

УДК 661.487

## Исследование сернокислотного разложения фторсодержащих отходов алюминиевого производства с целью выделения фторида водорода

И. В. ПЕТЛИН, А. Н. ДЬЯЧЕНКО

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, проспект Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)**E-mail: petliniv@tpu.ru*

(Поступила 28.02.14; после доработки 11.03.14)

### Аннотация

Рассмотрен способ переработки фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности с целью получения фторида водорода. Рассчитаны термодинамические параметры процесса сульфатизации фторсодержащих отходов. Установлена необходимость стадии предварительного окислительного обжига отходов для удаления углеродной составляющей, которая препятствует взаимодействию серной кислоты с фторсодержащими частицами. Определены кинетические характеристики и оптимальные условия процесса сульфатизации фторсодержащих отходов в статическом режиме.

**Ключевые слова:** фторид водорода, алюминиевая промышленность, фторсодержащие отходы, сульфатизация, комплексная переработка, окислительный обжиг, термодинамические параметры, кинетические характеристики

### ВВЕДЕНИЕ

Для промышленности Российской Федерации фторсодержащие отходы алюминиевого производства представляют интерес, прежде всего, в качестве альтернативного источника фторида водорода. Основным источником фторида водорода в настоящее время остается флюорит (плавиковый шпат),  $\text{CaF}_2$ . Прогнозные ресурсы плавиковошпатовых руд России оцениваются в 148.2 млн т [1]. Однако российские месторождения плавикового шпата по качеству руд значительно уступают зарубежным аналогам: среднее содержание  $\text{CaF}_2$  в установленных запасах составляет 3.9 %, в то время как для аналогичных месторождений Китая оно превышает 60 % [1].

В России нет ни одного крупного месторождения с высококачественными рудами и очень малы запасы месторождений, на которых можно добывать кусковой флюорит [2]. Отсутствие отечественной качественной пла-

вишкошпатовой продукции формирует следующие проблемы: 1) нерентабельность производства фторида водорода в России; 2) зависимость отечественных производств от импортируемого сырья.

Одновременно с этим потери фтора на предприятиях алюминиевой промышленности достигают почти 18 кг на 1 т производимого алюминия. Ежегодно на шламовые поля сбрасывается около 400 тыс. т твердых фторсодержащих отходов [3], что серьезно осложняет экологическую обстановку в регионе. Помимо фтора эти отходы содержат в больших количествах углерод, глинозем, криолит, сульфат и карбонат натрия, пригодные к регенерации и возврату в технологические переделы.

Существуют различные способы переработки фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности: выщелачивание, флотация, пиролиз и т. д. Так, образующиеся в процессе флотации хвосты вместе со шламами систем газоочистки обрабатываются раство-

ром NaOH, затем раствор выщелачивания используется на стадии получения регенерационного криолита, углеродсодержащая паста брикетуется [4–6]. Флотационные способы получили распространение в процессе переработки электролизной угольной пены [3]. Обогащение ведется методом обратной флотации, когда целевым является камерный продукт – криолит. Пройдя основную и контрольную флотацию, он возвращается в процесс электролиза, а хвосты флотации отправляются на шламовые поля. Кроме того, исследовано флотационное обогащение и других видов фторсодержащих отходов [7, 8]. Описан ряд работ, посвященных пирогидролиту фторсодержащих отходов [9–11]. В основе этих способов лежит извлечение фтора из углеродистых материалов путем воздействия на отходы водяного пара при температуре. Известен способ получения фтористого водорода сернокислотным разложением отработанной футеровки алюминиевого электролизера при массовом соотношении футеровки и серной кислоты (0.25–0.33) : 1 при температуре не более 250 °С [12]. Однако ни один из перечисленных способов не получил промышленного применения ввиду сложности используемого оборудования, специфических условий проведения процесса и больших капитальных вложений в строительство перерабатывающих производств. Кроме того, эти технологии переработки позволяют извлекать лишь малую долю ценных компонентов, не обеспечивая комплексности использования и существенного сокращения числа отходов.

В этой связи исследования, направленные на разработку научных основ и технологий комплексной переработки фторсодержащих

отходов, представляют как экологический, так и экономический интерес. Цель данной работы – исследование возможности замены исходного сырья производства HF, плавикового шпата на фторсодержащие отходы алюминиевого промышленности.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### Характеристика исходного материала

В качестве фторсодержащих отходов выбрана пыль электрофильтров алюминиевых электролизеров Иркутского алюминиевого завода. Фазовый состав отходов, мас. %:  $\text{NaAlF}_6$  25.08,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  4.73,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19.53, C 35.23,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  13.31,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.04,  $\text{SiO}_2$  1.08. Пыль электрофильтров представляет собой мелкодисперсный порошок темно-серого цвета, средний диаметр частиц варьирует в пределах от 10 до 25 мкм. Основа молекулярного состава пыли – оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , преимущественно  $\alpha$ -модификации, фтористые соли (в основном криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и хиолит  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ), углерод и сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Большое количество углерода в отходах алюминиевого производства связано с тем, что при электролитическом получении металлического алюминия интенсивно разрушаются аноды, выполненные из нефтяного кокса. Криолит-хиолитовая масса представлена мелкими сростками размером 70–80 мкм. В отдельных образцах фиксируются свободные зерна, размером от нескольких микрометров до 10–80 мкм. Показатели преломления криолита и хиолита в отходах ( $N_{\text{cp}}$ ) по величине близки между собой и составляют 1.335 и 1.3422 для криолита и хиолита соответствен-

ТАБЛИЦА 1

Гранулометрический состав фторсодержащих отходов

Класс крупности, мкм	Содержание, мас. %	Класс крупности, мкм	Содержание, мас. %
0–1	0	12–16	0
1–2	4.9	16–24	27.0
2–3	2.4	24–32	2.3
3–4	0	32–48	24.9
4–6	5.5	48–64	4.5
6–8	3.0	64–192	16.5
8–12	9.0	$d_{\text{cp}}$	22.9

но. Оксид алюминия представлен, как правило, свободными светло-серыми мелкими зёрнами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с  $N_{\text{ср}} = 1.7650$  [3]. Гранулометрический состав отходов приведен в табл. 1. Удельное электрическое сопротивление отходов составляет  $4 \cdot 10^7\text{--}10^8$  Ом · см при точках росы газа от 10 до 40 °С. Истинная плотность (плотность самих пылинок) составляет в среднем  $2.92$  г/см<sup>3</sup>. Значения насыпной плотности сухих отходов варьируют в диапазоне  $0.86\text{--}1.15$  г/см<sup>3</sup>. Угол естественного откоса в зависимости от насыпной плотности изменяется в пределах  $35\text{--}40^\circ$  [3].

### Методы

Для исследования механизма процесса сернокислотного разложения фторсодержащих отходов алюминиевого производства проведен термодинамический расчет возможности протекания реакций сульфатизации основных компонентов.

Для определения оптимального времени и температуры взаимодействия реакционной смеси в статических условиях проведен кинетический эксперимент с использованием метода непрерывного взвешивания реагирующей смеси и автоматической регистрации массы. Степень реагирования определяли по потере массы, которая обусловлена образованием газообразных фторида водорода и воды. В ходе эксперимента использовалась смесь, состоящая из 1 г фторсодержащих отходов и 2.7 г серной кислоты (ГОСТ 4204–77) по стехиометрическому количеству.

С целью определения эффективности применения окислительного обжига для удаления угольной составляющей фторсодержащих отходов проведен термогравиметрический и дифференциально-термический анализ. Эксперименты проводились на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА-анализаторе – дериватографе марки SDT Q600 с программной обработкой данных TA instruments Universal V4.2E. Масса образца достигала 25 мг. Чувствительность весов – 0.1 мкг. Калориметрическая точность/воспроизводимость равна  $\pm 2\%$  (по металлическим стандартам). Чувствительность ДТА – 0.001 °С. Термопары: Pt/Pt–Rh (тип R). Тигли: платиновые (40 мкл), керамические ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40 мкл). Контроль атмосферы образца – атмосферный воздух.

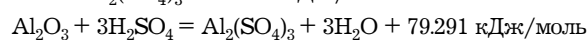
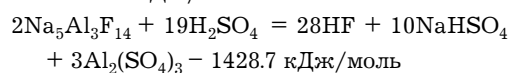
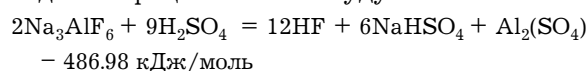
Для определения полноты удаления углеродной составляющей при разных температурах отходы предварительно измельчались. Измельчение осуществлялось в лабораторных условиях с помощью планетарной мономельницы Pulverisette 6 фирмы Fritsch до тех пор, пока содержание частиц крупностью 0.15 мм не достигало почти 70 мас. %. Предварительное измельчение необходимо для увеличения поверхности взаимодействия углеродной составляющей с кислородом воздуха. Далее обработанные отходы выкладывали на поддон (толщина слоя не превышала 1 см) и помещали в муфельную печь, где проводился обжиг углеродной составляющей при температурах  $400\text{--}900$  °С с шагом  $50$  °С; время обжига составляло 1 ч.

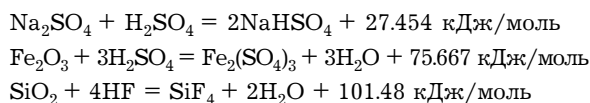
Анализ количества углерода в каждом образце проводили методом газовой спектроскопии с использованием элементного анализатора CHNS Flash 2000 Thermo Scientific. Температура сжигания  $950$  °С, атмосфера сжигания проб – кислород, гелий; скорость подачи –  $140$  мл/с. Давление в аппарате 3 атм, температура детектора  $65$  °С. Масса навески равна 1 мг.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Термодинамический расчет

Установлено, что реакции сернокислотного разложения криолита и хиолита эндотермичны и требуют подвода тепла. Вероятность их протекания в сторону образования продуктов реакции повышается с ростом температуры. Температуры начала прямых реакций для криолита и хиолита равны  $81$  и  $236$  °С соответственно. Реакции взаимодействия оксида алюминия, сульфата натрия и оксида железа (III) с серной кислотой экзотермичны и протекают с выделением тепла в сторону образования продуктов реакции уже при комнатной температуре. Тепловые эффекты основных реакций при оптимальной температуре проведения процесса  $250$  °С будут составлять:





### Кинетический эксперимент

Кинетические исследования показали, что вскрытие минеральной составляющей отходов алюминиевого производства проходит всего на 15–20 %. После анализа дополнительных литературных данных выдвинуто предположение о том, что столь низкие показатели обусловлены избыточным количеством углеродной составляющей, которая затрудняет взаимодействие фторсодержащих компонентов с выщелачивающим агентом [13]. Уголь обволакивает фторсодержащие частицы и тем самым препятствует проникновению серной кислоты к поверхности реагирования. Такая структура отходов формируется за счет конденсации отлетающих фторсодержащих паров в развитой поверхности угля при электролитическом получении алюминия в системах сухого и мокрого пылеулавливания электролизеров [3]. Кроме того, угольная пыль с развитой поверхностью – это отличный адсорбент жидких и газообразных веществ. Следовательно, серная кислота и образующийся фторид водорода будут поглощаться углем, а не участвовать в процессе. Для удаления угля и активации поверхности фторсодержащих частиц использовали стадию предвари-

тельного окислительного обжига перед серно-кислотным разложением.

### Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ

Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа приведены на рис. 1. Видно, что при постепенном нагревании отходов сначала удаляется гигроскопическая влага (эндоэффект при 100 °С). Дальнейшее уменьшение массы навески вплоть до 363 °С вызвано десорбцией газообразных примесей (CO, CO<sub>2</sub>, HF, SO<sub>2</sub> и т. д.), адсорбированных твердыми частицами пыли, а также испарением и выгоранием смолистых веществ, сконденсировавшихся на пыли. Потеря массы при этих процессах составляет почти 4 %. Экзоэффект, происходящий в интервале температур 360–750 °С, обусловлен интенсивным окислением (выгоранием) углерода. Уменьшение массы при этом составляет примерно 26 %. Эндоэффект при 496 °С вызван процессом полиморфного превращения криолита. В диапазоне температур 750–1200 °С потеря массы и эндоэффект связаны с процессом пирогидролитического разложения фторсодержащих компонентов отходов (криолита и хиолита). Уменьшение массы при пирогидролитическом разложении находится на уровне 11 %. Максимальная суммарная потеря массы в ходе обжига отходов алюминиевой промышленности до 750 °С составляет 30–35 %, что обусловлено преимущественно выгоранием углерода и смолистых веществ, а также десорбцией накопленных газообразных примесей. Судя по отсутствию эндотермического эффекта, в исследованном интервале температур (до 1200 °С) жидкая фаза (расплавление минеральной составляющей) не образуется [14].

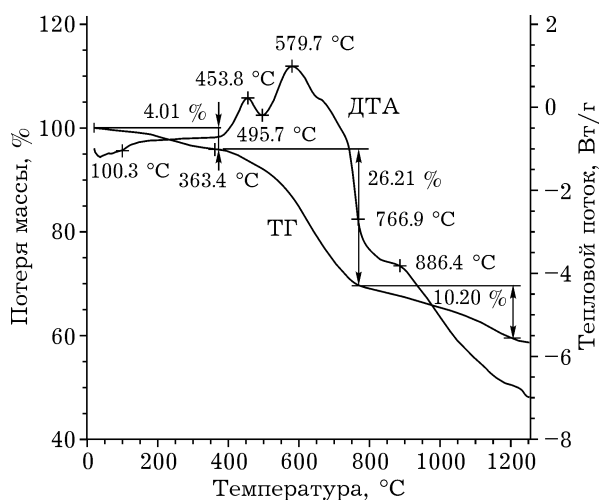


Рис. 1. Результаты ТГА и ДТА фторсодержащих отходов.

### Исследования полноты удаления углеродной составляющей

Результаты экспериментов представлены в виде зависимости содержания углерода в образце от температуры обжига (рис. 2). Видно, что наиболее эффективно окислительный обжиг проходит при 850–900 °С: содержание углерода при этих температурах в образце

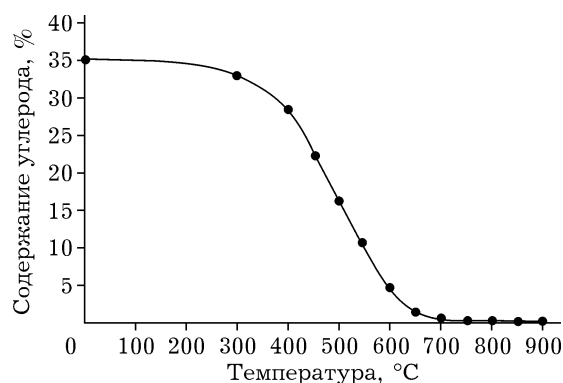


Рис. 2. Зависимость содержания углерода в образце от температуры окислительного обжига.

равно 0,04 мас. %. Но термогравиметрические исследования показали, что при данных температурах активируется побочный процесс пирогидролитического разложения фторсодержащих компонентов, который сопровождается потерей фторида водорода. В этой связи для идентификации оптимальной температуры окислительного обжига, обеспечивающей минимальное содержание углерода при максимальном содержании фтора в образце, проведены эксперименты по определению содержания фтора в концентратах с использованием лабораторной установки (рис. 3).

Криолит-глиноземный концентрат массой 150 г, полученный при определенной температуре обжига, загружали в химический реактор 1 и приливали серную кислоту (ГОСТ 4204-77) с 10 % избытком. Устанавливали крышку реактора, нагревали на электроплите 6 до 250 °C и удерживали температуру на протяжении 3 ч; температуру измеряли с помощью термопары 3 (ТХК-3-2) и контролировали с помощью микропроцессорного программного регулятора 7 («Овен ТРМ-1»). Смесь в реакторе постоянно перемешивали с помощью электродвигателя 2 с лопастной мешалкой 4. Газы, образующиеся в ходе разложения криолит-глиноземного концентрата, направлялись в абсорбер 8, где поглощались содовым раствором 10 на фторопластовой стружке-насадке 9. Концентрация содового раствора составляла 20 г/л, объем раствора – 5 л. Постоянное орошение поступавших газов и насадки осуществлялись за счет насоса 11 и разбрызгивателя 12. Непоглощенные газы, минуя абсорбер, отправлялись в систему вентиляции. Продолжительность эксперимента в общей сложности составляла 4 ч: 3 ч – нагревание до 250 °C и сульфатизация при заданной температуре, 1 ч – остывание смеси. Поглощение

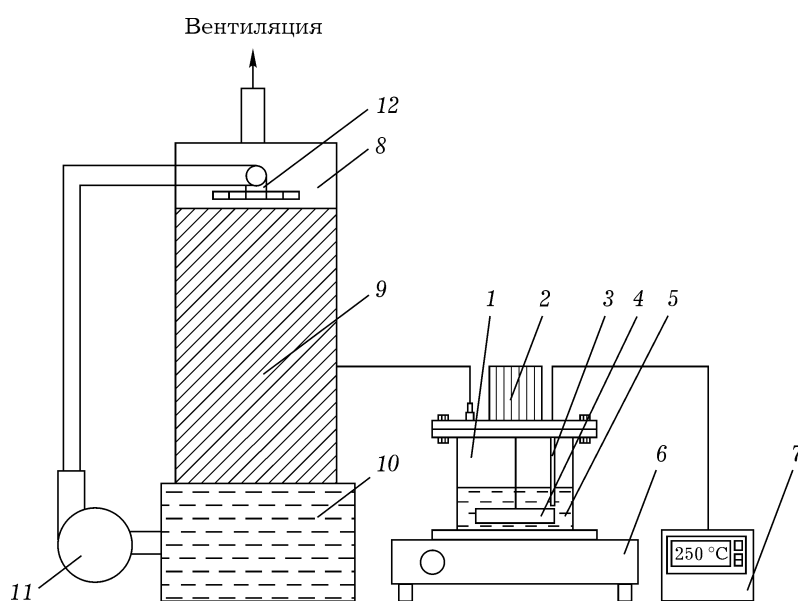


Рис. 3. Лабораторная установка сульфатизации криолит-глиноземного концентрата: 1 – химический реактор; 2 – электродвигатель; 3 – термопара; 4 – лопастная мешалка; 5 – реакция смесь; 6 – электроплитка; 7 – микропроцессорный программный регулятор температуры; 8 – абсорбер; 9 – насадка (фторопластовая стружка); 10 – резервуар с содовым раствором; 11 – насос; 12 – разбрызгиватель.

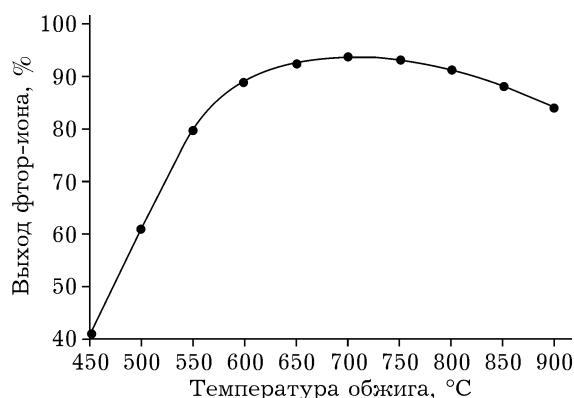


Рис. 4. Зависимость выхода фтор-иона от температуры окислительного обжига.

газов проводилось на протяжении всего времени эксперимента.

После опыта из абсорбера отбирали пробу объемом 50 мл и определяли концентрацию фтор-иона в растворе потенциометрическим методом с помощью ионоселективного электрода ЭЛИС-131F и электрода сравнения ЭСр-10103/3.5 по ГОСТ 4386-89. Для этого предварительно проводили калибровку фторселективного электрода раствором 0.1 М NaF и затем строили градуировочный график зависимости значений ЭДС от концентрации фторида натрия в растворе. Использованы образцы, полученные при температурах обжига 450–900 °С. Результаты экспериментов представлены на рис. 4. Величина выхода фтор-иона определялась как отношение практически идентифицированного количества фтор-иона ( $m_{\text{пр}}$ ) к теоретически возможному количеству  $m_{\text{теор}}$  т. е. к количеству фтор-иона, которое содержалось бы в образце в отсутствии процесса пирогидролитического разложения фторсодержащих компонентов:  $\eta = m_{\text{пр}}/m_{\text{теор}} \cdot 100 \%$

При сернокислотном разложении концентратов, полученных при температурах 450–700 °С, повышение выхода по фтор-иону обусловлено снижением негативного влияния угольной составляющей из-за уменьшения ее количества. Снижение выхода по фтор-иону при разложении концентратов, полученных при 700–900 °С, связано с активацией процесса пирогидролитического разложения и, как следствие, с потерей фтор-иона при окислительном обжиге отходов. Максимальный выход по фтор-иону наблюдается при разложении криолит-глино-

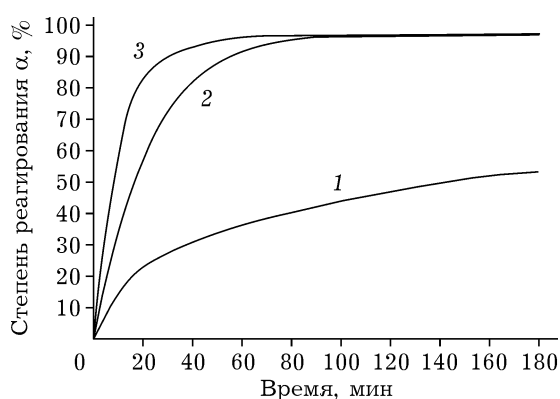


Рис. 5. Зависимость степени реагирования концентрата  $\alpha$  от времени. Температура процесса, °С: 200 (1), 250 (2), 300 (3).

земного концентрата, полученного при 700 °С, и составляет 93.79 %.

Таким образом, оптимальная температура предварительного окислительного обжига фторсодержащих отходов равна 700 °С, время обжига 1 ч. Усредненный фазовый состав полученного концентрата, мас. %:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  38.51,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  29.99,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  20.44,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  7.26,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.60,  $\text{SiO}_2$  1.66, С 0.54.

На рис. 5 показана зависимость степени реагирования криолит-глиноземного концентрата с серной кислотой от времени. Видно, что при температуре 200 °С (кривая 1) на участке до 14–15 мин происходит активное реагирование; далее процесс замедляется и практически прекращается. Образующиеся сульфаты покрывают криолит корочкой и препятствуют проникновению серной кислоты к криолиту. Для продолжения реакции с приемлемой скоростью требуется повышение температуры и постоянное обновление поверхности реагирования. Через 3 ч опыт закончился, степень реагирования составила всего 54 %. При температуре 250 °С (кривая 2) на участке до 27 мин наблюдается активное взаимодействие, далее процесс замедляется и после 40 мин переходит в диффузионную область. Степень реагирования к концу опыта (3 ч) составила 97 %. В опыте при температуре 300 °С (кривая 3) наряду с реакцией взаимодействия криолита с серной кислотой идет побочная реакция – интенсивное испарение серной кислоты. Реагирование завершилось уже через 30 мин из-за нехватки кислоты. Степень реагирования равна 96 %.

Данный вид зависимости в первые 20 мин реагирования наиболее точно линеаризуется по уравнению “сокращающейся сферы” [15, 16]. Это уравнение описывает модель “тающего шара” и может применяться в процессах горения или растворения, когда частица реагирующего вещества, теряя массу, уменьшается в размере. Обычно уравнение “сокращающейся сферы” хорошо описывает процессы, протекающие в кинетической области реагирования.

В результате расчетов и преобразований определена кажущаяся энергия активации процесса ( $E_a = 38.258$  кДж/моль) и выведено уравнение зависимости степени реагирования криолит-глиноземного концентрата с серной кислотой от времени:

$$\alpha = 1 - [1 - 1.281 \exp(-38258/RT) \cdot t]^3$$

Процесс сульфатизации концентрата протекает в переходной области реагирования и лимитируется химическим взаимодействием реагентов и диффузией серной кислоты из объема к поверхности фторсодержащей частицы.

На основании полученных данных в статическом режиме можно определить оптимальные условия процесса, обеспечивающие максимальное вскрытие по криолиту и минимальные потери кислоты: температура 240–260 °С, продолжительность 2–3 ч при интенсивном перемешивании для обновления реагирующей поверхности криолита.

## ВЫВОДЫ

1. В результате термодинамического расчета установлена возможность протекания процесса сульфатизации отходов при температуре выше 236 °С.

2. Определена необходимость введения стадии предварительного окислительного обжига отходов перед сернокислотным разложением. Установлены оптимальные условия обжига: температура 700 °С, время 1 ч, толщина слоя навески 1 см.

3. В результате кинетических исследований определена кажущаяся энергия активации процесса сульфатизации ( $E_a = 38.258$  кДж/моль)

и выведено уравнение зависимости степени реагирования от времени в температурном интервале 200–350 °С. Процесс сульфатизации концентрата протекает в переходной области реагирования.

4. Кинетические исследования позволили установить оптимальные условия сернокислотного разложения криолит-глиноземного концентрата: температура 250 °С (степень вскрытия концентрата равна 97 %), время реагирования 2.5–3 ч, интенсивное перемешивание для обновления реагирующей поверхности криолита.

5. Предложен и исследован способ получения фторида водорода сернокислотным разложением фторсодержащих отходов алюминиевого производства со стадией окислительного обжига для удаления углерода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Информационно-аналитический центр “Минерал”. Сырьевой комплекс России. Плавленый шпат. URL: <http://www.mineral.ru/Facts/russia/131/290/index.html> (дата обращения: 12.03.2014).
- 2 Боярко Г. Ю., Хатьков В. Ю. // Изв. Том. политехн. ун-та, 2004. Т. 307, № 3. С. 132–136.
- 3 Куликов Б. П., Истомин С. П. Переработка отходов алюминиевого производства. Изд. 2-е. Красноярск: ООО “Классик Центр”, 2004. 480 с.
- 4 US Pat. No. 2186433, 1940.
- 5 US Pat. No. 1871723, 1932.
- 6 Кондратьев В. В., Ржечицкий Э. П. // Электротехнология легких металлов: сб. науч. тр. ОАО “СибБВА-МИ”. Иркутск, 2004. С. 157–162.
- 7 А. с. СССР, кл. Ис, 8/01, № 202803, 1967.
- 8 Моренко А. В. Флотационный метод переработки солевых шлаков подины алюминиевых электролизеров. Обогащение руд: сб. науч. тр. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2009. С. 11–15.
- 9 US Pat. No. 4160809, 1979.
- 10 US Pat. No. 4294816, 1981.
- 11 US Pat. No. 4158701, 1978.
- 12 Пат. 2054493 РФ, 1996.
- 13 Раков Э. Г., Тесленко В. В. Пирогидролиз неорганических фторидов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 152 с.
- 14 Альтах О. Л., Гулюкин М. Н., Орлова В. Ю. Термический и термогравиметрический анализ стекла и стеклокристаллических материалов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1996. 44 с.
- 15 Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика: учебник. М.: Химия, 2000. 568 с.
- 16 Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ: учеб. пособие. М.: Химия, 1985. 590 с.