

Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2017 10(1) 22-29

~ ~ ~

УДК 669.713.7

Low-Modulus Cryolite Production Methods Using Anode Gas Cleaning Solutions of Aluminum Smelting

**Aleksandr A. Gavrilenko^a,
Anatoliy N. Baranov^b, Nina V. Nemchinova^b,
Lyudmila V. Gavrilenko^{*c} and Pavel A. Yakushevich^a**

^a“RUSAL Bratsk” JSC

RUSAL Bratsk, Bratsk, 665716, Russia

^bIrkutsk National Research Technical University

83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russia

^c“RUSAL ETC” LLC

37/1 Pogranichnikov Str., Krasnoyarsk, 660111, Russia

Received 27.02.2017, received in revised form 15.03.2017, accepted 23.03.2017

The article deals with the methods of low-modulus cryolite production (LMC). The first method is to produce LMC by chiolite and aluminum fluoride crystallization. The experimental data indicated that both aluminum fluoride and LMC can be produced from acid gas cleaning solutions. The second method is to produce LMC by handling regeneration cryolite with gas cleaning solutions with addition of an aqueous slurry of aluminum hydrate. Laboratory tests proved the possibility of producing secondary cryolite with a preselected CD by changing the technological parameters of washing off of regeneration cryolite. The authors also carried out pilot tests of washing off of regeneration cryolite with hexafluoro-aluminum acid commercially produced using corrosion inhibitors.

Keywords: Cryolite ratio, low-modulus cryolite, chiolite, aluminum fluoride, corrosion inhibitors, hexafluoro-aluminum acid.

DOI: 10.17516/1998-2836-0002.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: Lyudmila.Gavrilenko@rusal.com

Технология получения низкомодульного криолита из растворов очистки анодных газов алюминиевого производства

**А.А. Гавриленко^а, А.Н. Баранов^б,
Н.В. Немчинова^б, Л.В. Гавриленко^в, П.А. Якушевич^а**

^аОАО «РУСАЛ Братск»

Россия, 665716, Братск, ОАО «РУСАЛ Братск»

*^бИркутский национальный исследовательский
технический университет*

Россия, 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83

^вООО «РУСАЛ ИТЦ»

Россия, 660111, Красноярск, ул. Пограничников, 37/1

В статье исследованы способы промышленного производства низкомодульного криолита (НМК). Первый способ – получение НМК путем кристаллизации хиолита и фтористого алюминия. Экспериментальные данные показали возможность получения как фтористого алюминия, так и низкомодульного криолита из кислых растворов газоочистки. Вторым способом – получение НМК путем обработки регенерационного криолита растворами газоочистки с добавлением водной суспензии гидроксида алюминия. По результатам лабораторных исследований доказана возможность получения вторичного криолита с заданным криолитовым отношением (КО) за счёт изменения технологических параметров отмывки регенерационного криолита. Авторами также были проведены опытно-промышленные испытания отмывки регенерационного криолита гексафторалюминиевой кислотой, полученной в промышленных условиях с использованием ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: криолитовое отношение, низкомодульный криолит, хиолит, фтористый алюминий, ингибиторы коррозии, гексафторалюминиевая кислота.

Производство первичного алюминия в России является передовой и конкурентноспособной отраслью промышленности, вносящей значительный вклад в развитие экономики нашей страны [1].

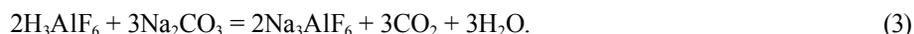
В основе электролитического получения алюминия лежит электролиз криолит-глиноземного расплава, содержащего в своем составе глинозем, криолит и другие фтористые соединения [2, 3]. Помимо алюминия-сырца, который выступает основным продуктом электролитического производства, образуются такие продукты, как отходящие технологические газы и угольная пена, направляемые на производство вторичного криолита [4, 5]. Большая часть фторуглеродсодержащих техногенных отходов, размещаемых на шламовых полях и оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, образуется при производстве флотационного и регенерационного криолита. В связи с этим работы, направленные на рециклинг данных материалов с одновременным извлечением ценных компонентов

и получением продуктов, повторно используемых в производственном цикле, актуальны [6, 7].

Криолит $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ (или гексафторалюминат натрия) представляет собой комплексную соль из фторидов алюминия и натрия. Наиболее распространенный способ получения криолита из плавикового шпата – кислотный. При разложении плавикового шпата CaF_2 серной кислотой H_2SO_4 образуется фтористый водород HF и гипс CaSO_4 :



Фтористый водород поглощается водой с образованием плавиковой кислоты. Для получения криолита в раствор плавиковой кислоты вводят необходимое количество гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и соды кальцинированной Na_2CO_3 :



Криолит, получаемый по существующей технологии на ОАО «Полевской криолитовый завод» (ТИ 48-0117-20-01-06 «Производство криолита искусственного технического»), характеризуется криолитовым отношением (молярное отношение NaF к AlF_3), равным 1,7. Реакция кристаллизации криолита протекает по уравнению



Полученный криолит подвергается обезвоживанию, сушке и далее транспортируется в мягкой таре потребителю.

В настоящее время регенерационный криолит получают в производстве алюминия по реакции



Фторид и бикарбонат натрия образуются при очистке отходящих газов электролизного производства путем орошения их раствором кальцинированной соды [8]:



В целом, технология и аппаратно-техническое оформление процесса производства фтористого алюминия и свежего криолита аналогичны процессу регенерации фтора из растворов газоочистки на ОАО «РУСАЛ Братск». Существенное отличие заключается лишь в том, что получаемый на Братском алюминиевом заводе регенерационный криолит имеет $\text{KO} = 2,9\text{-}3,0$, что снижает эффективность процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов при его возможном непосредственном использовании в технологии за счет повышения температуры расплава, приводящего к негативным последствиям (испарение компонентов электролита, увеличение скорости циркуляции расплава, образование нежелательного карбида алюминия и др.) [3]. Для получения низкомолекулярного криолита по реакции (4) необходимо проводить орошение отходящих газов водой с получением раствора плавиковой кислоты. Известно, что использование кислотной схемы очистки отходящих газов требует использования оборудования из

коррозионностойких материалов. В настоящее время основные аппараты системы газоочистки выполнены из стали марки СтЗ, и для защиты их от коррозии мы предлагаем использовать ингибиторы кислотной коррозии [9, 10]. Данные ингибиторы коррозии, представляющие собой азотсодержащие органические соединения (оксазолидины), были использованы нами на стадии лабораторных исследований и полупромышленных испытаний [9, 10]. В дальнейшем при проведении опытно-промышленных испытаний мы применяли ингибитор коррозии КИ-1МР, производимый в промышленных масштабах.

Для изучения возможности получения низкомодульного регенерационного криолита на ОАО «РУСАЛ Братск» была разработана программа испытаний, включающая в себя:

- 1) обзор технической литературы;
- 2) изучение технологии производства фтористого алюминия и свежего криолита;
- 3) проведение научного поиска по производству фтористого алюминия и низкомодульного криолита;
- 4) проведение научного поиска по подбору ингибиторов коррозии металла;
- 5) лабораторные исследования по подбору технологических параметров по направлениям;
- 6) получение низкомодульного криолита;
- 7) обработку кислым раствором щелочного криолита с применением ингибитора коррозии.

Лабораторные исследования, химический анализ исходных материалов и полученных продуктов проводили на базе Центральной заводской лаборатории ОАО «РУСАЛ Братск» с применением сертифицированного оборудования.

Моделирование процессов получения низкомодульного криолита было основано на использовании искусственных кислотных растворов, имитирующих растворы, которые были получены в промышленных условиях с концентрацией кислот $\text{HF} = 14\text{г/л}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 = 22\text{г/л}$. Применялись ингибиторы коррозии для защиты металлоконструкций оборудования и трубопроводов от разрушения.

В ходе лабораторных испытаний были исследованы два принципиально отличающихся способа получения НМК:

- 1) получение НМК из кислых растворов газоочистки и водной суспензии гидроксида алюминия путем кристаллизации из них хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) и фтористого алюминия (AlF_3);
- 2) получение НМК путем обработки щелочного регенерационного криолита кислыми растворами газоочистки с добавлением водной суспензии гидроксида алюминия.

Для получения низкомодульного криолита из кислых растворов газоочистки (рис. 1) использовали три емкости. В первой находился кислый раствор, во второй – сода кальцинированная, в третьей – водная суспензия гидроксида алюминия. Самостоятельно готовили содовый раствор, нагретый до $70\text{-}75\text{ }^\circ\text{C}$, и водную суспензию гидроксида алюминия, которая нагревалась до температуры $45\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$. Затем в предварительно нагретый до $40\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$ кислый раствор с добавлением ингибитора коррозии КИ-1МР подавали суспензию гидроксида алюминия при постоянном помешивании (процесс получения гексафторалюминиевой кислоты H_3AlF_6). После помутнения раствора (через ≈ 30 мин после вливания суспензии $\text{Al}(\text{OH})_3$) постепенно подавали

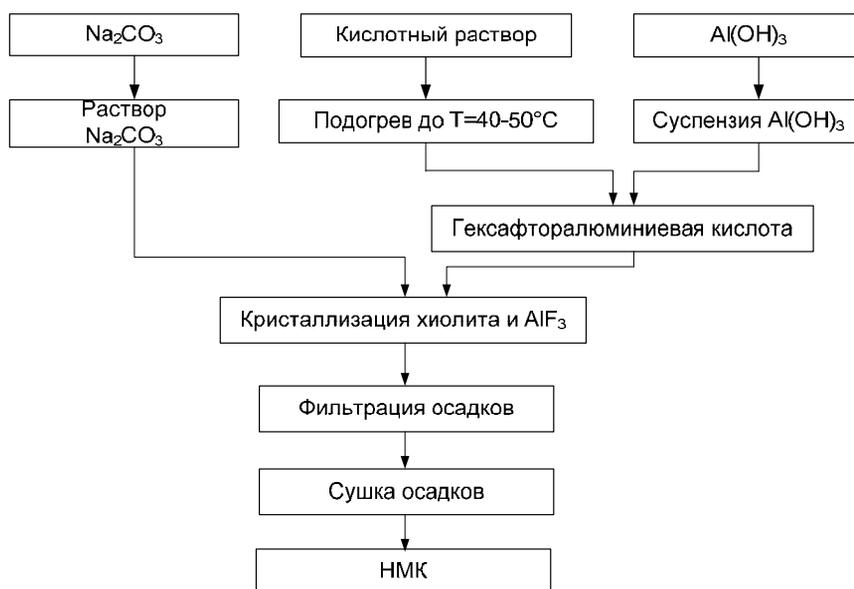


Рис. 1. Схема получения НМК из кислых растворов

Таблица 1. Результаты эксперимента по получению НМК из кислых растворов газоочистки

№ эксперимента	Криолитовое отношение	Примечание
1	0,4	Испытание различных соотношений и концентраций реагирующих веществ
2	0,8	
3	1,0	
4	1,4	
5	1,08	
6	1,10	

содовый раствор. В этот момент наблюдалось интенсивное протекание химической реакции, сопровождающейся повышением температуры реакционной массы, выделением газов и образованием пены. После окончания химической реакции в осадок выпадали мелкодисперсные кристаллы белого цвета. Далее пульпа отстаивалась и фильтровалась, а образовавшийся осадок подвергался сушке. Результаты определения криолитового отношения в осадке приведены в табл. 1.

Анализ полученных данных позволяет подтвердить, что, изменяя навески соды кальцинированной и гидроксида алюминия, можно получить как фтористый алюминий, так и низкомолекулярный криолит из кислых растворов.

Для получения НМК путем обработки регенерационного криолита кислыми растворами газоочистки (рис. 2) в отделении кристаллизации криолита отбирали пробы регенерационного криолита. Аналогично первому способу готовилась водная суспензия гидроксида алюминия (подогрев и перемешивание). В нагретый до температуры 40 °С кислый раствор

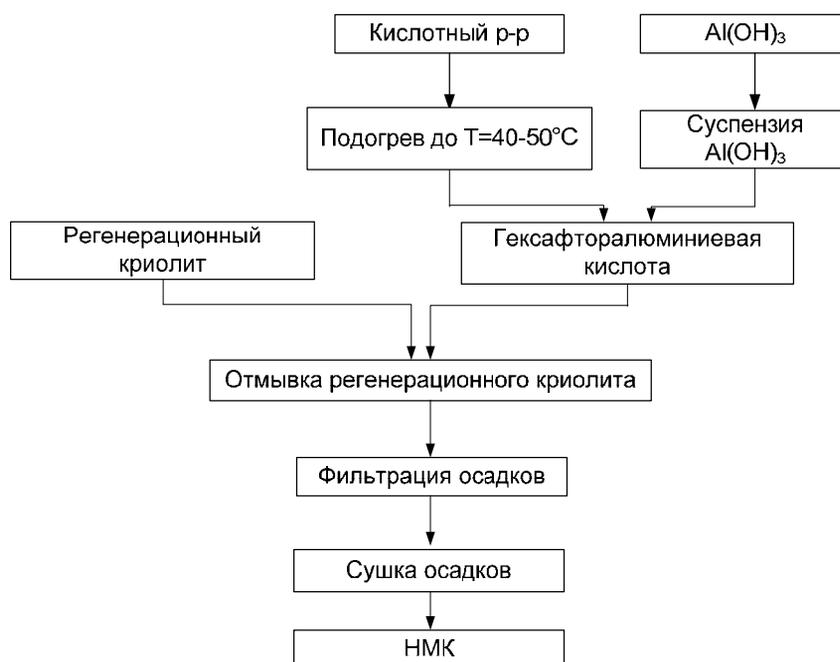


Рис. 2. Схема получения НМК методом отмывки регенерационного криолита кислотным раствором

вливалась подогретая суспензия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Проводилось тщательное перемешивание, в результате чего кислотный раствор становился мутным; при этом повышалась его температура, что подтверждало образование гексафторалюминиевой кислоты. После этого в образовавшийся раствор постепенно подавалась пульпа регенерационного криолита и тоже тщательно перемешивалась.

Процесс обработки щелочного криолита в кислой среде протекал в течение 40-60 мин, после чего пульпа отстаивалась, фильтровалась и отправлялась на сушку. В табл. 2 приведены результаты эксперимента по обработке регенерационного криолита кислотными растворами.

На основании полученных результатов можно сделать следующий вывод: изменение технологических параметров отмывки щелочного криолита кислотным раствором с добавлением водной суспензии гидроксида алюминия позволит получить вторичный криолит с заданным КО.

Так как получение НМК по способу кристаллизации из кислых растворов газоочистки требовал материальных затрат на обвязку аппаратурно-технологической схемы и монтаж транспортной схемы для закачки кислого раствора в процесс кристаллизации, то для проведения опытно-промышленных испытаний был использован менее затратный способ отмывки регенерационного криолита.

В табл. 3 приведены результаты химического анализа щелочного криолита и обработанного гексафторалюминиевой кислотой, полученной в промышленных условиях на участке производства фтористых солей ОАО «РУСАЛ Братск».

Результаты опытно-промышленных испытаний подтвердили возможность получения вторичного криолита с заданным криолитовым отношением.

Таблица 2. Результаты эксперимента по обработке регенерационного криолита кислым раствором газоочистки

№ эксперимента	КО до обработки	КО после обработки	ΔКО	Примечание
1	3,1	2,48	- 0,62	Обработка регенерационного криолита при различных температурных и реагентных режимах
2	3,1	2,55	- 0,55	
3	3,1	2,57	- 0,53	
4	3,1	2,81	- 0,29	
5	3,1	2,74	- 0,36	
6	3,4	2,4	- 1,00	
7	3,4	2,5	- 0,90	
8	3,4	2,3	- 1,10	
9	3,4	2,5	- 0,90	
10	3,4	2,6	- 0,80	
11	3,4	2,7	- 0,70	
12	3,4	2,8	- 0,60	

Таблица 3. Результаты опытно-промышленных испытаний по получению НМК

Проба регенерационного криолита	Определяемые элементы, мас. %			КО	ΔКО
	F	Al	Na		
До отмывки	44,4	10,9	31,8	3,12	- 0,59
После отмывки	44,6	17,0	24,0	2,53	

По результатам проведенных исследований и опытно-промышленных испытаний установлено следующее:

1. В системе газоочистки электролизного производства алюминия можно получить необходимое количество плавиковой и серной кислот.
2. Для защиты металлоконструкций, изготовленных из стали марки Ст3, от кислотной коррозии необходимо использовать ингибитор КИ-1МР.
3. Низкомодульный криолит с заданным КО можно получить двумя способами:
 - за счёт реакции кристаллизации хиолита или фтористого алюминия при смешивании кислотного раствора, полученного в системе газоочистки, с суспензией гидроксида алюминия при добавлении содового раствора;
 - обработкой щелочного регенерационного криолита гексафторалюминиевой кислотой.

Список литературы

1. Сизяков В.М., Власов А.А., Бажин В.Ю. Стратегические задачи металлургического комплекса России. *Цветные металлы* 2016. 1. С. 32-38 [Sizyakov V.M., Vlasov A.A., Bazhin V.Yu. Strategic tasks of Russian metallurgical complex. *Nonferrous metals* 2016. 1, p. 32-38 (in Russ.)]

2. Grjotheim K., Kvande H. *Introduction to Aluminium Electrolysis*. Dusseldorf Aluminium Verlag, 1993. 260 p.

3. Зельберг Б.И., Рагозин Л.В., Баранцев А.Г., Ясевич О.И., Григорьев В.Г., Баранов А.Н. Справочник металлурга. Производство алюминия и сплавов на его основе. Санкт-Петербург: МАНЭБ 2013. 143 с. [Zelberg B.I., Ragozin L.V., Barantsev A.G. Yasevich O.I., Grigoryev V.G., Baranov A.N. Steel Worker's Guide. Aluminum and Aluminum Alloys Production. Saint Petersburg: MANEB 2013. 143 p. (in Russ.)]

4. Минцис М.Я., Поляков П.В., Сиразутдинов Г.А. Электрметаллургия алюминия. Новосибирск: Наука 2001. 368 с. [Mintsis M.Ya., Polyakov P.V., Sirazutdinov G.A. Aluminum Electrometallurgy. Novosibirsk: Nauka 2001. 368 p. (in Russ.)]

5. Гавриленко Л.В. Повышение эффективности производства вторичного криолита из отходов алюминиевых заводов (на примере ОАО БрАЗ компании «РУСАЛ»). Автореферат дисс. канд. техн. наук. Иркутск 2005. 16 с. [Gavrilenko L.V. Increasing the efficiency of secondary cryolite production from aluminum smelters waste (for example, JSK BrAZ of «RUSAL» company). Abstract of diss. cand. of techn. Sci. Irkutsk 2005. 16 p. (in Russ.)]

6. Баранов А.Н., Немчинова Н.В., Аникин В.В., Моренко А.В. Рециклинг и утилизация фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства. *Вестник Иркутского государственного технического университета* 2012. Т. 2 (61). С. 63-70. [Baranov A.N., Nemchinova N.V., Anikin V.V., Morenko A.V. Recycling and utilization of fluorine-and- carboncontaining wastes of aluminum production. *Proceedings of Irkutsk State Technical University* 2012. Vol. 2 (61), p. 63-70 (in Russ.)]

7. Якушевич П.А., Немчинова Н.В., Гавриленко Л.В. Изучение технологических параметров получения углеродсодержащего продукта из техногенного сырья ОАО «РУСАЛ БРАТСК». *Вестник Иркутского государственного технического университета* 2016. Т. 8(115). С. 161-168 [Yakushevich P.A., Nemchinova N.V., Gavrilenko L.V. The study of technological parameters of production of carbonaceous product from technogenic raw materials of JSC «RUSAL Bratsk». *Proceedings of Irkutsk State Technical University* 2016. Vol. 8(115), p. 161-168 (in Russ.)]

8. Куликов Б.П., Истомина С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. 2-е изд. Красноярск: ООО «Классик Центр» 2004. 480 с. [Kulikov B.P., Istomin S.P. Aluminum Smelting Waste Management. 2nd Ed. Krasnoyarsk: Klassik Centr 2004. 480 p. (in Russ.)]

9. Баранов А.Н., Гусева Е.А., Красноперов А.Н., Гавриленко Л.В. Применение ингибиторов коррозии в производстве фтористых солей. *Электрметаллургия легких металлов*. Иркутск, ОАО СУАЛ – Холдинг, ОАО СибВАМИ 2003. С. 41-42 [Baranov A.N., Guseva E.A., Krasnoperov A.N., Gavrilenko L.V. Application of Corrosion Inhibitors in Fluoride Production. *Electrometallurgy of Light Metals*. Irkutsk. JSC Saul-Holding, JSC SibVAMI 2003, p. 41-42 (in Russ.)]

10. Баранов А.Н., Кухарев Б.Ф., Станкевич В.К., Клименко Г.Р., Лобанова Н.А., Ковалюк Е.Н., Баяндин В.В., Тиунов М.П. Новые ингибиторы кислотной коррозии сталей. Наука – производству. ИРИХ СО РАН Новосибирск 2003. Т. 6, с. 36-37. [Baranov A.N., Kukharev B.F., Stankevich V.K., Klimenko G.R., Lobanova N.A., Kovalyuk E.N., Bayandin V.V., Tiunov M.P. New Inhibitors of Acid Steel Corrosion. *Science for Industries* 2003. Vol. 6, p. 36-37 (in Russ.)]