ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **63, №4, 2010** Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 628.544:66.087.7:661.862(22+23)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

С. А. САГАРУНЯН, А. Г. АРУСТАМЯН, Э. С. АГАМЯН, А. М. АРАКЕЛЯН и А. С. САГАРУНЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна II пер., д.10
Факс: (37410)231275 E-mail: ionx@armline.am

Поступило 15 VI 2010

Исследованы процессы переработки алюминийсодержащих отходов растворами каустической соды. Показано, что в этих процессах степень извлечения алюминия из указанных отходов можно довести до 95 масс.%, а затем из полученных алюминатных растворов получить оксид алюминия, пригодный для производства первичного алюминия.

В результате электрохимической очистки полученных продуктов от ионов натрия и других примессей получили гидроксид и оксид алюминия высокой степени чистоты, сократив при этом количество химически очищенной воды, необходимой для их промывки.

Табл. 2, библ. ссылок 10.

Известно, что в процессе переработки металлического алюминия **(1)** и его сплавов получаются неизбежные отходы (стружка, куски, отходы алюминиевой фольги, литейные шлаки и др.), которые затем плавят в электролизных ваннах ближайших алюминиевых заводов. При отсутствии поблизости алюминиевых заводов плавку указанных отходов проводят в специальных литейных печах [1,2]. Однако этот способ экономически не выгоден, т. к. отходы, являясь мелкокусковыми (стружка, отходы фольги), имея большую поверхность, покрытую оксидом алюминия **(2)**, в процессе плавки снова окисляются, образуя смесь **1** или его сплава с **2**. В этом случае потери **1** в виде литейного шлака составляют 15-20%, а иногда и больше.

В работе [3] приводятся результаты исследований по переработке литейных шлаков производства **1.** В данном процессе шлак, содержащий различные примеси, обрабатывают растворами каустической соды с концентрацией 70-80 *г(дм*^{3} при 60-80^{o}C в течение 1,5 *ч.* В этом процессе **1** и часть **2** переходят в раствор в виде алюмината натрия, который может быть использован для получения глинозема и других соединений **1**. Кек, полученный после выщелачивания литейных шлаков щелочными растворами и содержащий в своем составе более 60% **2**, подвергается спеканию с содой при 1100-1200^{o}C во вращающихся печах для доизвлечения из него **2**. Несмотря на то, что в этих процессах достигается высокая степень выщелачивания **1**, этот способ имеет существенные недостатки, которые ограничивают его осуществление: переработка шлака проводится в две стадии, используется вращающаяся печь, что экономически и экологически не выгодно. Кроме того, алюминатный раствор, загрязненный кремнеземом, предварительно не обескремнивается. При осаждении из раствора гидроксида алюминия **(3)** вместе с ним осаждается и кремнезем в виде алюмосиликата натрия, который при промывке конечного продукта не выводится.

Авторами работы [4] предложен способ по очистке **3** от ионов натрия разбавленными минеральными кислотами, однако при этом значительная часть **3** теряется и остаточное содержание натрия составляет 0,1%.

В работе [5] приведены результаты электрохимической очистки **3** от катионов натрия до содержания остаточного Na_2O-0,01%, что позволило отказаться от использования химически очищенной воды для промывки. Несмотря на то, что процесс экологически безопасен и высокоэффективен, однако в электролизере используются ионообменные мембраны типа МА-40 и МК-40, которые могут забиваться тонкодисперсным **3**.

Авторами работы [6] разработан способ получения **2** для использования в газожидкостной и тонкослойной хроматографии осаждением **3** из предварительно разбавленного раствора алюмината натрия формалином, дальнейшей его промывкой, сушкой и прокалкой при 500^{o}C в течение 5 *ч.* Несмотря на то, что полученный **2** по содержанию примесей, кроме катионов натрия, является продуктом высокой степени чистоты (получен из реактивных компонентов), однако его нельзя использовать в других областях, требующих особо чистого **2** с малым содержанием катионов натрия (<0,1%Na).

Известен также способ переработки алюминатных растворов методом электродиализа [7]. Опыты проводились на экспериментальной электродиализной установке с ионообменной мембраной МК-40. В качестве материала для катода использована нержавеющая сталь, для анода – титан. Предложенный способ ускоряет процесс декомпозиции крепких алюминатных растворов, что позволяет значительно сократить общее время, необходимое для проведения декомпозиции [7]. Авторами предложена также схема концентрирования слабых промывных вод с содержанием NaOH – 10-15 *г·дм*^{3}, полученных при промывке **3.** При этом получают раствор с содержанием NaOH-150 *г·дм*^{3}. Предложенный способ рекомендуется для использования в глиноземном производстве. Несмотря на то, что этот способ позволяет получить **3** со средним размером частиц 80-100 *мкм*, и содержание ионов натрия в нем сравнительно невысокое (0,01%), он имеет следующие существенные недостатки, ограничивающие его применение, а именно: способ и аппарат не позволяют глубоко очистить **3** от адсор-

бированного в нём не растворимого в воде щелочного алюмосиликата натрия ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); низкая электропроводность и высокое сопротивление электролита, что приводит к дополнительным энергетическим затратам; возможность забивки ионообменных мембран тонкодисперсным **3**; сравнительно низкая степень выщелачивания катионов натрия.

Целью настоящей работы является переработка указанных отходов на оксид алюминия особой чистоты, пригодный для применения в оптическом стекловарении, волоконной оптике, в производстве алюминия высокой степени чистоты (А995), специальных видов керамики, в качестве носителя катализаторов и других.

Экспериментальная часть

В автоклав, снабженный мешалкой, поместили 700 *мл* раствора каустической соды с концентрацией 145 *г·дм*^{3}. При работающей мешалке в нем растворили отходы алюминиевой фольги в количестве 40 *г*. Среднее содержание компонентов в отходах составляло, масс.%: Al_2O_3 – 14,5; Al – 82,5; Fe_2O_3 – 2,1(Fe–1,5); SiO_2 – 1,0(Si–0,46). Растворение отходов проводили сначала при 60-65^{0}C в открытом автоклаве. После окончания процесса растворения алюминия (прекращение выделения водорода) закрывали автоклав, температуру его содержимого доводили до 180^{o}C и при этой температуре выдерживали в течение 45 *мин*. В конце процесса пульпу охлаждали, фильтровали, осадок промывали.

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O \xrightarrow{60\text{-}70^oC} 2NaAlO_2 + 3H_2$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH \xrightarrow{180^oC,\ 1\ ч,\ 1\ МПа} 2NaAlO_2 + H_2O$$

Содержание компонентов в жидкой фазе составляло, *г.дм*^{3}: Na_2O – 155,0; Al_2O_3 – 101,6; SiO_2 – 0,6; Fe_2O_3 – следы; $\alpha_к^*$= 2,5, $\mu_{кр}^{**}$ = 169 (в процессе растворения алюминия раствор частично испарился и его объем составил 666 *мл*).

Состав твердой фазы после ее сушки при 100^{o}C составил, масс.%: Fe_2O_3 – 58,9; Al_2O_3 – 16,0; SiO_2 – 0,9; Na_2O – 0,4; n.n.n. – 21. Выход продуктов в жидкую фазу составил 97, а выход алюминия ~ 99%.

Так как при получении из этого раствора **3** содержание SiO_2 в нем составляло ~0,4%, что в четыре раза больше допустимой нормы, предусмотренной ТУ, поэтому для получения чистого **3** и **2** проводили обескремнивание раствора в две стадии [8]. На первой стадии процесс проводили в автоклаве при 160^{o}C, давлении 0,6 *МПа*, при постоянном перемешивании в течение 3 *ч* в присутствии предварительно полученного нефелинового концентрата. После первой стадии обескремнивания в полученную пульпу вводили известковое молоко в количестве 5 *г·дм*^{3} (в пересчете на CaO) и выдерживали пульпу при 80-90^{0}C при постоянном пе-

ремешивании в течение 1 *ч*. Полученную пульпу фильтровали и в фильтрате определяли содержание компонентов, *г·дм*^{3}: Na_2O – 153,24; Al_2O_3 – 95,06; SiO_2 – 0,1; $\alpha_к$=2,65; $\mu_{кр}$ = 950.

Литейный шлак алюминиевого завода, в котором среднее содержание компонентов составляло, %: Al – 69; Al_2O_3 – 28; Fe_2O_3 – 2,3(Fe–1,6); SiO_2 – 1,45(Si–0,7), растворяли в растворе каустической соды с концентрацией 200 *г·дм*^{3} (по Na_2O) в открытом автоклаве при 70-80°С. В этом процессе растворялся весь **1** и частично **2**. Процесс продолжали до полного растворения **1** (до прекращения выделения водорода).

В этом процессе протекала следующая реакция:

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O = 2\ NaAlO_2 + 3H_2\uparrow$$

После окончания процесса определяли содержание компонентов в растворе. Оно составляло, *г·дм*^{3}: Na_2O – 215,7; Al_2O_3 – 114,4; SiO_2 – 0,74; Fe_2O_3 – следы, $\alpha_к$=3,1; $\mu_{кр}$ = 154,6. Выход алюминия в раствор – 69%.

На второй стадии процесса к содержимому в автоклаве для связывания и осаждения растворенного кремнезема добавляли известковое молоко в количестве, соответствующем соотношению $CaO{\cdot}SiO_2$=2:1. Закрывали автоклав, температуру доводили до 180°С, давление – до 1,0 *МПа*, и при постоянном перемешивании пульпу выдерживали в течение 1 *ч*. В конце процесса содержимое автоклава охлаждали, после декантации раствор фильтровали и определяли содержание в нем компонентов, которое составляло, *г·дм*^{3}: Na_2O – 213,3; Al_2O_3 – 126,7; SiO_2 – 0,7; Fe_2O_3 – следы, $\alpha_к$=2,8; $\mu_{кр}$ = 181 (без добавления известкового молока содержание SiO_2 в растворе – 1,1 *г·дм*^{3}).

Выход **1** в раствор после двух стадий процесса составил (95%. Полученный щелочно-алюминатный раствор подвергали обескремниванию нефелиновым концентратом. После обескремнивания и фильтрации раствора содержание компонентов в нем составляло, *г(дм*^{3}: Na_2O – 211,5; Al_2O_3 – 126,2; SiO_2 – 0,16; $\alpha_к$=2,74; $\mu_{кр}$ = 788,7.

Затем проводили карбонизацию полученных алюминатных растворов при 70°С. При этом содержание CO_2 в газовоздушной смеси составляло 12%.

В этом процессе протекала следующая реакция:

$$2NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3$$

Процесс карбонизации продолжали до осаждения 60-70% **3**, находящегося в растворе. При этом осаждался **3** с малым содержанием SiO_2 (0,01%) [9].

Осажденный **3** фильтровали на нутч-фильтре, осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. В этом процессе расход промывных вод составлял 180 *л* на один *кг* **3.**

Полученный **3** прокаливали при 1200°С. Содержание примесей в полученном продукте приведено в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля примесей в Al_2O_3 (%)

Na_2O	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	остальные
0,44	0,03	0,05	0,02	0,03

Полученный глинозем по составу отвечает требованиям, предъявляемым к глинозему, применяемому для производства первичного алюминия электролитическим методом. Однако по содержанию примеси Na_2O он не пригоден для производства тонкой корундовой керамики и различных изделий микроэлектроники, носителей катализаторов и др.

Кроме того, для промывки 1 *г* **3** требуется 200 *г* дистиллированной или химически очищенной воды. При этом образуются разбавленные щелочные промывные воды, для очистки которых требуются дополнительные затраты. Поэтому этот способ очистки **3** от примеси ионов натрия экологически и экономически не выгоден.

С целью глубокой очистки полученного **3** от щелочных катионов нами были разработаны способ электролитической очистки **3** и **2** и электролизер особой конструкции [10]. Электролизер изготовлен из материала, устойчивого к действию щелочей и кислот. Он состоит из двух камер: верхней – анодной, и нижней – катодной, которые отделены друг от друга съемной сеткой, покрытой фильтрующей тканью. С двух сторон сетки прикреплены алюминиевые пластины (электроды), изготовленные из листового алюминия марки А-99. Катод можно изготовить из нержавеющей стали такого же размера, как анод. Расстояние между электродами поддерживается в пределах 120-150 *мм*. Для предотвращения осаждения **3** из пульпы в анодной камере она снабжена мешалкой со скоростью вращения 60 *об*(*мин*$^{-1}$. Лопасти мешалки работают под анодом.

Для очистки **3** от катионов натрия его предварительно промывают дистиллированной водой при соотношении Ж:Т =3:1. Из полученного кека и раствора азотной кислоты концентрации 3-5 *г*(*дм*^{3} готовят пульпу при соотношении Ж:Т=3-4:1, и при работающей мешалке помещают в анодную камеру. Выбор раствора азотной кислоты в качестве электролита проводился с такой целью, чтобы кислота, вступая в реакцию с адсорбированными в **3** катионами натрия и содержащимися в нем соединениями других металлов, приводила их в легко выщелачиваемое состояние. Для уменьшения содержания SiO_2 в полученном продукте в пульпу также подавали HF из расчета 5 *г* HF на 1 *дм*^{3}. При этом повышалась электропроводность электролита. После электролиза остаток кислоты в продукте легко удалялся при его конечной обработке.

После заполнения катодной камеры электролитом к электролизеру подключали постоянный ток (U=130-200 *В* и соответственно I=8-5 А); при этом энергетические затраты составляли 0,5 *квт·ч* на 1 *кг* гидроксида алюминия. Процесс электролиза продолжался до начала кипения электролита, после чего ток выключался. Для промывки очищенного продукта от остатков электролита или его соединений с ионами натрия и образовавшегося соединения кремния в анодную камеру тонкой струей подавалась дистиллированная вода из расчета сохранения соотношения Ж:Т=3:1. Вода через фильтр поступала в катодную камеру и оттуда через трубку, выходящую из донной части катодной камеры, выходила в отдельную емкость. В процессе очистки **3** расход воды составлял всего 10 *л* на 1 *кг* **3.** Очищенный продукт высушивали и прокаливали при 1200°С.

Доля основных примесей, содержащихся в полученном глиноземе, приведена в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля примесей в Al_2O_3 (%)

Na_2O	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	остальные
0,005	0,002	0,01	0,003	0,002

Полученный глинозем по чистоте пригоден для использования в вышеуказанных областях промышленности.

Таким образом, разработана технология переработки алюминийсодержащих отходов на оксид алюминия высокой степени чистоты, позволяющая сравнительно более экономически выгодным, экологически чистым способом довести степень извлечения алюминия из них до 95%, значительно сократить количество промывных дистиллированных или химически очищенных вод, сократить длительность промывки полученного продукта.

На основании проведенных исследований разработана технология переработки алюминийсодержащих отходов, позволяющая более экономически выгодным способом довести степень извлечения алюминия из них до 95%.

После обескремнивания натрий-алюминатного раствора по известному способу получают раствор, в котором $\mu_{кр}$ = 950. Затем из полученного раствора карбонизацией в две стадии получают гидроксид алюминия и из него оксид алюминия двух сортов: высокой степени чистоты и технический.

Разработан аппарат особой конструкции, в котором электролитическим способом производится очистка полученных продуктов от катионов натрия и частично от кремнезема. Способ позволяет также проводить электрохимическое осаждение гидроксида алюминия, что значительно сокращает длительность его промывки, уменьшает количество промывных вод и является более экономически целесообразным, чем при промывке традиционным способом.

Разработанная технология позволяет получать гидроксид алюминия высокой степени чистоты. Энергетические затраты при этом составляют (0,5 *кВ* на 1 *кг* гидроксида алюминия, что во много раз меньше, чем при проведении очистки традиционными способами.

ԱԼՅՈՒՄԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՆՅԱՆ, Ա. Գ. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ, Է. Ս. ՂԱԱՄՅԱՆ,
Ա. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ա. Ս. ՍԱՀԱՐՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են կաուստիկ սոդայի լուծույթներով ալյումին պարունակող թափոնների վերամշակման և արդյունքում ստացվող նատրիումի ալյումինատային լուծույթներից ալյումինի հիդրօքսիդի և օքսիդի ստացման պրոցեսները: Ցույց է տրվել, որ նշված թափոններից ալյումինի լուծազատման աստիճանը կարելի է հասցնել մինչև 95 զանգվ. %, և ստացված լուծույթների վերամշակմամբ ստանալ երկու կարգի ալյումինի օքսիդ՝ տեխնիկական և համեմատաբար մաքուր, որոնք պիտանի են առաջնային ալյումին ստանալու համար:

Ստացված նյութերը նատրիումի կատիոններից և այլ խառնուրդներից մաքրման էլեկտրաքիմիական եղանակը թույլ է տվել ստանալ բարձր մաքրության ալյումինի հիդրօքսիդ և օքսիդ, ու բավականին կրճատել նրանց լվացման համար պահանջվող քիմիապես մաքրած կամ թորած ջրի քանակը:

STUDY OF THE PROCESSES OF RETREATMENT OF THE ALUMINIUM CONTAINING WASTES

S. A. SAHARUNYAN, A. G. ARUSTAMYAN, E. S. AGAMYAN, A. M. ARAKELYAN and A. S. SAHARUNYAN

M.G.Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10 Argutyan Str., District 2, Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (374 10) 23 12 75 E-mail: ionx@armline.am

The processes of retreatment of the aluminium containing wastes, which results in obtaining of $Al(OH)_3$ and Al_2O_3 and the process of their isolation from sodium cation by electrolytic method are studied. According to the result of study, the technologies are worked out. According to them, wastes containing aluminium are worked out in two stages. In the first stage they are worked out in the open autoclave by solutions of caustic soda at concentration 180-200 $g \cdot dm^{-3}$ at 70-80°C. In this process the metallic aluminium containing the wastes is dissolved, partly Al_2O_3. For separating the silica from the liquid we add hydrated lime/$Ca(OH)_2$/to keep $CaO:SiO_2$=2:1. In the second stage, for pressure leaching, the remaining Al_2O_3 in the hard phase is kept in the closed autoclave, continiously mixed for an hour, the temperature brought to 180°C. After finishing the process, the pulp is cooled to 80° C then decanted and filtered it. In this process the pressure leaching degree of aluminium is getting to 95 mass%. The liquid is subjected to carbonization by the existing method. It is continued so long to change 60-70 mass% of aluminium in the liquid to $Al(OH)_3$ (aluminium hydroxide). In this case SiO_2 in aluminium hydroxide is 0,01 mass%. It is washed by distilled water and the pulp is made from the electrolyte by a special method, l:h = 3:1. It is placed in the high anode section of the electrolyzer with mixer of a special construction with two-staged sections. Under the condition of working mixer of the electrolyzer switches on and the process is going on till the electrolyte boils. $Al(OH)_3$ obtained by this method from sodium cations contains 0,005 mass% Na_2O and from double electrolysis 0,00 3mass% Na_2O.

The liquid after carbonization process is again subjected to carbonization, till the remained aluminium concentration reaches 3-5 $g \cdot dm^{-3}$. The obtained hard phase $Al(OH)_3$, after separating and washing contains 0,4mass% Na_2O and 0,03mass% SiO_2.

So, according to these technologies we can get two sorts of aluminium hydroxide and oxide of high purity and technical.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Сушков А.И., Троицкий И.А., Эйдензон М.А.* Металлургия легких металлов. Государственное научно-техническое изд-во. Свердловское отделение, 1957, с. 510.

[2] *Федотьев Н.П., Алабышев А.М., Ротинян А.Л.* Прикладная электрохимия. Л., Госхимиздат, 1962, с. 638.

[3] *Тужилин А.С., Лайнер Ю.А., Сурова Л.М.* // Сб. тезисов докладов Международной конференции по химии и химической технологии. М.,Институт металлургии им. Байкова РАН, Химич. технология, 2007, т. 4, с. 389.

[4] *Поезд Н.П., Радченко Е.Д., Поезд Д.Ф.* Производство активной окиси алюминия – носителя катализаторов для гидрогенизационных процессов. М., ЦНИИТЭнефтехим., 1979, с.19.

[5] *Ламберов А.А., Калинина И.В., Егорова С.Н.* // ЖПХ, 1998, т. 71, вып.9, с. 1461.
[6] Արտոնագիր AM 1298 ՄԱԴ 7 C01F 7/02 // Արդյունաբերական սեփականության պաշտոնական տեղեկագիր. 20.06.2003թ.
[7] *Тодоров С.А., Лайнер Ю.А., Медведев А.С., Горячев И.Г.*// Сб. тезисов докладов Международной конференции по химии и химической технологии. М., Химич. технология, 2007, т. 4, с. 386.
[8] *Сагарунян С.А., Арустамян А.Г., Агамян Э.С.* // Сб. тезисов докладов Международной конференции по химии и химической технологии. Ереван, 2007, 22-25 октября, с. 188.
[9] *Ханамирова А.А., Никогосян Б.В.* // *Цветные металлы,*1976, №8, с. 44.
[10] Արտոնագիր N2224 A // Արդյունաբերական սեփականության պաշտոնական տեղեկագիր. 03.11.2008թ.