



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)  
УДК 669.71.002.68

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.027



## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННОГО ФЛЮОРИТА И РАСТВОРА КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ ИЗ ОТХОДОВ И ПРОМПРОДУКТОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Борис Петрович Куликов<sup>1</sup>, Наталья Валерьевна Васюнина<sup>2</sup>,  
Ирина Владимировна Дубова<sup>3</sup>, Александр Сергеевич Самойло<sup>4</sup>,  
Руслан Олегович Баланев<sup>5</sup>, Александр Иннокентьевич Безруких<sup>6</sup>,  
Юрий Викторович Байковский<sup>7</sup>, Николай Сергеевич Домбровский<sup>8</sup>

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>1</sup> Kulikov-Boris@yandex.ru

<sup>2</sup> nvasyunina@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4334-3914>

<sup>3</sup> idubova@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3910-7513>

<sup>4</sup> asamoylo@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-6465>

<sup>5</sup> rbalanev@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0009-0008-7355-2830>

<sup>6</sup> decibeel@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0448-9793>

<sup>7</sup> baykovskiy98@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5571-3129>

<sup>8</sup> dns0802@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-5075-726X>

**Аннотация.** В статье изложены результаты экспериментальных исследований по поиску оптимальных условий синтеза искусственного флюорита и раствора каустической соды из фторсодержащих отходов и промпродуктов алюминиевого производства методом каустификации. В основу метода положена конверсия фторалюминатов натрия в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{NaOH}$  в результате обработки отходов и промпродуктов алюминиевого производства известковым молоком. Установлена эмпирическая зависимость оптимального отношения  $\text{Ж} : \text{T}$  в реакционной смеси от концентрации фтора и молярного отношения  $\text{NaF} : \text{AlF}_3$  в отходах и промпродуктах. Для получения раствора каустической соды без примеси алюмината натрия предложено вводить в реакционную смесь избыток извести для связывания образующегося  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в нерастворимый катоит  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ . Количество вводимой активной извести прямо пропорционально концентрации фтора в отходах и промпродуктах, связанного в  $\text{NaF}$  и  $\text{AlF}_3$ , и концентрации алюминия в отходах и промпродуктах, связанного в  $\text{AlF}_3$ .

**Ключевые слова:** отходы и промпродукты алюминиевого производства, каустификация, известковое молоко, искусственный флюорит, алюминатный раствор, каустическая сода.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский Федеральный университет», номер проекта FSRZ-2023-0009.

**Для цитирования:** Усовершенствование технологии синтеза искусственного флюорита и раствора каустической соды из отходов и промпродуктов алюминиевого производства / Б. П. Куликов [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 2, С. 208–216. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.027. EDN: <https://elibrary.ru/TUQJHY>.

## IMPROVEMENT OF TECHNOLOGY FOR SYNTHESIS OF ARTIFICIAL FLUORITE AND CAUSTIC SODA SOLUTION FROM WASTE AND MIDDINGS OF ALUMINUM PRODUCTION

Boris P. Kulikov<sup>1</sup>, Natalia V. Vasyunina<sup>2</sup>, Irina V. Dubova<sup>3</sup>,  
Alexandr S. Samoilo<sup>4</sup>, Ruslan O. Balanev<sup>5</sup>, Alexandr I. Bezrukikh<sup>6</sup>,  
Yuriy V. Baykovskiy<sup>7</sup>, Nikolay S. Dombrovskiy<sup>8</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7</sup> Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

<sup>1</sup> Kulikov-Boris@yandex.ru

<sup>2</sup> nvasyunina@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4334-3914>

<sup>3</sup> idubova@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3910-7513>

<sup>4</sup> asamoylo@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-6465>

<sup>5</sup> rbalanev@sfu-kras.ru, <https://orcid.org/0009-0008-7355-2830>

<sup>6</sup> decibeel@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0448-9793>

<sup>7</sup> baykovskiy98@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5571-3129>

<sup>8</sup> dns0802@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-5075-726X>

**Abstract.** *The article presents the results of experimental studies on the search for optimal conditions for the synthesis of artificial fluorite and a solution of caustic soda from fluorine-containing waste and middlings of aluminum production by the causticization method. The method is based on the conversion of sodium fluoroaluminates to  $\text{CaF}_2$  and  $\text{NaOH}$  as a result of the treatment of waste and middlings of aluminum production with lime milk. The empirical dependence of the optimal ratio  $L : S$  in the reaction mixture on the concentration of fluorine and the molar ratio of  $\text{NaF} : \text{AlF}_3$  in waste and middlings has been established. To obtain a solution of caustic soda without sodium aluminate impurities, it was proposed to introduce an excess of lime into the reaction mixture to bind the resulting  $\text{Al}(\text{OH})_3$  to the insoluble  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  cathoite. The amount of active lime introduced is directly proportional to the concentration of fluorine in the waste and middlings, bound in  $\text{NaF}$  and  $\text{AlF}_3$ , and the concentration of aluminum in the waste and middlings, bound in  $\text{AlF}_3$ .*

**Keywords:** waste and middlings of aluminum production, causticization, milk of lime, artificial fluorite, aluminate solution, caustic soda.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the state assignment for science of the Siberian Federal University, project number FSRZ-2023-0009.

**For citation:** Kulikov, B.P., Vasyunina, N.V., Dubova, I.V., Samoilo, A.S., Balanev, R.O., Bezrukikh, A.I. & Baykovskiy, Yu.V. (2024). Improvement of the technology for the synthesis of artificial fluorite and caustic soda solution from waste and middlings of aluminum production. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 208-216. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.02.027. EDN: <https://TUQJHY>.

### ВВЕДЕНИЕ

Специфика производства алюминия в электролизерах с самообжигающимися анодами (анодами Содерберга) характеризуется образованием несколько видов натрий-фтор-углеродсодержащих отходов. К наиболее масштабным из них относятся:

- пыль электрофильтров (ПЭФ);
- шлам газоочистки (ШГО);
- хвосты флотации угольной пены (ХФУП);
- отработанная угольная футеровка (ОУФ).

Несмотря на то, что перечисленные отходы официально позиционируются 3-м и 4-м классами опасности (умеренно опасные и малоопасные), в них содержатся соединения 1-го класса опасности – чрезвычайно опасные

(бенз(а)пирен и другие полициклические ароматические углеводороды) и 2-го класса опасности – высоко опасные (фтористые соли). Мелкодисперсные натрий-фтор-углеродсодержащие отходы (ПЭФ, ШГО, ХФУП) размещают на шламовых полях алюминиевых заводов, а кусковые отходы (ОУФ) – на полигонах промышленных отходов. Накопление гигантских объемов токсичных отходов делает актуальным разработку способов их переработки и утилизации. В научной и патентной литературе описаны тысячи технических решений по переработке твердых отходов алюминиевого производства [1–6]. Причем часть этих решений подкреплены положительными результатами опытно-промышленных испытаний. Несмотря на наличие колоссальной

научной и экспериментальной базы, за годы существования отечественной алюминиевой промышленности отмечено лишь несколько положительных примеров крупномасштабной переработки отходов алюминиевого производства. Основным фактором, сдерживающим внедрение природоохранных и ресурсосберегающих разработок в России, является слабое природоохранное законодательство и отсутствие объективного контроля над деятельностью промышленных предприятий.

Несмотря на это, в научных кругах продолжают работы по созданию новых, оригинальных решений, направленных на снижение экологической опасности алюминиевого производства. Одно из таких направлений – получение искусственного флюорита из отходов различных производств [7–9].

Еще одним перспективным направлением получения искусственного флюорита для нужд цементной промышленности или черной металлургии является технология каустификации натрий-фтор-углеродсодержащих отходов [10–12]. Каустификация предусматривает обработку натрий-фтор-углеродсодержащих отходов известковым молоком при повышенной температуре, перемешивании реакцион-

ной смеси и при определенном весовом отношении жидких и твердых реагентов. Известковое молоко представляет водную суспензию твердого гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с небольшим количеством растворенной извести (0,13–0,17 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ). Натрий-фтор-содержащие соединения в отходах представлены, в основном, фторалюминатами натрия: криолитом  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и хиолитом  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ . Метод каустификации может быть применен не только к отходам, но и к фторсодержащим промпродуктам алюминиевого производства. К последним относятся электролитная угольная пена, оборотный электролит и вторичный криолит.

### ОПТИМИЗАЦИЯ ВЕСОВОГО ОТНОШЕНИЯ Ж : Т ПРИ КАУСТИФИКАЦИИ ОТХОДОВ И ПРОМПРОДУКТОВ АЛЮМИНЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

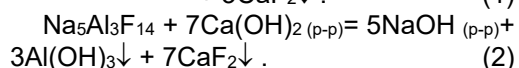
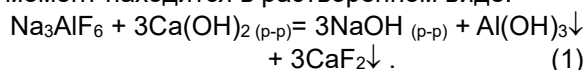
Основные виды отходов и промпродуктов алюминиевого производства существенно отличаются по содержанию фтора. В таблице 1 показаны пределы изменения концентрации фтора в натрий-фтор-углеродсодержащих отходах и промпродуктах.

Таблица 1 – Содержание фтора в отходах и промпродуктах алюминиевого производства

Table 1 - Fluorine content in waste and industrial products of aluminum production

№	Отходы и промпродукты	Содержание фтора, % вес.
1	ПЭФ	19–27
2	ШГО	22–30
3	ХФУП	6–11
4	ОУФ	6–15
5	Отходы со шламового поля	11–22
6	Угольная пена	28–36
7	Вторичный криолит	43–48
8	Оборотный электролит	52–55

При каустификации во взаимодействие с фторалюминатами натрия, содержащимися в отходах и промпродуктах, вступает небольшое количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , которое в данный момент находится в растворенном виде:



По мере расходования  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , находящегося в растворе, растворяются новые порции  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и вступают во взаимодействие с криолитом и хиолитом. Таким образом, происходит постепенное растворение твердого  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , взаимодействие его с фторалюминатами натрия с образованием продуктов реакции:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{NaOH}$ . В результате в

реакционном растворе возрастает концентрация  $\text{NaOH}$ . Повышение щелочности раствора за счет наработки  $\text{NaOH}$  снижает растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , тем самым замедляет скорость химических реакций (1, 2). При высокой концентрации в растворе  $\text{NaOH}$  растворение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  может полностью прекратиться. Следовательно, приостановятся и реакции (1, 2).

Таким образом, концентрация  $\text{NaOH}$  в продуктах взаимодействия является фактором, влияющим на скорость и глубину взаимодействия фторалюминатов натрия с гидроксидом кальция.

В свою очередь, концентрация  $\text{NaOH}$  в растворе зависит от содержания натрия и фтора в отходах и промпродуктах, а также от

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННОГО ФЛЮОРИТА И РАСТВОРА КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ ИЗ ОТХОДОВ И ПРОМПРОДУКТОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

весового отношения жидкого к твердому (Ж : Т) в реакционной смеси. Отношение Ж : Т при обработке отходов и промпродуктов известковым молоком непостоянно, т. к. количество жидких и твердых реагентов в результате взаимодействия непрерывно меняется. При этом количество твердого в продуктах снижается, а раствора – увеличивается (см. реакции 1, 2). По окончании взаимодействия, за счет перехода в раствор каустической щелочи, вес твердых продуктов, по сравнению с весом исходных твердых реагентов, снижается: для реакции 1 – на ~28 %, для реакции 2 – на ~20 %. В реакционной смеси, где наряду с фторалюминатами натрия присутствуют другие компоненты (углерод, оксид алюминия и др.), количество твердых продуктов в ходе реакции также снижается, но в меньшей степени, пропорционально содержанию фтора в отходах.

Чем больше содержание фтора в отходах и промпродуктах, тем больше должно быть отношение Ж : Т в реакционной смеси, чтобы не допустить чрезмерного повышения концентрации NaOH в растворе и замедления скорости взаимодействия реагентов. При низкой концентрации фтора в отходах (6–10 %) нецелесообразно вводить в процесс большое количество воды. Это приведет к непроизводительному расходу воды, энергоносителей на нагрев реакционной смеси и получению низко концентрированного раствора щелочи.

При переработке отходов и промпродуктов с высоким содержанием фторалюминатов натрия и невысоким отношением Ж : Т увеличивается продолжительность взаимодействия за счет замедления скорости каустификации. В некоторых случаях при высокой концентрации NaOH в жидких продуктах взаимодействие может пройти не полностью, и в твердых продуктах останутся непрореагировавшие фторалюминаты натрия.

Экспериментальным путем установлена зависимость отношения Ж : Т в реакционной смеси:

$$\text{Ж:Т} = [1 + (\text{М.О.} - 2,4) \cdot 4,8] \times [-0,0028 \times F^2 + 0,3074 \times F + 0,2229], \quad (3)$$

где Ж : Т – весовое отношение жидкого к твердому, Т = 1;

М.О. – молярное отношение NaF : AlF<sub>3</sub> в отходах;

F – концентрация фтора в отходах, % вес.

Зависимость (3) устанавливает начальное отношение Ж : Т в реакционной смеси. За твердое в реакционной смеси принимают суммарный вес отходов и стехиометрический, на образование CaF<sub>2</sub> – вес Ca(OH)<sub>2</sub>, без учета избытка Ca(OH)<sub>2</sub> и веса примесей в извести.

На практике известьсодержащее сырье содержит от 5 до 20 % примесей, которые не оказывают влияние на концентрацию NaOH в жидких продуктах. Весовое отношение Ж : Т в реакционной смеси устанавливают только на момент начала взаимодействия.

Молярное отношение NaF : AlF<sub>3</sub> во фторалюминатах натрия зависит от вида отходов и изменяется от 2,4 до 3,0. В частности, М.О. фторалюминатов натрия в ПЭФ и ХФУП изменяется в пределах 2,40–2,55. ШГО содержит только криолит, поэтому его М.О. = 3,0.

На рисунке 1 зависимость (3) представлена графически для М.О. = 2,4 (синяя линия) и М.О. = 3,0 (красная линия). Для всех отходов и промпродуктов оптимальное отношение Ж : Т находится в области, ограниченной этими кривыми.

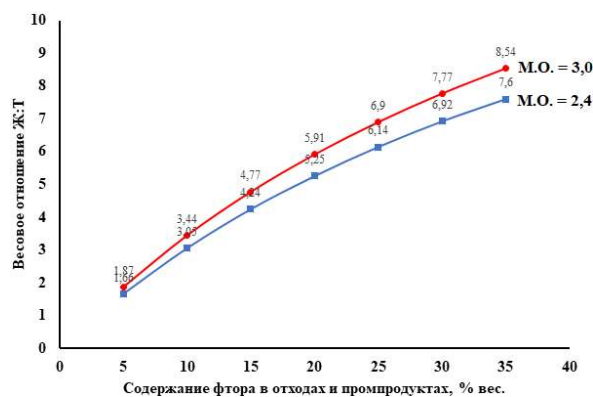


Рисунок 1 – Отношение Ж : Т в реакционной смеси, в зависимости от концентрации фтора в отходах и молярного отношения NaF : AlF<sub>3</sub>

Figure 1 - The ratio of L : S in the reaction mixture, depending on the concentration of fluorine in the waste and the molar ratio of NaF : AlF<sub>3</sub>

В качестве примера приведем описание эксперимента по каустификации пыли электрофильтров (ПЭФ) в лабораторных условиях. Приготовили 2 пробы ПЭФ по 50 г каждая. Состав ПЭФ в обеих пробах одинаков: содержание фтора = 24,5 %; молярное отношение NaF : AlF<sub>3</sub> = 2,46. Провели два опыта по обработке ПЭФ гидроксидом кальция в водном растворе при перемешивании. Количество добавляемого активного Ca(OH)<sub>2</sub> в опытах составило 23,86 г. Температура реакционной смеси 70 °С, продолжительность обработки 40 мин. Для первой пробы начальное весовое отношение Ж : Т, рассчитанное по формуле (3), составило 6,15 : 1. Для второй пробы начальное весовое отношение Ж : Т установили равным 4 : 1.

В таблицах 2, 3 приведены результаты экспериментов.

Таблица 2 – Характеристика твердых и жидких продуктов каустификации ПЭФ  
Table 2 - Characteristics of solid and liquid DEF caustification products

Показатели, размерность	Опыт 1	Опыт 2
Вес твердого продукта, г	63,71	65,11
Вес раствора, г	468,25	307,0
Плотность раствора, г/см <sup>3</sup>	1,03	1,03
Объем раствора, см <sup>3</sup>	454,6	298,0
Концентрация Na <sub>2</sub> O в растворе, г/дм <sup>3</sup>	19,9	27,1

Таблица 3 – Состав твердых продуктов каустификации ПЭФ  
Table 3 - Composition of solid DEF caustification products

Формула	Соединения	Содержание соединений, % вес.	
		Опыт 1	Опыт 2
C	Graphite	27,9	27,2
CaF <sub>2</sub>	Fluorite	39,5	34,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Corundum	19,4	18,9
Ca(OH) <sub>2</sub>	Portlandite	1,22	2,65
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub>	Katoite	2,24	6,90
Al(OH) <sub>3</sub>	Nordstrandite	8,16	4,12
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	Cryolite	–	3,35
Прочие		1,58	1,98

Из полученных результатов следует, что в опыте 2 (начальное отношение Ж : Т = 4 : 1) высокая концентрация Na<sub>2</sub>O в реакционном растворе (27,1 г/дм<sup>3</sup>) замедлила скорость химической реакции, в результате чего часть криолита в отходах до конца не прореагировала. Снижение весового отношения Ж : Т = 6,15 : 1, рассчитанного по формуле (3), до 4 : 1 увеличивает продолжительность взаимодействия реагентов.

Полученная экспериментальным путем зависимость (3) оптимизирует каустификацию фторалюминатов натрия гидроксидом кальция. Оптимизация заключается в гарантированном обеспечении полноты протекания процесса, в использовании минимально необходимого и достаточного количества воды, в стабилизации концентрации Na<sub>2</sub>O в жидких продуктах, снижении расхода теплоносителей на нагрев реакционной смеси.

### ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРА КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ

При обработке фторсодержащих отходов и промпродуктов известковым молоком установлено, что в растворе, отделенном от твердых продуктов каустификации, концентрация Na<sub>2</sub>O<sub>общ.</sub>, как правило, больше Na<sub>2</sub>O<sub>кауст.</sub>. На графике (рисунок 2) показано изменение концентраций CaF<sub>2</sub> в твердом продукте, Na<sub>2</sub>O<sub>общ.</sub> и Na<sub>2</sub>O<sub>кауст.</sub> в растворе при обработке криолита (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) известковым молоком при

температуре реакционной смеси 40 °С и отношении Ж : Т = 10,5 : 1.

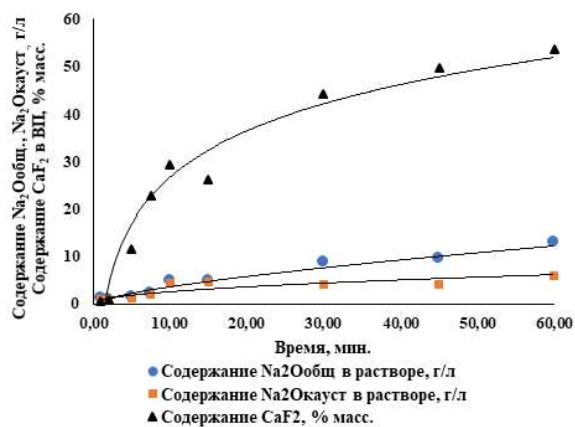


Рисунок 2 – Изменение концентраций CaF<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>общ.</sub> и Na<sub>2</sub>O<sub>кауст.</sub> при каустификации криолита

Figure 2 - Changes in concentrations of CaF<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>gen.</sub> and Na<sub>2</sub>O<sub>caust.</sub> in the caustification of cryolite

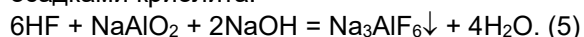
Экспериментальные данные указывают на то, что часть Na<sub>2</sub>O в растворе связано с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в алюминат натрия NaAlO<sub>2</sub>. Это обстоятельство позволяет предположить, что образующийся по реакциям (1, 2) высокоактивный гидроксид алюминия Al(OH)<sub>3</sub> взаимодействует с гидроксидом натрия (NaOH) с образованием алюминатного раствора (реакция 4).



Таким образом, получаемый при каусти-

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННОГО ФЛЮОРИТА И РАСТВОРА КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ ИЗ ОТХОДОВ И ПРОМПРОДУКТОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

фикации отходов и промпродуктов раствор наряду с NaOH содержит некоторое количество алюминатного раствора. Присутствие  $\text{NaAlO}_2$  в растворе каустической соды ограничивает использование раствора на «мокрой» газоочистке алюминиевых заводов. Абсорбция электролизных газов, содержащих фтористый водород, смесью каустического и алюминатного растворов приведет к кристаллизации криолита в установках «мокрой» газоочистки (реакция 5). Следствием этого будут потери фтористых солей со шламами газоочистки и зарастание растворопроводов осадками криолита.



Для предотвращения образования алюминатного раствора предложено вводить в реакционную смесь дополнительное количество извести. Избыток извести связывает образующийся гидроксид алюминия в нерастворимое соединение катоит  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ :

$$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 9\text{Ca}(\text{OH})_2 = 6\text{NaOH} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{CaF}_2\downarrow \quad (6)$$

В результате получаем раствор каустической щелочи без алюмината натрия, а твердые продукты каустификации обогащаются гидроксидами кальция и алюминия.

В ходе экспериментов получена эмпирическая зависимость оптимальной дозировки активной извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  для обработки натрий-фтор-углеродсодержащих отходов электролитического производства алюминия:

$\text{Ca}(\text{OH})_2 = (1 \pm 0,02) \times [1,95 \times F + 4,11 \times \text{Al}]$ , (7)  
где  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – количество активной извести (% вес.), добавляемой к 100 % отходов;

F – концентрация фтора в отходах, связанного в NaF и  $\text{AlF}_3$ , % вес.;

Al – концентрация алюминия в отходах, связанного в  $\text{AlF}_3$ , % вес.;

$(1 \pm 0,02)$  – доверительный интервал, в который с надежностью 95 % укладываются результаты экспериментов.

Эмпирическая зависимость (7) справедлива не только для отходов, но и для обработки известковым молоком промпродуктов алюминиевого производства: электролитной угольной пены, оборотного электролита, вторичного криолита.

Электролитная угольная пена содержит 30–35 % фтора и примерно столько же углерода. В настоящее время угольная пена не комплексно перерабатывается методом флотационного обогащения с получением флотационного криолита и отхода – углеродсодержащих хвостов флотации. Переработка

угольной пены методом каустификации безотходная. Углерод, содержащийся в продуктах каустификации, будет выполнять функцию выгорающей добавки при спекании клинкера [13].

Оборотный электролит нарабатывается в электролизерах для получения алюминия, вследствие чего его вынуждены периодически сливать. Причина образования оборотного электролита обусловлена избытком натрия, поступающего в электролит с глиноземом, и необходимостью поддержания определенного криолитового отношения электролита (молярное отношение  $\text{NaF} : \text{AlF}_3$ ), равного 2,2–2,4. Натрий, поступающий с глиноземом, увеличивает криолитовое отношение электролита. Поэтому часть электролита из электролизера периодически сливают и корректируют криолитовое отношение электролита добавкой фторида алюминия. Оборотный электролит содержит 52–55 % фтора. При обработке его известковым молоком получают искусственный флюорит с высокой концентрацией  $\text{CaF}_2$ .

Вторичным криолитом называют флотационный, регенерационный криолит или их механическую смесь. Содержание фтора во вторичном криолите 43–48 % вес. Криолитовое отношение флотационного криолита составляет 2,4–2,55, регенерационного ~ 3,0. Снижение криолитового отношения электролита в алюминиевых электролизерах привело к изменению баланса в структуре потребления фтористых солей. В результате вторичный криолит оказался ограниченно востребованным. Возврат в электролиз вторичного криолита в новых условиях является вынужденной мерой, поскольку его образование вызвано наличием самого процесса электролиза. Переработка вторичного криолита методом каустификации уменьшит щелочную нагрузку на электролит, обеспечит получение искусственного флюорита для черной металлургии и цементной промышленности [13, 14].

Экспериментальная проверка эмпирической зависимости (7) показана на примере лабораторных опытов по каустификации хвостов флотации угольной пены, электролитной угольной пены и оборотного электролита. Перечисленные отходы и промпродукты алюминиевого производства по 100 г каждого обрабатывали известковым молоком при повышенной температуре и перемешивании. Содержание основных соединений и элементов в отходах и промпродуктах приведено в таблицах 4, 5.

Таблица 4 – Состав отходов и промпродуктов алюминиевого производства, % вес

Table 4 - Composition of waste and industrial products of aluminum production, % weight

Отходы, промпродукты	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	C	Прочие
Хвосты флотации	14,5	1,57	1,27	0,23	80,6	1,83
Угольная пена	46,1	12,1	9,29	0,15	26,3	6,06
Оборотный электролит	57,32	33,64	3,08	5,54	0,12	0,30

Таблица 5 – Концентрация фтора и алюминия в отходах и промпродуктах алюминиевого производства, % вес

Table 5 - Concentration of fluorine and aluminum in waste and industrial products of aluminum production, % weight

Отходы, промпродукты	Содержание F, связанного с NaF и AlF <sub>3</sub>	Содержание Al, связанного с AlF <sub>3</sub>
Хвосты флотации	8,77	2,14
Угольная пена	32,00	8,05
Оборотный электролит	50,49	13,27

Условия обработки отходов и промпродуктов известковым молоком приведены в таблице 6. Весовое отношение Ж : Т для отходов и промпродуктов выбрано с целью по-

лучить раствор каустической соды с близкой концентрацией NaOH. Количество активной Ca(OH)<sub>2</sub> (% вес.) рассчитано по формуле (7).

Таблица 6 – Параметры каустификации отходов и промпродуктов алюминиевого производства

Table 6 - Parameters of caustification of waste and industrial products of aluminum production

Отходы, промпродукты	Отношение Ж : Т	Кол-во акт. Ca(OH) <sub>2</sub> , % вес.	Температура, °C	Продолжит. обработки, мин.
Хвосты флотации	3,5 : 1	25,9±0,52	60±3	50
Угольная пена	7 : 1	95,5±1,90		
Оборотный электролит	9 : 1	153,0±3,06		

Содержание основных соединений в твердых и жидких продуктах каустификации

отходов и промпродуктов алюминиевого производства приведено в таблицах 7, 8.

Таблица 7 – Фазовый состав продуктов каустификации отходов и промпродуктов алюминиевого производства, % вес

Table 7 - Phase composition of caustic products of waste and industrial products of aluminum production, % weight

Соединения	Твердые продукты каустификации		
	хвостов флотации	угольной пены	оборотного эл-та
CaF <sub>2</sub>	15,4	39,9	52,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,08	5,47	1,5
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,40	0,55	0,27
MgO	0,26	0,15	0,10
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub>	12,8	34,1	44,18
Al(OH) <sub>3</sub>	–	1,05	0,41
C	68,9	16,1	–
CaCO <sub>3</sub>	–	0,44	0,32
Прочие	1,16	2,24	1,12

Таблица 8 – Концентрация Na<sub>2</sub>O в растворах, полученных при обработке отходов и промпродуктов известковым молоком, г/дм<sup>3</sup>

Table 8 - Concentration of Na<sub>2</sub>O in solutions obtained during the treatment of waste and industrial products with lime milk, g/dm<sup>3</sup>

Соединения	Концентрация раствора, полученного каустификацией		
	хвостов флотации	угольной пены	оборотного эл-та
Na <sub>2</sub> O <sub>общ.</sub>	14,2±0,3	16,2±0,4	14,4±0,3
Na <sub>2</sub> O <sub>кауст.</sub>	13,95±0,3	16,0±0,35	14,3±0,3

# УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННОГО ФЛЮОРИТА И РАСТВОРА КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ ИЗ ОТХОДОВ И ПРОМПРОДУКТОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных указывает на то, что получаемый при каустификации отходов и промпродуктов раствор содержит каустическую соду и не содержит алюмината натрия.

При промышленной реализации предлагаемого технического решения будут достигнуты следующие положительные результаты:

1. Расширится сырьевая база для получения искусственного флюорита и газоочистных растворов на основе каустической соды благодаря вовлечению в переработку фторсодержащих промпродуктов алюминиевого производства.

2. Увеличивается выход твердых продуктов каустификации и количество фторида кальция в них.

3. Получаемый раствор может использоваться для абсорбции газообразных соединений фтора и серы на алюминиевых заводах и других предприятиях, а также для получения концентрированного раствора NaOH, поскольку содержит каустическую соду без примеси алюмината натрия.

Разработанные технические решения по оптимизации весового отношения Ж : Т в реакционной смеси и получению раствора каустической соды при каустификации отходов и промпродуктов алюминиевого производства защищены патентами РФ № 2814124 и № 2816485.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сторожев Ю.И., Злобин В.С. Перспективные решения экологических проблем алюминиевых заводов // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 12. С. 10–13. DOI : 10.18412/1816-0395-2018-12-10-13.

2. Бараускас А.Э., Немчинова Н.В. Гидрометаллургическая переработка мелкодисперсного фторуглеродсодержащего техногенного сырья производства первичного алюминия. Вестник Иркутского государственного технического университета. 2020. Т. 24. № 6. С. 1311–1323. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-6-1311-1323>.

3. Nikanorov A.V. Improvement of the Technology of Fluorine Recovery from Solid Waste of Primary Aluminum Production // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2022. Т. 1052. С. 493–497. DOI : 10.4028/p-7p174d.

4. Кондратьев В.В. [и др.]. Угольная пена алюминиевых электролизеров и углеродные нанотрубки (УНТ) в ней // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2015. № 12 (107). С. 215–222.

5. Кузьмин М.П. [и др.]. The use of carbon-containing wastes of aluminum production in ferrous metallurgy // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 20 Nemchinova N.V. [et al.]. Optimizing the charge pelletizing parameters for sili-

con smelting based on technogenic materials // Metallurgist. 2019. Т. 63. С. 115–122.20. Т. 63. № 10. С. 836–841. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-10-836-841>.

6. Dahhou M. [et al.]. Synthesis and characterization of belite clinker by sustainable utilization of alumina sludge and natural fluorite (CaF<sub>2</sub>) // Materialia. 2021. Т. 20. С. 101204. DOI : 10.1016/j.mtla.2021.101204.

7. Авторское свидетельство № 1747385 А1 СССР, МПК С01F 7/54, С01F 11/22. Способ получения фторида кальция : № 4842926 : заявл. 25.06.1990 : опубл. 15.07.1992 / С.П. Истомина, Т.П. Антипина; заявитель Иркутский филиал всесоюзного научно-исследовательского и проектного института алюминиевой, магниевой и электродной промышленности. EDN VGTYDJ.

8. Патент № 2029731 С1 Российская Федерация, МПК С01F 11/22. Способ получения фторида кальция : № 5051265/26 : заявл. 06.07.1992 : опубл. 27.02.1995 / В.Ф. Болелый ; заявитель Научно-исследовательский и проектный институт химической промышленности. EDNJJRTXH.

9. Патент № 2312815 С2 Российская Федерация, МПК С01F 7/38, С22В 7/00. способ переработки алюминийсодержащего сырья : № 2006101009/15 : заявл. 10.01.2006 : опубл. 20.12.2007 / Г.П. Медведев, Р.Я. Дашкевич, Б.П. Куликов, В.И. Аникеев. EDN OGRMZS.

10. Endzhievskaya I.G., Demina A.V., Lavorenko A.A. Synthesis of a mineralizing agent for Portland cement from aluminum production waste // IOP Conference Series : Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2020. Т. 945. № 1. С. 012062. DOI: 10.1088/1757-899X/945/1/012062.

11. Куликов Б.П., Вертопрахова Л.А., Пигарев М.Н. Утилизация отходов со шламовых полей алюминиевых заводов в производстве цемента // Цветные металлы. 2006. № 3. С. 46–51.

12. Куликов Б.П. [и др.]. Получение клинкера с использованием минерализатора на основе фторсодержащих отходов // Цемент и его применение. 2010. № 2. С. 102–105.

13. Куликов Б.П. [и др.]. Утилизация фторсодержащих отходов алюминиевого производства в цементной промышленности // Экология и промышленность России. 2010. № 5. С. 4–6.

14. Brial V. [et al.]. Effect of fluorite addition on the reactivity of a calcined treated spent pot lining in cementitious materials // CEMENT. 2023. Т. 12. С. 100070. DOI : 10.1016/j.cement.2023.100070.

## Информация об авторах

*Б. П. Куликов – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник института цветных металлов Сибирского федерального университета.*

*Н. В. Васюнина – кандидат технических наук, доцент кафедры «Металлургия цветных металлов» Сибирского федерального университета.*

*И. В. Дубова – кандидат технических наук, доцент кафедры «Фундаментальное естественнонаучное образование» Сибирского федерального университета.*



Б. П. КУЛИКОВ, Н. В. ВАСЮНИНА, И. В. ДУБОВА, А. С. САМОЙЛО, Р. О. БАЛАНЕВ,  
А. И. БЕЗРУКИХ, Ю. В. БАЙКОВСКИЙ, Н. С. ДОМБРОВСКИЙ

А. С. Самойло – инженер-исследователь  
FSRZ-2023-0009, Офис развития научной деятельности  
Сибирского федерального университета.

Р. О. Баланев – ведущий инженер кафедры  
«Техносферная безопасность горного и металлургического производства» Сибирского федерального  
университета.

А. И. Безруких – кандидат технических наук,  
доцент кафедры «Общая металлургия» Сибирского  
федерального университета.

Ю. В. Байковский – инженер-исследователь  
лаборатории физико-химии металлургических процессов и материалов Сибирского федерального  
университета.

Н. С. Домбровский – магистрант кафедры  
«Общая металлургия» Сибирского федерального  
университета.

## REFERENCES

1. Storozhev, Yu.I. & Zlobin, V.S. (2018). Promising solutions to environmental problems of aluminum plants. Ecology and industry of Russia. 22(12). 10-13. (In Russ.). DOI : 10.18412/1816-0395-2018-12-10-13.
2. Barauskas, A.E. & Nemchinova, N.V. (2020). Hydrometallurgical processing of finely dispersed fluorocarbon-containing technogenic raw materials for the production of primary aluminum. Bulletin of Irkutsk State Technical University. 24(6). 1311-1323. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-6-1311-1323>. (In Russ.).
3. Nikanorov, A.V. (2022). Improvement of the Technology of Fluorine Recovery from Solid Waste of Primary Aluminum Production. Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd. 1052. 493-497. DOI : 10.4028/p-7p174d.
4. Kondratiev, V.V. [et al.]. (2015). Carbon foam of aluminum electrolyzers and carbon nanotubes (CNTs) in it // Bulletin of Irkutsk State Technical University. 12 (107). 215-222. (In Russ.).
5. Kuzmin, M.P. [and other]. (2019). The use of carbon-containing wastes of aluminum production in ferrous metallurgy // News of higher educational institutions. Ferrous Metallurgy. 20 Nemchinova N.V. et al. Optimizing the charge pelletizing parameters for silicon smelting based on technogenic materials. Metallurgist. 63(10). 115-122. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-10-836-841>.
6. Dahhou, M. [et al.]. (2021). Synthesis and characterization of belite clinker by sustainable utilization of alumina sludge and natural fluorite (CaF<sub>2</sub>). Materialia. 20. 101204. DOI : 10.1016/j.mta.2021.101204.
7. Istomin, S.P., Antipina, T.P. (1992). Copyright certificate No. 1747385 A1 USSR, IPC C01F 7/54, C01F 11/22. Method of obtaining calcium fluoride : No. 4842926 : application. 25.06.1990 : publ. 15.07.1992; applicant Irkutsk branch of the All-Union Research and Design Institute of Aluminum, Magnesium and Electrode Industry. EDN VGTYDJ (In Russ.).
8. Bolely, V.F. (1995). Patent No. 2029731 C1 Russian Federation, IPC C01F 11/22. Method of obtaining calcium fluoride : No. 5051265/26 : application 06.07.1992 : publ. 27.02.1995; applicant Research and Design Institute of Chemical Industry. EDN JJRTXH (In Russ.).

um fluoride : No. 5051265/26 : application 06.07.1992 : publ. 27.02.1995; applicant Research and Design Institute of Chemical Industry. EDN JJRTXH (In Russ.).

9. Medvedev, G.P., Dashkevich, R.Ya., Kulikov, B.P. & Anikeev, V.I. (2007). Patent No. 2312815 C2 Russian Federation, IPC C01F 7/38, C22B7/00. method of processing aluminum-containing raw materials : No. 2006101009/15 : application 10.01.2006 : publ. 20.12.2007. EDN OGRMZS (In Russ.).

10. Endzhevskaya, I.G., Demina, A.V. & Lavorenko, A.A. (2020). Synthesis of a mineralizing agent for Portland cement from aluminum production waste. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 945(1). C. 012062. DOI : 10.1088/1757-899X/945/1/012062.

11. Kulikov, B.P., Vertoprakhova, L.A. & Pigarev, M.N. (2006). Utilization of waste from sludge fields of aluminum plants in cement production // Non-ferrous metals. 3. 46-51 (In Russ.).

12. Kulikov, B.P. [et al.]. (2010). Production of clinker using a mineralizer based on fluorinated waste. Cement and its application. 2. 102-105. (In Russ.).

13. Kulikov, B.P. [et al.]. (2010). Utilization of fluorinated aluminum production waste in the cement industry. Ecology and industry of Russia. 5. 4-6. (In Russ.).

14. Brial, V. [et al.]. (2023). Effect of fluorite addition on the reactivity of a calcined treated spent pot lining in cementitious materials. CEMENT.12. 100070. DOI : 10.1016/j.cement.2023.100070.

## Information about the authors

B.P. Kulikov - Doctor of Chemical Sciences,  
Leading Researcher at the Institute of Non-Ferrous  
Metals of the Siberian Federal University.

N.V. Vasyunina - Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor of the Department "Metallurgy of Non-ferrous Metals" of the Siberian Federal University.

I.V. Dubova - Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor of the Department "Fundamental Natural Science Education" of the Siberian Federal University.

A.S. Samoilo - Research Engineer FSRZ-2023-0009,  
Scientific Activity Development Office of the Siberian Federal University.

R.O. Balanov - Leading Engineer of the Department "Technosphere Safety of Mining and Metallurgical Production" of the Siberian Federal University.

A.I. Bezrukikh - Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor of the Department "General Metallurgy" of the Siberian Federal University.

Yu.V. Baykovsky - Research engineer of the Laboratory of Physical Chemistry of Metallurgical Processes and Materials of the Siberian Federal University.

N.S. Dombrovskiy - Master's student of the Department of General Metallurgy of the Siberian Federal University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 30 октября 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 06 мая 2024.

The article was received by the editorial board on 30 Oct 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 06 May 2024.