

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ КРИОЛИТА ИЗ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН
МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЧАШМА-САНГ»
И ЕГО ОПЫТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ**

Н.А. Наимов¹

У.М. Мирсаидов²

А. Муродиён¹

Г. Аминджони¹

С.А. Сатторов²

nosser2016@outlook.com

ulmas2005@mail.ru

inmet.talco@mail.ru

boboev-aminjon@mail.ru

subhon-ali1996@mail.ru

¹ГУ «НИИМ» ОАО «ТалКо», Душанбе, Республика Таджикистан

²Агентство по ХБРЯ-безопасности НАНТ, Душанбе, Республика Таджикистан

Аннотация

Исследованы физико-химические и технологические аспекты получения десульфатизированного криолита из раствора сульфата алюминия, образующегося при сульфатизации каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг». Проведены работы по опытному производству криолита из раствора сульфата алюминия и его испытания в промышленных условиях. Установлено, что при комнатной температуре в течение 15 мин и дозировке фторида натрия до 100 % стехиометрии степень извлечения криолита достигает более 96 %. Однако при комнатной температуре образуются относительно мелкодисперсные частицы криолита, наличие которых удлинит процесс фильтрации и приводит к поглощению достаточно большого количества сульфата натрия, что делает использование фильтрации нецелесообразным. В связи с этим фильтрацию следует проводить при температуре не менее 85 °С. Процесс фильтрации изучен с применением лабораторной воронки и вакуум-фильтрующей установки в зависимости от температуры для установления скорости фильтрации и десульфатизации криолита. Определено, что при использовании вакуум-фильтрующей установки и повышении температуры в пределах 25...85 °С резко возрастает удаление сульфата натрия из состава криолита (с 11,2 % до 0). Время фильтрации криолита снижается с 34 до 10 мин. Согласно результатам химиче-

Ключевые слова

Криолит, сульфат алюминия, фторид натрия, каолиновая глина, Чашма-Санг, сульфатизация, производство алюминия

ского анализа, показатели полученного десульфатированного криолита соответствуют нормативным требованиям ГОСТ 10561–80 (криолит искусственный технический). Рентгенофазовым анализом определено, что продукт взаимодействия растворов сульфата алюминия и фторида натрия соответствует минералу криолит (Na_3AlF_6), что подтверждают результаты химических анализов. После фильтрации криолита жидкая часть подвергалась упариванию с получением в основном гидросульфата и сульфата натрия (подтверждено рентгенофазовым анализом)

Поступила 12.02.2024

Принята 23.04.2024

© Автор(ы), 2024

Работа выполнена при финансовой поддержке ОАО «ТалКо»

Введение. Металлический алюминий все больше применяют в различных отраслях промышленности вследствие его малой плотности и высокой прочности. Ежегодно производится примерно 70 млн т алюминия электролитическим способом (процесс Холла — Эрру¹) [1–4]. Основной электролитического способа получения алюминия является растворение глинозема в электролите — смеси криолита и фторида алюминия, который выполняет несколько важных функций. Кроме того, электролит влияет на выход по току и напряжение ячейки, которые определяют удельный расход энергии и общую стоимость алюминия [5–8].

Криолит — необходимый компонент состава электролита, который в ограниченных запасах встречается в природе. Однако для промышленности его традиционно получают искусственным путем из смеси плавиковой кислоты и алюмината натрия с содой. В свою очередь, плавиковую кислоту получают при сернокислотном разложении флюорита [9–11]. Криолит получают гидрохимическим способом с использованием плавиковой кислоты, гидроксида алюминия и хлорида натрия [12]. В то же время можно получить криолит при регенерации отходящих газов производства алюминия алюминатом натрия, раствором фторида натрия, сульфата алюминия и др. [13, 14]. Следует отметить, что присутствие сульфата натрия в криолите увеличивает щелочность, вызывает повышенный расход фтористого алюминия для корректировки модуля электролита, что приводит к потерям алюминия за счет восстановления сульфат-иона и, как следствие, к снижению выхода по току.

¹ Зельберг Б.И., Рагозин Л.В., Баранцев А.Г. и др. Справочник металлурга. Производство алюминия и сплавов на его основе. Справочник. Иркутск, Изд-во ИрГТУ, 2015.

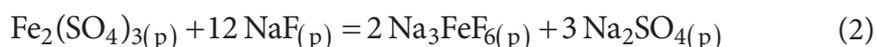
Цель работы — разработать технологию получения синтетического десульфатизированного криолита из раствора сульфата алюминия, образующегося при сульфатизации каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» [15] и привести результаты его исследования.

Материалы и методы решения задач. Процесс получения криолита из сульфата алюминия протекает по химической реакции



Согласно реакции (1), при взаимодействии раствора сульфата алюминия с раствором фторида натрия образуется криолит в виде осадка и раствор сульфата натрия.

Следует отметить, что содержание оксида железа в составе каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» составляет более 6 %. Оксид железа реагирует с серной кислотой с образованием сульфата железа(III) [15], поэтому при введении раствора фторида натрия в сульфатсодержащий раствор кроме реакции (1) может протекать реакция



Железо в составе криолита является нежелательным компонентом, однако при взаимодействии раствора сульфата железа с раствором фторида натрия возможно образование бесцветного соединения гексафторферрата(III) натрия (реакция (2)), которое растворяется в воде. Поэтому железосодержащие соединения при промывке и фильтрации криолита переходят в раствор.

Следует отметить, что используемый здесь фторид натрия получен из побочного продукта производства фтористых солей ОАО «ТАЛКО Кемикал» — смеси кремнефтористоводородной (КФВК) и плавиковой кислоты с гидроксидом натрия [16].

Результаты и их обсуждение. Для реализации технологии в лабораторных условиях изучены параметры, влияющие на процесс получения криолита в зависимости от температуры, продолжительности процесса и дозировки раствора фтористого натрия.

Установлено, что при изменении температуры в диапазоне значений 25...85 °С степень извлечения криолита существенно не меняется. При пониженной температуре в составе криолита остается сульфат натрия, поэтому такой криолит не соответствует нормативным требованиям. При нагреве раствора до температуры 85 °С процесс фильтрации ускоряется за счет образования относительно более крупных частиц криолита и одновременно увеличивается растворимость сульфата натрия. При увеличении времени

смешивания с 5 до 35 мин существенных изменений не происходит, но продолжительность процесса менее 15 мин недостаточна для полного взаимодействия фторида натрия с сульфатом алюминия и растворения образовавшегося сульфата натрия. При уменьшении дозировки фторида натрия менее 100 % (от стехиометрии) снижается степень извлечения криолита, а увеличение ее более 100 % приводит к потерям фторида натрия. При температуре 85...95 °С, времени 15...20 мин и дозировке фторида натрия 100 % стехиометрического расчета, после двукратной промывки горячей водой в соотношении Т : Ж = 1 : 4 и с использованием лабораторной вакуум-фильтрующей установки степень извлечения криолита достигает более 95 %.

Для определения времени фильтрации и степени десульфатизации криолита в зависимости от температуры с использованием лабораторной воронки и вакуум-фильтрующей установки проведена серия экспериментов, результаты которых представлены на рис. 1. Следует отметить, что при использовании обычной лабораторной воронки проводилась трехкратная промывка криолита при соотношении Т : Ж = 1 : 5.

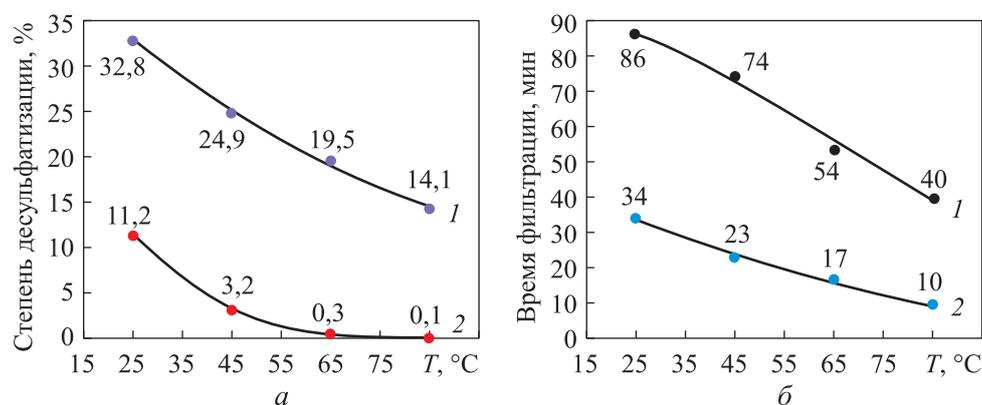


Рис. 1. Зависимости степени десульфатизации (а) и времени фильтрации криолита (б) от температуры при фильтрации криолита с использованием обычной лабораторной воронки (1) и вакуум-фильтрующей установки (2)

Согласно зависимости на рис. 1, а, при использовании обычной лабораторной воронки (кривая 1) с повышением температуры процесса и используемой для промывки воды с 25 до 85 °С количество сульфата натрия в составе криолита уменьшается с 32,8 до 14,1 %, а время фильтрации криолита (кривая 1, рис. 1, б) — с 86 до 40 мин. Таким образом, при фильтрации с использованием обычной лабораторной воронки и трехкратной промывке криолита горячей водой в соотношении Т : Ж = 1 : 5 сульфаты

из состава продукта полностью не удаляются, что не соответствует требованиям ГОСТ 10561–80, так как содержание сульфатов не должно превышать 1 %. Использование обычной воронки приводит к увеличению продолжительности процесса фильтрации, а трехразовая промывка в соотношении Т : Ж = 1 : 5 — к повышенному расходу воды, что нецелесообразно.

Проведены исследования увеличения скорости фильтрации и десульфатизации криолита с использованием вакуум-фильтрующей установки в зависимости от температуры.

В соответствии с зависимостями на рис. 1, а при использовании вакуум-фильтрующей установки (кривая 2) с повышением температуры с 25 до 85 °С резко возрастает удаление сульфатов из состава криолита, а их остаточное количество уменьшается с 11,2 % практически до нуля. Время фильтрации криолита (кривая 2, см. рис. 1, б) сокращается с 34 до 10 мин, что подтверждает целесообразность использования вакуум-фильтрующей установки. Таким образом, использование вакуум-фильтрующей установки эффективно с позиции экономии времени и уровня чистоты криолита (обессеривания) по сравнению с обычными методами фильтрации и ее применение в технологии целесообразно.

Для установления состава полученного криолита и сравнения со стандартным образцом проведены химические анализы, результаты которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение химического состава криолита, полученного из сульфата алюминия, со стандартным криолитом

Показатель	Криолит искусственный технический ГОСТ 10561–80			Криолит из каолиновой глины
	Высший сорт	Первый сорт	КП	
Массовая доля, %:				
фтора	≥ 54		≥ 52	54,5
алюминия	≤ 18	≤ 19	≤ 23	12,6
натрия	≥ 23	≥ 22	≥ 13	30,8
диоксида кремния SiO ₂	≤ 0,5	0,9	1,5	0,2
оксида железа Fe ₂ O ₃	≤ 0,06	≤ 0,08	≤ 0,1	≤ 0,09
сульфатов в пересчете на SO ₄	≤ 0,5	≤ 1,0		≤ 0,2
воды	≤ 0,2	≤ 0,5	≤ 0,8	≤ 0,7
Криолитовый модуль	≥ 1,7	≥ 1,5	–	≥ 2,8

Приведенные в табл. 1 результаты свидетельствуют о том, что криолит из раствора сульфата алюминия, который получен из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» сульфатизацией с использованием раствора фторида натрия, соответствует нормативным требованиям ГОСТ 10561–80 и может быть использован при производстве алюминия.

В целях подтверждения технологии получения криолита из растворов фторида натрия и сульфата алюминия, полученных в лабораторных условиях из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» сульфатизацией, а также для химического анализа полученного образца проведен рентгенофазовый анализ (РФА) (рис. 2).

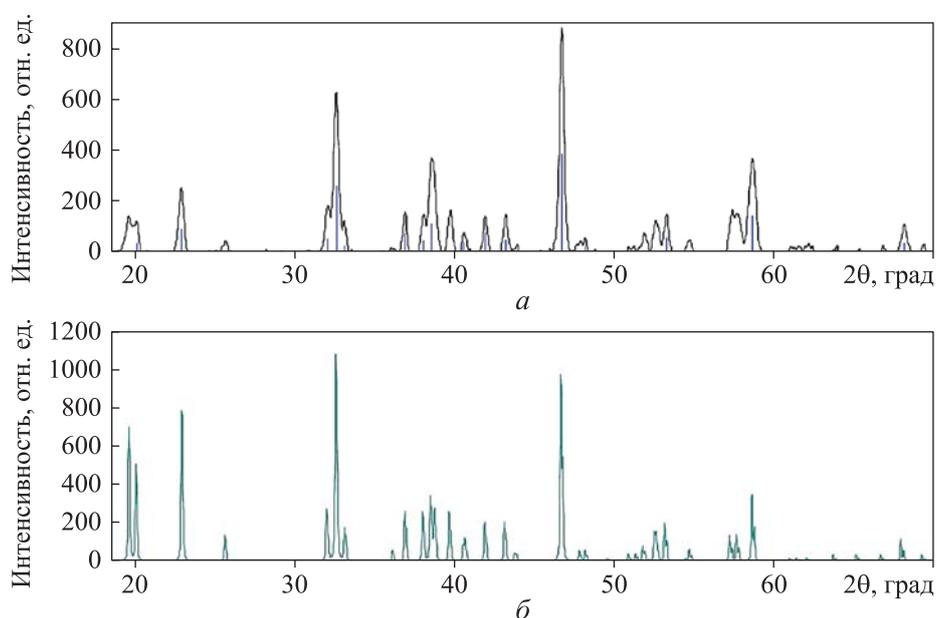


Рис. 2. Рентгенограммы анализируемой пробы (а) и эталона (б) криолита, полученного из растворов сульфата алюминия и фторида натрия

Согласно результатам РФА (см. рис. 2), найденные 16 пиков соответствуют минералу криолита (Na_3AlF_6 , номер по картотеке PDF N 25-772), что подтверждает технологию получения криолита из растворов сульфата алюминия и фторида натрия, а также десульфатизацию криолита.

Для подтверждения образования сульфата натрия по реакциям (1), (2) после фильтрации криолита жидкая фаза подвергалась упариванию с получением сульфатсодержащих кристаллов, которые изучены с использованием РФА (рис. 3).

В соответствии с данными РФА (см. рис. 3) найденные пики в основном принадлежат гидросульфатам (номер по картотеке PDF N 76-1109)

и сульфатам натрия (номер по картотеке PDF N 79-1554). Обнаружены следы NaFeF_3 (номер по картотеке PDF N 10-154) и K_3FeF_6 (номер по картотеке PDF N 72-1764), которые могут образоваться при протекании следующих реакций:

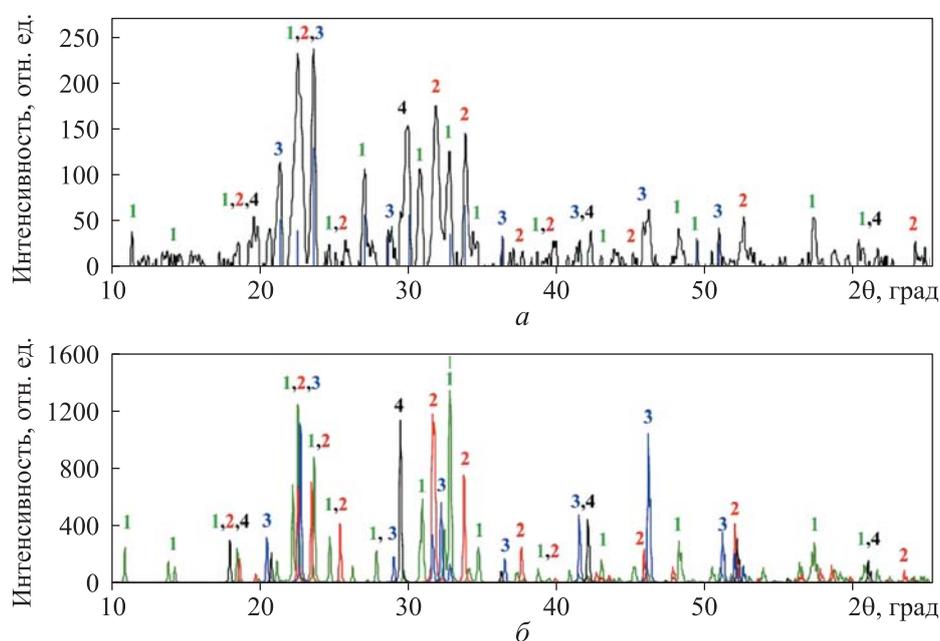
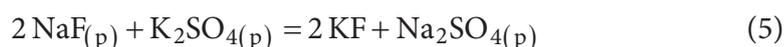
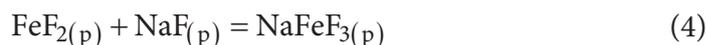
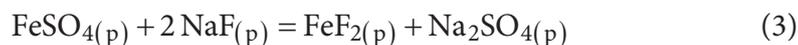


Рис. 3. Рентгенограммы упаренного в естественных условиях раствора (а) и стандартного образца (б):

- 1 — гидросульфат натрия ($\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$); 2 — сульфат натрия (Na_2SO_4);
3 — железofторид натрия (NaFeF_3); 4 — гексафтороферрат калия (K_3FeF_6)

Согласно реакциям (3)–(6), имеется возможность образования железосодержащих фтористых солей. Однако проведенные исследования акцентированы на получение десульфатизированного криолита, поэтому тщательное исследование образования железofторидных солей не проводилось.

Гидросульфат и сульфат натрия применяют на предприятиях горной промышленности, в производстве строительных материалов, моющих

средств, криолита гидрохимическим методом и переработке побочных продуктов производства фосфорных удобрений и плавиковой кислоты — смеси КФВК с плавиковой кислотой для получения смеси кремнефторида с фторидом натрия [17–20].

На основе результатов лабораторных исследований (май 2022 г.) в цехе газоочистки ОАО «ТалКо» из 50 кг сульфатизированного спека каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» получено 190 л раствора сульфата алюминия концентрацией 70 г/л. Согласно стехиометрическому расчету, в сульфатсодержащий раствор ввели 500 л 3,8%-ного раствора фторида натрия, полученного при взаимодействии смеси КФВК с плавиковой кислотой и гидроксидом натрия. Осажденный криолит фильтровали с трехкратной промывкой, твердый остаток высушивали в малой сушилке корпуса № 12 электролизного производства ОАО «ТалКо» и получили некоторое количество опытного криолита.

Химический анализ криолита проведен в центральной заводской лаборатории ОАО «ТалКо» и ООО «ТалКо Кемикал» со следующими средними результатами (% (масс.)): Na 32,5, Al 11,8, F 52,1. Результаты химических анализов подтверждены РФА, данные которого практически не отличаются от данных РФА криолита, полученного в лабораторных условиях, т. е. образец соответствует тому же номеру по картотеке PDF N 25-772.

На электролизере № 80 корпуса электролиза № 10 ОАО «ТалКо» полученный криолит испытан с положительными результатами. До и после испытаний проведен анализ по определению химического состава металлического алюминия, результаты которого приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Химический состав металлического алюминия (марка А6),
произведенного в электролизере № 80 корпуса электролиза
№ 10 ОАО «ТалКо», до и после испытаний криолита**

Дата замера	Содержание примесей, % (масс.)	
	Si	Fe
<i>До испытания</i>		
23.05.2022	0,10	0,17
<i>После испытания</i>		
24.05.2022	0,10	0,17
25.05.2022		
26.05.2022		
27.05.2022		

Согласно данным из табл. 2, полученный криолит из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» не оказывает отрицательного влияния на состав металлического алюминия, что позволит использовать его при производстве алюминия.

Заключение. В соответствии с результатами лабораторных исследований полученный из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» криолит аналогичен традиционно применяемому криолиту и соответствует нормативным требованиям, предъявляемым ГОСТ 10561–80. Полученные растворы гидросульфата и сульфата натрия могут быть использованы в различных областях промышленности. Себестоимость полученного криолита за счет использования местного минерального сырья, побочных продуктов и собственной серной кислоты будет значительно ниже себестоимости импортируемых криолитов. Для более тщательного исследования далее планируется произвести более крупную опытную партию криолита из глиноземсодержащих руд. По результатам проведенных исследований и испытаний в ОАО «ГалКо» составлен и утвержден руководством акт о выпуске и испытании опытно-промышленной партии криолита из раствора сульфата алюминия, полученного из каолиновой глины месторождения «Чашма-Санг» сульфатизацией.

Благодарности

При подготовке работы авторами использованы материалы академика НАНТ, д-ра хим. наук, профессора Х.С. Сафиева (1950–2023).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Altenpohl D.G., Kaufman J.G. Aluminum: technology, applications and environment. Tms, 1998.
- [2] Thonstad J., Fellner P., Haarberg G.M., et al. Aluminium electrolysis-fundamentals of hall-heroult process. Düsseldorf, Aluminium, 2001.
- [3] Gunasegaram D.R., Molenaar D. Towards improved energy efficiency in the electrical connections of Hall — Héroult cells through Finite Element Analysis (FEA) modeling. *J. Clean. Prod.*, 2015, vol. 93, pp. 174–192.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.01.065>
- [4] Asadikiya M., Yang S., Zhang Y., et al. A review of the design of high-entropy aluminum alloys: a pathway for novel Al alloys. *J. Mater. Sci.*, 2021, vol. 56, no. 21, pp. 12093–12110. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06042-6>
- [5] Khramov A.P., Shurov N.I. Modern views on the composition of anionic oxyfluoride complexes of aluminium and their rearrangement during the electrolysis of cryolite-alumina melts. *Russ. Metall.*, 2014, vol. 2014, no. 8, pp. 581–592.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029514080059>

- [6] Kirik S.D., Zaitseva Y.N., Leshok D.Y., et al. NaF-KF-AlF₃ system: phase transition in K₂NaAl₃F₁₂ ternary fluoride. *Inorg. Chem.*, 2015, vol. 54, iss. 12, pp. 5960–5969. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00772>
- [7] Samoilo A.S., Zaitseva Y.N., Dubinin P.S., et al. Structural aspects of the formation of solid solutions in the NaF–KF–AlF₃ system. *J. Solid State Chem.*, 2017, vol. 252, pp. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.04.037>
- [8] Васюнина Н.В., Васюнина И.П., Поляков П.В. и др. Растворимость алюминия в криолитоглиноземных электролитах. *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*, 2011, № 4, с. 33–37. EDN: ODYNTL
- [9] Wan B., Li W., Sun W., et al. Synthesis of cryolite (Na₃AlF₆) from secondary aluminum dross generated in the aluminum recycling process. *Materials*, 2020, vol. 13, iss. 17, art. 3871. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13173871>
- [10] Chen J.-Y., Lin C.-W., Lin P.-H., et al. Fluoride recovery from spent fluoride etching solution through crystallization of Na₃AlF₆ (synthetic cryolite). *Sep. Purif. Technol.*, 2014, vol. 137, pp. 53–58. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.019>
- [11] Гордиенко П.С., Крысенко Г.Ф., Ярусова С.Б. и др. Комплексная переработка флюоритсодержащего сырья и техногенных отходов. *Химическая технология*, 2010, т. 11, № 3, с. 134–138. EDN: MWHZBH
- [12] Сафиев Х., Наимов Н.А., Рузиев Д.Р. и др. Физико-химические аспекты технологии получения криолита, используемого для производства алюминия, гидрохимическим способом с использованием поваренной соли. *iPolytech Journal*, 2022, т. 26, № 2, с. 348–356. DOI: <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-2-348-356>
- [13] Ржечицкий Э.П., Кондратьев В.В. Регенерация фтористых соединений на алюминиевых заводах. *Вестник ИрГТУ. Сер. Химия и металлургия*, 2011, № 2, с. 158–163. EDN: NDJXGP
- [14] Тураева З.С., Назаров Б.Ш., Назаров Ш.Б. и др. Получение криолита из сульфата алюминия. *Передовые технологии и материалы будущего. Сб. ст. IV Международ. науч.-техн. конф.* Т. 2. Минск, БГТУ, 2021, с. 6–11. EDN: KQNVSA
- [15] Наимов Н.А., Сафиев Х., Мирсаидов У. и др. Физико-химические и технологические аспекты переработки каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» способом сульфатизации. *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2024, т. 67, № 2, с. 67–73. DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246702.6873>
- [16] Сатторов С.А., Наимов Н.А., Мирсаидов У.М. и др. Исследование технологии получения фторида натрия и кремнегеля из смеси кремнефтористоводородной и плавиковой кислот. *Химическая, биологическая, радиационная и ядерная безопасность: достижения, проблемы и будущие перспективы. Сб. матер. Международ. науч.-практ. конф.* Душанбе, 2023, с. 182–186.
- [17] Юлдашев Х., Жураев А., Рахмонов О. Методы получения гексафторсилката натрия из отходящих газов производства фосфорных удобрений (обзор). *Universum: технические науки*, 2020, № 8. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10648>

[18] Ржечицкий Э.П., Кондратьев В.В., Шахрай С.Г. Сульфат натрия при производстве алюминия: проблемы и перспективы. *Вестник ИрГТУ. Сер. Химия и металлургия*, 2011, № 8, с. 148–154. EDN: NYIPKJ

[19] Большаков Л.А., Сосновцев М.Н., Жерлицина О.В. Кристаллизационный сульфат натрия как многоплановый связующий материал. *Вестник Приазовского государственного технического университета. Сер. Технические науки*, 2006, № 16, с. 1–4.

[20] Казакова Е.В., Левашова В.И., Майстренко В.Н. Извлечение марганца из марганцевой руды Улу-Телякского месторождения путем сульфатизации. *Вестник БашГУ*, 2014, т. 19, № 1, с. 45–48.

Наимов Носир Абдурахмонович — канд. техн. наук, директор ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО» (Республика Таджикистан, 734003, Душанбе, ул. Х. Хакимзаде, д. 17).

Мирсаидов Улмас Мирсаидович — академик НАНТ, д-р хим. наук, профессор, главный научный сотрудник Агентства по ХБРЯ-безопасности НАНТ (Республика Таджикистан, 734025, Душанбе, пр-т Рудаки, д. 33).

Муродиён Асрор — д-р хим. наук, доцент, заместитель директора по науке ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО» (Республика Таджикистан, 734003, Душанбе, ул. Х. Хакимзаде, д. 17).

Аминджони Гиёсиддин — канд. техн. наук, заведующий лабораторией переработки местного глинозем-, фтор-, углеродсодержащего сырья ГУ «НИИМ» ОАО «ТАЛКО» (Республика Таджикистан, 734003, Душанбе, ул. Х. Хакимзаде, д. 17).

Сатторов Субхонали Абдугаффарович — докторант Агентства по ХБРЯ-безопасности НАНТ (Республика Таджикистан, 734025, Душанбе, пр-т Рудаки, д. 33).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Наимов Н.А., Мирсаидов У.М., Муродиён А. и др. Физико-химические аспекты технологии получения криолита из каолиновых глин месторождения «Чашма-Санг» и его опытные испытания. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2024, № 6 (117), с. 88–102. EDN: ACLYGP

**PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF CRYOLITE PRODUCTION
TECHNOLOGY FROM KAOLIN CLAYS
OF THE CHASHMA-SANG DEPOSIT AND ITS EXPERIMENTAL TESTS**

N.A. Naimov¹

nosser2016@outlook.com

U.M. Mirsaidov²

ulmas2005@mail.ru

A. Murodiyov¹

inmet.talco@mail.ru

G. Aminjoni¹

boboev-aminjon@mail.ru

S.A. Sattorov²

subhon-ali1996@mail.ru

¹State Institution “Scientific Research Institute of Metallurgy”

JSC “Tajik Aluminium Company”, Dushanbe, Republic of Tajikistan

²Chemical, Biological, Radiological, and Nuclear Safety and Security Agency
of NAST, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Abstract

The purpose of the article is to study the physico-chemical and technological aspects of obtaining desulfated cryolite from an aluminum sulfate solution produced during the sulfation of kaolin clays from the Chashma-Sang deposit. Experiments have been carried out to obtain cryolite from an aluminum sulfate solution and test it in industrial conditions. It was found that, at room temperature for 15 minutes and with a dosage of sodium fluoride up to 100 % of the stoichiometric amount, the extraction rate of cryolite reaches more than 96 %. However, relatively fine particles of cryolite are formed at room temperature, which prolongs the filtration process and causes the absorption of a significant amount of sodium sulfate. This makes filtration impractical for practical use. Therefore, it is recommended that filtration be carried out at temperatures above 85 °C to avoid the formation of fine particles and reduce the amount of absorbed sodium sulfate. The filtration process was investigated using a conventional laboratory filtration apparatus and a vacuum-assisted filtration system, depending on temperature, in order to determine the filtration rate and desulphurization of cryolite. It was found that when employing a vacuum filtration apparatus and increasing the temperature between 25 and 85 °C, the removal of sodium sulphate from the cryolite composition increased significantly (from 11.2 % to 0). The cryolite filtration time was reduced from 34

Keywords

Cryolite, aluminium sulphate, sodium fluoride, kaolin clay, Chashma-Sang deposits, sulphatisation, aluminium production

to 10 minutes. According to the results of chemical analysis, the parameters of the resulting desulphated cryolite met the regulatory requirements specified in GOST 10561–80 for artificial technical cryolite. X-ray diffraction analysis determined that the product resulting from the interaction of aluminium sulfate and sodium fluoride solutions corresponded to the mineral cryolite (Na_3AlF_6), which was confirmed by chemical analysis results. After filtration of the cryolite, the liquid component was evaporated in order to obtain primarily sodium hydrosulfate and sulfate (as confirmed by X-ray diffraction analysis)

Received 12.02.2024

Accepted 23.04.2024

© Author(s), 2024

The work was carried out with the financial support of JSC “Tajik Aluminium Company”

REFERENCES

- [1] Altenpohl D.G., Kaufman J.G. Aluminum: technology, applications and environment. Tms, 1998.
- [2] Thonstad J., Fellner P., Haarberg G.M., et al. Aluminium electrolysis-fundamentals of hall-heroult process. Düsseldorf, Aluminium, 2001.
- [3] Gunasegaram D.R., Molenaar D. Towards improved energy efficiency in the electrical connections of Hall — Héroult cells through Finite Element Analysis (FEA) modeling. *J. Clean. Prod.*, 2015, vol. 93, pp. 174–192. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.01.065>
- [4] Asadikiya M., Yang S., Zhang Y., et al. A review of the design of high-entropy aluminum alloys: a pathway for novel Al alloys. *J. Mater. Sci.*, 2021, vol. 56, no. 21, pp. 12093–12110. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06042-6>
- [5] Khramov A.P., Shurov N.I. Modern views on the composition of anionic oxy-fluoride complexes of aluminium and their rearrangement during the electrolysis of cryolite-alumina melts. *Russ. Metall.*, 2014, vol. 2014, no. 8, pp. 581–592. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029514080059>
- [6] Kirik S.D., Zaitseva Y.N., Leshok D.Y., et al. NaF-KF- AlF_3 system: phase transition in $\text{K}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$ ternary fluoride. *Inorg. Chem.*, 2015, vol. 54, iss. 12, pp. 5960–5969. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00772>
- [7] Samoilo A.S., Zaitseva Y.N., Dubinin P.S., et al. Structural aspects of the formation of solid solutions in the NaF–KF– AlF_3 system. *J. Solid State Chem.*, 2017, vol. 252, pp. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.04.037>
- [8] Vasyunina N.V., Vasyunina I.P., Polyakov P.V., et al. Solubility of aluminum in cryolite-alumina electrolytes. *Russ. J. Non-Ferrous Metals*, 2011, vol. 52, no. 4, pp. 360–363. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1067821211040122>

- [9] Wan B., Li W., Sun W., et al. Synthesis of cryolite (Na_3AlF_6) from secondary aluminum dross generated in the aluminum recycling process. *Materials*, 2020, vol. 13, iss. 17, art. 3871. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13173871>
- [10] Chen J.-Y., Lin C.-W., Lin P.-H., et al. Fluoride recovery from spent fluoride etching solution through crystallization of Na_3AlF_6 (synthetic cryolite). *Sep. Purif. Technol.*, 2014, vol. 137, pp. 53–58. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.019>
- [11] Gordienko P.S., Krysenko G.F., Yarusova S.B., et al. Complex processing of fluorite-containing raw materials and technogenic wastes. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2010, vol. 11, no. 3, pp. 134–138 (in Russ.). EDN: MWHZBH
- [12] Safiev Kh., Naimov N.A., Ruziev D.R., et al. Physicochemical parameters of a hydrochemical technology employing sodium chloride to obtain cryolite used in aluminium production. *iPolytech Journal*, 2022, vol. 26, no. 2, pp. 348–356 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-2-348-356>
- [13] Rzhechitskiy E.P., Kondratyev V.V. Regeneration of fluorine compounds at aluminium plants. *Vestnik IrGTU. Ser. Khimiya i metallurgiya* [Proceedings of Irkutsk State Technical University], 2011, no. 2, pp. 158–163 (in Russ.). EDN: NDJXGP
- [14] Turaeva Z.S., Nazarov B.Sh., Nazarov Sh.B., et al. [Production of cryolite from aluminum sulfate]. *Sb. st. IV Mezhdunar. nauch.-tekh. konf. T. 2* [Proc. IV Int. Sci.-Pract. Conf. Vol. 2]. Minsk, BSTU Publ., 2021, pp. 6–11 (in Russ.). EDN: KQNVSA
- [15] Naimov N.A., Safiev Kh., Mirsaidov U., et al. Physico-chemical and technological aspects of processing kaolin clays of chashmasang deposit by sulfatization method. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [ChemChemTech], 2024, vol. 67, no. 2, pp. 67–73 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246702.6873>
- [16] Sattorov S.A., Naimov N.A., Mirsaidov U., et al. [Study of the technology for production of sodium fluoride and silica gel from a mixture of hydrofluorosilicic and hydrofluoric acid]. *Khimicheskaya, biologicheskaya, radiatsionnaya i yadernaya bezopasnost: dostizheniya, problemy i budushie perspektivy. Sb. mater. Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* [Chemical, Biological, Radiation and Nuclear Safety: Achievements, Problems and Future Prospects. Proc. Int. Sci.-Pract. Conf.]. Dushanbe, 2023, pp. 182–186 (in Russ.).
- [17] Yuldashev Kh., Zhuraev A., Rakhmonov O. Methods for obtaining sodium hexafluorosilicate from waste gases from the production of phosphoric fertilizers (a review). *Universum: tekhnicheskie nauki*, 2020, no. 8 (in Russ.). Available at: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10648>
- [18] Rzhechitskiy E.P., Kondratyev V.V., Shakhray S.G. Sodium sulfate in aluminum production: problems and prospects. *Vestnik IrGTU. Ser. Khimiya i metallurgiya* [Proceedings of Irkutsk State Technical University], 2011, no. 8, pp. 148–154 (in Russ.). EDN: NYIPKJ
- [19] Bolshakov L.A., Sosnovtsev M.N., Zherlitsina O.V. Crystallisation sodium sulphate as a multidimensional binding material. *Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Ser. Tekhnicheskie nauki*, 2006, no. 16, pp. 1–4 (in Russ.).

[20] Kazakova E.V., Levashova V.I., Maystrenko V.N. Extraction of manganese from manganese ore of Ulu-Telyak deposit by means of sulphatization. *Vestnik BashGU*, 2014, vol. 19, no. 1, pp. 45–48 (in Russ.).

Naimov N.A. — Cand. Sc. (Eng.), Director, State Institution “Scientific Research Institute of Metallurgy” JSC “Tajik Aluminium Company” (H. Hakimzade ul. 17, Dushanbe, 734003 Republic of Tajikistan).

Mirsaidov U.M. — Academician of NAST, Dr. Sc. (Chem.), Professor, Leading Researcher, Chemical, Biological, Radiological, and Nuclear Safety and Security Agency of NAST (Rudaki prospekt 33, Dushanbe, 734025 Republic of Tajikistan).

Murodiyov A. — Dr. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Deputy Director, State Institution “Scientific Research Institute of Metallurgy” JSC Tajik Aluminium Company” (H. Hakimzade ul. 17, Dushanbe, 734003 Republic of Tajikistan).

Aminjoni G. — Cand. Sc. (Eng.), Head of Laboratory for Processing of Local Alumina, Fluorine, Carbon-Containing Raw Materials, State Institution “Scientific Research Institute of Metallurgy” JSC “Tajik Aluminium Company” (H. Hakimzade ul. 17, Dushanbe, 734003 Republic of Tajikistan).

Sattorov S.A. — Doctoral Student, Chemical, Biological, Radiological, and Nuclear Safety and Security Agency of NAST (Rudaki prospekt 33, Dushanbe, 734025 Republic of Tajikistan).

Please cite this article in English as:

Naimov N.A., Mirsaidov U.M., Murodiyov A., et al. Physico-chemical aspects of cryolite production technology from kaolin clays of the Chashma-Sang deposit and its experimental tests. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2024, no. 6 (117), pp. 88–102 (in Russ.). EDN: ACLYGP