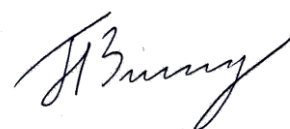


На правах рукописи



Петлин Илья Владимирович

**ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА ВОДОРОДА ИЗ
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2014

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель:

Дьяченко Александр Николаевич доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Шамин Виктор Иванович доктор технических наук, заместитель
руководителя проекта «Создание конверсионного
завода ОАО СХК» (по технической части),
ОАО «СХК», г. Северск

Русаков Игорь Юрьевич кандидат технических наук, заведующий кафедрой
Машины и аппараты химических и атомных
производств, СТИ НИЯУ МИФИ, г. Северск

Ведущая организация: ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт
химической технологии», г. Москва

Защита состоится «25» декабря 2014 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, аудитория 117.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53 и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан: «5» ноября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.269.08,
доктор технических наук, доцент

Т.С. Петровская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Являясь одним из основных потребителей минерального фтористого сырья, алюминиевая промышленность несет потери фтора, в размере около 80 тыс. тонн в год в виде твердых, жидких и газообразных отходов.

Потребление плавикового шпата предприятиями алюминиевой промышленности обусловлено необходимостью синтеза искусственного криолита и фторида алюминия, используемых в процессе электролизного производства металлического алюминия. Технологический цикл производства фторида алюминия на отечественных предприятиях осуществляется через стадию получения фтористоводородной кислоты сернокислотным разложением плавикового шпата с последующим взаимодействием с гидроксидом алюминия.

Данная схема не позволяет комплексно использовать сырье, продуцируя тем самым большое количество отходов производства. Одним из таких отходов является фторид натрия, образующийся на участке очистки плавиковой кислоты.

Кроме стадии синтеза фтористых солей основным источником образования фторсодержащих отходов является сама технология получения металлического алюминия. В результате работы системы очистки анодных газов, выделяющихся в процессе электролиза, образуются фторсодержащие отходы, такие как пыль электрофильтров и шлам газоочистки, которые складывается на шламонакопителях без перспектив их дальнейшей переработки, при этом содержание фтора в таких отходах достигает 25 % мас.

В то же время в России наблюдается устойчивый дефицит потребления фтористого минерального сырья, перекрываемого российскими источниками лишь на 55...60 %. Низкое качество российской минерально-сырьевой базы плавикового шпата не позволяет наладить в необходимых объемах добычу сырья и производство плавиковошпатовой продукции.

В связи с этим актуальными являются исследования процессов переработки фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности, как вторичного сырья для получения фторида водорода.

Работа проведена в рамках государственного контракта с Госкорпорацией «Росатом» № Н.46.44.90.12.1139 от 04.07.2012 на выполнение научно-исследовательских работ «Разработка технологии производства фтороводорода из криолитсодержащих отходов алюминиевого производства» и хозяйственного договора № 0-249/2011 от 08.09.2011 с структурным подразделением ОК РУСАЛ ОАО «Южно-уральский криолитовый завод» «Разработка проекта модернизации производства фторида алюминия с добавлением фторида натрия к исходному флюоритовому концентрату с известковой нейтрализацией маточных растворов фтористого алюминия и с согласованием проекта в надзорных органах РФ».

Целью работы является разработка процесса получения фторида водорода путем переработки фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности и адаптация технологических режимов к существующему аппаратурному оформлению фторидных производств.

Для достижения цели в работе решались следующие задачи:

1. Рассчитать термодинамические и определить кинетические

параметры процесса сернокислотного разложения фторида натрия в смеси с флюоритовым концентратом.

2. Определить оптимальные технологические режимы процесса сернокислотного разложения фторида натрия в смеси с флюоритовым концентратом на базе существующего аппаратного оформления технологии получения плавиковой кислоты.

3. Реализовать процесс переработки фторида натрия в качестве добавки к флюоритовому концентрату на стадии получения плавиковой кислоты в производстве фторида алюминия.

4. Исследовать влияние углеродной составляющей на процесс сернокислотного разложения фторсодержащих отходов производства металлического алюминия.

5. Рассчитать термодинамические и определить кинетические параметры процесса сернокислотного разложения фторсодержащих отходов производства металлического алюминия.

6. Определить оптимальные технологические режимы процесса сернокислотного разложения фторсодержащих отходов производства металлического алюминия на базе существующего аппаратного оформления технологии получения фторида водорода.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что при использовании фторида натрия в качестве добавки к флюоритовому концентрату на стадии сернокислотного разложения затраты тепла на проведение реакции уменьшаются на 1,24 % с повышением содержания NaF в исходной смеси на 1 % мас. Так например, при сернокислотном разложении смеси фторида натрия с флюоритовым концентратом в соотношении 1:4, количество тепла, требуемого на проведение реакции, сократится на 25 % в сравнении с существующей технологией получения фторида водорода.

2. Установлено, что для удаления углеродной составляющей, препятствующей проникновению вскрывающего агента к поверхности реагирующей частицы перед стадией сернокислотного разложения фторсодержащих отходов производства металлического алюминия, требуется окислительный обжиг при температуре 650...750°C, что способствует увеличению степени вскрытия и выхода фторида водорода с 40 до 97 %.

3. Установлено, что процесс сернокислотного разложения криолит-глиноземного концентрата, полученного после стадии окислительного обжига фторсодержащих отходов производства металлического алюминия, протекает в переходной области реагирования ($E_a = 38$ кДж/моль) при температуре 200...300°C.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Разработана и внедрена технологическая схема и технологический регламент производства плавиковой кислоты с использованием фторида натрия в качестве добавки к флюоритовому концентрату.

2. Разработан способ переработки фторсодержащих отходов электролизного производства алюминия путем сернокислотного разложения со

стадией предварительного окислительного обжига с целью получения фторида водорода.

На защиту выносятся:

1. Результаты термодинамических расчетов и кинетических исследований процесса сернокислотного разложения фторида натрия в смеси с флюоритовым концентратом.
2. Оптимальные технологические режимы процесса сернокислотного разложения фторида натрия в смеси с флюоритовым концентратом.
3. Аппаратурно-технологическая схема процесса переработки фторида натрия в качестве добавки к флюоритовому концентрату на стадии получения плавиковой кислоты в производстве фторида алюминия.
4. Результаты термодинамических расчетов, дифференциально-термических и кинетических исследований процесса переработки фторсодержащих отходов производства металлического алюминия с целью получения фторида водорода.
5. Оптимальные технологические режимы процесса переработки фторсодержащих отходов производства металлического алюминия с целью получения фторида водорода.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач, разработке исследовательского оборудования, личном участии в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, подготовке к публикации докладов и статей.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных химических и инструментальных методов анализа с применением сертифицированных методик и оборудования, соответствием теоретических расчетов результатам экспериментальных работ, а также практической реализацией разработанного способа.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы представлены на следующих международных и всероссийских конкурсах и конференциях: XII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск, 2011; Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках всероссийского фестиваля науки – Казань, 2011; Вторая всероссийская научно-практическая конференция «Фторидные технологии» – Томск, 2011; Всероссийская конференция «Химическая технология» – Москва, 2012; Общероссийская с международным участием научная конференция, посвященная 80-летию химического факультета Томского государственного университета «Полифункциональные химические материалы и технологии» – Томск, 2012; III Международная конференция-школа молодых атомщиков Сибири – Томск, 2012; XIV Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск, 2013; Всероссийская с международным участием научная конференция «Полифункциональные

химические материалы и технологии» – Томск, 2013.

Публикации. Основное содержание работы отражено в 7 статьях, 4 из которых входят в перечень рецензируемых журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертации, 10 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях. По результатам работы получен патент Российской Федерации на изобретение, получено положительное решение о выдаче патента Российской Федерации на изобретение.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы (139 источников). Материал работы изложен на 132 страницах, включая 27 рисунков, 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, изложены цели и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора в исследованиях.

В первой главе проведен аналитический обзор работ, посвященных способам получения фторида водорода, классификации, причинам образования и способам переработки фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности. По литературным данным выяснено, что основным способом получения фторида водорода, имеющим широкое промышленное применение, является сернокислотное разложение флюоритового концентрата. Использование флюоритового концентрата в качестве сырья для фторидных производств осложнено дефицитом качественной плакировошпатовой продукции, что приводит к дополнительным издержкам производства фторида водорода.

В то же время существуют различные способы переработки фторсодержащих отходов, в том числе для получения фторида водорода. Однако ни один из приведенных способов не получил промышленного применения в связи со сложностью используемого оборудования, специфическими условиями проведения процесса и большими капитальными вложениями в строительство перерабатывающих производств. Кроме того, существующие технологии переработки подразумевают извлечение малой доли ценных компонентов, не обеспечивая комплексности использования и существенного сокращения количества отходов. Большая часть отходов, пройдя все стадии подготовки, складывается на открытых площадях, нанося урон экологической обстановке прилегающих территорий, без перспектив их дальнейшего использования в существующей технологии производства алюминия.

Сделано предположение о перспективности использования фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности в качестве техногенного сырья для получения фторида водорода. Наибольшее внимание с целью извлечения фтора заслуживает пыль электрофильтров, образующаяся в результате работы сухой стадии очистки отходящих газов алюминиевых электролизеров и содержащая до 25 % мас. фтора.

Вторая глава диссертации посвящена описанию методов исследования и характеристикам исследуемых материалов. В работе использовались следующие

экспериментальные методы: дифференциальный термический анализ, инфракрасная спектроскопия, масс-спектральный и рентгенофазовый анализ.

Дифференциальный термический анализ применялся с целью определения эффективности окислительного обжига для удаления углеродной составляющей фторсодержащих отходов алюминиевого производства. Анализ проводился в Научно-аналитическом центре ТПУ на совмещённом ТГА/ДСК/ДТА анализаторе марки SDT Q600 с программной обработкой данных TA instruments Universal V4.2E.

Для определения состава твердых продуктов взаимодействия серной кислоты с фторсодержащими отходами производства металлического алюминия и смесью фторида натрия с плавиковым шпатом были использованы масс-спектрометрические анализы на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP6300 Duo и ICP спектрометре iCAP6000, и инфракрасная спектроскопия на фурье-спектрометре NICOLET 6700 Thermo Electron Corporation.

Идентификация кристаллических фаз, присутствующих в исходных веществах и продуктах сернокислотного разложения фторсодержащих отходов, а так же в продукте, полученном после окислительного обжига, проводилась с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600.

Кинетические исследования проводились методом непрерывного взвешивания реагирующей смеси с автоматической регистрацией массы. Степень превращения определяли по потере массы, которая была обусловлена образованием газообразных HF, H₂O и паров серной кислоты. Предварительно экспериментально определялась скорость разложения серной кислоты при тех же условиях. Соответствующие поправки были внесены в конечные результаты.

Для определения полноты удаления углеродной составляющей, при разных температурах обжига, отходы (пыль электрофильтров) подвергались предварительному измельчению на планетарной мономельнице «Pulverisette 6» фирмы FRITSCH. Размер частиц после измельчения составлял 0,1...0,15 мм. Далее измельченные отходы выкладывались на поддон слоем не более 1 см и помещались в муфельную печь, где проводился обжиг углеродной составляющей в температурном диапазоне 300...900°C и шагом 50°C. Время обжига составляло один час. Анализ количества углерода в образцах пыли электрофильтров проводился методом газовой спектроскопии на элементном анализаторе CHNS Flash 2000 Thermo Scientific.

Для определения оптимальной температуры окислительного обжига, обеспечивающей минимальное содержание углерода при максимальном содержании фтора в образуемом концентрате, были проведены эксперименты по определению степени вскрытия образцов по фтору, полученных при различных температурах окислительного обжига. Эксперименты проводились на лабораторной установке, изображенной на рисунке 1.

Криолит-глиноземный концентрат, полученный при определенной температуре обжига, массой 150 г загружали в химический реактор 1, затем к нему приливали серную кислоту ГОСТ 4204-77 с 10 %-ым избытком. Газы,

образующиеся в ходе разложения криолит-глиноземного концентрата, направлялись в абсорбер 8, где поглощались содовым раствором 10 на фторопластовой стружке-насадке 9. Степень улавливания составляла 95 %. Концентрация содового раствора составляла 20 г/л, объем раствора – 5 л. После опыта из абсорбера брали пробу объемом 50 мл и определяли концентрацию фтор-иона в растворе потенциометрическим методом с помощью ионоселективного электрода ЭЛИС-131F и электрода сравнения ЭСр-10103/3,5 по ГОСТ 4386-89 (Потенциометрическое определение фторидов).

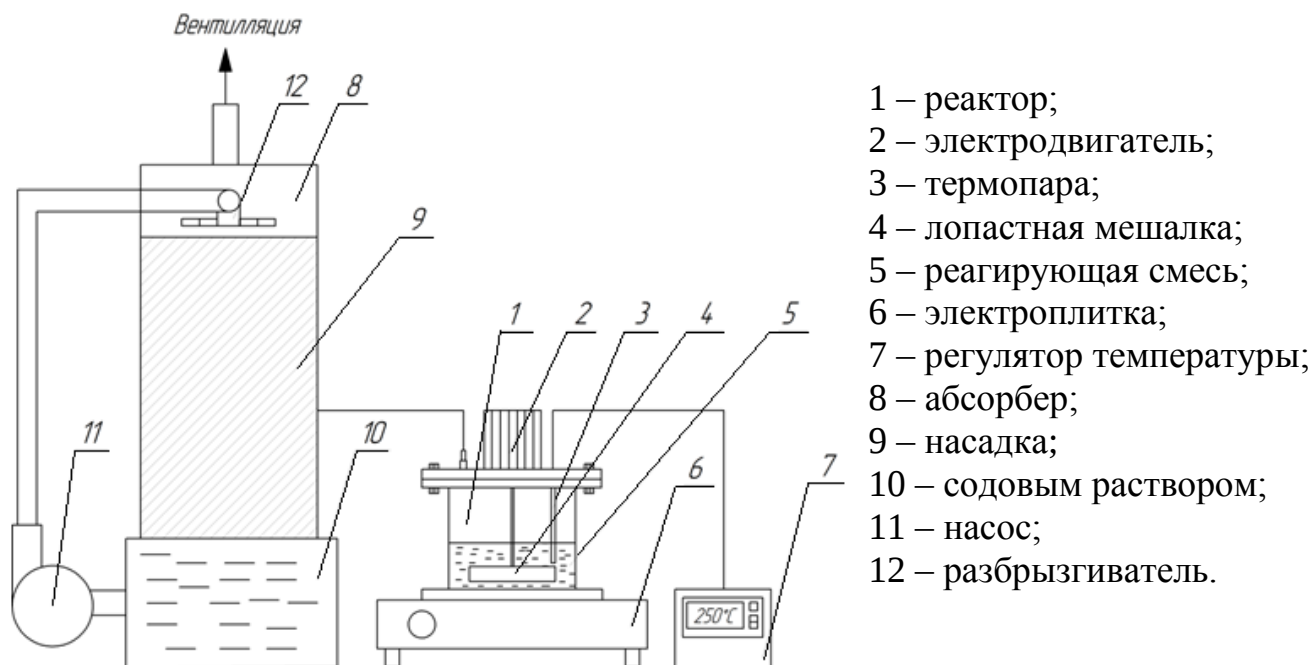


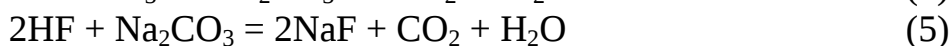
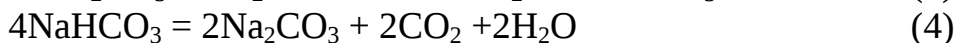
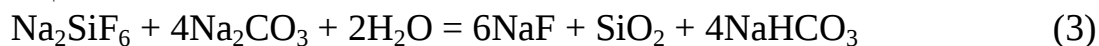
Рисунок 1 – Схема лабораторной установки сульфатизации концентрата

Для этого предварительно была проведена калибровка фторселективного электрода 0,1 N раствором NaF с последующим построением градуировочного графика зависимости значений ЭДС (мВ) от концентрации фторида натрия в растворе.

В третьей главе приведено описание технологической схемы производства фторида алюминия на отечественных заводах. Основной проблемой технологии получения фторида алюминия является необходимость стадии очистки плавиковой кислоты от соединений кремния:



Образующийся в результате очистки плавиковой кислоты кремнефторид натрия направляется на производство фторида натрия, в основе которого лежат следующие реакции:



Количество продуцируемого фторида натрия напрямую зависит от качества используемого на стадии получения плавиковой кислоты флюоритового концентрата, а именно от содержания в нем диоксида кремния. Большая часть полученного таким образом фторида натрия складывается на промышленных площадях без возможности дальнейшей реализации, тем самым забирая на себя фтор.

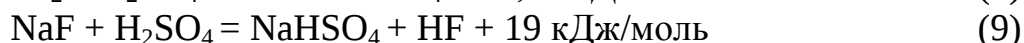
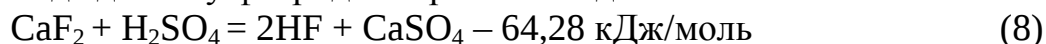
Предложено использование накопленного фторида натрия в качестве добавки к флюоритовому концентрату на стадии получения фтористоводородной кислоты. Для этого было проведено поэтапное исследование процесса сернокислотного разложения смеси флюоритового концентрата с фторидом натрия.

Первый этап исследований посвящен изучению термодинамических характеристик процесса сернокислотного разложения плавикового шпата с фторидом натрия в сравнении с существующей технологией получения фторида водорода. Определение равновесия химических реакций взаимодействия фторида натрия и флюоритового концентрата с серной кислотой проводились методом Темкина-Шварцмана. Результаты расчетов реакций сернокислотного разложения фторида кальция и фторида натрия представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты термодинамических расчетов

T, К	298	323	373	423	473	523
$\text{NaF} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HF}$						
ΔH , кДж/моль	-19,000	-17,645	-14,569	-11,024	-7,024	-2,578
ΔG , кДж/моль	-46,115	-48,444	-53,432	-58,864	-64,742	-71,067
K_p	$1,21 \cdot 10^8$	$6,83 \cdot 10^7$	$3,04 \cdot 10^7$	$1,86 \cdot 10^7$	$1,41 \cdot 10^7$	$1,25 \cdot 10^7$
$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HF} + \text{CaSO}_4$						
ΔH , кДж/моль	64,280	62,925	60,079	57,139	54,173	51,221
ΔG , кДж/моль	-3,870	-9,532	-20,540	-31,159	-41,427	-51,382
K_p	4,767	34,791	752,33	$7,04 \cdot 10^3$	$3,76 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^5$

На основании термодинамических расчетов можно сказать, что требуемое тепло для проведения реакции сернокислотного разложения CaF_2 можно компенсировать, вводя добавку фторида натрия к исходной смеси:

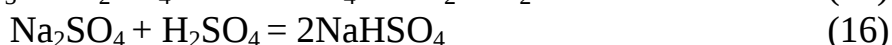
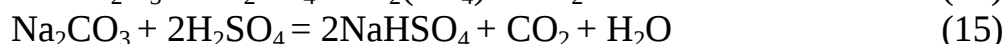
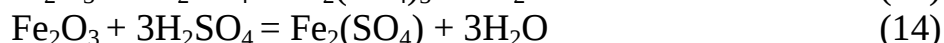
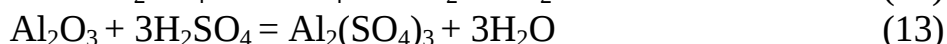
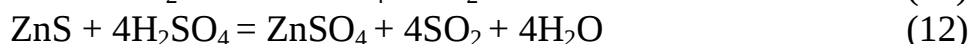
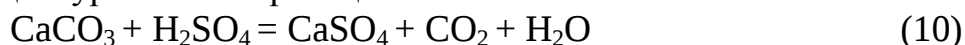


Так, при разложении смеси фторида натрия с флюоритовым концентратом при 200°C в соотношении 1:9 соответственно затраты тепла составляют около 608 кДж/кг, что на 12,4 % меньше, чем при разложении плавикового шпата.

В крупнотоннажной технологии необходимо учитывать специфику оборудования и дозирования реагентов. При добавлении большого количества фторида натрия к исходному флюоритовому концентрату возможно бурное протекание реакции уже в процессе смешивания сырья, а так же образование настывей и комкования продуктов реакции – сульфата кальция и гидросульфата натрия. В этой связи было предложено рассмотреть процесс сернокислотного

разложения плавикового шпата при добавлении фторида натрия до 10 % мас. от общего количества исходного флюоритового концентрата.

Второй этап исследований посвящен изучению кинетических параметров процесса сернокислотного разложения флюоритового концентрата с добавкой фторида натрия. Кроме реакций (8, 9) процесс описывается взаимодействием серной кислоты с присутствующими в плавиковом шпате и фториде натрия примесями по следующим уравнениям реакции:



Для исследования использовалась навеска массой 1 г следующего состава: 90 % мас. плавикового шпата марки ФФ-95А и 10 % мас. фторида натрия марки А (первый сорт). Серная кислота ГОСТ 4204-77 (х.ч.) добавлялась с 10 % избытком по массе, исходя из стехиометрического количества. Общая масса приливаемой серной кислоты составляла 1,46 г.

Зависимость степени реагирования смеси флюоритового концентрата и фторида натрия от времени в температурном диапазоне 150...250°C представлена на рисунке 2. Температурный режим был выбран исходя из технологических параметров процесса производства плавиковой кислоты неочищенной на ОАО «Южно-уральский криолитовый завод».

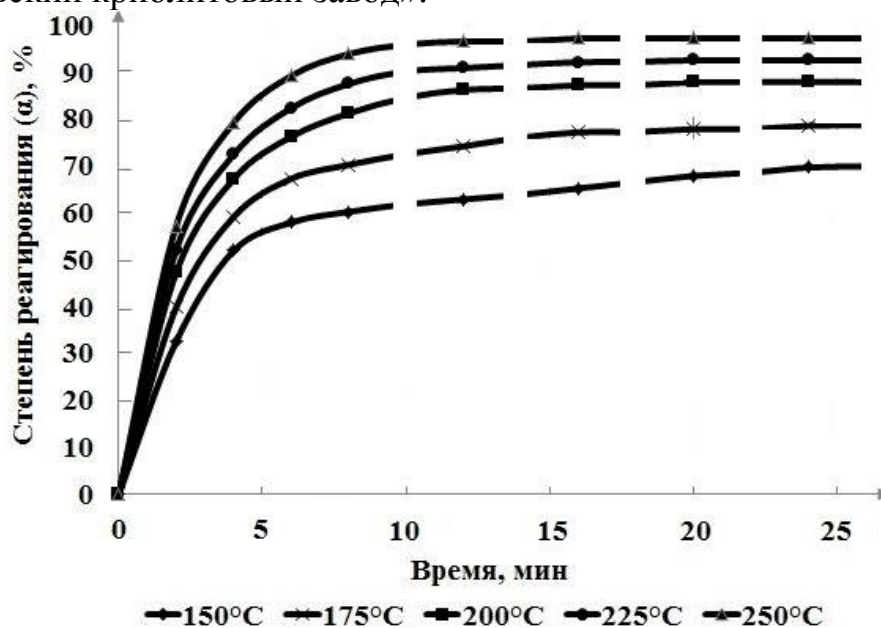


Рисунок 2 – Зависимость степени реагирования смеси плавикового шпата с фторидом натрия от времени

В первые пять минут процесс протекает интенсивно и явно лимитируется только химической реакцией между фторидами и серной кислотой. Дальнейшее изменение угла наклона прямых свидетельствует о смене лимитирующей стадии

реакции: взаимодействие плавно смещается в диффузионную область вследствие нарастания слоя образующихся сульфатов на поверхности фторсодержащих частиц, а также в результате интенсивного снижения количества серной кислоты в системе из-за начала ее разложения.

Для определения констант скорости химических реакций при различных температурах была проведена линейаризация зависимости с помощью уравнений Кранка-Гинстлинга-Броунштейна. Для линейаризации был выбран участок первых десяти минут реагирования, так как именно этот интервал наиболее полно характеризует взаимодействие реагентов при постепенном нарастании слоя сульфатов на поверхности фторидов кальция и натрия.

Зависимость степени реагирования от времени для данного процесса получена с использованием значения константы скорости и энергии активации подставленных в исходное уравнение:

$$1-2/3 \cdot \alpha - (1-\alpha)^{2/3} = 0,069 \cdot \exp[-23562/(RT)] \cdot t \quad (17)$$

Значение кажущейся энергии активации составило 23,56 кДж/моль. Процесс протекает в переходной области реагирования. На скорость процесса влияет как температура, так и диффузия, а значит, необходимо интенсивное и постоянное перемешивание для доступа вскрывающего агента – серной кислоты к поверхности фторидов.

На ИК-спектре (рисунок 3) продукта сернокислотного разложения смеси фторида натрия с флюоритовым концентратом в области волновых чисел 400–4000 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения, характерные для О-Н группы (3710,9; 3572,3; 3389,7) и для воды (1844,0; 1631,3).

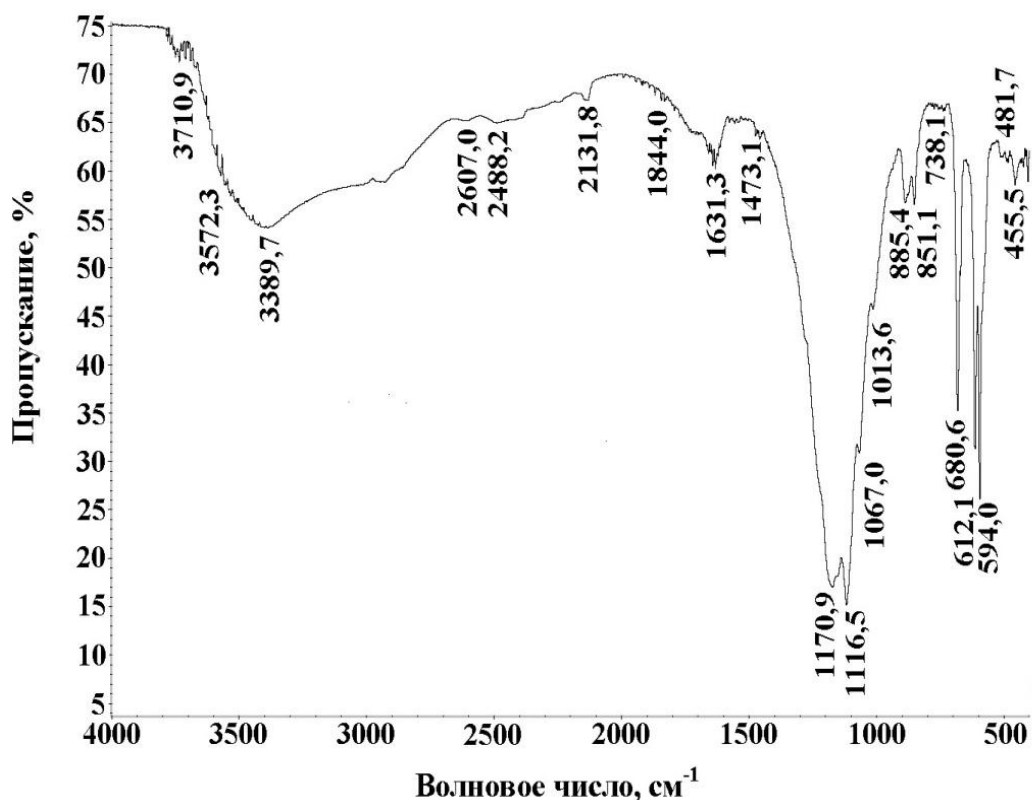


Рисунок 3 – ИК-спект продукта сульфатизации смеси плавикового шпата с фторидом натрия

Кроме того, на ИК-спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для S-O связи (1473,1; 1067,0; 738,1; 594,0), гидросульфата натрия (2607,0; 2488,2; 1013,6; 885,4; 851,1; 612,1; 455,5), сульфата кальция (2131,8; 1170,9; 1116,5; 680,6) и фторида кальция (481,7).

Результат рентгенофазового анализа продукта сульфатизации смеси плавикового шпата с фторидом натрия представлен на рисунке 4.

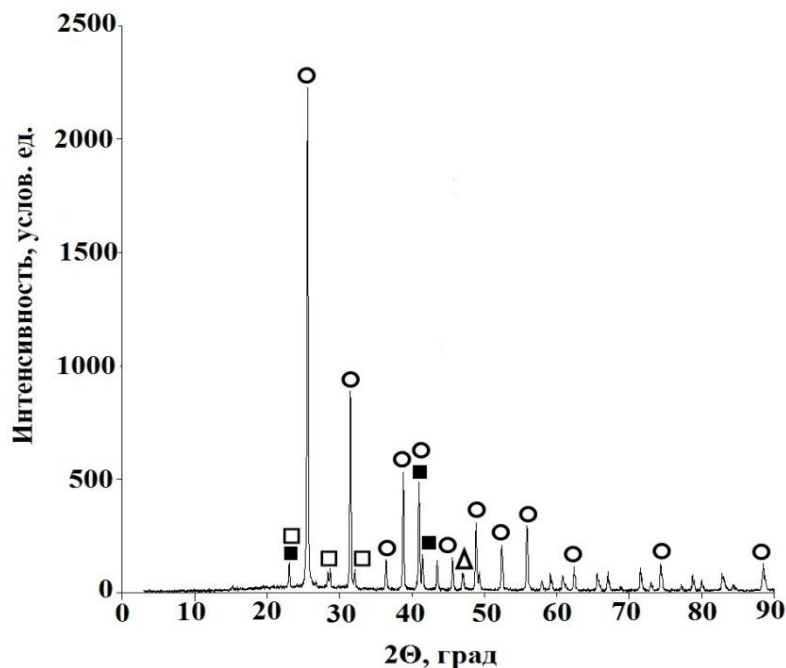


Рисунок 4 – Рентгенограмма продукта сульфатизации смеси плавикового шпата с фторидом натрия:

■ – NaHSO_4 ; ○ – CaSO_4 ; □ – Na_2SO_4 ; Δ – CaF_2

Заключительный этап исследований проводился на действующем оборудовании ОАО «Южно-уральский криолитовый завод». Аппаратурно-технологическая схема процесса сернокислотного разложения плавикового шпата с добавкой фторида натрия представлена на рисунке 5.

Добавление фторида натрия осуществлялось подмешиванием его к основному потоку сырья (плавиковому шпату) перед загрузкой в реакционную барабанную вращающуюся печь с внутренним газовым обогревом, диаметром 3 м, длиной 51,6 м. Флюоритовый концентрат из расходного бункера 1 подавался секторным питателем 2 в промежуточный бункер 3, откуда дозаторами 4 в шнек смеситель 9. Фторид натрия из расходного бункера 5 подавался через питатель 6 в промежуточный бункер 7, откуда шнековым дозатором 8 в течку дозатора, по ней в шнек-смеситель 9. В шнеке-смесителе 9 происходило смешение флюоритового концентрата и фторида натрия с серной кислотой, после чего масса подавалась в реакционную печь 11. Образующийся в реакционной печи твердый продукт (гипс) подвергался распульповке и нейтрализации в зумпфе 11, после чего пульпа направлялась на шламовое поле. Установлено, что для оптимального извлечения фтора (98 % мас.) из смеси флюоритового концентрата и NaF , дозировка фторида натрия необходима в размере 0,03...0,05 т/т CaF_2 . Температура в печи поддерживалась в диапазоне 180...220°C.

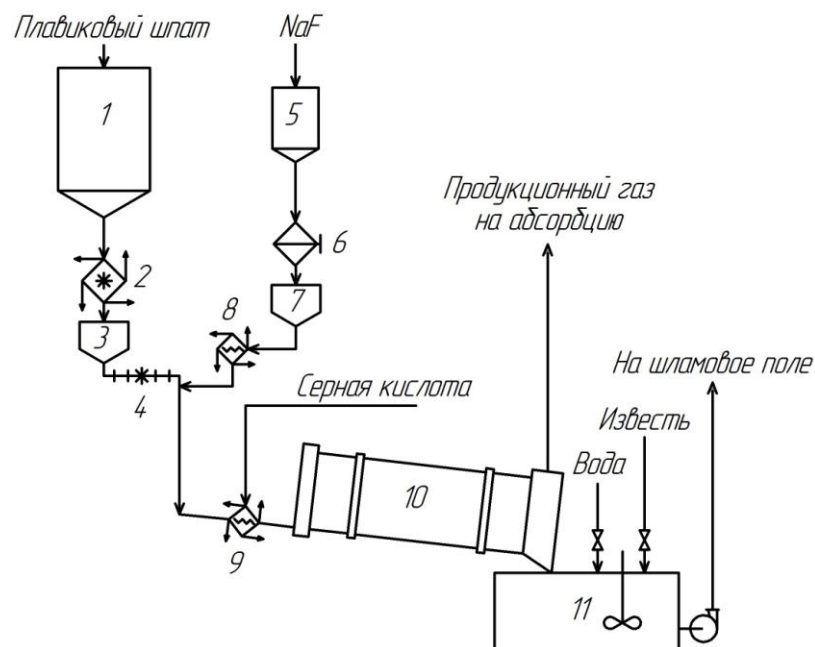
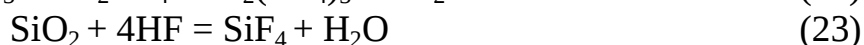
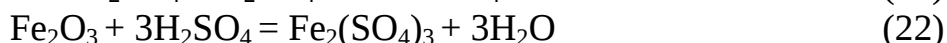
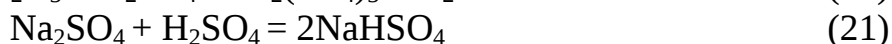
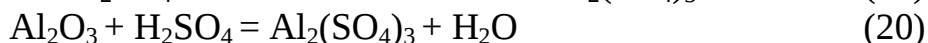


Рисунок 5 – Аппаратурно-технологическая схема процесса сульфатизации смеси плавленого шпата с фторидом натрия

На основании исследований был разработан и внедрен технологический регламент производства плавиковой кислоты неочищенной с использованием фторида натрия на ОАО «Южно-уральский криолитовый завод».

В четвертой главе приведено описание способа переработки фторсодержащих отходов производства металлического алюминия с целью получения фторида водорода. В качестве отходов была использована пыль электрофильтров алюминиевых электролизеров ОАО «Иркутский алюминиевый завод» усредненного фазового состава (% мас.): Na_3AlF_6 – 26,81; $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ – 5,05; Al_2O_3 – 20,88; Na_2SO_4 – 14,23; Fe_2O_3 – 1,11; SiO_2 – 1,16, С – 26,75, смолистые вещества – 4,01. Гранулометрический состав пыли электрофильтров представлен преимущественно размерами частиц более 315 мкм – 54,6 % мас. и менее 71 мкм – 18,05 % мас.

В основе способа лежит взаимодействие компонентов фторсодержащих отходов с серной кислотой, которое выражается следующими уравнениями реакций:



Установлено, что присутствующая в отходах углеродная фракция химически инертна и не вступает в реакцию с серной кислотой. В то же время она, обволакивая фторсодержащие компоненты, препятствует проникновению серной кислоты к поверхности реагирующей частицы.

Первый этап исследований посвящен определению оптимальных условий проведения процесса окислительного обжига для удаления углеродной

составляющей из фторсодержащих отходов. Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа пыли электрофильтров представлены на рисунке 6.

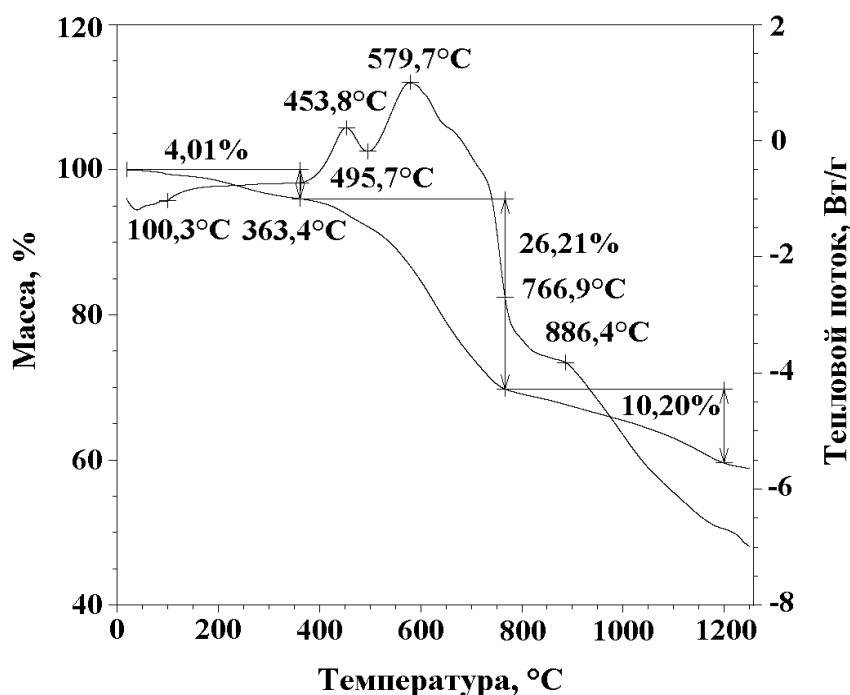


Рисунок 6 – Результаты ТГА/ДТА пыли электрофильтров

При постепенном нагревании отходов сначала удаляется гигроскопическая влага (эндозффект при 100,3°C). Дальнейшее уменьшение массы навески вплоть до 363°C вызвано десорбцией газообразных примесей (CO, CO₂, HF, SO₂ и т.д.), адсорбированных твердыми частицами пыли, а также испарением и выгоранием смолистых веществ, сконденсировавшихся на пыли. Экзотффект, происходящий в интервале температур 360...750°C, является следствием интенсивного окисления (выгорания) углерода. Эндозффект при 495,7°C вызван процессом полиморфного превращения криолита. В диапазоне температур 750...1200°C потеря массы и эндозффект обусловлены процессом пирогидролита фторсодержащих компонентов отходов (криолита и хиолита). Максимальная суммарная потеря массы в ходе обжига отходов алюминиевой промышленности до 750°C составляет около 30 % мас., что обусловлено преимущественно выгоранием углерода и смолянистых веществ, а также десорбцией накопленных газообразных примесей.

Зависимость содержания углерода в отходах от температуры окислительного обжига представлена на рисунке 7. Наиболее эффективно окислительный обжиг проходит при 800...900°C: содержание углерода при этих температурах в образце составляло около 0,04 % мас. Но, как видно из термогравиметрических исследований, при данных температурах активируется побочный процесс пирогидролита фторсодержащих компонентов: происходит потеря фтора, являющегося целевым продуктом.

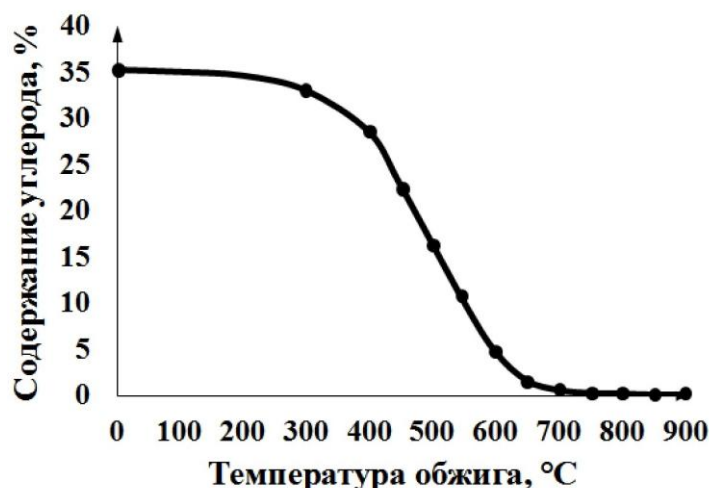


Рисунок 7 – Зависимость содержания углерода в отходах от температуры окислительного обжига

Для определения оптимальной температуры окислительного обжига, обеспечивающей минимальное содержание углерода при максимальном содержании фтора в получаемом криолит-глиноземном концентрате, были проведены эксперименты по определению степени вскрытия образцов по фтору на лабораторной установке, представленной на рисунке 1.

Исследования проводились с образцами, полученными при температурах обжига 450...900°C. Результаты экспериментов представлены в виде зависимости степени вскрытия образцов криолит-глиноземного концентрата по фтору от температуры окислительного обжига, изображенной на рисунке 8. Сходимость результатов составила $\pm 3\%$.

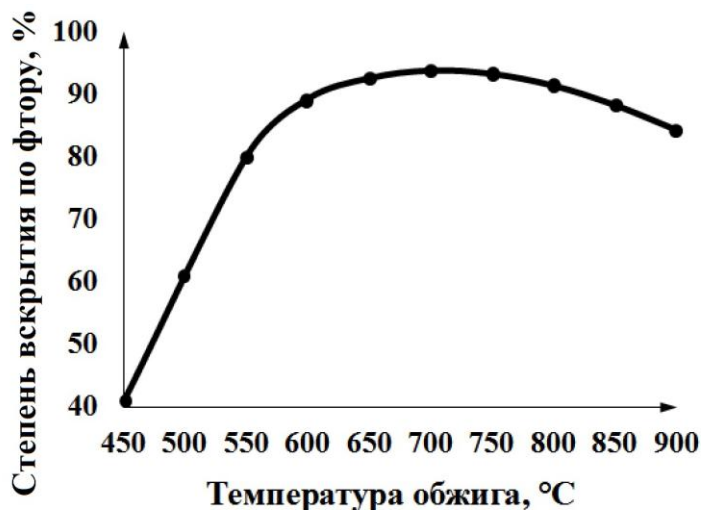


Рисунок 8 – Зависимость степени вскрытия криолит-глиноземного концентрата по фтору от температуры окислительного обжига

Степень вскрытия образцов по фтору определялась как отношение практически идентифицированного количества фтора к теоретически возможному количеству (уравнение 24). Теоретически возможное количество подразумевает то количество фтора, которое содержалось бы в образце при условии отсутствия процесса пирогидролиза фторсодержащих компонентов:

$$\eta = \frac{m_{\text{пр.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100 \quad (24)$$

При сернокислотном разложении концентратов, полученных при температурах 450...700°C, повышение степени вскрытия по фтору объясняется снижением негативного влияния угольной составляющей за счет уменьшения ее количества. Понижение степени вскрытия по фтору при разложении концентратов, полученных при 700...900°C, связано с активацией процесса пирогидролиза и, как следствие, потерей фтора при окислительном обжиге отходов. Максимальная степень вскрытия по фтору наблюдается при разложении криолит-глиноземного концентрата, полученного при 700°C, она составила 97 %.

Вторым этапом исследований являлось определение термодинамических параметров процесса сернокислотного разложения криолит-глиноземного концентрата, полученного после обжига при 700°C. Определение равновесия химических реакций взаимодействия компонентов криолит-глиноземного концентрата с серной кислотой проводились методом Темкина-Шварцмана. Результаты расчетов энергии Гиббса, константы равновесия и тепловые эффекты реакций сульфатизации криолит-глиноземного представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты термодинамических расчетов

Т, К	298	323	373	423	473	523
$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 = 12\text{HF} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaHSO}_4$						
ΔH , кДж/моль	420,24	424,96	436,58	450,89	467,73	486,98
ΔG , кДж/моль	66,437	36,568	-24,375	-87,056	-151,58	-218,01
K_p	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^{10}$	$5,5 \cdot 10^{16}$	$5,9 \cdot 10^{21}$
$2\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} + 19\text{H}_2\text{SO}_4 = 28\text{HF} + 3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{NaHSO}_4$						
ΔH , кДж/моль	1366,0	1369,5	1379,0	1392,0	1408,6	1428,7
ΔG , кДж/моль	524,51	453,78	311,37	167,46	21,803	-125,79
K_p	$1,2 \cdot 10^{-92}$	$4,2 \cdot 10^{-74}$	$2,5 \cdot 10^{-44}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{12}$

Реакции сернокислотного разложения криолита и хиолита носят эндотермический характер. Вероятность их протекания в сторону образования продуктов реакции возрастает с увеличением температуры. Температуры начала прямых реакций соответственно равны 81°C и 236°C.

Реакции взаимодействия оксида алюминия, сульфата натрия и оксида железа (III) с серной кислотой протекают с выделением тепла в сторону образования продуктов реакции уже при комнатной температуре. Таким образом, затраты тепла на переработку 1 кг криолит-глиноземного концентрата при 250°C, полученного на стадии окислительного обжига, с усредненным фазовым составом (% мас.): Na_3AlF_6 – 38,7; $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ – 7,3; Al_2O_3 – 30,2; Na_2SO_4 – 20,5; Fe_2O_3 – 1,6; SiO_2 – 1,7, – составляют около 250,5 кДж, что в 2,5 раза меньше, чем при сернокислотном разложении флюоритового концентрата.

Третий этап исследований посвящен определению кинетических характеристик процесса сернокислотного разложения криолит-глиноземного концентрата, полученного после окислительного обжига пыли электрофильтров

при 700°C. Для исследования использовалась смесь состоящая из 1 г криолит-глиноземного концентрата, представленного выше состава, и 2,7 г серной кислоты ГОСТ 4204-77 по стехиометрическому значению. По результатам исследований построена зависимость степени реагирования криолит-глиноземного концентрата от времени в температурном диапазоне 200...300°C, представленная на рисунке 9.

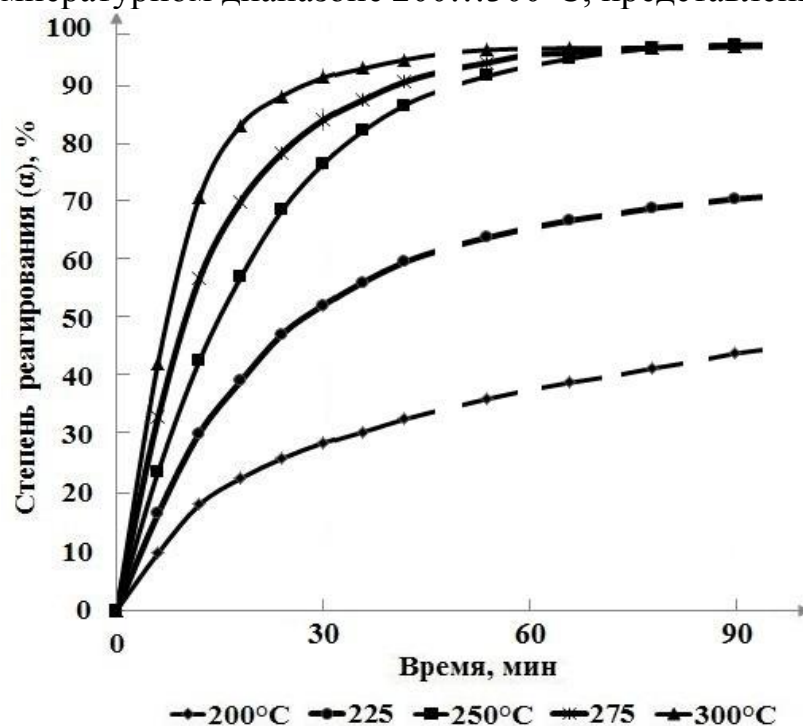


Рисунок 9 – Зависимость степени реагирования криолит-глиноземного концентрата от времени

На кривых, полученных при 200°C и 225°C, на участке до 15 минут происходит активное реагирование, далее процесс замедляется и практически прекращается. Образующиеся сульфаты покрывают криолит корочкой и препятствуют проникновению серной кислоты к криолиту. Для продолжения реакции с приемлемой скоростью требуется повышение температуры и постоянное обновление поверхности реагирования. Через три часа опыт был закончен, степень реагирования составляла всего 54 %.

При 250°C. на участке до 27 минут наблюдается активное взаимодействие, далее процесс начинает замедляться и переходит после 60 минут в диффузионную область. Степень реагирования к концу опыта составляла 97 %.

При температурах 275°C и 300°C наряду с полезной реакцией взаимодействия криолита с серной кислотой идет побочная реакция – интенсивное разложение серной кислоты. Реагирование было завершено уже через 30 минут из-за нехватки кислоты. Степень реагирования составляла 96 %.

Данный вид зависимости в первые 20 минут реагирования наиболее линеаризуется по уравнению «сокращающейся сферы». Это уравнение описывает модель «тающего шара», то есть может применяться в процессах горения или растворения, когда частица реагирующего вещества, теряя массу, уменьшается в размере. Была определена кажущаяся энергия активации процесса (она составила 38,26 кДж/моль), и выведено уравнение зависимости степени реагирования

криолит-глиноземного концентрата с серной кислотой от времени:

$$\alpha = 1 - (1 - 1,281 \cdot \exp(-38258/RT) \cdot t)^3 \quad (25)$$

Процесс сульфатизации концентрата протекает в переходной области реагирования. Лимитирующими стадиями процесса являются как химическое взаимодействие реагентов, так и диффузия серной кислоты из объема к поверхности фторсодержащей частицы.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что для получения максимального процента вскрытия по фтору и минимальной потери кислоты процесс необходимо проводить при температуре около 250°C в течении 2...3 часов при интенсивном перемешивании для обновления реагирующей поверхности криолита.

Четвертый этап исследований проводился на опытной барабанной вращающейся печи с внешним электрическим обогревом диаметром реторты 0,3 м, длиной 3 м. В реторте было смонтировано перемешивающее устройство, которое представляло собой 24 мм шестигранник, длиной 1,5 метра и было подвешено на цепях к трубе, проходящей по оси реторты. Во время работы печи при вращении реторты перемешивающее устройство за счет своей массы стремилось занять нижнее положение. Температура внутри реторты печи поддерживалась в диапазоне 240...260°C.

На основании полученных результатов были определены оптимальные параметры процесса сернокислотного разложения криолит-глиноземного концентрата: скорость вращения реторты – 1 об/мин; угол наклона – 1,5 градуса; избыток H_2SO_4 – 10 %; температура – 240...260°C. Степень реагирования концентрата составила 97 % мас. при времени нахождения концентрата в печи – 3 часа. ИК-спектр продукта сернокислотного разложения криолит-глиноземного концентрата, полученного при выше приведенных условиях, представлен на рисунке 10.

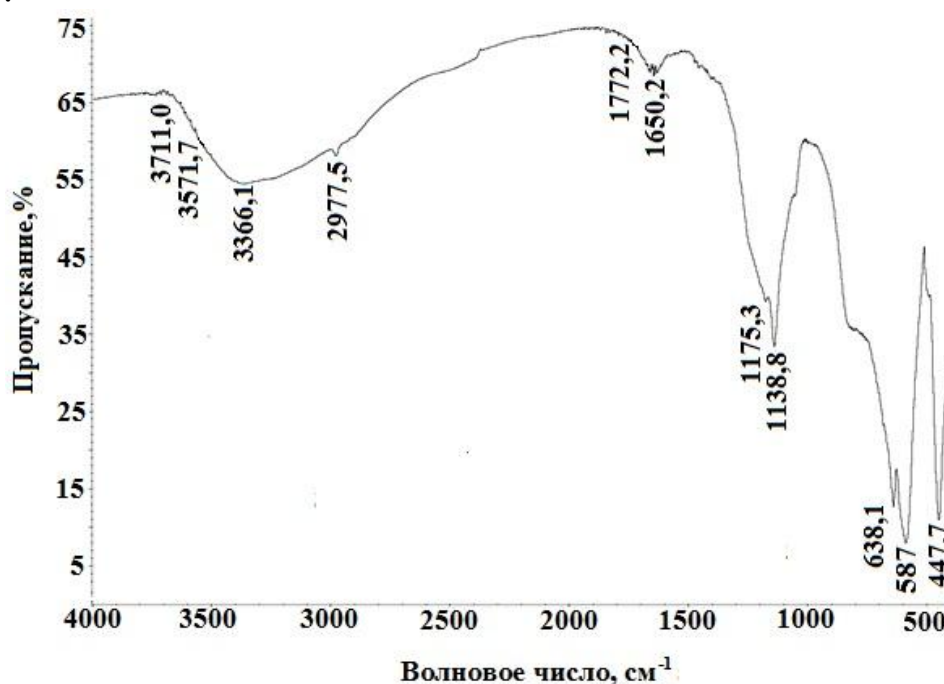


Рисунок 10 – ИК-спектр твердого продукта сульфатизации криолит-глиноземного концентрата

На ИК-спектре данного продукта в области волновых чисел 400 – 4000 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения, характерные для оксида алюминия (638,1; 587; 447,7), что говорит о неполном вскрытии концентрата. Также отчетливы полосы поглощения, принадлежащие аниону SO₄²⁻ (1138,8), в частности, к гидросульфату натрия (1175,3; 2977,5), и к ОН-группе (3711,0; 3571,7; 3366,1; 1772,2; 1650,2).

Рентгенограмма продукта сульфатизации криолит-глиноземного концентрата представлена на рисунке 11.

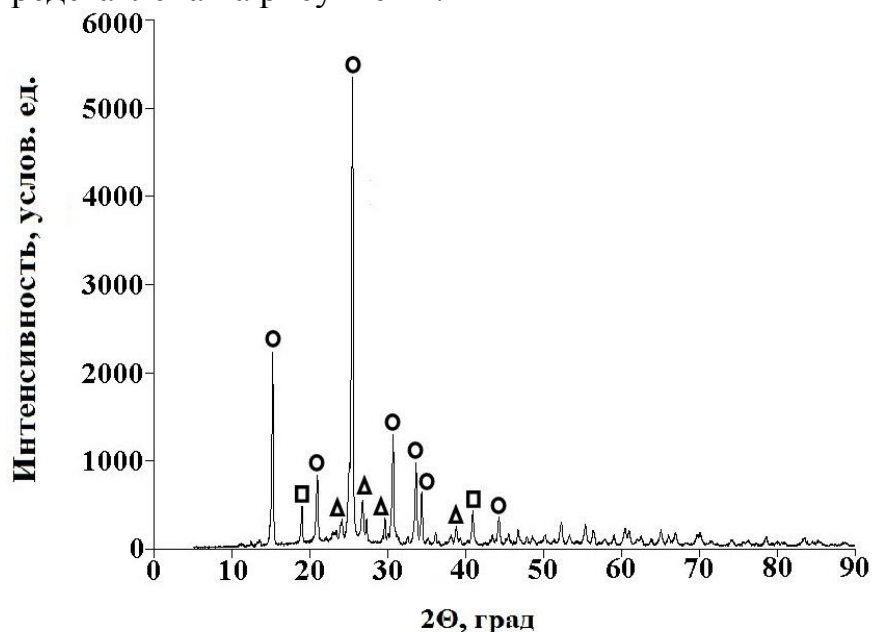


Рисунок 11 – Рентгенограмма твердого продукта сульфатизации криолит-глиноземного концентрата:

○ – Al₂(SO₄)₃; □ – Na₃AlF₆; Δ – NaHSO₄

В результате проведенных исследований сульфатизации криолит-глиноземного концентрата определены оптимальные параметры проведения процесса, позволяющие добиться выделения фторида водорода до 97 % мас. в газовую фазу. В состав твердого продукта реакции входят сульфат алюминия и гидросульфат натрия, которые могут быть подвергнуты дальнейшей переработке с целью получения оксида алюминия и сульфата натрия.

Заключительным этапом исследований являлся расчет технологической себестоимости фторида водорода из фторсодержащих отходов в сравнении с существующей технологией производства HF.

На процесс получения 1 тонны безводного фторида водорода необходимо 7,21 тонны фторсодержащих отходов, 10,27 тонн серной кислоты (в пересчете на 100 % H₂SO₄), 6,75 тонн щелочи (в пересчете на 100 % NaOH). При этом параллельно с фторидом водорода продуцируется 2,05 тонн оксида алюминия и 14,90 тонн сульфата натрия. Затраты электроэнергии на производство 1 тонны безводного фторида водорода по существующей технологии и технологии переработки фторсодержащих отходов составляют около 5900 кВт и 9685,61 кВт соответственно. Расчет осуществлялся по следующей модели развития: закупка фторсодержащих отходов по стоимости содержащегося в них фтора и коммерциализация всех побочных продуктов – оксида алюминия и сульфата

натрия. Результаты расчета технологической себестоимости по предлагаемой технологии переработки фторсодержащих отходов алюминиевого производства в сравнении с существующей технологией разложения плавикового шпата представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Расчет технологической себестоимости HF

Статьи расходов	Цена, руб.	Существующая технология		Предлагаемая технология	
		Расход./ на т HF	руб./ на т HF	Расход./ на т HF	руб./ на т HF
1. Материалы:	-	-	41830	-	198517,75
Флюорит, т	12000	2,14	25680	-	-
Фторсодержащие отходы, т	5600	-	-	7,21	40376
Серная кислота, т	5000	3,23	16150	11,05	55250
Щелочь, т	15000	-	-	6,75	101250
Вода, т	33	-	-	49,78	1641,75
2. Эл. нагрев, кВт	3	5900,0	17700	9685,61	29056,83
3. Оплата труда	-	-	8733	-	8733
4. Топливо	-	-	1174	-	1174
5. Амортизация	-	-	8072	-	8072
6. Прочие расходы	-	-	2789	-	2789
7. Всп. материалы	-	-	4843	-	4843
8. Продукты:	-	-	-	-	-
Оксид алюминия, т	25000	-	-	2,05	51250
Сульфат натрия, т	9000	-	-	14,90	134100
Себестоимость			85141		67835,58
Снижение себестоимости, %					20,33

Как видно из расчетов, основными факторами, влияющими на себестоимость HF, является стоимость закупок сырья и реализация побочной продукции. При условии коммерциализации всей побочной продукции – оксида алюминия и сульфата натрия; снижение себестоимости основной продукции составляет около 20 %.

ВЫВОДЫ:

1. Количество тепла, требуемого на проведение реакции сернокислотного разложения смеси фторида натрия с флюоритовым концентратом, зависит от содержания NaF в исходной смеси. При повышении количества фторида натрия в смеси на 1 % мас. снижение энергозатрат составит 1,24 %. Соответственно при сернокислотном разложении смеси фторида натрия с

флюоритовым концентратом в соотношении 1:4 количество тепла, требуемого на проведение реакции, сократится на 25 % в сравнении с существующей технологией получения фторида водорода.

2. Значение кажущейся энергии активации процесса сернокислотного разложения флюоритового концентрата с добавкой фторида натрия составляет 23,56 кДж/моль. Процесс протекает в переходной области реагирования. На процесс влияет как температура, так и интенсивность перемешивания.

3. Оптимальным режимом процесса получения плавиковой кислоты с использованием фторида натрия является его подшихтовка в флюоритовому концентрату в количестве 0,03...0,05 т/т CaF_2 при 180...220°C в барабанной вращающейся печи.

4. Результатом реакции смеси флюоритового концентрата и фторида натрия с серной кислотой является продукционный газ, состоящий из фтористоводородного газа – HF, SiF_4 , паров серной кислоты, паров воды и продуктов сгорания природного газа, и твердый продукт, состоящий, в основном, из сульфата кальция и гидросульфата натрия, присутствие которого не требует дополнительных мер безопасности при хранении и утилизации отходов производства фторида алюминия.

5. Для удаления углеродной составляющей, препятствующей проникновению вскрывающего агента к поверхности реагирующей частицы, перед стадией сернокислотного разложения фторсодержащих отходов производства металлического алюминия требуется окислительный обжиг при температуре 650...750°C, что способствует увеличению степени вскрытия и выхода фторида водорода с 40 до 97 %.

6. Затраты тепла на переработку криолит-глиноземного концентрата, полученного после обжига фторсодержащих отходов, в 2,5 раза меньше в сравнении с существующей технологией получения фторида водорода через стадию сернокислотного разложения флюоритового концентрата.

7. Значение кажущейся энергии активации процесса сернокислотного разложения криолит-глиноземного концентрата составило 38,26 кДж/моль. Необходимое время реагирования – 2...3 часа. Способ интенсификации процесса сульфатизации концентрата – повышение температуры (до 250 °C) при постоянном перемешивании.

8. Оптимальным режимом процесса сульфатизации криолит-глиноземного концентрата на опытной барабанной вращающейся печи производительностью 10 тонн/год, позволяющем достичь 97%-ную степень вскрытия, является температура процесса 240...260°C, избыток серной кислоты 10 % мас. и время процесса 3 часа.

9. Использование фторсодержащих отходов позволяет снизить себестоимость производимого фторида водорода на 20 % при условии коммерциализации побочной продукции.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в журналах из перечня ВАК:

1. Петлин, И. В. Модернизация производства получения фторида алюминия/ А.Н. Дьяченко, Р.И. Крайденко, И.В. Петлин, Б.М. Травин // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 69–72.
2. Петлин, И. В. Техничко-экономическая оценка эффективности производства фторида алюминия/ А. Н. Дьяченко, И. В. Петлин // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 6. – С. 36-39.
3. Петлин, И. В. Перспективы использования отходов алюминиевой промышленности в производстве фторида водорода/ А.Н. Дьяченко, И.В. Петлин // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 4/2. – С. 146-150.
4. Петлин, И.В. Исследование сернокислотного разложения фторсодержащих отходов алюминиевого производства с целью выделения фторида водорода / И. В. Петлин, А. Н. Дьяченко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22. - № 3. – С. 319-325.

Патенты:

1. Способ получения фтороводорода: пат. на изобретение № 2453495. Российская Федерация: Петлин И.В., Крайденко Р.И., Дьяченко А.Н.; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «НИ ТПУ». – 2010149903/05, заявл. 03.12.2010, опубл. 20.06.2012, Бюл. № 17 – 2 с.
2. Способ получения фторида водорода из отходов алюминиевого производства: заявка № 2013123980/05(035355) от 24.05.2013. Российская Федерация: Петлин И.В., Крайденко Р.И., Дьяченко А.Н.; заявитель: ФГБОУ ВПО «НИ ТПУ». – положительное решение о выдаче патента на изобретение от 24.07.2014.

Подписано к печати 22.10.2014. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл.печ.л. 9,01. Уч.-изд.л. 8,16.

Заказ Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru