминиевого производства в количестве, обеспечивающем содержание фтора в исходной шихте 0,1-0,5 вес.%.

В качестве фторсодержащего отхода алюминиевого производства могут быть использованы: пыль электрофильтров электролитического производства алюминия, шлам газоочистки электролитического производства алюминия, хвосты флотации угольной пены электролитического производства алюминия.

В качестве вторичного фторсодержащего продукта алюминиевого производства могут быть использованы: регенерационный криолит, флотационный криолит, оборотный электролит, электролитная угольная пена.

В качестве фторсодержащего ускорителя когезии может быть использована смесь отходов алюминиевого производства и/или вторичных фторсодержащих продуктов алюминиевого производства.

В исходную смесь дополнительно может быть введен компонент, содержащий активный оксид магния и/или активный оксид кальция или образующий такие оксиды в процессе нагрева, восстановления и плавления смеси в количестве, обеспечивающем весовое соотношение $(CaO+MgO):(SiO_2+Al_2O_3)$ в исходной смеси 0,7-1,2, а в качестве компонента, содержащего активный оксид кальция, в исходную смесь может быть введена карбидная известь, образующаяся при производстве ацетиленов из карбида кальция.

Использование запатентованного технического решения при идентичных условиях восстановления повысит извлечение железа в продукт, улучшит разделение восстановленного металла и шлака, повысит качество товарного продукта за счет снижения количества мелкой фракции металлического железа. При одинаковой степени металлизации использование в качестве ускорителя когезии фторсодержащих отходов и вторичных продуктов электролитического производства алюминия снижает температуру и продолжительность восстановления железа.

При этом достигается снижение себестоимости продукта за счет использования отходов и ограниченно востребованных вторичных фторсодержащих продуктов электролитического производства алюминия.

Формула изобретения

1. Способ прямого получения металлического железа в печи с подвижным подом, включающий загрузку на под печи смеси, содержащей углеродистый восстановитель, оксиды железа и фторсодержащий ускоритель когезии, нагрев, восстановление и плавление смеси с получением гранул металлического железа, отличающийся тем, что в качестве фторсодержащего ускорителя когезии используют фторсодержащие отходы и/или вторичные фторсодержащие продукты алюминиевого производства в количестве, обеспечивающем содержание фтора в исходной смеси 0,1-0,5 вес. %.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что на под печи загружают упомянутую смесь, содержащую углеродистый восстановитель, оксиды железа и фторсодержащий ускоритель когезии, в виде брикетов.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве фторсодержащего отхода алюминиевого производства используют пыль электрофильтров электролитического производства алюминия.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве фторсодержащего отхода алюминиевого производства используют шлам газоочистки электролитического производства алюминия.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве фторсодержащего отхода алюминиевого производства используют хвосты флотации угольной пены электролитического производства алюминия.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве вторичного фторсодержащего продукта алюминиевого производства используют регенерационный криолит.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве вторичного фторсодержащего продукта алюминиевого производства используют флотационный криолит.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве вторичного фторсодержащего продукта алюминиевого производства используют оборотный электролит.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве вторичного фторсодержащего продукта алюминиевого производства используют электролитную угольную пену.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве фторсодержащего ускорителя когезии используют смесь отходов алюминиевого производства и/или смесь вторичных фторсодержащих продуктов алюминиевого производства.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что в исходную смесь дополнительно вводят компонент, содержащий активный оксид магния и/или активный оксид кальция, или образующий такие оксиды в процессе нагрева, восстановления и плавления смеси в количестве, обеспечивающем весовое соотношение $(CaO+MgO):(SiO_2+Al_2O_3)$ в исходной смеси 0,7-1,2.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что в качестве компонента, содержащего активный оксид кальция, в исходную смесь вводят карбидную известь, образующуюся при производстве ацетилена из карбида кальция.

14. Патент RU 2010 110 627 от 19.03.2010 г.

Способ получения углеродистых наночастиц.

Запатентованное техническое решение относится к металлургии, а именно к технологии выделения углеродных наночастиц из углеродсодержащего материала и может быть использовано при глубокой переработке твердых фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия и получения из вторичного углеродистого осадка наночастиц.

1. Способ получения углеродных наночастиц, включающий репульпирование углеродистого материала, обработку осадка раствором кислоты и термообработку, характеризующийся тем, что в качестве углеродистого материала используют осадок, образовавшийся после выпелачивания твердых фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, обработку осадка ведут водным раствором органической кислоты с концентрацией 1,0-1,5% при температуре 60-80°C с получением раствора и осадка, термообработку осадка ведут при температуре 500-580°C, затем производят репульпирование материала до соотношения Ж:Т не менее чем 5:1, проводят ультразвуковую обработку пульпы и механическое двухстадийное разделение пульпы с получением целевого продукта, углеродистого осадка и жидкости.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве органической кислоты используют щавелевую кислоту.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что термообработку осадка ведут в течение 1,0-1,5 ч.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что ультразвуковую обработку пульпы ведут в течение не менее 0,3 ч.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что репульпирование материала производят водой.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что репульпирование материала производят этиловым спиртом.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что механическое разделение пульпы проводят двухстадийным центрифугированием.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что механическое разделение пульпы проводят двухстадийной фильтрацией.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что механическое разделение пульпы проводят на первой стадии фильтрацией или декантацией, а на второй стадии - центрифугированием.

15. Патент RU 2 433 952 от 19.03.2010 г. **Способ получения углеродистых наночастиц.**

Описываемое техническое решение относится к технологии выделения углеродных наночастиц из углеродсодержащего материала и может быть использовано при глубокой переработке твердых **фторуглеродсодержащих** отходов электролитического производства алюминия и получении из вторичного углеродистого осадка наночастиц.

Общепринятые технологии получения углеродных наночастиц из углеродсодержащего материала основаны на различных, как правило высокоэнергетических воздействиях на углеродсодержащий материал с целью его деструктуризации и выделения частиц размером порядка 10^{-9} м.

Известен способ получения углеродных наночастиц лазерной абляцией углеродной мишени. Материал подвергают воздействию лазерного облучения большой мощности, в результате чего происходит испарение атомов и кластеров с поверхности и последующая их конденсация в виде наночастиц.

Недостатками данного способа являются необходимость поддержания высокой степени разрежения в реакторе, значительные энергетические затраты, неопределенность концентраций и состава продуктов абляции.

Известен способ получения углеродных нанотрубок с применением процесса электрохимической деструкции углеродных электродов путем создания дугового разряда между углеродсодержащим полым анодом и катодом, причем, полый анод перемещают, а дуговой разряд проводят в воздухе или окислительной среде. Недостатками известного технического решения являются высокие энергетические затраты и высокая себестоимость получаемых нанообъектов из-за низкого их содержания в целевом продукте - катодном осадке.

Известен способ получения наноуглеродного материала из шунгита, включающий его обработку неорганической кислотой и термообработку, в котором шунгит последовательно при нагревании обрабатывают расплавленной щелочью, концентрированной неорганической кислотой, в качестве которой используют HF или HCl, и сильным окислителем из ряда HClO_4 , BaO_2 , при этом после обработки каждым из упомянутых реагентов образующийся промежуточный продукт промывают водой и сушат, а термообработку проводят путем высокотемпературного газофазного окисления с получением целевого продукта.

К недостаткам известного способа следует отнести энергетические затраты на термообработку материала в процессе, использование в процессе расплавленных щелочей и кипящих концентрированных кислот значительно усложняет процесс и потребует создания системы газоочистки и утилизации используемых реагентов и побочных продуктов.

Задачей описываемого способа является повышение технико-экономических показателей процесса получения углеродных наночастиц.

Техническими результатами являются снижение энергетических затрат и материальных затрат на реализацию процесса, упрощение технологии получения углеродных наночастиц.

Технические результаты достигаются тем, что в способе выделения углеродных наночастиц из углеродистого материала, включающем обработку материала раствором кислоты и термообработку, в качестве углеродистого материала используют осадок, образовавшийся после выщелачивания твердых фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, обработку осадка ведут водным раствором органической кислоты с концентрацией 1,0-1,5% при температуре 60-80°C с получением раствора и осадка, термообработку осадка ведут при температуре 500-580°C, затем производят репульпирование материала до соотношения Ж:Т не менее чем 5:1, проводят ультразвуковую обработку пульпы и механическое двухстадийное разделение пульпы с получением целевого продукта, углеродистого осадка и раствора.

Кроме того, в качестве органической кислоты, предпочтительно, используют щавелевую кислоту, термообработку осадка, предпочтительно, ведут в течение 1,0-1,5 часа, ультразвуковую обработку пульпы, предпочтительно, ведут в течение не менее 0,3 часа, репульпирование материала может быть произведено водой или этиловым спиртом, механическое двухстадийное разделение пульпы может быть проведено двухстадийным центрифугированием, двухстадийной фильтрацией, фильтрацией или декантацией на первой стадии и центрифугированием на второй стадии.

Техническая сущность запатентованного решения заключается в следующем.

С целью снижения энергетических затрат на процесс и затрат на дорогостоящее оборудование, в качестве исходного углеродсодержащего материала для выделения наночастиц используют осадок переработки твердых фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия. Традиционно образующиеся в процессе электролитического производства первичные фторуглеродсодержащие отходы в виде угольной пены, отработанной футеровки электролизеров, пыль электрофильтров перерабатываются по различным технологическим схемам с целью извлечения ценных компонентов в виде фторсодержащих соединений и возврата их в технологический процесс.

Оставшийся после такой переработки осадок - вторичные отходы в виде хвостов флотации угольной пены, шлама и пыли газоочистки, направляются на шламовые поля (отвалы), являющиеся потенциальными (иногда и реальными) источниками экологической опасности для окружающей среды.

Данные отходы первичной переработки содержат недоизвлеченные фтористые соединения, и использование такого материала по санитарным и технологическим требованиям проблематично.

Углеродистый материал представляет собой углеродистые структуры, прошедшие физико-химическую обработку в процессе электролиза, когда углеродсодержащие материалы были представлены в виде изделий, являющихся конструктивными элементами ванны, в которой осуществлялся процесс электролиза, или были использованы в составе расходных материалов в процессе электролиза.

Входящий в состав этих материалов углерод представляет интерес, как прошедший обработку по структурированию в процессе производства алюминия электролизом. Во-первых, под воздействием мощных электромагнитных полей: процесс электролиза ведется при токовой нагрузке электролизера 80000-330000 ампер, во-вторых, процесс ведут при температурах 950-970°C, а в качестве электролита используют щелочной расплав солей. В процессе

электрохимической деструкции поверхности анода и катода происходит отщепление отдельных однослойных и многослойных графеновых плоскостей с последующим образованием наноструктур.

Другим возможным механизмом образования углеродных нанообъектов является пиролиз газов, выделяющихся при обжиге в процессе формирования самообжигающегося анода, взаимодействие анода и углеродсодержащей футеровки с высокотемпературным солевым расплавом и воздухом в процессе электролиза.

Кроме того, первичные фторуглеродсодержащие отходы в виде угольной пены, отработанной футеровки электролизеров, пыли электрофильтров перерабатываются по различным технологическим схемам с целью извлечения ценных компонентов в виде фторсодержащих соединений и возврата их в технологический процесс. Такая переработка осуществляется выщелачиванием первичных отходов с разделением продукта на раствор, обогащенный фторидами, который направляют на производство криолита и на углеродистый осадок с содержанием углерода более 92 вес. %.

Данный вид углеродистого материала является хорошо подготовленным исходным сырьем для производства наноуглеродных частиц. Необходимо произвести дополнительную обработку материала для извлечения из него наноуглеродных частиц, но при этом уже не требуется значительных энергетических затрат и дорогостоящего оборудования, так как материал уже прошел высокоэнергетическую обработку и необходимые изменения произошли в ходе использования материала в электролитическом процессе и в процессе переработки первичных отходов электролитического производства алюминия.

В запатентованном техническом решении задачи по необходимой дополнительной обработке решается следующим образом.

На первом этапе, для доочистки материала от фтора, производится обработка отходов водным раствором органической кислоты с концентрацией 1,0-1,5% при температуре 60-80°C с получением раствора и осадка, причем, в качестве органической кислоты предпочтительно использовать щавелевую кислоту. Затем осадок (с остаточным содержанием фтора не более 0,15%) подвергают термообработке при температуре 500-580°C, предпочтительно в течение 1,0-1,5 часа для удаления аморфной составляющей углерода.

Последующее репульпирование материала дистиллированной водой до соотношения Ж:Т не менее чем 5:1 и ультразвуковая обработка пульпы, предпочтительно, в течение не менее 0,3 часа с частотой 24,6 кГц, обеспечивают отделение наноструктур от крупноразмерных аморфных частиц углерода.

Завершается обработка механическим двухстадийным разделением пульпы с получением целевого продукта, углеродистого осадка и жидкости. Механическое двухстадийное разделение пульпы может быть проведено двухстадийным центрифугированием, двухстадийной фильтрацией, фильтрацией или декантацией на первой стадии и центрифугированием на второй стадии. Выделенный на второй стадии механического разделения материал представляет собой углеродные наночастицы, имеющие характерные геометрические размеры порядка 20-100 нм, как показали результаты исследований методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, в виде нанотрубок и торроидов.

Полученные наночастицы могут быть использованы в качестве модификатора черных и цветных металлов, композитных и строительных материалов.

Запатентованная технология позволяет утилизировать вторичные фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия, не перерабатываемые и направляемые в настоящее время в шламохранилища,

являющиеся потенциальными (иногда и реальными) источниками экологической опасности для окружающей среды.

Использование вторичных отходов электролитического производства алюминия в качестве углеродистого сырья для выделения наночастиц позволит решить серьезные экологические проблемы алюминиевой промышленности, сократить, а, возможно, вообще не расходовать средства на проектирование, строительство и эксплуатацию хранилищ для вторичных отходов, утилизация которых в настоящее время в необходимых объемах практически не производится. Кроме того, побочные продукты реализации предлагаемой технологии в виде углеродистого осадка и растворов могут быть направлены на последующую переработку - получение углеродистых изделий, возврат раствора в технологический процесс.

Формула изобретения

1. Способ выделения углеродных наночастиц из углеродистого материала, включающий обработку материала раствором кислоты и термообработку, отличающийся тем, что в качестве углеродистого материала используют осадок, образовавшийся после выщелачивания твердых фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, обработку осадка ведут водным раствором органической кислоты с концентрацией 1,0-1,5% при температуре 60-80°C с получением раствора и осадка, термообработку осадка ведут при температуре 500- 580°C, затем производят репульпирование материала до соотношения Ж:Т не менее чем 5:1, проводят ультразвуковую обработку пульпы и механическое двухстадийное разделение пульпы с получением целевого продукта, углеродистого осадка и раствора.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве органической кислоты используют щавелевую кислоту.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что термообработку осадка ведут в течение 1,0-1,5 ч.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что ультразвуковую обработку пульпы ведут в течение не менее 0,3 ч.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что репульпирование материала производят водой.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что репульпирование материала производят этиловым спиртом.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что механическое разделение пульпы проводят двухстадийным центрифугированием.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что механическое разделение пульпы проводят двухстадийной фильтрацией.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что механическое разделение пульпы проводят на первой стадии фильтрацией или декантацией, а на второй стадии - центрифугированием.

16. Патент RU 2 487 082 от 26.04.2012 г.

Способ получения фторида кальция.

Описываемое техническое решение относится к химической технологии, в частности к способам извлечения фтора из растворов газоочистки электролитического производства алюминия с получением товарного продукта в виде фторида кальция.

В настоящее время на алюминиевых заводах, оснащенных мокрой газоочисткой, образуется значительное количество щелочных фторсодержащих маточных растворов, которые нейтрализуют кальций содержащим реагентом и складируют на шламовых прудах. При этом осажденный из растворов фтор в виде фторида кальция теряется с отходами.

Для снижения безвозвратных потерь ценных компонентов целесообразна дополнительная переработка данных растворов.

Известен способ извлечения фтора в виде фторида кальция из фторсодержащих растворов, включающий обработку фторсодержащих растворов гидроксидом кальция с последующим отделением продукта, в котором исходные растворы используют в количестве, обеспечивающем отношение ионов кальция к ионам фтора, равным 6-8. При этом содержание фтор-иона в исходном растворе могут поддерживать равным 0,015-3,0 г/л и обработку ведут при комнатной температуре, а при содержании фтор-иона 0,015-0,15 г/л - при 60-90°C.

Основной недостаток известного технического решения - значительный расход реагента, низкая производительность процесса.

Известен способ получения фторида кальция из фторсодержащих растворов криолитового производства, согласно которому с целью повышения содержания фторида кальция в продукте процесс нейтрализации фторсодержащих растворов проводят гидроксидом кальция в две стадии. На первой стадии фторсодержащий раствор обрабатывают раствором гидроксида кальция при соотношении ионов кальция и фтора, равном (2-4): 1. Из полученной пульпы выделяют твердую часть крупностью 10-600 мкм, которую доизмельчают до крупности 5-15 мкм. На второй стадии доизмельченный продукт повторно обрабатывают фторсодержащим раствором.

Недостатком известного способа являются высокие эксплуатационные затраты, вызванные сложностью и много стадийностью процесса, а также двухстадийной нейтрализацией с отделением осадка и выделением из него материала крупностью 10600 мкм, его доизмельчением и повторной нейтрализацией.

Задачей описываемого технического решения является повышение техникоэкономических показателей процесса регенерации фтора из техногенных растворов газоочистки электролитического производства алюминия за счет снижения производства высокощелочного вторичного криолита, безвозвратных потерь соды кальцинированной и возвращение их в технологический процесс.

Техническими результатами являются: извлечение фтора из растворов газоочистки с получением фторида кальция, который востребован в процессе электролиза, обогащение раствора содой кальцинированной после обработки гидроксидом кальция с последующим его использованием в системе газоочистки.

Технический результат достигается тем, что в способе получения фторида кальция из фторсодержащих растворов, включающем обработку фторсодержащих растворов гидроксидом кальция с последующим разделением раствора и пульпы и выделением фторида кальция, в качестве фторсодержащего раствора используют техногенный жидкий отход - осветленный раствор газоочистки электролитического производства алюминия, гидроксид кальция подают на обработку в соотношении 1,8-2,1:1 по отношению к содержанию фтора в растворе, при температуре обрабатываемого фторсодержащего раствора 40-55°C, а полученный после обработки фторид кальция промывают водой при температуре 80-90°C в течение 20-40 минут.

Полученный фторид кальция может быть использован в электролитическом производстве алюминия, а отработанный раствор (слив сгустителя), содержащий до 40 г/л соды кальцинированной, направляют на приготовление раствора газоочистки электролитического производства алюминия.

Техническая сущность описываемого технического решения заключается в следующем.

При электролитическом производстве алюминия образуются значительные количества фторуглеродсодержащих отходов. Часть отходов перерабатывается на вспомогательных производствах алюминиевого завода. При этом различными способами из отходов извлекаются ценные компоненты, в основном фторсодержащие, которые в виде вторичных фтористых соединений возвращаются в основное производство. Однако часть фторсодержащих отходов, даже после их переработки с получением вторичных фтористых продуктов, выводится в шламохранилища - отвалы. Часть ценных компонентов, содержащихся в данных отходах, уходит в безвозвратные потери, при этом ухудшается экологическая ситуация в районе размещения отвалов.

Описываемое техническое решение направлено на извлечение фтора из отходов с получением вторичного продукта, который может быть использован в электролитическом производстве алюминия взамен поставляемого свежего сырья.

При этом снижается производство высокощелочного вторичного криолита, на раскисление которого требуется значительный расход дорогостоящего фторида алюминия.

В процессе электролитического получения алюминия в составе электролита используется свежий фторид кальция, который можно будет заменить на вторичный фторид кальция, получаемый по описываемому техническому решению.

Таким образом, появляется возможность снижения безвозвратных потерь ценных компонентов, повышения технико-экономических показателей электролитического производства алюминия за счет возвращения в процесс ценных компонентов и улучшения экологической ситуации.

Положительные результаты описываемого способа достигаются тем, что осветленный раствор газоочистки электролитического производства алюминия дополнительно обрабатывают кальцийсодержащим реагентом в виде гидроксида кальция, который подают в раствор в соотношении 1,8-2,1:1 по отношению к содержанию фтора в растворе - Q_F кг/м³ раствора.

При подаче гидроокиси кальция менее 1,8 Q_F снижается извлечение фтора из раствора, при подаче гидроокиси кальция более 2,1 Q_F повышается расход реагента.

В результате взаимодействия гидроксида кальция с фторсодержащими компонентами осветленного раствора происходит образование фторида кальция. При этом с целью оптимизации процесса поддерживают температуру раствора в интервале 40-55°C. При температуре ниже 40°C реакция протекает в замедленном темпе, реагент расходуется на 50%, снижается производительность обработки. При температурах выше 55°C совместно с образованием фторида происходит осаждение серы в виде гипса, т.к. в осветленном растворе газоочистки высокое содержание сульфата натрия.

В настоящее время в электролитическом производстве алюминия используются коксы с повышенным содержанием серы (до 3,0%) и, следовательно, возникают проблемы, связанные как с отрицательным влиянием сернистых соединений на процесс электролиза, так и с повышенным содержанием сернистых соединений в техногенных отходах алюминиевого производства, что

также отрицательно сказывается и на сроки службы газоочистного оборудования, и на сроки службы оборудования по переработке отходов.

Аналогичная проблема возникает и при получении фторида кальция с использованием доизвлеченного из этих отходов фтора. Проблема очистки полученного фторида кальция от сульфатов в описываемом способе решается тем, что производится дополнительная операция - промывка фторида кальция водой при температуре 80-90°C. Промывка водой с температурой менее 80°C не обеспечивает необходимую степень очистки фторида кальция от сульфатов. Поддержание температуры промывочной воды более 90°C нецелесообразно, т.к. более высокой степени очистки от сульфатов не достигается, а энергетические затраты растут. В зависимости от содержания сульфатов в растворе промывка ведется в течение 20-40 минут.

Полученный фторид кальция может быть использован в основном производстве - в электролизе - как на заводах с мокрой очисткой анодных газов электролитического производства алюминия, так и на заводах, имеющих установки с сухим способом очистки.

Отработанный раствор (слив сгустителя), содержащий до 40 г/л соды кальцинированной, направляют на приготовление раствора газоочистки электролитического производства алюминия.

Использование описываемого технического решения позволяет не только извлекать фтор из жидких отходов с получением вторичных фторсодержащих компонентов, но и снизить производство высокощелочного вторичного криолита и безвозвратные потери ценных компонентов, получить при этом компоненты, возвращаемые в технологический процесс (фторид кальция и раствор соды кальцинированной), и улучшить экологическую обстановку.

Запатентованное техническое решение осуществляется следующим образом:

1. Предварительно производится отбор пробы осветленного раствора и определяется концентрация фторида натрия, содопродуктов и сульфата натрия. Затем рассчитываются исходный объем раствора и вес гашеной извести.

2. Гашеная известь взвешивается на электронных весах в складе сырья и загружается в емкость, куда подается теплая вода, объемом в 5 раз больше веса загруженной извести, при постоянной работе мешалки. Перемешивание известкового молочка длится в течение 1 часа.

3. В эту же емкость подается осветленный раствор до отметки рабочего уровня. Температура раствора 40-55°C. Процесс кристаллизации фторида кальция длится 40 минут при непрерывном перемешивании. Полученная пульпа фторида кальция по трубопроводу перекачивается в сгуститель.

4. В сгустителе полученный фторид кальция промывают водой при температуре 80- 90°C в течение 20-40 минут.

5. Сгущенная пульпа фторида кальция через нижний слив сгустителя разгружается в мешалку и насосом транспортируется по пульпопроводу в отделение фильтрации и сушки. Фильтрация пульпы фторида кальция и сушка кека осуществляется по рабочей схеме «Процесс производства вторичного криолита».

6. Отработанный раствор через верхний слив сгустителя транспортируется в буферную емкость, где готовится смешанный содовый раствор, который затем откачивается на газоочистку.

7. Производится отбор проб: слив со сгустителя на определение концентрации содопродуктов; сгущенная пульпа фторида кальция на определение концентраций F, SO_4^{2-} , Na, Ca, CO_3^{2-} , Fe_2O_3 , SiO_2 .

8. Высушенный фторид кальция смешивается с флотокриолитом, камерным насосом транспортируется в бункер готовой продукции и отгружается в электролизное производство.

На основании полученных результатов лабораторных исследований разработана и утверждена аппаратурно-технологическая схема с использованием существующего оборудования для проведения крупномасштабных опытно-промышленных испытаний (рис. 2).

Использование запатентованного технического решения позволяет снизить безвозвратные потери фтора, получить вторичный фторсодержащий продукт - фторид кальция, снизить производство высокощелочного вторичного криолита и расход соды кальцинированной на приготовление раствора газоочистки.

При этом описываемая технология может быть реализована на существующем на заводе оборудовании, полученный фторид кальция может быть использован в основном электролизном производстве и отработанный раствор, содержащий ценные компоненты, возвращается в технологический процесс очистки отходящих газов.

Формула изобретения

Способ получения фторида кальция из фторсодержащих растворов, включающий обработку фторсодержащих растворов гидроксидом кальция с последующим разделением раствора и пульпы и выделением фторида кальция, отличающийся тем, что в качестве фторсодержащего раствора используют осветленный раствор газоочистки электролитического производства алюминия, при этом гидроксид кальция подают на обработку в соотношении (1,8-2,1):1 по отношению к содержанию фтора в растворе, и при температуре обрабатываемого фторсодержащего раствора 40- 55°C, а после обработки полученный фторид кальция промывают водой при температуре 80-90°C в течение 20-40 мин.

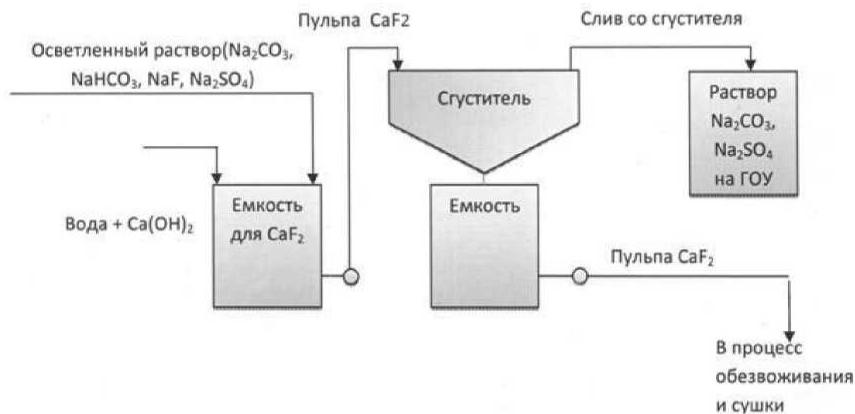


Рис. 2 Аппаратурно-технологическая схема получения фторида кальция из фторсодержащих растворов.

Способ получения фторида кальция из фторсодержащих растворов.

Описываемое техническое решение относится к химической технологии, а именно, к способам извлечения фтора из фторсодержащих отходов электролизного производства алюминия с получением товарного продукта в виде фторида кальция.

В настоящее время электролитическое получение алюминия сопровождается значительными объемами образования фторуглеродсодержащих отходов, в том числе, отходы, которые образуются после переработки угольной пены - хвосты флотации и затем размещаются на шламовых полях. При этом содержащиеся в них фтор и углерод теряются, требуются значительные затраты на хранение, происходит ухудшение экологической ситуации.

Для снижения безвозвратных потерь ценных компонентов и повышения экологической безопасности целесообразна дополнительная переработка данных отходов.

Известен способ извлечения фтора в виде фторида кальция из фторсодержащих растворов, включающий обработку фторсодержащих растворов гидроксидом кальция с последующим отделением продукта, в котором исходные растворы используют в количестве, обеспечивающем отношение ионов кальция к ионам фтора, равным 6-8. При этом содержание фториона в исходном растворе могут поддерживать равным 0,015-3,0 г/л и обработку ведут при комнатной температуре, а при содержании фториона 0,015-0,15 г/л - при 60-90°C.

Основной недостаток известного решения - значительный расход реагента, низкая производительность процесса.

Известен способ получения фторида кальция, согласно которому с целью повышения содержания фторида кальция в продукте процесс нейтрализации фторсодержащих растворов проводят гидроксидом кальция в две стадии. На первой стадии фторсодержащий раствор обрабатывают раствором гидроксида кальция при соотношении ионов кальция и фтора, равном (2-4):1. Из полученной пульпы выделяют твердую часть крупностью 10-600 мкм, которую доизмельчают до крупности 5-15 мкм. На второй стадии доизмельченный продукт повторно обрабатывают фторсодержащим раствором.

Недостатком известного способа являются высокие эксплуатационные затраты, вызванные сложностью и много стадийностью процесса, а также двухстадийной нейтрализацией с отделением осадка и выделением из него материала крупностью 10-600 мкм, его доизмельчением и повторной нейтрализацией.

Известен способ получения фторида кальция, включающий обработку фторсодержащих растворов гидроксидом кальция с последующим разделением раствора и пульпы и выделением фторида кальция, в котором в качестве фторсодержащего раствора используют осветленный раствор газоочистки электролитического производства алюминия, при этом гидроксид кальция подают на обработку в соотношении (1,8-2,1):1 по отношению к содержанию фтора в растворе, и при температуре обрабатываемого фторсодержащего раствора 40-55°C, а после обработки полученный фторид кальция промывают водой при температуре 80-90°C в течение 20-40 минут.

Недостатком известного способа является использование фторсодержащих растворов газоочистки электролизного производства алюминия, которые являются сырьем для производства криолита. Кроме того, использование для производства вторичных фтористых продуктов фторсодержащих

отходов с незначительным содержанием остаточного фтора малоэффективно и не позволяет получать вторичные продукты высокого качества, что требует дополнительных затрат при их применении в основном производстве.

Задачей описываемого технического решения является повышение техникоэкономических показателей процесса регенерации фтора из техногенных фторсодержащих растворов и возвращение в технологический процесс в виде качественного востребованного продукта - фторида кальция, а также возможное использование других побочных продуктов предлагаемой технологической обработки.

Техническим результатом является получение качественного востребованного в основном производстве продукта - фторида кальция из твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия с незначительным содержанием фтора, возможное практическое использование получаемых побочных продуктов реализации предлагаемой технологии.

Технические результаты достигаются тем, что в способе получения фторида кальция из фторсодержащих растворов, включающем обработку фторсодержащих растворов гидроокисью кальция с последующим разделением раствора и пульпы и выделением фторида кальция, гидрооксид кальция подают на обработку в соотношении (1,8-2,1):1 по отношению к содержанию фтора в растворе, и при температуре обрабатываемого фторсодержащего раствора 40-55°C, а после обработки полученный фторид кальция промывают водой при температуре 80-90°C в течение 20-40 минут, в качестве фторсодержащего раствора используют раствор, полученный путем выщелачивания твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия в виде хвостов флотации угольной пены, при этом фторуглеродсодержащие отходы подают на обработку в соотношении 6±10:1 по отношению к раствору гидроксида натрия с 2-2,5% концентрацией, обработку ведут при температуре выщелачиваемого раствора 75-80°C, а полученный фторсодержащий раствор направляют на обработку гидроокисью кальция.

Кроме того, углеродистый осадок после выщелачивания фторуглеродсодержащих отходов и фильтрации может быть направлен на переработку с последующим использованием полученного материала, а раствор после обработки гидроокисью кальция может быть обработан раствором соды кальцинированной и направлен в систему газоочистки.

Техническая сущность запатентованного технического решения заключается в следующем.

При электролитическом производстве алюминия образуются значительные количества фторуглеродсодержащих отходов. Часть отходов перерабатывается на вспомогательных производствах алюминиевого завода. При этом различными способами из отходов извлекаются ценные компоненты, в основном фторсодержащие, которые в виде вторичных фтористых соединений возвращаются в основное производство. Однако часть фторсодержащих отходов, даже после их переработки с получением вторичных фтористых продуктов, выводится в шламохранилища. Ценные компоненты, содержащиеся в данных отходах, уходят в безвозвратные потери, при этом ухудшается экологическая ситуация в районе размещения шламохранилищ.

Описываемое техническое решение направлено на извлечение фтора из твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов с получением вторичного продукта, который может быть использован в электролитическом производстве алюминия взамен поставляемого свежего сырья. При

этом снижается производство высокощелочного вторичного криолита, на раскисление которого требуется значительный расход дорогостоящего фторида алюминия.

В процессе электролитического получения алюминия в составе электролита используется свежий фторид кальция, который можно будет заменить на вторичный фторид кальция, получаемый по описываемому техническому решению.

Таким образом, появляется возможность снижения безвозвратных потерь ценных компонентов, повышения технико-экономических показателей электролитического производства алюминия за счет возвращения в процесс ценных компонентов и улучшения экологической ситуации.

Положительные результаты описываемого способа достигаются тем, что твердые мелкодисперсные фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия обрабатывают раствором каустической щелочи, полученный при таком выщелачивании фторсодержащий раствор дополнительно обрабатывают кальцийсодержащим реагентом в виде гидроокиси кальция.

Исследования дисперсного состава хвостов флотации показали, что средний диаметр частиц в пробах колеблется от 35 мкм до 75 мкм.

Малые размеры частиц исходного материала (значительная удельная поверхность) способствуют эффективности обработки фторуглеродсодержащих отходов, в том числе и выщелачиванием. Кроме того, данные материалы не требуют предварительной подготовки перед использованием, что повышает техникоэкономическую эффективность их переработки.

В зависимости от состава перерабатываемых по предлагаемой технологии твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов варьируются технологические параметры обработки.

Твердые мелкодисперсные фторуглеродсодержащие отходы подают на обработку в соотношении 1:6-10 к раствору гидроксида натрия с 2-2,5% концентрацией, обработку ведут при температуре выщелачиваемого раствора 75-80°C.

При концентрации раствора гидроксида натрия менее 2% и более 2,5% снижается извлечение фтора во фторсодержащий раствор, используемый для последующей обработки гидрооксидом кальция.

Поддержание соотношения Ж:Т менее 6:1, т.е. раствора гидроксида натрия к фторуглеродсодержащим отходам, нецелесообразно, так как снижается эффективность обработки пульпы, затрудняется технологическая обработка, поддержание при соотношении раствора гидроксида натрия более 10:1 к фторуглеродсодержащим отходам снижается производительность переработки отходов.

При обработке при температуре выщелачиваемого раствора менее 75°C снижается извлечение фтора во фторсодержащий раствор. Обработка при температуре выщелачиваемого раствора менее 80°C нецелесообразна - повышаются энергетические затраты на обработку без существенного повышения извлечения фтора во фторсодержащий раствор.

Обработку раствора, полученного при таком выщелачивании твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов, гидрооксидом кальция с последующим разделением раствора и пульпы и выделением фторида кальция производят по отработанной ранее технологии, в соответствии с временной технологической инструкцией, на опытно-промышленной установке.

В описываемом техническом решении в качестве исходного фторсодержащего раствора используют не технологический раствор - осветленный

раствор газоочистки электролитического производства алюминия, а раствор, полученный в результате выщелачивания твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия в виде хвостов флотации угольной пены. Это позволяет расширить технологические возможности технологии получения фторида кальция из фторсодержащего раствора, получаемого из маловостребованных отходов электролитического производства алюминия, также появляется возможность использования фторсодержащих отходов с незначительным содержанием остаточного фтора в виде хвостов флотации угольной пены, переработка которых на криолит технологически и экономически низкоэффективна.

Возможно практическое использование получаемых побочных продуктов реализации описываемой технологии: углеродистый осадок после выщелачивания фторуглеродсодержащих отходов и фильтрации может быть направлен на переработку с последующим использованием полученного материала, а раствор после обработки гидроксидом кальция может быть обработан раствором соды кальцинированной и направлен в систему газоочистки.

Таким образом, использование описываемой технологии позволяет полностью утилизировать твердые мелкодисперсные фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия с получением основного продукта - фторида кальция - востребованного в основном производстве, и побочных продуктов, реализация которых также технически и экономически целесообразна.

Результаты отработки технологических параметров по выщелачиванию твердых мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия, результаты обработки полученного раствора на опытно-промышленной установке гидроксидом кальция с последующим разделением раствора и пульпы и выделением фторида кальция и промывки продукта водой подтверждают технико-экономическую эффективность описываемой технологии.

Использование запатентованного технологического решения позволяет практически полностью утилизировать фторуглеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия, в том числе с незначительным содержанием остаточного фтора, с получением основного продукта - фторида кальция - востребованного в основном производстве, и возможностью реализации побочных продуктов: углеродистый осадок после выщелачивания фторуглеродсодержащих отходов и фильтрации - на производство углеродистых топливных брикетов, а раствора после обработки гидроксидом кальция и обработки раствором соды кальцинированной - на использование в системе газоочистки отходящих технологических газов электролитического производства алюминия.

Формула изобретения

1. Способ получения фторида кальция из фторсодержащих растворов, включающий обработку фторсодержащих растворов гидроксидом кальция с последующим разделением раствора и пульпы и выделением фторида кальция, при этом гидроксид кальция подают на обработку в соотношении (1,8-2,1):1 по отношению к содержанию фтора в растворе и при температуре обрабатываемого фторсодержащего раствора 40- 55°C, а после обработки полученный фторид кальция промывают водой при температуре 80-90°C в течение 20-40 минут, отличающийся тем, что в качестве фторсодержащего раствора используют раствор, полученный путем выщелачивания твердых

мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия в виде хвостов флотации угольной пены, при этом фторуглеродсодержащие отходы подают на обработку в соотношении 1:(6-10) по отношению к раствору гидроксида натрия с 2-2,5% концентрацией, обработку ведут при температуре выщелачиваемого раствора 75-80°C, а полученный фторсодержащий раствор направляют на обработку гидроокисью кальция.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что углеродистый осадок после выщелачивания фторуглеродсодержащих отходов и фильтрации направляют на переработку с последующим использованием полученного материала.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что раствор после обработки гидроокисью кальция обрабатывают раствором соды кальцинированной и направляют в систему газоочистки.

Список литературы

1. *Иванков С.П., Скобелев Д.О., Шубов А.Я., Доронкина И.Г.* Систематизация многотонажных отходов и запатентованные технологии их утилизации и переработки // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информация, М.: ВИНТИ.- 2019.- №6.- С. 2-35 с.

2. *Скобелев Д.О., Чечеватова О.Ю., Шубов А.Я., Иванков С.П., Доронкина И.Г.* Ресурсосбережение. Систематизация технологий – М.: ООО «Сам Полиграфист», 2019. – 273с.: Ил.

3. *С.П. Иванков, А.А. Маров, Р.С. Иванков.* Способы переработки техногенных минеральных образований на основе запатентованных технических решений (часть I). // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информация, М.: ВИНТИ.- 2009.- №3. - 92 с.

4. *С.П. Иванков, А.А. Маров, Р.С. Иванков.* Способы переработки техногенных минеральных образований на основе запатентованных технических решений (часть II). // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информация, М.: ВИНТИ.- 2009.-№3. - 99 с.

5. *Скобелев Д.О., Марьев В.А., Шубов А.Я., Иванков С.П., Доронкина И.Г.* Отходы горно-металлургической отрасли: систематизация технологических решений экологических задач (часть II) // Экологические системы и приборы. Научтехлитиздат. М - 2019. - №1.- 37 с.

6. *Скобелев Д.О., Марьев В.А., Шубов А.Я., Иванков С.П., Доронкина И.Г.* Отходы горно-металлургической отрасли: систематизация технологических решений экологических задач (часть I) // Экологические системы и приборы. Научтехлитиздат. М. - 2018.- №12.- 29-37 с.

СОДЕРЖАНИЕ

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ВОСПРОИЗВОДСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

<i>Иванков С.И., Троицкий А.В.</i> Проблемы переработки и утилизации многотоннажных отходов алюминиевой промышленности и пути их решения (обзор)	2
<i>Иванков С.И., Троицкий А.В.</i> Использование отходов производства алюминия в различных отраслях промышленности (обзор)	27
<i>Иванков С.И., Троицкий А.В.</i> Запатентованные технологические решения переработки и утилизации многотоннажных отходов алюминиевого производства (обзор)	38

Ответственный за выпуск *И.И. Потапов*

ИД № 04689 от 28.04.01	Подписано в печать: 15.06.2020 г.	Гарн. литературная
Бумага “Хероx”	Формат бумаги 60x84 1/16	Печать цифровая
Усл. печ. л. 6,50	Уч.-изд. л. 6,65	Тираж 30 экз.

Адрес редакции: 125190, Россия, г. Москва, ул. Усневича, д. 20
Тел. (499) 152-5500

ВНИМАНИЮ ПОДПИСЧИКОВ!

С 2018 года возобновляется издание информационного бюллетеня «Иностранная печать об экономическом, научно-техническом и военном потенциале государств-участников СНГ и технических средствах его выявления» серии «Экономический и научно-технический потенциал» (56741) взамен информационного бюллетеня «Экономика и управление»

Периодичность выхода – 12 номеров в год.

Объем 48 уч.-изд. л. в год.

В бюллетене освещаются материалы иностранной печати по широкому спектру вопросов, касающихся сфер экономического и научно-технического развития России и стран СНГ: общие вопросы, финансы, промышленность, рынки, сельское хозяйство, космос, транспорт и связь, природные ресурсы, трудовые ресурсы, внешние торгово-экономические и научные связи

Оформить подписку на информационный бюллетень, начиная с любого номера, можно в ВИНТИ РАН по адресу:

125190, Россия, Москва, ул. Усиевича, 20,

Телефоны: (499) 151-78-61; (499) 155-42-85

Факс: (499) 943-00-60;

E-mail: contact@viniti.ru; sales@viniti.ru