

ПЕРЕРАБОТКА МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

© 2021 г. Н.В. Немчинова, А.Э. Бараускас, А.А. Тютрин, В.С. Вологин

Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ), г. Иркутск, Россия

Статья поступила в редакцию 14.07.21 г., доработана 23.07.21 г., подписана печать 27.07.21 г.

Аннотация: Представлены результаты экспериментальных работ по гидрометаллургической переработке мелкодисперсного техногенного сырья производства первичного алюминия в электролизерах с самообжигающимися анодами (на примере Иркутского алюминиевого завода) – лежалого шлама. Составляющими данного шлама являются пыль электрофильтров (79,7 %), шлам «мокрой» газоочистки (4,4 %) и хвосты флотации угольной пены (15,8 %). Согласно проведенному гранулометрическому анализу, частицы пробы лежалого шлама имеют крупность – 50 мкм. По результатам анализа химического состава пробы шлама, основными компонентами в нем являются углерод, криолит, хиолит с незначительным количеством других соединений (корунда, ралстонита, сподумена, флюорита). Эксперименты по выщелачиванию фтора проводились раствором 2 %-ного едкого натра при числе оборотов мешалки ~1020 об/мин. Методом математического планирования трехфакторного эксперимента установлено, что для достижения максимальной концентрации фтора в растворе (15,844 г/дм³) оптимальными параметрами щелочного выщелачивания фтора являются температура 90 °С, отношение жидкого к твердому 9 : 1 и продолжительность 90 мин. Получено уравнение многомерного полинома процесса щелочного выщелачивания фтора из лежалого шлама. Из фторсодержащих растворов был получен криолит (по реакции взаимодействия фторида натрия с бикарбонатом натрия и алюминатным раствором), что подтверждено данными рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: производство первичного алюминия, техногенное сырье, шлам, выщелачивание фтора, параметры выщелачивания, криолит.

Немчинова Н.В. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой металлургии цветных металлов Иркутского национального исследовательского технического университета (ИРНИТУ) (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83).
E-mail: ninavn@yandex.ru.

Бараускас А.Э. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов ИРНИТУ. E-mail: barauskas.alena@mail.ru.

Тютрин А.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов ИРНИТУ.
E-mail: an.tu@inbox.ru.

Вологин В.С. – студент кафедры металлургии цветных металлов ИРНИТУ. E-mail: slavavologin99@mail.ru.

Для цитирования: Немчинова Н.В., Бараускас А.Э., Тютрин А.А., Вологин В.С. Переработка мелкодисперсного техногенного сырья производства алюминия с целью извлечения ценных компонентов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. № 5. С. 38–49. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-38-49.

Processing of finely dispersed technogenic raw materials for aluminum production in order to extract valuable components

N.V. Nemchinova, A.E. Barauskas, A.A. Tyutrin, V.S. Vologin

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Received 14.07.2021, revised 23.07.2021, accepted for publication 27.07.2021

Abstract: The paper provides the results of experiments on the hydrometallurgical processing of finely dispersed technogenic raw materials for primary aluminum production in Soderberg cells (case study of the Irkutsk Aluminum Smelter) – aged sludge. The components of this sludge are dust from electrostatic precipitators (79.7 %), wet gas cleaning sludge (4.4 %) and coal froth flotation tailings (15.8 %). According to the grain-size analysis carried out, aged sludge sample particles have a size of ~50 µm. According to the chemical composition analysis of the sludge sample, main components in it are carbon, cryolite, chiolite with a small amount of other compounds (corundum, ralstonite, spodumene, fluorite). Fluorine leaching experiments were carried out with a 2 % sodium hydroxide solution at a stirrer speed of ~1020 rpm. Using the mathematical planning of a three-factor experiment, it was found that the maximum concentration of fluorine in the solution (15.844 g/dm³) is achieved with the following optimal parameters of fluorine alkaline leaching: temperature of 90 °C, liquid-to-solid ratio of 9 : 1, and time of

90 min. The multidimensional polynomial equation was obtained for fluorine alkaline leaching from aged sludge. Cryolite was obtained from fluorine-containing solutions (by the reaction of sodium fluoride interaction with sodium bicarbonate and an aluminate solution), which was confirmed by X-ray phase analysis data.

Keywords: primary aluminum production, technogenic raw materials, sludge, fluorine leaching, leaching parameters, cryolite.

Nemchinova N.V. — Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the Department of non-ferrous metals metallurgy, Irkutsk National Research Technical University (INRTU) (664074, Russia, Irkutsk, Lermontova str., 83). E-mail: ninavn@yandex.ru.

Barauskas A.E. — postgraduate student of the Department of non-ferrous metals metallurgy, INRTU. E-mail: barauskas.alena@mail.ru.

Tyutrin A.A. — Cand. Sci. (Eng.), associate prof. of the Department of non-ferrous metals metallurgy, INRTU. E-mail: an.tu@inbox.ru.

Vologin V.S. — student, Department of non-ferrous metals metallurgy, INRTU. E-mail: slavavologin99@mail.ru.

For citation: Nemchinova N.V., Barauskas A.E., Tyutrin A.A., Vologin V.S. Processing of finely dispersed technogenic raw materials for aluminum production in order to extract valuable components. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 5. P. 38–49 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-38-49.

Алюминий находит широкое применение в различных областях промышленности благодаря своим уникальным свойствам: высокие электропроводность и коррозионная стойкость, малая плотность и способность образовывать сплавы с другими элементами [1–4]. Объемы производства алюминия во всем мире занимают лидирующие позиции по сравнению с другими цветными металлами [5], и алюминиевая промышленность неуклонно совершенствуется за счет повышения технологических показателей электролиза криолитоглиноземных расплавов [6–9], расширения сырьевой базы для получения глинозема [10, 11], разработки предложений по улучшению экологических показателей [12–15] и расширения номенклатуры выпускаемой продукции [16–19].

Основным способом получения первичного алюминия в промышленных масштабах является электролиз криолитоглиноземных расплавов [1]. На российских предприятиях компании «РУСАЛ», производящих первичный алюминий, преобладают ванны с самообжигающимися анодами. При осуществлении технологического процесса на электролизерах данного типа неизбежно образуются мелкодисперсные техногенные отходы (пыль электрофильтров, хвосты флотации, шлам «мокрой» газоочистки [20]). Данные материалы направляются на шламовые поля вблизи алюминиевых предприятий, образуя лежалый шлам, что приводит к загрязнению окружающей среды. Это происходит из-за отсутствия технологий по переработке отходов, которые обеспечивали бы полноту извлечения ценных компонентов. Кроме того, складирование образующихся мелкодисперсных

фторуглеродсодержащих материалов связано со значительными материальными затратами в виде ежегодной платы за размещение отходов в шламо-накопителях вблизи алюминиевых предприятий.

Согласно исследованиям авторов [20], основными соединениями в составе лежалого шлама являются углерод, криолит, хиолит, оксид алюминия, сульфат натрия, флюорит, эльпазолит. Средний диаметр частиц пыли электрофильтров составляет 10–25 мкм, минерального шлама системы газоочистки — 7–20 мкм, хвостов флотации — 35–75 мкм (последние представлены в основном углеродом — до 80,5 % [20]). Анализ приведенных в табл. 1 [21] данных показывает, что самым богатым по сумме полезных компонентов является шлам газоочистки ($\Sigma F, Na, Al \sim 62,97\%$), а пыль электрофильтров содержит ~41 % ценных фтора, натрия и алюминия, но данный вид техногенного сырья содержит меньшее количество фтора, в отличие от других составляющих лежалого шлама. На рис. 1 показано соотношение компонентов шлама (в среднем), хранящегося вблизи Иркутского алюминиевого завода (филиала ПАО «Русал Братск» в г. Шелехов). Большая часть приходится на пыль электрофильтров (79,7 %).

Пыль электрофильтров и шлам газоочистки относятся к 3-му классу опасности, хвосты флотации — к 4-му. В связи с этим проблема разработки способов утилизации данного техногенного сырья на сегодняшний день стоит особенно остро.

В связи с тем, что данные виды отходов хранятся на одном шламовом поле, смешанные друг с другом (что в статье обозначено как «лежалый шлам»), целью настоящих исследований являлась разра-

Таблица 1. Химический состав мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов производства алюминия на Иркутском алюминиевом заводе [21]

Table 1. Chemical composition of finely dispersed fluorine-containing waste of aluminum production at the Irkutsk Aluminum Smelter [21]

Наименование отхода	Содержание, мас. %								
	F	Na	Al	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	MgF ₂	SO ₄ ²⁻	Прочее
Хвосты флотации	6,34	4,17	3,46	1,33	0,07	1,16	0,67	0,27	82,53
Шлам газоочистки	27,84	20,55	14,58	0,16	1,83	1,54	0,31	4,43	21,51
Пыль электрофильтров	14,37	9,59	16,81	0,22	2,77	1,50	1,10	2,75	42,43



Рис. 1. Соотношение компонентов лежалого шлама, образующегося при получении алюминия

Fig. 1. Ratio of components in aged sludge formed during aluminum production

ботка вопроса возможной переработки уже накопленного техногенного сырья, имеющего в своем составе фторсодержащие соединения [21]. Соотношение составляющих лежалого шлама зависит от объема образования того или иного отхода в процессе электролиза, в связи с чем пробоподготовка при проведении исследований приобретает важное значение.

Согласно результатам аналитических исследований элементного и фазового составов образца (средней пробы) лежалого шлама со шламонакопителя Иркутского алюминиевого завода [21], в нем содержится $\approx 40,0$ % полезных компонентов (в частности, фтора), которые необходимо извлекать и возвращать в технологический процесс электролиза либо производить попутную продукцию.

Объект исследований

Для проведения экспериментальных работ по выщелачиванию фтора были отобраны пробы лежалого шлама со шламонакопителя Иркутского

алюминиевого завода. Образцы отбирались на площадке временного хранения, куда со шламонакопителя с помощью экскаваторов и самосвалов была извлечена и транспортирована опытная партия шлама в количестве около 4000 т. Пробы отбирали ручным способом (с помощью совкового пробоотборника). В каждой точке (на расстоянии 2 м в шахматном порядке) совком выбирали порцию материала с глубины 0,5–0,7 м.

Для исследования фазового состава образцов был проведен рентгенофазовый (рентгеноструктурный) анализ с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с вертикальным θ - θ гониометром. Съемка выполнена с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (в диапазоне углов 2θ от 3 до 80°). Для идентификации фаз использовалась база порошковых дифрактограмм PDF-2 (Diffracplus, PDF-2, 2007 г.). Ранее в работе [21] был также изучен фазовый состав пробы лежалого шлама. На рис. 2 представлена дифрактограмма пробы, отобранной для экспериментальных исследований.

Анализ дифрактограмм показал, что основными соединениями в пробах шлама со шламохранилища Иркутского алюминиевого завода являются: криолит, углерод, хиолит, а также следы оксида алюминия (корунда), ралльстонита, сподумена, флюорита, доломита и др.

Исследования гранулометрического состава образцов лежалого шлама проводились с помощью лазерного анализатора размера частиц «Analysette 22 NanoTecplus» (фирма «Fritsch», Германия) в жидкой среде. Для получения представительных проб материал предварительно тщательно перемешивался и усреднялся путем квартования. Были проведены 3 параллельных измерения каждой пробы материала, результаты представлены в табл. 2.

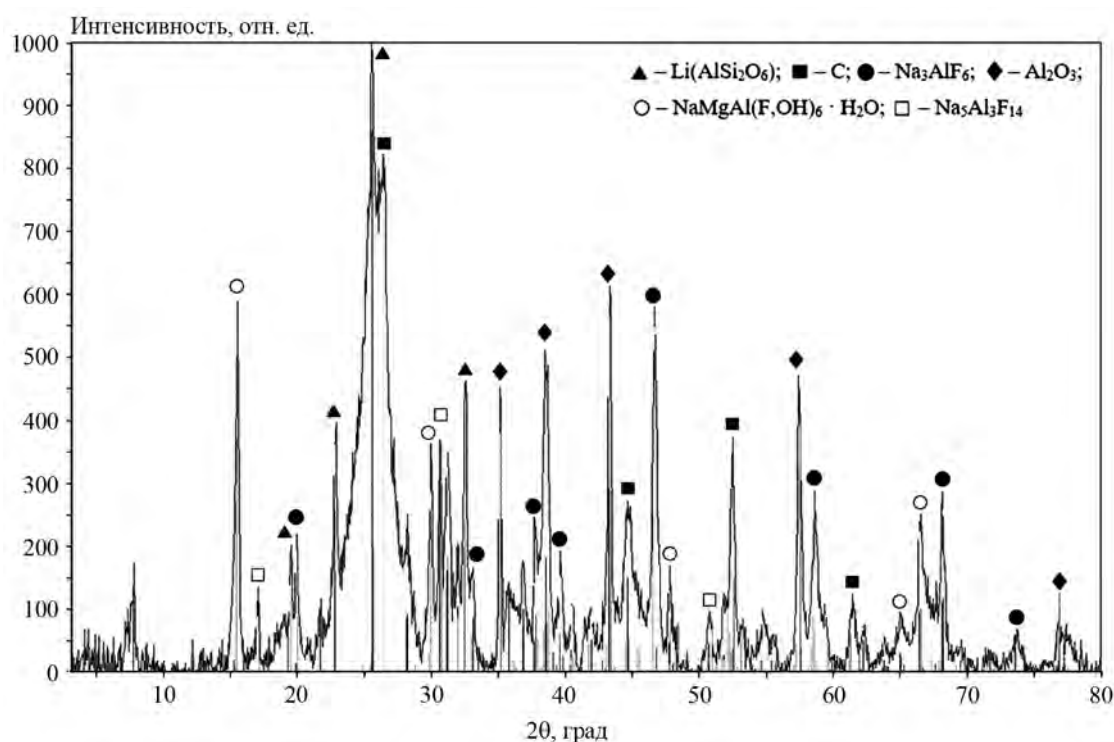


Рис. 2. Дифрактограмма пробы лежалого шлама

Fig. 2. XRD pattern of aged sludge sample

Таблица 2. Распределение частиц образца шлама по выходу

Table 2. Sludge sample particle distribution by yield

Крупность, мкм	Выход класса, %				Коэффициент вариации, %
	Среднее	Номер измерения			
		1	2	3	
0,1	0	0	0	0	0
0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	6,2
0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	6,3
0,5	1,8	1,6	1,8	1,9	6,0
1,0	4,3	4,0	4,4	4,6	5,1
1,5	6,8	6,4	6,9	7,2	4,9
3,0	15,3	14,3	15,4	16,2	5,2
5,0	25,8	24,1	26,0	27,2	5,0
10	45,0	43,0	45,3	46,5	3,2
15	60,7	59,3	61,0	61,9	1,7
25	85,3	84,8	85,4	85,8	0,5
45	99,5	99,5	99,8	99,6	0
50	100,0	100,0	100,0	100,0	0

Согласно проведенному гранулометрическому анализу, частицы пробы лежалого шлама представлены классом крупности -50 мкм, 90 % составляет класс $-28,1$ мкм, 50 % — класс $-11,5$ мкм.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа средней пробы лежалого шлама, выполненного на спектрометре S8 TIGER (Bruker Optik GmbH, Германия), образец представлен в основном углеродом (52,8 %) и полезными компонентами (по сумме F, Na, Al ≈ 42 %).

Пути переработки отходов алюминиевого производства

В настоящее время разработаны различные технологические предложения по переработке техногенных отходов алюминиевого производства.

Так, авторы работы [15] занимаются вопросами переработки глиноземсодержащего смета — техногенного сырья, образующегося в ПАО «РУСАЛ Братск» (на Братском алюминиевом заводе). Предложены решения по применению методов повышения качества материала — отделение методами гравитационного обогащения примесных соединений (SiO_2 и FeO) для получения глиноземсодер-

жащего концентрата, пригодного к использованию в качестве дополнительного сырьевого источника для получения алюминия.

Имеются предложения по переработке угольной и огнеупорной частей отработанной футеровки электролизера с получением продуктов, которые рекомендованы для применения как в процессе электролиза [22], так и в других смежных отраслях [23–26]. Авторы [27] исследовали возможность использования мелкодисперсных отходов производства обожженных анодов в металлургии кремния в качестве углеродистого восстановителя в составе окомкованной шихты.

На Братском алюминиевом заводе в промышленном масштабе перерабатывают совместно методом флотации мелкодисперсный шлам «мокрой» газоочистки и угольную пену. Это позволило достичь увеличения на 10 % выхода фторглиноземного концентрата и повышения содержания углерода (до 88 мас.%) в хвостах флотации [28]. В настоящее время на предприятии ~25 % шлама газоочистки вовлекается в переработку данным способом, при этом снижается расход флотореагентов (керосина — на 50 %, масла — на 40 %). Однако два других вида мелкодисперсных материалов (пыль газоочистки и хвосты флотации угольной пены) остаются невостребованными.

Авторами [29] проведены исследования по получению фторида кальция из растворов, полученных при гидрометаллургической переработке пробы из смеси шламов газоочистки, измельченной угольной части отработанной футеровки и пыли электрофильтров Братского алюминиевого завода. Полученные экспериментальные образцы CaF_2 содержали от 90 до 95,5 % основного вещества, и он был рекомендован в качестве «холодной» добавки в электролит при производстве первичного алюминия.

Авторами [30] проведены исследования, в результате которых предложено использовать смесь хвостов флотации угольной пены и измельченной угольной части отработанной футеровки (после предварительной обработки ее с целью удаления фтора) для производства анодной массы самообжигающихся анодов.

Исследования авторов [31] были направлены на экспериментальное подтверждение возможности применения трех видов образующихся мелкодисперсных фторуглеродных техногенных отходов ПАО «РУСАЛ Братск» в качестве восстановителя для выплавки чугуна. Извлечение железа из же-

лезорудного концентрата Коршуновского горно-обогатительного комбината составило в среднем 94 %.

Для выплавки кремния в составе окомкованной шихты наряду с кремнеземсодержащей пылью газоочистки руднотермических печей предложено использовать и пыль электрофильтров, образующуюся при производстве первичного алюминия [32]. Данные рентгенофазового анализа продукта плавки, полученного в высокотемпературной печи типа НТФ 17/10 при температуре $1710 \pm 5^\circ\text{C}$, подтвердили получение карбида кремния [33].

Исследователями [34] предложена технология сернокислотной переработки фторсодержащих отходов алюминиевого производства с получением HF.

Целью наших исследований явилось определение оптимальных параметров процесса выщелачивания фтора из образцов лежалого шлама алюминиевого производства методом математического планирования трехфакторного эксперимента.

Эксперименты по выщелачиванию фтора из пробы лежалого шлама

Основным растворителем фтора из техногенных отходов, которые образуются при производстве алюминия электролизом криолитоглиноземных расплавов, является раствор едкого натра [14, 20, 29, 35]. На основании изученных литературных источников [14, 29, 36] фиксированными параметрами выщелачивания были приняты следующие: концентрация едкого натра — 2,0 %; число оборотов мешалки ~1020 об/мин. В наших экспериментах раствор готовился путем смешения твердого технического гидроксида натрия (ГОСТ Р 55064-2012) и расчетного количества дистиллированной воды.

Перемешивание пульпы осуществлялось с использованием верхнеприводной мешалки «IKA RW 16 basic». Для поддержания температуры процесса в заданном интервале применялась песчаная баня с регулируемым нагревом температуры.

В качестве варьируемых параметров процесса были приняты следующие:

- продолжительность выщелачивания: $x_1 = 30 \div 90$ мин;
- температура выщелачивания: $x_2 = 60 \div 90^\circ\text{C}$;
- отношение жидкого к твердому (Ж : Т): $x_3 = (6 : 1) \div (9 : 1)$.

Выщелачивание проводили в термостойком фарфоровом стакане емкостью 650 мл при постоянном перемешивании и нагревании. Температуру раствора контролировали лабораторным ртутным термометром и поддерживали постоянной в течение всего периода выщелачивания.

Пульпу после выщелачивания пропускали через бумажный фильтр «синяя лента» с помощью вакуумного насоса, колбы Бунзена и воронки Бюхнера. Нерастворимый осадок от фильтрации пульпы промывали дистиллированной водой; отфильтрованный раствор анализировали на определение концентрации фтора с использованием методики измерений массовой концентрации фторид-ионов на основе системы капиллярного электрофореза «Капель» [37]. Данные значения были приняты в качестве выходного параметра (y) при математическом планировании эксперимента.

Результаты и их обсуждение

Для определения оптимальных значений параметров выщелачивания был составлен план трехфакторного эксперимента. В качестве основного уровня ($\tilde{\chi}_{0i}$) и интервалов варьирования (J_i) выбра-

ны, соответственно: x_1 , мин — 60 и 30; x_2 , °C — 75 и 15; x_3 — 7,5 и 1,5 (табл. 3).

На основе результатов 8 опытов, отвечающих верхнему и нижнему уровням факторов, которые являются значимыми для расчета модели, построена матрица планирования эксперимента типа 2^3 в кодовом масштабе (табл. 4).

В результате расчета коэффициентов математической модели процесса выщелачивания фтора из лежалого шлама уравнение имеет следующий вид:

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

Проверку адекватности модели проводим по критерию Фишера (F -критерию). Его табличное значение, принятое при уровне значимости $\alpha = 0,05$, числе степеней свободы для дисперсии неадекватности $f_{\text{неад}} = 1$ и числе степеней свободы для дисперсии воспроизводимости $f_y = 8$, составляет $F_{\text{табл}} = 5,3$.

Расчетное значение критерия Фишера определялось по формуле

$$F_{\text{расч}} = S_{\text{ад}}^2 / S_{\text{в}}^2,$$

где $S_{\text{ад}}^2$ — дисперсия, характеризующая откло-

Таблица 3. Условия эксперимента

Table 3. Experimental conditions

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

Таблица 4. План эксперимента в кодовом масштабе

Table 4. Experimental plan in the coded scale

Опыт	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y
1	+	–	–	–	+	+	+	–	4,219
2	+	–	–	+	+	–	–	+	4,968
3	+	–	+	–	–	+	–	+	6,104
4	+	–	+	+	–	–	+	–	6,346
5	+	+	–	–	–	–	+	+	6,392
6	+	+	–	+	–	+	–	–	8,135
7	+	+	+	–	+	–	–	–	10,311
8	+	+	+	+	+	+	+	+	15,844

нение экспериментальных значений параметра оптимизации от его теоретического значения, рассчитанного с помощью исследуемой модели; S_v^2 — дисперсия воспроизводимости измерения концентрации ионов фтора в растворе выщелачивания.

По результатам расчета

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

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

Полученные экспериментальные данные были визуализированы в виде поверхностей отклика с помощью компьютерной программы «Statistica 10.0» [38].

По результатам проведения полного трехфакторного эксперимента можно сделать вывод, что продолжительность выщелачивания $\tau = 90$ мин способствует более полному переходу фтора из лежалого шлама в раствор (получены наибольшие значения концентрации $F^- = 15,166 \div 15,844$ г/дм³, рис. 3, а). В ходе дополнительных исследований было установлено, что при большей (>90 мин) длительности опыта концентрация в растворе F^- практически не изменяется и дальнейшее увеличение продолжительности процесса нецелесообразно. Температура процесса также оказывает положительное влияние на переход фтора в раствор. Из рис. 3, б видно, что концентрация фторид-иона достигает максимального значения 15,844 г/дм³ при $\tau = 90$ мин и Ж : Т = 9 : 1 (при $t = 90$ °С). Отношение Ж : Т является одним из основных параметров процес-

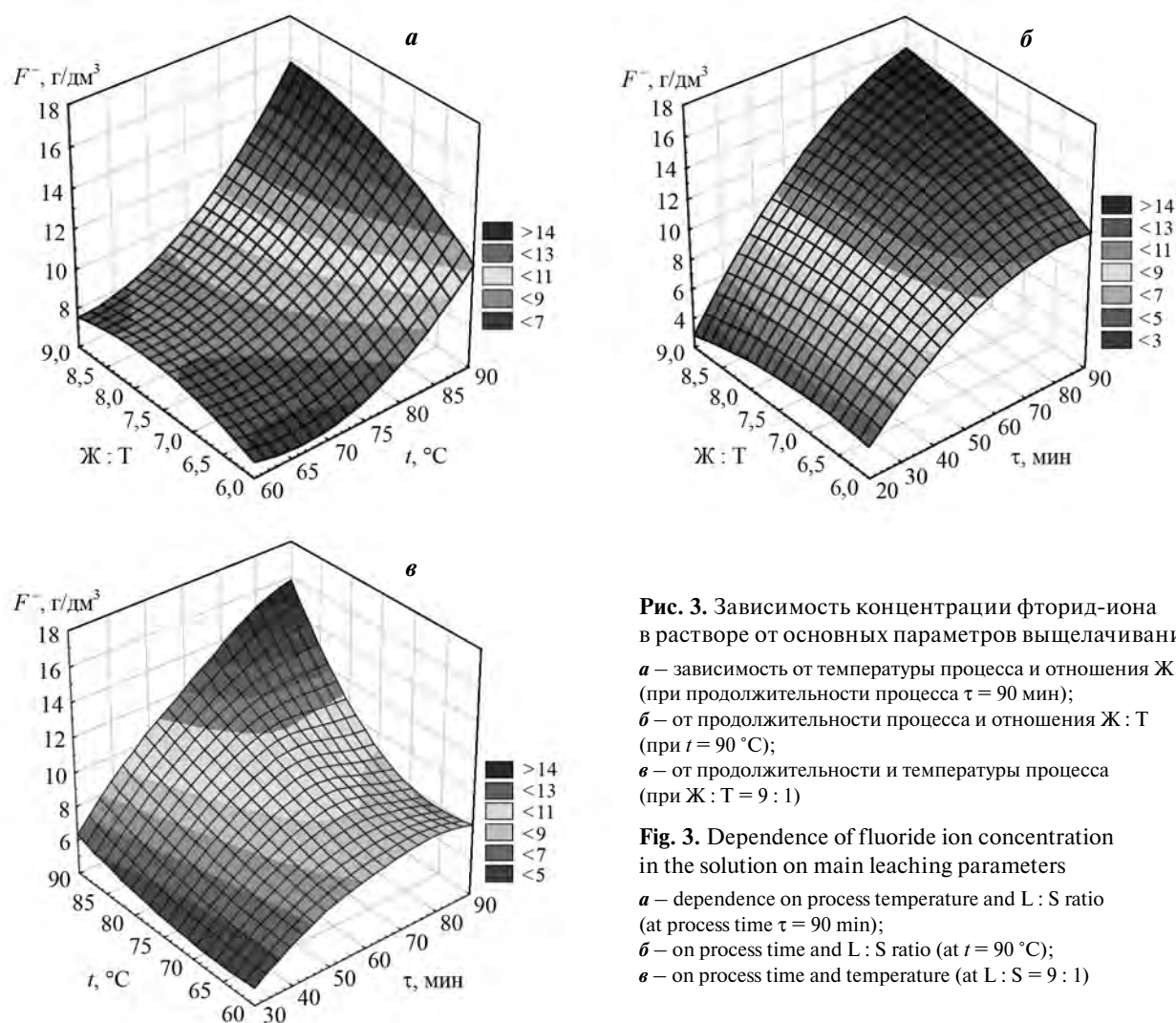


Рис. 3. Зависимость концентрации фторид-иона в растворе от основных параметров выщелачивания
а — зависимость от температуры процесса и отношения Ж : Т (при продолжительности процесса $\tau = 90$ мин);
б — от продолжительности процесса и отношения Ж : Т (при $t = 90$ °С);
в — от продолжительности и температуры процесса (при Ж : Т = 9 : 1)

Fig. 3. Dependence of fluoride ion concentration in the solution on main leaching parameters
a — dependence on process temperature and L : S ratio (at process time $\tau = 90$ min);
b — on process time and L : S ratio (at $t = 90$ °С);
v — on process time and temperature (at L : S = 9 : 1)

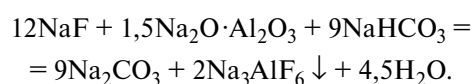


Рис. 4. Фотография образца криолита, полученного из фторсодержащего раствора гидрометаллургической обработки пробы лежалого шлама

Fig. 4. Photograph of a cryolite sample obtained from the fluorine-containing solution for aged sludge sample hydrometallurgical treatment

са выщелачивания (рис. 3, в): с его увеличением больше 9 : 1 концентрация F^- в растворе повышается незначительно, а дальнейшее возрастание жидкой фазы может привести к увеличению растворооборота (при возможном внедрении в производство).

С использованием полученных фторсодержащих растворов были проведены первоначальные эксперименты по кристаллизации криолита, отвечающего требованиям электролиза криолито-глиноземных расплавов, по традиционной технологии с применением бикарбоната натрия и алюминатного раствора [39]:



Кристаллизация криолита осуществлялась в процессе смешения фторсодержащего раствора с порошком алюмината натрия (ТУ 6-09-01-727-87) при температуре 70 °С в течение 120 мин. В результате взаимодействия компонентов, содержащихся в растворах (фторид натрия, сода, бикарбонат и

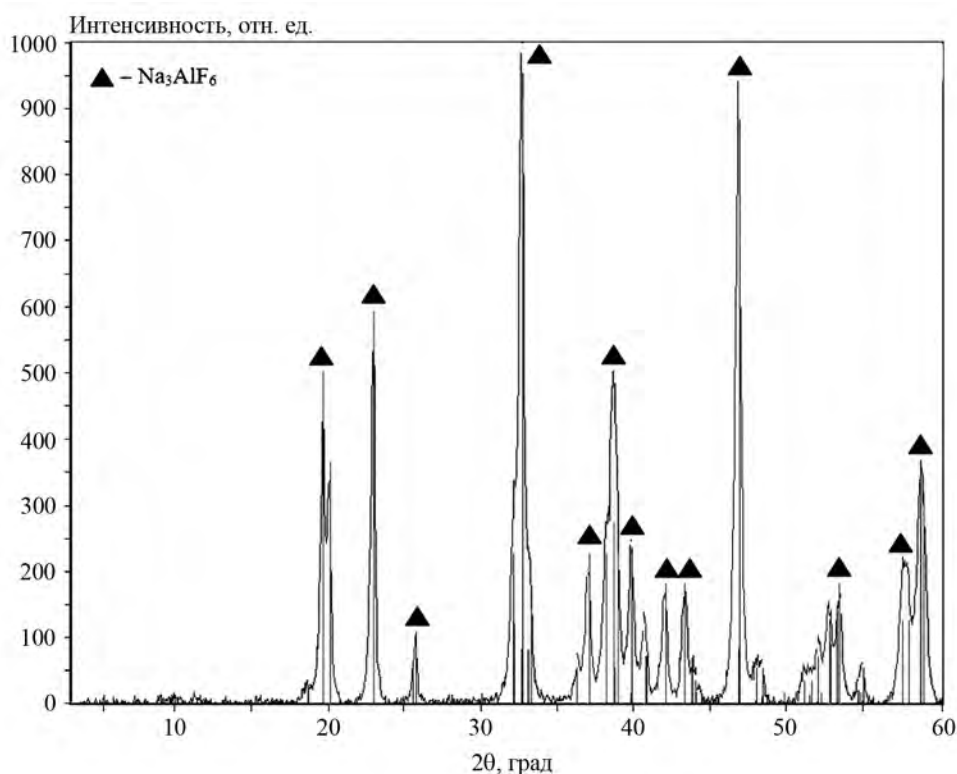


Рис. 5. Дифрактограмма опытного образца криолита, полученного из растворов выщелачивания фтора из лежалого шлама

Fig. 5. XRD pattern of a cryolite test sample obtained from solutions for fluorine leaching from aged sludge

алюминат натрия), в стакане практически мгновенно протекает реакция образования криолита, который выпадает в осадок. По окончании опыта полученную пульпу фильтровали через бумажный фильтр на вакуум-фильтре, затем осадок промывали небольшим количеством дистиллированной воды и высушивали (рис. 4).

Согласно проведенному рентгенофазовому анализу (условия съемки описаны выше), полученный образец представляет собой криолит (рис. 5).

Заключение

При производстве алюминия на электролизерах с самообжигающимися анодами образуются мелкодисперсные фторуглеродсодержащие техногенные отходы (шламы «мокрой» газоочистки, хвосты флотации, пыль электрофильтров), складываемые на шламовых полях вблизи предприятий. При этом данное техногенное сырье (лежалый шлам) содержит ценные компоненты, которые можно возвратить в процесс электролиза в виде фтористых солей.

Объектом исследований явился лежалый шлам Иркутского алюминиевого завода с крупностью частиц в среднем — 50 мкм и содержанием в среднем до 42 % ценных элементов (F, Na, Al). Основными соединениями в пробах шлама со шламохранилища являются: криолит, углерод, хиолит; в незначительном количестве также содержатся корунд, ральстонит, сподумен, флюорит и др.

Нами были проведены эксперименты по выщелачиванию фтора из пробы лежалого шлама раствором 2 %-ного NaOH. Методом математического планирования эксперимента установлено, что для достижения максимальной концентрации фтора в растворе (15,844 г/дм³) оптимальными параметрами выщелачивания фтора являются температура 90 °С, соотношение жидкой и твердой фаз 9 : 1 и продолжительность процесса 90 мин. Получено уравнение математической модели (многомерного полинома) выщелачивания фтора из лежалого шлама

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

Из растворов выщелачивания был получен криолит, который может быть востребован в процессе электролиза криолитоглиноземных расплавов. Это также приведет к уменьшению объемов

хранимого вблизи алюминиевых производств лежалого шлама.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90212.

Acknowledgments: *The reported study was funded by RFBR, project number 20-38-90212.*

Литература/References

1. Grjotheim K., Kvande H. Introduction to aluminium electrolysis. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 1993.
2. Stojanovic B., Bukvic M., Epler I. Application of aluminium and aluminum alloys in engineering. *Appl. Eng. Lett.* 2018. Vol. 3. No. 2. P. 52—62. <https://doi.org/10.18485/aeletters.2018.3.2.2>.
3. Varshney D., Kumar K. Application and use of different aluminium alloys with respect to workability, strength and welding parameter optimization. *Ain Shams Eng. J.* 2021. Vol. 12. Iss. 1. P. 1143—1152. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.05.013>.
4. Summers P.T., Chen Y., Rippe C.M., Allen B., Mouritz A.P., Case S.W., Lattimer B.Y. Overview of aluminum alloy mechanical properties during and after fires. *Fire Sci. Rev.* 2015. Vol. 4. No. 3. <https://doi.org/10.1186/s40038-015-0007-5>.
5. Dudin M.N., Voykova N.A., Frolova E.E., Artemieva J.A., Rusakova E.P., Abashidze A.H. Modern trends and challenges of development of global aluminum industry. *Metallurgija.* 2017. Vol. 56. No. 1—2. P. 255—258.
6. Tarcy G.P., Torklep K. Current efficiency in prebake and Soderberg cells. *Essent. Read. Light Metals.* 2013. Vol. 2. P. 211—216. <https://doi.org/10.1002/9781118647851.ch30>.
7. Mann V., Buzunov V., Pitertsev N., Chesnyak V., Polyakov P. Reduction in power consumption at UC Rusal's Smelters 2012—2014. *Light Metals.* 2015. P. 757—762. <https://doi.org/10.1002/9781119093435.ch128>.
8. Бажин В.Ю., Смольников А.Д., Петров П.А. Концепция энергоэффективного производства алюминия «Электролиз 600+». *Международ. науч.-исслед. журн.* 2016. No. 5. Ч. 3. С. 37—40. <https://doi.org/10.18454/IRJ.2016.47.113>.
9. Григорьев В.Г., Тепикин С.В., Кузаков А.А., Пьянкин А.П., Тимкина Е.В., Пинаев А.А. Автоматическая подача сырья в производстве алюминия. *Вестн. Горно-металл. секции Росс. академии естеств. наук. Отд.-ие металлургии.* 2017. No. 39. С. 97—104.

- Grigoriev V.G., Tepikin S.V., Kuzakov A.A., Pyankin A.P., Timkina E.V., Pinaev A.A. Automatic feed of raw materials in aluminum production. *Vestnik Gorno-metallurgicheskoi seksii Rossiiskoi akademii estestvennykh nauk. Otdelenie metallurgii*. 2017. No. 39. P. 97–104 (In Russ.).
10. Шепелев И.И., Головных Н.В., Сахачев А.Ю., Жижаев А.М., Котлягин А.Г. Улучшение качества спека известняково-нефелиновой шихты путем ввода в нее гипсо-ангидритового техногенного сырья. *Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та*. 2018. Т. 22. No. 5. С. 225–239. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2018-5-225-239>.
Shepelev I.I., Golovnykh N.V., Sakhachev A.Yu., Zhizhaev A.M., Kotlyagin A.G. Improving limestone-nepheline charge sinter quality by gypsum anhydrate technogenic raw material introduction. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Proceedings of Irkutsk State Technical University)*. 2018. Vol. 22. No. 5. P. 225–239 (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2018-5-225-239>.
 11. Bazhin V.Yu., Brichkin V.N., Silyakov V.M., Cherkasova M.V. Pyrometallurgical treatment of a nepheline charge using additives of natural and technogenic origin. *Metallurgist*. 2017. Vol. 61. Iss. 1. P. 147–154. <https://doi.org/10.1007/s11015-017-0468-y>.
 12. Pawlek R.P. Spent potlining: An update. *Light Metals*. 2012. P. 1313–1317. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48179-1_227.
 13. Виноградов А.М., Пинаев А.А., Виноградов Д.А., Пузин А.В., Шадрин В.Г., Зорько Н.В., Сомов В.В. Повышение эффективности укрытия электролизеров Содерберга. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017. No. 1. С. 19–30. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-19-30>.
Vinogradov A.M., Pinaev A.A., Vinogradov D.A., Puzin A.V., Shadrin V.G., Zorko N.V., Somov V.V. Increasing hooding efficiency of Soderberg cells. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2017. No. 1. P. 19–30 (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-19-30>.
 14. Баранов А.Н., Тимкина Е.В., Тютрин А.А. Исследования по выщелачиванию фтора из углеродсодержащих материалов производства алюминия. *Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та*. 2017. Т. 21. No. 7. С. 143–151. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-7-143-151>.
Baranov A.N., Timkina E.V., Tyutrin A.A. Research on leading fluorine from carbon-containing materials of aluminum production. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Proceedings of Irkutsk State Technical University)*. 2017. Vol. 21. No. 7. P. 143–151 (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-7-143-151>.
 15. Бурдонов А.Е., Зелинская Е.В., Гавриленко Л.В., Гавриленко А.А. Изучение вещественного состава глиноземсодержащего материала алюминиевых электролизеров для использования в технологии первичного алюминия. *Цветные металлы*. 2018. No. 3. С. 32–38. <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.03.05>.
Burdonov A.E., Zelinskaya E.V., Gavrilenko L.V., Gavrilenko A.A. Investigation of substantial composition of alumina-bearing material of aluminium electrolyzers for usage in primary aluminium technology. *Tsvetnye Metally*. 2018. No. 3. P. 32–38 (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.03.05>.
 16. Tian X., Zhu A., Wei J., Han R. Preparation and forming technology of particle reinforced aluminum matrix composites. *Mater. Sci.: Adv. Compos. Mater.* 2017. Vol. 1. No. 1. P. 1–9.
 17. Stojanović B., Ivanović L. Application of aluminium hybrid composites in automotive industry. *Tehnički vjesnik*. 2015. Vol. 22. No. 1. P. 247–251. <https://doi.org/10.17559/TV-20130905094303>.
 18. Su Hai, Gao Wenli, Feng Zhaohui, Lu Zheng. Processing, microstructure and tensile properties of nano-sized Al_2O_3 particle reinforced aluminium matrix composites. *Mater. Design*. 2012. Vol. 36. P. 590–596. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.11.064>.
 19. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: Изд. дом «МИСиС», 2010.
Belov N.A. Phase composition of industrial and promising aluminum alloys. Moscow: MISIS, 2010 (In Russ.).
 20. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. Красноярск: Классик Центр, 2004.
Kulikov B.P., Istomin S.P. Processing of aluminum waste products. Krasnoyarsk: Klassik Tsent, 2004 (In Russ.).
 21. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Бараускас А.Э. Анализ химического состава техногенных материалов производства первичного алюминия для поиска рациональных методов их переработки. *Цветные металлы*. 2019. No. 12. С. 22–29. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.12.03>.
Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Barauskas A.E. Analysing the chemical composition of man-made materials resultant from the production of primary aluminium in order to find cost-effective recycling techniques. *Tsvetnye Metally*. 2019. No. 12. P. 22–29 (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.12.03>.
 22. Mann V., Pingin V., Zherdev A., Bogdanov Y., Pavlov S., Somov V. SPL Recycling and Re-processing. *Light Metals*. 2017. P. 571–578. https://doi.org/10.1007/978-3-319-51541-0_71.

23. Patrin R.K., Bazhin V.Yu. Spent linings from aluminum cells as a raw material for the metallurgical, chemical, and construction industries. *Metallurgist*. 2014. Vol. 58. Iss. 7—8. P. 625—629. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9967-2>.
24. Kruger P.V. Use of Spent Pot Lining (SPL) in Ferro silico manganese Smelting. *Light Metals*. 2011. P. 275—280. <https://doi.org/10.1002/9781118061992.ch49>.
25. Petrovskiy A.A., Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Korepina N.A. Use of leaching cake from refractory lining of dismantled electrolyzers in cement production. In: *Proc. of the Intern. Symp. «Engineering and earth sciences: Applied and fundamental research» dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019)*. 2019. Vol. 1. P. 465—470. <https://doi.org/10.2991/isees-19.2019.91>.
26. Flores I.V., Fraiz F., Lopes Junior R. A., Bagatini M.C. Evaluation of Spent Pot Lining (SPL) as an alternative carbonaceous material in ironmaking processes. *J. Mater. Res. Technol.* 2019. Vol. 8. Iss. 1. P. 33—40. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.11.004>.
27. Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Korepina N.A., Belskii S.S. On the possibility of carbonaceous dust waste use of prebaked anode production in silicon metallurgy. In: *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 411. P. 012052. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/411/1/012052>.
28. Zenkin E.Yu., Gavrilenko A.A., Nemchinova H.B. О переработке отходов производства первичного алюминия ОАО «РУСАЛ Братск». *Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та*. 2017. Т. 21. No. 3. С. 123—132. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-3-123-132>.
Zenkin E.Yu., Gavrilenko A.A., Nemchinova N.V. About recycling of primary aluminum production of JSC RUSAL BRATSK. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Proceedings of Irkutsk State Technical University)*. 2017. Vol. 21. No. 3. P. 123—132 (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-3-123-132>.
29. Тимкина Е.В., Баранов А.Н., Петровская В.Н., Ершов В.А. Термодинамика процесса выщелачивания фтора из отходов алюминиевого производства. *Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та*. 2016. Т. 20. No. 12. С. 182—192. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2016-12-182-192>.
Timkina E.V., Baranov A.N., Petrovskaya V.N., Ershov V.A. Thermodynamics of fluorine leaching from aluminum production waste. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Proceedings of Irkutsk State Technical University)*. 2016. Vol. 20. No. 12. P. 182—192 (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2016-12-182-192>.
30. Гуляев А.В., Гавриленко Л.В., Баранов А.Н., Ножко С.И. Утилизация твердых углеродсодержащих отходов на алюминиевом заводе, оснащённом электролизерами с самообжигающимися анодами с верхним токоподводом. *Экология и пром-сть России*. 2017. Т. 21. No. 5. С. 8—10. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-5-8-10>.
Gulyaev A.V., Gavrilenko L.V., Baranov A.N., Nozhko S.I. Recovery of solid carbonaceous wastes at an aluminium plant equipped with electrolyte tanks with self-baking anode with an upper current lead. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii (Ecology and Industry of Russia)*. 2017. Vol. 21. No. 5. P. 8—10 (In Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-5-8-10>.
31. Nemchinova N.V., Yakushevich P.A., Yakovleva A.A., Gavrilenko L.V. Experiment for use of Bratsk aluminium plant technogenic waste as a reducing agent during cast iron smelting. *Metallurgist*. 2018. Vol. 62. Iss. 1—2. P. 150—155. <https://doi.org/10.1007/s11015-018-0637-7>.
32. Nemchinova N.V., Mineev G.G., Tyutrin A.A., Yakovleva A.A. Utilization of dust from silicon production. *Steel Transl.* 2017. Vol. 47. Iss. 12. P. 763—767. <https://doi.org/10.3103/S0967091217120087>.
33. Немчинова Н.В., Леонова М.С., Тютрин А.А. Экспериментальные работы по плавке окомкованной шихты в производстве кремния. *Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та*. 2017. Т. 21. No. 1. С. 209—217. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-1-209-217>.
Nemchinova N.V., Leonova M.S., Tyutrin A.A. Experimental works on pelletized charge smelting in silicon production. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Proceedings of Irkutsk State Technical University)*. 2017. Vol. 21. No. 1. P. 209—217 (In Russ.) <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-1-209-217>.
34. Петлин И.В., Малиутин Л.Н. Технология комплексной переработки фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности с целью получения фторида водорода. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2014. Т. 7. No. 2. С. 24—31.
Petlin I. V., Malyutin L.N. Hydrogen fluoride producing technology from aluminum industry fluorine-containing waste products. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya (Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology)*. 2014. Vol. 7. No. 2. P. 24—31 (In Russ.).
35. Бараускас А.Э., Немчинова Н.В. Гидрометаллургическая переработка мелкодисперсного фторуглеродсодержащего техногенного сырья производства первичного алюминия. *Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та*. 2020. Т. 24. No. 6. С. 1311—1323. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-6-1311-1323>.

- Barauskas A.E., Nemchinova N.V.* Hydrometallurgical processing of technogenic finely dispersed fluorocarbon-containing raw materials of primary aluminum production. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Proceedings of Irkutsk State Technical University)*. 2020. Vol. 24. No. 6. P. 1311–1323 (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-6-1311-1323>.
36. *Немчинова Н.В., Сомов В.В., Тютрин А.А.* Определение оптимальных параметров выщелачивания фтора из угольной части отработанной футеровки демонтированных электролизеров производства алюминия. *Записки Горн. инст-та*. 2019. Vol. 239. С. 544–549. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.5.544>.
- Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Somov V.V.* Determination of optimal fluorine leaching parameters from the coal part of the waste lining of dismantled electrolytic cells for aluminum production. *Zapiski Gornogo Instituta (J. Mining Inst.)*. 2019. Vol. 239. P. 544–549 (In Russ.). <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.5.544>.
37. *Комарова Н.В., Каменцев Я.С.* Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». СПб.: ООО «Вед», 2006.
- Komarova N.V., Kamentsev Ya.S.* A practical guide to the use of the «Kapel» capillary electrophoresis systems. St. Petersburg: Veda, 2006 (In Russ.).
38. *Боровиков В.В.* Популярное введение в современный анализ данных в системе STATISTICA. М.: Горячая линия-Телеком, 2013.
- Borovikov V.V.* A popular introduction to modern data analysis in the STATISTICA system. Moscow: Goryachaya liniya-Telekom, 2013 (In Russ.).
39. *Ветошкин А.Г.* Процессы и аппараты газоочистки: Учеб. пос. Пенза: Изд-во ПГУ, 2006.
- Vetoshkin A.G.* Processes and devices for gas cleaning. Penza: PSU, 2006 (In Russ.).