

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ»  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ  
«ТАДЖИКСКАЯ АЛЮМИНИЕВАЯ КОМПАНИЯ»**

*На правах рукописи*

**Раджабов Шухрат Холмуродович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИСТЫХ СОЛЕЙ И  
ГЛИНОЗЕМА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ**

**Специальность 02.00.04 – Физическая химия**

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени кандидата  
технических наук

**Научный руководитель:  
доктор технических наук  
Рузиев Джура Рахимназарович**

Душанбе – 2015

<b>ОГЛАВЛЕНИЕ</b>	Стр.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	4
<b>Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>...8</b>
1.1. Переработка фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности.....	...8
1.2. Получение глинозема, фторидов алюминия и натрия из отходов алюминиевой промышленности.....	21
1.3. Заключение литературного обзора и направление исследований.....	27
<b>Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.</b>	
<b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ФТОР- И ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА.....</b>	<b>30</b>
2.1. Методика проведения анализов.....	30
2.2. Состав и свойства твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов Государственного унитарного предприятия «Таджикская Алюминиевая Компания».....	31
2.3. Термодинамический анализ процесса сернокислотного разложения фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия.....	38
2.4. Технология получения криолита и фторида алюминия из некондиционного криолит–глиноземного концентрата кислотным способом.....	46
2.5. Технология сернокислотного разложения мелкой фракции свалки твердых отходов алюминиевой промышленности.....	51
2.6. Кинетика процесса сернокислотного разложения твердых фторсодержащих отходов производства алюминия.....	56
2.7. Рентгенофазовые исследования исходного сырья, продуктов его переработки и твердого остатка образующегося после сернокислотного разложения.....	61

**Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПОСЛЕ  
СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОТХОДОВ И РАЗРА-  
БОТКА ПРИНЦИПАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕ-  
МЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФТОР- И ГЛИНО-  
ЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА**

<b>АЛЮМИНИЯ.....</b>	<b>65</b>
3.1. Получение глинозема водной обработкой твердого остатка после сернокислотного разложения.....	65
3.2. Известково-щелочная и содо-щелочная обработка полученного сульфат алюмосодержащего раствора, образующегося водной обра- боткой твердого остатка после сернокислотного разложения.....	67
3.3. Карбонизация алюминатного раствора и кальцинация гидроксида алюминия.....	73
3.4. Рентгенофазовые исследования продуктов переработки твердого остатка после сернокислотного разложения.....	77
3.5. Разработка принципиальной технологической схемы получения криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор-, и глинозем- содержащих отходов алюминиевого производства.....	79
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>82</b>
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>88</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>89</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Одними из основных компонентов для электролитического производства алюминия являются криолит и фторид алюминия. Согласно традиционной технологии, исходным сырьём для их производства являются плавиковый шпат (флюорит) и серная кислота.

Исходя из масштабов производства фтористых солей и сокращающихся запасов природного флюорита, во многих странах, производящих и потребляющих эти соли, ведется целенаправленный поиск альтернативных источников сырья для их производства. Одним из наиболее перспективных направлений исследований в этой области является получение плавиковой кислоты и её солей из фторсодержащих отходов алюминиевого производства, которые, занимая значительные производственные площади, негативно влияют на состояние окружающей среды.

Учитывая значительный объём твердых фторсодержащих отходов, хранящихся на свалке твердых отходов (СТО) и шламовых полях Государственного унитарного предприятия «Гаджикская Алюминиевая Компания» (ГУП «ТАЛКо»), а также принимая во внимание строительство криолитового завода в г. Яван, разработка способов получения плавиковой кислоты и её солей с использованием этих отходов представляет для ГУП «ТАЛКо» не только большой экономический интерес, но и является актуальной экологической задачей.

В связи с этим изучение физико-химических и технологических основ кислотного разложения твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности является актуальной задачей.

**Целью работы** является исследование физико-химических и технологических основ кислотного разложения твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов ГУП «ТАЛКо», а также разработка принципиальной технологической схемы получения глинозема и фтористых солей.

Работа включает решение *следующих основных задач*:

- определение химического и минералогического составов твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности;
- расчет термодинамических показателей процессов, протекающих при кислотном разложении твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности;
- исследование зависимости выхода фторсолей от режима кислотного разложения твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности:
- физико-химический анализ исходных материалов и образующихся в ходе их переработки продуктов;
- определение технологических параметров переработки твердого остатка образующегося после сернокислотного разложения;
- разработка комплексной принципиальной технологической схемы получения криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности.

***Научная новизна.*** Выявлен химизм процессов получения криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности кислотным способом. Разработана принципиальная технологическая схема получения криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов.

***Практическая ценность работы.*** На основе проведенных исследований разработана технологическая схема переработки фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности с получением криолита, фторида алюминия и глинозема с их использованием в качестве сырья в электролизном производстве. Это позволит последовательно переработать хранящиеся на свалке твердые отходы ГУП «ТАЛКО», уменьшить расход ценного сырья, улучшить экологическую обстановку в регионе, а также снизить себестоимость производимого алюминия.

***На защиту выносятся:***

- результаты исследований физико-химического состава и свойств фтор- и глиноземсодержащих отходов из свалки твердых отходов, некондиционной криолит-глиноземной смеси (КГС) ГУП «ТАЛКО» и продуктов их переработки;
- результаты исследований процесса кислотного разложения твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов ГУП «ТАЛКО»;
- принципиальная технологическая схема комплексной переработки фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности.

***Апробация работы.*** Материалы диссертационной работы доложены на V-ой международной и республиканской научно-практических конференциях «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствование технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» Таджикского технического университета (ТТУ) им. ак. М. С. Осими (г. Душанбе, 2011), конференциях, посвящённых 20-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, 50-летию образования «Механико-технологического факультета» и 20-летию кафедры «Безопасности, жизнедеятельности и экологии» ТТУ им. ак. М. С. Осими (г. Душанбе, 2011), конференции «Инновационные технологии, глобализация и диалог цивилизаций» Технологического университета Таджикистана (г. Душанбе, 2011), конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» Таджикского национального университета, кафедра прикладной химии, 28-29 октября (г. Душанбе-2013), конференции «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов».- Научно-исследовательского института, Таджикского национального университета, 6-7 декабря (г. Душанбе-2013), конференции «Современные проблемы естественных и социально гуманитарных наук», посвященной 10-летию Научно-исследовательского института Таджикского национального университета, 28-29 ноября (г. Душанбе-2014)

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, которые входят в перечень ВАК РФ, и 9 публикаций в материалах международных, республиканских научно-практических конференций, получены 2 патента Республики Таджикистан на изобретение.

**Вклад автора** заключается в подборе и анализе научной литературы по теме диссертации, постановке задачи исследования, определении путей и методов их решения, получении и обработке большинства экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов экспериментов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов. Изложена на 102 страниц компьютерного набора, иллюстрирована 22 рисунками и содержит 7 таблиц. Список литературы включает 115 наименований.

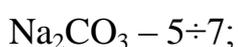
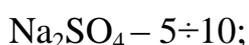
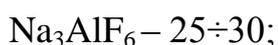
## Глава 1. ЛИТЕРАТУРЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Переработка фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности

На современном этапе технического и технологического развития промышленности степень влияния человека на окружающую среду стала почти такой же, как всеохватывающие вредные природные процессы.

Отходы и шламовые поля химической, металлургической промышленности занимают огромные площади, загрязняя окружающую среду. По данным работ [1-3] ежегодно химико-металлургической промышленностью выбрасываются в окружающую среду золошлаковых отходы ТЭЦ, пыли электрофильтров горнометаллургических предприятий, углекислый газ, образующийся в производстве алюминия, продукты выжигания угля, диоксид серы и т.п.

Алюминиевое производство образует огромное количество углерод-фтор- и глиноземсодержащих отходов: использованная графитовая футеровка электролизёрных ванн, огарки использованных анодов, углеродсодержащая пена, образующаяся в электролизных ваннах, сметки между электролизными корпусами, шлаки литейного производства. Например, ежегодно количество образующихся отходов в Западной Европе насчитывает более 130-150 тыс. тонн [4], а в США составляет 172 тыс. тонн [5]. Образование углерод-, фтор-, натрий- и глиноземсодержащих отходов, по мнению автора работы [6], составляет на тонну алюминия 30-35 кг. В среднем фазовый состав углерод-, фтор-, натрий- и глиноземсодержащие отходы содержат, % масс:



$\text{SiO}_2 - 0,2 \div 0,5;$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,2 \div 1,5.$

Так, в графитовой футеровке электролизёрных ванн содержание фтора доходит до 18%, пена, образующаяся в электролизных ваннах, содержит 60-70% электролита. Складирование этих видов отходов требует огромных площадей, приводит к потерям ценных веществ и загрязняет экологию региона [7-10].

Поэтому извлечение ценных веществ, переработка твердых отходов и использование их в производстве в качестве добавочного сырья во много раз превосходит существующие требования по степени экологической чистоты [11-14].

Переработка твердых углерод-, фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминия осуществляется в трех направлениях: очистка фтора, очистка углерода и комплексная очистка ценных веществ [11-16].

Переработку твердых углерод-, фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминия можно произвести, применяя следующие методы: [13, 17-19]:

- содо-щелочные;
- соляно-сернокислотные;
- двухстадийная содо-щелочная обработка;
- высокотемпературный обжиг;
- обогащение с использованием флотореагента флотации;
- спекание с известняком;
- пирогидролит с влажным воздухом.

В России, Америке, Европе и др. используют содо - щелочные методы очистки фтора из графитовой футеровки электролизёрных ванн, пыли из электрофильтров и шламов газоочистных сооружений. По этим методам углерод-, фтор- и глиноземсодержащие отходы растворяются в содо-щелочей с получением алюминатно-фторидных растворов, которые нейтрализуются с кислотой для образования криолита [20-22].

Сущность методики кислотной обработки заключается в разложении при определенной температуре глинозема и фтористых солей из графитовой футеровки электролизёрных ванн. Этот способ трудоёмок и экономически нецелесообразен.

По сравнению с содо-щелочным способом применение двухстадийного способа очистки предусматривает: водную обработку, содо-щелочное выщелачивание, обработку с кислым агентом. Данный способ значительно повышает извлечение глинозема.

Отработанная графитовая футеровка электролизёрных ванн используется для выделения очищенного фтора. Фтор выделяется гидрохимическим способом, основанным на содо-щелочном выщелачивании футеровки; полученный алюминатно-фторидный раствор после барботирования углекислым газом осаждается в виде фторсолей и глинозема [20]. По этой методике извлекается из футеровки электролизёрных ванн примерно 80% фторсолей и 30% глинозема. Получение по этой методике вторичного криолита экономически выгоднее и почти в 2 раза ниже себестоимости криолита.

Использование в гидрохимического метода позволяет регенерировать только криолит и частично алюминий, а оставшиеся нерастворимые примеси вместе с углеродом складываются в отвале.

Полученный после выщелачивания твердый продукт во Франции используют с добавкой 10-15% - связующего боковых стенок электролизера, а повторно в качестве теплоизоляции под катодными блоками.

Авторы работы [23] указывают, что гидрохимическое получение криолита происходит по реакции:



Применение флотационных методик дает возможность получения криолит-глиноземной смеси из углерод-фторсодержащих отходов. Криолит-глиноземная смесь обрабатывалась при температуре 500-600 °С, продукт соответствует техническим стандартам как добавочное сырьё.

Алюминиевая промышленность Российской Федерации пользуется следующими вариантами переработки углерод-фтор- и глиноземсодержащих отходов и их целесообразного применения:

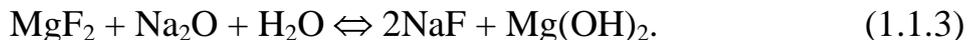
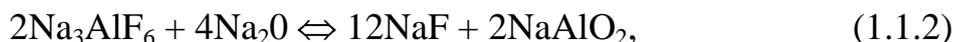
1. Содо-щелочное выщелачивание фтористых солей из фторсодержащих отходов, получение криолита, фторида натрия с растворением в гидроксиде натрия. Эта технология опробована в промышленных масштабах в криолитовом цехе Ачинского глиноземного комбината. Получены положительные результаты.
2. На Иркутском алюминиевом заводе флотационным способом получен криолит-глиноземный концентрат из электролитной пены, в полученном продукте содержание углерода менее 4%.
3. Пусковая шихта электролизных ванн, пыль из электрофильтров и шламы газоочистных сооружений, использованные на Иркутском алюминиевом заводе, дали отрицательный результат, в связи с агрессивным газовыделением, вызванным сгоранием углерода с выделением углеродистых газов и смолистых веществ.
4. Брикетирование отходов применяется в черном литейном производстве. По технологии ОАО СибВАМИ были изготовлены брикеты и применимы с положительным результатом на Западно-Сибирском металлургическом заводе.
5. Грануляция отходов алюминиевого производства была проведена при высоких температурах во вращающихся печах, и в качестве разжижителя эти гранулы прошли опытно-промышленные испытания на Кузнецком металлургическом комбинате.

Авторами работы [6] предложен способ применения сернокислотного разложения при получении фтористых солей из высокодисперсных фторсодержащих отходов, одобренный техническим решением ОАО СибВАМИ. Сущность данного способа заключается в следующем. Серной кислотой разлагаются имеющиеся в отходах фториды алюминия, натрия, с образованием

фтористого водорода и натрий-алюминийсодержащих квасцов. Фтористый водород, по известной технологии, используется для получения фтористых солей. Натрий-алюминийсодержащие квасцы нейтрализуются известковым молоком с образованием сульфата кальция и выбрасываются в шламовое поле. Растворы алюмината натрия могут быть использованы в производстве глинозема или криолита.

Разработанные технологии позволят снизить концентрации фтора и натрия в хвостах флотации, в основном в виде фтористого алюминия, криолита. Исследования в лаборатории фтористых солей Иркутского филиала ВАМИ позволили применить гидрохимический щелочной способ для их извлечения. Разработанный метод использован для переработки демонтированной угольной футеровки алюминиевых электролизеров.

Реакции выщелачивания каустической щелочью криолита и фтористого магния происходят по схеме:



Уменьшение в составе шлама газоочистки содержания натрия от 0,4 до 0,5% достигается двухстадийной содо-щелочной обработкой, а также противоточной двухстадийной промывкой. Исследования приведены авторами работы [24].

Режим двухстадийного выщелачивания: температура – 80 °С; продолжительность процесса – 0,5 ч; расход оксида натрия – от 150 до 200 кг/т.

Режим промывки: двухстадийная противоточная: Ж÷Т = 4:1; температура реактора – 80 °С; продолжительность промывки – 10 мин.

Для получения криолита использованы хвосты флотации, из которых извлекается фтор до 85-90%.

Шламы газоочистки производства алюминия после переработки оказали отрицательное влияние на технологические показатели электролизных ванн.

Использование хвостов флотации угольной электролитной пены при расходе анодной массы 590 кг и съёме угольной электролитной пены составляют на 1 т Al до 60 кг.

Авторы работ [25-27] флотацию рассматривают как основной технологический процесс утилизации шламов газоочистки алюминиевого производства. Сущностью этого процесса является отделение угля соответствующим флотореагентом от водонерастворимой части шламов и электролитной пены электролизных ванн. Опытные - промышленные испытания проводились на существующем оборудовании цеха Таджикского алюминиевого завода, результаты приведены в работе [28].

Недостатками флотационного способа является громоздкость технологической схемы, большая трудоемкость операций грохочения и высокая загрязненность цеха.

Получение криолит-глиноземного концентрата методом выжигания углерода из углерод-фторсодержащих отходов технологически более эффективно и доступно. Поэтому авторами работ [29-31] предложена технологическая схема переработки этих отходов методом выжигания.

При электролитическом получении алюминия образуются углерод, фтор- и глиноземсодержащие отходы. Основными источниками этих отходов являются угольная электролитная пена, хвосты флотации, содержащих до 70-80% углерода. Повторному применению углерода уделяется большое внимание, что может способствовать значительному улучшению состояния окружающей среды [32].

Более простым способом переработки углерод - глинозем- и фторсодержащих твердых отходов алюминиевой промышленности являются процессы обжига и флотации, что сводится к выжиганию отходов. Углерод выжигается при температуре 600-700 °С с постоянным доступом воздуха [33, 34]. В результате обжига полученная криолит - глинозёмная смесь используется в качестве добавочного сырья при электролизе [35]. Для переработки

твердых углерод - фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминия неоднократно применяли обжиг [13, 35]. Проведены опытно-промышленные испытания переработки обжигом твердых углерод - фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевого производства, применяя различные печи: шахтные, циклонные, вращающиеся, кипящего слоя. Недостатками использования этих печей являются потери фтора с отходящими газами в количестве до 10-15% от первоначального содержания. Невозможно использование полученного продукта из огарков в связи с повышенным содержанием в них оксидов кремния и железа. В Чехословакии и Индии нашел применение способ обжига угольной пены электролизных ванн. Зола, полученная в процессе переработки, имеет следующий состав, %: Na - 25,1; Al - 13,43; Fe - 0,85; SiO<sub>2</sub> - 6,40; F - 28,4; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 10,76; C - 5,89. Применяя двухстадийный процесс обжига, можно получить продукт с содержанием углерода менее 5%.

Один из способов обжига футеровки электролизных ванн в печи в кипящем слое разработан в Норвегии. Особенностью технологического процесса является применение водородно-воздушной смеси [36].

В промышленном масштабе способ не внедрен в производство, кроме способа обжига футеровки электролизных ванн в кипящем слое. Этот способ обеспечивает полное сгорание углерода и извлечение криолита примерно на 85-100% [37].

Недостатком данной технологии являются высокая температура, при которой воспламеняется углерод, так как точка плавления продуктов составляет температуру порядка 800 °С.

В Великобритании разработана технологическая схема [38], в соответствии с которой криолит - углеродсодержащие смеси измельчают до 2 мм и загружают в печь кипящего слоя. В печи кипящего слоя горение углерода поддерживается непрерывной подачей газа под решетку. Оптимальная температура процесса равна примерно 700 °С. В кипящем слое температура регулируется циркуляцией охлаждающего агента (воздух, вода и др.).

Авторами работы [35] предложен способ спекания футеровки электролизных ванн с флюоритом и кремнеземом с последующим содо-щелочным выщелачиванием фторидного спека; полученный фторидно-алюминатый раствор барботировался с углекислым газом для получения криолита.

Возросшие требования к экологии ставят задачи использования безотходных технологий переработки отработанной футеровки электролизных ванн для регенерации фтора, оксида натрия, оксида алюминия. Данная задача в полупромышленном масштабе разработана фирмами «Keiser Aluminium», «Lurgi», «Vereiningte Aluminium Werke» Германии. Они разработали и опробовали переработку использованной футеровки электролизных ванн способами пирогидролитического гидролиза с использованием влажного воздуха [38], когда образуется фтористый водород и алюминат натрия. Фтористый водород улавливают гидроксидом алюминия с получением фтористого алюминия с последующим возвратом на производство алюминия.

В работах [39-41] установлен химизм процессов получения спека совместной переработкой низко алюмосодержащих руд нефелиновых сиенитов с использованием известняка, соды и отработанных катодных блоков электролизерных ванн алюминиевого производства спекательным способом.

Алюминатно-фторидный спек измельчался до размеров частиц менее 0,1-0,3 мм и химическим методом определялся состав спека, содержащий, мас%: F - 15,6; Al - 18,3; Na - 10,6; S - 2,1; Fe - 1,8; Ca - 1,3; Mg - 0,9; смолистых - 0,2 и п.п.п. - 49,2. Добавка катодных блоков электролизерных ванн алюминиевого производства в шихту повышает скорость этого процесса, активизирует и интенсифицирует процесс спекообразования и снижает температуру диссоциации  $\text{CaCO}_3$ , что подтверждает кристаллооптический анализ спека. Исследования показали, оптимальное содержание фтора в пределах 0,17-0,35% массы к сухой шихте.

Авторы работ [41, 42] указали на принципиальную возможность совместной переработки нефелиновых сиенитов Турпинского месторождения с

отходами шламовых полей Таджикского алюминиевого завода, обеспечивающей степень извлечения полезных компонентов спека в зависимости от различных физико-химических факторов. Добавка углеродсодержащих отходов шламовых полей улучшает вскрываемость нефелиновых сиенитов и качество спека.

В обзорной информации [43] приведены сведения по использованию углерод – натрий – фтор- и глиноземсодержащих отходов шламовых полей КрАЗа в качестве добавки заполнителей, снижающих температуру в производстве стекла, цемента, силикатных изделий каменного литья, кремнеземистого и кислотоупорного цемента, строительных растворов, бетонных смесей и т.д.

В работе [44] исследованы удельная электропроводность электролита, плотность, коэффициент вязкости и другие характеристики, влияющие при использовании добавочного сырья в электролизных ваннах алюминиевого производства и криолита, полученного из углерод-фторсодержащих отходов алюминия флотационным способом. Заметных изменений технологического процесса электролизера при добавлении флотационного криолита в количествах до 40% к промышленному электролиту не наблюдалось. Использование флотационного криолита в количествах обычного стандартного криолита, используемых на электролизерах алюминиевых заводов, практически не ухудшает параметры процесса электролиза.

В работах [45, 46] приведены результаты опытно-промышленных испытаний по добавкам вторичного фторида натрия к криолиту, получаемому из отработанной графитной футеровки электролизных ванн. В этом технологическом процессе содержание фтора увеличивалось примерно на 4%, качество заметно улучшалось, в результате криолит лучше фильтровался.

Авторами работы [47] исследован механизм взаимодействия фторида натрия, фторида алюминия, глинозема из углеродсодержащих отходов производства алюминия с содержащимися в них другими соединениями с угле-

родом. Сера, содержащаяся в виде  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в составе шламовых полей алюминиевого производства не взаимодействует с фторидом натрия и фторидом алюминия согласно данным авторов работы [48].

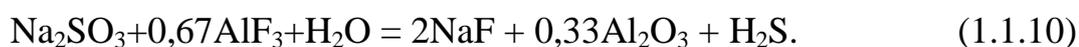
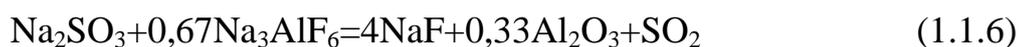
Исследованиями в опытно-промышленных условиях грануляций хвостов флотации угольной пены электролизеров и шламов со шламового поля газоочистки алюминиевого производства при высоких температурах было выявлено снижение в отходах содержания углерода и серы.

Для использования электролитной пены электролизеров и шламов со шламового поля алюминиевого производства необходима предварительная термообработка при высоких температурах или высокотемпературная грануляция.

Согласно [49], в нагреваемом материале сульфат натрия с углеродом взаимодействует по реакции:



Автором работы [50] установлены пути возможного взаимодействия сульфита натрия с фторидами алюминия, натрия и криолита в интервале температур 298-1400 К на основе термодинамических расчетов:



Термодинамический анализ показал, что с повышением температуры резко возрастает взаимодействие сульфита натрия с фторидами алюминия, натрия и криолита. Обогащение ценными компонентами – криолитом и глиноземом - в процессе термообработки наблюдается по мере повышения температуры. Сульфаты и углерод при этом удаляются. В связи с протеканием

реакций (1.1.7) и (1.1.10),  $\text{AlF}_3$  в равновесных составах и при пирогидроллизе может присутствовать при температурах не выше  $700^\circ\text{C}$

В криолит-глиноземном расплаве электролизных ванн примеси, более 5% соединений кальция и влаги, подвергаясь диссоциации и пирогидроллизу, взаимодействуют с оксидом алюминия:



При термообработке исследования показали, что на начальном этапе повышения температуры в состав газовой смеси выделяются углекислый газ, пары воды и при дальнейшем повышении температуры сгорает углерод, разлагаются сульфаты натрия с выделением газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ , а также происходит пирогидроллиз фторидов в составе отходов с появлением газа фтор.

Сульфокарбонил образуется в газовой фазе в результате взаимодействия части сероводорода с диоксидом углерода согласно реакции:



Появление в системе диоксида серы связано с избытком свободного кислорода по реакции:



Взаимодействие  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , содержащегося в криолит - глиноземных отходах шламового поля алюминиевого производства, с фторидом алюминия происходит в присутствии углерода с восстановлением  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  до  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . В реальных условиях процесс соединения оксида алюминия и фторида кальция осложнен химическими реакциями в твердой фазе. Процесс протекает с участием углерода, серы, водорода и кислорода с выделением газа по реакциям (1.1.4), (1.1.7), (1.1.12), (1.1.13).

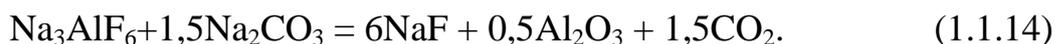
По мнению авторов, результаты лабораторных и опытно-промышленных исследований при высоких температурах согласуются с механизмом и схемами процесса взаимодействия фторидов натрия, алюминия, криолита с соединениями серы и углерода.

Результаты, подтверждающие этот механизм при термообработке, авторами работы [48] не приведены.

Установлен механизм и динамика процесса термического разложения в процессе регенерации криолита с применением термографического и рентгенофазового методов анализа [47, 51].

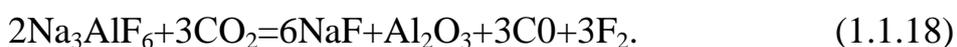
Десорбция воздуха и испарение адсорбированной влаги происходят в температурном интервале 40-200°С. Удаление CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O начинается при температуре 200-240°С с переменной скоростью и протекает до температуры 560-600°С.

Разложение гидроалюмокарбоната натрия, входящего в состав криолита, сопровождается с более интенсивным выделением CO<sub>2</sub>. В результате разложения карбонат натрия взаимодействует с криолитом по реакции:



Процесс протекает в температурном интервале от 450 до 550°С со степенью превращения до 0,9%, при температуре 580°С согласно стехиометрическим расчетам. В твердых фазах образуется оксид алюминия и фторид натрия по реакции (1.1.11), на что указывают результаты проведенных кристаллооптического и рентгенофазового анализов. При термообработке шихты температурами выше 640-680°С в углекислый натрий не обнаруживается. Согласно [48], наличие сульфата натрия может привести к изменению механизмов процесса и разложению криолита, что не учтено в предыдущей работе.

Процесс термообработки криолит-глиноземных отходов, согласно [52], сопровождается взаимодействием с парами воды, кислородом и углекислым газом по реакциям:



Использование в шихте NaF-AlF<sub>3</sub> в электролизерах [53] показало, что по мере снижения криолитового отношения электролитов гидролиз расплавов увеличивает. При добавке в электролит до 5% оксида алюминия, фторидов кальция, магния, лития и хлорида натрия значительно снижается константа реакции термогидролиза криолита. Шламы газоочистки, пыль электрофильтров газоочистки и твердые глиноземсодержащие отходы алюминиевого производства, также являются перспективным сырьем для получения галлия. Шламы и пыль в виде водной суспензии обычно отправляются на шламовые поля, загрязняя окружающую среду вредными фторсодержащими соединениями.

Современные технологические методы утилизации отходов алюминиевого производства не совершенны. Извлечение фтора, галлия из отходов алюминиевого производства должно быть комплексным, экологически чистым и экономически выгодным, не рассматриваются комплексные подходы решения данной проблемы [54].

Поэтому наиболее приемлемым для переработки отходов производство алюминия является способ сульфатизации, используемый в металлургии цветных металлов [55]. Данная методика позволяет получать фтористый водород, галлий из фтор- глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности [56-59].

В сульфатном продукте, полученном при уменьшении температуры до 300 °С, образование алуниноподобной фазы можно объяснить следующей реакцией:



При температуре 300 °С происходит уменьшение извлечения алюминия и галлия. Это объясняется тем, что алюминий является аналогом натрия с точки зрения фазового состава продуктов. В результате водного выщелачивания сульфатсодержащего продукта водорастворимые соли уходят в пену. По данным рентгенофазового анализа, в основном присутствуют нераство-

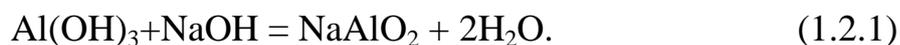
римые линии компонентов. При термической переработке в процессе сульфатизации оптимальной являлась температура – 200-250 °С, ведущая к образованию хорошо растворимых в воде солей сульфатных соединений, что можно объяснить с точки зрения фазового состава сульфатных продуктов [60].

Всесторонние исследования [59, 60] показали возможность и особенности извлечения галлия и других ценных компонентов при переработке серно-кислотным, солянокислотным, щелочным и комбинированным способами углерод-, фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевого производства.

## **1.2. Получение, глинозема, фторидов алюминия и натрия из отходов алюминиевой промышленности**

Промежуточным продуктом при получении металлургического глинозема является алюминат натрия, извлеченный из глиноземсодержащего сырья содо-щелочным способом. Этот продукт в основном производится на глиноземных заводах содо-щелочным выщелачиванием высокосортных глиноземных руд и алюминатных спеков, полученных спекательным способом переработки низких глиноземсодержащих руд с известняком и содой. Применяются несколько технологических операций [61-63].

В процессе содо-щелочного выщелачивания при температуре 75-105 °С растворяется гидроксид алюминия щелочным раствором по реакции:



Автоклав применяется при высоких температурах для выщелачивания бемитовых (150-230 °С) и диаспоровых (230-245 °С) бокситов.

Получение алюмината натрия возможно также при спекании из низкоглиноземистого сырья с известняком и содой [64-69]. При спекании шихты образуется спек по следующей реакции:



Полученный спек охлаждают до температуры 100 °С и после дробления, измельчения он поступает на процесс выщелачивания [70]. При температуре алюминатного раствора – 70-80 °С в пульпе должно быть молярное отношение  $R_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$ . При этом технологическом цикле степень извлечения глинозема и щелочных компонентов достигает до 90% по сравнению с содержащимся в исходном компоненте нефелином. Для отделения алюминатного раствора из пульпы использовался метод фильтрации. Полученный алюминатный раствор содержит 100 г/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 120-125 г/л  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$ . Путем грануляционной сушки в аппаратах кипящего слоя получают коагулянт, представляющий смесь алюминатов натрия и калия [71, 72].

Ф.И.Цимбал и М.Н.Смирнов исследовали кристаллизацию алюминатов натрия из низкомодульных растворов, в высокомодульных растворах такие исследования проводили авторы [73-75].

На основе физико-химических исследований с использованием спекательного способа из неотмытого шлама шламового поля алюминиевого производства разработана технология получения щелочного коагулянта и криолит-глиноземного концентрата, а также изучены реакции, протекающие в этих процессах [76-79].

Разработана технология получения алюминатно-фторидного спека в лабораторных условиях спекательным способом исходя из наличия углерода, натрий-, сульфат-, глинозем-, и фторсодержащих твердых промышленных отходов, а также глинозем- и флюоритсодержащего минерального сырья на Таджикском алюминиевом заводе [80-83].

Технологические схемы переработки шихты глинозем-, и флюоритсодержащего минерального сырья с целью получения алюминатно-фторидного спека по спекательному способу включают следующий цикл:

- спекание шихты глинозем-, и флюоритсодержащего минерального сырья;

- выщелачивание алюминатно-фторидного спека;
- обескремнивание и карбонизация алюминатно-фторидного раствора;
- термообработка криолит-гидроксид алюминиевой смеси.

Состав шихты и режим спекания с рациональными показателями процесса выражается следующими массовыми соотношениями компонентов шихты [82]:

$$m_c : m_{\text{шайрерит}} : m_{\text{сиаллит}} : m_{\text{флюорит}} = 0,2 : 1,5 : 1,0 : 1,2,$$

$$m_c : m_{\text{шайрерит}} : m_{\text{сиенит}} : m_{\text{флюорит}} = 0,2 : 1,0 : 1,0 : 1,5.$$

При этом необходимо соблюдение следующего режима спекания:

- 1) для каолинового сиаллита: температура 980 °С при продолжительности процесса 30 мин;
- 2) для нефелинового сиенита: температура 900 °С при продолжительности процесса 30 мин.

Степень извлечения глинозема при этих технологических режимах с использованием каолина – 90,41%, с применением нефелина – 89,5%.

Химическим и рентгенофазовым методами анализа авторами [81] определен в составе спека кристаллические алюминат натрия ( $\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ); фторид натрия ( $\text{NaF}$ ); кальций феррит силиката ( $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ); двух кальций алюмосиликата ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), а также аморфный силикат натрия ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ).

Авторами работы [84] предложена термическая обработка каолинсодержащей шихты при температуре от 700 до 980 °С с выдержкой в печи в течение от 5 до 45 минут и эмпирически определена энергия активации ( $E=97,8$  кДж/моль). Это значение указывает на протекание процесса в кинетической области.

В работе [85] указано, что оптимальными условиями выщелачивания алюминатфторидсодержащего спека являются: концентрация щелочного раствора – 70 г/л; температура выщелачивания – 80 °С; Т:Ж = 1:5; продолжи-

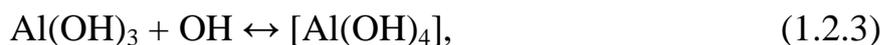
тельность процесса – 60 мин. При этом извлечение оксида алюминия составляет 90,2%.

Кинетика выщелачивания криолит - глиноземной смеси в изотермических условиях в интервале температур 20-80 °С в течение от 10 до 60 мин изучалась в работе [86] и определено, что процесс протекает в кинетической области, о чем свидетельствует выявленное значение энергии активации ( $E=43,5$  кДж/моль).

В народном хозяйстве в качестве коагулянта практически используют сульфат алюминия для очистки природных вод [87]. Последовательность процесса приготовления коагулянта следующая: загрузка алюминатных квасцов; растворение вещества, отстаивание пульпы, перекачка растворов и др. При температуре воды 8-12 °С продолжительность процесса приготовления коагулянта составляет 8-12 часов. Используемые на водоочистных станциях растворы коагулянта (сульфата алюминия) имеют  $pH \leq 4$ . Поэтому растворы сульфата алюминия агрессивны относительно обычных углеродистых сталей.

Алюминатные растворы используются, также для очистки сточных и питьевых вод. По коагулирующим свойствам щелочной коагулянт практически идентичен кислым коагулянтам сульфата алюминия. В щелочном растворе алюмината натрия не происходит гидролиз ионов алюминия. Уменьшение pH во времени сопровождается освобождением ионов алюминия.

По результатам значений активности воды авторы работы [88] пришли к выводу, что в алюминатных растворах имеют место следующие равновесия:



В зависимости от условий, равновесие может смещаться как в одну, так и в другую сторону. Раствор становится нестабильным и может разложиться

с выделением в осадок  $Al(OH)_3$ , при смещении равновесия в сторону образования гидроксида алюминия.

Влияющими факторами на гидролиз алюминатных растворов являются: температура, каустический модуль и концентрация раствора. При любых температурах, концентрациях и каустическом модуле увеличивается стойкость алюминатного раствора [89].

Авторами [90] разработаны в промышленных масштабах технологические линии получения криолита из электролитной пены электролизных ванн флотационным способом. Полученный криолит по своим потребительским свойствам идентичен стандартному криолиту. Процесс сопровождается выделением диоксида углерода при криолитообразовании.

Комплекс мероприятий по утилизации отходов алюминиевого производства, проводимый на ИркАЗе [91], включает в себя: производство вторичного криолита с осветлением насыщенных растворов газоочистки отстоем в естественных условиях; выщелачивание тонкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов раствором каустической щелочи; получение низкомолекулярного вторичного криолита из шлама газоочистки путем обработки отходов плавиковой кислотой и раствором кальцинированной соды с последующим флотационным обогащением для отделения углеродистой составляющей; создание энерготехнологической установки для дожигания анодных газов электролиза с использованием тепла от сжигания углеродсодержащих отходов.

Исследования [92] свойств регенерационного криолита выявили прямую зависимость высокотемпературных потерь фтора от глубины промывки криолита, что объясняется нежелательным уменьшением гранулометрического состава последнего, способствующим интенсивному пылеуносу, испарению и пирогиролизу мелких фракций.

Рассмотрены возможности использования отходов производства алюминия и в других отраслях промышленности. В частности, фторсодержащие

отходы шламовых полей БрАЗ были использованы в качестве минерализатора при обжиге портландцементного клинкера на предприятии Ангарскцемент [93]. Проведенные промышленные испытания показали, что технология процесса производства цемента с использованием фтор-, углеродсодержащих добавок (0,2- 0,3% в пересчете на  $\text{CaF}_2$ ) не влияет на качественные показатели получаемого клинкера.

В соответствии со способом переработки мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов [94] производят смешение отходов, используемых в качестве фторсодержащего минерализатора, со смесью, содержащей кальциевый, алюмосиликатный и железистый компоненты. В состав фторсодержащего минерализатора дополнительно вводят фторид кальция при следующем соотношении компонентов, мас%: мелкодисперсные натрий-фтор-углеродсодержащие отходы электролитического производства алюминия - 30-90%, фторид кальция - остальное. Смешение проводят при подаче указанных отходов в смесь для получения портландцементного клинкера в количестве 0,10-0,25 мас% в пересчете на фтор и при весовом соотношении натрия к фтору не более 0,8. Затем проводят термообработку полученной смеси. Технический результат заключается в очистке шламовых полей газоочистки алюминиевого производства от углерод-, фтор- и глиноземсодержащих отходов электролитического производства алюминия, расширении сырьевой базы фторсодержащих минерализаторов шихты для получения портландцементного клинкера.

Процесс выжигания углерода из водонерастворимой части шлама показал, что изменение различных факторов не снижает содержание углерода в криолит - глиноземном концентрате: КГК из пылеуловителя –19%, КГК из холодильника – 26% и КГК из электрофильтров –16%. Следующим этапом исследования было шихтование водонерастворимой части шлама со сметкой [95]. В работах [96-99] указывается, что применение при соотношении шихты 1:1 водонерастворимой части шлама со сметкой сгорание углерода дости-

гает максимального значения (98,2%) при температуре 690-700 °С. Криолит-глиноземный концентрат, получаемый в процессе выжига, содержит менее 2% углерода, который можно использовать как добавочное сырьё в электролизных ваннах производства алюминия.

При утилизации промышленных отходов алюминиевого производства, применяя спекательный метод, можно получить щелочной коагулянт.

Для получения алюмината натрия в спеке в работах [100, 101] указывается, что оптимальные параметры процесса достигаются при следующих режимах: температура спекания – 950 °С; продолжительность процесса спекания – 180 мин и содержание сульфатов натрия карбонатов и бикарбонатов в шламе -25- 30 мас%. В этом технологическом режиме содержание алюмината натрия в спеке составляет 98,8 мас%.

В работе [102] с целью раскрытия механизма протекания процесса исследована кинетика спекания шлама. Определено влияние величины кажущейся энергии активации в кинетической области на протекание процесса спекания шлама. Данная величина составила 114,64 кДж/моль.

### **1.3. Заключение литературного обзора и выбор направления исследований**

На современном этапе развития промышленности большое значение имеют технологии малоотходных и безотходных производств, что является стратегически важным для экологии и охраны природных ресурсов.

В широком смысле понятие малоотходные и безотходные производства касается не только технологических циклов, но и совокупности регулирующих, проектных и научно-исследовательских работ, касающихся переработки отходов химико-металлургических производств. Оно охватывает и сферу потребления продукции, которая после утраты потребительских свойств в результате физического или морального износа должна возвра-

щаться в сферу производства или переводиться в экологически безопасную форму.

В разработке малоотходных и безотходных технологий важным шагом является выполнение исследований физико-химических и технологических основ кислотного разложения твердых фтор-, и глиноземсодержащих отходов производства алюминия.

Для Таджикистана, большую территорию которого занимают горы и существенно ощущается дефицит плодородных земель, имеют особое значение проблемы охраны окружающей среды и экологической безопасности. Это объясняется неудовлетворительной, а порой и кризисной экологической обстановкой окружающей среды в густонаселенных долинах, негативными тенденциями в ее изменениях.

В данной работе рассматриваются вопросы комплексной переработки твердых углерод - фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности, что является актуальной задачей. С другой стороны, отходы ГУП «ТалКо» содержат огромное количество ценных продуктов, таких как: криолит, фтористый натрий, алюминий, глинозем и т.д. Широкое повторное использование этих ценных твердых отходов прежде всего связано с отсутствием схем технологических процессов и эффективных способов их переработки.

На Таджикском алюминиевом заводе за период работы образовалось несколько тысяч тонн твердых отходов, содержащих ценные компоненты переработки, которые можно использовать как вторичное сырьё для алюминиевого производства.

Обзор и анализ специальной литературы позволяют выявить актуальные проблемы в поиске путей решения вопросов утилизации твердых углерод-, фтор- и натрий глиноземсодержащих отходов. Проблема комплексной переработки данных отходов не освещена в достаточном объеме. Так, недостаточно изучены механизмы протекания реакций, кинетика механизма про-

цессов переработки отходов и термодинамический анализ процессов; не идентифицирован состав вторичных продуктов.

Крайне ограничены сведения, относящиеся к переработке и утилизации отходов кислотного разложения твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов с целью получения фтористых солей, глинозема. Исходя из этого, целесообразно проведение исследований в следующих направлениях:

- исследование химического и минералогического составов твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов алюминиевой промышленности;

- расчет термодинамических показателей процессов, протекающих при кислотном разложении твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия;

- исследование зависимости выхода фторсолей от режима кислотного разложения твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия;

- физико-химический анализ материалов и продуктов переработки;

- определение технологических параметров переработки твердых остатков после сернокислотного разложения;

- разработка принципиальной технологической схемы получения криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия.

## **Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ФТОР- И ГЛИНОЗЕМ- СОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

#### **2.1. Методика проведения анализов**

Были использованы следующие методы химического анализа: комплексометрия, пламенная фотометрия, весовая ионометрия и объемный анализ.

Комплексометрические методы анализа применялись для определения фтора в составе исходного сырья, промежуточных продуктов и конечного материала.

Объемные анализы проводились для определения оксида алюминия, сульфатов натрия, углекислого натрия и гидрокарбонатов в ходе переработки твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов.

Пламенную фотометрию использовали для определения щелочных металлов в составе отходов и вторичных продуктов. Построена градуировочная кривая в координатах интенсивность излучения – содержание щелочного металла на основе раствора известной концентрации: в стандартных образцах.

Кремний и кальций определяли весовым методом.

Для определения мутности раствора, полученного после кислотного разложения фтор- и глиноземсодержащих отходов, и ионов металла в составе сульфата алюминия, железосодержащих компонентов использован фотометрический метод.

В работе использовались физико-химические методы анализа: рентгенофазовый и дифференциально-термический. Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых продуктов осуществлялся на установке «Дрон-2,0»  $\text{Cu}_\alpha$  излучением, а дифференциально-термический анализ (ДТА) и термогравиметрия (ТГ) на дериватографе Q-1000 системы Ф. Паулик, Н. Паулик и Л.Эрдоу со скоростью 10 град/мин.

## **2.2. Состав и свойства твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов Государственного унитарного предприятия «Таджикская Алюминиевая Компания»**

В течение более чем 35-летней деятельности ГУП «Таджикская Алюминиевая Компания» («ТАЛКО»), на его шламовых полях и свалке твердых отходов скопилось более 500 тыс. тонн фтор- и глиноземсодержащих отходов, которые, занимая значительные производственные площади, негативно влияют на экологическую обстановку в регионе.

Вместе с тем фтор- и глиноземсодержащие отходы содержат большие количества таких ценных компонентов, как криолит, глинозем и фторид натрия, которые можно использовать в качестве добавочного сырья электролизных ванн.

Основной причиной непосредственного возврата использованного шлама и твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов является высокое содержание в них углерода, сульфатов, карбонатов натрия, оксида железа и кремния.

Также была исследована топографическая, послышная, химический и минералогический состав шламового поля, свалки твердых отходов и участка производства криолит-глиноземного концентрата (КГК), где накопилось более 2 тыс. тонн некондиционного криолит-глиноземного концентрата. Было исследовано содержание ионов и веществ в 40 отобранных пробах, полностью перекрывающих площадь шламового поля, а также свалки твердых отходов и некондиционного КГК.

Результаты средних химических и минералогических составов фтор- и глиноземсодержащих отходов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

## Содержание элементов и ионов в фтор-, и глиноземсодержащих отходах, мас%

№	Наименование	Al <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	C	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>
1	Шлам газоочистки, в том числе:	8-14	18-22	15-20	6,2-10,0	-	2,0-7,0	15-24			0,4-0,8	0,2-0,8
	- жидкая фаза	-	14-18	3,6	35-38	5-11	20-30	-			-	-
	- твердая фаза	-	19,0	19,9	0,6		-	22,4			0,4	0,2
2	твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов	13,3-15,6	15,6 – 18,1	22,9 - 27,1	-	-	-	18 - 21	0,78-0,94	0,39-0,47	0,37-0,43	0,14-0,24
3	Некондиционный КГК	18-21	13-15	23-25	-	-	-	5.0-7.0	2,05 – 2,54	0,39 – 0,58	0,7 – 1,05	1,16 – 1,63

## Содержание веществ в фтор-, и глиноземсодержащих отходах, мас%

№	Наименование	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaF	NaHCO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	C
1	Шлам газоочистки, в том числе:	10-18	15-26	5-14	3,1-5,0	4-10	0,6-0,8	-	0,5-1,2	0,8-1,5	15-24
	- жидкая фаза	-	-	45-55	2-4	40-50	-	-	-	-	-
	- твердая фаза	18-28	18-38	0,2-0,5	0,1-0,2	0,1-0,2		-	0,7-1,3	0,8-1,2	15-28
2	твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов	14,8 -17,3	42,1 - 49,8	-	1 - 3	-	1.2 - 1.4	1.0 - 1.2	2,2 - 4,3	0,8 - 1,62	18 - 21
3	Некондиционный КГК	23,7 – 28,5	42,3 - 46,1	-	1 - 5	-	4.0-5.0	1.0-1.5	1.0-1.5	2.5-3.5	5.0-7.0

Результаты химического, физико-химического анализов, проведенных и обработанных по методикам, приведенным в [103-106], согласуются и подтверждают наши выводы о происходящих изменениях в составе шлама в ходе переработки.

Штрихрентгенограммы исходного шлама (рис. 2.1а) показывают, что основными линиями являются: криолит, глинозем, графит, сульфат, карбонат и гидрокарбонат натрия, а также смешанная соль –  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ . В меньших количествах в нем содержатся фазы гётита, кварца и фторида натрия.

Штрихрентгенограмма сухого остатка жидкой фазы (рис. 2.1б) отличается от штрихрентгенограммы твердых фаз отсутствием линий графита, глинозема, криолита, гётита. Его основными фазами являются сульфат натрия, фторид натрия, шайрерит, буркеит и карбонаты.

Штрихрентгенограмма твердых фаз (рис. 2.1в) характеризуется резким снижением интенсивности линий водорастворимых солей сульфата натрия, фторида натрия, шайрерита, буркеита и карбонатов и некоторым увеличением интенсивности линий  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что свидетельствует о почти полном переходе водорастворимых солей в жидкую фазу.

Как видно из штрихрентгенограммы мелкой фракции твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов (рис. 2.2а), основными его линиями являются: криолит, глинозем, графит. В меньших количествах в нем содержатся линии гётита, кварца, фторида магния и фторида кальция.

Штрихрентгенограмма некондиционного КГК (рис. 2.2б) в целом подобна штрихрентгенограмме отсева свалки твердых отходов. Интенсивности линий глинозема и криолита, в этом случае, заметно выше. Это свидетельствует о меньшем содержании углерода в некондиционном КГК по сравнению с его содержанием в отсеве свалки твердых отходов.

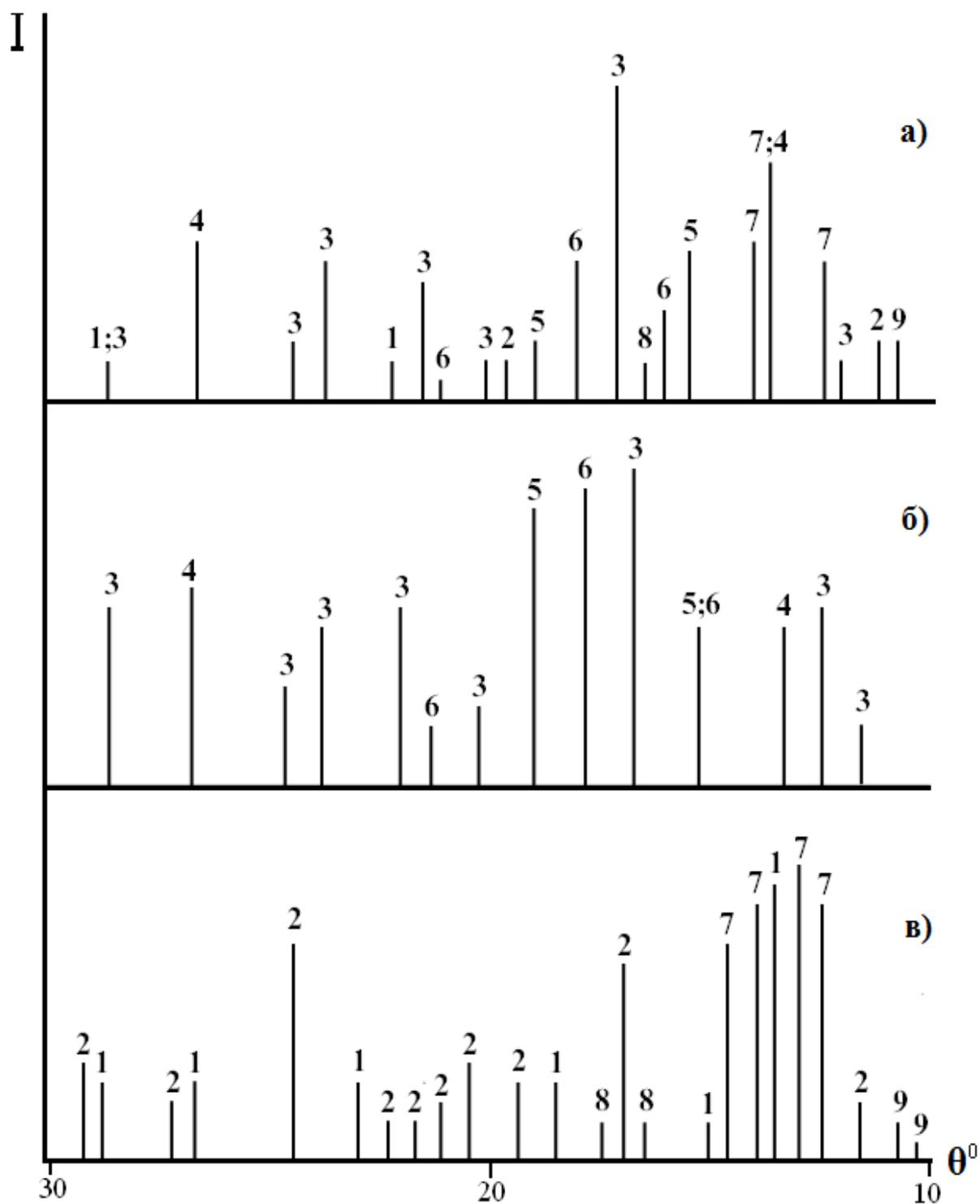


Рисунок 2.1. - Штрихрентгенограммы: а) исходного шлама; б) сухого остатка жидкой фазы шлама; в) твердой фазы шлама. 1 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 -  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ; 3 -  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$ ; 4 -  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 5 -  $\text{NaHCO}_3$ ; 6 -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 7 - C; 8 -  $\text{FeOOH}$  (гётит); 9 -  $\text{SiO}_2$  (кварц).

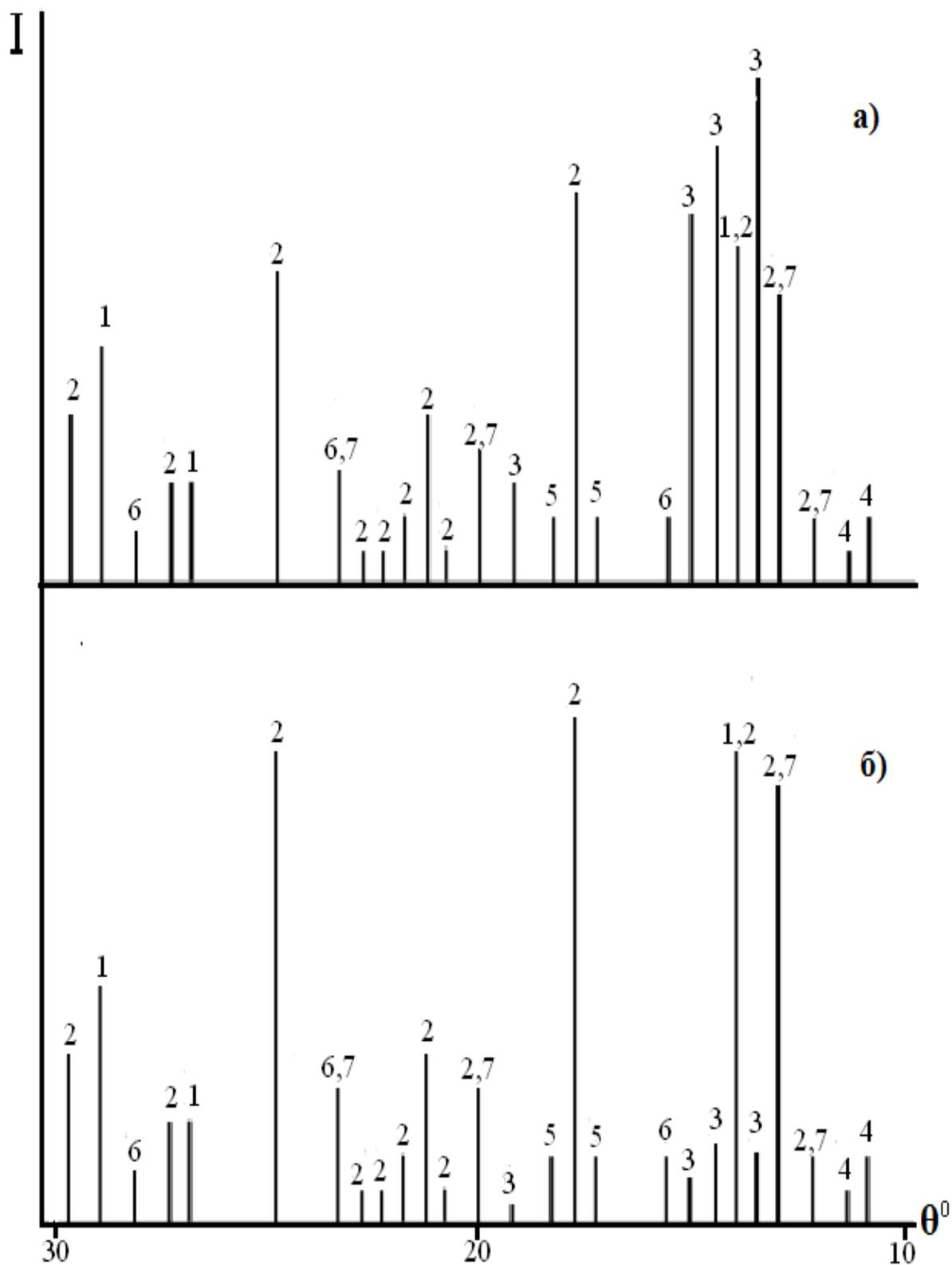


Рисунок 2.2.- Штрихрентгенограммы: а) мелкой фракции твердых фтор- и глиноземсодержащих отходов; б) некондиционного КГК. 1 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 - Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>; 3 - C; 4 - SiO<sub>2</sub>; 5 - FeOOH; 6 - CaF<sub>2</sub>; 7 - MgF<sub>2</sub>.

Дериватограммы исходного шлама (рис. 2.3а), твердой фазы (рис. 2.3б) шламова и сухого остатка жидкой фаз (рис. 2.3в) отражают процессы, происходящие в этих образцах при нагревании, и подтверждают изменения в их фазовом составе. Так, на линиях изменения масс этих материалов в начальном интервале температур не наблюдается существенной убыли массы (0,5-0,7 мас%) и эндотермического эффекта на линии дифференциально-термического анализа. Эти изменения связаны с испарением адсорбционной влаги. Резкий рост убыли массы и эндотермический эффект в третьем интервале температур от 600 до 650 °С на дериватограммах этих материалов связан с началом процесса окисления углерода. На дериватограмме сухого остатка, ввиду отсутствия в нем влаги и углерода, эти изменения не наблюдаются.

Эндотермический эффект на линиях дифференциально-термического анализа исходного шлама и сухого остатка в интервале температур 750-780 °С связан с процессом расплавления содо-сульфатной смеси. Этот эффект практически отсутствует на дериватограмме твердой фазы шлама, который не содержит водорастворимых солей.

Эндотермический эффект и рост убыли массы в интервале температур 800-850 °С на линиях дифференциально-термического анализа и изменение массы исходного и отмытого шламов связан с взаимодействием CO<sub>2</sub> с криолитом:



Эндотермический эффект на линиях дифференциально-термического анализа исходной и твердой фаз шлама при температурах свыше 900 °С связан с расплавлением криолита.

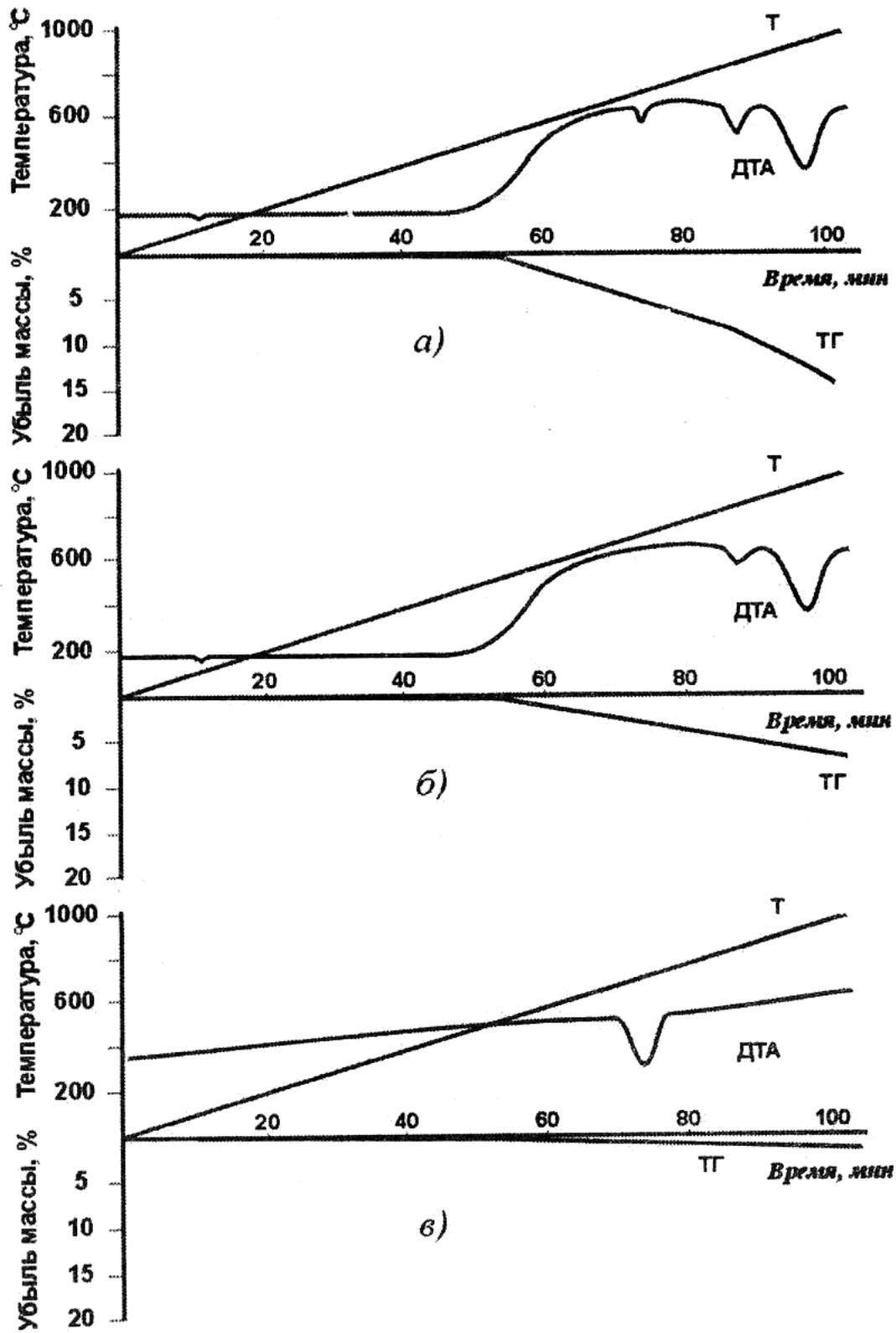


Рисунок 2.3.- Дериватограммы: исходного шлама (а), твердой фазы шлама (б) и сухого остатка жидкой фазы шлама (в).

### 2.3. Термодинамический анализ процесса сернокислотного разложения фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия

Электролитическое производство алюминия связано с образованием больших объемов разнообразных отходов, которые, занимая огромные производственные площади, оказывают негативное воздействие на экологическую среду. Отходы содержат значительные количества ценных компонентов, которые после переработки и извлечения могут быть использованы в качестве сырьевых компонентов, как в производстве алюминия, так и в других отраслях промышленности.

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

Как видно из табл. 2.2, твердые отходы ГУП «ТАЛКО» содержат от 11 до 32 мас% фтора, который, согласно данным рентгенофазового анализа, представлен в этих отходах криолитом, фторидами алюминия, натрия, кальция и магния.

Исходя из этого, а также необходимости обеспечения строящегося в г. Яване завода по производству криолита и фторида алюминия плавиковой кислотой и гидроксидом алюминия, нами был разработан способ комплексной переработки этих отходов с образованием плавиковой кислоты и дальнейшим получением фторида алюминия и криолита [113].

При сернокислотном разложении отходов возможно протекание следующих реакций:

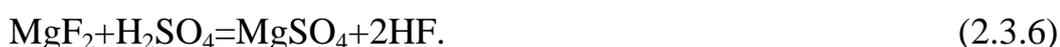
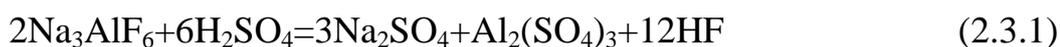


Таблица 2.2

## Химический и минералогический состав компонентов фтор-, глиноземсодержащих отходов производства алюминия

Наименование	Химический состав, мас. %										
	F <sup>-</sup>	Al <sup>+3</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Si <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	C
Шлам газоочистки	12-16	9-12	9-11	2-5	0,6-0,9	2,0-7,0	0,3-0,6	1,0-1,6	0,7-1,0	0,6-0,9	16-30
Пена электролитная из электролизных ванн	28-32	12-13,5	15-17	-	-	-	0,1-0,4	0,3-0,5	0,8-1	1,0-1,6	20-25
Отработанная катодная футеровка: угольные блоки	11-14	8-11	8,5-10,5	0,3-0,5	-	-	1,7-2,0	2,0-2,5	1,5-1,8	1,0-1,2	48-55
подовая набивка и серо-белый слой	12-15	9-11	9-11	-	-	-	2,5-3	2-3	1,7-1,9	0-0,1	50-55
Мелкая фракция твердых отходов	24-27	13-15	17-18,5	0,3-0,4	-	-	0,3-0,5	0,7-0,8	-	-	20-25
Криолитоглиноземная смесь от отработанных электролизеров	20-24	27-30	20-24	-	-	-	0,5-0,7	1-0,7	-	-	1,0-1,4
Некондиционный КГК	23-25	18-21	13-15	-	-	-	1,16 – 1,63	0,7 – 1,0	2,05 – 2,54	0,39 – 0,58	5.0-7.0
Наименование	Минералогический состав, мас. %.										
	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaF	CaF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C
Шлам газоочистки	20-27	9-15	2-5	1,0-1,2	4-7		0,7-1	0,6-0,9	0,3-0,6	1,0-1,6	16-30
Пена электролитная из электролизных ванн	46-50	15-17	-	-	-	2-5	0,8-1	1,0-1,6	0,1-0,4	0,3-0,5	20-25
Отработанная катодная футеровка: угольные блоки	18-24	9-13	0,3-0,5	-	-		1,5-1,8	1,0-1,2	1,7-2,0	2,0-2,5	48-55
подовая набивка и серо-белый слой	20-26	8-12	-	-	-		1,7-1,9	0-0,1	2,5-3	2-3	50-55
Мелкая фракция твердых отходов	40-50	14-18	0,3-0,4	-	-	1-3	-	-	0,3-0,5	0,7-0,8	20-25
Криолитоглиноземная смесь от отработанных электролизеров	35-45	30-36	-	-	-	0,8-1,2	-	-	0,5-0,7	1-0,7	1,0-1,4
Некондиционный КГК	42,3 - 46,1	23,7 – 28,5	-	-	-	1-5	4,0 -5,0	1,0-1,5	2,5 - 3,5	1,0 -1,5	5.0-7.0

С целью выяснения возможности протекания этих реакций в интервале температур 298-500 К был осуществлен термодинамический анализ изменения свободной энергии Гиббса и констант равновесий реакций. При расчетах изменения теплоемкости в зависимости от температуры и фазовые превращения веществ не учитывались.

Величина  $G^0$  свободной энергией Гиббса, так называемый изобарно-изотермический потенциал, зависит от количества, температуры и природы вещества. Если  $\Delta G^0 < 0$ , процесс принципиально осуществим; если  $\Delta G^0 > 0$ , процесс самопроизвольно происходить не может.

Для термодинамических анализов процесса кислотного разложения использовались значения  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta G^0$  при 25 °С; величины веществ, участвующих в исследуемых реакциях, представлены в табл. 2.3, а также для расчетов термодинамики использовались следующие формулы:

$$\Delta H_T^\circ = \sum \Delta H_{T \text{продуктов}}^\circ - \sum \Delta H_{T \text{исх. веществ}}^\circ \quad (2.3.7)$$

$$\Delta S_T^\circ = \sum S_{T \text{продуктов}}^\circ - \sum S_{T \text{исх. веществ}}^\circ \quad (2.3.8)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (2.3.9)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \quad (2.3.10)$$

Рассмотрены расчеты термодинамических величин участвующих в исследуемых реакциях, совместного влияния  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  на возможность осуществления процесса (значения термодинамических функций для участников процесса указаны под уравнением реакции):

***Расчеты термодинамических величин исследуемых реакций при различных температурах***

Реакции № 1

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= (3Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 12HF) - (2Na_3AlF_6 + 6H_2SO_4) = \\ &= [3(-1384) + (-3442) + 12(-268,61)] - [2(-3283,5) + 6(-811,30)] = \\ &= -10817,32 + 11434,8 = 617,48 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{298}^0 &= (3Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 12HF) - (2Na_3AlF_6 + 6H_2SO_4) = \\ &= (3 \cdot 149,4 + 239 + 12 \cdot 173,51) - (2 \cdot 238,5 + 6 \cdot 156,90) = 2769,32 - 1418,40 = \\ &= 1,36 \text{ КДж/моль} \cdot \text{град.} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot S_{298}^0 = 617,48 - 298 \cdot 298 = 215,18 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{400} = \Delta H_{298}^0 - T \cdot S_{298}^0 = 617,48 - 400 \cdot 298 = 117,48 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{425} = \Delta H_{298}^0 - T \cdot S_{298}^0 = 617,48 - 425 \cdot 298 = 43,73 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{450} = \Delta H_{298}^0 - T \cdot S_{298}^0 = 617,48 - 450 \cdot 298 = 9,98 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{475} = \Delta H_{298}^0 - T \cdot S_{298}^0 = 617,48 - 475 \cdot 298 = -23,77 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{500} = \Delta H_{298}^0 - T \cdot S_{298}^0 = 617,48 - 500 \cdot 298 = -57,52 \text{ кДж/моль}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$$

$$\ln K_p = -\Delta G/RT = \Delta G_{475}/RT = 1,80 ; K_p = 1,80$$

$$\ln K_p = -\Delta G/RT = \Delta G_{500}/RT = 2,63 ; K_p = 2,63$$

Для расчета термодинамических величин исследуемых реакций (2.3.2-2.3.6) при различных температурах также были использованы формулы (2.3.7)-(2.3.10), результаты которых приведены в табл. 2.3.

В результате проведенных расчетов термодинамических величин исследуемых реакций при различных температурах (табл. 2.4) выяснилось, что  $\Delta G_{298}^0 < 0$ , то есть самопроизвольное протекание после взаимодействия с серной кислотой, а также образование сульфата алюминия и фтористого водорода происходит по реакциям (2.3.2), (2.3.4), (2.3.5), (2.3.6), а константы рав-

новесия ( $K_p$ ) при этих условиях составляют 4,22; 2,80; 1,32; 4,76 соответственно.

Таблица 2.3

Термодинамические величины веществ, участвующих в исследуемых реакциях

Вещества	Термодинамические величины	
	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·град
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	-3283,5	238,5
$\text{NaF}$	-570,3	51,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1675	50,94
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-285,84	69,96
$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-241,84	188,74
$\text{HF}$	-268,61	173,51
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	-1384	149,4
$\text{CaF}_2$	-1214	68,87
$\text{H}_2\text{SO}_4$	-811,30	156,90
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	-3442	239
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	-2584	283
$\text{MgF}_2$	-1124	57,2
$\text{CaSO}_4$	-1436,3	107
$\text{MgSO}_4$	-1610,4	126,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-821,32	89,96

Таблица 2.4

## Значения термодинамических величин и констант равновесия

№ п/п реак ции	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , кДж/моль·град	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$K_p$ при 298 К	$\Delta G_{400}^{\circ}$ , кДж/моль	$K_p$ при 400 К	$\Delta G_{425}^{\circ}$ , кДж/моль	$K_p$ при 425 К	$\Delta G_{450}^{\circ}$ , кДж/моль	$K_p$ при 450 К	$\Delta G_{475}^{\circ}$ , кДж/моль	$K_p$ при 475 К	$\Delta G_{500}^{\circ}$ , кДж/моль	$K_p$ при 500 К
1	617,48	1,35	215,2	0	117,5	0	43,7	0	9,9	0	-23,8	1,79	-57,5	2,63
2	-190,62	-0,073	-168,8	4,22	-161,4	3,88	-159,6	3,81	-157,8	3,74	-155,9	3,68	-154,1	3,61
3	-186,30	-0,068	-166	4,20	-159,1	3,87	-157,4	3,79	-155,7	3,73	-154	3,66	-152,3	3,60
4	30,68	0,24	-40,8	2,80	-65,3	2,98	-71,3	3,01	-77,3	3,03	-83,3	3,05	-89,3	3,07
5	51,78	0,23	-16,7	1,32	-40,2	2,49	-46,5	2,58	-51,7	2,63	-57,4	2,68	-63,2	2,72
6	-212,32	0,26	-289,8	4,76	-316,3	4,56	-322,8	4,52	-329,3	4,48	-335,8	4,44	-342,3	4,41

Из табл. 2.4 видно, что по реакции (2.3.1)  $\Delta G^0 > 0$ , тепловой энергии недостаточно для проведения реакции, при повышении температуры значение  $\Delta G^0$  плавно уменьшается, а при  $T=475$  К  $\Delta G^0 = -23,8$  кДж/моль и  $K_p=1,79$ .

Также рассчитаны значения  $\Delta G^0$  при температурах 298, 400, 425, 450, 475, 500 К и выявлены степени зависимости  $\Delta G^0$  от температуры (рис.2.4). Как видно из рис.2.4, при повышении температуры значение  $\Delta G^0$  плавно уменьшается по реакции (2.3.1), а при  $T=475$  К реакция



протекает мгновенно.

Как видно из табл. 2.4 и графика зависимости свободной энергии Гиббса (рис. 2.4) от температуры, все исследуемые реакции, кроме первой, имеют возможность протекать уже при 298 К. Высокие значения констант равновесия свидетельствуют о значительном сдвиге равновесия вправо, то есть преимущественном протекании прямых реакций. Однако для первой реакции (2.3.1) это состояние достигается при температурах свыше 457 К.

Таким образом, все исследуемые реакции, протекающие при кислотном разложении фтор- и глиноземсодержащих отходов, осуществлены со значительным энергетическим эффектом при температурах свыше 460К (187°C).

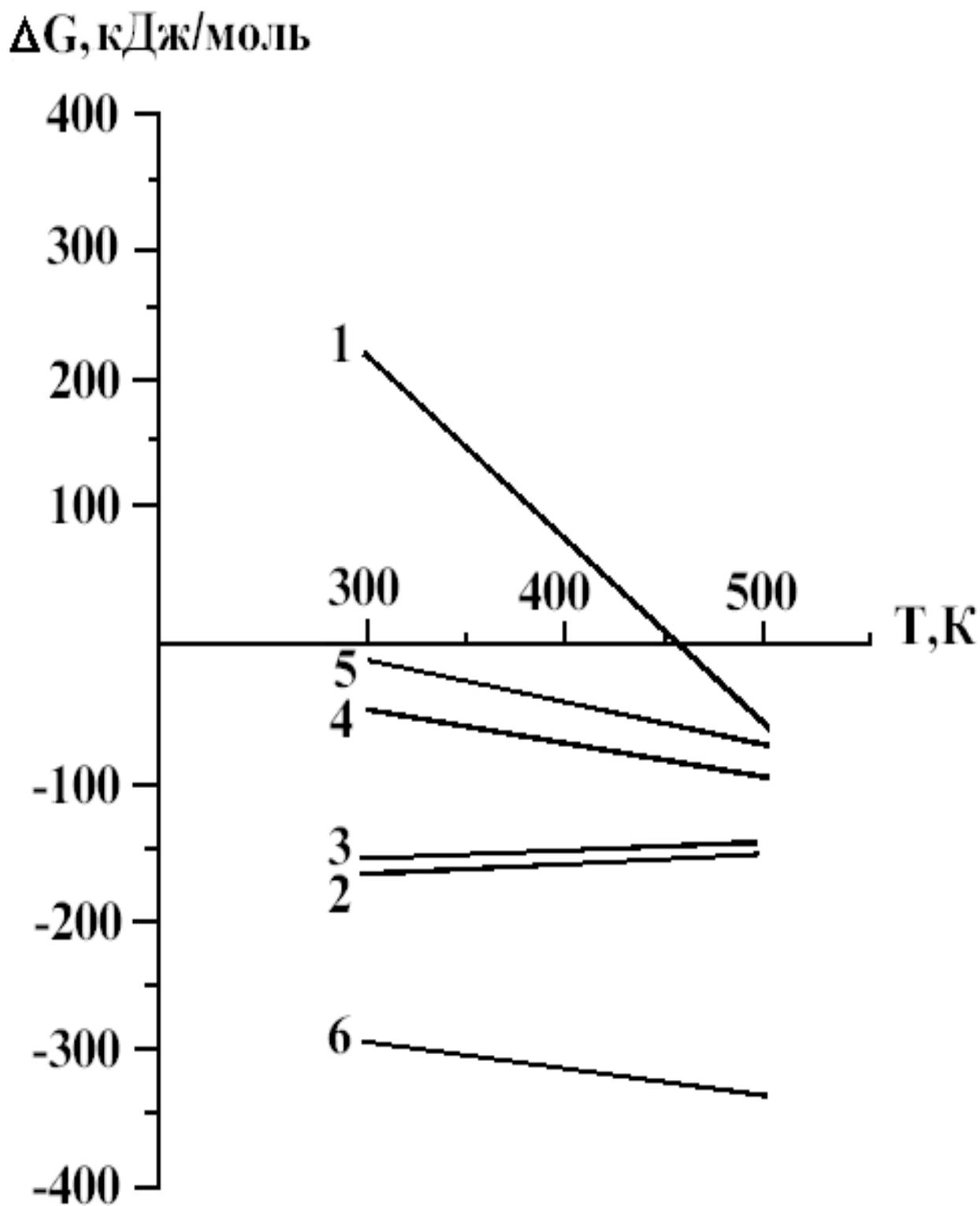


Рисунок 2.4.- Зависимость свободной энергии Гиббса реакций от температуры.

## **2.4. Технология получения криолита и фторида алюминия из некондиционного криолит-глиноземного концентрата кислотным способом**

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

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

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

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

Как видно из табл. 2.5, в плане производства фтористых солей из фторсодержащих отходов наибольший интерес представляют угольная электролитная пена и мелкая фракция отсева свалки твердых отходов, содержащих в среднем до 25-30 мас% фтора.

Однако, учитывая, что в процессе производства криолит-глиноземного концентрата (КГК) обжигом накопилось более 2 тыс. тонн некондиционного

КГК, в первую очередь была поставлена задача получения фтористоводородной кислоты из этого сырья.

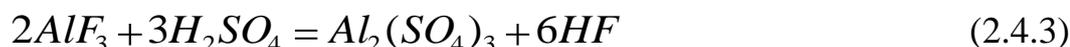
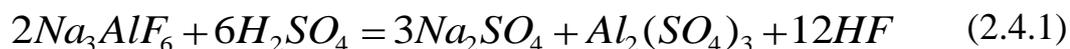
С этой целью пробы некондиционного КГК измельчали, просеивали и фракцию менее 0.1 мм смешивали с концентрированной серной кислотой (92 мас%) в соотношении Т:Ж = 1:3; 1:4 и 1:5, затем нагревали при температуре 100, 200 и 300°C в течение 30, 60, 120 и 180 мин.

Таблица 2.5

Химический состав фторсодержащих отходов ГУП «ТалКо»

Наименование отходов	Содержание, мас%							
	F	Al <sup>+3</sup>	Na <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	C
Шлам газоочистки	12-16	9-12	9-11	0.3-0.6	1.0-1.6	0.7-1.0	0.6-0.9	16-30
Пена электролитная из электролизных ванн	28-32	12-13,5	15-17	0.1-0.4	0.3-0.5	0.8-1.0	1.0-1.6	20-25
Отработанная катодная футеровка: угольные блоки	11-14	8-11	8.5-10.5	1.7-2.0	2.0-2.5	1.5-1.8	1.0-1.2	48-55
подовая набивка и серо-белый слой	12-15	9-11	9-11	2.5-3.0	2.0-3.0	1.7-1.9	0.0-0.1	50-55
Мелкая фракция твердых отходов	18-20	20-22	14-16	28-32	1.5-1.6	2.8-3.2	0.0-0.1	3.0-4.0
Криолитоглиноземная смесь от отработанных электролизеров	24-27	13-15	17-18	0.3-0.5	0.7-0.8	-	-	20-25
Некондиционный КГК	20-24	27-30	20-24	0.5-0.7	0.7-1.0	-	-	1.0-1.4
Шлам газоочистки	23-25	18-21	13-15	2.5-3.5	1.0-1.5	4.0-5.0	1.0-1.5	5.0-7.0

В результате взаимодействия концентрированной серной кислоты с фторосолями, содержащимися в отходах, происходит разложение солей по следующим возможным реакциям:



При этом также происходит частичное разложение серной кислоты и испарение воды. Для поглощения выделяющегося фтористого водорода продуктивный газ пропускали через воду. Затем осаждением фтора хлоридом магния рассчитывалась степень извлечения фтора из фторсолей.

Как видно из рис. 2.5 и 2.6, наиболее рациональными условиями разложения являются:  $C_{H_2SO_4} = 92$  мас%; Ж:Т = 4÷1;  $t = 300^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 30$  мин. При этом степень извлечения фтора достигает 92 мас%.

Увеличение продолжительности процесса более 30 мин (рис. 2.5а) приводит к незначительному росту степени извлечения (0.3%), но при этом расход энергии неадекватно повышается.

При увеличении температуры свыше  $300^\circ\text{C}$  (рис. 2.5б) степень извлечения фтора возрастает, но вследствие повышения скорости разложения серной кислоты продуктивный газ загрязняется оксидами серы.

Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения фтора представлено на рис. 2.6а. Как видно из рис. 2.6а при увеличении концентрации кислоты монотонно возрастает степень извлечения фтора.

При соотношении Ж:Т менее 4:1 происходит (рис. 2.6б) загустевание реакционной массы, что приводит к снижению скорости диффузии ионов водорода кислоты вглубь твердой фазы, а увеличение соотношения Ж:Т более 5:1 повышает скорость реакции, но при этом существенно возрастает расход серной кислоты.

Степень  
извлечения  
фтора, %

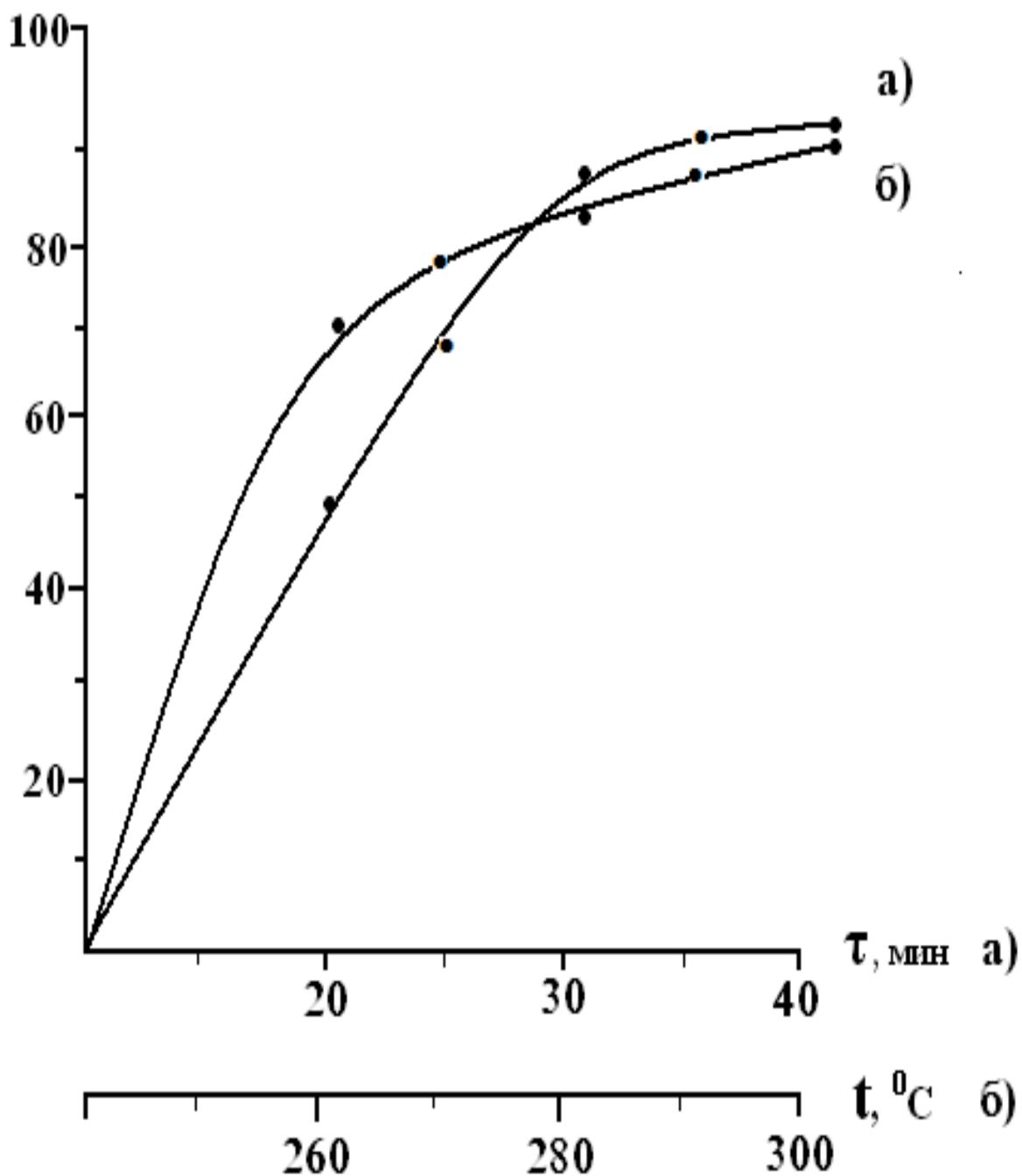


Рисунок 2.5 - Зависимость степени извлечения фтора от продолжительности процесса (а) и температуры (б).

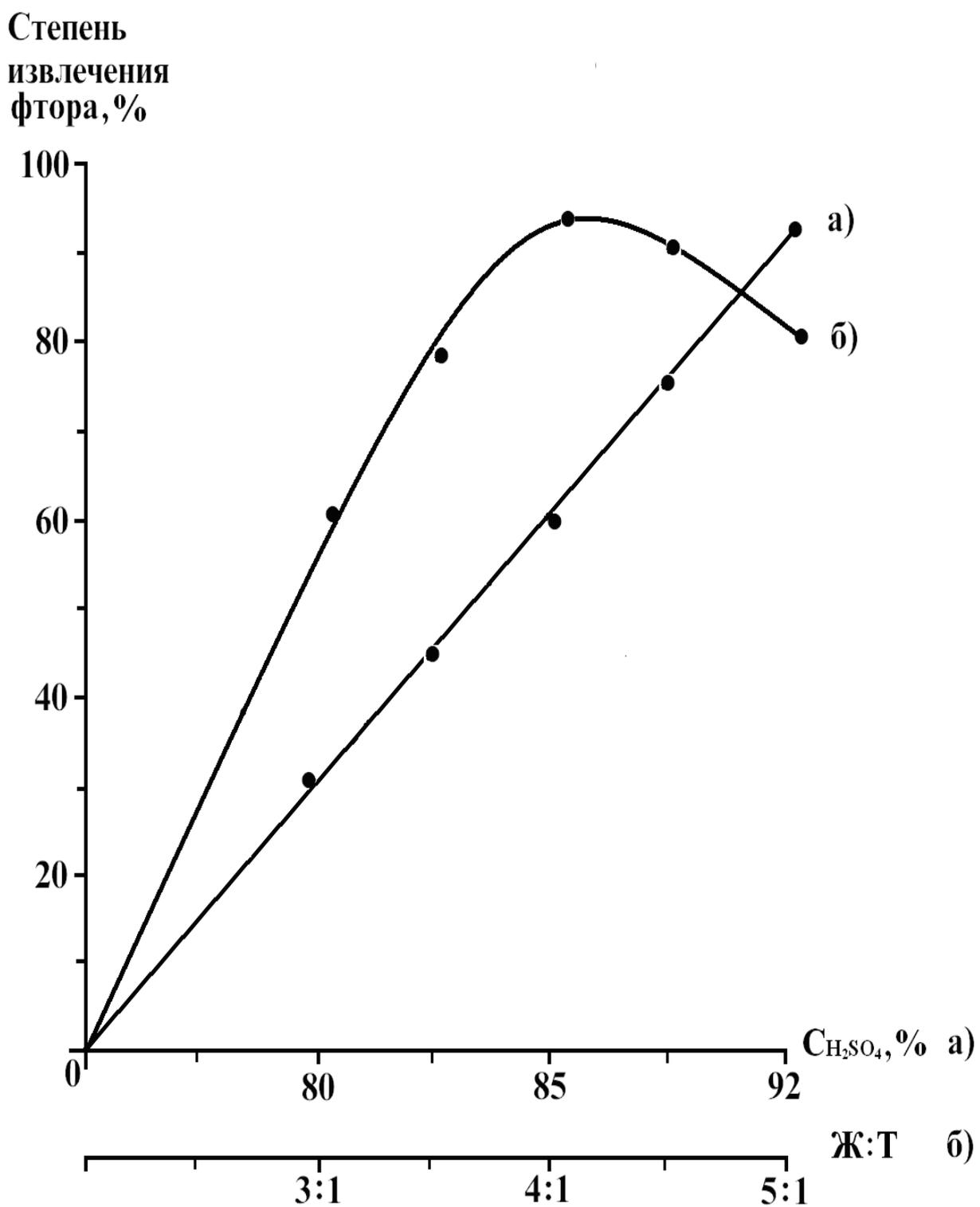


Рисунок 2.6 - Зависимость степени извлечения фтора от концентрации серной кислоты (а) и соотношения Ж:Т (б).

## **2.5. Технология сернокислотного разложения мелкой фракции свалки твердых отходов алюминиевой промышленности**

В течение более 35-летней деятельности ГУП «ТАЛКО», на его свалке твердых отходов скопилось более 500 тыс. тонн фтор- и глиноземсодержащих отходов, которые, занимая значительные производственные площади, негативно влияют на экологическую обстановку в регионе.

Обзор патентной и технической литературы позволяет выделить следующие способы переработки фторсодержащих отходов производства алюминия: выщелачивание, кислотное разложение, двухстадийный щелочно-кислотный способ, флотация, обжиг, спекание с различными добавками, вакуум-термический и пиролизический способы извлечения фтора, использование хвостов флотации в производстве анодной массы.

Вместе с тем, фтор- и глиноземсодержащие отходы содержат большие количества таких ценных компонентов, как криолит, глинозем и фторид натрия, которые при кислотном разложении можно использовать в качестве добавочного сырья для электролизных ванн. Усредненные химико-минералогические составы мелкой фракции твердых отходов представлены в табл.2.6.

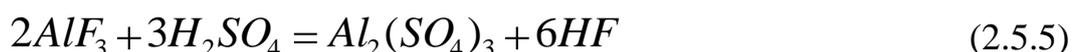
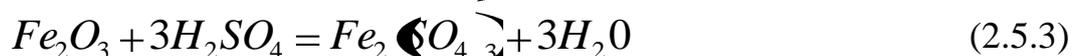
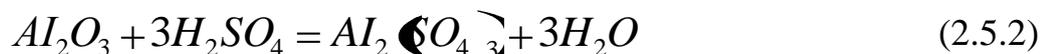
Как видно из табл. 2.6, содержание фтора в среднем составляет 22,9-27,1%, при кислотном разложении можно получить соли сульфатов и фтористого водорода.

С целью получения фтористых солей из мелкой фракции свалки твердых отходов, пробы дробились до мелкой фракции 0,1-0,5 мм и подвергались сернокислотному разложению.

Химико-минералогические составы твердых отходов

№	Химический состав, мас%		Минералогический состав, мас%	
	1	F <sup>-</sup>	22,9-27,1	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>
2	Na <sup>+</sup>	15,6-18,1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,88-17,3
3	Al <sup>3+</sup>	13,3-15,6	C	18-21
4	C	18-21	CaF <sub>2</sub>	1.2-1.4
5	Ca <sup>2+</sup>	0,78-0,94	MgF <sub>2</sub>	1.0-1.2
6	Mg <sup>2+</sup>	0.39-0.47	NaF	1-3
7	Fe <sup>3+</sup>	0,37-0,43	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2-4,3
8	Si	0,14-0,24	SiO <sub>2</sub>	0,8-1,62

При сернокислотном разложении отходов возможно протекание следующих реакций:



При протекании реакций в результате взаимодействия с серной кислотой происходит извлечение ценных компонентов (фтористого водорода). Для поглощения выделяющегося фтористого водорода продуктивный газ пропускали через воду. Затем осаждением фтора хлоридом магния рассчитывалась степень извлечения фтора из фторсолей. Степень извлечения фтористого водорода из отходов зависит от многих факторов: химического состава, режима разложения, аппаратурной схемы разложения и др.

Исследование влияния температуры разложения отходов в интервале температур 140-220°C при стехиометрическом соотношении компонентов в шихте показало (рис. 2.7а), что с увеличением температуры степень извлечения фтора параболически возрастает и достигает 97,4% при температуре 210°C. При этой температуре максимальная степень извлечения фтора (97,6%) достигается при продолжительности процесса 40 мин (рис. 2.7б).

Исследование влияния концентрации серной кислоты на степень извлечения фтора показало (рис. 2.8а), что с ростом концентрации кислоты степень извлечения фтора плавно возрастает и достигает максимального значения (97,9%) при концентрации серной кислоты равной 93 мас. %.

Исследование влияния соотношения Ж:Т на степень извлечения фтора (рис. 2.8б) показало, что при увеличении содержания твердой фазы в пульпе вначале до соотношения Ж:Т = 1:1 степень извлечения фтора увеличивается до 97,3%. При дальнейшем увеличении Ж:Т степень извлечения фтора снижается, вследствие увеличения вязкости пульпы, что, в свою очередь, приводит к уменьшению скорости диффузионного переноса неразложившихся частиц твердой фазы.

На основании выполненных исследований были установлены следующие оптимальные условия процесса кислотного разложения: температура – 210°C, длительность процесса – 30 минут, концентрация  $H_2SO_4$  – 90-93% и соотношение Ж:Т = 1:1, при этом степень извлечения фтора достигает 97,6%.

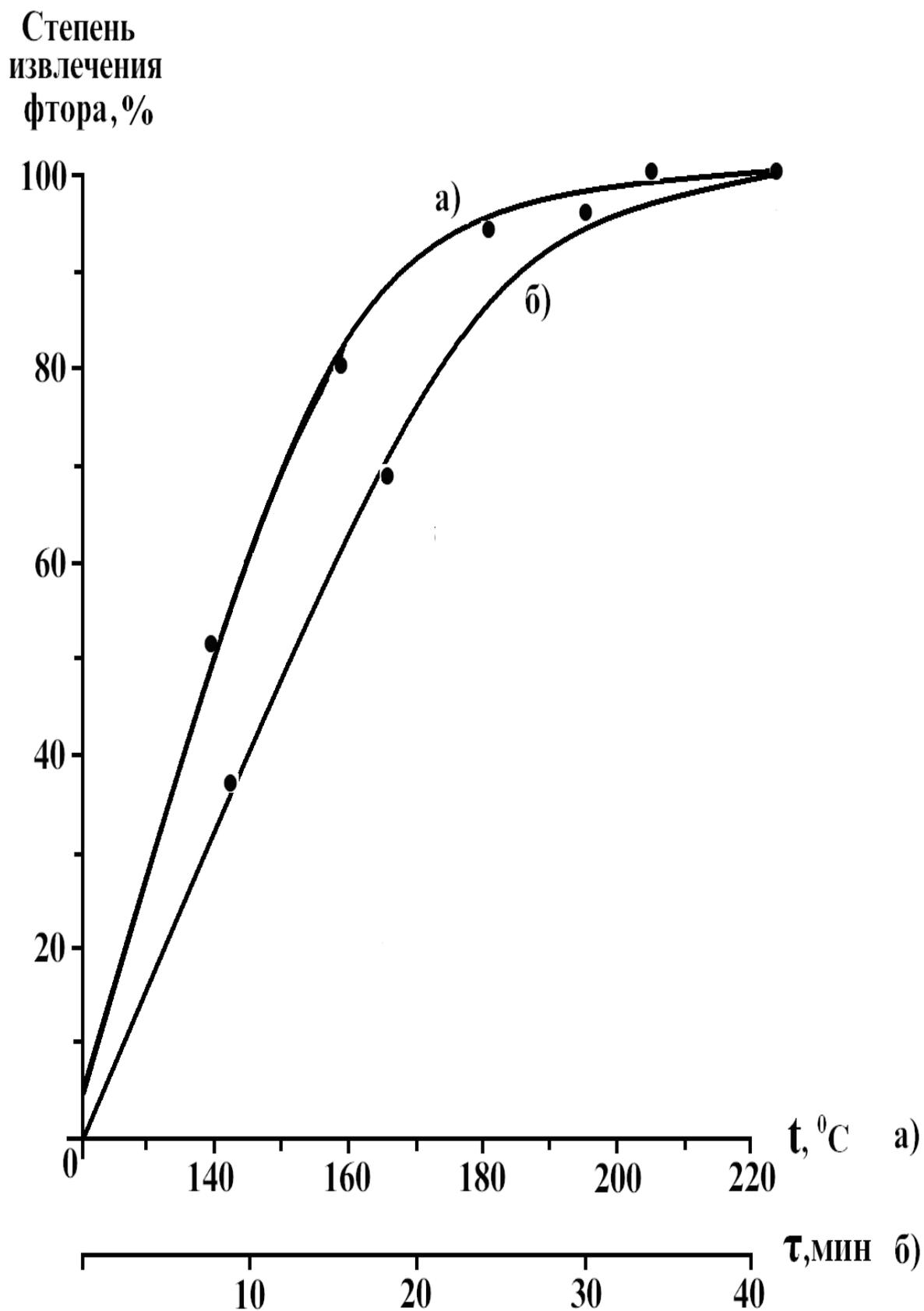


Рисунок 2.7.- Зависимость степени извлечения фтора от температуры (а) и продолжительности процесса (б).

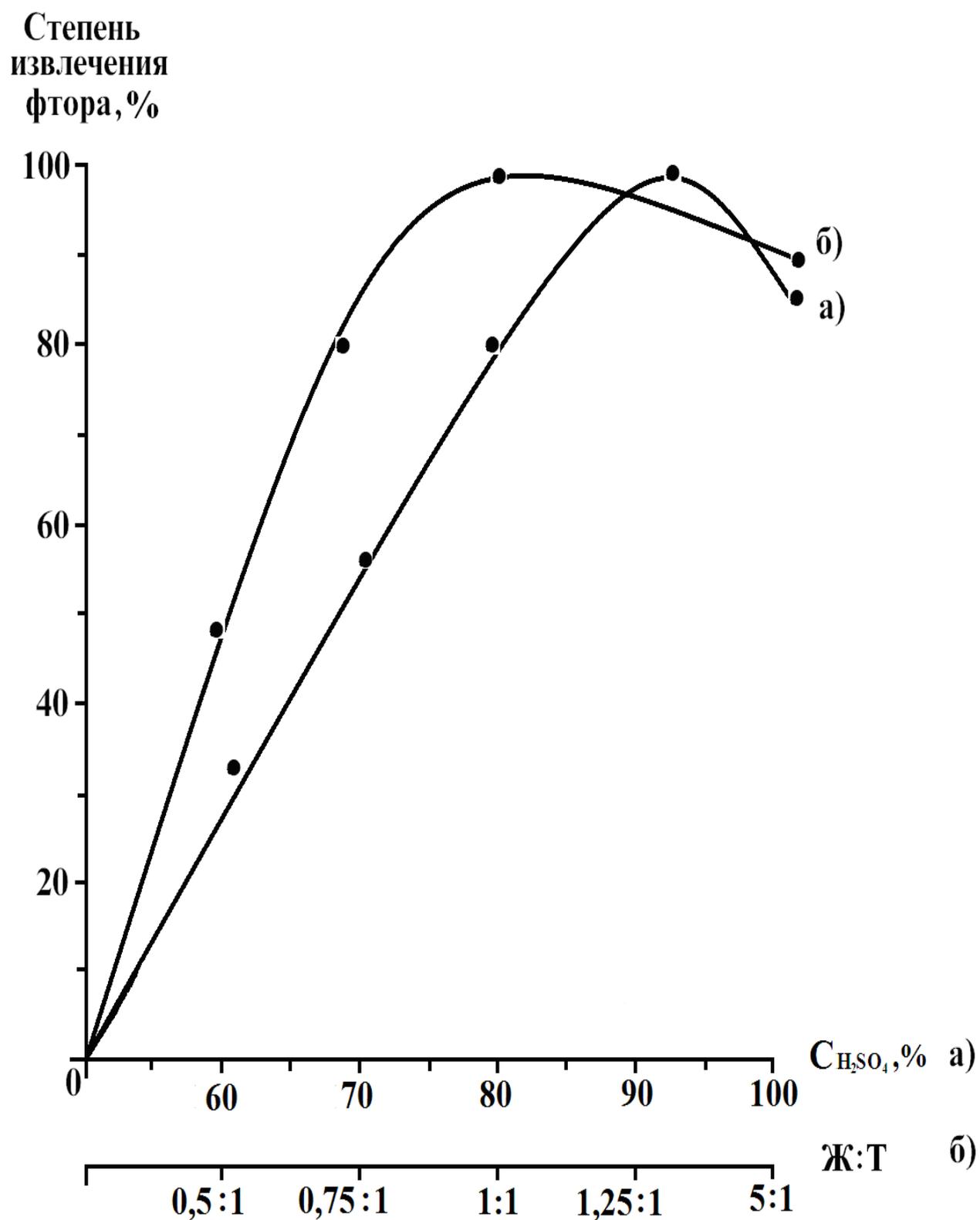


Рисунок 2.8.- Зависимость степени извлечения фтора от концентрации кислоты (а) и соотношения Ж:Т кислотного разложения (б).

## **2.6. Кинетика процесса сернокислотного разложения твердых фторсодержащих отходов производства алюминия**

Электролитическое производство алюминия связано с образованием больших объемов разнообразных отходов, которые, занимая огромные производственные площади, оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Вместе с тем эти отходы содержат значительные количества ценных компонентов, которые после переработки и извлечения могут быть использованы в качестве сырьевых компонентов, как в производстве алюминия, так и в других отраслях промышленности.

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

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

Исходя из сравнительно высокого содержания фтора (24-27 мас.%), кинетика сернокислотного разложения твердых фторсодержащих отходов исследовалась в реакторе из нержавеющей стали с углеграфитовой футеровкой при взаимодействии 92 мас.% серной кислоты, при соотношении Ж:Т = 1:1, в интервале температур 110-190°С в течение 5-30 мин. Степень извлечения фтора определялась исходя из массы фторида магния, который осаждался при пропускании выделяющегося фтористого водорода через раствор хлорида магния.

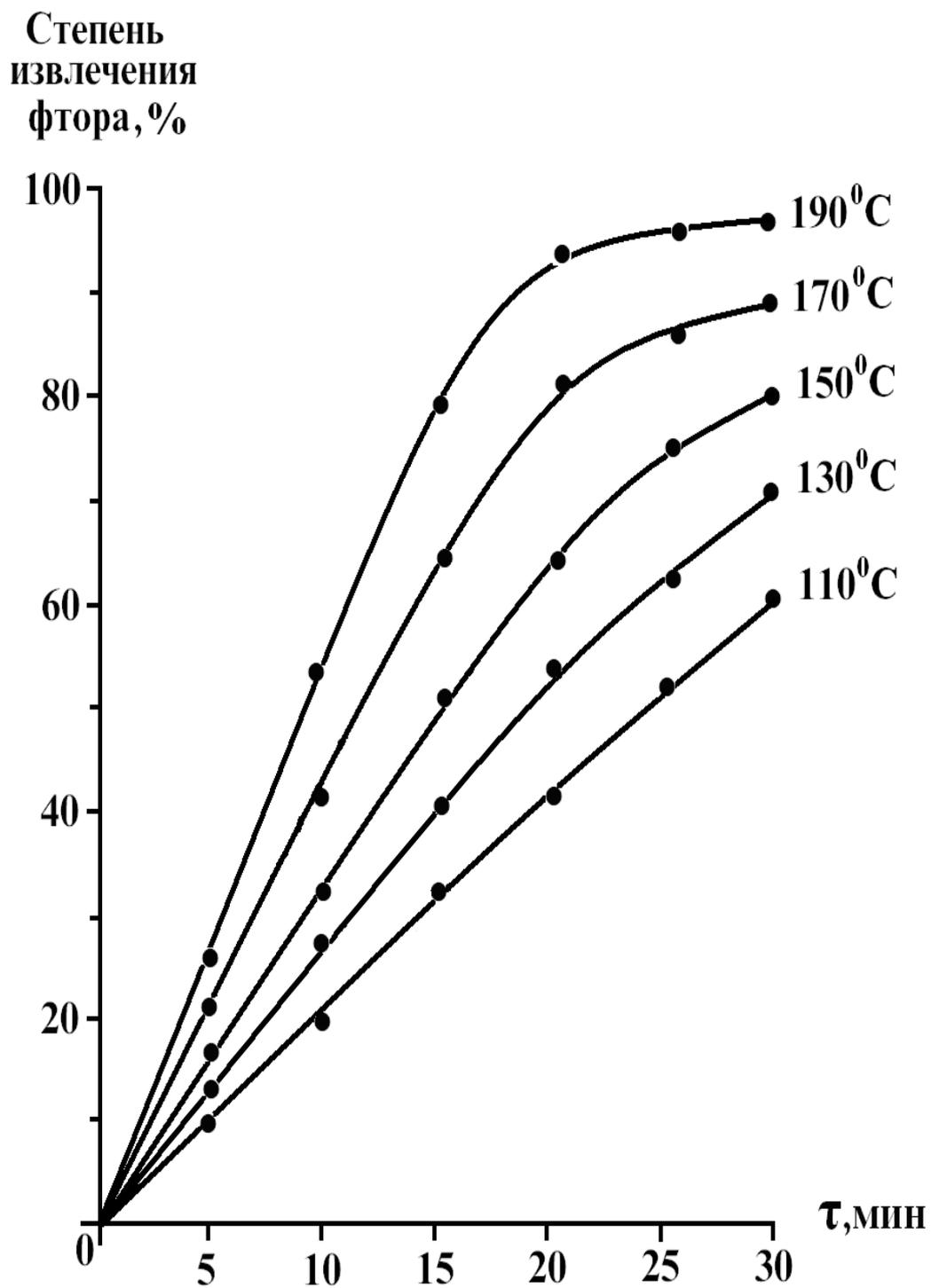


Рисунок 2.9.- Кинетические кривые процесса сернокислотного разложения твердых фторсодержащих отходов при различных температурах.

Как видно из рис.2.9, кинетические кривые до 150°С имеют практически прямолинейный характер, а при 170-190°С вначале прямолинейный, затем – параболический характер. Эти кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha), \quad (2.6.1)$$

где:  $\alpha$  – степень извлечения фтора;

$\tau$  – время, мин.;

$k$  – константа скорости реакции, мин<sup>-1</sup>.

После несложных математических преобразований уравнение (2.6.1) может быть представлено в виде:

$$\lg \frac{1}{1-\alpha} = \frac{k\tau}{2,303}. \quad (2.6.2)$$

На графике зависимости  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени (рис.2.10а) полученные прямые имеют отрицательный наклон, равный  $k/2,303$ . Исходя из этого, обработкой этих кривых были рассчитаны значения констант скоростей в исследуемом интервале температур.

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

или:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2.303RT}, \quad (2.6.3)$$

где:  $k$  – константа скорости реакции;

$k_0$  – предэкспоненциальный множитель;

$E$  – кажущаяся энергия активации, кДж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·град;

$T$  – абсолютная температура, К.

На графике зависимости  $\lg k$  от  $1/T$  (рис.2.10б) почти все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию, по тангенсу угла наклона которой была определена кажущаяся энергия активации. Величина рассчитанной энергии активации (22.4 кДж/моль) свидетельствует о протекании процесса в смешанной (преимущественно диффузионной) области. Этот вывод подтверждается зависимостью скорости реакции от размера частиц, перемешивания и температуры.

Исходя из вычисленного значения энергии активации, по формуле

$$k_0 = k \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.6.4)$$

были рассчитаны величины предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса, которые вместе со значениями констант скоростей в исследуемом интервале температур представлены в табл.2.7.

Таблица 2.7

Значения констант скоростей и предэкспоненциального множителя при различных температурах

Т, К	383	403	423	443	463
$k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	2.73	3.77	5.15	6.58	9.11
$k_0 \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	8.23	10.89	14.21	17.30	22.77

Значения кинетических характеристик раскрывают механизм протекания процесса сернокислотного разложения твёрдых фторсодержащих отходов производства алюминия и дают возможность выбора рационального режима его осуществления.

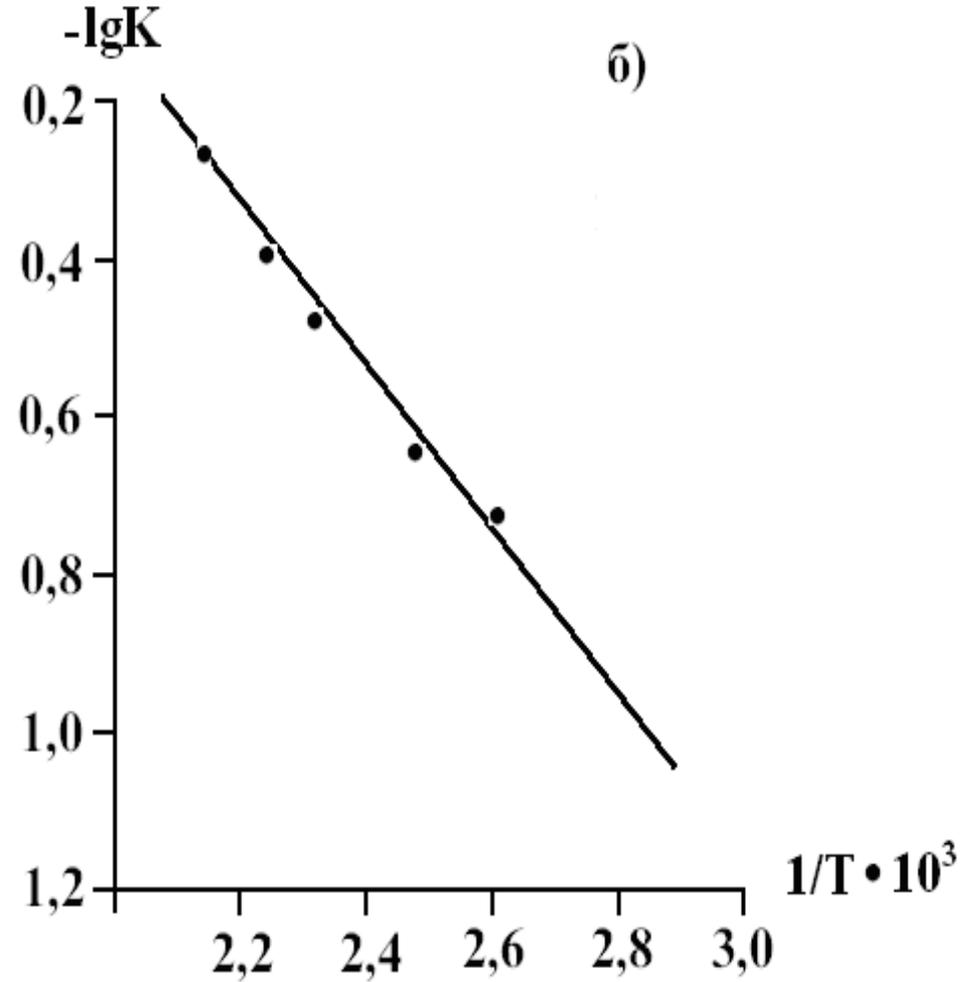
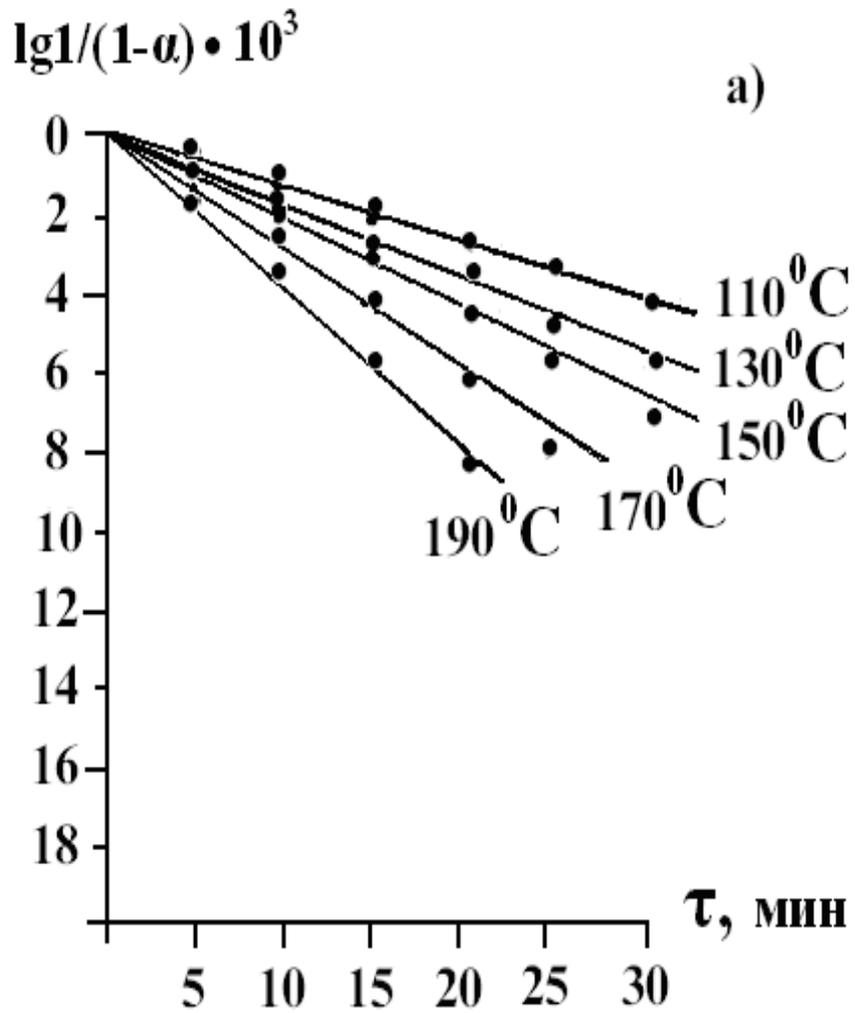


Рисунок 2.10.- Зависимости: а)  $\lg \frac{1}{1-\alpha}$  от времени, б)  $\lg k$  от обратной абсолютной температуры.

## **2.7. Рентгенофазовые исследования исходного сырья, продуктов его переработки и твердого остатка образующегося после сернокислотного разложения**

С целью изучения минералогического состава исходного сырья и конечных продуктов процесса, направления и механизма протекания реакций был проведен рентгенофазовый анализ некондиционного КГК, мелкой фракции отсева свалки твердых отходов, продукта, полученного при осаждении фтора, и твердого остатка, образующегося в результате кислотного разложения исходного сырья (рис. 2.11 и 2.12).

Как видно из штрихрентгенограммы некондиционного КГК (рис. 2.11а), основными компонентами его являются: криолит, глинозем и в меньших количествах в нем содержатся гётит, кварц, фторид магния и фторид кальция.

На штрихрентгенограмме осадка, полученного при осаждении фтора (рис. 2.11б.), присутствуют только линии селлаита ( $MgF_2$ ), что указывает на полноту разложения фторсодержащих компонентов с образованием фтористоводородной кислоты.

Штрихрентгенограмма твердого остатка после кислотного разложения (рис. 2.11б) характеризуется отсутствием линий криолита, глинозема, флюорита, фтористого магния и появлением новых линий алюмонатриевых квасцов, алуногена и гипса, что также свидетельствует о полноте протекания процесса их разложения.

Штрихрентгенограмма отсева свалки твердых отходов и продуктов его переработки (рис. 2.12а) в целом подобна штрихрентгенограмме некондиционного КГК, хотя интенсивность линий углерода в этом случае заметно выше, что свидетельствует о его большем содержании в мелкой фракции твердых отходов в сравнении с некондиционным КГК.

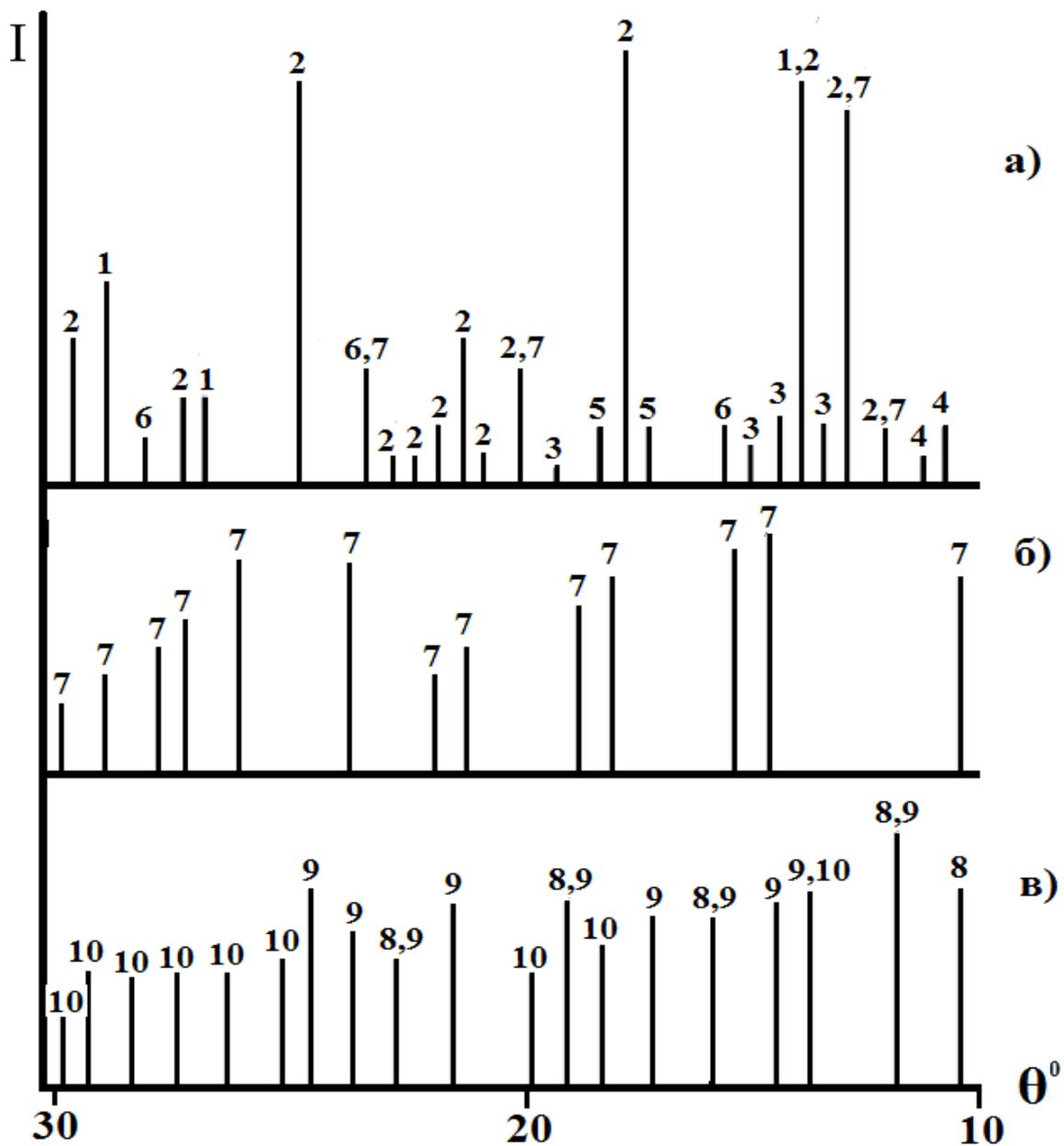


Рисунок 2.11.- Штрихрентгенограммы: а) некондиционного КГК; б) продукта, полученного при осаждении фтора и в) твердого остатка после кислотного разложения. 1 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 -  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ; 3 - C; 4 -  $\text{SiO}_2$ ; 5 -  $\text{FeOOH}$ ; 6 -  $\text{CaF}_2$ ; 7 -  $\text{MgF}_2$ ; 8 - квасцы натриевые  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; 9 - алуноген  $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})$ ; 10 - гипс  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ .

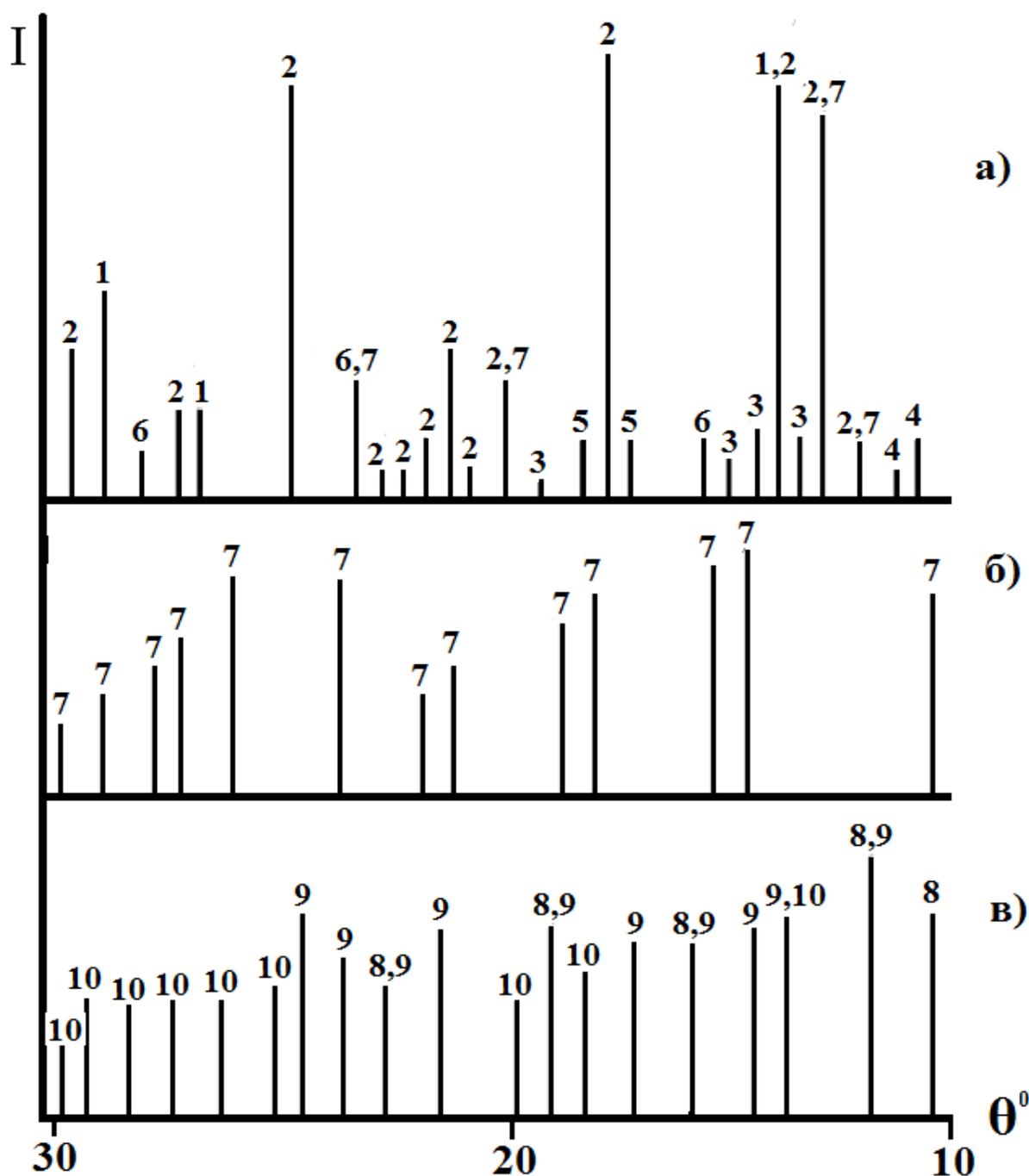


Рисунок 2.12.- Штрихрентгенограммы: а) исходного отсева СТО; б) продукта, полученного при осаждении фтора и в) твердого остатка после кислотного разложения. 1 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 -  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ; 3 - C; 4 -  $\text{SiO}_2$ ; 5 -  $\text{FeOOH}$ ; 6 -  $\text{CaF}_2$ ; 7 -  $\text{MgF}_2$ ; 8 - квасцы натриевые ( $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ); 9 – алуноген ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ); 10 - гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Штрихрентгенограмма продукта, полученного при осаждении фтора (рис. 2.12б), и твердого остатка, образующегося в результате кислотного разложения исходного сырья (рис. 2.12в) из отсева, в принципе подобна штрихрентгенограмме некондиционного КГК (рис. 2.11б, в), что свидетельствует об аналогичности их фазового состава.

### **Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПОСЛЕ СЕРНО- КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОТХОДОВ И РАЗРАБОТКА ПРИН- ЦИПАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФТОР- И ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ**

#### **3.1. Получение глинозема водной обработкой твердого остатка после сернокислотного разложения**

Промышленные отходы алюминиевого производства содержат много ценных компонентов, которые при их извлечении можно использовать в качестве возвратного сырья или исходного материала для производства другой необходимой продукции.

Поэтому нами было исследовано получение глинозема водной обработкой твердого остатка после сернокислотного разложения. В твердом остатке, согласно протеканию химической реакции сернокислотного разложения, содержится (мас%):  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - 30,78;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 4,64; С - 10;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - 47,6;  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - 4,16;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 1,5 и  $\text{MgSO}_4$  - 1,01.

Как видно из химического состава твердого остатка, содержание сульфата алюминия ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) равно 30,78 мас%. Поэтому для установления оптимальных условий извлечения солей сульфата алюминия из проб этих отходов был проведен цикл исследований по изучению зависимости степени извлечения водорастворимых солей от различных факторов: температуры, продолжительности процесса и отношения твердой фазы к жидкой. По водорастворимому сульфату алюминия рассчитывалась на степень извлечения глинозема.

Влияние температуры процесса выщелачивания на степень извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлено на рис. 3.1а. Как видно из рис. 3.1а, температура процесса обработки играет важную роль в извлечении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из состава твердого

остатка. При повышении температуры от 25 до 95°C степень извлечения глинозема возрастает от 18,5 до 79,6%.

**Степень  
извлечения  
 $Al_2O_3$ , %**

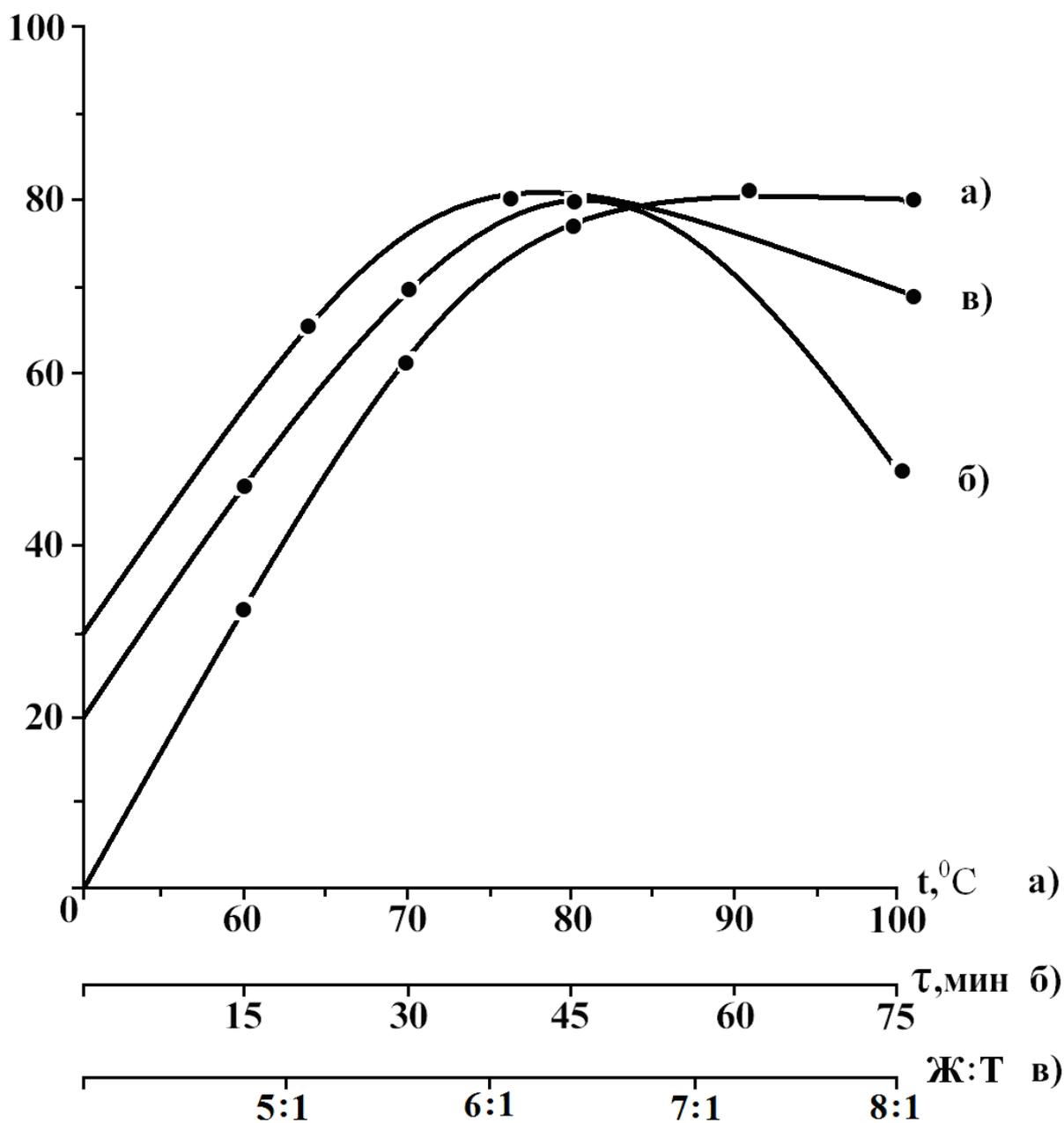


Рисунок 3.1.- Зависимость степени извлечения глинозема от температуры (а), продолжительности процесса (б) и соотношения Ж:Т водной обработки (в).

С увеличением продолжительности водной обработки твердого остатка до 45 минут, степень извлечения  $Al_2O_3$  возрастает до 79,3%, а затем остается неизменной (рис.3.1б).

Было также изучено влияние отношения твердой фазы к жидкой в пульпе (Ж:Т) на степень извлечения  $Al_2O_3$  (рис.3.1в). Результаты свидетельствуют, что степень извлечения  $Al_2O_3$  в начале процесса возрастает до 78,6%, а затем практически не меняется.

### **3.2. Известково-щелочная и содо-щелочная обработка полученного сульфат алюмосодержащего раствора образующегося, водной обработкой твердого остатка после сернокислотного разложения**

Более глубоко нами исследованы отдельные стадии разработанной технологической схемы. Были изучены известково-щелочной и содо-щелочной способы обработки твердого остатка, образующегося в результате сернокислотного разложения фтор- и глиноземсодержащих отходов.

При известково-щелочной обработке сульфатсодержащего раствора возможно протекание следующих реакций:



В результате протекания реакций (3.2.1-3.2.2) происходит переход сульфата алюминия в алюминат натрия, который остается в растворе, а в осадке, согласно реакциям (3.2.3 - 3.2.4), остаются гидроксид железа и сульфат кальция. С целью установления оптимальных условий известково-щелочной обработки сульфатсодержащего раствора было изучено влияние следующих параметров: концентрации и объема добавляемого к сульфатсодержащему раствору гидроксида натрия, а также массы гашеной извести.

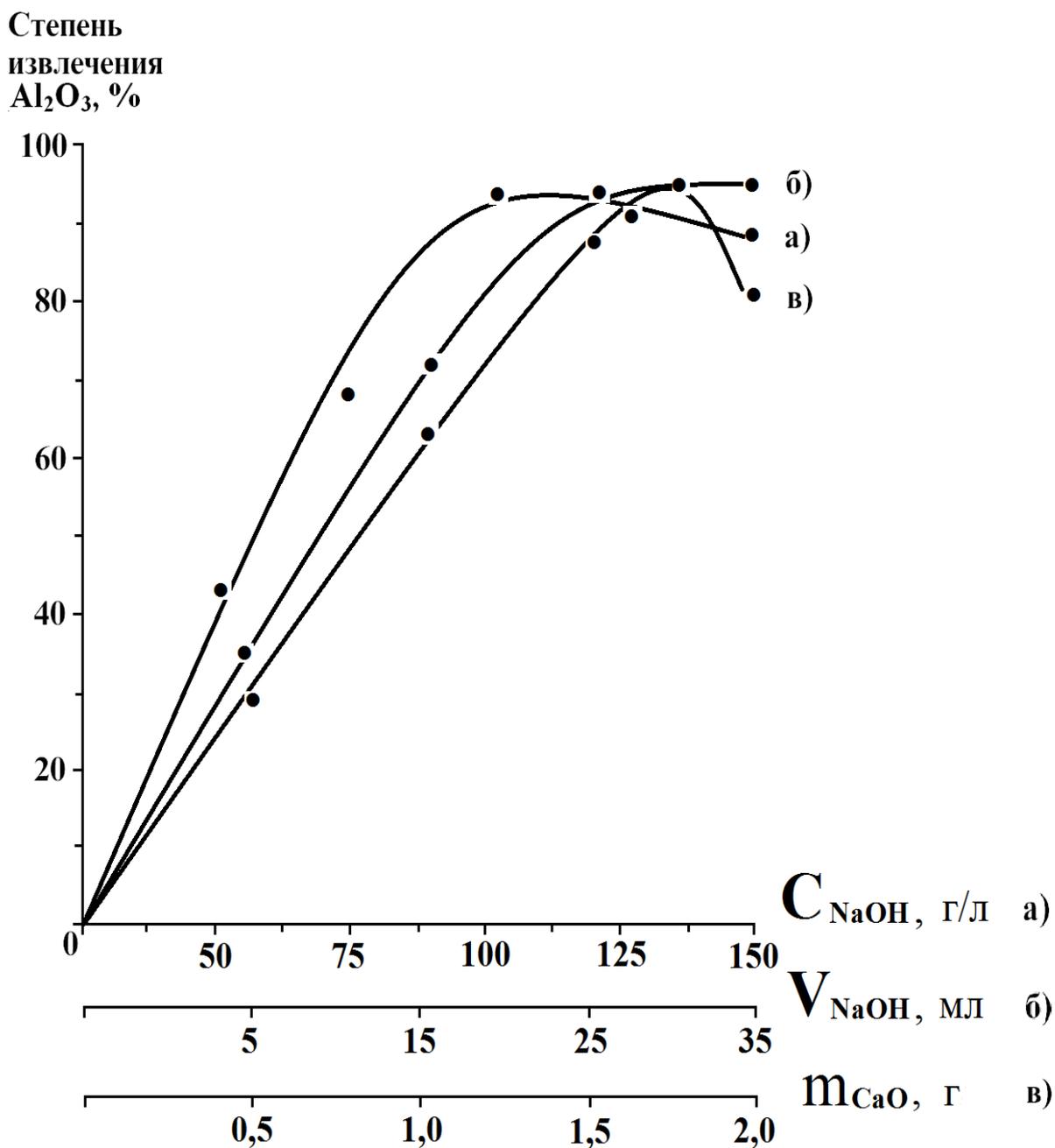


Рисунок 3.2.- Зависимость степени десульфатизации раствора от концентрации (а), объема раствора NaOH(б) и массы CaO (в), добавляемых к сульфатсодержащему раствору.

Как видно из рис. 3.2а, при увеличении концентрации раствора гидроксида натрия (объем 20 мл), добавляемого к сульфатсодержащему раствору (объем 50 мл), степень извлечения  $Al_2O_3$  из раствора в виде алюмината натрия плавно возрастает и достигает максимального значения (96,9%) при

концентрации раствора NaOH – 100 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации раствора NaOH существенно не влияет на степень извлечения  $Al_2O_3$  и приводит к избыточному расходу NaOH.

Увеличение объема 10%-ного раствора NaOH (100г/л), добавляемого к сульфатсодержащему раствору (50мл), вначале приводит к повышению степени извлечения  $Al_2O_3$ , а затем существенно не влияет на эффективность процесса (рис.3.2б).

Как видно из рис. 3.2в, увеличение массы CaO, добавляемого к сульфатсодержащему раствору (50мл), вначале приводит к повышению степени десульфатизации раствора, затем изменяет ее незначительно, но снижает степень извлечения  $Al_2O_3$  вследствие образования нерастворимых кальциевых алюмосиликатов.

При содо-щелочной обработке сульфатсодержащего раствора, образующегося после водной обработки твердого остатка, возможно протекание следующих химических реакций:



Исследование влияния концентрации и расхода кальцинированной соды на степень осаждения  $Al(OH)_3$  и  $Fe(OH)_3$  показало, что при увеличении концентрации объема раствора кальцинированной соды, добавляемой к сульфатсодержащему раствору, степени осаждения  $Al(OH)_3$  и  $Fe(OH)_3$  вначале плавно повышаются, а затем незначительно уменьшаются (рис. 3.3 и 3.4). Это, очевидно, связано с частичным растворением этих гидроксидов в щелочной среде.

С целью извлечения алюминия выпавший осадок смеси гидроксидов алюминия и железа подвергался выщелачиванию раствором гидроксида натрия различных концентраций и объемов.

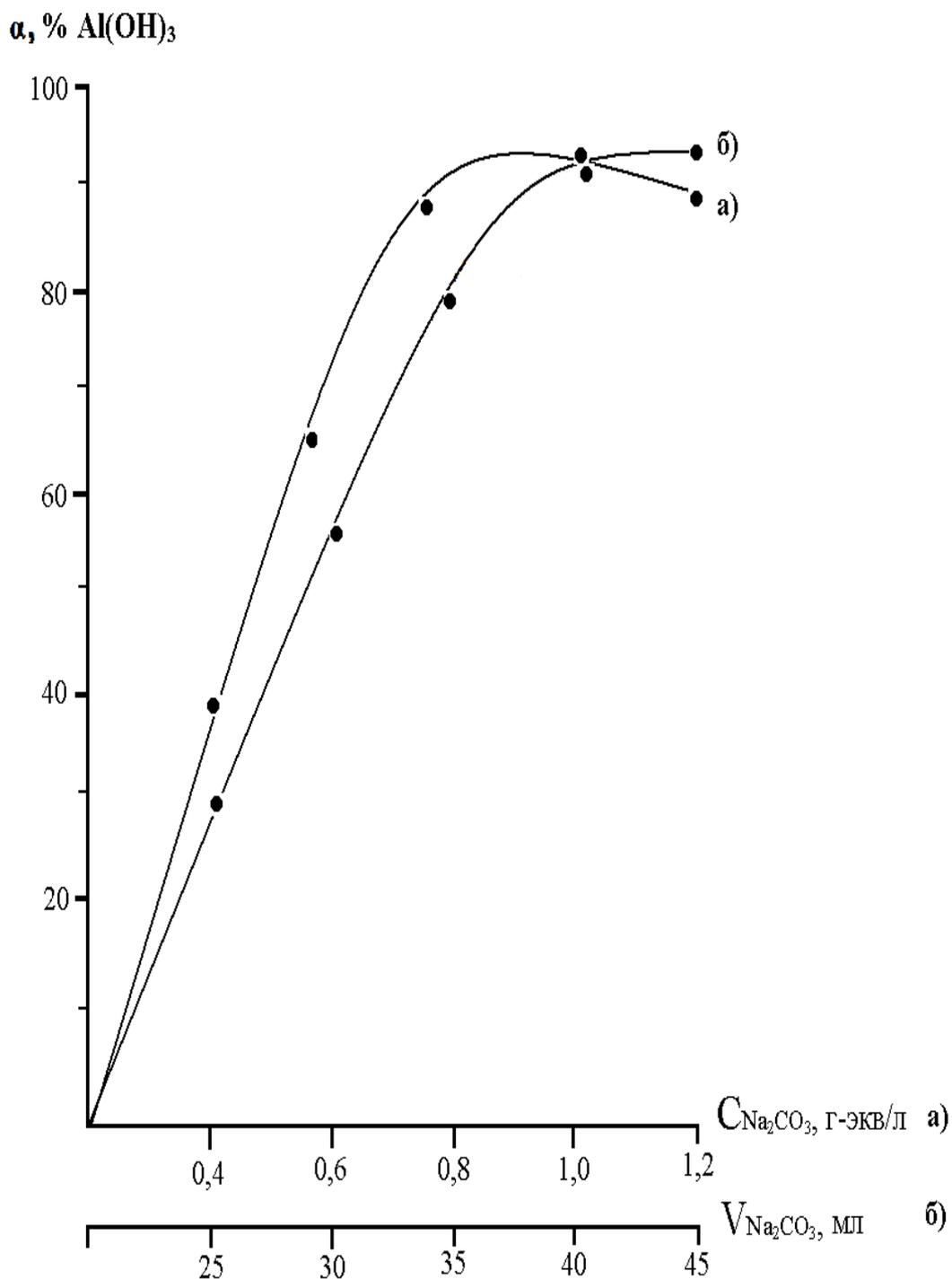


Рисунок 3.3.- Зависимость степени осаждения  $\text{Al(OH)}_3$  от концентрации (а) и объема раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (б), добавляемого к сульфатсодержащему раствору.

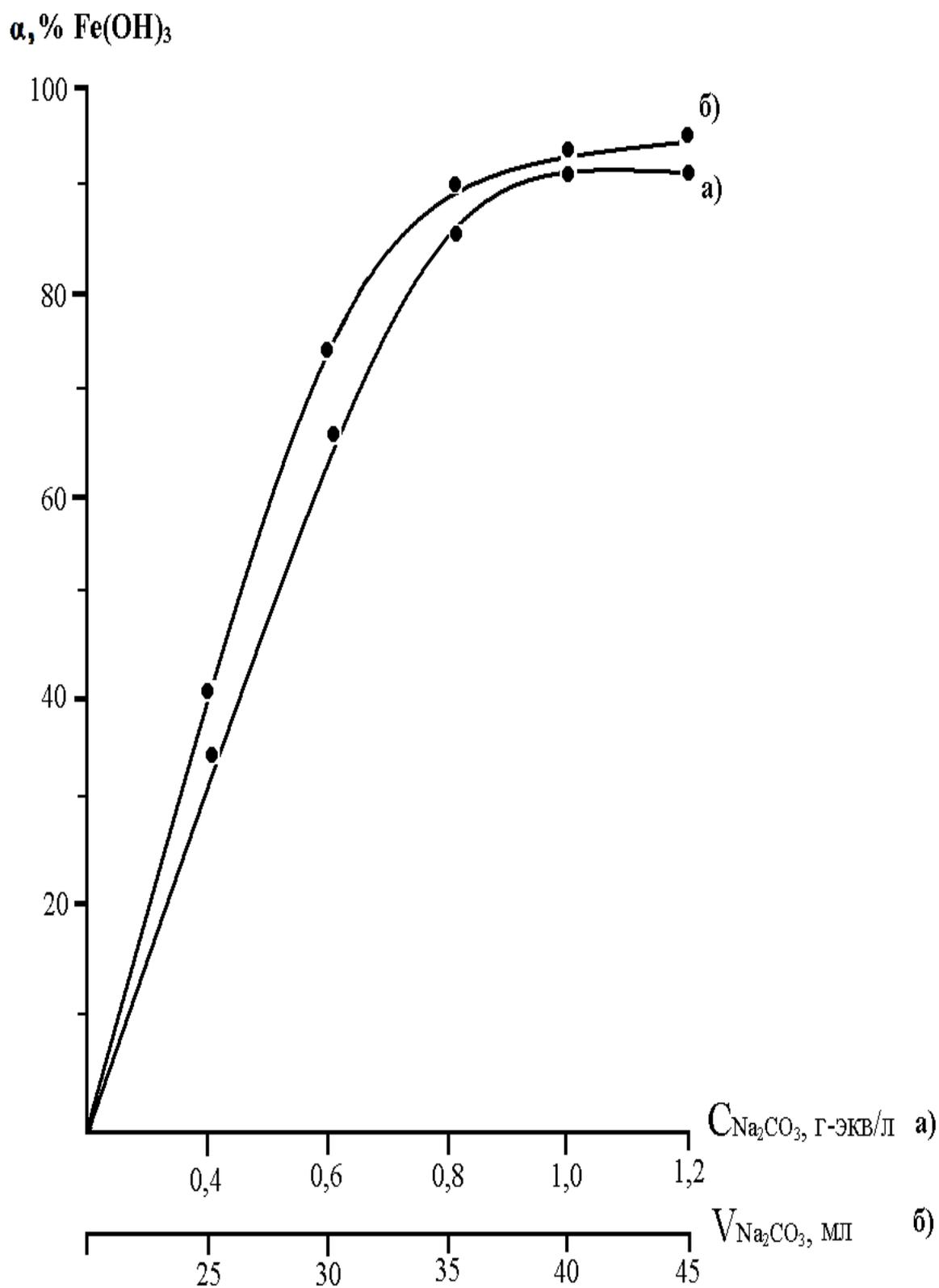


Рисунок 3.4.- Зависимость степени осаждения  $\text{Fe(OH)}_3$  от концентрации (а) и объема (б) раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , добавляемого к сульфатсодержащему раствору.

Как видно из рис. 3.5, при увеличении концентрации и объема раствора NaOH степень извлечения  $Al_2O_3$  из осадка вначале резко возрастает, а затем изменяется незначительно, что свидетельствует о достижении оптимального режима выщелачивания.

Следовательно, оптимальными условиями извлечения  $Al_2O_3$  из осадка, выпавшего из 50 мл сульфатсодержащего раствора, являются: концентрация раствора NaOH – 100 г/л, объем раствора NaOH – 30 мл. При этом степень извлечения  $Al_2O_3$  из осадка достигает 95,86%.

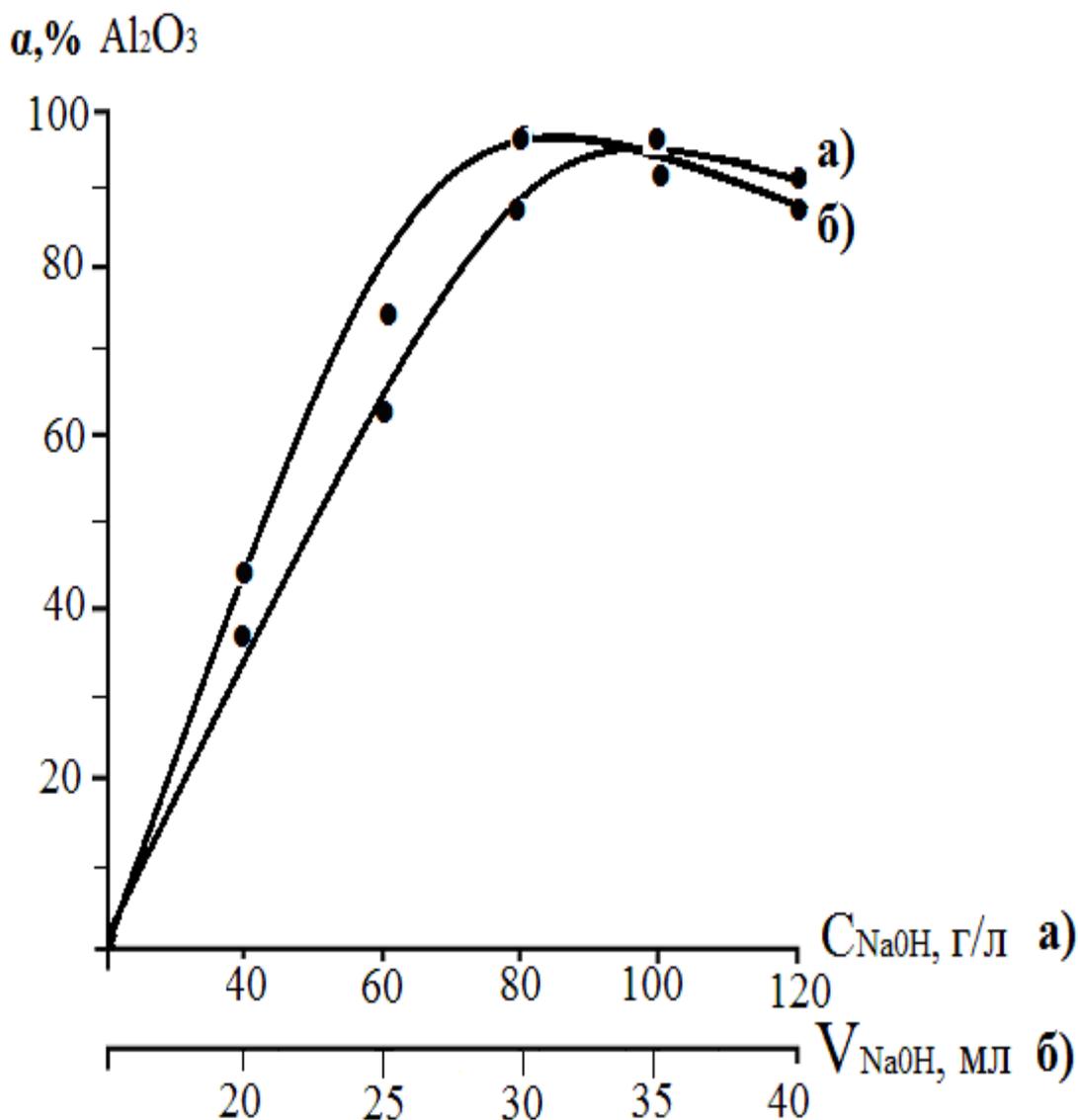


Рисунок 3.5.- Зависимость степени извлечения  $Al_2O_3$  от концентрации (а) и объема (б) раствора NaOH, добавляемого к осадку.

### 3.3. Карбонизация алюминатного раствора и кальцинация гидроксида алюминия

Для нахождения оптимального режима осуществления процесса карбонизации было проведено исследование влияния температуры, продолжительности процесса и расхода  $\text{CO}_2$  на степень извлечения гидраргиллита (рис.3.6).

Было установлено, что наиболее благоприятными условиями проведения процесса являются температура 20-30°C и длительность 7-8 минут, при этом степень извлечения гидроксида алюминия достигает 99,2%. При дальнейшем повышении температуры степень осаждения гидроксида алюминия остается постоянной (рис. 3.6а).

Максимальная степень извлечения (99,4%) достигнута при этих условиях в течение 8 минут (рис. 3.6б), затем степень осаждения гидроксида алюминия снижается, что объясняется растворением гидроксида алюминия в щелочном растворе.

При исследовании расхода газа на степень извлечения гидроксида алюминия выяснилось, что максимальная степень извлечения достигнута (рис.3.6в) при расходе газа 15 л/мин, а затем изменяется незначительно.

Результаты проведенных исследований показали, что путем карбонизации полученного алюминатного раствора можно выделить гидроксид алюминия.

Обезвоживание гидраргиллита обычной формы - гидроксида, выделяющегося при разложении алюминатных растворов, представляет собой процесс, заключающийся в диссоциации и структурных превращениях обезвоживаемого гидрата. На основании исследований процесса обезвоживания гидроксида алюминия было установлено, что при кальцинации гидраргиллита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Al}(\text{OH})_3$  гидратная влага удаляется в два приема: при 240 и 510°C. В первом случае из гидраргиллита удаляются две молекулы воды и он превращается в моногидрат (бемит) (рис. 3.7).

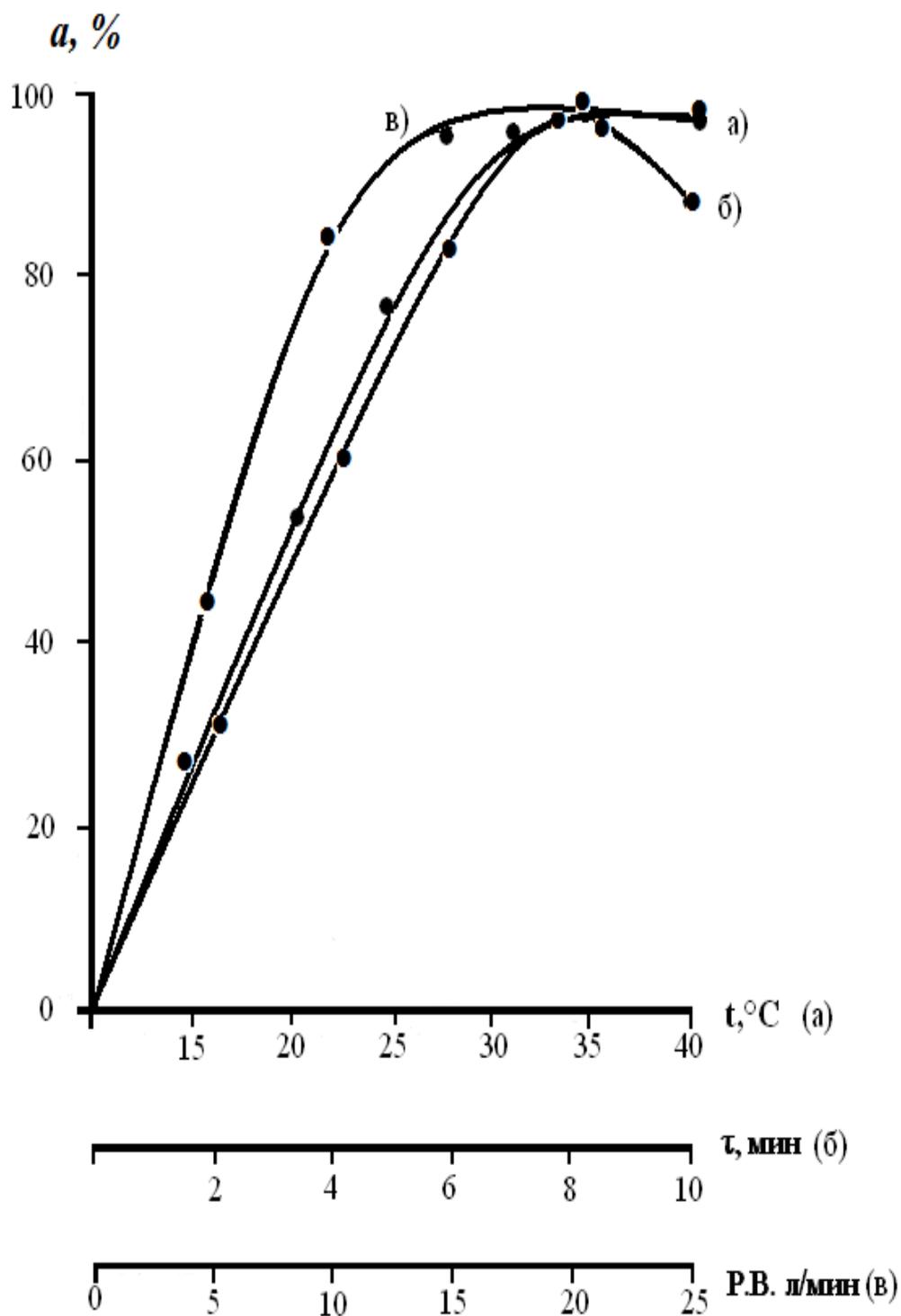


Рисунок 3.6.- Зависимость степени извлечения гидроксида алюминия от температуры а), продолжительности процесса б) и расхода  $\text{CO}_2$  в).

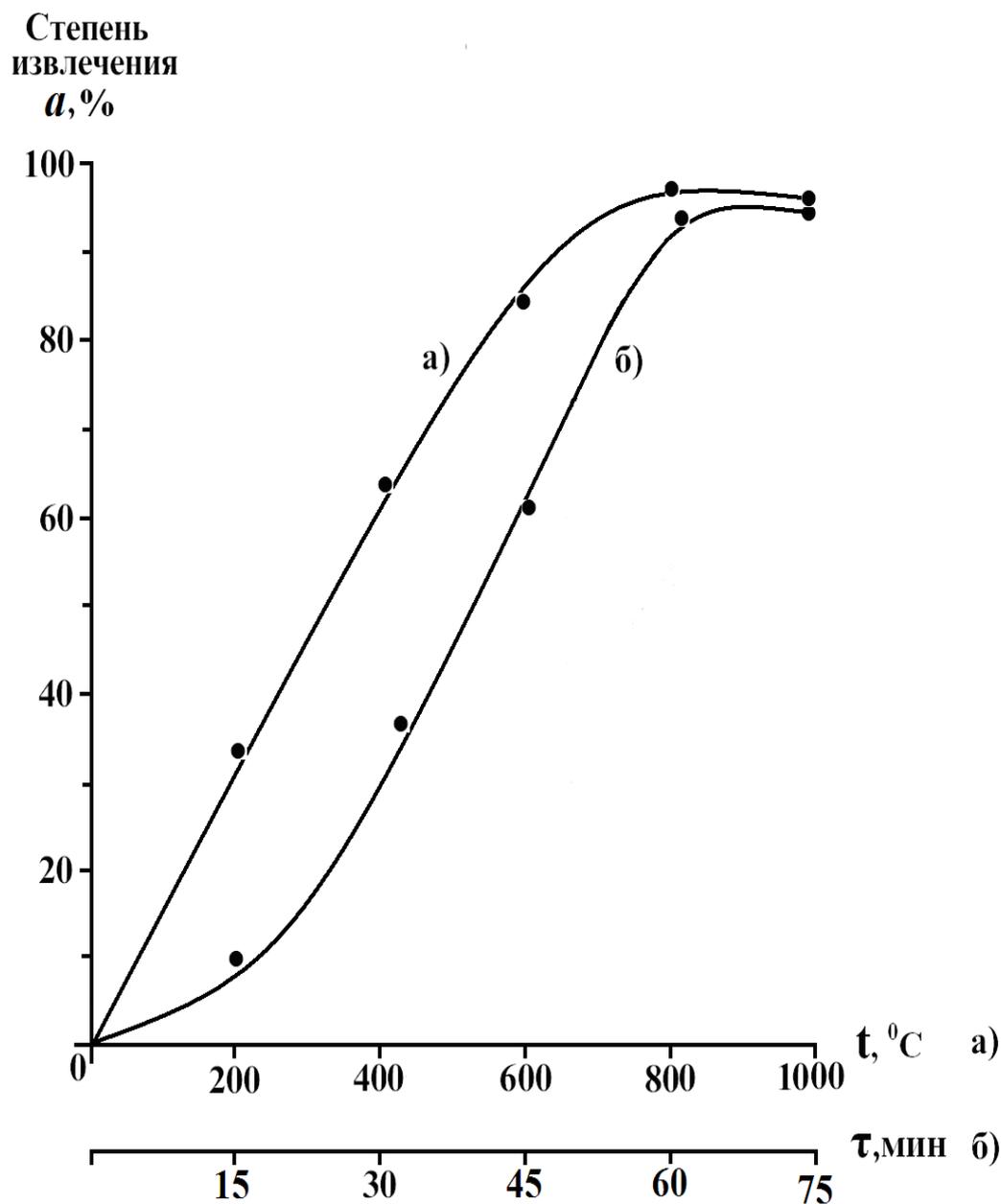


Рисунок 3.7.- Зависимость степени кальцинации гидраргиллитового осадка от: а) температуры, б) продолжительности процесса.

Для изучения процесса термопрокалки полученного гидраргиллитового осадка, в политермических условиях был проведен дериватографический анализ этой смеси после сушки при температуре 110°C в течение 120 минут (рис. 3.8). На линии ДТА вышеуказанной смеси четко выделяются 3 эндоэффекта: при 110, 240, 510°C и один экзоэффект при 570°C. Эндотермический

эффект с минимумом при 110°C обусловлен удалением гигроскопической влаги, этим же обусловлено резкое уменьшение массы по линии ТГ. Эндотермические эффекты с минимумами при 240 и 510°C связаны с удалением из состава гидраргиллита в начале процесса двух молекул воды с образованием бемита, а затем третьей молекулы воды и превращением бемита в  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

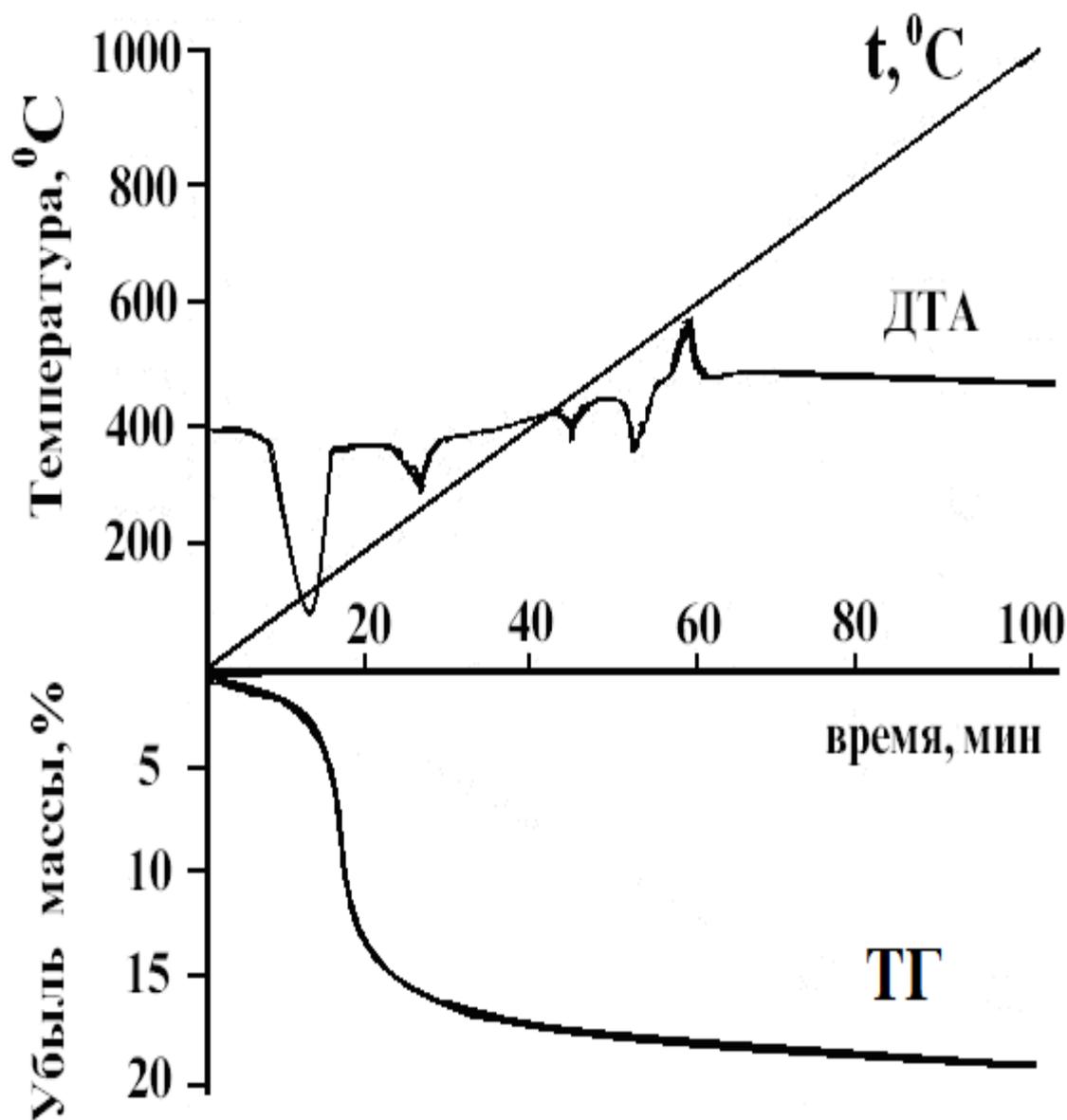


Рисунок 3.8.- Дериватограмма гидраргиллитового осадка.

### 3.4. Рентгенофазовые исследования продуктов переработки твердого остатка после сернокислотного разложения

С целью изучения механизмов процессов, протекающих при переработке твердого остатка после сернокислотного разложения, был проведен рентгенофазовый анализ исходного сырья и конечных продуктов.

На рис.3.9 приведены штрихрентгенограммы твердого остатка после сернокислотного разложения и твердого остатка после щелочной обработки.

Как видно из штрихрентгенограммы твердого остатка после сернокислотного разложения (рис. 3.9а), основными компонентами его являются: квасцы натриевые ( $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ); алуноген ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ); гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{SiO}_2$ .

После щелочной обработки на штрихрентгенограмме твердого остатка, полученного при оптимальном режиме (рис.3.9б), отсутствуют квасцы натриевые ( $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) и алуноген ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ). Это объясняется возможностью протекания химических реакций, описанных в разделах 3.1 и 3.2.

Проведенные исследования позволили выяснить химизм процессов, протекающих при щелочной обработке твердого остатка после сернокислотного разложения.

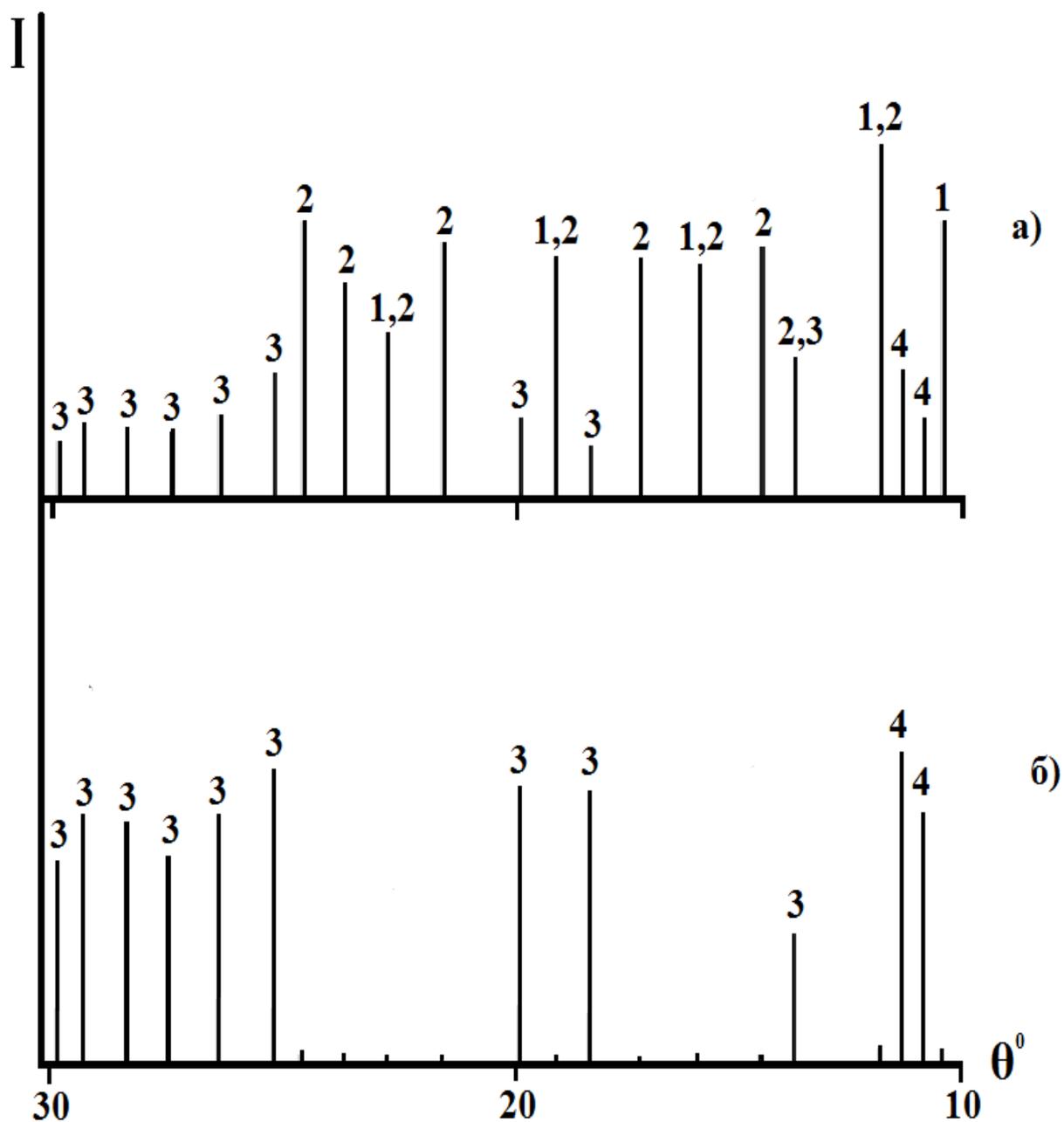


Рисунок 3.9.- Штрихрентгенограммы: а) твердого остатка после кислотного разложения и б) твердого остатка после щелочной обработки. 1 – квасцы натриевые ( $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ); 2 – алуноген ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ); 3 – гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); 4 –  $\text{SiO}_2$ .

### 3.5. Разработка принципиальной технологической схемы получения криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема получения криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия (рис.3.10). Пробы фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия измельчали, просеивали и фракцию менее 0.1 мм смешивали с концентрированной серной кислотой (92 мас%).

Для поглощения выделяющегося фтористого водорода продуктивный газ пропускали через воду. Затем осаждением фтора хлоридом магния рассчитывалась степень извлечения фтора из фторсолей.

Наиболее рациональными условиями разложения для некондиционного КГК являются:  $C_{H_2SO_4} = 92 \text{ мас\%}$ ; Ж:Т = 4÷1;  $t = 300^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 30 \text{ мин}$ . При этом степень извлечения фтора достигает 92 мас%.

Оптимальными условиями кислотного разложения свалки твердых отходов являются: температура -  $210^\circ\text{C}$ ; длительность процесса - 30 минут; концентрация  $H_2SO_4$  - 90-93% и отношение Ж:Т = 1:1, при этом степень извлечения фтора достигает 97,6 мас%.

Технологическая схема комплексной переработки фтор-, глиноземсодержащих отходов, которая предусматривает и известково-щелочную обработку (вариант А), и содо-щелочную обработку (вариант В) раствора сульфатов, образующихся при водной обработке твердого остатка сернокислотного разложения фтор-, глиноземсодержащих отходов (рис. 3.10).

В соответствии с вариантом А, сульфатсодержащий раствор обрабатывается раствором NaOH и гашеной известью. Затем пульпа фильтруется, осадок  $CaSO_4$  и  $Fe(OH)_3$  направляется на производство строительных материалов, а раствор, в зависимости от целей и возможностей производства,

направляется или на варку криолита (I) или на получение  $\text{Al}(\text{OH})_3$  декомпозицией (II), либо карбонизацией (III) алюминатного раствора. Полученный осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  может быть использован при производстве, фторида алюминия (1), глинозема (2) или криолита (3).

При осуществлении процесса по варианту В добавкой раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  к раствору сульфатов осаждают гидроксиды алюминия и железа, которые затем обрабатываются раствором  $\text{NaOH}$ . При этом алюминий переходит в раствор в виде алюмината натрия, который используется аналогично алюминатному раствору, полученному по варианту А. Раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , образующийся при взаимодействии раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с сульфатсодержащим раствором, каустифицируют, образующийся раствор  $\text{NaOH}$  направляют на выщелачивание, а осадок  $\text{CaSO}_4$  и осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , остающиеся после выщелачивания, направляют на производство строительных материалов.

Алюминатный раствор направляют на процесс карбонизации.

Карбонизация алюминатных растворов осуществляется барботированием через раствор смеси газов, содержащих  $\text{CO}_2$ . После подения в осадок гидроксида алюминия его можно использовать в производстве фторсолей, а также путём кальцинации гидроксид алюминия при температуре 1100-1200°C получают глинозема. Содовый раствор каустифицируют обрабатывая гашеной известью и возвращают в процесс выщелачивания. Полученный глиноземный концентрат можно использовать в производстве алюминия электролизом.

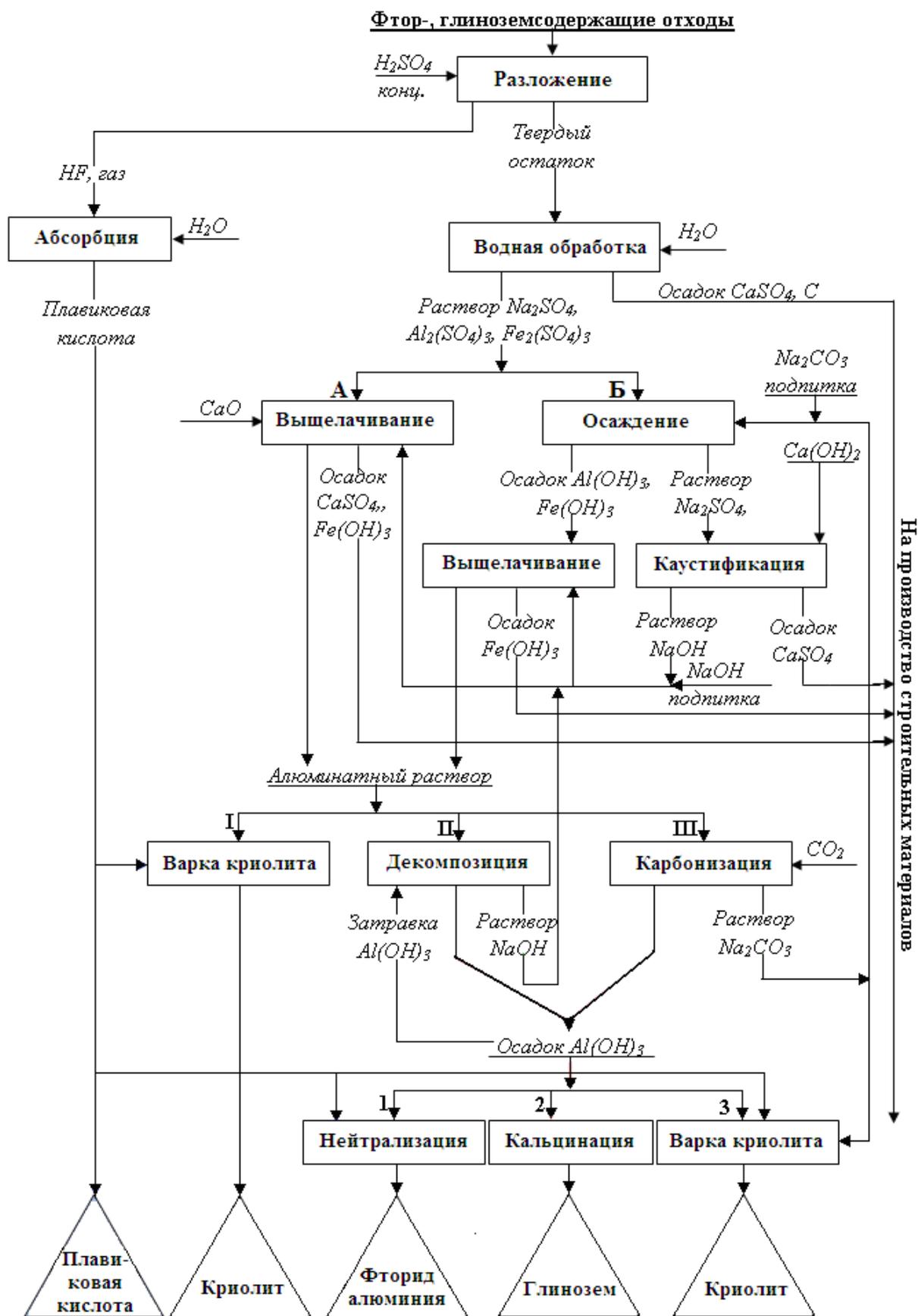


Рисунок 3.10. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки фтор-, глиноземсодержащих отходов производства алюминия

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная диссертационная работа изучению физико-химических и технологических основ получения фторида натрия, криолита и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия по кислотному разложению.

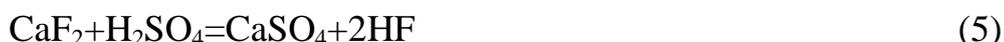
Вместе с тем эти отходы содержат значительные количества ценных компонентов, которые после переработки и извлечения могут быть использованы в качестве сырьевых компонентов, как в производстве алюминия, так и в других отраслях промышленности.

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

Твердые отходы ГУП «ТАЛКО» содержат от 11 до 32 мас% фтора, который, согласно данным рентгенофазового анализа, представлен в этих отходах криолитом, фторидами натрия, кальция и магния.

Исходя из этого, а также из необходимости обеспечения строящегося в г. Яване завода по производству криолита и фторида алюминия плавиковой кислотой и гидроксидом алюминия, нами был разработан способ комплексной переработки этих отходов с образованием плавиковой кислоты и дальнейшим получением фторида алюминия и криолита [107-108].

Образование плавиковой кислоты возможно вследствие протекания следующих реакций:



С целью выяснения возможности протекания этих реакций в интервале температур 298-500 К был осуществлен термодинамический анализ изменения свободной энергии Гиббса и константы равновесия реакций.

Таким образом, термодинамический анализ протекания реакций показал, что все исследуемые реакции, протекающие при кислотном разложении фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия, могут быть осуществлены со значительным энергетическим эффектом при температурах выше 460 К (160°C) [109].

Учитывая, что в процессе производства криолит-глиноземного концентрата (КГК) обжигом накопилось более 2 тыс. тонн некондиционного КГК, в первую очередь была поставлена задача получения фтористоводородной кислоты из этого сырья.

С этой целью пробы некондиционного КГК измельчали, просеивали и фракцию менее 0.1 мм смешивали с концентрированной серной кислотой (92 мас%) в соотношении Ж:Т = 1:3; 1:4 и 1:5, затем нагревали при температуре 100, 200 и 300°C в течение 30, 60, 120 и 180 мин.

Установлено, что наиболее рациональными условиями кислотного разложения являются:  $C_{H_2SO_4} = 92$  мас%; Ж:Т = 1:4;  $t = 300^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 30$  мин. При этом степень извлечения фтора достигает 92 мас% [110].

С целью раскрытия механизма протекания процесса была изучена кинетика сернокислотного разложения свалки твердых отходов производства алюминия. Обработкой кинетических кривых определены величины кажущейся энергии активации [111].

Найдена кажущаяся энергия активации, которая составляет 22,4 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в смешанной диффузионно-кинетической области.

Проведенные исследования кинетики сернокислотного разложения раскрывают механизм процесса разложения и являются основой для разра-

ботки технологии получения фторсолей и глинозема из глинозем- и фторсодержащих отходов производства алюминия.

С целью изучения минералогического состава исходного сырья и конечных продуктов процесса, направления и механизма протекания реакций, был проведен рентгенофазовый анализ некондиционного КГК, отсева свалки твердых отходов, продуктов, полученных при осаждении фтора, а также твердого остатка, образующегося в результате кислотного разложения исходного сырья.

Из штрихрентгенограмм фтор- и глиноземсодержащих отходов видно, что основными их компонентами являются: криолит, глинозем и в меньших количествах в них содержатся фазы гётита ( $\text{FeOOH}$ ), кварца ( $\text{SiO}_2$ ), фторида магния ( $\text{MgF}_2$ ) и фторида кальция ( $\text{CaF}_2$ ).

На штрихрентгенограмме осадка, полученного при осаждении фтора, присутствуют только линии селлаита ( $\text{MgF}_2$ ), что указывает на полноту разложения фторсодержащих компонентов с образованием фтористо-водородной кислоты.

Штрихрентгенограмма твердого остатка после кислотного разложения характеризуется отсутствием линий криолита, глинозема, флюорита, фтористого магния и появлением новых линий алюмонатриевых квасцов, алуногена и гипса, что также свидетельствует о полноте протекания процесса их разложения.

Исследовано получение глинозема водной обработкой твердого остатка после сернокислотного разложения. В твердом остатке, согласно протеканию химических реакций сернокислотного разложения, содержится (мас%):  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - 30,78;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 4,64; С - 10;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - 47,6;  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - 4,16;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 1,5 и  $\text{MgSO}_4$  - 1,01.

Влияние температуры процесса выщелачивания играет важную роль в извлечении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из состава твердого остатка. При повышении температуры от 25 до 95°C степень извлечения глинозема возрастает с 18,5 до 79,6%. С

увеличением продолжительности водной обработки твердого остатка до 45 минут степень извлечения  $Al_2O_3$  возрастает до 79,3%, а затем остается неизменной. Изучено влияние отношения жидкости к твердой фазе в пульпе (Ж:Т) на степень извлечения  $Al_2O_3$ . Результаты свидетельствуют, что степень извлечения  $Al_2O_3$  в начале процесса возрастает до 78,6%, а затем практически не меняется [112, 113].

Более глубоко исследованы отдельные стадии разработанной технологической схемы. Были изучены известково-щелочной и содо-щелочной способы обработки твердого остатка, образующегося в результате сернокислотного разложения фтор-, и глиноземсодержащих отходов.

С целью установления оптимальных условий известково-щелочной обработки сульфатсодержащего раствора было изучено влияние следующих параметров: концентрации и объема добавляемого к сульфатсодержащему раствору гидроксида натрия, а также массы гашеной извести.

При увеличении концентрации раствора гидроксида натрия, добавляемого к сульфатсодержащему раствору, степень извлечения  $Al_2O_3$  из раствора в виде алюмината натрия плавно возрастает и достигает максимального значения (96,9%) при концентрации раствора NaOH – 100 г/л.

Увеличение объема 10%-ного раствора NaOH (100г/л), добавляемого к сульфатсодержащему раствору (50мл), вначале приводит к повышению степени извлечения  $Al_2O_3$ , а затем существенно не влияет на эффективность процесса.

Увеличение массы CaO, добавляемого к сульфатсодержащему раствору вначале приводит к повышению степени десульфатизации раствора, затем изменяет ее незначительно, но снижает степень извлечения  $Al_2O_3$  вследствие образования нерастворимых кальциевых алюмосиликатов.

С целью извлечения алюминия выпавший осадок смеси гидроксидов алюминия и железа подвергался выщелачиванию раствором гидроксида натрия различных концентраций и объемов.

При увеличении концентрации и объема раствора NaOH степень извлечения  $Al_2O_3$  из осадка вначале резко возрастает, а затем изменяется незначительно, что свидетельствует о достижении оптимального режима выщелачивания.

Следовательно, оптимальными условиями извлечения  $Al_2O_3$  из осадка, выпавшего из 50 мл сульфатсодержащего раствора, являются: концентрация раствора NaOH – 100г/л, объем раствора NaOH – 30мл. При этом степень извлечения  $Al_2O_3$  из осадка достигает 95.86%.

Для нахождения оптимального режима осуществления процесса карбонизации было проведено исследование влияния температуры, продолжительности процесса и расхода  $CO_2$  на степень извлечения полезных компонентов.

Было установлено, что наиболее благоприятными условиями проведения процесса являются температура 20-30°C и длительность 7-8 минут, при этом степень извлечения гидроксида алюминия достигает 99,2%. При дальнейшем повышении температуры степень осаждения гидроксида алюминия остается постоянной, что объясняется уменьшением растворимости  $CO_2$  и повышением растворимости гидроксида алюминия.

Максимальная степень извлечения (99,4%) достигнута при этих условиях в течение 8 минут, затем степень осаждения гидроксида алюминия снижается, что объясняется растворением гидроксида алюминия в щелочном растворе.

При исследовании расхода газа на степень извлечения гидроксида алюминия выяснилось, что максимальная степень извлечения достигнута при расходе газа 15 л/мин, а затем изменяется незначительно.

Результаты проведенных исследований показали, что путем карбонизации алюминатного раствора можно получить гидроксид алюминия.

С целью изучения механизмов процессов, протекающих при переработке твердого остатка после сернокислотного разложения, был проведен рентгенофазовый анализ исходного сырья и конечных продуктов.

Из штрихрентгенограммы твердого остатка после сернокислотного разложения видно, что основными компонентами его являются: квасцы натриевые ( $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ); алуноген ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ); гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

На штрихрентгенограмме твердого остатка после щелочной обработки отсутствуют квасцы натриевые ( $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) и алуноген ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ). Это объясняется возможностью протекания кислотного разложения фтор - и глиноземсодержащих отходов производства алюминия (см. разделы 3.1 и 3.2.)

Проведенные исследования позволили выяснить химизм процессов, протекающих при щелочной обработке твердого остатка после сернокислотного разложения.

Разработана комплексная технологическая схема переработки фтор - и глиноземсодержащих отходов производства алюминия с получением криолита, фторида алюминия и глинозема и их использованием в качестве сырья в электролизном производстве, что позволит последовательно освобождать хранящиеся на свалке ГУП «ТАЛКО» твердые отходы, уменьшить расход ценного сырья, снизить себестоимость производимого алюминия, а также улучшить экологическую обстановку в регионе [114, 115].

## ВЫВОДЫ

1. Физико-химическими методами анализа установлены химический и минералогический составы фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия. Выявлено, что основными полезными компонентами являются криолит, фториды натрия, кальция и магния.
2. Проведенный термодинамический анализ возможности протекания реакций показал, что все исследуемые реакции, протекающие при кислотном разложении фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия могут быть осуществлены со значительным энергетическим эффектом при температурах выше 460 К (187°C).
3. Изучена кинетика процесса сернокислотного разложения твердых фторсодержащих отходов производства алюминия. Найдена кажущаяся энергия активации, которая составляет 22,4 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса в смешанной (преимущественно диффузионной) области.
4. Изучен процесс сернокислотного разложения твердых фторсодержащих отходов производства алюминия и найдены следующие параметры рационального режима: температура - 210°C; длительность процесса - 30 минут; концентрация  $H_2SO_4$  - 90-93% и отношение Ж:Т = 1:1, при этом степень извлечения фтора достигает 97,6%
5. Установлены оптимальные параметры процессов водной, содощелочной обработки, твердого остатка после сернокислотного разложения, карбонизации алюминатного раствора и кальцинации гидраргиллита.
6. Разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки с получением криолита, фторида алюминия и глинозема из фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пальгунов, П.П. Утилизация промышленных отходов. / П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков // -М.: Стройиздат. - 1990. - 346 с.
2. Мухина, Л.И. Природа и научно-техническая революция. / Л.И. Мухина, О.Н. Толстихин //- М.: Недра. - 1985. - 205 с.
3. Ласкорин, Б.Н. Безотходная технология в промышленности. / Б.Н. Ласкорин, Б.В. Громов, А.П. Цыганков [и др.] // - М.: Стройиздат. -1986. - 155 с.
4. Галков, А.С. Пути использования отходов криолитового производства. / А.С. Галков, М.Н. Пигарев, И.Н. Жигалин [и др.] // Цветные металлы. - 1978. - №3. – С.41.
5. Галкин, Н.Г. Улавливание и переработка фторсодержащихся газов. / Н.Г. Галкин [и др.] // – М.: Атомиздат. 1975. – 238 с.
6. Истомин, С.П. Новые направления в технологии переработки высокодисперсных фторсодержащих отходов производства алюминия. / С.П. Истомин, Б.П. Куриков, С.Г. Мясникова // Цветные металлы.- 1999.- №3. – С.45-47.
7. Галкин, Н.Г. О защите окружающей среды при электролитическом производстве алюминия. / Н.Г. Галкин [и др.] // - М.: Цветметинформация, 1978. – 32 с.
8. Веклер, Э.А. Справка по алюминиевой промышленности капиталистических и развивающихся стран. / Э.А. Веклер // - Л.: ВАМИ, ОНТИ. - 1977. - 126 с.
9. Скрябцева, Л.М. Утилизация угольных отходов электролизного производства. / Л.М. Скрябцева, В.К. Гончаров, Е.П. Устич // Цветные металлы. – 1986. - №2. –С.49-50.
10. Лазарев, В.Д. Исследование свойств анодной массы с добавками хвостов флотации угольной пены. / В.Д. Лазарев, Э.А. Янко, Ф.В. Кочержинская // Цветные металлы.- 1985.- №9. –С.39-42.

11. Дубчак, Р.В. Совершенствование техники и технологии производства глинозема, алюминия и углеродистой продукции в капиталистических и развивающихся странах. / Р.В. Дубчак, А.К. Костенко, А.К. Мухаметшина, Т.Е. Нестерова // Серия: Производство легких металлов и электродной продукции, обзорная информация - выпуск 4. –М.- 1982. – С.31-32.
12. Истомин, С.П. Исследование флотационного способа получения криолита./ С.П.Истомин, С.Г. Мясникова // Цветные металлы.- 1999.- №3. – С. 56-58.
13. Галков, А.С. Новые направления получения фтористых солей для алюминиевой промышленности. / А.С. Галков, В.П. Клименко, С.П. Истомин // Серия: Производство легких металлов и электродной продукции. Обзорная информация. – М.- 1978. – С.19-20.
14. Новые направления получения фтористых солей для алюминиевой промышленности. Обзорная информация. – М.: ВИНТИ, 1978. –С.17-21.
15. Коробицин, А.С. Использование отходов производства фтористых солей./ А.С. Коробицин, Б.В. Левитан, Е.А. Бураков, В.А. Кондаков // Цветные металлы.- 1990. - №8. – С. 63-66.
16. Гузь, С.Ю. Производство криолита, фтористого алюминия, фтористого натрия./ С.Ю. Гузь, Р.Г. Бариковская // -М.: Metallurgy.- 1964. – 138 с.
17. Вильсон, Д. Утилизация твердых отходов./ Под ред.Д.Вильсона // - М.: Стройиздат.- 1985. -Т.1-2. -320 с.
18. Лавренов, А.Н. Пути решения проблемы обезвреживания и утилизации промышленных отходов в больших городах. / А.Н. Лавренов, В.А. Беляев, С.М. Манин, Г.С. Боришанский // Проблемы больших городов. - М.: МГЦНТИ. -1985. - Вып.15.1. – С.24-26.
19. Albert, I.C. Waste recovery in Europe. / I.C. Albert // Waste Age. - 1987, №10. –Р.70-72.

20. Дубчак, Р.В. Переработка отходов алюминиевой промышленности за рубежом./ Р.В. Дубчак // –М.: Цветметинформация.- 1978. - №10. – С.19-20.
21. Баевский, В.А. Содоалюминиевый способ очистки газов при электролитическом производстве алюминия./ В.А. Баевский, Л.Л. Карабельникова // Цветные металлы.- 1977.- №3. – С. 29-32.
22. Finders, G. Aufbereitung der kathodenausk leidung von Aluminiuelektrolyzeller. / G. Finders // Umweltschutz Metallguteninol Claushal. – Zellerfeld, 1973. - P. 65-70.
23. А.С.367052 (СССР). Способ получения карбонатов щелочных металлов / П.С. Владимиров // Оpubл. в Б.И., 23.01.1973, №8.
24. Ротинян, А.Л. Кинетика процессов обжига, выщелачивания, промывки и цементации. / А.Л. Ротинян, Б.В. Дроздов // ЖОХ.- 1949. -Т.19. - Вып.10. – С.1843-1846.
25. Гречко, А.В., Денисов В.Ф. Экологически чистая технология и заводы по переработке твердых бытовых и промышленных отходов в барботированном расплаве шлака (Принцип Ванюкова).
26. Еруженец, А.А. Грануляция криолита во вращающейся печи. / А.А. Еруженец, С.П. Истомин, В.С. Жирнаков // Цветные металлы.- 1990, №6. – С. 63-65.
27. Abisheva, Z.S. Recovering gallium in the process of complex treatment of aluminum electrolysis dust. / Z.S. Abisheva, S.K. Zafarov, A.S. Kasymova, E.I. Ponomareva // Proceedings of the second International on Hydrometallurgy. –Changsha.- China.- 1992. -Vol.1. –P. 290-295.
28. Мирсаидов, У.М. Отчет по разработке и опытно-технических испытаниях технологии утилизации шламового поля ТадАЗа. / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев [и др.] // Институт химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан. – Душанбе.- 1995.

29. Сулейманов, А.А. Физико-химические и технологические основы переработки отходов производства алюминия методом выжига:./ А.А. Сулейманов // Автореф. дис. док. техн. наук. – Душанбе.- 2007. – 49 с.
30. Мирсаидов, У.М. Переработка криолит-глиноземсодержащих отходов производства алюминия методом выжига./ У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, Б.С. Азизов, А.А. Сулейманов, Д.Р. Рузиев, Ф. Раджабов // ДАН РТ.- 2002. -Т.45, №11-12. – С. 6-12.
31. Мирсаидов, У.М. Разработки Института химии им. В.И.Никитина - производству./ У.М. Мирсаидов // Монография. –Душанбе.- 2002. -71с.
32. Патент 1836462 АЗ СССР, Кл. С22В 58/00. Способ переработки отходов электролиза / З.С.Абишева, А.С.Касимова, С.К.Жанозаров, М.Ю.Комлев, С.П.Истомин. – 1990. – 4 с.
33. Багрянцев, Г.И. Огневое обезвреживание отходов химических производств./ Г.И. Багрянцев, В.Г. Леонтьевский, В.Е. Черинков // Энергосбережение в химических производствах. – Новосибирск.- 1986. – С.69-81.
34. Беляев, В.А. Термическое обезвреживание токсичных отходов. / В.А. Беляев, А.М. Лаврентьев, Е.Н. Будрейко [и др.] // Экспресс-информация. – М.: ГОСИТИ.- 1985. -Вып.12. – С. 30.
35. Сушков, А.И. Metallургия алюминия./ А.И. Сушков, И.А. Троицкий // – М.: Metallургия, 1965. – 421 с.
36. Дубчак, Р.В. Переработка угольной футеровки алюминиевых электролизеров путем обжига в кипящем слое. / Р.В. Дубчак // Цветная металлургия. Бюлл. Института цветметинформации. -1978.- №10. –С.40-42.
37. Производство легких цветных металлов и электродной продукции. Экспресс-информация ЦНИИ Цветмет. –М., 1989. – 4 с.
38. Комплексная переработка вторичного сырья в цветной металлургии. Экспресс-информация ЦНИИ Цветмет, вып.9 –М., 1985.
39. Felling, G. Metals company utilization of used aluminum smelter potlining. / G. Felling, P. Wedd // Light Metal Age.- 1985. -V.53, №7-8. –P.40-43.

40. Давыдов, И.В. Интенсификация процессов кристаллизации гидроксида алюминия методами карбонизации и декомпозиции. / И.В. Давыдов, А.Н. Ляпунов, В.П. Боровинский, С.Н. Чижиков // –М.: ЦНИИцветмет экономики и информации.- 1987. - 65 с. (Производство легких цветных металлов и электродной продукции: Обзорн. информация, вып.5).
41. Ушаков, Ю.А. Использование фторсодержащих отходов при производстве глинозема. / Ю.А. Ушаков, Л.И. Финкельштейн, К.И. Долгирева // Цветные металлы.- 1978.- №2. – С.28-29.
42. Сафиев, Х. Использование фторсодержащих отходов при переработке сиенитов. / Х. Сафиев, Б. Мирзоев // IX всесоюзный симпозиум по химии и переработке неорганических фторидов.- Тезисы докладов. – М., 1990. - С. 291.
43. Чернышева, Н.К. К вопросу об утилизации фторсодержащих отходов алюминиевых заводов. / Н.К. Чернышева, Л.А. Маслова, В.П. Клименко // Бюлл. Цветная металлургия.- 1983. – С. 46-47.
44. Карнаухов, Е.Н. Влияние вторичного фторсодержащего сырья на физико-химические свойства электролита для получения алюминия. / Е.Н. Карнаухов, А.В. Бутолин, В.В. Дорофеев // Цветные металлы.- 1990.- №2. – С. 58-60.
45. Мокрецкий, Н.П. Промышленные испытания добавок технического фторида натрия при получении криолита из демонтированной угольной футеровки алюминиевых электролизеров. / Н.П. Мокрецкий, В.П. Клименко [и др.] // Цветные металлы.- 1984.- №8. – С. 52-53.
46. А.С. 850588 (СССР). Способ получения криолита из демонтированной угольной футеровки алюминиевых электролизеров / Н.П.Мокрецкий, З.И.Кустов, В.П.Клименко, Г.М.Нестерук. Оpubл.в Б.И., 1981, №28.
47. Дорофеев, В.В., Истомин С.П. и др. Исследование твердофазного взаимодействия с соединениями натрия. / В.В. Дорофеев, С.П. Истомин [и др.] // ЖПХ.- 1984. -Т.57.- №10. -С. 2190-2200.

48. Еруженец, А.А. Механизм взаимодействия натрий-алюминиевых фторидов с соединениями серы и углерода при утилизации отходов. / А.А. Еруженец, Н.В. Головных [и др.] // Цветные металлы.- 1992.- №2. –С. 34-35.
49. Позин, М.Е. Технология минеральных солей./ М.Е. Позин // –Л.: Химия.- изд.3.- ч.1.- 1970. - 556 с.
50. Гуляницкий, Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций./ Б.С. Гуляницкий // – М : Металлургия.- 1975.- 416 с.
51. Мишанина, М.Б. Исследование условий образования гидроалюмокарбоната натрия, некоторых его свойств и изыскание путей использования. / М.Б. Мишанина // Автореф. дисс. канд. хим. наук.- Л.- 1972. – 20 с.
52. Костюков, А.А. Справочник металлурга по цветным металлам. / А.А. Костюков, И.Г. Киль, В.П. Никифоров [и др.] // - М.: Металлургия.- 1971. – 560 с.
53. Друкарев, В.А. Исследование гидролиза электролитов алюминиевых электролизеров. / В.А. Друкарев, Т.Н. Лазаренко, В.И. Осовик // Цветные металлы.- 1978.- №7.- С. 44-46.
54. Касымов, А.С. Физико-химические исследования продуктов переработки пыли алюминиевого производства методом сульфатизации. / А.С. Касымов, З.С. Абишева, С.К. Жанозаров [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. – 1994.- №1. – С. 59-64.
55. Маковец, В.П. Электрометаллургия алюминия. / В.П. Маковец // – М.: ОНТИ.- 1939. – 345 с.
56. Грейвер, Н.С. Основы металлургии. / Под ред. Н.С.Грейвер [и др.] // – М.- 1961.- т.1. – 780 с.; 1987.- т.4. – 652 с.
57. Абишева, З.С., Жанозаров С.К., Адамова А.Ж. Исследование возможностей извлечения галлия из пыли электролиза алюминия. / З.С. Абишева, С.К. Жанозаров, А.Ж. Адамова // Сообщение 1. Выщелачивание пыли

- электролиза алюминия серной кислотой // Сб. Гидрометаллургия цветных и редких металлов. – Алматы.- 1997. – С. 94-102.
58. Абишева, З.С. Исследование возможностей извлечения галлия из пыли электролиза алюминия./ З.С. Абишева, С.К. Жанозаров, А.Ж. Адамова // Сообщение 3. Переработка галлий-содержащих растворов после вскрытия пыли электролиза алюминия // Сб. Гидрометаллургия цветных и редких металлов. – Алматы.- 1997. – С. 100-111.
59. Абишева, З.С. Исследование возможностей извлечения галлия из пыли электролиза алюминия./ З.С. Абишева, С.К. Жанозаров, А.Ж. Адамова // Сообщение 4. Опытные испытания по гидрометаллургической переработке пыли электролиза алюминия // Сб. Гидрометаллургия цветных и редких металлов. – Алматы.- 1997. – С. 115-119.
60. Абишева, З.С. Исследование возможностей извлечения галлия из пыли электролиза алюминия. / З.С. Абишева, С.К. Жанозаров, А.Ж. Адамова // Сообщение 2. Выщелачивание пыли электролиза алюминия соляной кислотой // Сб. Гидрометаллургия цветных и редких металлов. – Алматы.- 1997. – С.103-108.
61. Кузнецов, С.И. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. / С.И. Кузнецов, В.А. Деревянкин // – М.: Metallurgizdat.- 1964. – 352 с.
62. Лайнер, А.И. Производство глинозема. / А.И. Лайнер, Н.Н. Еремин, Ю.А. Лайнер, И. Певзнер // –М.: Metallургия.- 1978. – 344 с.
63. Ни, Л.Н. Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства./ Л.Н. Ни, О.Б. Холяпина // – Алма-Ата:.- Наука.- 1978. - 249 с.
64. Данциг, С.Я. Нефелиновые породы – комплексное алюминиевое сырье. / С.Я. Данциг, Е.Д. Андреева, В.В. Пивоваров [и др.] // –М.: Недра.- 1988. –190 с.

65. Абрамов, В.Я., Стельмаков Г.Д., Николаев И.В. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы). / В.Я. Абрамов, Г.Д. Стельмаков, И.В. Николаев // –М.: Металлургия.- 1985. – 288 с.
66. Малоц, Н.С. Особенности процесса спекания шламовой шихты при производстве глинозема последовательным способом Байера – спекания. / Н.С. Малоц, А.А. Майер, И.В. Проконов, Г.Г. Поднебесный // Цветные металлы.- 1980.- №11. – С. 57-59.
67. Троицкий, И.А. Металлургия алюминия. / И.А. Троицкий, В.А. Железнов // –М.: Металлургия.- 1984. – 400 с.
68. Мухленов, И.Н. Основы химической технологии. / И.Н. Мухленов, А.Е. Борштейн, Е.С. Тумарина, В.Д. Тамбовцева // –М.: Высшая школа.- 1983. – 335 с.
69. Абрамов, В.Д. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья. / В.Д. Абрамов, Г.Д. Стельмаков, И.В. Николаев // –М.: Металлургия.- 1986. – 186 с.
70. Абрамов, В.Я. Выщелачивание алюминиевых спеков./ В.Я. Абрамов, Н.А. Еремин // –М.: Металлургия.- 1976. – 207 с.
71. Райзиян, В.Л. Производство и применение алюмината натрия./ В.Л. Райзиян, Ю.К. Власенко, Л.С. Ниссе, Н.В. Синельникова // –М.: ЦНИИ Цветметэкономки и информации.- 1987. – 47 с.
72. Халяпина, О.Б. Способ получения концентрированного алюмината натрия. / О.Б. Халяпина, С.Т. Акочушкова, Л.Г. Ни // Патент РК № 16642 от 15.12.1994 г.
73. Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов. / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, Л.Г. Ни // –М.: Металлургия.- 1964. –104 с.
74. Ни, Л.Г. Физикохимия гидрощелочных способов производства глинозема. / Л.Г. Ни, Л.Г. Романов // –Алма-Ата:.- Наука.- 1975. – 351 с.

75. Назаров Ш. Отходы производства – сырье для получения коагулянтов. / Ш. Назаров, Ф.К. Запольский, Х. Сафиев, У. Мирсаидов // ДАН РТ-1992. -Т.35, №9. – С. 448-450.
76. Назаров, Ш.Б. Новый способ получения глинозема. / Ш.Б. Назаров, О.Х. Амиров, Д.Д. Рузиева, У.М. Мирсаидов, Х. Сафиев // ДАН РТ - 1998. - Т.12, №1-2. –С.67.
77. Азизов, Б.С. Получение щелочного коагулянта из отходов производства алюминия. / Б.С. Азизов, У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев // Тезисы докладов международной научно-практической конференции «Градоформирующие технологии XXI века». – Москва.- 2001. – С.155-156.
78. Назаров, Ш.Б. Использование промышленных отходов при переработке алюминиевого сырья./ Ш.Б. Назаров, А.К. Запольский, Х. Сафиев, У.М. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья.- 1992. - №5. – С.72-75.
79. Мирсаидов, У.М., Сафиев Х.С., Азизов Б.С Научно-практические основы производства алюминия // Фonus –Душанбе, 2001, №3. -С.19-24.
80. Курохтин, А.Н. Комплексная переработка и использование отходов производства алюминия и местного минерального сырья. / А.Н. Курохтин, Б.С. Азизов, Ф.Н. Алиджанов, Ю.А. Валиев, Х.С. Сафиев // Цветные металлы.- 2000.- №3. – С. 88-93.
81. Лангариева, Д.С. Физико-химические основы переработки отходов алюминиевого производства с использованием местных сырьевых материалов:./ Д.С. Лангариева // Дисс. канд. техн. наук. – Душанбе.- 2002.
82. Азизов, Б.С. Технологические основы производства криолит-глиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства. / Б.С. Азизов, Х.С. Сафиев, М.М. Абдуллоев [и др.] // Материалы юбилейной научно-практической конференции, посвященной 40-летию химического факультета Таджикского

- национального университета и 65-летию д.х.н., профессора Якубова Х.М. – Душанбе.- 1999. – С. 61-62.
83. Патент №298 ТҶ (Таджикистан). Способ переработки глиноземсодержащего сырья / Ш.Б.Назаров, А.К.Запольский, У.М.Мирсаидов, Х.Сафиев, Д.Д.Рузиева, О.Х.Амиров. – Оpubл. в Б.И., 1998, №12.
  84. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка алюминиевых руд некоторых месторождений Таджикистана. / У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев, М. Исмадинов, Ш.Б. Назаров // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим. и геол.– 1999, №1. – С.74-77.
  85. Азизов, Б.С. Физико-химические и технологические основы получения криолит-глиноземного концентрата из местных сырьевых материалов и отходов алюминиевого производства./ Б.С. Азизов, М.М. Абдуллоев, Д.Р. Рузиев, Д. Лангариева // Конференция молодых ученых, посвященная 80-летию академика АН РТ М.С. Осими.- Душанбе.- 2000. -С.17-18.
  86. Srab Z.G. Acta Chim.Acad Sci Hund. / Z.G. Srab, J. Wajand, K. Burger // - 1975. -V.86, №2. – P.147-158.
  87. Лайнер, А.И. Производство глинозема. / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер // –М.: Металлургия.- 1978. – 340 с.
  88. Райзман В. Применение алюминатных растворов для очистки природных вод. / В. Райзман, С.И. Линеви́ч, Е.В. Вильсон, Л.С. Ниссе, В.В. Никитин // Цветные металлы.- 1993, №3. – С. 36-37.
  89. Гончарук, В.В. Влияние добавок ПАВ на эффективность действия флокулянтов в процессе флотокоагуляционной очистки воды. / В.В. Гончарук, А.В. Лещенко, Т.З. Сотскова // Химия и технология воды.- 2000. - Т.22, №1.
  90. Истомин, С.П. Исследование флотационного способа получения криолита. / С.П. Истомин, С.Г. Мясникова // Цветные металлы.- 1999, №3 – С. 56-58.

91. Рагозин, Л.В. Комплекс мероприятий по утилизации отходов алюминиевого производства./ Л.В. Рагозин, Б.П. Куликов // Цветные металлы.- 2002. Специальный выпуск. – С.36-41.
92. Куликов, Б.П. Анализ термической устойчивости регенерационного криолита при различной глубине отмывки от сульфата натрия. / Б.П. Куликов // Цветные металлы.- 2005.- №1. – С.52-55.
93. Куликов, Б.П. Утилизация отходов со шламовых полей алюминиевых заводов в производстве цемента. / Б.П. Куликов, Л.А. Вертопрахова, М.Н. Пигарев // Цветные металлы.- 2006, №3. – С. 46-51.
94. Патент RU 2393241, 27.06.2010. Способ переработки мелкодисперсных натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия / Б.П. Куликов, М.Д. Николаев, А.А. Кузнецов.
95. Сулейманов, А.А. Физико-химические свойства твердых отходов и продуктов их переработки алюминиевого производства. / А.А. Сулейманов, Д.Р. Рузиев, У.М. Мирсаидов, А.Х. Сафиев // ДАН РТ.- 2005. –Т.48, №9-10. - С. 57-61.
96. Азизов, Б.С. Опытнo-промышленные испытания технологии производства КГК из «сметок» методом выжига. / Б.С. Азизов, А.А. Сулейманов, Д.Р. Рузиев, А.Х. Сафиев // Труды Технологического университета Таджикистана. - Душанбе: Ирфон.- 2004. - Вып.10. - С.112-125.
97. Сулейманов, А.А. Переработка отходов производства алюминия методом выжига. / А.А. Сулейманов, Д.Р. Рузиев, Б.С. Азизов, У.М. Мирсаидов, А.Х. Сафиев // ДАН РТ.- 2005. - Т.48, №9-10. -С. 62-66.
98. Сулейманов, А.А. Результаты опытно-производственных испытаний технологии производства КГК из «сметок». / А.А. Сулейманов, Д.Р. Рузиев, А.Х. Сафиев // Материалы семинара-совещания «Наука - производству». – Таджикский национальный университет. – Душанбе, 2007. – С.46-50.

99. Азизов, Б.С. Спекательный способ получения щелочного коагулянта из отходов производства алюминия. / Б.С. Азизов, Д.Р. Рузиев, А.Х. Сафиев // Вестник Национального университета. – Душанбе, 2005. - №3. - С.96-102.
100. Шерматов, Н. Математическая обработка экспериментальных данных, полученных при спекании шлама. / Н. Шерматов, Д.Р. Рузиев, А.Х. Сафиев // ДАН РТ, 2005. - Т.48, №8. - С. 63-68.
101. Рузиев, Д.Р. Спекательный способ получения алюмината натрия из шламового поля производства алюминия. / Д.Р. Рузиев, У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев // Журн. приклад. химии, 2009. – Т.82, №2. – С.199-202.
102. Рузиев, Д.Р. Кинетика термообработки шламовых отходов производства алюминия. / Д.Р. Рузиев, А.Х. Сафиев // ДАН РТ, 2005. - Т.48, №8. – С.82-86.
103. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ. / Л.М. Ковба, В.Н. Трунов //– М.: МГУ.- 1969. - 160 с.
104. Михеев, В.И. Рентгенометрический определитель минералов./ В.И. Михеев //– М.: ГНТИ.- 1957. - 867 с.
105. Берг, Л.Г. Термография. / Л.Г. Берг, А.В. Николаев, Т.Я. Роде // – М.: Изд. АН СССР.- 1976. -526 с.
106. Берг, Л.Г. Введение в термографию./ Л.Г. Берг // – М.: Наука.- 1969. – 395 с.
107. Малый патент РТ ТЈ №515, 14.03.2012. Способ комплексной переработки твердых фторсодержащих отходов производства алюминия / Х.Сафиев, Б.С.Азизов, Ш.Х.Раджабов [и др.]
108. Малый патент РТ ТЈ №516, ---- 2012. Способ получения флюса «НИИМ» для рафинирования алюминия-сырца / Х.Сафиев, Б.С.Азизов, Ш.Х.Раджабов [и др.]

109. Раджабов, Ш.Х. Термодинамический анализ процесса сернокислотного разложения фтор- и глиноземсодержащих отходов производства алюминия. / Ш.Х. Раджабов, Д.Р. Рузиев, Х.Э. Бобоев, Б.С. Азизов, Х. Сафиев // Вестник Национального университета: Серия естественных наук. – Душанбе.- 2012. -№1/2(81). - С.131-134.
110. Сафиев, Х. Технология получения криолита и фторида алюминия из глинозем-, фторсодержащих отходов производства алюминия. / Х.Сафиев, Ш.О. Кабиров, Б.С. Азизов, Х.А. Мирпочаев, Д.Р. Рузиев, Х.Э. Бобоев, Ш.Х. Раджабов // ДАН РТ – Душанбе.- 2011. –Т.54, №10. - С.845-850.
111. Раджабов, Ш.Х. Кинетика процесса сернокислотного разложения твердых фторсодержащих отходов производства алюминия./ Ш.Х. Раджабов, Дж.Р. Рузиев, Х.Э. Бобоев, Б.С. Азизов, Х. Сафиев // ДАН РТ – Душанбе.- 2013. –Т.56, №1. - С.44-47.
112. Шоев, И.С. Водная обработка твердого остатка, полученного после сернокислотного разложения фтор- и глиноземсодержащих отходов / И.С. Шоев, Ш.Х. Раджабов, М.А. Дододжанов, Д.Р.Рузиев, / Материалы республиканской научно-практической конференции «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов».- Научно-исследовательский институт, Таджикского национального университета, 6 -7 декабря 2013 г. Душанбе-2013, с.76-80.
113. Шоев, И.С. Известково-щелочная обработка промежуточного раствора сульфата алюминия / И.С. Шоев, Ш.Х. Раджабов, А.Х. Сафиев, Д.Р.Рузиев, Б.С. Азизов / Материалы республиканской научно-практической конференции «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов».- Научно-исследовательский институт, Таджикского национального университета, 6 -7 декабря 2013 г. Душанбе-2013, с.81-84.

114. Раджабов, Ш.Х., Комплексная переработка фтор,-глинозёмсодержащих отходов производства алюминия./ Ш.Х. Раджабов, И.С. Шоев, Н.П. Мухамедиев, Дж.Р. Рузиев, А.Х. Сафиев, Х.Э. Бобоев, Х.А. Мирпочаев, Х. Сафиев // ДАН РТ – Душанбе.- 2014. –Т.57, №1. - С.51-56.
115. Сафиев, А.Х. Утилизация отходов производства алюминия / А.Х. Сафиев, Ш.Х.Раджабов, Х.Э. Бобоев, Н.П.Мухамедиев, Дж.Р.Рузиев / Материалы научной конференции «Современные проблемы естественных и социальногуманитарных наук».-посвященная 10-летию Научно-исследовательского институт, Таджикского национального университета, 28 -29 ноября 2014 г. Душанбе-2014, с. 140- 141

**Автор выражает искреннюю  
благодарность научному консультанту работы  
академику Академии Наук Республики Таджикистана  
Сафиеву Хайдару Сафиевичу  
за ценные советы и внимание, проявленное к настоящей диссертации**