

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМ ГАЗООЧИСТКИ В АЛЮМИНИЕВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

© 2017 г. **Н.В. Головных, В.А. Бычинский, Л.М. Филимонова, К.В. Чудненко, И.И. Шепелев**

Институт геохимии (ИГХ) им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

ООО «ЭКО-Инжиниринг», г. Ачинск

Статья поступила в редакцию 21.08.16 г., доработана 23.01.17 г., подписана в печать 25.01.17 г.

Показана возможность повышения эффективности систем газоочистки в алюминиевом производстве за счет совершенствования технологий улавливания и переработки жидких и твердых отходов. Предложен безотходный процесс рециклинга отходов «мокрой» газоочистки, позволяющий получать фторалюминаты с криолитовым модулем не более 1,8–2,0. В процессе переработки растворов газоочистки оптимальное соотношение фторалюминиевой кислоты и фторида натрия составляет 14 : 9 (г/кг_{H₂O}), что обеспечивает наиболее полное связывание алюмофторидных ионов в продукты регенерации. Интервал pH < 4 служит областью получения Na₅Al₃F₁₄ (с примесью AlF₃), при pH = 4÷6 происходит структурный переход от хиолита к криолиту Na₃AlF₆. Данный цикл предусматривает попутное получение сульфата алюминия и углеродистых концентратов, безотходную переработку фторидно-глиноземных шламов, а также использование диоксида углерода в процессах нейтрализации и очистки сточных вод. Рассчитаны оптимальные параметры, обеспечивающие снижение выбросов и улучшение баланса компонентов при внедрении «сухой» газоочистки в комбинированную (параллельную и последовательную) схему газоочистных и регенерационных сооружений.

Ключевые слова: газоочистные и регенерационные технологии, электролиз, растворы и шламы газоочистки, глинозем, фторалюминаты, сульфаты, рециклинг отходов, сокращение выбросов.

Головных Н.В. – канд. хим. наук, вед. инженер лаборатории экологической геохимии и физико-химического моделирования ИГХ СО РАН (664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а). E-mail: Golovnykh@igc.irk.ru.

Бычинский В.А. – канд. геол.-минер. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории ИГХ СО РАН, доцент кафедры геохимии Иркутского гос. университета (664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1). E-mail: val@igc.irk.ru.

Филимонова Л.М. – мл. науч. сотр. той же лаборатории ИГХ СО РАН. E-mail: l.filimonova2012@yandex.ru.

Чудненко К.В. – докт. геол.-минер. наук, зав. лабораторией экологической геохимии и физико-химического моделирования ИГХ СО РАН. E-mail: Chud@igc.irk.ru.

Шепелев И.И. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Строительные материалы и технологии строительства» Сибирского федерального университета (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79). E-mail: Ekoing@mail.ru.

Для цитирования: Головных Н.В., Бычинский В.А., Филимонова Л.М., Чудненко К.В., Шепелев И.И. Повышение эффективности систем газоочистки в алюминиевом производстве // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 45–55. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-45-55.

Golovnykh N.V., Bychinskii V.A., Filimonova L.M., Chudnenko K.V., Shepelev I.I.

Increasing the efficiency of gas-scrubbing systems in aluminum production

The paper demonstrates the possibility of increasing the efficiency of gas scrubbing systems in aluminum production by improving technologies for trapping and treatment of liquid and solid waste. The paper proposes a non-waste process of «wet» gas scrubbing waste recycling, which makes it possible to obtain fluoroaluminates with a cryolite module of no greater than 1,8–2,0. During treatment of gas scrubbing solutions the optimum ratio of fluoroaluminium acid to sodium fluoride is 14 : 9 (g/kg_{H₂O}), which ensures the most complete bonding of aluminum fluoride ions into regeneration products. The pH interval <4 serves as the region for production of Na₅Al₃F₁₄ (admixed with AlF₃), with structural transition from the chiolite to the cryolite Na₃AlF₆ occurring at pH = 4÷6. This cycle provides for the simultaneous production of aluminum sulfate and carbon concentrates, non-waste treatment of fluoride-alumina slurries, and the use of carbon dioxide in processes of neutralization and treatment of sewage. The paper calculates optimum parameters which ensure emission reduction and improve the balance of components when introducing the «dry» gas scrubbing into a combined (parallel and sequential) scheme of gas scrubbing and regeneration facilities.

Keywords: gas scrubbing and regeneration technologies, electrolysis, solutions and slurries of gas scrubbing, alumina, fluoroaluminates, sulfates, waste recycling, emission reduction.

Golovnykh N.V. – Cand. Sci. (Chem.), leading engineer of the Laboratory of environmental geochemistry and physico-chemical modeling of the Institute of Geochemistry of the SB RAS (664033, Russia, Irkutsk, Favorskii str., 1a). E-mail: Golovnykh@igc.irk.ru.

Bychinskii V.A. – Cand. Sci. (Geol.-Miner.), senior researcher of the Laboratory of environmental geochemistry and physico-chemical modeling of the Institute of Geochemistry of the SB RAS, assistant professor of Department of geochemistry of the Irkutsk State University (664003, Russia, Irkutsk, Karl Marks str., 1). E-mail: val@igc.irk.ru.

Filimonova L.M. – researcher of the Laboratory of environmental geochemistry and physico-chemical modeling of the Institute of Geochemistry of the SB RAS. E-mail: l.filimonova2012@yandex.ru.

Chudnenko K.V. – Dr. Sci. (Geol.-Miner.), head of the Laboratory of environmental geochemistry and physico-chemical modeling of the Institute of Geochemistry of the SB RAS. E-mail: Chud@igc.irk.ru.

Shepelev I.I. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department «Building materials and construction technology», Siberian Federal University (660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodnyi pr., 79). E-mail: Ekoing@mail.ru.

Citation: Golovnykh N.V., Bychinskii V.A., Filimonova L.M., Chudnenko K.V., Shepelev I.I. Povyshenie effektivnosti sistem gazoochistki v alyuminievom proizvodstve. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 45–55.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-45-55.

Введение

Экологическая безопасность промышленных зон алюминиевых предприятий при непрерывном расходовании в электролизе сырьевых и анодных материалов требует применения высокотехнологичных методов улавливания выбросов, а также регенерации ценных компонентов [1–3]. При выпуске 1 т алюминия объем выбросов от сгорания анодов, возгонов и пыли, образующихся при загрузке и испарении сырья с поверхности расплава, забираемых от электролизеров в систему газоочистки вместе с подсосами воздуха, достигает 100–250 тыс. м³ (содержание аэрозолей и твердых веществ составляет 0,12–0,35 г/м³). Угарный газ, углеводороды, сажа, меркаптаны дожигаются, преобразуясь в менее опасные для окружающей среды вещества, а фториды, глинозем, сульфаты, карбонаты задерживаются поглотительными устройствами и после отделения от газов либо возвращаются в технологический процесс, либо используются в смежных производствах [4]. В результате степень улавливания примесей в устройствах газоочистки достигает 95–99 %. Вместе с тем проблема образующихся при «мокром» способе газоочистки тонкодисперсных отходов, которые сбрасываются на шламовое поле, остается нерешенной.

Анализ существующих методов

Технология «мокрой» газоочистки и регенерации — предусматривает стадию обеспыливания загрязненных газов в электрофильтрах для отделения фракции α -Al₂O₃ и крупнодисперсных минералов. На заключительной стадии улавливаются мелкодисперсные шламы и газы в аппаратах-абсорберах орошающего действия или промывных скрубберах [5]. Сода — основной реагент «мокрой» газоочистки — абсорбирует HF и другие соедине-

ния из отходящих газов, частично преобразуясь во фторид, сульфат и бикарбонат натрия (растворы имеют щелочность с pH ~ 8,5–9,5). Регенерационный продукт (гексафторалюминат натрия — Na₃AlF₆), синтезируемый при варке газоочистных растворов (концентрация 20–30 г_{NaF}/л) с добавкой алюмината натрия, имеет избыточный криолитовый модуль — NaF/AlF₃ (КМ ~ 3), что приводит при электролизе к дисбалансу натрия и требует повышенного расхода фторида алюминия [3].

Другой проблемой газоочистных растворов являются высокие содержания в них сульфатов (55–80 г_{Na₂SO₄}/л), что приводит к выделению мирабилита Na₂SO₄·10H₂O, осложняющего работу коммуникаций, особенно в зимнее время. Вместе с тем выделение мирабилита известным криогенным методом неэкономично [6].

Еще один недостаток — образование в газоочистных аппаратах накипи двойной соли Na₂SO₄·NaF.

«Сухой» способ газоочистки — реализован на ряде отечественных заводов с применением комбинированного метода в процессе адсорбционно-глиноземного улавливания фторидов из газовой фазы [7]. Сорбентом служит глинозем, что обусловлено возможностью его прямого использования в электролизе [4]. Процесс газоочистки осуществляется посредством пропускания газосырьевой смеси через реактор-адсорбер с вихревой колонной (трубой Вентури) или камерой «кипящего» слоя. Насыщенный глинозем отделяется в рукавных фильтрах с помощью импульсной регенерации.

Несмотря на целый ряд преимуществ, способ «сухой» очистки газов нуждается в оптимизации, так как его внедрение на электролизерах с самообжигающимися анодами (СА) [8] обуславливает

Таблица 1

Позитивные и негативные свойства технологических способов газоочистки

«Сухая» газоочистка	«Мокрая» газоочистка
Позитивные свойства	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Адсорбция на поверхности частиц глинозема фторсодержащих соединений и газов HF и NaAlF₄. 2. Утилизация фторированного глинозема в процесс электролиза алюминия. 3. Исключается необходимость содержания шламовых полей. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Смачивание твердых частиц и обеспыливание газов. 2. Улавливание растворами соды газов NaAlF₄, HF, SO₃, SO₂, частично CO₂, H₂S, COS, CO. 3. Удаление шламов и примесей (C, Na₂SO₄ и др.) из регенерационных продуктов.
Негативные свойства	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Низкая степень улавливания сернистых газов и оксидов углерода. 2. Содержание во фторированном глиноземе твердых отходов газоочистки, что приводит к загрязнению электролита частицами углерода. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Перерасход реагентов на переработку газоочистных растворов при регенерации фторидов и выводе сульфатов. 2. Применение системы водооборота, необходимость очистки сточных вод.

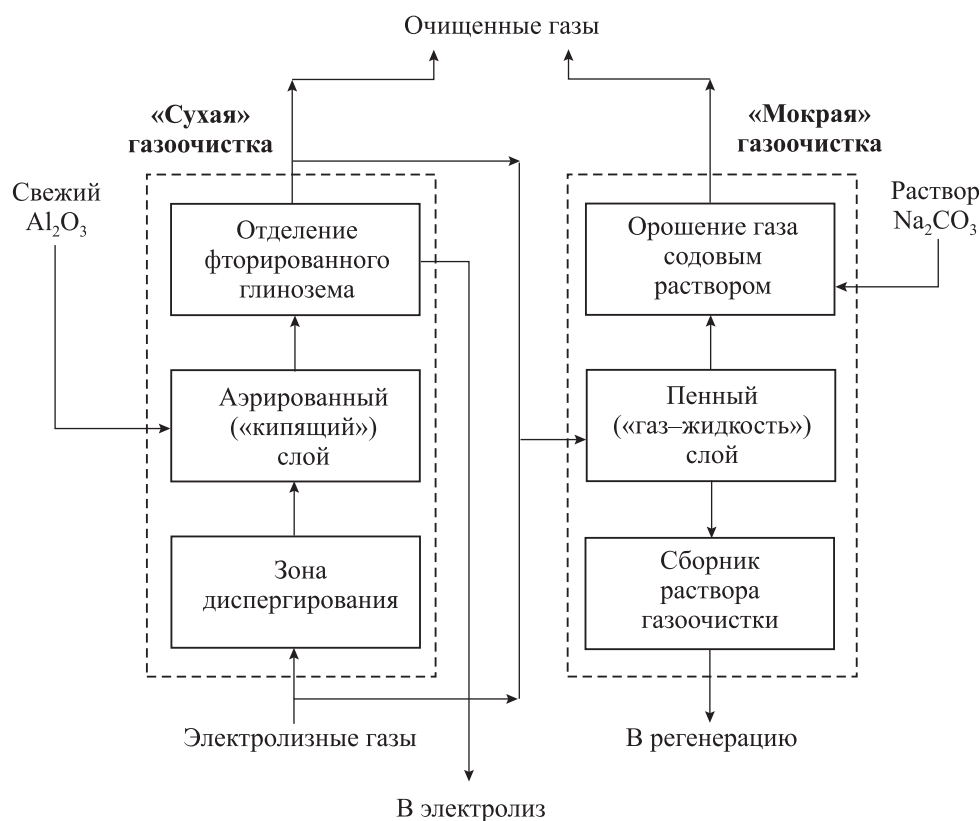


Рис. 1. Блок-схема технологических зон и процессов при совместной работе аппаратов «сухой» и «мокрой» газоочистки

накопление в электролите вредных примесей [9]. Чтобы ограничить накопление углерода, рециркуляцию глинозема при адсорбции и очистке пылегазовой смеси ограничивают 2–3 циклами либо подвергают оборотный криолит переплавке [10]. Наблюдается абразивное переизмельчение глинозема, что ведет к усиленному пылению и десорб-

ции фтора при загрузке в электролизеры. Из-за низкой способности глинозема улавливать нефторированные газы, в конце «сухой» схемы требуется установка «мокрых» скрубберов [6, 11, 12]. В табл. 1 представлены положительные и отрицательные стороны обеих технологий газоочистки.

На рис. 1 показаны основные принципы и тех-

нологические зоны в схемах «сухой» и «мокрой» газоочистки алюминиевого производства.

На практике, когда необходимо совместить «сухой» и «мокрой» способы, наиболее часто может встречаться параллельная схема соединения систем газоочистки, позволяющая обходиться минимальными затратами при реконструкции серий и корпусов электролиза. Схема «мокрого» хвоста (последовательный вариант) целесообразна, если предусматривается доотмывка газов от трудноулавливаемых аэрозолей и соединений серы.

Цели, задачи и методы исследования

В табл. 2 приводятся показатели уровня экологической безопасности алюминиевого производства в России с учетом удельных выбросов фтора

(при прогнозировании худшего и лучшего вариантов реконструкции).

Опыт показывает, что возможность совершенствования систем экологической безопасности заключается в создании комбинированных схем (рис. 2), обеспечивающих взаимное дополнение сильных сторон разных способов и процессов (см. рис. 1, табл. 1), что позволит создать наиболее эффективные технологии газоочистки и регенерации [13].

Высокая стоимость фтористых солей требует более полного рециклинга фторсодержащих компонентов газоочистки. Реконструкция отделений регенерации должна быть ориентирована на синтез хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), при получении которого расход натрия и фтора ниже, чем для Na_3AlF_6 , при одном и том же содержании AlF_3 . Это гарантирует

Таблица 2

Повышение экологической безопасности алюминиевого производства

Показатели экологической безопасности	Снижение удельных показателей, кг _F /т _{Al}			
	I этап Заводы первого поколения (1934–1960 гг.)	II этап Заводы второго поколения (1961–1985 гг.)	III этап Заводы, подвергшиеся реконструкции (после 2010 г.)	
			Худший вариант	Лучший вариант
Суммарные выбросы в атмосферу	с 14 до 6	с 6 до 3	до 1,5	до 0,5
Отходы газоочистки и регенерации	с 20 до 14	с 14 до 7	до 2,0–2,5	нет
Отходы демонтажа футеровки	с 17 до 10	с 10 до 6	до 4	до 2–3

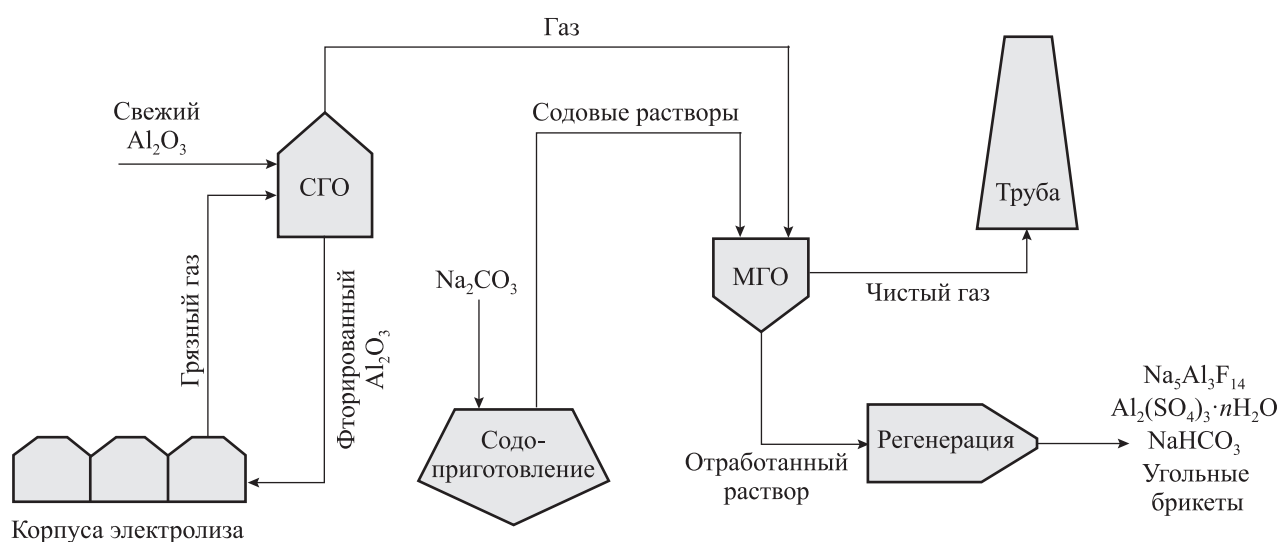


Рис. 2. Условная блок-схема безотходного комбинированного цикла «сухой» (СГО) и «мокрой» (МГО) газоочистки алюминиевого предприятия с попутным получением хиолита, сульфата алюминия, соды и угольных брикетов

уменьшение удельного потребления соды и ограничивает накопление сульфатов, повышающих расход реагентов и КМ регенерационных фторидов.

Замена высокомодульных фторалюминатов на низко модульные снижает при электролизе переизбыток удельного расхода фторида алюминия, уменьшая выбросы фтора [14, 15]. Снижение материальных потоков позволяет задействовать высвобождаемые аппараты и отстойники для эффективной переработки твердых отходов, в ходе которой осуществляются отделение фторидно-глиноземного концентрата и утилизация углеродсодержащего остатка [6]. Таким образом, вопросы оптимизации схемы получения алюминия требуют применения комплексных методов исследования. На этапе проведения геоэкологических и технологических исследований были использованы методики Института геохимии СО РАН (г. Иркутск), а также институтов ВАМИ (г. Санкт-Петербург) и СибВАМИ (г. Иркутск). Ряд научных тестов выполнен с помощью имитационных физико-химических моделей [16].

Результаты исследований и их обсуждение

Теоретические и экспериментальные исследования по синтезу фторалюминатов. Физико-химический анализ наиболее характерных химических реакций (табл. 3), выполненный на основании справочных и уточненных термодинамических данных [17], позволил предположить, что в структуру фторалюминатов входит определенное количество ионов натрия и различных по составу ионов фторалюминиевых кислот, которые обладают относительной устойчивостью в кислотной среде. В ряду таких известных ионов, как AlF_6^{3-} , AlF_5^{2-} и AlF_4^- , могут наблюдаться взаимно-структурные изменения и переходы.

Изменение щелочности-кислотности (рН), а также соотношения ионов натрия и водорода в

растворе [18] оказывает влияние на состав синтезированных соединений. В щелочной среде ион AlF_6^{3-} легко взаимодействует с ионами натрия, образуя осадок устойчивого гексафторалюмината натрия — Na_3AlF_6 (в этих условиях низко модульные фторалюминаты не реализуются). В присутствии кислых фторсодержащих солей, например бифторида натрия (NaHF_2), который служит буфером кислотности растворов и одновременно реагентом, процессы синтеза завершаются выделением более стабильного хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$).

Зависимость равновесного состава фторсодержащих соединений от рН в системе, содержащей 0,6 моль_F/л, при температуре 80 °С (рис. 3) исследована методом физико-химического моделирования [19].

В модельном эксперименте варьировали соотношение фторалюминиевой кислоты и фторида натрия ($\text{H}_2\text{AlF}_5 : \text{NaF}$) от 13,5 : 7,3 до 6,8 : 14,9, что позволило проследить изменение состава растворов и твердых фаз при переходе от более кислых к нейтральным и щелочным условиям технологического синтеза. Изменение кислотно-щелочных условий достигалось введением дополнительных количеств HF и NaOH. Согласно результатам моделирования, содержание основных соединений фтора в растворе (AlF_3^0 , H_2AlF_5^0 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-}) не превышает 1,0–1,5 г/кг_{H₂O}. За исключением AlF_6^{3-} , эти компоненты существуют в растворах с рН = 4–6. Данная область соответствует границе структурного перехода синтезируемых твердых фаз от хиолита (в кислых растворах) к криолиту (в нейтральных и щелочных растворах), что хорошо подтверждается результатами экспериментальных исследований. Следовательно, данные соотношения исходных компонентов обеспечивают наиболее полное связывание ионов фтора в готовые продукты — фторалюминаты, включая получение низко модульного хиолита. Извлечение фтора в готовый продукт достигает 88–95 %, а маточные растворы с остаточной концентрацией

Таблица 3

Изменение энергии Гиббса в процессах синтеза фторалюминатов в расчете на 1 структурную единицу AlF_3 (условия стандартные)

Реакция	ΔG , ккал	Реакция	ΔG , ккал
$\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{Na}^+ = \text{Na}_3\text{AlF}_6\downarrow$	-20,9	$\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{AlF}_3^0 + 3\text{HF}^0$	-8,7
$1/6\text{AlF}_6^{2-} + 2/6\text{AlF}_5^{2-} + 1/2\text{AlF}_4^- + 5/3\text{Na}^+ = 1/3\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}\downarrow$	-12,4	$\text{AlF}_6^{3-} + \text{Na}^+ + \text{H}^+ = \text{AlF}_4^- + \text{NaHF}_2^0$	-14,2
$\text{AlF}_6^{3-} + \text{H}^+ = \text{AlF}_5^{2-} + \text{HF}^0$	-3,6	$\text{AlF}_4^- + \text{Na}^+ + 2/3\text{NaHF}_2^0 = 1/3\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}\downarrow + 2/3\text{HF}^0$	-98,3

фторидов 3–4 г/кг_{H₂O} возвращаются в цикл газоочистки. Поскольку процесс проводится в закрытой аппаратуре и при температурах ниже кипения, потерями компонентов в газовую фазу можно пренебречь.

Согласно данным физико-химического моделирования (см. рис. 3), для получения низкомолекулярного продукта растворы газоочистки с концентрацией 25 г_{NaF}/л необходимо «закислить» до pH < 4,0. В этих условиях криолит полностью конвертируется в хиолит при остаточной кислотности 0,063 г-экв_{H₂AlF₅}/л. В интервале pH > 5,5 продуктом синтеза будет криолит, при pH = 5,5÷4,0 — смесь криолита и хиолита, при pH < 4,0 — хиолит (и частично AlF₃). Наблюдаемое в диапазоне pH ~ 1,0÷3,5 снижение концентрации AlF₃ в растворе до равновесных значений (<0,84 г/л) свидетельствует о возможности кристаллизации фторида алюминия в составе синтезированных алюмофторидов (КМ твердой фазы <1,5).

Титрованием лабораторных растворов было показано, что если pH достигает значения 3,83 (точка «закисления» газоочистных растворов), то при этом синтезируется продукт, отвечающий составу хиолита — Na₅Al₃F₁₄.

Были выполнены лабораторные исследования по приготовлению модельных растворов и синтезу низкомолекулярного криолита (хиолита) в соответствии с предлагаемой схемой переработки растворов газоочистки. Согласно технологической инструкции, рабочая концентрация соды в газо-

очистных растворах составляет 0,33 моль_{Na₂CO₃}/л (35 г_{Na₂CO₃}/л), что достаточно для получения 0,6 моль_{NaF}/л и последующего синтеза фторалюмината. В технологии получения хиолита концентрацию соды можно снизить до 0,21 моль_{Na₂CO₃}/л (22 г_{Na₂CO₃}/л). На получение минимальной для синтеза хиолита концентрации буферного компонента — 0,3 моль_{NaHF₂}/л — расходуется 0,15 моль_{Na₂CO₃}/л (16 г_{Na₂CO₃}/л).

В качестве исходных реагентов для синтеза хиолита использовались искусственно приготовленные фторалюминиевая кислота и раствор газоочистки. Фторалюминиевую кислоту готовили путем растворения навески Al(OH)₃ в плавиковой кислоте с концентрацией ~200 г_{HF}/л. Приготовленные растворы фторалюминиевой кислоты имели массовое соотношение AlF₃/HF = 1,4÷2,1 (молекулярное соотношение — от 1:3 до 1:2). В процессе синтеза растворы газоочистки (25 г_{NaF}/л) и растворы фторалюминиевой кислоты (240 г_{H₃AlF₆}/л), смешанные при соотношении аликвот ~250 : 45 (мл), подвергались обработке в мешалке при температуре 85 °С. После отделения осадка было получено 15,7 г Na₅Al₃F₁₄. Остаточная кислотность (pH = 3,76) нейтрализовалась избытком Al(OH)₃. В табл. 4 приведены результаты анализа раствора и синтезированного низкомолекулярного криолита (хиолита). После отделения осадка хиолита маточные растворы укреплялись расчетным количеством соды, что позволяло направить данные растворы в цикл газоочистки.

Результаты данных исследований могут служить в качестве расчетных данных для уточнения расходных показателей на получение 1 кг низкомолекулярного криолита (КМ ~ 1,7). Наряду с Al(OH)₃ в предлагаемой технологии можно использовать литиевые реагенты (LiOH, Li₂CO₃ и др.), что позволяет получить ценную оптимизирующую добавку — литийсодержащий криолит Na₃Li₃Al₂F₆ [20].

Совершенствование технологии переработки и утилизация жидких и твердых отходов газоочистки. Предлагаемая технология получения хиолита из отходов допускает одновременное использование растворов и шла-

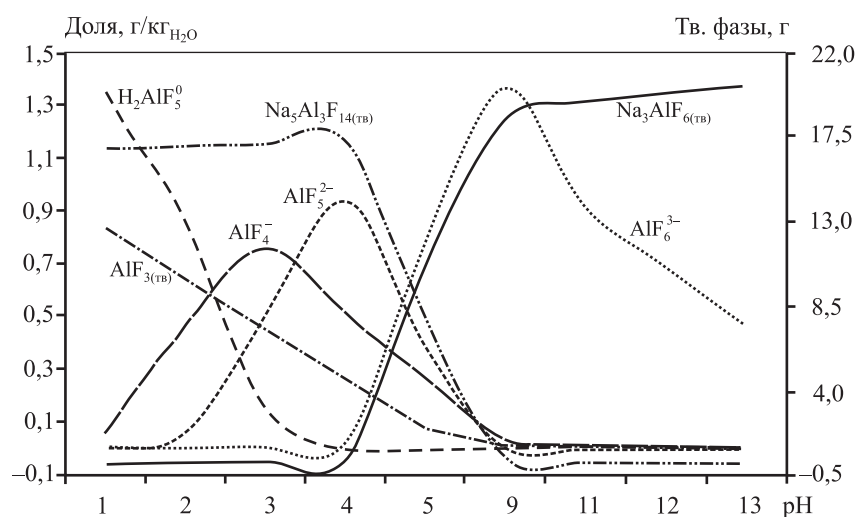
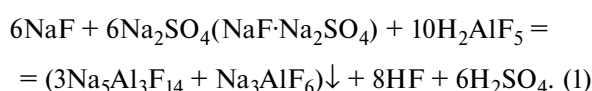


Рис. 3. Равновесный состав фторсодержащих ионов в растворе и количество твердых фаз в зависимости значений pH при взаимодействии фторалюминиевой кислоты с фторидом натрия

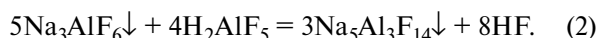
Таблица 4
Результаты синтеза низкомолекулярного криолита (хиолита)

Концентрация маточного раствора, г/л		Химический состав осадка, мас.%/моль				Рентгенофазовый анализ твердой фазы
HF	H ₂ SO ₄	Na	Al	F	SO ₄	
		21,5/0,93	17,2/0,64	54,8/2,88	1,44/0,015	
14,07	25,37	Расчет КМ – 1,72 (примеси Al ₂ O ₃ – 0,05 моль, Na ₂ SO ₄ – 0,015 моль)				Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , α-Al ₂ O ₃ , Na ₂ SO ₄

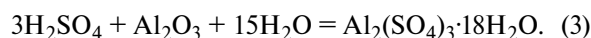
мов газоочистки и основана на взаимодействии фторидов (бифторидов) и сульфатов натрия со фторалюминиевыми кислотами:



Возникающий избыток плавиковой кислоты переводится в исходные фторалюминиевые кислоты путем взаимодействия с глиноземом (пригодны шламы газоочистки, содержащие 10–20 % Al₂O₃), что приводит к перекристаллизации оставшегося в шламах криолита в хиолит:



Хиолит, выделенный из пульпы известными методами, например с помощью промышленного способа флотации, утилизируется после кальцинации в процесс электролиза. Побочный продукт флотации (углеродистый остаток) после отделения и сушки используется для приготовления топливных брикетов [6, 10, 20]. Вместо не пользующегося спросом мирабилита-сырца нами предложен способ, предусматривающий при отсутствии в растворе ионов натрия (связаны в Na₅Al₃F₁₄) нейтрализацию избытка серной кислоты глиноземом (глиноземистыми шламами) с последующим концентрированием и кристаллизацией более востребованного сульфата алюминия (коагулянта):



Для выделения хиолита и сульфата алюминия мольные соотношения HF/AlF₃ в составе фторалюминиевых кислот поддерживаются от 2 до 3 (исходная кислотность среды 0,35–0,45 г-экв/л регулируется с помощью катионообменных фильтров) [20].

По другому варианту выделенный из шламов газоочистки фторидно-глиноземный концентрат может быть переработан в сырьевой продукт для электролиза с использованием растворов газо-

очистки, предварительно закисленных добавлением в них HF. Это дает возможность конверсировать содержащийся в них фторид в бифторид натрия, который взаимодействует с глиноземом концентрата с выделением регенерационной кислоты (H₃AlF₆). При обработке концентрата криолит (КМ ~ 3) частично подвергается перекристаллизации в хиолит (КМ ~ 1,7), поэтому в составе продукта будут получены смешанные фторалюминаты с КМ ~ 1,8÷2,1.

Установлено, что при внедрении комбинированных схем (см. рис. 1 и 2) создаются предпосылки для улавливания нефторированных (в том числе парниковых) газов. Среди известных методов выделения оксидов (в первую очередь CO₂) из выбросов металлургических производств следует отметить их улавливание газоочистными реагентами (например, растворами алкиламинов), однако их применение в промышленном масштабе неприемлемо ввиду отсутствия широкого спроса на выделяемые газообразные продукты [1, 11]. Поэтому за основу предлагаемого нами решения положен метод взаимодействия отходящих газов печей спекания с растворами глиноземного производства с попутным отделением ценных компонентов [6]. При карбонизации алюминатных растворов с помощью углекислоты дымовых газов выделяется осадок гидрата оксида алюминия, а в растворе накапливается сода (и сульфаты). Первый продукт идет на кальцинацию глинозема для электролиза, а сода (сульфаты) утилизируется в составе оборотного раствора в производство содопродуктов.

Степень использования диоксида углерода можно повысить за счет очистки шламовых и сточных вод методом карбонизации, в результате которой выделяется дополнительное количество глинозема, а очищенная вода поступает на восполнение потерь воды в оборотные системы. При расположении на площадке завода глиноземного производства очищенные от пыли газы электро-

лиза обрабатываются алюминатным раствором в карбонизаторах. При отсутствии глиноземного производства в состав скрубберных вод, содержащих избыток бикарбонатов, добавляется алюминат натрия, после чего процесс взаимодействия компонентов осуществляется в мешалках. При наличии в растворах фторида и алюмината натрия может быть получен глинозем, обогащенный ценной фторалюминиевой добавкой (включая AlF_3). Полученные попутно методом кристаллизации карбонаты, бикарбонаты, сульфаты и другие соли могут отгружаться потребителю в виде товарной продукции.

Оптимизация технологической схемы за счет «сухой» газоочистки. Для новых производственных серий, в частности для Иркутского алюминиевого завода, выполнен расчет соотношений компонентов в составе циркулируемого при выпуске 1 т Al глинозема (ЦГ), подаваемого в систему газоочистки (СГ) и возвращаемого в электролиз (ФГ) (табл. 5).

С учетом загрузки в реактор «сухой» газоочистки 1930 кг Al_2O_3 и запыленности газа в рукавном фильтре — 19,1 г/м³ — степень улавливания подаваемых в газоотсос компонентов (7,6 кг HF, 11,8 кг твердых фторидов, 70,5 кг пыли) за 5–6 циклов сорбции составляет 96–97 %. Для более полного рециклинга компонентов в технологический процесс (до 99 %) требуется загрузка фторированного глинозема под корку электролита с использованием автоматизированной подачи глинозема (АПГ).

Для другого алюминиевого завода, где часть корпусов была переведена на «сухую» газоочистку (см. рис. 2), рассчитаны, с учетом «мокрой» очистки газов и утилизации растворов в систему регенерации, варианты оптимизации удельных балансовых показателей (на 1 т Al). В качестве исходных среднестатистических параметров приняты — расход: глинозема — 1934 кг, фторида алюминия — 36 кг, криолита — 48 кг; выход: отходов с газами газоотсоса — 59 кг (в том числе 37 кг шламов газоочистки), угольной пены — 52 кг, отходов фу-

Таблица 5

Распределение компонентов и примесей в циклах «сухой» газоочистки и электролиза

Процесс, компонент	1 цикл			3 цикл			6 цикл		
	СГ	ЦГ	ФГ	СГ	ЦГ	ФГ	СГ	ЦГ	ФГ
Подача глинозема, т/ч									
Газоочистка	4,5	0	4,5	2,4	2,1	4,5	2,4	2,1	4,5
Электролиз	—	—	2,4	—	—	2,4	—	—	2,4
Содержание во фторированном глиноземе, мас. %									
Твердые фториды	—	—	0,5	—	0,8	0,9	—	1,0	1,0
HF	—	—	0,8	—	1,1	1,3	—	1,4	1,4
Углерод (сажа)	—	—	0,5	—	0,7	0,8	—	0,8	0,9

Таблица 6

Оптимизация баланса компонентов при внедрении «сухой» (при существующей «мокрой») газоочистки на алюминиевом заводе

Статьи поступления и удаления компонентов	Изменение удельного количества, кг/т _{Al}		
	F	Na	Al
Поступление:			
с фтористыми солями	с 41,6 до 28,9	с 12,8 до 7,5	с 16,8 до 11,5
с глиноземом свежим	менее 0,1	с 5,8 до 4,2	отсутс.
с глиноземом фторированным	с 0 до 8,1	с 0 до 4,3	с 0 до 0,3
Всего	с 41,6 до 37,0	с 18,6 до 16,0	с 16,8 до 11,8
Удаление:			
с газоотсосом	с 23,2 до 20,6	с 6,1 до 4,6	с 4,1 до 3,5
с угольной пеной	с 12,2 до 10,7	с 6,3 до 5,8	с 4,6 до 3,0
с отработанной футеровкой	с 6,2 до 5,7	с 6,0 до 5,6	с 7,9 до 5,3
Всего	с 41,6 до 37,0	с 18,6 до 16,0	с 16,8 до 11,8

теровки — 35 кг. Из табл. 6 видно, что за счет сокращения потребления фтористых солей общий расход фтора может быть уменьшен на 11,1 %, натрия — на 14,0 %.

В результате расход глинозема на регенерацию криолита снижается на 29,8 %. Уменьшение выпуска регенерационных фторидов компенсируется утилизацией фторированного глинозема. Другим преимуществом комбинированной схемы является сокращение водооборота и объемов переработки растворов. В дальнейшем количество выбросов можно снизить за счет стабилизации состава электролитов и уменьшения возгонов, для чего целесообразно применение комплексных добавок (LiF, V_2O_5 и др.) [20]. Рекомендуется увеличивать долю свежего глинозема и переходить на прямоточный режим «сухой» газоочистки при электролизе с СА (при нестабильном качестве анодов). Это ограничивает поступление углерода в газоотсос до 2,5–3,0 кг/т_{Al}, а его дожигание в горелках после электролизеров или непосредственно в электролизерах с обожженными анодами (ОА) ведет к существенному снижению выбросов.

В результате модернизации газоочистных и регенерационных технологий, а также оснащения модульными установками новых цехов и перевода электролизеров на модернизированный способ очистки газов («мокрая» плюс «сухая» газоочистка) существенно улучшается рециклинг ценных компонентов. За счет оптимизации сырьевых потоков стабилизируются режимы производства, сокращаются удельные объемы выбросов и количество отработанных материалов, создаются условия для полной утилизации растворов газоочистки и переработки отходов.

Заключение

Таким образом, развитие и совершенствование технологии алюминиевого производства должно предусматривать комбинированные схемы, обеспечивающие согласованное использование положительных свойств систем газоочистки. Высокая эффективность «мокрой» газоочистки (улавливание и регенерация компонентов растворами, кристаллизация солевых продуктов), дополняемая достоинствами «сухих» методов (адсорбция и рециклинг компонентов глиноземом, прекращение шламовых сбросов), ведет к улучшению технологического и экологического баланса. При этом можно снизить степень загрязнения электролита

и промпродуктов вредными примесями (углеродом). Возможны параллельный и последовательный варианты соединения «сухой» и «мокрой» систем в общую схему газоочистного оборудования.

При изучении процессов регенерации ценных компонентов доказана возможность синтеза низкомодульных фторалюминатов с использованием растворов газоочистки и фторалюминиевых кислот. Расчет и моделирование физико-химических процессов показали, что при взаимодействии фторалюминиевой кислоты и фторида натрия равновесная концентрация соединений фтора в растворе уменьшается с 20–25 до 1,0–1,5 г/кг_{H₂O}. Соотношение H_2AlF_5 : NaF ~ 14 : 9 (г/кг_{H₂O}) обеспечивает наиболее полное связывание алюмофторидных ионов в регенерируемые продукты. Интервал pH < 4 служит областью получения хиолита $Na_5Al_3F_{14}$ (с примесью AlF_3), при pH = 4÷6 происходит структурный переход от хиолита к криолиту. Извлечение фтора в готовый продукт достигает 88–95 %, маточные растворы возвращаются в цикл газоочистки.

На базе газоочистных и регенерационных технологий организуется полный цикл переработки отходов газоочистки с получением товарных продуктов — низкомодульного криолита (хиолита), ценного коагулянта (сульфата алюминия) и топливных (углеродистых) концентратов. Выход продуктов возрастает за счет активной перекристаллизации и более полного разделения компонентов. Карбонизация газоочистных растворов и сточных вод повышает степень регенерации глинозема и способствует утилизации нефторированных газов (диоксидов углерода и серы).

В ходе оптимизации технологической схемы (с применением «сухой» газоочистки) определены соотношение, число циклов сорбции и степень улавливания, обеспечивающие необходимую степень насыщения глинозема компонентами в адсорбере и условия обеспыливания аэрированных смесей на выходе из газоочистного фильтра. Расчеты показали возможность улучшения технологического и экологического баланса алюминиевого производства за счет уменьшения удельного расхода компонентов при внедрении «сухой» газоочистки. В результате реконструкции систем газоочистки и регенерации снижаются удельные нормы расхода сырья и энергии. Это позволяет уменьшить общий расход реагентов (соды) на 30–35 %. Использование хиолита устраняет дисбаланс натрия при электролизе и снижает потребление

фторида алюминия с 30–35 до 15–20 кг/т_{Al} (соответственно уменьшаются выбросы фтора).

Литература

1. *Гринберг И.С.* Экология и безопасность в производстве алюминия. СПб.: Изд-во МАНЭБ, 2006.
2. *Nordheim E.* Environmental regulations and performance for European smelters // *Light Metals* / Ed. H. Kvande. TMS, 2005. P. 275–277.
3. *Dando N.R., Tang R.* Impact of tending practices on fluoride evolution and emission aluminum smelting pots // *Light Metals* / Ed. T.J. Galloway. Wiley-TMS, 2006. Vol. 2. P. 203–206.
4. *Буркат В.С., Калужский Н.А., Смола В.И., Сафарова Л.Е.* Современное состояние и пути повышения экологической безопасности производства алюминия // *Цвет. металлы*. 2001. No. 12. С. 89–94.
5. *Куликов Б.П., Истомин С.П.* Переработка отходов алюминиевого производства. СПб: Изд. МАНЭБ, 2004.
6. *Головных Н.В., Бычинский В.А., Филимонова Л.М., Чудненко К.В.* Оптимизация рециклинга фторсодержащих соединений в производстве алюминия // *Цвет. металлургия*. 2015. No. 5. С. 64–69.
7. *Clouter B., Dumortier P., Caratge B.* A novel reactor / filter concept for dry scrubbing // *Light Metals* / Ed. R. Huglen. TMS, 1997. P. 187–190.
8. *Pedersen T.B.* The Soderberg cell technology — present performance, challenges and possibilities // *Light Metals* / Ed. J.L. Anjier. Minerals, Metals & Materials Society, 2001. P. 489–495.
9. *Shuk L., Wedde G.* Removal of impurities from dry scrubbed fluorideenriched alumina // *Light Metals* / Ed. W. Hale. Minerals, Metals & Materials Society, 1996. P. 399–403.
10. *Головных Н.В., Истомин С.П., Веселков В.В., Куселев А.И.* Разработка процессов термогрануляции при утилизации фторсодержащих отходов // *Экология пром. пр-ва*. 2003. No. 1. С. 39–46.
11. *Lamb W.D.* Role and fate of SO₂ in the aluminium reduction cell dry scrubbing system. Metallurgical society of AIME // *Light Metals* / Ed. W.S. Peterson. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1979. P. 909–925.
12. *Haberl A., Langle J.F.* Dry and wet scrubbers for High-Amperage Pots Some Recent Development // *Light Metals* / Ed. W. Schneider. TMS, 2002. P. 269–276.
13. *Wedde G., Opsahl T., Henriksen P.P.* Experiences with high performance dry and wet scrubbing systems for potlines // *Light Metals* / Ed. A.T. Tabereaux. TMS, 2004. P. 357–360.

14. *Dernedde E.* Estimation of fluoride emissions to the atmosphere // *Light Metals* / Ed. B.J. Welch. Minerals, Metals & Materials Society, 1998. P. 317–322.
15. *Iffert M., Kuenkel M., Skillas-Kazacos M., Welch B.* Reduction of the emission from the Trimet aluminum smelter (optimizing dry scrubber operations and its impact on process operations) // *Light Metals* / Ed. T.J. Galloway. Wiley-TMS, 2006. Vol. 2. P. 195–201.
16. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2010.
17. *Дорогокупец П.И., Карпов И.К., Лашкевич В.В., Найгебауэр В.А., Казьмин Л.А.* Изобарно-изотермические потенциалы минералов, газов и компонентов водного раствора в программном комплексе «Селектор» // *Физико-химические модели в геохимии*. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. С. 124–147.
18. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971.
19. *Головных Н.В., Бычинский В.А., Мухетдинова А.В., Шенелев И.И., Чудненко К.В.* Использование метода компьютерного физико-химического моделирования при исследовании технологических процессов и систем // *Сб. докл. III междунар. конгр. «Цветные металлы-2011»*. Красноярск: ООО «Версо», 2011. С. 203–210.
20. *Головных Н.В., Бычинский В.А., Тупицын А.А., Шенелев И.И.* Оптимизация технологической схемы регенерации фтористых солей в условиях современного алюминиевого производства // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2006. No. 2. С. 12–18.

References

1. *Grinberg I.S.* Ekologiya i bezopasnost' v proizvodstve alyuminiya [Ecology and safety in the production of aluminum]. St. Petersburg: MANEB, 2006.
2. *Nordheim E.* Environmental regulations and performance for European smelters. In: *Light Metals*. Ed. H. Kvande. TMS, 2005. P. 275–277.
3. *Dando N.R., Tang R.* Impact of tending practices on fluoride evolution and emission aluminum smelting pots. In: *Light Metals*. Ed. T.J. Galloway. Wiley-TMS, 2006. Vol. 2. P. 203–206.
4. *Burkat V.S., Kaluzhskiy N.A., Smola V.I., Safarova L.E.* Sovremennoe sostoyanie i puti povysheniya ekologicheskoi bezopasnosti proizvodstva alyuminiya [Current state and ways to improve the environmental safety of the production of aluminum]. *Tsvetnye metally*. 2001. No. 12. P. 89–94.

5. Kulikov B.P., Istomin S.P. Pererabotka otkhodov alyuminievogo proizvodstva [Recycling aluminum production]. St. Petersburg: MANEB, 2004.
6. Golovnykh N.V., Bychinskiy V.A., Filimonova L.M., Chudnenko K.V. Optimizatsiya retsiklinga ftorsoderzhashchikh soedinenii v proizvodstve alyuminiya [Optimizing recycling fluorine-containing compounds in the production of aluminum]. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 64–69.
7. Clouter B., Dumortier P., Caratge B. A novel reactor / filter concept for dry scrubbing. In: *Light Metals*. Ed. R. Huglen. TMS, 1997. P. 187–190.
8. Pedersen T.B. The Soderberg cell technology — present performance, challenges and possibilities. In: *Light Metals*. Ed. J.L. Anjier. Minerals, Metals & Materials Society, 2001. P. 489–495.
9. Shuk L., Wedde G. Removal of impurities from dry scrubbed fluoride-enriched alumina. In: *Light Metals*. Ed. W. Hale. Minerals, Metals & Materials Society, 1996. P. 399–403.
10. Golovnykh N.V., Istomin S.P., Veselkov V.V., Kiselev A.I. Razrabotka protsessov termogranulyatsii pri utilizatsii ftorsoderzhashchikh otkhodov [Development of thermal processes of granulation for recycling of fluorine-containing waste]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva*. 2003. No. 1. P. 39–46.
11. Lamb W.D. Role and fate of SO₂ in the aluminium reduction cell dry scrubbing system. Metallurgical society of AIME. In: *Light Metals*. Ed. W.S. Peterson. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1979. P. 909–925.
12. Haberl A., Langle J.F. Dry and wet scrubbers for High-Amperage Pots Some Recent Development. In: *Light Metals*. Ed. W. Schneider. TMS, 2002. P. 269–276.
13. Wedde G., Opsahl T., Henriksen P.P. Experiences with high performance dry and wet scrubbing systems for potlines. In: *Light Metals*. Ed. A.T. Tabereaux. TMS, 2004. P. 357–360.
14. Dervedde E. Estimation of fluoride emissions to the atmosphere. In: *Light Metals*. Ed. B.J. Welch. Minerals, Metals & Materials Society, 1998. P. 317–322.
15. Iffert M., Kuenkel M., Skillas-Kazacos M., Welch B. Reduction of the emission from the Trimet aluminum smelter (optimizing dry scrubber operations and its impact on process operations). In: *Light Metals*. Ed. T.J. Galloway. Wiley-TMS, 2006. Vol. 2. P. 195–201.
16. Chudnenko K.V. Termodinamicheskoe modelirovanie v geokhimii: teoriya, algoritmy, programmnoe obespechenie, prilozheniya [Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications]. Novosibirsk: Geo, 2010.
17. Dorogokupets P.I., Karpov I.K., Lashkevich V.V., Naigebauer V.A., Kaz'min L.A. Izobarno-izotermicheskie potentsialy mineralov, gazov i komponentov vodnogo rastvora v programmnom komplekse «Selektor». In: *Fiziko-khimicheskie modeli v geokhimii* [Isobaric-isothermal potential of minerals, gas and water components of the solution in the «Selector» software package. In: *Physico-chemical models in geochemistry*]. Novosibirsk: Nauka, 1988. P. 124–147.
18. Lur'e Yu.Yu. Spravochnik po analiticheskoi khimii [Handbook of analytical chemistry]. Moscow: Khimiya, 1971.
19. Golovnykh N.V., Bychinskiy V.A., Mukhetdinova A.V., Shepelev I.I., Chudnenko K.V. Ispol'zovanie metoda komp'yuternogo fiziko-khimicheskogo modelirovaniya pri issledovanii tekhnologicheskikh protsessov i system. In: *Sbornik dokladov III mezhdunarodnogo kongressa «Tsvetnye metally-2011»* [The use of computer modeling of physical and chemical technology in the study of processes and systems. In: *Proceedings of the III International Congress «Non-Ferrous Metals 2011»*]. Krasnoyarsk: Verso, 2011. P. 203–210.
20. Golovnykh N.V., Bychinskiy V.A., Tupitsyn A.A., Shepelev I.I. Optimizatsiya tekhnologicheskoi skhemy regeneratsii ftoristykh solei v usloviyakh sovremenno-go alyuminievogo proizvodstva [Optimization of the technological scheme of the regeneration of fluorides in the conditions of modern aluminum production]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2006. No. 2. P. 12–18.