

- ционных колонн // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 3. – С. 139–146.
9. Горюнов А.Г., Ливенцов С.Н., Чурсин Ю.А. Система автоматизированного управления экстракционной колонной // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 5. – С. 35–39.
 10. Горюнов А.Г., Чурсин Ю.А., Турецков К.В. Система управления экстракционной колонной // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2009. – № 1. – С. 56–65.
 11. Горюнов А.Г., Ливенцов С.Н., Чурсин Ю.А. Разработка модели процесса многокомпонентной экстракции как объекта управления // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 5. – С. 75–80.
 12. Справочник по экстракции: в 3 т. Т. 1: Николотова З.И., Карташова Н.А. Экстракция нейтральными органическими соединениями / под общ. ред. А.М. Розена. – М.: Атомиздат, 1976. – 600 с.
 13. Карпачева С.М., Захаров Е.И. Основы теории и расчета пульсационных колонных реакторов. – М.: Атомиздат, 1980. – 256 с.
 14. Моделирование в технических устройствах. 2009. URL: <http://mvtu.power.bmstu.ru> (дата обращения: 14.04.2010).

Поступила 16.04.2009 г.

УДК 661.489

МОДЕРНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ

А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, И.В. Петлин, Б.М. Травин*

Томский политехнический университет
*ОАО «Криолит», г. Кувандык, Оренбургская область
E-mail: kraydenko@tpu.ru

Проведен анализ потребления флюоритового концентрата. Описана схема производства фторида алюминия. Предложен новый способ улавливания фтороводорода на фториде аммония, рассмотрен способ получения фторида алюминия через стадию образования аммонийного криолита. Рассчитан материальный баланс фтораммонийной технологии получения фторида алюминия.

Ключевые слова:

Фторид алюминия, фторид аммония, аммонийный криолит, фтороводород, флюорит.

Key words:

Aluminium fluoride, ammonium fluoride, ammonium cryolite, fluorine hydride, fluorite.

Основным минералом-носителем фтор-иона является флюорит. Фтор входит в состав более 50 минералов, но они весьма редки, а известные их месторождения истощены или выработаны более 40 лет назад [1]. Единственным добываемым фторсодержащим минералом является флюорит CaF_2 .

Металлургические предприятия РФ в качестве флюса потребляют в год 141 тыс. т флюорита. Флюорит также используется в качестве исходного сырья для получения HF в химической (36 тыс. т); атомной промышленности (15 тыс. т); производстве алюминия (90 тыс. т) и т. д. Общий объем потребления флюорита в РФ составляет 300 тыс. т в год [2].

Предприятия компании «ОК РУСАЛ» выпускают 3,9 млн т алюминия в год [3]. На производство 1 т алюминия расходуется около 30 кг фторида алюминия [1]. Таким образом, расходуется более 100 тыс. т в год фторида алюминия; производится около 80 тыс. т в год фтороводорода или 320 тыс. т в год 25 % фтороводородной кислоты.

На ОАО «Криолит» – структурного подразделения «ОК РУСАЛ» годовое потребление флюорита составляет около 40 тыс. т.

Технологический цикл производства фторида алюминия на ОАО «Криолит» (г. Кувандык, Оренбургская область) включает следующие операции:

1. Получение HF сернокислотным разложением флюоритового концентрата.
2. Получение 25...27 % технической фтороводородной кислоты (ТФВК).
3. Очистка ТФВК от примесей (соединений кремния).
4. Производство $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ из $\text{Al}(\text{OH})_3$ и ТФВК.
5. Фильтрование, сушка, прокатка до AlF_3 .
6. Санитарная очистка отходящих газов.
7. Нейтрализация и слив отходов в шламохранилище.

Так называемая «мокрая» схема производства фторида алюминия заключается в получении грязной и разбавленной 25 % ТФВК методом абсорбционного улавливания фторсодержащих газов водой с очисткой раствора HF от H_2SiF_6 с помощью пульпы NaF и последующим взаимодействием гидроксида алюминия с фтороводородной кислотой в реакторах с мешалкой для получения пульпы $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [4].

Себестоимость производства AlF_3 по «мокрой» схеме составляет 1183 USD/т, что значительно превышает мировые цены на этот продукт. Это связано с использованием устаревшей технологии, имеющей следующие недостатки:

- 1) большой объем водных растворов;
- 2) потери фтора в виде пасты Na_2SiF_6 ;

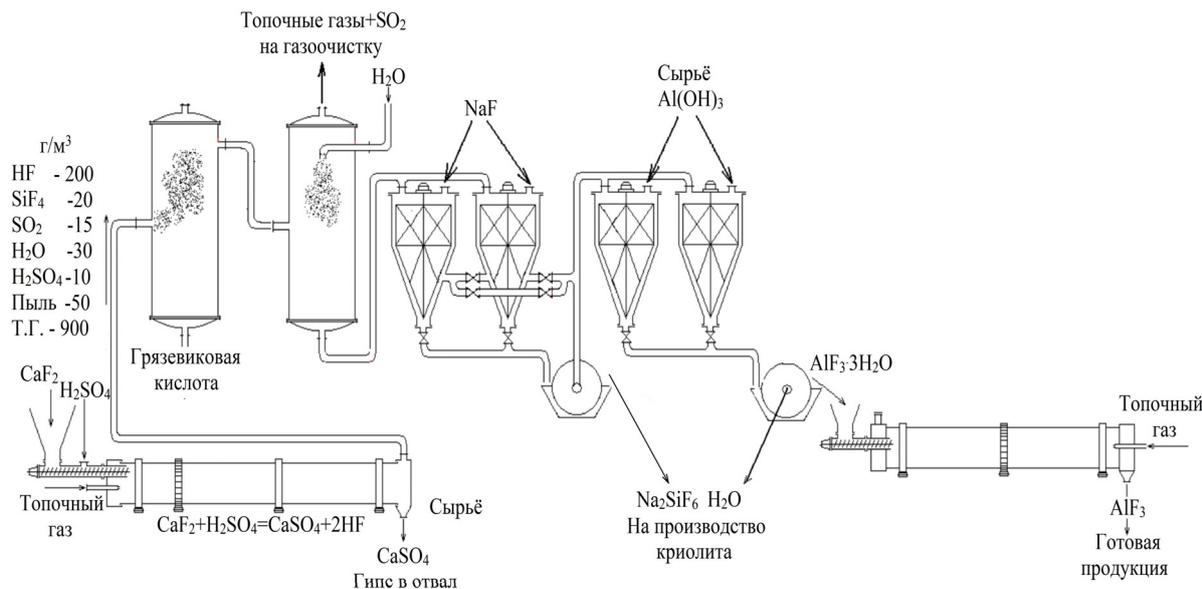


Рис. 1. Технологическая схема получения фторида алюминия, используемая на ОАО «Криолит». Т.Г. – топочный газ

- 3) недостаточная чистота получаемой фтороводородной кислоты;
- 4) периодичность процесса «варки» фторида алюминия;
- 5) сложность фильтрации $AlF_3 \cdot 3H_2O$;
- 6) повышенное содержание Al_2O_3 в конечном продукте AlF_3 ;
- 7) необходимость улавливания и утилизации больших объёмов фторсодержащих паров воды и водных стоков.

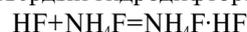
Целью данной работы являлась разработка способа модернизации производства получения фторида алюминия для повышение рентабельности и устранения основных недостатков существующей технологии.

Исследования технологической последовательности, реализованной на ОАО «Криолит», показывают, что наиболее перспективным методом получения фторида алюминия является метод фторирования оксида алюминия безводным фтористым водородом. Реализация данного способа производства AlF_3 связана с необходимостью полной замены аппаратного оформления существующего предприятия. Необходима постройка новых печей сульфатизации плавикового шпата с отделением ректификационной очистки и реакторами кипящего слоя. Подобная модернизация производства связана со значительными капитальными затратами, которые в настоящее время невозможны.

Анализ ситуации показал возможность организации безводной технологии получения фторида алюминия на существующей промышленной площадке завода.

Концепция безводной фтораммонийной технологии производства фторида алюминия заключается в использовании в качестве рабочей среды не воды, а фторида аммония NH_4F . Фторид аммония связывает газообразный HF в твёрдое кристаллическое вещество – гидрофторид аммония

$NH_4F \cdot HF$ [5]. При температуре ниже $100^\circ C$ протекает процесс хемосорбции HF на NH_4F , в результате образуется твёрдый гидрофторид аммония:



Вода, используемая в существующем производстве, связывает HF в жидкую плавиковую кислоту. Гидрофторид аммония является кристаллическим неагрессивным веществом, активно проявляющим фторирующие способности при температуре выше $120^\circ C$.

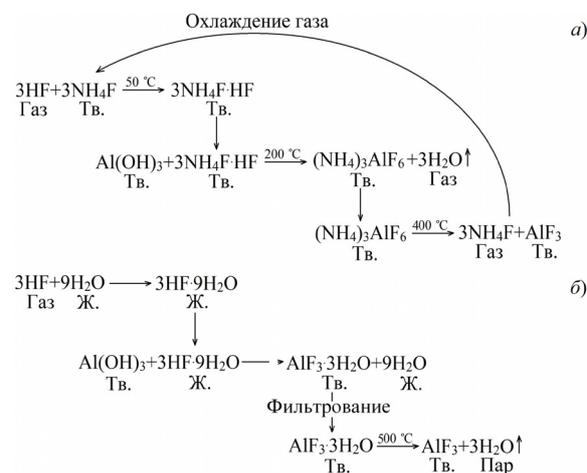
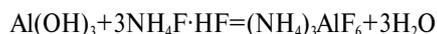


Рис. 2. Схемы получения AlF_3 . Рабочая среда: а) NH_4F ; б) H_2O

Реакция взаимодействия гидроксида алюминия с гидрофторидом аммония описывается уравнением:



Продуктом реакции является твёрдое вещество – аммонийный криолит $(NH_4)_3AlF_6$ и пары воды. При дальнейшем нагревании аммонийный криолит подвергается термической деструкции с выделением в газовую фазу фторида аммония, в твёрдой фракции остаётся фторид алюминия:

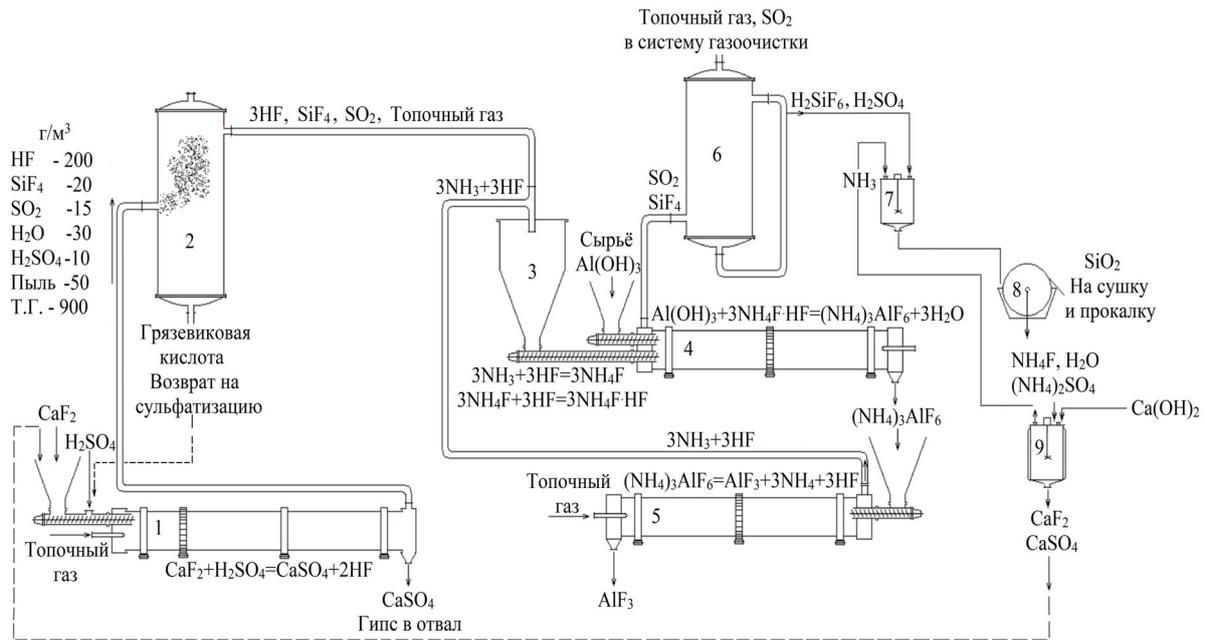


Рис. 3. Эскизная схема фтораммонийной технологии производства AlF_3 с использованием оборудования ОАО «Криолит»: 1) барабанная вращающаяся печь сернокислотного разложения флюоритового концентрата; 2) башня очистки фтороводорода-сырца от пыли и паров H_2SO_4 ; 3) реактор-конвертор абсорбции HF на NH_3 и синтеза гидрофторида аммония; 4) барабанная вращающаяся печь синтеза $(NH_4)_3AlF_6$ при $200\text{ }^\circ\text{C}$; 5) барабанная вращающаяся печь разложения $(NH_4)_3AlF_6$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$; 6) аппарат водной абсорбции SiF_4 и сернистых газов и отделения топочных газов; 7) аппарат осаждения SiO_2 ; 8) фильтр отделения SiO_2 ; 9) аппарат регенерации NH_3

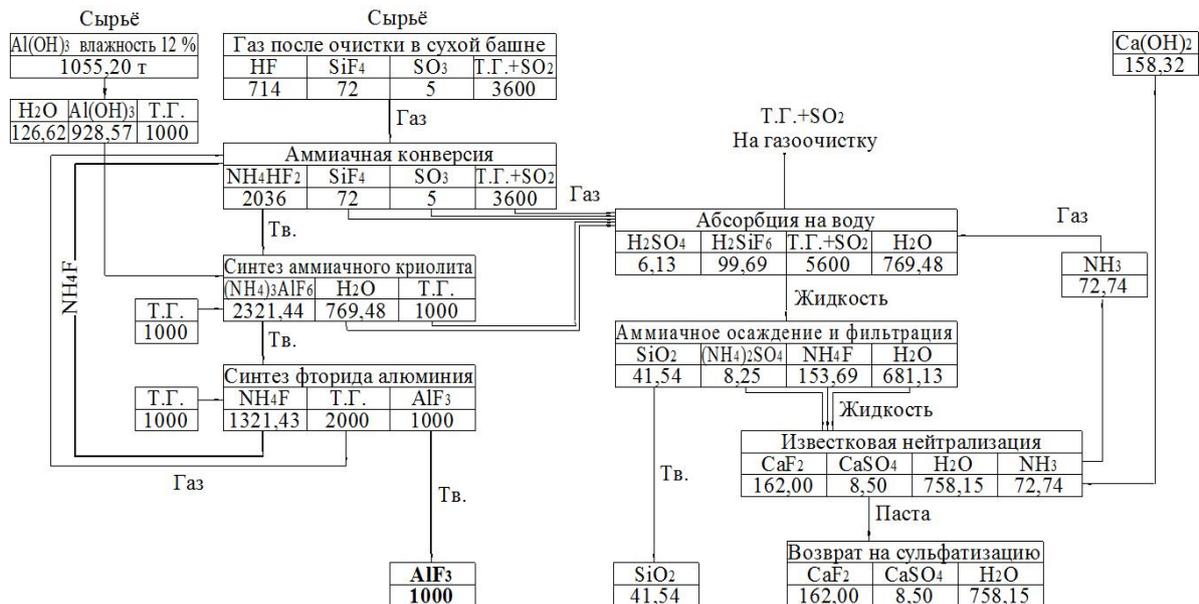
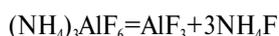


Рис. 4. Схема расчета материального баланса фтораммонийной технологии производства фторида алюминия производительностью 1000 т/г AlF_3



Разложение аммонийного криолита происходит при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$ [6]. В предложенной схеме рабочей средой является фторид аммония.

Фтораммонийный цикл лишён ряда недостатков, присутствующих в способе с использованием водной абсорбции фтороводорода. Фтораммонийный цикл позволяет избежать накопления большо-

го количества отходов в виде пасты кремнефторида натрия. В данном случае избыточный кремний выводится из системы в виде диоксида кремния, который может быть реализован на рынке. Исследование свойств полученного диоксида кремния показало, что ближайшим коммерческим аналогом продукта является Аэросил А-175 стоимостью 1200 USD/т [7]. Важным преимуществом фторам-

монийного цикла является перевод фтороводорода в твёрдое кристаллическое вещество – гидродифторид аммония, что значительно уменьшает опасность и аварийность по сравнению с жидкой ТФВК. Порошкообразный гидродифторид аммония занимает объём в 3,5 раза меньше, чем равная ему по содержанию фтор-иона 25 % фтороводородная кислота.

Рассчитан материальный баланс (рис. 4) предложенной аппаратной схемы фтораммонийной технологии производства фторида алюминия.

Для запуска производства необходима разовая закупка фторида аммония в количестве 10 т. Технологические потери фторида аммония в течение многих лет можно компенсировать попутной переработкой ранее накопленного на заводе кремнефторида натрия.

Одним из продуктов технологии является паста, состоящая из CaF_2 и CaSO_4 . Пасту можно сушить и добавлять к исходному флюоритовому флотоконцентрату. Фторид кальция будет продуцировать HF , а сульфат кальция, как нереагирующая примесь, по-

ступать в гипсовый отвал. Таким образом, можно добиться близкой к 100 % степени извлечения фтора из флюоритового концентрата, что не достигнуто ещё ни на одном фтороводородном производстве.

Выводы

1. Установлена низкая эффективность традиционной технологической схемы производства фторида алюминия.
2. Предложена фтораммонийная технология производства фторида алюминия, включающая стадию сернокислотного разложения флюоритового концентрата, абсорбции выделяющегося HF на NH_4F , синтеза и разложения $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ до AlF_3 .
3. Рассчитан материальный баланс технологической схемы фтораммонийной технологии производства фторида алюминия.
4. Разработана технологическая схема фтораммонийной технологии производства фторида алюминия с использованием оборудования ОАО «Криолит», г. Кувандык, Оренбургская обл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. – 162 с.
2. Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. Добыча и потребление фтористого минерального сырья в России // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 165–169.
3. Объединенная компания «РУСАЛ». 2010. URL: <http://www.rusal.ru/facts.aspx> (дата обращения: 20.05.2010).
4. Гузь С.Ю. Производство криолита, фтористого алюминия и фтористого натрия. – М.: Металлургия, 1964. – 238 с.
5. Куляко Ю.М., Раков Э.Г., Судариков И.Б., Братишко В.Д. Основные свойства фторидов аммония // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1969. – № 60. – С. 103–106.

6. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Галогеноаммонийное разделение минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – № 3. – С. 6–11.
7. ООО Компания «Окахим». 2010. URL: <http://www.okachim.narod.ru/aerosil.html> (дата обращения: 08.09.2010).
8. Борисов В.А., Крайденко Р.И., Фильченков К.А. Новый способ получения криолита // Инновации в атомной промышленности: проблемы и решения: Труды научно-практ. конф. – Северск, 2008. – С. 18.

Поступила 31.05.2010 г.