

РАЗДЕЛ V

**ПРОИЗВОДСТВО
ГЛИНОЗЕМА**

РАЗДЕЛ V. ПРОИЗВОДСТВО ГЛИНОЗЕМА

Исследование влияния каолинита на разложение алюминатных растворов	362
<i>А.Т. Ибрагимов, Г.К. Абикенова, Е.А. Тастанов</i>	
Модернизация технологии комплексной переработки кольских нефелиновых	367
концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате	
<i>В.М. Сизяков</i>	
Синтез гидрокарбоалюминатов кальция в системе $\text{CaCO}_3 - \text{NaAl}(\text{OH})_4 - \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	379
<i>В.М. Сизяков, Е.В. Сизякова, А.А. Волкова</i>	
Физическое и математическое моделирование процесса разложения	384
алюминатных растворов в производстве глинозема	
<i>В.Н. Бричкин, Д.А. Кремчеева, В.В. Радько, В.В. Васильев</i>	
Ресурсосберегающее разделение сульфатов магния и щелочных металлов	388
в водных растворах	
<i>В.Н. Бричкин, А.А. Беседин, В.Ю. Бажин, Л.В. Григорьева</i>	
Кинетические факторы метастабильности и их влияние на скорость	393
декомпозиции алюминатных растворов	
<i>В.Н. Бричкин, В.В. Радько, Д.А. Кремчеева, Л.В. Григорьева</i>	
Кинетика и механизм процесса низкотемпературного обескремнивания	397
алюминатных растворов	
<i>В.Н. Бричкин, В.М. Сизяков, Н.А. Новиков, Н.В. Николаева</i>	
Синтез высокоглиноземистых цементов в системе $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - \text{Al}(\text{OH})_3$	403
<i>В.М. Сизяков, Е.В. Сизякова, Е.С. Кононенко</i>	
Внедрение новой карбонизаторной батареи с целью снижения потерь щелочей	408
и окращения вредных выбросов в атмосферу	
<i>А.Г. Пихтовников, С.Н. Горбачев, Н.П. Мухин, И.И. Шепелев</i>	
Исследование влияния качества нефелиновой руды на технологию	412
производства глинозема	
<i>А.Г. Пихтовников, Д.А. Данилов, Н.П. Мухин, И.И. Шепелев</i>	
Один из способов решения проблемы пыления порошковых материалов	415
<i>О.В. Юшкова, В.Г. Кулебакин, Л.В. Коростовенко, П.В. Поляков</i>	
Конструирование выпарных аппаратов глиноземного производства для исключения . . .	418
пенообразования и получения вторичного пара высокой чистоты	
<i>В.М. Ронкин, В.М. Ковзель</i>	
Установка охлаждения гидратной пульпы для батареи декомпозиции	422
<i>А.Б. Малышев, В.М. Ронкин, В.М. Ковзель</i>	
Анализ работы модернизированного выпарного оборудования на Уральском	426
и Богословском алюминиевых заводах и глиноземном заводе «Friguia», г. Фрия (Гвинея)	
<i>В.М. Ковзель, В.М. Ронкин, О.Г. Жарков, О.В. Паздников, С.В. Верхотуров</i>	
Химико-структурные изменения глиноземов в электролитическом	430
производстве алюминия	
<i>В.М. Сизяков, А.А. Власов, В.Ю. Бажин, В.В. Гембицкий, И.М. Гембицкая</i>	
О возможности выделения рубидия из поташных маточных растворов	437
при комплексной переработке нефелинов	
<i>С.И. Лях, В.М. Сизяков, Ю.А. Зайцев</i>	

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАОЛИНИТА НА РАЗЛОЖЕНИЕ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

А.Т. Ибрагимов¹, Г.К. Абикенова¹, Е.А. Тастанов²

¹ АО «Алюминий Казахстана», г. Павлодар, Республика Казахстан

² АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения»,
г. Алматы, Республика Казахстан

В ближайшие годы Лондонская биржа металлов (LME) намерена ужесточить требования к качеству продукции алюминиевых и глиноземных предприятий и осуществить замену марки алюминия P – 1020 (99,7% Al (масс.)) на марку P – 0610 (99,84% (масс.) Al).

Для соответствия марке P – 0610 необходимо снизить содержание кремния от < 0,105 % (масс.) до < 0,065 % (масс.) и железа от < 0,205 % (масс.) до < 0,105 % (масс.). Для достижения указанных показателей содержание SiO₂ в металлургическом глиноземе должно составить менее 0,017 %, а Fe₂O₃ – менее 0,010 % (масс.) [1].

Основным источником поступления оксидов кремния и железа в состав алюминия является глинозем. Примесный состав глинозема оказывает существенное влияние на качество получаемого алюминия и технологию электролиза алюминия, снижая технико-экономические показатели производства.

Вовлечение в переработку бокситов Краснооктябрьского месторождения с повышенным содержанием примесей, в частности диоксида кремния и соединений железа, вызывают ряд проблем и осложнений в технологии разложения алюминатных растворов и получении высококачественного глинозема. В этой связи проблема повышения степени обескремнивания и достижения необходимых концентраций перед процессом разложения является особо актуальной. Вопрос влияния SiO₂ и его модификаций на процесс осаждения гидроксида алюминия и гранулометрическую характеристику представляет теоретический и практический интерес, и решение данного вопроса является одним из путей решения проблемы качества глинозема.

Определенные трудности возникают в определении равновесной концентрации оксида кремния в алюминатных растворах, полученных из бокситов с различным содержанием каолинита, в процессе разложения. Изучению поведения кремнезема в процессе декомпозиции алюминатных растворов посвящен ряд исследований [2, 3]. В исследованиях Л.П. Ни, Л.Г. Романова и В.Д. Пономарева утверждается, что степень загрязнения продукционного гидроксида алюминия определяется глубиной обескремнивания алюминатного раствора. Однако в условиях производственной декомпозиции наблюдается иная картина, кремниевый модуль алюминатного раствора не всегда определяет качество гидроксида алюминия по содержанию оксида кремния.

Нами проведены исследования по определению поведения кремнезема в процессе декомпозиции алюминатных растворов, полученных при переработке боксита с различным содержанием каолинита.

Для исследований использованы исходные продукты:

- алюминатный раствор от выщелачивания исходного боксита, содержащего 20% каолинита, состав раствора приведен в таблице 1;
- алюминатный раствор от выщелачивания боксита, предварительно отмытого от каолиновой составляющей, содержащего 14% каолинита, состав раствора приведен в таблице 1;
- цеховой гидроксид алюминия для затравки, примесный состав приведен в таблице 2.

Таблица 1

Химический состав алюминатных растворов

№*	Концентрация, г/дм ³									Кремниевый модуль, ед
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O _{ку}	Na ₂ O _{кб}	SiO ₂	SO ₃ ^{**}	Cl ⁻	Fe ₂ O ₃	FeO	Сорг ^{***}	
1	127,5	121,9	19,2	0,400	4,6	37,3	0,0172	0,0122	2,44	319
2	125,2	119,2	20,1	0,447	5,1	36,4	0,0140	0,0100	2,50	280

Примечания: №*1 – алюминатный раствор от выщелачивания исходного боксита;
 №*2 – алюминатный раствор от выщелачивания отмытого (каменистая фракция) боксита;
 SO₃^{**} – соединения серы в пересчете на SO₃²⁻;
 Сорг^{***} – органические вещества в пересчете на С;
 Каустический модуль обоих растворов – 1,57 единиц.

Таблица 2

Примесный состав затравочного гидроксида алюминия

Наименование пробы	Содержание, % (масс.)			Дисперсный состав, мкм			
	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	+63	-10	-32	-45
Гидроксид алюминия	0,34	0,015	0,014	17,0	3,7	33,9	59,2

Условия и методика проведения экспериментов

Условия декомпозиции выбраны применительно к производственным условиям: затравочное отношение – 2,0; время – 40 ч, температура снижалась от 62 до 52 °С на 1 °С через каждые 4 часа. С каждым раствором проводили по 5 параллельных опытов.

Опыты по декомпозиции алюминатных растворов проводили в термостатированной ванне емкостью, в которой зафиксировано два стакана. Температура поддерживалась с помощью термостата VT-20. Перемешивание пульпы осуществлялось постоянно механическими мешалками. В каждый стакан заливали по 700 мл раствора, нагревали до 62 °С, по мере достижения температуры при перемешивании подавали гидроксид алюминия. После завершения декомпозиции пульпу фильтровали под вакуумом. Осадок на фильтре тщательно промывали 1 дм³ горячей воды, высушивали до воздушно-сухого состояния. Жидкие фазы анализировали химическим методом на содержание основных компонентов, а твердые фазы – химическим и спектральными методами.

Определены кинетические зависимости состава гидроксида алюминия во времени (10, 20, 30 и 40 ч). Результаты иллюстрированы на рисунках 1, 2.

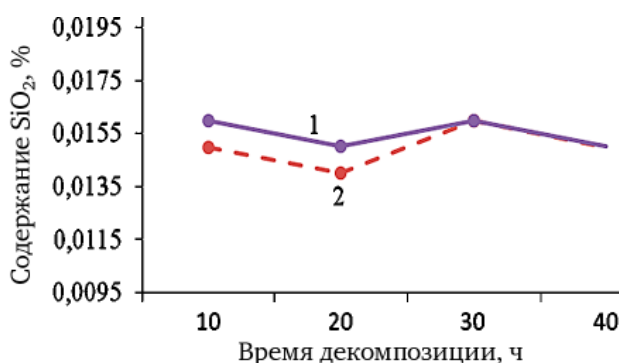


Рис. 1. Зависимость содержания SiO₂ гидроксида алюминия от времени декомпозиции: 1 – кремниевый модуль раствора 319 ед.; 2 – кремниевый модуль раствора 280 ед.

Кинетические кривые рисунка 1 показывают, что в начальный период 10 и 20 часов декомпозиции алюминатного раствора с кремниевым модулем 280 единиц кристаллизуется гидроксид алюминия с низким содержанием SiO₂. Далее, по окончании процесса – 30 и 40 часов содержание SiO₂ в пробах гидроксида алюминия становится одинаковым,

т. е. из алюминатного раствора с кремниевым модулем 280 единиц некоторая часть диоксида кремния увлекается с вновь осажденным гидроксидом алюминия. Вследствие снижения концентрации оксида алюминия в жидкой фазе гидратной пульпы, являющегося результатом кристаллизации нового гидроксида алюминия, наблюдается понижение кремниевого модуля алюминатных растворов (табл. 3).

Таблица 3

Химический состав маточного раствора после разложения (40 ч)

№*	Концентрация, г/дм ³				Кремниевый модуль, ед.	Каустический модуль, ед.
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O _{кв}	SiO ₂	Fe ₂ O ₃		
1	66,8	127,4	0,400	0,0172	145	3,14
2	65,0	124,8	0,447	0,0140	134	3,16

Примечания: №*1 – алюминатный раствор от выщелачивания исходного боксита;
№*2 – алюминатный раствор от выщелачивания отмытого (каменистая фракция) боксита.

Получено, что количество каолинита не оказывает заметного влияния на степень разложения алюминатных растворов.

Характер кинетических кривых по изменению содержания Fe₂O₃ в составе гидроксида алюминия (рис. 2) несколько отличается от кривых по содержанию в нем SiO₂. В алюминатном растворе отмытого боксита содержание ниже Fe₂O₃ на 0,0032 г/дм³, чем в растворе исходного боксита и согласно этому, гидроксид алюминия выделяется чище, чем из исходного боксита.

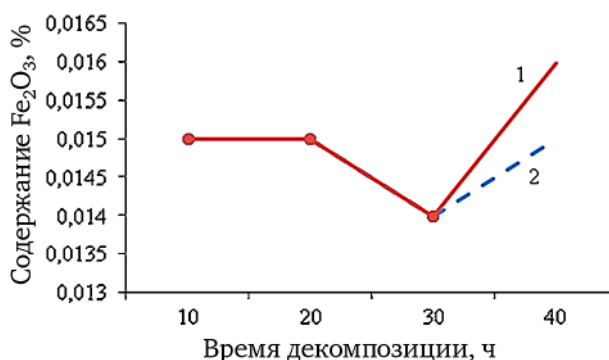


Рис. 2. Зависимость содержания Fe₂O₃ гидроксида алюминия от времени декомпозиции: 1 – кремниевый модуль раствора 319 ед.; 2 – кремниевый модуль раствора 280 ед.

Результаты лабораторных исследований показали, что в процессе декомпозиции алюминатных растворов с кремниевыми модулями 280 и 319 единиц получены гидроксиды алюминия идентичного состава по содержанию оксида кремния и железа.

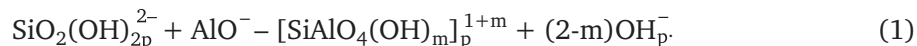
В таблице 3 приведены средние результаты опытов.

Таблица 3

Средний примесный состав гидроксида алюминия, полученного из алюминатных растворов

Наименование	Содержание каолинита, %	Кремниевый модуль алюминатного раствора, ед.	Состав полученного гидроксида алюминия, %	
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Исходный боксит	20	319	0,015	0,016
Отмытый боксит	14	280	0,014	0,015

Взаимодействие алюминатного и силикатного ионов объясняют следующим образом [4]:



С увеличением концентрации оксида алюминия в растворе продолжается процесс ступенчатого комплексобразования:



Образовавшиеся комплексные анионы взаимодействуют с имеющимися в растворе ионами натрия, что приводит к выделению гидроалюмосиликата натрия. Обескремнивание продолжается до тех пор, пока концентрация SiO_2 в растворе не снизится до величины, отвечающей растворимости образующегося при этом соединения. Поэтому при недостаточной степени обескремнивания алюминатного раствора происходит дообескремнивание, т.е. образование вторичных форм гидроалюмосиликата на переделе декомпозиции, что в свою очередь, влияет на качество получаемого гидроксида алюминия. Однако результаты полученных нами исследований не согласуются с данным утверждением и указывают на различие структурного состава оксида кремния, находящегося в исходном алюминатном растворе и параметров его поведения в процессе разложения. Было замечено, что различные по структуре формы оксида кремния в процессе декомпозиции ведут себя по-разному, несмотря на незначительное содержание их в алюминатных растворах. В данном случае механизм осаждения кремнезема в процессе разложения алюминатного раствора объясняется различием начальной концентрации SiO_2 в растворах при выщелачивании, обескремнивании и скоростей растворения аморфного гидроалюмосиликата натрия и выделения кристаллического алюмосиликата натрия из раствора.

Известно, что скорость растворения кремнеземсодержащего минерала влияет на структуру и скорость кристаллизации гидроалюмосиликата натрия [5].

Исследованиями по влиянию каолинита на процессы выщелачивания и обескремнивания нами установлена скорость растворения каолинита и скорость кристаллизации гидроалюмосиликата натрия. Заметное снижение кремнезема в растворе от боксита с высоким содержанием каолинита при обескремнивании свидетельствует о выделении значительного количества гидроалюмосиликата натрия [6].

Исходя из результатов проведенных исследований, можно предположить, что в алюминатном растворе с кремниевым модулем 319 оксид кремния находится в виде микроскопических или субмикроскопических частиц гидроалюмосиликата натрия, не задерживаемых фильтровальным материалом на узле контрольной фильтрации, которые в дальнейшем являются центрами кристаллизации для кремнеземсодержащих соединений и оксида алюминия в условиях декомпозиции. Для роста многочисленных зародышей, образовавшихся на начальной стадии, возможно, не хватает кремнезема раствора, это обуславливает высокую дисперсность кристаллов гидроалюмосиликата натрия. Присутствие мельчайших частиц силиката натрия в растворах кристаллооптическим и рентгенофазовым методами не удалось установить ввиду их низкого содержания.

В случае удаления каолинита устанавливается равновесная концентрация оксида кремния на низком уровне кремниевого модуля – 280 единиц, при этом следует предположить, что остаточная часть диоксида кремния в составе алюминатного раствора присутствует в виде растворенного силиката или метасиликата натрия.

Взаимосвязь между диоксидом кремния и оксидом алюминия объясняется идентичным координационным числом по отношению кислорода, которое составляет 4 и 6. Также Al и Si имеют одинаковый атомный диаметр, поскольку $\text{Al}(\text{OH})_4$ и $\text{Si}(\text{OH})_4$ геометрически подобны, и это дает возможность гидроксиду алюминия вступать во взаимодействие с ионами кремния с образованием гидроалюмосиликатов, имеющие отрицательные заряды. Гидроалюмосиликат натрия, выделенный в условиях декомпозиции, отличается аморфностью и состоит из агрегатов частиц коллоидной структуры. В процессе декомпозиции с выделением гидроксида алюминия увеличивается содержание свободной щелочи. Следовательно, в условиях высокой щелочности и в режиме постоянного перемешивания гидратной пульпы коллоидная часть агрегата остается в растворе, т.е. увеличивается растворимость натриевого гидроалюмосиликата. В условиях процесса разложения в диапазоне температур 62–52°C растворимость гидроалюмосиликата натрия в щелочной среде увеличивается, за счет того, что алюмосиликат содержит количество молей воды, соответствующее кристаллической структуре. Структура алюмосиликата, имеющая без-

водную форму, или содержащая минимальное содержание воды, практически обратную растворимость не имеет [5].

Наряду с кристаллизацией гидроксида алюминия, возможен и процесс взаимной коагуляции оксида алюминия на поверхность коллоидного диоксида кремния, и диоксида кремния на поверхность оксида алюминия. Значит, могут иметь место два совершенно различных механизма выделения кремнезема и оксида алюминия в процессе разложения – коагуляционный и кристаллизационный.

Таким образом, на наш взгляд, состав гидроалюмосиликата, выделенного в условиях декомпозиции отличается от гидроалюмосиликата, выделенного в условиях выщелачивания и обескремнивания, величиной количества воды, соответствующей кристаллической структуре и, соответственно, характеризуется аморфной и неустойчивой структурой.

Результаты исследований позволили установить активность кремниевых соединений в алюминатном растворе, полученного из боксита с наибольшим содержанием каолинита. В случае декомпозиции из алюминатного раствора, полученного из боксита с низким содержанием каолинита (кремниевый модуль алюминатного раствора – 280 единиц) был выделен гидроксид алюминия, вполне соответствующий требованиям потребителей.

Выявленные закономерности влияния кремнезема на качество гидроксида алюминия подтверждают активность каолинита боксита и указывают на необходимость кондиционирования боксита путем вывода каолининовой составляющей в начале технологического процесса Байера.

Таким образом, установлено влияние каолинита на показатели разложения алюминатных растворов. Отмывка каолининовой составляющей боксита и ее удаление из цикла Байера позволяет при низком значении кремниевого модуля – 280 единиц получить гидроксид алюминия соответствующего состава, пригодного для производства первичного алюминия с высокими технико-экономическими показателями. Нами установлены предположительные закономерности выделения гидроалюмосиликата натрия и гидроксида алюминия при предварительном удалении каолининовой составляющей боксита. Предложен механизм кристаллизации гидроалюмосиликата на поверхности выделяемого гидроксида алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Финин Д. В., Кравченя М. А., Печерская Т. Д., Панов А. В. Современные требования к качеству металлургического глинозема // Алюминий Сибири-2006: сб. науч. ст. – Красноярск, 2006. – С. 247–249.
2. Романов Л. Г., Осипова Е. Ф., Джумабаев Б. Ш., Ни Л. П. Поведение кремнезема в процессе декомпозиции алюминатных растворов. / Новое в технологии выделения глинозема из алюминатных растворов: сб. науч. тр. ИМиО АН Каз ССР. – Алма-Ата, 1970. С-5–12.
3. Романов Л. Г., Ни Л. П., Осипова Е. Ф. О механизме влияния кремнезема на декомпозицию алюминатных растворов. / Новое в технологии выделения глинозема из алюминатных растворов: сб. науч. тр. ИМиО АН Каз ССР. – Алма-Ата, 1970. С – 13–22.
4. Певзнер И. З., Райзман В. Л. Автоклавные процессы в производстве глинозема. – М.: Металлургия, 1983. – 127 с.
5. Кузнецов С. И., Деревянкин В. А. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. – М.: Металлургиздат, 1964. – 350 с.
6. Михайлова О. И., Ибрагимов А. Т., Тастанов Е. А. О влиянии каолининовой составляющей бокситов на процессы глиноземного производства // Комплексное использование минерального сырья. 2009. № 6, С – 90–97.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОЛЬСКИХ НЕФЕЛИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ПИКАЛЕВСКОМ ГЛИНОЗЕМНОМ КОМБИНАТЕ

В.М. Сизяков

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Мировая алюминиевая промышленность полностью базируется на использовании высококачественных бокситов, перерабатываемых наиболее простым и экономичным способом Байера.

В отечественной алюминиевой промышленности в связи с ограниченными запасами высококачественных бокситов в широком масштабе перерабатывается небокситовое глиноземсодержащее сырье – нефелины.

Доля глинозема из небокситового сырья составляет 40%, в том числе пикалевского глинозема ~8%. Общий дефицит глинозема в России более 50%, что очень опасно для такой стратегически важной отрасли, как алюминиевая промышленность.

Впервые способ комплексной переработки нефелинов (кольского нефелинового концентрата) был освоен в 1949 г. на Волховском алюминиевом заводе. За создание уникальной безотходной технологии, не имеющей аналогов в мировой практике, авторский коллектив (Строков Ф.Н., Талмуд И.Л., Захаржевский О.Н. и др.) был удостоен высшей государственной награды – Ленинской премии за 1958 г. В крупном промышленном масштабе технология комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов была реализована на Пикалевском глиноземном комбинате (ПГК), где объемы производства были увеличены по сравнению с Волховским алюминиевым заводом в 5 раз!

Нефелиновая технология непрерывно совершенствовалась. За создание и внедрение автоматизированных систем в производстве глинозема и попутной продукции при комплексной переработке нефелинов группе специалистов (Сизяков В.М. – научный руководитель, Бадалянец Х.А., Костин И.М., Левин М.В. и др.) в 1982 г. была присуждена Премия Совета Министров СССР.

В 90-е годы прошлого века на ПГК решена научная проблема мирового уровня – достигнуто глубокое химическое разделение несовместимых в производстве алюминия элементов Al (III) и Si (IV) – патент РФ № 1556525. Содержание SiO₂ снижено с 44% в исходном нефелине до 0,02% в продукционном глиноземе (авторы: Сизяков В.М., Бадалянец Х.А., Костин И.М., Исаков Е.А.).

В постсоветский период ПГК всегда входил в 100 лучших предприятий России, входил вплоть до известного пикалевского кризиса, когда для его разрешения пришлось вмешаться премьеру правительства РФ Путину В.В. Путин В.В. правильно определил причину кризиса. Это раздел единого комбината на 3 самостоятельных предприятия – глиноземное, химическое, цементное, – принадлежащих различным собственникам, плюс (цитирую Путина В.В.) «амбициозность, некомпетентность и жадность собственников» [1].

В настоящее время намечаются пути к преодолению кризиса. Вместе с преодолением «кризиса собственников» необходимо обеспечить эффективное движение вперед по развитию технологии комплексной переработки нефелинов в целом.

План модернизации ПГК, разработанный Санкт-Петербургским государственным горным институтом по заданию Оперативного штаба Путина В.В., включает 3 блока задач:

- 1) перевод печей спекания глиноземного производства и обжиговых печей по производству цемента с энергозатратного мокрого на энергосберегающий полусухой способ работы;
- 2) внедрение ряда инновационных разработок на существующих переделах технологии комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов;
- 3) диверсификация производства – освоение новых высокотехнологичных процессов с выпуском продукции с высокой добавленной стоимостью высшего качества.

Рассмотрим последовательно пути решения поставленных задач.

1. Перевод технологии производства глинозема и цемента на полусухой способ

Полусухой (сухой) способ известен из технологии производства портландцемента классическим способом (глина + известняк).

Полусухой способ отличается от сухого только стадией подготовки шихты. В полусухом способе шихта готовится мокрым способом, затем фильтруется и обрабатывается во взвешенном состоянии в системе сухой термообработки. В сухом способе все компоненты шихты сначала высушиваются, после чего обрабатываются так же, как и в полусухом способе.

В устройстве непосредственно самих термических установок разницы в полусухом и сухом способах нет.

В производстве глинозема из нефелинов методом спекания в настоящее время применяют вращающиеся печи для термической обработки шихт, приготовленных мокрым способом. Недостатки этих печей состоят в низкой скорости термообработки, вызывающей большие габариты и стоимость оборудования, недостаточной ее равномерности, отражающейся на качестве продукции и невысоком тепловом к.п.д., в частности из-за большого расхода тепла на испарение влаги из шихты; напомним, что влажность шихты составляет 30%.

Внешний вид установок мокрого и сухого способа показан на рисунке 1.



Рис. 1. Внешний вид установок мокрого и сухого способа:
а – мокрый способ производства, печь $\varnothing 4 \times 150$ м;
б – сухой способ производства; печь $\varnothing 4 \times 70$ м

Развитие мировой техники спекания многокомпонентных шихт идет преимущественно в направлении использования принципов их термообработки во взвешенном состоянии.

Полусухой способ в нефелиновой технологии ПГК содержит свое «ноу-хау». Здесь сочетается способ мокрой шихтоподготовки с влажностью 30%, фильтрация приготовленной нефелино-известняковой шихты на мощных мембранных фильтрах под высоким давлением, получение кека с влажностью 15% и обработка кека в системе сухого способа спекания, включающего циклонную подготовку материала и обжиг его в короткой вращающейся печи.

В состав печной установки входят следующие основные агрегаты:

- короткая вращающаяся печь $\varnothing 4 \times 70$ м;
- 4 х-ступенчатый блок циклонных теплообменников $\varnothing 3,6 \times 3,8$ м;
- байпас для отвода щелочей (возможно);
- мельница-сушилка;
- кальцинатор (для обогрева IV ступени циклонных теплообменников);
- комбинированный холодильник спека: короткий колосниковый + короткий барабанный;
- блок газоочистки (пылевая камера, циклоны, эл. фильтр, дымосос, дымовая труба).

Необходимые пояснения сводятся к следующему.

Отфильтрованная паспортная шихта с влажностью 15% подается в мельницу-сушилку, где активно перемешивается и сушится отходящими газами до остаточной влажности 0,1–0,2%. Сухая шихта подается на I ступень (по ходу материала) циклонного теплообменника, затем проходит II, III и IV ступени циклонных теплообменников. Подготовка

шихты в циклонных теплообменниках идет в интенсивном режиме взвешенного слоя до температуры 920–950 °С.

Такой температурный режим обеспечивает прохождение основной эндотермической реакции разложения известняка:



в условиях, когда микроэвтектики и плавни еще не появляются, поэтому система циклонных теплообменников не зарастает и работает надежно. Для ликвидации «запесочивания» будут предложены эффективные системы встряхивателей в виде специальных пневмопушек, которые в автоматическом режиме через определенные промежутки времени (~4 час) бьют по корпусу циклонных теплообменников.

Производительность одной технологической линии по полусухому способу за счет интенсивной подготовки шихты возрастает в 3 раза по сравнению с линией по мокрому способу, расход топлива за счет уменьшения влажности шихты и снижения температуры отходящих газов сокращается примерно на 25 %. Химизм процесса спекания нефелино-известняковой шихты в полусухом варианте не меняется по сравнению с мокрым способом. Часть отходящих газов (12–14 % CO_2) используется внутри схемы для карбонизации алюминатных растворов, остальная часть после очистки выбрасывается в атмосферу. Спек, после холодильников, транспортируют в буферные емкости передела выщелачивания. Объем буферных емкостей должен обеспечивать бесперебойную работу передела выщелачивания спека при выводе печной установки на текущий ремонт.

Для понимания надежности рекомендаций подчеркнем, что принцип функционирования сухого способа на кольских нефелиновых концентратах был проверен под руководством проф. Сизякова В. М. в Японии на установках одного из лидеров «сухой» технологии – японской компании «Onoda cement».

Исследования проводили на пробе кольского нефелинового концентрата объемом 500 тонн и известняках местных японских месторождений, состав которых был аналогичен пикалевским известнякам.

По результатам испытаний были подготовлены предложения о строительстве головного образца сухого способа переработки кольских нефелиновых концентратов в составе ПГК-2, но с началом перестройки проект был остановлен.

Разработки по внедрению полусухого способа производства цемента на основе шламово-известняковой шихты аналогичны тем, которые приняты для глиноземной технологии. Здесь следует добавить следующую информацию.

Основные решения по полусухому способу производства нефелинового портландцемента в виде технического задания и технологического регламента мы передали в свое время для конкретных разработок одной из западногерманских фирм. По данным их расчетов, расход топлива сокращается с 1100 ккал/кг до 550 ккал/кг клинкера, производительность одной линии увеличивается в 3 раза.

Несколько слов о риске зарастания теплообменников взвешенного слоя щелочными возгонами.

В проекте полусухого способа производства глинозема мы имеем небольшой оборот щелочных компонентов, так как щелочной модуль кольского нефелинового концентрата равен ~1 и дополнительного ввода свободной щелочи в глиноземную шихту почти не требуется. Минимальное количество щелочи в шихту попадает с обратными белыми шламами обескремнивания. Но здесь для сокращения возврата щелочи можно предусмотреть следующие решения:

- а) промывка белого шлама I осуществляется на фильтр-прессе вместо барабанных вакуум-фильтров, влажность при этом сокращается с 30 % (существующая технология) до 12 %;
- б) белый шлам II полностью выводится из оборота и переводится на размол клинкера, при этом марочность цемента повышается на 100 ед.
- в) белый шлам I подвергается обработке известковым молоком и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переходит в $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Жидкая фаза возвращаемых пульп подвергается полной карбонизации с целью исключения попадания в систему спекания наиболее опасной с позиций образования настывей в циклонных теплообменниках каустической щелочи.

Таким образом, посредством несложных приемов щелочь почти полностью исключается из оборота глиноземных печных агрегатов.

Для повышения качества цементной шихты и непосредственно цемента мы предлагаем технологию обработки нефелинового шлама глиноземного производства известковым молоком в системе сгущения и промывки шлама, ввод извести предполагается под IV промывку, где максимально можно будет использовать принцип прямого ионного обмена $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{++}$ в составе гидроалюмосиликата натрия, без риска кристаллизации гидроалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с потерями глинозема. Содержание вредной примеси щелочи будет снижено с 1,5 до 0,5 %.

Кроме известковой обработки шлама, мы планируем дополнить систему сухой обработки шихты еще одним каналом вывода щелочей.

Все это позволит вывести производство цемента из нефелинового шлама на уровень лучших мировых образцов.

Таким образом, предлагаемая крупная реконструкция по переводу печей спекания глиноземного производства и обжиговых печей по производству цемента с энергосберегающего мокрого на энергосберегающий полусухой способ работы позволит:

- сократить количество печных агрегатов на соответствующих переделах в 3 раза: в производстве глинозема вместо 6 печей спекания $\varnothing 4 \times 150$ м останется в работе 2 коротких печи $\varnothing 4 \times 70$ м с эффективной подготовкой шихты во взвешенном слое; в производстве цемента вместо 3-х больших печей $\varnothing 4,5 \times 170$ м и 3-х малых $\varnothing 3,6 \times 60$ м будут работать 2 коротких печи $\varnothing 4,5 \times 70$ м также с циклонной подготовкой материала;
- уменьшить расход топлива в глиноземном производстве на 25 %, в производстве цемента – почти в 2 раза.

2. Инновационные разработки на существующих переделах комплексной переработки нефелинов

2.1. Предложения по оптимизации схемы измельчения нефелино-известняковой шихты

Выполненные нами исследования [2, 3] показали, что нефелиновый концентрат измельчается в 2 раза хуже известняка, поэтому время измельчения нефелина в схеме шихтоподготовки должно быть примерно в 2,0 раза больше времени измельчения известняка.

В настоящее время 4 мельницы работают на измельчении известняка и 7 мельниц на совместном домоле шихты. При этом время измельчения известняка в принятой схеме в 3,65 раза больше, чем время измельчения единицы веса нефелина. Этим объясняется расшихтовка в спеке, избирательный пылевынос известняка из печей спекания и недоизвлечение глинозема и щелочи из сырья.

Количество мельниц УПШ позволяет организовать более совершенную схему шихтоподготовки за счет перекомпоновки имеющихся мельниц. Для увеличения времени измельчения нефелинового концентрата необходимо часть мельниц (3 шт.) с домола перевести на предварительное измельчение нефелина.

Расчет по номограммам «ПГК – СПГТИ (ТУ)» свидетельствует о том, что предложенная схема с опережающим размолем нефелина обеспечивает оптимальную дисперсность компонентов нефелино-известняковой шихты: нефелин $\sim 1\%$ 0,08 мм; известняк – $5 \div 7\%$ 0,08 мм.

Применение оптимальных ситовых составов и температуры спекания позволит повысить извлечение глинозема и щелочи на 3–4 %.

2.2. Разработка предложений по внедрению низкотемпературного выщелачивания нефелиновых спеков

В настоящее время величина вторичных потерь Al_2O_3 и R_2O при выщелачивании нефелиновых спеков составляет 4–5 %. Температура в сфере выщелачивания в стержневых мельницах составляет значительную величину $\sim 90^\circ\text{C}$.

Источником вторичных потерь является двухкальциевый силикат, который при 90°C под воздействием гидроксидных ионов довольно активно разрушается по реакции:



Потери полезных компонентов связаны с кристаллизацией ГАСН – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидрогранатов кальция – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$. При снижении температуры выщелачивания до 70°C путем охлаждения оборотного раствора в пластинчатых теплообменниках резко сокращается степень разложения $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, при

этом вторичный ГАСН почти не образуется; продукты разложения двухкальциевого силиката – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Na_2SiO_3 связываются соответственно в гидрокарбоалюминаты кальция (ГКАК) $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и слабонасыщенные гидрогранаты, часть SiO_2 адсорбируется на активной поверхности ГКАК, извлечение полезных компонентов увеличивается на 2–3 %. Способ проверен на ПГК в опытно-промышленном масштабе.

2.3. Разработка предложений по внедрению технологии производства песочного глинозема

Существующий способ получения глинозема высших марок из низкокачественного сырья – нефелинов, основанный на карбоалюминатном методе разделения ионов Al (III) и Si (IV), успешно эксплуатируется в течение многих лет на ПГК и АГК.

В результате получают глубокообескремненные растворы с кремневым модулем 4000 ед. Это позволяет надежно производить глинозем марок Г-00, Г-000, где содержание SiO_2 не превышает 0,02 %.

Результаты в принципе отличные. Но и эта, на первый взгляд, совершенная технология имеет потенциальные возможности для дальнейшего развития, особенно в направлении решения задач по получению глинозема песочного типа (sandy alumina).

Технология песочного глинозема включает:

- полное разделение гидроксокомплексов Al (III) и Si (IV) на основе использования каталитических свойств обратных гидрогранатовых шламов с получением качественно новых алюминатных растворов с кремневым модулем 50 000 ед.;
- синтез и использование нового модификатора роста и упрочнения кристаллов гидроксида алюминия на основе комбинации « $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ »;
- охлаждение алюминатного раствора в содо-щелочной ветви с 85 °С до 60 °С;
- ввод активированной затравки из содо-щелочной ветви в процесс карбонизации содовой ветви.

Синтезированный модификатор играет главную роль в процессах роста и упрочнения кристаллов песочного глинозема из нефелинов. Синтез его осуществляется безобжиговым способом. В качестве карбонатного компонента используется пикалевский известняк.

На основании исследований предложен механизм участия комплексного известняково-карбоалюминатного модификатора в формировании структуры гидроксида алюминия. Его сущность заключается в протекании реакции декаустификации и последующем взаимодействии ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} с алюминатным раствором, что приводит к структурированию в алюминатном растворе прообраза будущей системы (без фиксации зародыша) $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\frac{m}{2}\text{CO}_3^{2-}(1-m)\text{OH}^-, \text{aq}] - \text{NaAl}(\text{OH})_4$. Компонентом этой системы являются гиббситовые радикалы $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, которые в глубокообескремненных растворах [4] легко полимеризуются с образованием частиц коллоидных размеров, последние, в свою очередь, упрочняют зародыш $\text{Al}(\text{OH})_3$, возникающий при гидролизе алюминатного раствора. Вся сложная цепочка взаимодействий протекает с участием активных центров на той части модификатора, которую представляет ГКАК. Уходя из сферы влияния Ca^{2+} , гиббситовые радикалы освобождают зону вблизи поверхности ГКАК для очередного структурирования алюминатного раствора в отношении $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$. Таким образом, через комбинированный модификатор осуществляется фазовый переход:



в котором поверхность ГКАК, точнее, ее активные центры обеспечивают элементы гетерогенного катализа в отношении симметричного подобия ионной структуры кристаллообразующей среды и твердой фазы.

На основании проведенного анализа можно сделать вывод о том, что формирование структуры осадка гидроксида алюминия происходит под воздействием факторов реального кристаллообразования, изменяющих механизм роста кристаллических индивидов и агрегатов, вызывающих существенные различия в свойствах образующихся продуктов. Понимание этих процессов позволяет оптимизировать режим осаждения и прогнозировать свойства гиббсита и глинозема, что было показано при опробовании элементов технологии получения глинозема песочного типа на ПГК [4].

Синтезированные гидраты были кальцинированы в лабораторной силитовой печи с получением глинозема. Были измерены технические характеристики этого глинозема: угол естественного откоса, 33°; содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 6%; поверхность 96 м²/г; текучесть 10 сек

(вместо 25 сек рядового пикалевского глинозема); содержание фракции –40 мкм 2,5–4,0%; содержание фракции +100 мкм 6–7%; прочность соответствует металлургическому песочному глинозему Alcoa, что все вместе говорит о том, что разработанная технология обеспечивает получение карбонизационного глинозема, отвечающего лучшим мировым стандартам.

Сравнительные характеристики песочного глинозема ПГК и Alcoa приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики песочного глинозема

Глинозем	Примеси, не более, %			Физические свойства				
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	уд. поверхн., м ² /г	-40 мкм, %	угол откоса, град.	прочность, ед.	α -Al ₂ O ₃
ПГК	0,005	0,006	0,3	100	2,5	33	20	5–6
Alcoa (США)	0,02–0,03	0,02–0,03	0,5	89–90	6–8	34–35	20	6–8

Разработанная технология получения карбонизационного супер-глинозема песочного типа высокой прочности подготовлена практически к промышленным испытаниям и внедрению в производство на ПГК.

2.4. Разработка предложений по внедрению выпарных батарей повышенной корпусности

В настоящее время в содо-поташном производстве Пикалевского предприятия на концентрирующей выпарке работают две 4-корпусные батареи. Это ведет к повышенному расходу пара, ~0,37 кг пара на 1 кг выпаренной воды. Ограничение повышенной корпусности батарей создают алюмосиликатные осадки, выпадающие на поверхности кипяточных труб выпарных аппаратов и приводящие к снижению коэффициента теплопередачи от пара к раствору. Чистку кипяточных труб проводят 1 раз в квартал химическим методом. Заращение кипяточных трубок можно практически исключить путем повышения глубины обескремнивания алюминатных растворов.

При повышении кремневого модуля алюминатного раствора до 50 000 ед. в содо-поташных щелоках, передаваемых в содовый цех, кремний отсутствует. Это дает надежное обоснование для внедрения 6-корпусной батареи. При этом две 4-корпусные батареи необходимо перекомпоновать в одну 6-корпусную, один из оставшихся аппаратов будет в резерве, другой – в ремонте.

При этом расход пара сократится с 0,37 до 0,22 кг пара на 1 кг выпаренной воды.

3. Диверсификация производства

Для повышения технико-экономических показателей технологии комплексной переработки нефелинов существенное значение имеет решение проблемы радикального расширения ассортимента выпускаемой продукции.

Здесь мы рассматриваем два направления:

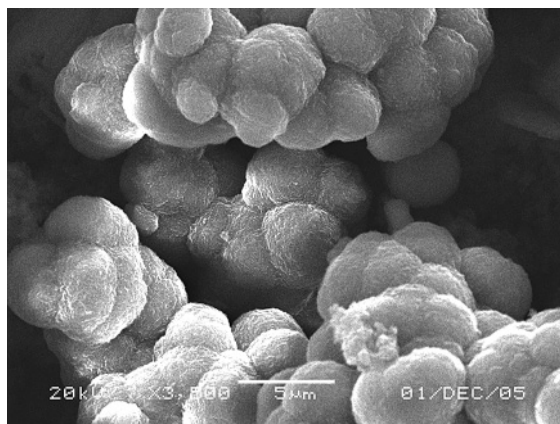
- получение новых сортов гидрата и глинозема;
- разнообразные способы получения новых продуктов с использованием карбоалюминатных соединений – гидрокарбоалюминатов кальция (ГКАК) типа $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Специальные сорта гидрата и глинозема. По технологии получения спецмарок гидрата и глинозема следует отметить, что мы имеем в рамках «большой» технологии универсальный скоростной способ гидролиза алюминатных растворов методом карбонизации. Это дает возможность, варьируя скоростью гидролиза, температурой, промежуточной экспозицией, вводом модификаторов и др. приемами кристаллизации, получить гидроксиды – оксиды алюминия с наперед заданными свойствами, в том числе с выраженными признаками различных наноструктур. Опираясь на собственные теоретические разработки в этом направлении, мы создали эффективную технологию получения гидроксида алюминия с крупностью частиц не более 5 мкм (рис. 2). Развивая теорию скоростного гидролиза, мы разработали целый ряд тонкодисперсных материалов вплоть до коллоидов, которые находят широкое применение в народном хозяйстве: спецкерамика, пластмассы нового поколения, спецогнеупоры, медицина и др. Добавленная стоимость новых оксидно-гидроксидных продуктов алюминия в несколько раз превышает стоимость металлургического глинозема.

Гидрокарбоалюминаты кальция.

Большое влияние на развитие способа комплексной переработки нефелинов оказали труды проф. Сизякова В. М. в области синтеза карбоалюминатных соединений кальция в среде сильных электролитов – алюминатных растворах [5–12].

Перевод процесса кристаллизации гидрокарбоалюминатов кальция (ГКАК) – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ из водной системы в алюминатно-щелочную позволил сократить время их образования с 6 месяцев до 40 минут. Это обеспечило создание промышленной технологии получения ГКАК и его эффективного использования при комплексной переработке нефелинов на глинозем и попутные продукты (патент РФ № 1556525).

Рис. 2. Масса частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$

Выполнена систематизация основных направлений использования ГКАК в народном хозяйстве: нанотехнологии, сверхактивные ионообменники, высокоглиноземистые цементы, быстротвердеющие цементы типа «Рапид», герметики, литейные цементы «Гидралюм», коагулянты, сухие смеси, тампонажные цементы и др. (рис. 3).

Большинство способов использования ГКАК подразумевают его включение в состав композиционных материалов и различных смесей в виде сухого компонента, но разработанный карбоалюминатный сверхактивный ионообменник – суспензия. Поэтому важным этапом продвижения ГКАК в промышленность явилась разработка технологии их получения в сухом товарном виде (в качестве затаренных порошкообразных материалов) в печи КС [13].

Мы хорошо ориентированы в вопросах состояния дел по каждому из указанных направлений использования карбоалюминатов, приведенных на рисунке, в том числе и по совершенно новому направлению, касающемуся нанотехнологий, где речь идет о получении наноструктур с участием карбоалюминатов, нам ясны узкие места и нерешенные вопросы практически по всем выявленным карбоалюминатным технологиям. Но здесь мы остановимся только на тех вопросах, которые наиболее подошли к промышленному внедрению.

Это область коагулянтов нового поколения, высокоглиноземистых и быстротвердеющих цементов, сульфокарбоалюминатного минерализатора, модификаторов роста и упрочнения кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$.

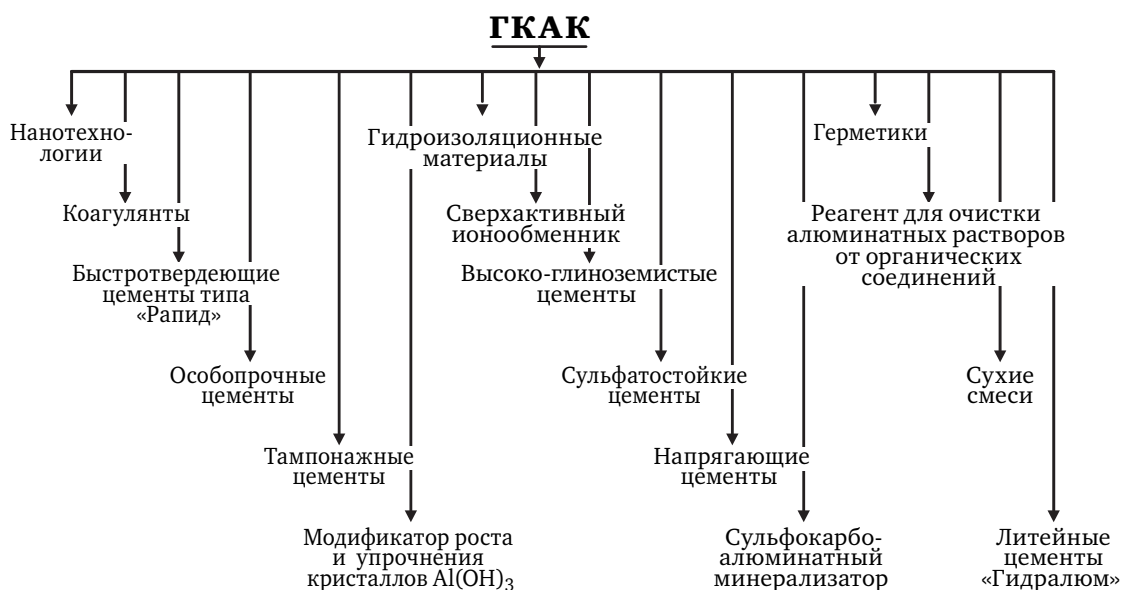


Рис. 3. Основные направления применения ГКАК

Коагулянты нового поколения. В результате поисковых исследований, выполненных совместно с ГУП «Водоканал», было установлено, что ГКАК может эффективно использоваться в качестве многофункционального коагулянта для очистки промышленных и бытовых сточных вод.

Все сказанное выше послужило предпосылкой для проведения теоретических и экспериментальных исследований по дальнейшему совершенствованию процесса синтеза, исследованию свойств полученного соединения и выявлению возможности применения ГКАК для решения различных задач, стоящих перед металлургической промышленностью в области очистки сточных вод.

Установлено, что по своей природе гидрокарбоалюминат кальция как коагулянт представляет собой слоистую структуру, состоящую из образующих плоскости молекул гидроалюмината кальция, кристаллической воды, ионов CO_3^{2-} и седьмой OH^- -группы, способной к ионообмену в очистных системах. Достаточно примерно 0,15 молей CO_2 , чтобы установить постоянное межплоскостное расстояние 0,76 нм в карбоалюминатном соединении $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Для определения времени существования метастабильных ГКАК в водоочистной системе исследована кинетика их трансформации в устойчивые формы слабонасыщенных гидрогранатов типа $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры, концентрации карбонат-ионов и остаточного алюминия.

Новый коагулянт образует с водой суспензию с однородной дисперсной фазой, обладающей большой активной поверхностью. Частицы коагулянта в воде выполняют следующие функции:

- 1) зародышей твердой фазы;
- 2) ионообменников, выделяющих в воду только ионы гидроксида;
- 3) абсорбента (удельная поверхность $30 \text{ м}^2/\text{г}$, глубина анионного обмена 80 %);
- 4) утяжелителя;
- 5) уплотнителя;
- 6) активатора.

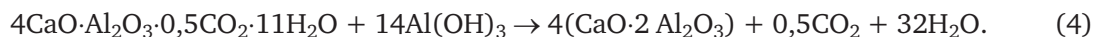
Все компоненты нового коагулянта разрешены для использования в водоподготовке и в водоотведении.

По заключению Водоканала гидрокарбоалюминат кальция по эффективности воздействия относится к коагулянту нового поколения; его эффективность на порядок выше известного коагулянта – сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Технология использования ГКАК для очистки промышленных стоков сложного химико-минерального состава проверена в промышленном масштабе в ОАО «Завод им. В. А. Дегтярева», в ЦКБ МТ «Рубин», депо «Дачное» и др.

Высокоглиноземистый цемент (патент СПГТИ (ТУ) № 2325363; авторы Сизяков В.М., Бричкин В.Н., Корнеев В.И., Сизякова Е.В.).

Способ основан на взаимодействии ГКАК с гидроксидом алюминия. Гидрокарбоалюминат кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ как продукт гидрохимического синтеза обладает повышенной активностью. Это обеспечивает значительное снижение температуры образования главных компонентов ВГЦ – алюминатов кальция – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с известным методом получения ВГЦ путем плавления оксидов алюминия с известняком.

В карбоалюминатном способе получения ВГЦ реакции спекообразования протекают при 1250–1275 °С (вместо 1450–1600 °С, как это имеет место в способе плавления)

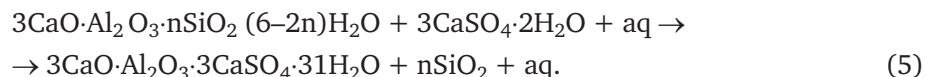


Способ проверен в промышленном масштабе на Волховском алюминиевом заводе (в глиноземном цехе).

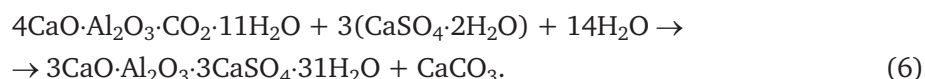
Быстротвердеющий цемент. В последние годы интерес к производству быстротвердеющих и особобыстротвердеющих цементов возрастает в связи с необходимостью поиска путей экспорта цемента за рубеж и наличием потенциальных потребителей таких цементов в развитых европейских странах, где широкое распространение имеет практика строительства промышленных и гражданского назначения зданий и сооружений из монолитного бетона.

В основе быстротвердеющих цементов лежит реакция образования саморасширяющегося соединения – тригидросульфоалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (ГСАК-3), или, как его еще называют по минералогической классификации – этtringита, причем реакция протекает в бесщелочной системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

В способе комплексной переработки нефелинов эту реакцию можно реализовать путем взаимодействия белых шламов глубокого обескремнивания, основа которых отвечает гидрогранатам кальция, с гипсом, по схеме:



В результате исследований установлено, что более эффективным для образования этtringита является ГКАК:



Технология весьма проста: при помоле клинкера в мельницу дозируется 2–3 % ГКАК с соответствующим количеством гипса.

Способ проверен в опытно-промышленном масштабе на ПГК. Получено 500 т быстротвердеющего цемента, отвечающего ГОСТ 31108–2003 на марку ЦЕМ1–42,5Б: прочность на сжатие, МПа – при возрасте 3 сут – не менее 28,0; 7 суток – не менее 40,0.

Сульфатно-карбоалюминатный минерализатор (патент РФ № 2136621; авторы Сизяков В.М., Исаков Е.А., Кузнецов А.А. и др.; патент РФ № 2215703, авторы Сизяков В.М., Бричкин В.Н., Кузнецов Д.В. и др.).

Предлагается использовать ГКАК для получения минерализатора в системе «ГКАК – фосфогипс» при производстве портландцемента из нефелинового шлама и известняка.

Нами установлено, что при взаимодействии ГКАК с фосфогипсом образуются минерализующие компоненты – этtringит $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ и сульфоалюминат кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SO}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, которые снижают температуру образования цементного клинкера, повышают стойкость футеровки в 5–6 раз, сокращают расход топлива и уменьшают вынос пыли на 20 %.

Получение литейного цемента «Гидралюм». Литейный цемент получают на основе гидрогранатового шлама сверхглубокого обескремнивания.

Литейный цемент «Гидралюм» (полутораводный гидроалюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) может эффективно применяться в литейном деле вместо традиционных экологически небезопасных и дорогостоящих фенолсодержащих материалов.

Он добавляется в формовочные и стержневые смеси в количестве 3–4 %. Работает «Гидралюм» весьма «остроумно». Во время заливки металла он упрочняет форму за счет собственной гидратации:



При остывании деталей он саморассыпается за счет дегидратации



При этом повышается точность литья и исключается тяжелый ручной труд при выбивке отливок и отбивке пригара.

Литейный цемент «Гидралюм» содержит глинозема 16–18 %, но за счет высоких потребительских свойств его цена в пересчете на глинозем возрастает в 3–4 раза до 900–1000 долл. США.

Способ получения и применения литейного цемента «Гидралюм» прошел многократные испытания. В течение нескольких лет его выпускал Опытный завод ВАМИ на основе гидрогранатовых шламов ПГК и Бокситогорского глиноземного завода, а применялся он в крупном Объединении подъемно-транспортного оборудования (ПТО им. С. М. Кирова).

Увеличение мощности Пикалевского комбината. Анализ пропускной способности переделов Пикалевского комбината показывает, что они с небольшой доустановкой оборудованию обеспечивают выпуск глинозема на уровне 300 тыс. тонн в год (вместо существующей мощности 250 тыс. т) с соответствующим выпуском попутной продукции. Поэтому при реконструкции всего комплекса производств целесообразно ориентироваться именно на эту мощность.

Расчеты, выполненные совместно со специалистами ПГК, показывают, что для выхода на мощность 300 тыс. т в пересчете на глинозем необходимо выполнить следующие мероприятия:

Глиноземное производство:

- в УПШ произвести замену одной мельницы $\varnothing 2,2 \times 13$ м (№ 1 или № 2) на мельницу $\varnothing 3,2 \times 15$ м (или $\varnothing 2,6 \times 13$ м);
- на выщелачивании дополнительно установить одну мельницу $\varnothing 3,2 \times 4$ м;
- на промывке нефелинового шлама заменить существующие сгустители на высокопроизводительные типа «Larox», «Supafloo» или «Alcan»;
- для внедрения низкотемпературного выщелачивания установить пластинчатые теплообменники α -Laval;
- для внедрения технологии песочного глинозема произвести доустановку теплообменника на содо-щелочной ветви и батарею карбонизаторов (8–10 шт. по 400 м³);
- произвести замену 3-х вращающихся печей кальцинации $\varnothing 3,3 \times 51$ м на печь КС.

Цементное производство:

- требуется перекомпоновка мельниц подготовки шихты и размола клинкера с доустановкой вертикальных мельниц на размоле шихты и клинкера;
- доустановка сепараторов на размоле клинкера, что особенно важно для обеспечения выпуска быстротвердеющих цементов типа Rapid;
- доустановка силосов для шихты, клинкера и готовой продукции.

Производство содопродуктов:

- требуется доустановка одной 2-корпусной батареи из аппаратов $F = 600\text{--}800$ м² с принудительной циркуляцией на выпарку двойных солей (с подменой на выпарку поташа).

Естественно, что мощность печных агрегатов полусухого способа производства глинозема и цемента будет также рассчитана на мощность 300 тыс.т в пересчете на Al_2O_3 .

Итоги модернизации комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов на ПГК показаны в таблица 2. Цены на новые виды продукции взяты по минимуму.

Таблица 2

Возможные объемы выпуска продукции в результате модернизации ПГК

№ п. п.	Продукты	Существующее производство, т	После реконструкции, т	Себестоимость 1 т, долл. США	Цена за 1 т, долл. США	Прибыль, млн долл. США
1	Глинозем	250 000	200 000	230	250	4,0
2	Сода	200 000	240 000	140	160	4,8
3	Поташ	76 000	90 000	320	360	3,6
4	Галлий	7,5	9,0	100/кг	1100/кг	9,0
5	Цемент	2 300 000	2 800 000	80	90	28,0
6	Гидроксид алюминия		55 000	215	300	4,675
7	Высокоглиноземистый цемент		10 000	200	1000	8,0
8	Гидрокарбоалюминат кальция		20 000	100	400	6,0
9	Флокулянт		30 000	100	600	15,0
10	Быстротвердеющий цемент		200 000	85	100	3,0
11	Гидралюм		10 000	80	300	2,2
12	Псевдобемит		11 800	200	1200	11,8
13	Байерит		15 300	250	1000	11,5
14	Гидрат тонкодисперсный, ≤ 5 мкм		10 000	250	500	2,5

Прибыль от сбыта продукции составит, млн долл.:

$$4 + 4,80 + 3,6 + 9,0 + 28,0 + 4,675 + 2,5 + 2,2 + 3,0 + 15,0 + 8,0 + 6,0 + 11,8 + 11,5 = 114,075 \text{ млн долл.}$$

Уменьшение издержек за счет экономии газа:

$$(0,39 \cdot 300 \cdot 10^3 + 0,0667 \cdot 3 \cdot 10^6) \cdot 70 = 22,19 \cdot 10^6 \text{ долл./год,}$$

где 0,39 – сокращение расхода топлива на 1 т Al_2O_3 , тут;

0,0667 – сокращение расхода топлива на 1 т цемента, тут (марок 400; 500 и быстро-твердеющего);

70 – ожидаемая цена 1 тут, долл.

Общая величина прибыли в результате модернизации составит, долл.: $(114,075 + 22,19) \cdot 10^6 = 136,265 \text{ млн долл./год.}$

Затраты на реконструкцию:

2 печи спекания глиноземного производства – 100 млн евро.

2 печи цементного производства – 100 млн евро.

Известняковый карьер и все переделы нового производства – 100 млн евро.

Итого – 300 млн евро.

Срок окупаемости инвестиций: $\frac{300}{136,265} \cdot 1,5 \approx 3,3$ года (где 1,5 – соотношение пары евро/долл. в долгосрочной перспективе).

В результате предлагаемых разработок будет обеспечен выпуск высококачественной конкурентоспособной продукции, в том числе ее новых видов.

Инвестиции в поэтапную модернизацию технологии ПГК составят –300 млн евро со сроком окупаемости 3–4 года, показатели уточняются по ходу проектирования.

Организация проектирования

1. Горный институт разрабатывает в полном объеме технологические регламенты модернизации производства по всем переделам комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов и выступает в роли Главного консультанта и Координатора проблемы модернизации Пикалевского глиноземного комбината.

2. Проект полусухих способов производства глинозема и портландцемента целесообразно поручить одному из лидеров технологии в этой области – датской компании F.L. Smiht (фирма имеет опыт переработки нефелинов, где мы совместно участвовали в разработке мексиканского нефелинового комплекса).

3. Проект гидрометаллургических переделов могут выполнить КПНК «ФосАгро» (на 80 % состоящий из бывших работников РУСАЛ-ВАМИ), Гипроруда, РУСАЛ-ВАМИ.

4. Проект печи кипящего слоя для кальцинации глинозема – немецкие фирмы (Лурги, КХД, Крупп-Полизиус).

Сроки проектирования, включая банковское ТЭО и открытие кредитных линий, – 1,5 года.

Выводы

1. Разработана стратегия развития способа комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате (ПГК).

Она включает модернизацию технологии на основе инновационных решений с глубокой диверсификацией производства и увеличением мощности предприятия с 250 до 300 тыс.т в пересчете на глинозем.

2. Намечен перевод печей спекания глиноземного производства и обжиговых печей по производству цемента с энергозатратного мокрого на энергосберегающий полусухой способ работы.

Это позволит сократить количество печных агрегатов на соответствующих переделах в 3 раза: в производстве глинозема вместо 6 печей спекания $\varnothing 4 \times 150$ м останется в работе 2 коротких печи $\varnothing 4 \times 70$ м с эффективной подготовкой шихты во взвешенном слое; в производстве цемента вместо 3-х больших печей $\varnothing 4,5 \times 170$ м и 3-х малых $\varnothing 3,6 \times 60$ м будут работать 2 коротких печи $\varnothing 4,5 \times 70$ м также с циклонной подготовкой материала. Одновременно расход топлива в глиноземном производстве уменьшится на 25 %, в производстве цемента – в 2 раза.

3. Глубокая диверсификация производства подразумевает организацию выпуска на основе продуктов и полупродуктов комплексной переработки нефелинов новой наукоемкой продукции: специальных марок оксидов-гидроксидов алюминия, многофункциональных коагулянтов нового поколения, гидрокарбоалюминатов кальция, специальных марок цемента и др., потребительские характеристики которых отвечают мировым стандартам или превосходят их. Практически все образцы новой продукции испытаны в опытно-промышленном масштабе и многие из них уже получили высокую оценку со стороны потребителей.

В результате предлагаемых разработок будет обеспечен выпуск высококачественной конкурентоспособной продукции, в том числе ее новых видов.

4. Инвестиции в поэтапную модернизацию технологии ПГК составят ~300 млн евро со сроком окупаемости 3–4 года, показатели уточняются по ходу проектирования.

5. Для успешной реализации стратегии развития комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов на пикалевских предприятиях необходимо воссоединить их в единый комбинат под управлением одной Управляющей компании, которая возьмет на себя обязательства главного Инвестора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сизяков В.М. Проблемы развития производства глинозема в России // Сб. докладов I Международного Конгресса «Цветные металлы Сибири – 2009». Красноярск, 8–10.09.2009. С. 120–134.
2. Сизяков В.М. Промышленные испытания схемы трехстадийного помола руды совместно с известняком / В.М. Сизяков, Л.Ф. Биленко, О.В. Алексеев // Труды ВАМИ. 1975, № 111. С. 158–166.
3. Биленко Л.Ф. Закономерности измельчения в барабанных мельницах. М.: Недра, 1984. 200 с.
4. Сизяков В.М. Отработка технологии получения крупнозернистого глинозема в промышленных условиях / В.М. Сизяков, А.А. Кузнецов, Е.А. Беликов, С.Н. Макаров // Записки Горного института / Санкт-Петербургский горный институт. СПб, 2006. Т. 169. С. 23–27.
5. Сизяков В.М. Теория и практика обескремнивания алюминатных растворов. М.: Цветметинформация, 1971. С. 48–61.
6. Сизяков В.М. Синтез и физико-химические свойства гидрокарбоалюмината кальция / В.М. Сизяков, Г.М. Высоцкая, Д.И. Цеховольская // Цветные металлы. 1974. № 9. С. 28–30.
7. Сизяков В.М. О механизме образования гидрокарбоалюмината кальция и его переходе в трехкальциевый гидроалюминат // ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 6. С. 1390–1392.
8. Сизяков В.М. Об устойчивости гидрокарбоалюминатных соединений в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ / В.М. Сизяков, Л.А. Мюнд. // ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 8. С. 1388–1390.
9. Сизяков В.М. О некоторых закономерностях совместной кристаллизации гидрокарбо- и сульфоалюминатных фаз кальция и магния в системе $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$ / Цветные металлы. № 1. 2000. С. 28–29.
10. Сизяков В.М. Термодинамика гидрокарбоалюмината кальция в щелочных растворах / В.М. Сизяков, А.Е. Исаков, И.А. Дибров // Цветные металлы. 2000. № 9. С. 120–125.
11. Сизяков В.М. Повышение качества глинозема в попутной продукции при переработке нефелинов / В.М. Сизяков, В.И. Корнеев, В.В. Андреев. М.: Металлургия, 1986. 115 с.
12. Сизяков В.М. Научные основы и технология получения новых материалов с добавками гидрокарбоалюминатов кальция / В.М. Сизяков, В.И. Корнеев // Новые композиционные материалы: Труды междунар. конф. М.: Изд-во МГУ, 2000. С. 515–521.
13. Сизякова Е.В. Сушка гидрокарбоалюминатов кальция в печи кипящего слоя / Е.В. Сизякова, Е.А. Беликов, С.Н. Макаров // Цветные металлы. 2006. № 10. С. 38–42.

СИНТЕЗ ГИДРОКАРБОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CaCO}_3 - \text{NaAl}(\text{OH})_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$

В.М. Сизяков, Е.В. Сизякова, А.А. Волкова

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Для теоретического обоснования безобжиговой технологии получения гидрокарбоалюмината кальция изучили метастабильные равновесия в системе $\text{CaCO}_3 - \text{NaAl}(\text{OH})_4 - 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 50, 70 и 90 °С. В качестве карбоната кальция использовали реактив CaCO_3 марки «ХЧ».

Алюминатные растворы с добавками оксида кремния (кремневый модуль 400 ед.) готовили растворением алюминия марки А 999 и SiO_2 марки «Ч» в растворе щелочи «ОСЧ» или «Ч». Концентрацию Al_2O_3 определяли объемным методом с помощью трилона Б, а SiO_2 – фотокалориметрическим; содержание свободной щелочи находили методом обратного титрования фенолфталеином.

В качестве исходного использовали алюминатный раствор 150 г/л $\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$, $\alpha_\text{к} - 3,3$. Необходимые для опытов растворы получали путем разбавления исходного алюминатного раствора (концентрационный шаг ~ 20 г/дм³ Al_2O_3); избыток CaCO_3 в опытах составлял $\sim 300\%$; продолжительность термостатирования составляла 60 минут.

Опыты проводили в автоклавах $V = 100$ мл, установленных на вращающейся крестовине в термостате, $n = 60$ об./мин; для обновления поверхности в автоклавы добавляли стальные шарики $\varnothing 10$ мм.

В результате контактирования CaCO_3 с алюминатным раствором при невысоких температурах (50–70 °С) образуется гидрокарбоалюминат кальция, при 90 °С при экспозиции > 1 час начинается переход ГКАК в C_3AH_6 .

После опытов ГКАК отделяли от избытка кальцита методом быстрого отмучивания в специальных цилиндрах, скорость осаждения кальцита выше скорости осаждения ГКАК примерно в три раза. Слив цилиндра фильтровали на воронке Бюхнера, промывали водой, а затем этиловым спиртом. Полученные образцы ГКАК исследовали методами химического, рентгеноструктурного анализа, петрографии, электронной микроскопии, ИКС и ДТА; дисперсионный состав продукта определяли с помощью лазерного гранулометра «Микросайзер II» и кристаллооптическим методом по специальной компьютерной программе.

По данным рентгеновского анализа (съемки проводили на дифрактометре ДРОН-3), синтезированный гидрокарбоалюминат характеризуется слоистой структурой с параметрами псевдогексагональной решетки: $a = 0,57$ нм; $c = 0,76$ нм. Список межплоскостных расстояний и соответствующих интенсивностей отражений в сравнении с данными [1, 2] приведен в таблице 1.

Таблица 1

Основные рентгеновские характеристики ГКАК

hkl	По данным [1, 2]		Синтезированный образец	
	d, нм	I	d, нм	I
001	0,760	100	0,760	100
002	0,378	40	0,380	32
	0,286	30	0,287	
	0,252	18	0,256	12
	0,248	18	0,248	14
003	0,202	12	0,202	6
	0,189	4	0,188	2
	0,186	10	0,186	6
	0,182	12	0,182	6
	0,165	16	0,166	10

Сравнение рентгенограмм свидетельствует о снижении интенсивности в исследуемых образцах слабых и средних линий, что, вероятно, обусловлено их некоторой аморфизацией.

С помощью кристаллооптического анализа было установлено, что пробы ГКАК практически однородны. Они представлены скрытокристаллическими агрегатами и мелкими монозернами в форме гексагональных пластин и их обломков; в отличие от известного способа синтеза агрегаты имеют достаточно выраженную реакционную каемку; встречаются зерна гидрограната кальция с N от 1,590 до 1,603; промежуточная фаза с N от 1,570 до 1,590, немного CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; показатели преломления ГКАК 1,54 и 1,556.

Электронно-микроскопические исследования образцов ГКАК проводили на микрозондовом рентгеновском анализаторе САМЕВАХ в режиме растрового электронного микроскопа. Электронно-микроскопические исследования также показывают, что метод синтеза ГКАК на основе CaCO_3 обеспечивает более высокую реакционную способность массы реагента, о чем свидетельствует сравнение образцов на рисунке 1. У препарата, полученного безобжиговым методом, выделяется реакционная разрыхленность материала, его удельная поверхность $60 \text{ м}^2/\text{г}$; ГКАК, синтезированный по способу Горного института, имеет уд. поверхность $\sim 20 \text{ м}^2$. Наиболее характерным признаком ИК-спектра ГКАК в ИКС является полоса поглощения группы CO_3^{2-} с двумя максимумами: 1380 и 1420 см^{-1} и полосы валентных колебаний ОН-групп и H_2O : 3380 ; 3350 ; 3630 и 3680 см^{-1} .

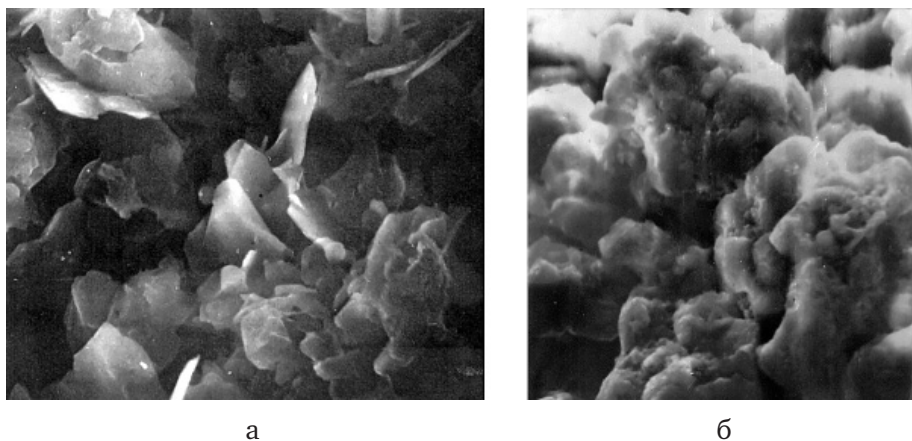
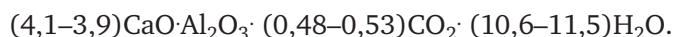


Рис. 1. Синтезированные образцы ГКАК:
а – обжиговый метод; б – безобжиговый метод

Метод ДТА фиксирует признаки типичной примеси в гидрокарбоалюминатах – $\text{C}_3\text{АН}_6$ и гидрогранатов кальция, причем эндотермические эффекты 330 ; 360°C , характерные для кубических гидроалюминатов – гидрогранатов кальция, проявляются слабо.

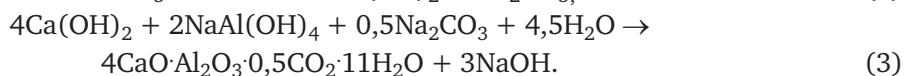
Молярные составы синтезированных ГКАК находятся в узком интервале:



Примеси SiO_2 из CaCO_3 практически полностью остаются в первичном материале; кремнезем, вероятно, просто адсорбируется активными центрами на поверхности CaCO_3 .

Таким образом, фазы ГКАК, синтезированные в алюминатном растворе на основе CaCO_3 , характеризуются достаточно высокой степенью мономинеральности и в то же время обладают признаками повышенной активности по сравнению с ГКАК, полученным по обжиговому способу [1, 2].

Сущность нового метода синтеза ГКАК заключается в следующем. При невысоких температурах ($50-70^\circ\text{C}$) кальцит CaCO_3 взаимодействует с алюминатным раствором по схеме:

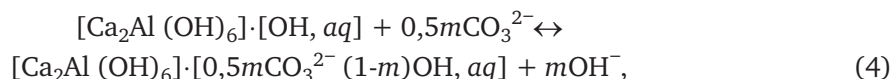


Движущей силой процесса синтеза ГКАК на основе CaCO_3 является концентрация свободной щелочи в алюминатном растворе. Поэтому для увеличения выхода ГКАК исходный алюминатный раствор должен иметь повышенный каустический модуль. В условиях глиноземной технологии при комплексной переработке нефелинов такие растворы можно легко

получить методом байеровской декомпозиции. Для этого необходимая часть раствора после глубокого обескремнивания ответвляется от общего потока (7–8%) и перерабатывается на исходный алюминатный реагент для обработки CaCO_3 , модуль исходного реагента 3,0–3,3 ед., затравочное отношение 2, время экспозиции 8 час.

Следует отметить одно важное обстоятельство. Несмотря на высокое молярное соотношение компонентов $\text{CaO}:\text{CO}_2$ в исходной системе, равное 1 (CaCO_3), притом CaCO_3 взят с большим избытком, в структуре синтезированного ГКАК степень насыщения m по CO_2 равна 0,5. Образование ГКАК в этом случае идет при избытке карбонат-ионов. В соответствии с традиционной теорией ионообмена $m\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow 2m\text{OH}^-$ можно было ожидать получение гидрокарбоалюминатов кальция с насыщением m по CO_2 , равным 1, т. е. как в классической формуле (из химии цемента) монокарбоалюмината кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующегося в водной среде. Однако на практике оказалось, что, несмотря на большой избыток анионов CO_3^{2-} в растворе при диссоциации CaCO_3 в алюминатно-щелочной среде, в состав ГКАК переходит только часть, соответствующая насыщению $m = 0,5$. Возникает препятствие пространственного характера на макрокатионных слоях карбоалюмината $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$. Адсорбированные ионы CO_3^{2-} «закрывают» процесс диффузии ионам CO_3^{2-} из раствора. Тем не менее, структура ГКАК не меняется, о чем свидетельствует величина базального рефлекса 0,76 нм (по рентгено-структурным исследованиям).

Таким образом, и в процессе синтеза ГКАК по безобжиговому способу получают ненасыщенные по карбонат-иону препараты, представляющие собой твердый раствор ангидрида CO_2 в кристаллической решетке гидроалюмината C_4AH_x , что подтверждает механизм ионообмена:



установленный в работах В.М. Сизякова [3–5].

На основании результатов исследований на рисунке 2 приведены изотермы метастабильных равновесий в системе $\text{CaCO}_3 - 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaAl}(\text{OH})_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 50, 70 и 90 °С.

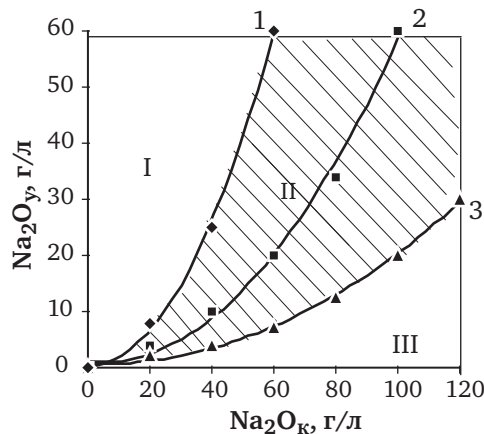


Рис.2. Часть диаграммы метастабильных равновесий в системе $\text{CaCO}_3 - 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaAl}(\text{OH})_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$
Температура, °С: 50 (1), 70 (2) и 90 (3);
поля устойчивости I – CaCO_3 ; II – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$; III – C_3AH_6

Исследования кинетики взаимодействий в системе CaCO_3 – ГКАК – NaOH – $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ – H_2O . В технологии синтеза по обжиговому способу на основе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, варьируя содержанием Na_2CO_3 в алюминатном растворе, можно получать ГКАК в системе непрерывного изменения m от 0,2 (начало устойчивости ГКАК) до 0,5 (технологический предел).

В технологии синтеза ГКАК по безобжиговому методу на основе CaCO_3 при любой, пусть даже очень малой дозировке CaCO_3 , реакция образования ГКАК будет протекать при избытке карбонат-иона по отношению к технологическому максимуму (и оптимуму) $m = 0,5$. Поэтому здесь не стоит вопрос технологической устойчивости ГКАК в зависимости от количества карбонат-иона, входящего в кристаллическую решетку ГКАК.

Другой вопрос, каким образом скорость разложения CaCO_3 (2) и скорость протекания реакции (3) будут влиять на скорость кристаллизации ГКАК. Здесь также придется оценивать качество известняков для синтеза ГКАК, точнее, влияния SiO_2 на этот процесс.

Из предыдущих работ [1, 2, 5] известно, что наличие SiO_2 в сфере реакции образования ГКАК приводит к появлению конкурирующей реакции, а именно трансформации ГКАК $\rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$ и снижению активности ГКАК при сверхглубоком обескремнивании. Поэтому при выборе известняков для синтеза ГКАК в целях разделения ионов Al (III) и Si (IV) принцип один: чем меньше SiO_2 в известняке, тем лучше.

В условиях Пикалевского месторождения известняков всегда есть линзы с пониженным количеством SiO_2 , на уровне 0,5–0,6% SiO_2 (до 1%). Такие известняки и используются для обжигового метода синтеза ГКАК, они подойдут и для получения ГКАК по безобжиговому способу.

Для разработки технологического регламента синтеза ГКАК по безобжиговому способу использовали известняк, где SiO_2 равнялось 0,8%. На основании фор-опытов было установлено, что суммарная реакция (2, 3) лимитируется равновесием $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$, причем для достижения технологического равновесия требуется немного времени, примерно 30 мин для 90 °С, 60 мин для 70 °С и 180 мин для 50 °С; избыток известняка соответствует ~30%.

Наиболее подходящей является температуре 70 °С, т.к. при этой температуре стабильность получаемого ГКАК после операции синтеза обеспечивается в течение ~4 час, что вполне достаточно для технологии их использования, при 90 °С после 60 мин начинается переход ГКАК $\rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6$; вялая кинетика синтеза и осложнения с разделением фаз (избыток CaCO_3 и образованный ГКАК) при 50 °С не позволяют рекомендовать пониженную температуру для технологических разработок.

Кинетика синтеза ГКАК на основе пикалевского известняка изображена на рисунке 3.

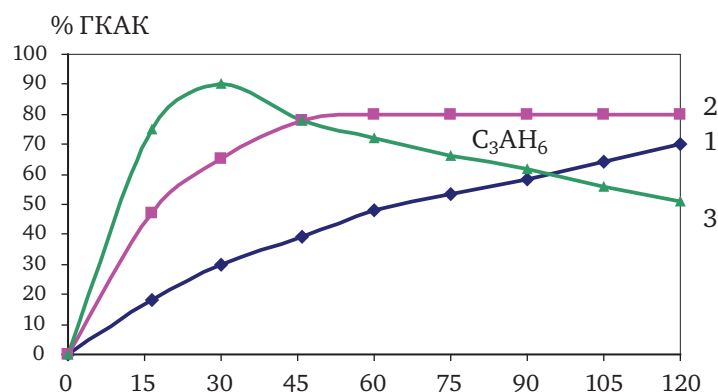


Рис. 3. Кинетика синтеза ГКАК на основе пикалевского известняка: температура, °С: 1 (50); 2 (70); 3 (90)

Были выполнены опыты по отстаиванию известняково-карбо-алюминатных суспензий (табл. 2).

Таблица 2

Результаты отстаивания известняково-карбоалюминатных суспензий (избыток известняка 30%)

Концентрация исходного раствора, г/л: 100,8 Na_2O_K ; $\alpha_K - 3,0$

Температура, °С	V, м/час
50	1,2
70	2,7
90	3,8

Поведение кремнезема при синтезе ГКАК безобжиговым способом. Химический состав ГКАК, полученных безобжиговым методом, характеризуется пониженным содержанием SiO_2 (SiO_2 в исходном известняке 1,1%) (табл. 3).

Таблица 3

Химический состав ГКАК, синтезированных обжиговым и безобжиговым методами

Метод синтеза	Температура	Химический состав ГКАК, масс. %					
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	R ₂ O	п. п. п.
Обжиговый	50	41,2	18,16	0,68	0,96	0,34	38,66
	70	42,0	18,0	0,68	1,08	0,28	37,80
Безобжиговый	50	41,4	18,78	0,32	1,1	0,3	38,1
	70	40,8	18,63	0,28	1,15	0,32	38,82
	90	41,6	18,1	0,26	1,05	0,26	38,73

В маточном растворе после синтеза проявляются только следы SiO₂. Следовательно, значительная часть SiO₂ остается в составе известняка. Это подтверждается петрографическим методом анализа, как указывалось выше, на поверхности ГКАК встречаются зерна гидрограната кальция и промежуточных фаз C₃АН₆ – ГГК. Такие же фазы, только в несколько большем количества обнаружены на остатках известняка – исходного материала для синтеза ГКАК.

Выявив такое неожиданное свойство SiO₂, мы провели исследование по использованию рядовых известняков, предназначенных для глиноземного производства, в безобжиговой технологии синтеза ГКАК (SiO₂ ≤ 2,0 %). В шламе после синтеза содержание SiO₂ повысилось всего до 0,6 % SiO₂. Мы наблюдаемое явление связываем с тем, что образование гидрогранатов кальция на поверхности известняка и внутри зерен CaCO₃ идет с опережающей скоростью по сравнению со скоростью образования ГКАК, причем ГГК кристаллизуется на первичной подложке – CaCO₃.

Выводы

1. Разработаны теоретические основы и технология синтеза ГКАК эффективным безобжиговым способом в системе «CaCO₃ – высокомолекулярный алюминатный раствор»; построены изотермы метастабильного равновесия в системе CaCO₃– 4CaO·Al₂O₃·0,5CO₂·11H₂O – NaAl(OH)₄–3CaO·Al₂O₃·6H₂O при 50, 70 и 90 °С.

2. Установлено, что в процессе синтеза ГКАК по безобжиговому способу получают ненасыщенные по карбонат-иону препараты, представляющие собой твердый раствор ангидрида CO₂ в кристаллической решетке гидроалюмината C₄АН_x с мольной долей CO₂ = 0,5.

3. С позиций технологических требований показано, что оптимальная температура синтеза ГКАК по безобжиговому методу отвечает 70 °С, при этом устойчивость ГКАК сохраняется в течение 4 часов, что вполне отвечает условиям его промышленного использования без риска распада синтезированных образцов.

4. Экспериментально доказано, что для синтеза ГКАК по безобжиговому методу могут применяться рядовые известняки промышленных месторождений, используемые в производстве глинозема, без жестких ограничений по содержанию в них SiO₂ (SiO₂ ≤ 2 %).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сизяков В. М. Синтез и физико-химические свойства гидрокарбоалюмината кальция /В. М. Сизяков, Г. М. Высоцкая, Д. И. Цеховольская//Цветные металлы. 1974. № 9. С. 28–30.
2. Сизяков В. М. Диссертация доктора техн. наук/ЛГИ. Л., 1983.
3. Сизяков В. М. О механизме образования гидрокарбоалюмината кальция и его переходе в трехкальцевый гидроалюминат//ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 6. С. 1390–1392.
4. Сизяков В. М. О некоторых закономерностях совместной кристаллизации гидрокарбо- и сульфоалюминатных фаз кальция и магния в системе MgO-CaO-Al₂O₃-Na₂O-CO₂-SO₂-H₂O/Цветные металлы. № 1. 2000. С. 28–29.
5. Сизяков В. М. Об устойчивости гидрокарбоалюминатных соединений в системе Na₂O-Al₂O₃-CaO-CO₂-H₂O/В. М. Сизяков, Л. А. Мюнд./ЖПХ. 1998. Т. 71. Вып. 8. С. 1388–1390.

ФИЗИЧЕСКОЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМА

В.Н. Бричкин, Д.А. Кремчеева, В.В. Радько, В.В. Васильев

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Кинетическое моделирование технологических процессов имеет большое значение и широко используется для оптимизации технологических режимов, в алгоритмах управления и при исследовании механизмов химических взаимодействий. В полной мере такой подход распространяется на процесс декомпозиции алюминатных растворов глиноземного производства, что стало мотивом для целого ряда исследований посвященных его моделированию.

Наиболее простой и распространенный взгляд на кинетическую модель процессов осаждения из раствора связан с использованием следующего эмпирического уравнения:

$$dm/d\tau F = K(C - C_0)^n,$$

где m и F – соответственно масса и поверхность кристаллизующегося вещества; τ – время; K – константа; n – кинетический параметр, не совпадающий с порядком химической реакции; C , C_0 – концентрация пересыщенного и равновесного растворов по кристаллизующейся фазе.

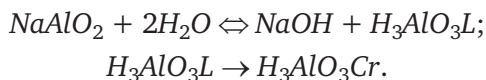
Уравнение такого вида широко используется для описания процессов массовой кристаллизации [1]. Применительно к декомпозиции алюминатных растворов было показано, что оно позволяет дать адекватное математическое описание данного процесса и имеет второй порядок по показателю n [2]. Это позволило использовать данное уравнение в алгоритмах управления производственным процессом разложения алюминатных растворов на российских глиноземных предприятиях. Уточненный вид эмпирического уравнения был предложен зарубежными специалистами [3]:

$$dm/d\tau F = K((C - C_0)/(N_k - 0,0078C))^2,$$

где N_k – концентрация каустической щёлочи в растворе в пересчёте на Na_2O .

В это кинетическое уравнение внесены уточняющие коэффициенты, при сохранении второго порядка относительно осаждаемого компонента. Собственные исследования совместно с сотрудниками химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета позволили не только дать широкомасштабное описание процесса разложения алюминатных растворов в лабораторных условиях, но и смоделировать изменение крупности материала в ходе осаждения гидроксида алюминия. Во всех перечисленных случаях было применено математическое моделирование, не учитывающее реальный механизм процесса декомпозиции алюминатных растворов.

Первая модель, предложенная нами, учитывала известные стехиометрические соотношения и возможную стадийность химических процессов, которая описывается следующей схемой [4]:



Это позволило вычислить необходимые кинетические параметры и показать возможность использования полученной модели для адекватного описания кинетики декомпозиции и роста кристаллической фазы.

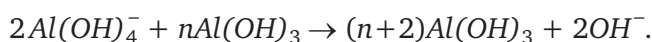
Решение задачи расчёта постоянных величин и оценки адекватности модели выполнялось с использованием специализированного программного комплекса ReactOp, предназначенного для задач разработки и решения уравнений математических моделей технологических объектов. Расхождение результатов моделирования с экспериментальными данными составило не более 2%.

На основе экспериментальных данных были рассчитаны кинетические параметры процесса, составляющие:

- для первой стадии $\ln \vec{k}(1) = 9,508$, $E(1) = 70,25$ кДж/моль;
- для второй $\ln \vec{k}(2) = 1,069$, $E(2) = 51,39$ кДж/моль,

где $\vec{k}(1)$, $\vec{k}(2)$ – константы скорости первой и второй стадии; $E(1)$, $E(2)$ – соответственно по стадиям, энергии активации процессов.

В то же время в этой модели не учтен ряд факторов, значимых с позиции лимитирующей стадии химического осаждения. К таким факторам относятся второй порядок определяющей стадии прямой и обратной реакции, а также необходимость участия в этом взаимодействии мономеров гидроксида алюминия как элементов системы, обладающих наибольшей симметрией и позволяющих на этой основе выстроить любые структурные элементы, включая гиббсит, обладающие более низкой симметрией [5]. С учетом высказанных соображений нами предложена следующая стехиометрия лимитирующей стадии процесса декомпозиции:



Использование известных подходов, учитывающих скорость обратимых взаимодействий, позволило выполнить преобразования, приводящие к выражению скорости разложения алюминатных растворов через традиционные величины, принятые в производстве глинозема и доступные для определения. Для принятой стехиометрии обратимого процесса поток взаимодействия запишется в следующем виде:

$$j = \vec{k} C_{Al(OH)_4^-}^2 - \overleftarrow{k} C_{OH^-}^2,$$

где $j = dm/d\tau F$ – поток кристаллизации; $\vec{k}$, $\overleftarrow{k}$ – соответственно константы скорости прямой и обратной реакции; $C_{Al(OH)_4^-}$ и C_{OH^-} – концентрации компонентов жидкой фазы.

С учётом, что константа равновесия может быть выражена через константы скоростей прямого и обратного процесса, получаем:

$$j = \vec{k} \left(C_{Al(OH)_4^-}^2 - \frac{1}{K_p} C_{OH^-}^2 \right),$$

где K_p – константа равновесия, имеющая следующий вид при пересчёте равновесных концентраций участников взаимодействия на оксиды, т. е. традиционную форму представления состава алюминатных растворов принятую в России:

$$K_p = \left(\frac{2[Na_2O]}{2[Al_2O_3]} \right)^2,$$

где $[Na_2O]$ и $[Al_2O_3]$ – концентрации каустической щелочи и гидроксида алюминия в растворе.

Тогда, выразив текущую концентрацию каустической щёлочи в растворе через её начальную величину и используя понятие каустического модуля, получаем следующее кинетическое уравнение декомпозиции алюминатных растворов:

$$j = 4\vec{k} \left(A^2 - \left(\frac{\alpha_{k,p}}{\alpha_{k,p} - 1} \right)^2 \cdot A_0^2 \right),$$

где $\alpha_{k,p}$ – каустический модуль равновесного раствора равный молярному отношению количества (концентрации) каустической щёлочи в растворе в пересчёте на Na_2O к количеству (концентрации) оксида алюминия; A , A_0 – соответственно текущая и равновесная концентрация Al_2O_3 .

При условии относительной стационарности процесса декомпозиции с сохранением постоянства объёма системы и поверхности раздела фаз поток химического осаждения можно записать в следующем виде:

$$-\frac{dA}{d\tau} = K \left(A^2 - \left(\frac{\alpha_{k,p}}{\alpha_{k,p} - 1} \right)^2 \cdot A_0^2 \right).$$

Интегрирование этого выражения при заданных начальных условиях ($\tau = 0$ и $A = A_H$) позволяет получить следующее уравнение, идентичное кинетическому уравнению хими-

ческой реакции второго порядка:

$$\left(\frac{N_k - A_0}{2A_0N_k} \ln \left| \frac{A - \frac{A_0 N_k}{N_k - A_0}}{A + \frac{A_0 N_k}{N_k - A_0}} \right| \right)_{A_0}^A = K\tau.$$

Для оценки его адекватности применительно к процессу декомпозиции в условиях комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов были использованы экспериментальные данные, полученные по результатам лабораторных исследований. Условия декомпозиции по составу растворов и количеству используемой затравки отвечали заводской практике глинозёмного производства. Использование нижеприведённых материалов показало возможность адекватного описания процесса декомпозиции с помощью предложенной модели с высокой достоверной вероятностью.

Комплекс экспериментальных исследований по осаждению гидроксида алюминия из щелочных алюминатных растворов выполнялся в однотипных условиях по режиму технологических процессов и использованному оборудованию, которые обеспечивали приготовление алюминатного раствора и затравочного гидроксида алюминия требуемого состава, а также воспроизведение условий декомпозиции [6]. Химический анализ растворов на содержание каустической щёлочи и оксида алюминия выполнялся по отраслевой методике, принятой в заводской и исследовательской практике. При этом одной из решаемых задач было установление влияния мольной доли K_2O в растворе на показатели процесса, что является существенным при переработке нефелинов. Кинетические кривые разложения алюминатных растворов на затравке гиббсита приведены на рисунках 1 и 2.

Распределение по крупности в пробах гидроксида алюминия, полученных при длительности осаждения 9 часов, изучалось методом лазерного рассеяния в анализаторе Mastersizer-2000. Полученные результаты приведены на рис. 3. Это позволяет установить, что осаждение гидроксида алюминия происходит преимущественно по механизму линейного роста затравки. Выход контрольной фракции – 45 мкм гидроксида алюминия для отнесения продукции к крупнозернистой марке не превышает в наших условиях 5 % при установленной ГОСТом норме не более 25 %.

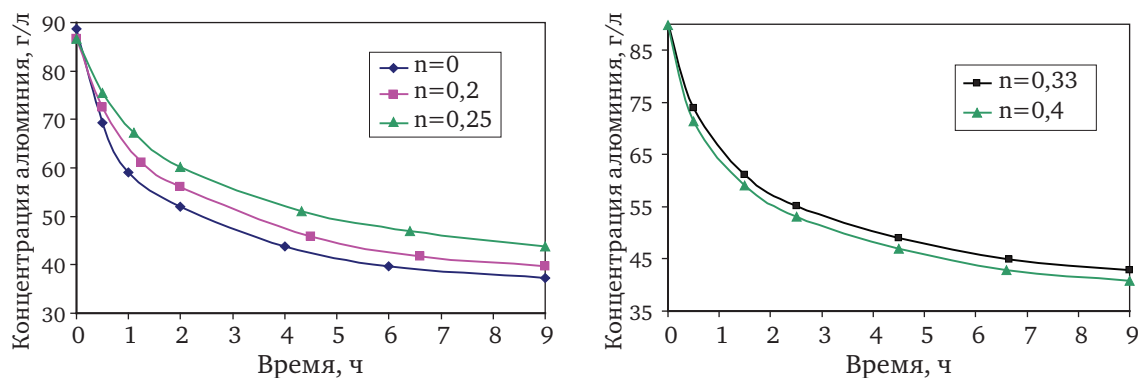


Рис. 1. Кинетика декомпозиции по концентрации Al_2O_3 в щелочных алюминатных растворах с различной мольной долей K_2O (n)

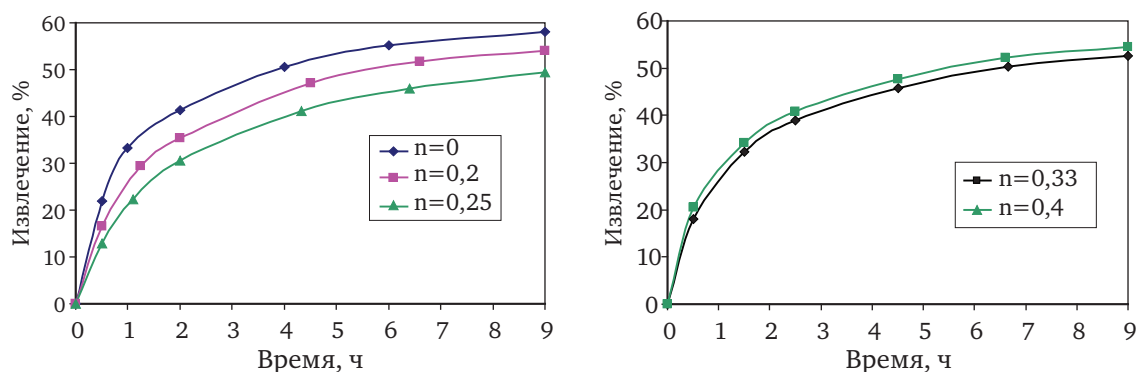


Рис. 2. Кинетика декомпозиции по степени осаждения Al_2O_3 в щелочных алюминатных растворах с различной мольной долей K_2O (n)

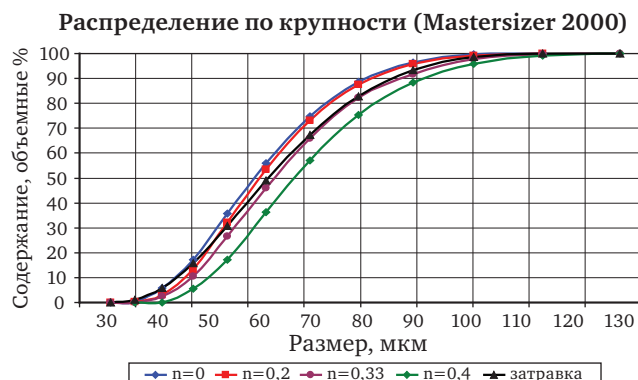


Рис. 3. Распределение по крупности затравочного гидроксида алюминия и продуктов осаждения из щелочных алюминатных растворов с различной мольной долей K_2O (n)

Морфологические исследования проводились с использованием электронного растрового микроскопа. Полученные микрофотографии (для части проб) представлены на рисунке 4, что позволяет говорить о сохранении морфологии кристаллических агрегатов гиббсита в целом и формировании микроструктурных особенностей на их поверхности.

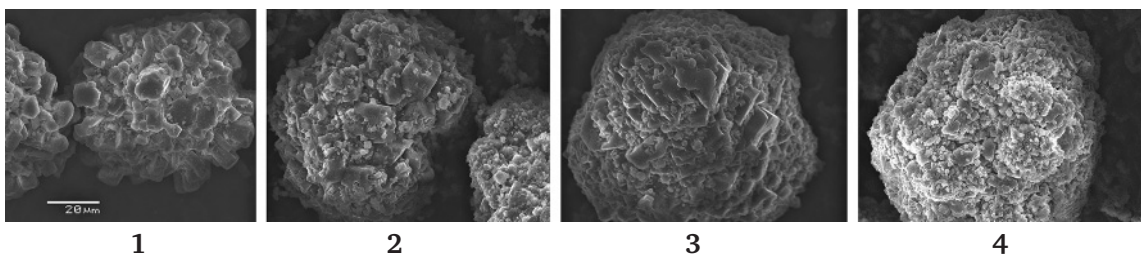


Рис. 4. Микрофотографии затравочного гидроксида алюминия и продуктов осаждения из растворов с различной мольной долей K_2O :
1 – затравочный гидрат; 2 – мольная доля K_2O = 0;
3 – мольная доля K_2O = 0,2; 4 – мольная доля K_2O = 0,33

Таким образом, комплекс проведённых исследований позволяет выполнить кинетическое моделирование процесса декомпозиции с помощью математических моделей, построенных на основе физико-химических закономерностей. Это расширяет представление о механизме данного процесса и делает возможным его изучение в широком диапазоне переменных факторов, а полученный экспериментальный материал дополняет имеющиеся сведения по декомпозиции алюминатных растворов в области низких концентраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нывлт Я. Кристаллизация из растворов. М.: Химия, 1972. 150 с.
2. Тесля В. Г. Кинетика агломерации кристаллов гидроксида алюминия при разложении алюминатных растворов/В. Г. Тесля, Ю. А. Волохов//Цветные металлы, 1989. № 10. С. 62–64.
3. King W. Some Studies in Alumina Trihydroxide Precipitation Kinetics//Light metals (AIME), 1979. Vol. 2. P. 551–563.
4. Шариков Ю. В. Технологическое моделирование разложения алюминатных растворов в производстве глинозёма и его использование для создания модели в каскаде реакторов идеального перемешивания/Ю. В. Шариков, Д. А. Кремчеева, В. Н. Кордаков//Металлург, 2008. № 11. С. 37–40.
5. Доливо-Добровольская Г. И. Симметричные реакции и их роль в металлургии цветных металлов и производстве глинозёма/Г. И. Доливо-Добровольская, В. Н. Бричкин, С. Н. Салтыкова, Н. А. Новиков//Цветные металлы Сибири – 2009. Красноярск, 2009. С. 166–169.
6. Бричкин В. Н. Закономерности декомпозиции алюминатных растворов в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ /В. Н. Бричкин, В. В. Радько, В. В. Васильев, Н. А. Новиков//Цветные металлы Сибири-2009. Красноярск: Версо, 2009. С. 162–165.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ МАГНИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В.Н. Бричкин, А.А. Беседин, В.Ю. Бажин, Л.В. Григорьева

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Использование сернокислотных технологий при переработке алюмосиликатного сырья до настоящего времени во многом сдерживается трудностью регенерации кислоты и утилизации сульфатных отходов. Применительно к переработке алунита, каолина и другого низкокачественного алюминийсодержащего сырья предложено использовать процессы термогидролиза сульфатных маточных растворов для частичного возобновления кислоты. Регенерацию сульфат-иона из основных солей типа алунита в этом случае предлагается вести путем восстановительного обжига с получением сернистого газа и глиноземсодержащего остатка. Значительно более трудоемкой является регенерация серы из сульфатов щелочных металлов, что ограничивает применение щелочных материалов в качестве нейтрализующей добавки при высоком содержании компонентов, подверженных гидролизу. Согласно М. Е. Позину [1], при гидролизе алюминийсодержащих (сульфатных) растворов наиболее приемлемо использование соединений магния (оксида, гидроксида, карбоната и др.), обеспечивающее накопление MgSO_4 в жидкой фазе. В то же время, многочисленные исследования рассматривают сульфат магния как перспективное сырье для производства серной кислоты [2, 3]. Таким образом, комплексный подход к регенерации сульфат-иона основывается на использовании как твердых продуктов гидролиза, так и жидкой фазы, практическая значимость которых будет определяться конкретными технологическими показателями используемых процессов.

С другой стороны, существует независимая задача извлечения магния из сульфатных растворов. Такая задача возникает в результате кислотной переработки различных видов сырья природного и техногенного происхождения, в частности алюмосиликатного типа, содержащего редкие щелочные металлы и в виде примеси – минералы магния [4]. Также накопление магния происходит в результате использования его оксидных соединений для нейтрализации растворов при их гидролитической очистке от примесей. При этом необходим контроль накопления соединений магния, что делает принципиально возможным оборот его соединений или их производство в виде хозяйственно значимой продукции. Существующие технологии извлечения магния из растворов отличаются значительным расходом реагентов или энергии, связанной с упаркой растворов, и не всегда обеспечивают селективность в отношении магния и сопутствующих полезных элементов, например лития и других щелочных металлов, накапливающихся в растворах. Обычно выделение катионов магния из технологических растворов производится гидролитическим методом совместно с другими примесями подверженными гидролизу. Значительное накопление сульфата магния в растворе, как продукта использования соответствующих нейтрализующих добавок, делает необходимым и возможным его выделение из растворов безреагентным методом. Как известно, сульфат магния обладает обратной зависимостью растворимости от температуры в интервале 75–200 °С и выше, что используется, например, при его выделении из боратных маточников [5].

Исследование термической кристаллизации сульфата магния в присутствии сульфатов лития и калия проводилось с использованием синтетических растворов постоянного состава, содержащих 70,0 г/л MgO и 3,0 г/л Li_2O . Изучалось влияние температуры, продолжительности кристаллизации, количества затравки и состава раствора на кинетику кристаллизации сульфата магния. Параллельно изучалось поведение сульфатов лития и калия в процессе термической кристаллизации MgSO_4 . Концентрация K_2SO_4 в исходных растворах была постоянной и составляла 10 г/л.

Экспериментальное исследование термической кристаллизации проводилось в лабораторном масштабе с использованием автоклавов объемом 75 мл и 1000 мл. Для разогрева и изотермической выдержки автоклавов малого объема применялось воздушное термостатирование. При этом каждый автоклав представлял отдельную пробу, отвечающую принятой

продолжительности процесса. Анализ растворов на содержание оксида магния выполнялся прямым комплексометрическим титрованием с использованием в качестве индикатора эриохрома чёрного Т. Фазовый анализ осадков изучался рентгенодифрактометрическим методом. Это позволило установить, что первичная кристаллизация сульфата магния происходит в виде гексагидрата, а в дальнейшем идет его обезвоживание с переходом в моноводный сульфат. Таким образом, осаждение сульфата магния дополнительно связано с его термической дегидратацией. По результатам анализа установлено, что потери лития и калия слабо коррелируют с извлечением сульфата магния в осадок и в среднем находятся в пределах 2–5% от их содержания в исходном растворе. Это, скорее всего, связано с увлечением щелочей в составе маточного раствора на поверхности кристаллического осадка. Понятно, что объём увлечённого раствора является сложной функцией не только количества образовавшейся твёрдой фазы, но также функцией её пористости, поверхности и морфологии.

На рисунке 1 приведены кинетические кривые осаждения сульфата магния в пересчёте на концентрацию его оксида, а на рисунке 2 – кинетические кривые по степени выделения из раствора. Для оценки относительных показателей по степени завершения процесса от теоретически возможной величины возникает необходимость в определении равновесных значений концентрации сульфата магния в использованных системах, содержащих сульфаты щелочных металлов. За основу их расчёта были приняты известные равновесные концентрации сульфата магния в воде при температурах, соответствующих условиям проводимых исследований [6]. Влияние ионной силы на растворимость сульфата магния в растворах, содержащих щелочные металлы, учитывалось путём расчёта коэффициентов активности ионов по эмпирическому уравнению Дэвиса и определения искомой растворимости из соотношения [7]:

$$S_I/S_{II} = (\gamma_{\pm})_{II}/(\gamma_{\pm})_I,$$

где S_I и S_{II} – растворимости соли в первом и втором растворах;

$(\gamma_{\pm})_I$ и $(\gamma_{\pm})_{II}$ – средние коэффициенты активности соли соответственно в двух растворах.

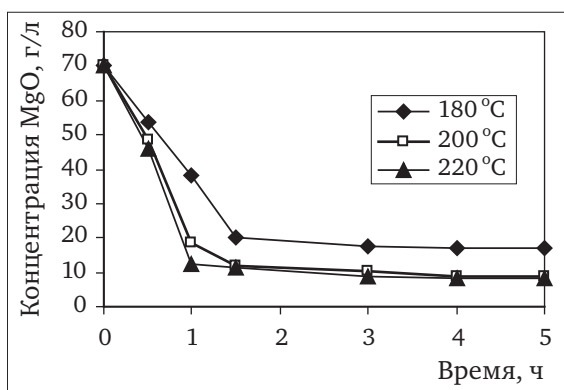


Рис. 1. Кинетика термической кристаллизации $MgSO_4$ по концентрации MgO в сульфатных растворах, содержащих Li_2SO_4

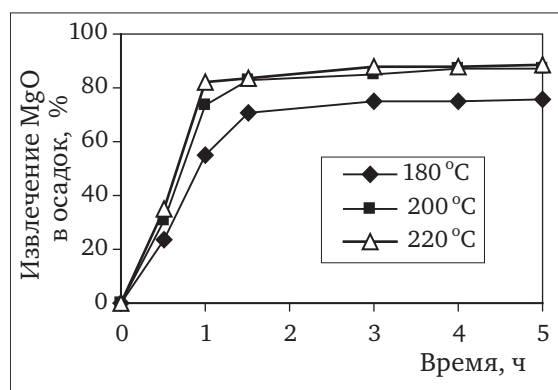


Рис. 2. Кинетика термической кристаллизации $MgSO_4$ по степени осаждения MgO из сульфатных растворов, содержащих Li_2SO_4

Результаты расчёта растворимостей приведены в таблице 1, что позволяет представить показатели по осаждению сульфата магния в % от теоретически возможной величины, т. е. оценить степень подхода системы к равновесному состоянию (рис. 3).

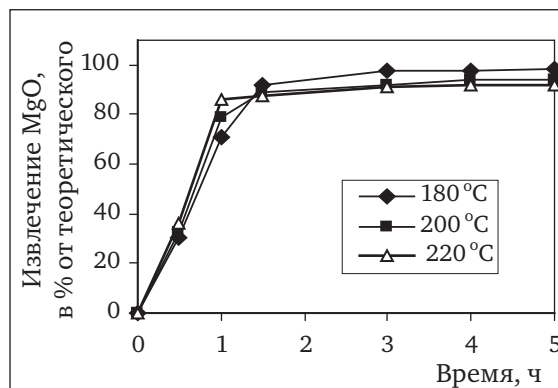


Рис. 3. Кинетика термической кристаллизации $MgSO_4$ по степени осаждения MgO в % от теоретически возможного по материалам рис. 2

Таблица 1

**Параметры равновесных растворов, содержащих сульфат магния
и сульфаты щелочных металлов**

Физико-химическая система	Параметры равновесного раствора – температура, ионная сила, средний коэффициент активности и растворимость в пересчёте на оксид магния								
	T = 180 °C			T = 200 °C			T = 220 °C		
	I	$\gamma_{\pm}$	S_{MgO} , г/л	I	$\gamma_{\pm}$	S_{MgO} , г/л	I	$\gamma_{\pm}$	S_{MgO} , г/л
MgSO ₄ – H ₂ O	1,7	0,347	17,0	0,496	0,230	4,796	0,255	0,263	2,551
MgSO ₄ – Li ₂ SO ₄ – H ₂ O	1,795	0,368	16,0	0,672	0,227	4,866	0,441	0,233	2,903
MgSO ₄ – Li ₂ SO ₄ – K ₂ SO ₄ – H ₂ O	–	–	–	0,783	0,231	4,788	0,542	0,228	2,953

Наличие различных участков индукционного периода в начале и диффузионного ограничения в конце процесса, а также интенсивного развития кристаллизации в основном периоде осаждения, является основанием для описания кинетики этого процесса во всём временном интервале с помощью уравнения Колмогорова-Ерофеева. Полученный объём экспериментальных данных позволяет рассчитать кинетические параметры процесса с использованием приёма двойного логарифмирования и известной связи между кинетическими параметрами уравнения Колмогорова-Ерофеева и Аррениуса [7, 8]:

$$-\ln(1 - \alpha) = k \cdot \tau^n,$$

где α – степень завершения процесса; τ – время; k и n постоянные связанные между собой уравнением:

$$K = n \cdot k^{\frac{1}{n}},$$

где K – константа скорости реакции. Отсюда, с учетом уравнения Аррениуса, получаем следующую линеаризованную зависимость, удобную для графоаналитической обработки кинетических кривых:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln n + \frac{1}{n} \ln \tau,$$

где E_a и K_0 – соответственно энергия активации и постоянная уравнения Аррениуса.

Соответствующие линеаризованные кинетические кривые приведены на рисунке 4. Вид линеаризованных кривых позволяет разбить весь временной интервал на два смысловых участка с выраженным изменением кинетических параметров, что делает возможным определение констант кристаллизации сульфата магния для соответствующих температур и временных отрезков. Затем проводилось построение в координатах линеаризованного уравнения Аррениуса для определения энергии активации (рис. 5).

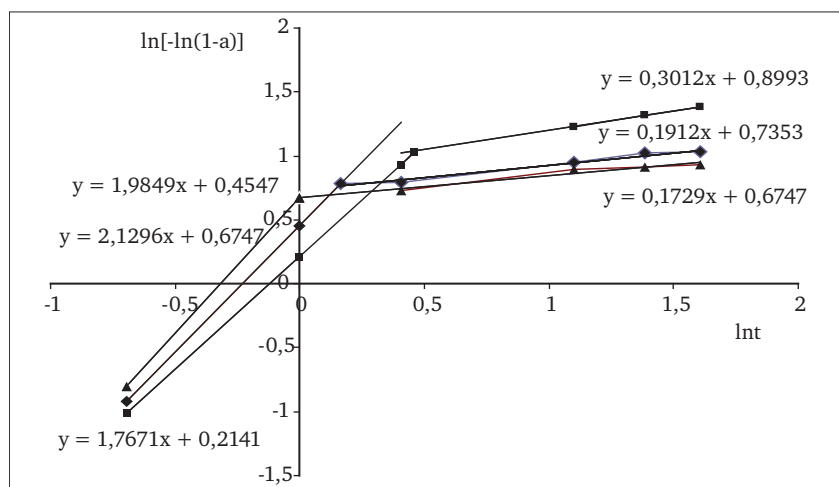


Рис. 4. Линеаризованные кинетические кривые в соответствии с уравнением Колмогорова-Ерофеева по материалам рисунка 3.

В поле диаграммы приведены уравнения линии тренда с разбивкой на стадии процесса

Результаты расчётов показали, что при кристаллизации сульфата магния в условиях естественной конвекции лимитирующая стадия сохраняется во всём временном промежутке. При этом величина энергии активации для первой стадии составляет 16,6 кДж/моль, а для второй соответственно 17,9 кДж/моль. Это позволяет говорить о значительном диффузионном сопротивлении, несмотря на достаточно быстрое достижение высоких показателей по извлечению от теоретически возможного. Необходимо отметить, что степень завершения кристаллизации в выбранном температурном и временном интервале несколько выше для температуры 180 °С. По нашему мнению, это можно объяснить более высоким концентрационным уровнем равновесия и, следовательно, большей динамичностью взаимодействий.

Экспериментальные исследования в системе $\text{MgSO}_4\text{--Li}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ выполнялись в условиях вынужденной конвекции раствора при введении затравки оксида магния марки ЧДА. Количество затравки в данной серии опытов составляло 50% от содержания MgO в исходном растворе, что является предпочтительным для достижения наиболее высоких показателей по извлечению сульфата магния в осадок (рис. 6).

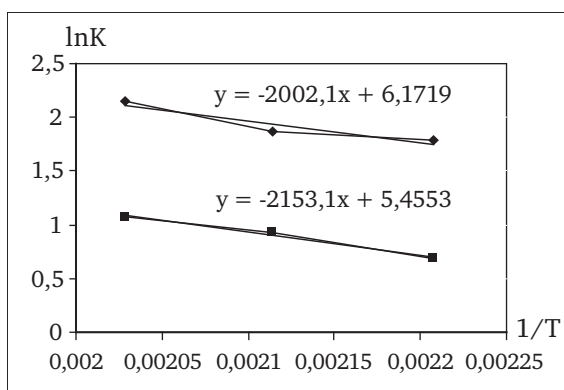


Рис. 5. Линеаризованная зависимость уравнения Аррениуса применительно к осаждению MgSO_4 в системе $\text{MgSO}_4\text{--Li}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ с разбивкой на I и II стадию

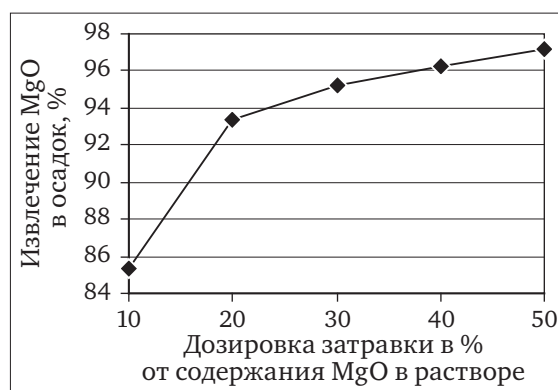


Рис. 6. Влияние дозировки затравочного оксида магния на извлечение сульфата магния в осадок при температуре 220 °С и продолжительности кристаллизации 1,5 часа

На рисунках 7, 8 и 9 приведены кинетические кривые кристаллизации сульфата магния с представлением результатов соответственно по концентрации оксида магния в растворе и степени его осаждения, в том числе от теоретически возможной величины. Обработка полученных материалов производилась в соответствии с уравнением кинетики топохимических процессов по ранее изложенной методике. Это позволило получить линеаризованные зависимости, приведённые на рисунке 10. Необходимо отметить, что выбранный временной интервал построения составляет 1,5 часа, так как он включает практически полное осаждение продукта. По результатам расчётов энергия активации процесса в этих условиях составляет 130 кДж/моль и отражает отсутствие сопротивлений, имеющих физическую природу.

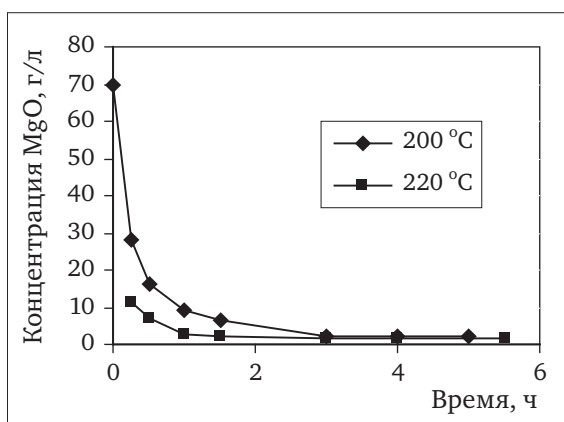


Рис. 7. Кинетика термической кристаллизации MgSO_4 по концентрации MgO в системе $\text{MgSO}_4\text{--Li}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

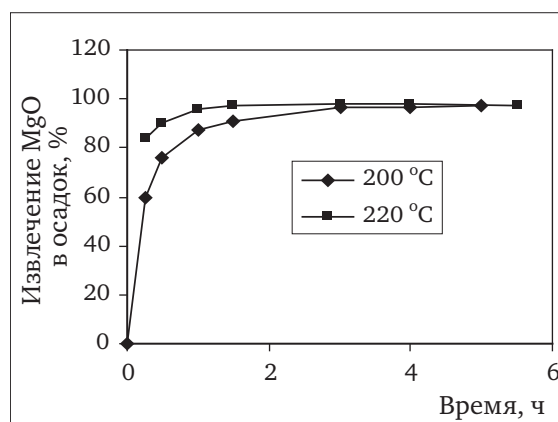


Рис. 8. Кинетика термической кристаллизации MgSO_4 по степени осаждения MgO из сульфатных растворов в системе $\text{MgSO}_4\text{--Li}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

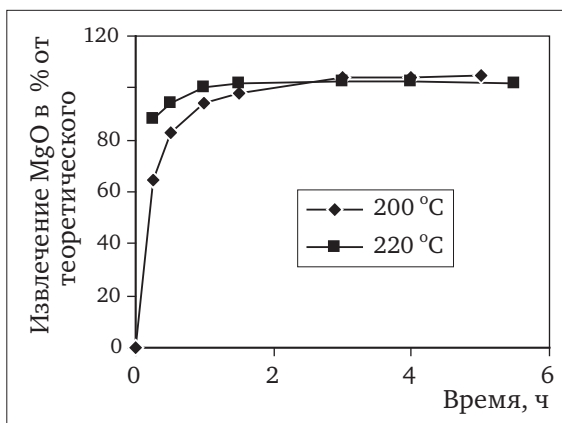


Рис. 9. Кинетика термической кристаллизации MgSO_4 по степени осаждения MgO от теоретически возможной величины в системе $\text{MgSO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

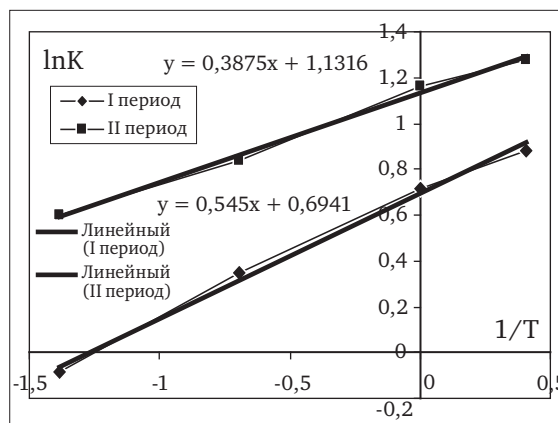


Рис. 10. Линеаризованные кинетические кривые в соответствии с уравнением Колмогорова-Ерофеева по материалам рис. 8. В поле диаграммы приведены уравнения линии тренда с разбивкой на стадии процесса

Необходимо отметить, что по результатам обработки данных установлены показатели осаждения сульфата магния в системе $\text{MgSO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, превышающие 100%. Максимальная величина извлечения сульфата магния составляет 104,6% от теоретически возможного при температуре 200 °C и, соответственно, 102,3% при температуре 220 °C (рис. 7 и 9). Если исключить ошибки, связанные с химическим анализом, постановкой эксперимента и определением равновесных концентраций, то необходимо признать кинетическую природу этого эффекта, как следствие независимости скоростей прямой и обратной реакции. Аналогичные эффекты известны и наблюдались нами на примере других физико-химических систем [9], что делает это предположение весьма вероятным. Следовательно, по кинетическим причинам кристаллообразующая среда переходит в область ненасыщенных растворов с последующим подходом к состоянию равновесия снизу.

Комплекс представленных результатов позволяет говорить о возможности селективного осаждения сульфата магния с высокими показателями по извлечению из раствора, содержащего щелочные металлы. При этом кинетическое описание процесса термической кристаллизации сульфата магния возможно с помощью уравнения Колмогорова-Ерофеева независимо от природы лимитирующей стадии, которая в данной системе является высокочувствительной к условиям осаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1974. Ч. 1. 791 с.
2. Менковский М.А. Технология серы/М.А. Менковский, В.Т. Яворский. М.: Химия, 1985. 327 с.
3. Горбанева А.И. Сульфат натрия/А.И. Горбанева, В.Я. Николина. М.: Госхимиздат, 1954. 295 с.
4. Бричкин В.Н. Поведение алюминия в сульфатно-фторидных растворах/В.Н. Бричкин, Э.И. Яскейянен, М.Д. Вилюгина//Известия вузов. Цветная металлургия, 1987. № 2. С. 115–117.
5. Позин М.Е. Технология минеральных солей. М.: Госхимиздат, 1949. 688 с.
6. Справочник химика. М. – Л.: Химия, 1965. Т. 3. 1005 с.
7. Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов/А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. М.: Металлургия, 1975. 504 с.
8. Сакович Г.В. Замечания о некоторых уравнениях кинетики реакций с участием твердых веществ, применяемых в настоящее время//Учёные записки Томского государственного университета. Томск, 1956. № 26. С. 103.
9. Бричкин В.Н. О природе индукционного периода и аномальных процессов при разложении алюминатных растворов/В.Н. Бричкин, В.В. Радько, Е.Н. Никитина//Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Апатиты: Издательство Кольского научного центра РАН, 2008. Ч. 1. С. 41–44.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ ДЕКОМПОЗИЦИИ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

В.Н. Бричкин, В.В. Радько, Д.А. Кремчеева, Л.В. Григорьева

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Метастабильное состояние физико-химических и технологических систем является весьма распространённым явлением, имеющим соответствующее термодинамическое обоснование и достаточно широко используемое на практике. Особую роль эти процессы играют при осаждении кристаллических продуктов на затравке, что делает возможным получение продуктов с заданными свойствами. Внешним проявлением и характерным признаком метастабильного состояния является наличие индукционного или латентного периода неопределённой длительности, скрытого от непосредственного наблюдения за процессом. Несмотря на внешнее разнообразие процессов, имеющих индукционный период кристаллизации, всех их объединяет единая термодинамическая основа, заключающаяся в необходимости совершения дополнительной работы, связанной с образованием поверхности раздела фаз [1, 2]. Максимум этой работы для образования устойчивой частицы (зародыша) новой фазы сферической формы из раствора описывается известным уравнением, вытекающим из теории Гиббса – Фольмера:

$$\Delta G_{\max} = -16 \pi \sigma^3 M^2 / 3 \rho^2 (RT \ln C / C_n)^2,$$

а радиус частицы критического размера (наименьшего в данных условиях) является решением уравнения Оствальда для межфазного равновесия:

$$r_{\text{крит}} = 2 \sigma M / \rho RT \ln C / C_n,$$

где σ – удельная поверхностная энергия; M – молекулярная масса; ρ – плотность; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; C и C_n – соответственно концентрации пересыщенного и насыщенного растворов.

В меньшей степени, чем термодинамические аспекты, разработаны вопросы кинетики метастабильных систем, по причине низкой доступности протекающих в них процессов для экспериментального исследования. Физико-химическая природа индукционного периода позволяет использовать этот параметр в качестве одной из немногих характеристик латентного периода доступных для лабораторного наблюдения. Наиболее хорошее описание экспериментально полученных результатов даёт зависимость индукционного периода от условий кристаллизации по уравнению М.Л. Чепелевецкого, представляющего собой аналитическое развитие теории флуктуаций М. Фольмера:

$$\lg \tau_u = \text{const} + \frac{A \sigma^3 M^3}{\rho^2 T^2} \cdot \frac{1}{\lg^2 \gamma},$$

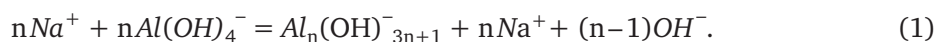
где τ_u – продолжительность индукционного периода; A – постоянный множитель, зависящий от формы и размеров кристаллического зародыша; γ – коэффициент пересыщения.

В практическом смысле, чаще приходится иметь дело с последствиями проявления этих закономерностей, чем с их непосредственным наблюдением и исследованием. Характерным примером процессов, зависящих от условий метастабильного существования технологических систем, является производство глинозёма щелочными способами. При этом возникает необходимость управления, с одной стороны, устойчивостью метастабильных систем, а с другой – их выводом из этого состояния. Наиболее значим этот подход при осаждении гидроксида алюминия, так как он оказывает существенное влияние на показатели процесса декомпозиции и качество продукции.

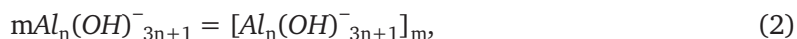
Преодоление термодинамического сопротивления системы в отношении возможности осаждения гидроксида производится с использованием хорошо отработанного приёма введения затравки, основанного на исключении затрат работы кристаллообразующей среды на образование новой поверхности. Проявлению кинетических факторов

метастабильности в этом случае не придаётся значения. В то же время современная теория алюминатных растворов исходит из факта стадийности процессов, протекающих при осаждении из раствора гидроксида алюминия, а, следовательно, требующих временного промежутка для их завершения. Применительно к осаждению синтетического гиббсита этот процесс может быть представлен ниже следующими стадиями [3].

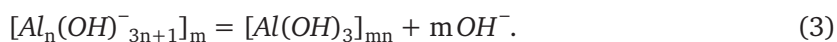
1. Ступенчатая ассоциация комплексных анионов алюминия:



2. Образование комплексных ассоциатов:

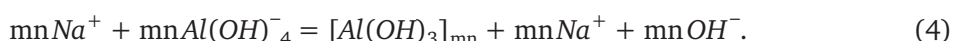


3. Образование нейтральных ассоциатов (кластеров) или дозародышей:



4. Образование зародыша критического размера путём присоединения к трёхмерному кластеру двухмерного зародыша и его тангенциального разрастания [4].

Объединяя стехиометрию (1–3), получаем:



В соответствии со стехиометрией (4), в зависимости от степени ассоциированности гидроксокомплексов и нейтральных молекул, необходимо признать существование равновесий с участием нульмерных, одномерных, двухмерных и трёхмерных зародышей. Первому из них будет соответствовать константа равновесия:

$$K'_a = \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_3} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}; \text{ а последующим } K''_a = \frac{a_{[\text{Al}(\text{OH})_3]_{mn}} \cdot a_{\text{OH}^-}^{mn}}{a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}^{mn}},$$

величина, которая определяется не только активностью компонентов, но и степенью их ассоциированности. Очевидно, что процессы, сопровождающие эти изменения, должны подчиняться закономерностям химической кинетики и при условии относительно низких концентраций кластеров и ассоциатов могут быть значительно растянуты во времени. Таким образом, вполне вероятно термодинамическое запаздывание метастабильной системы относительно физико-химических условий её существования по кинетическим причинам. Влияние этого запаздывания на показатели процесса не очевидно и в условиях неразвитости кинетики метастабильного состояния подлежит в первую очередь экспериментальной оценке.

Проведённые нами экспериментальные исследования выполнялись применительно к условиям производства глинозёма способом Байера. При этом в лабораторном масштабе моделировался не только процесс разложения алюминатных растворов, но и условия состояния физико-химической системы, отвечающие предшествующей технологической операции – сгущению красных шламов. Последний этап, в отличие от декомпозиции, проводится при значительно более высоких температурах по вполне понятным причинам [2]. В связи с этим растворы, подготовленные к разложению, подвергались нагреву и выдержке при температуре 100 °С в течение 2 часов. В последующем растворы интенсивно охлаждались до температуры декомпозиции и выдерживались при этой температуре установленное время, а с момента введения затравки начиналось кинетическое исследование разложения алюминатных растворов. Таким образом, возникала возможность оценки влияния кинетических факторов предшествующих процессов на показатели осаждения гидроксида алюминия. Все опыты проводились в однотипных условиях, что позволяет делать корректную оценку влияния изменяемых факторов, к которым кроме продолжительности выдержки раствора без затравки также относится состав примесей в растворе, обусловленный использованием различных исходных материалов. На рисунке 1 приведена зависимость степени разложения алюминатных растворов, приготовленных путём щелочного растворения продукционного гидроксида алюминия, от длительности предварительной выдержки. На рисунке 2 приведена аналогичная зависимость для растворов, синтезированных с использованием заводского алюминатного раствора от операции декомпозиции, а на рисунке 3 эта зависимость получена для растворов, приготовленных путём щелочного растворения гранулированного металлического алюминия марки Ч.

Полученные результаты наглядно иллюстрируют влияние продолжительности предварительной выдержки на показатели процесса декомпозиции растворов. Необходимо

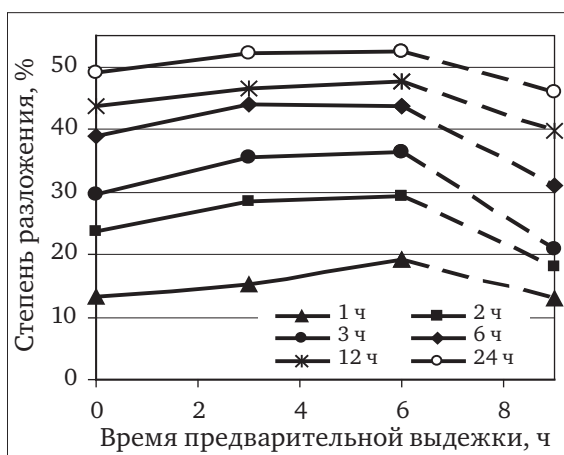


Рис. 1. Показатели разложения алюминатных растворов, приготовленных растворением продукционного гидроксида алюминия, в зависимости от длительности предварительной выдержки и времени декомпозиции

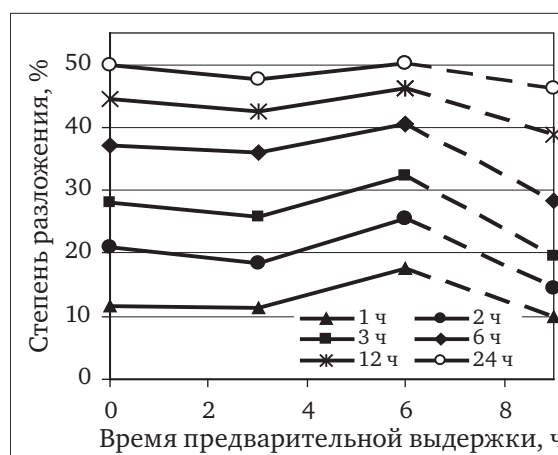


Рис. 2. Показатели разложения алюминатных растворов, приготовленных на основе заводских материалов от операции декомпозиции, аналогично рисунку 1

отметить, что для сравнения на рисунках 1 и 2 приведены данные о разложении растворов, не подвергнутых предварительному нагреву до температуры 100 °С. Более того, в соответствии с известной отраслевой методикой приготовление алюминатных растворов производится в области термодинамически устойчивых составов, обеспечивающих возможность длительного хранения растворов при температуре лаборатории. Следовательно, показатели, отнесённые к использованию таких материалов, можно расценивать как результаты, отвечающие длительной (бесконечно большой) выдержке растворов при температурах, значительно ниже, чем принятые при выделении гидроксида алюминия на заправке. Именно поэтому линия, соединяющая точки, отвечающие предварительной выдержке длительностью 6 часов с последующими по времени, выделена пунктиром, как отнесённая к неопределённой длительности этого события и продолжительному нахождению таких растворов в переохлаждённом состоянии по отношению к условиям декомпозиции. При этом можно отметить существенное отставание показателей разложения растворов, подготовленных по данной методике, по сравнению с растворами, прошедшими предварительный нагрев. В этом смысле, реальные заводские условия являются более благоприятными по сравнению с лабораторными условиями для достижения повышенных технологических показателей. Понятно, что здесь оценивается лишь один фактор из тех, которые могут быть существенными на производстве. Таким образом, приведённые материалы достаточно убедительно иллюстрируют временную ограниченность перехода системы от одного уровня

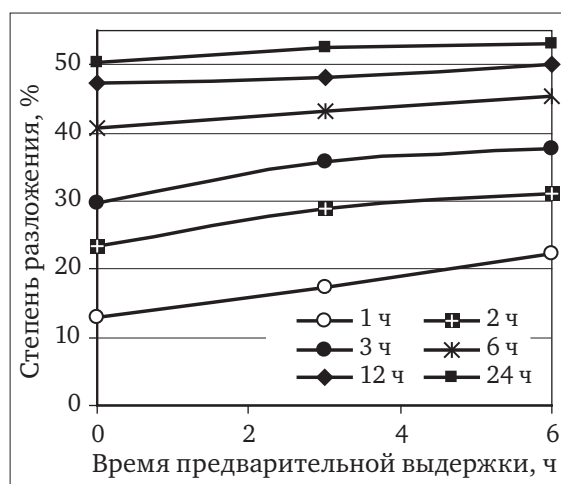


Рис. 3. Показатели разложения алюминатных растворов, приготовленных методом щелочного растворения металлического алюминия, по аналогии с рисунками 1 и 2

метастабильности к другому и влияние связанных с этим структурных изменений кристаллообразующей среды на показатели последующих процессов.

Заметный интерес представляет оценка влияния комплекса примесей, переходящих в раствор, на кинетику процессов скрытого периода кристаллизации. При этом достаточно хорошо известно воздействие комплексобразующего взаимодействия кремнезёма, растворённого в щелочных алюминатных растворах, на его метастабильную устойчивость [4]. В выполненной экспериментальной работе использовался подход рейтинговой оценки влияния примесей, накопление которых в растворе связано с особенностями методики их приготовления и используемыми при этом материалами. По этому показателю представленные материалы могут быть выстроены в следующий ряд в порядке возрастания количества примесей «растворы из металлического алюминия и каустика (рис. 3) – растворы из продукционного гидроксида и каустика (рис. 1) – растворы из заводских оборотов и продукционного гидроксида (рис. 2)».

Анализ представленных материалов обращает внимание на минимальную стойкость наиболее чистых растворов (рис. 1), которые к концу предварительной выдержки длительностью 6 часов самопроизвольно разлагаются на 11%, тем самым значительно опережая разложение растворов с большим содержанием примесей. Только наличием примесей можно объяснить и другие кинетические особенности декомпозиции растворов, иллюстрируемые рисунками 1, 2 и 3.

Таким образом, можно констатировать экспериментально установленный факт влияния кинетики процессов индукционного периода, протекающих в метастабильных системах, на показатели последующих взаимодействий, что необходимо учитывать в практике последовательно реализуемых технологических операций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия, 1972. 480 с.
2. Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов/А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман, Л. В. Беляевская. М.: Металлургия, 1975. 504 с.
3. Абрамов В. Я. Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья/В. Я. Абрамов, А. И. Алексеев, Х. А. Бадалянц. М.: Металлургия, 1990. С. 141–156.
4. Сизяков В. М. Повышение качества глинозема и попутной продукции при переработке нефелинов/В. М. Сизяков, В. И. Корнеев, В. В. Андреев. М.: Металлургия, 1986. 118 с.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

В.Н. Бричкин, В.М. Сизяков, Н.А. Новиков, Н.В. Николаева

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

С момента возникновения и до настоящего времени щелочная технология производства глинозёма в значительной, если не определяющей, степени представляет собой решение сложной химической задачи по наиболее полному и эффективному разделению алюминия и кремния. Особенно остро эта проблема стоит при переработке высококремнистого алюминиевого сырья, запасы которого практически неограниченны. Значительный прорыв в этой области был сделан в 70-80-х годах прошлого века в связи с развитием теории глубокого разделения гидроксокомплексов $Al(3+)$ и $Si(4+)$ в среде сильных электролитов [1].

Современное состояние теории и практики обескремнивания алюминатных растворов в полной мере обеспечивает выпуск высококачественной продукции при переработке алюмосиликатного сырья с приемлемыми расходными показателями [2]. В то же время использование автоклавной технологии, даже в ее усовершенствованном виде, связано с большими капитальными затратами и расходом пара высокого давления [3]. Известная альтернатива существующей технологии заключается в низкотемпературном процессе, исследование и практическое опробование которого выявило ряд проблем, связанных с оборотом затравки [4]. Необходимые решения для устранения существующих недостатков могут быть приняты на основе физико-химического анализа системы $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, устанавливающего ведущую роль природы затравки и её активности в процессе осаждения ГАСН, что позволяет рассчитывать на возможность использования в качестве затравки дополнительно измельчённого нефелинового концентрата [5]. В то же время в теории процесса обескремнивания имеется ряд нерешённых вопросов в отношении стехиометрии лимитирующей стадии осаждения ГАСН и кинетической модели процесса, его механизма в целом и возможности математического описания. Причём эти вопросы сохраняются как в отношении используемых в заводской практике процессов, так и их низкотемпературных аналогов.

Изотермы установившегося равновесия в системе «алюминатный раствор – активированный нефелиновый концентрат» снимали при температурах 75, 85, 95 и 105 °С. Концентрацию алюминатного раствора изменяли от 60 до 110 г/л при постоянном каустическом модуле $\alpha_k = 1,45$ и начальном кремниевом модуле $\mu_{Si} = 35$. В опытах использовали измельченный нефелиновый концентрат с остатком на сите +80 мкм 5,2 и 0,0 %. Количество затравки измельченного нефелинового концентрата было постоянным и составляло 75 г/л. Время, за которое достигалось технологическое равновесие в различных опытах, было неодинаковым. Оно определялось конкретными условиями проведения опыта и контролировалось проведением текущих анализов на концентрацию SiO_2 в растворе. Слабые растворы обескремнивались быстрее. При этом была установлена независимость установившейся (стационарной во времени) концентрации SiO_2 от степени помола нефелинового концентрата, что может свидетельствовать о равновесии с измельченным нефелином гидроксокомплексов $Al(3+)$ и $Si(4+)$ примерно одинаковой структуры. На рисунках 1 и 2 приведены соответственно политермы и изотермы «технологической» растворимости SiO_2 в системе «нефелиновый концентрат – алюминатный раствор». Имеющиеся результаты свидетельствуют о существенном влиянии температуры на достижение технологического равновесия по кремнезему и пригодности полученных растворов для последующего полного выделения кремнезема в присутствии добавки гидрокарбоната кальция (ГКАК).

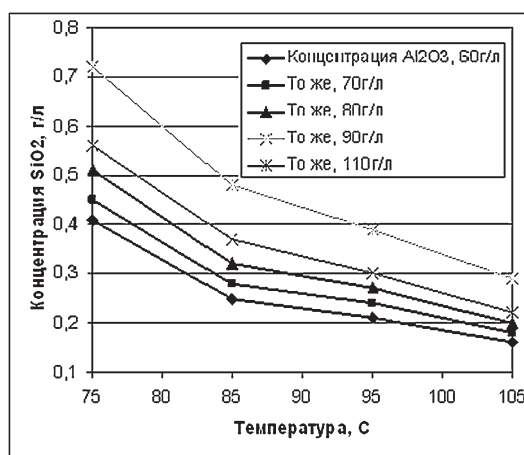


Рис. 1. Политермы равновесных составов алюминатных растворов, устанавливающихся в системе «активированный нефелиновый концентрат – алюминатный раствор»

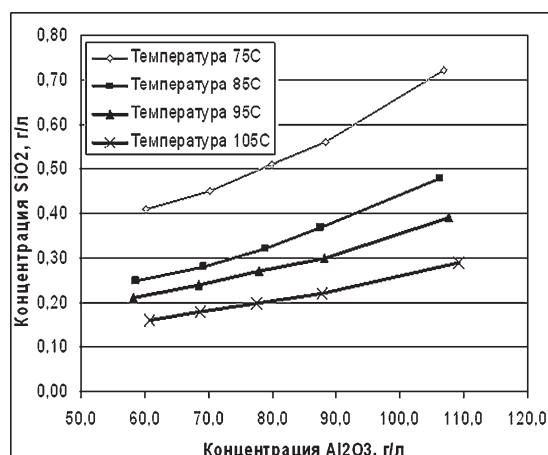


Рис. 2. Изотермы равновесных составов алюминатных растворов, устанавливающихся в системе «активированный нефелиновый концентрат – алюминатный раствор»

Кинетика низкотемпературного осаждения ГАСН изучалась при температуре 90 и 100 °С с использованием производственных растворов следующего состава, в г/л: Al₂O₃–97,8; Na₂O_y – 12,4; α_k – 1,46; SiO₂–2,87. В первой серии опытов в качестве затравки использовали нефелиновый концентрат, измельченный в течение 40 мин в шаровой мельнице с добавлением алюминатного раствора приведённого состава. Ситовая характеристика измельчённого концентрата отвечала остатку на сите +80 мкм 5,9%. Во второй серии опытов, затравку получали сухим измельчением нефелинового концентрата в пружинной мельнице. Дозировка затравки составляла 50 и 100 г/л. Результаты опытов приведены на рисунках 3 и 4.

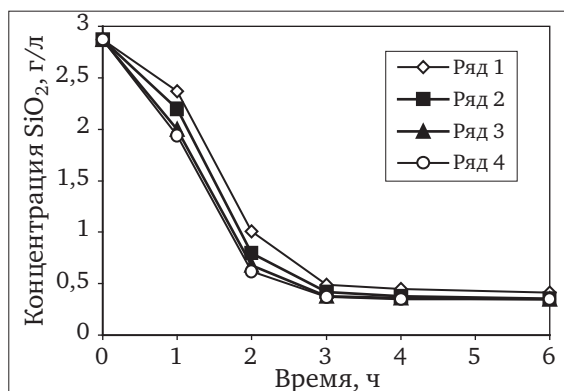


Рис. 3. Кинетика кристаллизации ГАСН при температуре 90 °С по концентрации SiO₂ в растворе: **ряд 1** – концентрация затравки, полученной мокрым измельчением 50 г/л; **ряд 2** – то же, 100 г/л; **ряд 3** – концентрация затравки, полученной сухим измельчением 50 г/л; **ряд 4** – то же, 100 г/л

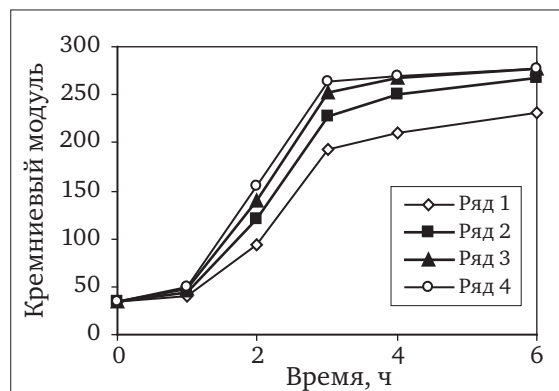


Рис. 4. Кинетика кристаллизации ГАСН при температуре 90 °С по кремниевому модулю раствора. Подписи рядов соответствуют рисунку 3

Из приведенных данных следует, что процесс низкотемпературного обескремнивания с обоими видами затравки нефелинового концентрата протекает достаточно интенсивно, и для достижения технологического равновесия по SiO₂ в указанных условиях достаточно трех часов. Наличие хорошо различимого индукционного периода на рисунке 3 и ещё более яркого на рисунке 4 позволяет говорить о топочимическом механизме начального периода. Такое предположение выглядит вполне правдоподобным в связи с заметными различиями в кристаллической структуре затравки и образующегося осадка ГАСН. При этом даже длительная выдержка растворов в присутствии затравки не вызвала самопроизвольного

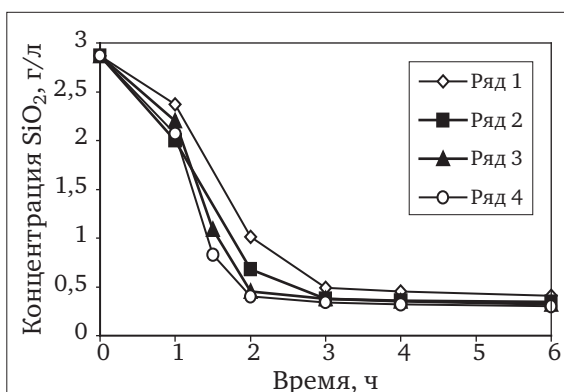


Рис. 5. Кинетика кристаллизации ГАСН по концентрации SiO_2 в растворе при концентрации затравки 50 г/л: **ряд 1** – обескремнивание при температуре 90 °С с затравкой, полученной мокрым измельчением; **ряд 2** – то же с затравкой полученной сухим измельчением; **ряд 3** – то же, что ряд 1 при 100 °С; **ряд 4** – то же, что ряд 2 при 100 °С

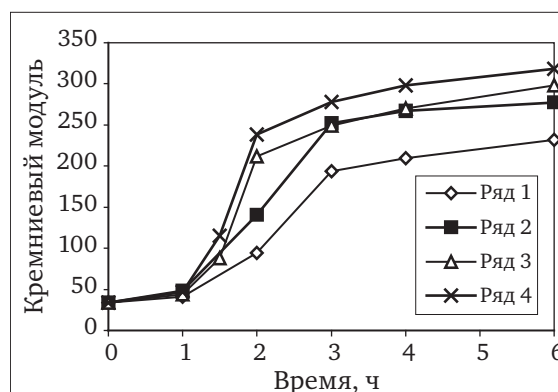
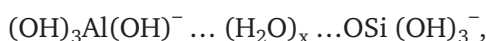
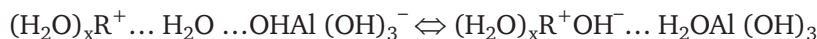


Рис. 6. Кинетика кристаллизации ГАСН по кремниевому модулю раствора при концентрации затравки 50 г/л
Подписи рядов соответствуют рис. 5

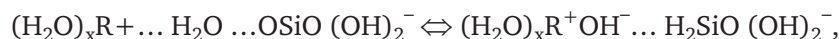
гидролиза алюмината натрия и потерь алюминия по этой причине. Увеличение продолжительности процесса лишь улучшало степень окристаллизованности осадков. Научное обоснование повышения устойчивости алюминатных растворов в присутствии SiO_2 дано в работе [1]. При этом достаточно иметь концентрацию SiO_2 в растворе на уровне 0,3–0,5 г/дм³, чтобы его устойчивость возросла в несколько раз. Высокая стойкость алюминатных растворов объясняется их сильной структурированностью на основе надмолекулярных образований кремния, которые непосредственно участвуют в построении сложных ассоциатов и полиядерных гидроксокомплексов $\text{Al}(3+)$ и $\text{Si}(4+)$, что находит видимое проявление в широкой области метастабильной устойчивости подобных растворов [6]. В результате системных исследований строения алюминатных растворов [1] было доказано, что в разбавленных по кремнию алюминатных растворах идет образование ассоциатов следующего вида



устойчивость которых объясняется наличием прочных водородных связей. Алюминат-ионы размещаются в межкластерном пространстве структуры воды, а силикат-ионы – преимущественно распределены по поверхности водного кластера, поэтому даже за счет малых количеств $\text{Si}(4+)$ возникают препятствия к полимеризации мономеров $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ – и образованию гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Кроме того, реакция протонного обмена



под влиянием небольших количеств кремния резко смещается влево и доля несимметричных незаряженных частиц $\text{H}_2\text{OAl}(\text{OH})_3$, способствующих реакции гидролиза, быстро убывает вследствие развития конкурентной реакции



протекающей с гораздо более высокой скоростью.

На рисунках 5 и 6 приведены результаты осаждения кремнезёма из алюминатных растворов при температуре 90 и 100 °С. Количество затравки было постоянным и составляло 50 г/л независимо от способа приготовления. Полученный комплекс экспериментальных результатов в предположении роли топохимического механизма позволяет дать его оценку в соответствии с кинетическим уравнением Колмогорова-Ерофеева:

$$-\ln(1 - \alpha) = k \cdot \tau^n ,$$

где α – степень завершения реакции (в данном случае степень осаждения ГАСН в долях от теоретически возможной величины); k, n – кинетические параметры.

Постоянные параметры k и n связаны между собой уравнением Саковича [7]:

$$K = n \cdot k^{\frac{1}{n}},$$

где K – константа скорости реакции.

Это позволяет получить линеаризованную зависимость, связывающую параметры уравнения топахимической кинетики и уравнения Аррениуса:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln n + \frac{1}{n} \ln \tau,$$

где E_a и K_0 – соответственно энергия активации и постоянная уравнения Аррениуса.

Соответствующие линеаризованные кинетические кривые приведены на рис. 7 и 8.

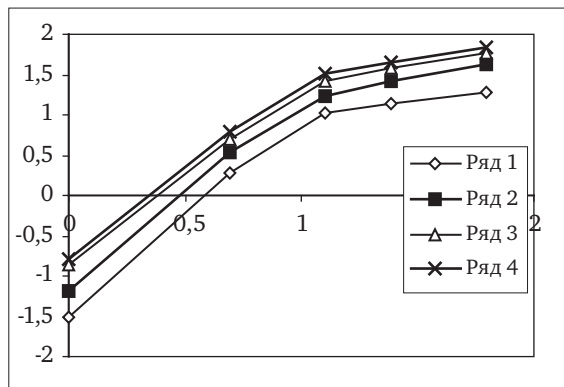


Рис. 7. Линеаризованные кинетические кривые кристаллизации ГАСН в формате $\ln[-\ln(1 - \alpha)] = f(\ln \tau)$ соответственно рядам по материалам рисунка 3

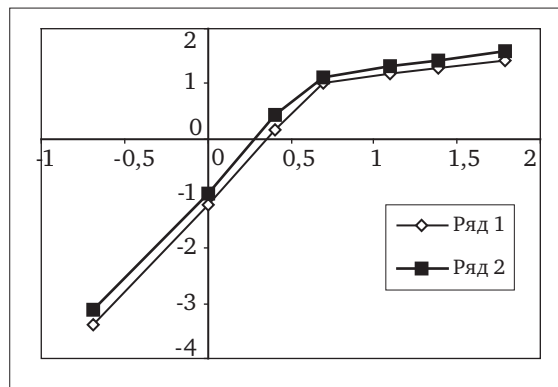


Рис. 8. Линеаризованные кинетические кривые кристаллизации ГАСН в формате $\ln[-\ln(1 - \alpha)] = f(\ln \tau)$. Ряд 1 и 2 соответственно по материалам рисунка 5 (ряд 3 и 4)

Расчет энергии активации для отдельных стадий процесса обескремнивания и условий приготовления затравки выполнялся по известному уравнению:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} (\ln K_1 - \ln K_2).$$

Результаты расчетов кинетических параметров сведены в таблицу 1.

Таблица 1

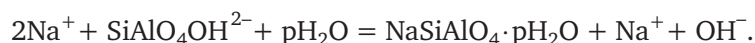
Кинетические параметры низкотемпературной кристаллизации ГАСН

№ п/п	Температура кристаллизации, °K	Стадия кристаллизации	Константа скорости процесса – K	$\ln K$	Энергия активации – E_a , кДж/моль	Условия приготовления и дозировка затравки
1	363	I	1,440	0,3643	42,62	Измельчение в шаровой мельнице, концентрация затравки 50 г/л
2	373	I	2,17	0,7748		
3	363	II	2,178	0,7784	33,3	
4	373	II	2,929	1,0745		
5	363	I	1,5308	0,4258	40,8	Сухое измельчение в пружинной мельнице, концентрация затравки 50 г/л
6	373	I	2,20	0,7886	21,3	
7	363	II	3,013	1,103		
8	376	II	3,641	1,2923		

Анализ линеаризованных кинетических кривых показал возможность разбивки всего временного отрезка осаждения ГАСН на две стадии, которым соответствуют два линейных участка, отличающихся кинетическими параметрами уравнения Колмогорова-Ерофеева. По результатам расчетов, приведённых в таблице 1, становится понятным, что эта разбивка на стадии отвечает переходу лимитирующей стадии процесса из области химической кинетики в область диффузионного ограничения. При этом можно отметить

меньшее влияние температурного фактора на процесс кристаллизации ГАСН при использовании затравки, прошедшей сухое измельчение в пружинной мельнице.

С учётом известных представлений о фазовом составе продуктов, ионном строении растворов и возможностью описания кинетики процесса уравнением первого порядка (математическое приближение) можно предполагать следующую стехиометрию химической стадии взаимодействия:



Тогда для приведённого обратимого взаимодействия его скорость запишется в виде:

$$dm/d\tau F = \vec{k} (C_{\text{Si}} - (C_{\text{OH}^-})/K_p),$$

где C_{Si} – концентрация растворённого кремния; C_{OH^-} – концентрация щёлочи в растворе.

Выражая константу равновесия из стехиометрии процесса, получаем:

$$K_p = [\text{OH}^-]/[\text{Si}],$$

что после подстановки в уравнение скорости процесса даёт:

$$dm/d\tau F = \vec{k} (C_{\text{Si}} - (C_{\text{OH}^-}) \cdot [\text{Si}]/[\text{OH}^-]).$$

В соответствии со стехиометрией процесса, при подходе к состоянию равновесия концентрация гидроксидов, выраженная через начальные концентрации щёлочи и кремния в растворе составит:

$$[\text{OH}^-] = (C_{\text{OH}^-}) (1 + (C_{\text{Si}} - [\text{Si}])/(C_{\text{OH}^-})).$$

Так как $(C_{\text{Si}} - [\text{Si}])/(C_{\text{OH}^-}) \ll 1$, то с учётом этого приближения кинетическое уравнение запишется в виде:

$$dm/d\tau F = \vec{k} (C_{\text{Si}} - [\text{Si}])$$

или с учётом традиционно представления результатов анализа в пересчёте на SiO_2 получаем:

$$dm/d\tau F = \vec{k} (C_{\text{SiO}_2} - [\text{SiO}_2]).$$

Без учёта приближения кинетическое уравнение принимает вид:

$$dm/d\tau F = \vec{k} (C_{\text{SiO}_2} - [\text{SiO}_2] N_k / (N_k + C_{\text{SiO}_2} - [\text{SiO}_2])),$$

где N_k – начальная концентрация каустической щёлочи в растворе, в пересчёте на концентрацию Na_2O .

При относительном постоянстве поверхности твёрдой фазы и объёма системы можно записать:

$$-dc/d\tau = K(C_{\text{SiO}_2} - [\text{SiO}_2]).$$

После интегрирования этого выражения при условии $\tau_{\text{нач}} = 0$ и $C_{\text{SiO}_2} = C_{\text{нач}}$ получаем:

$$-\ln(C_{\text{нач}} - [\text{SiO}_2]) + \ln(C_{\text{SiO}_2} - [\text{SiO}_2]) = \vec{K}\tau \text{ или } \ln \frac{C_{\text{SiO}_2} - [\text{SiO}_2]}{C_{\text{нач}} - [\text{SiO}_2]} = \vec{K}\tau.$$

Линеаризация кинетической стадии процесса осаждения ГАСН в соответствии с полученной зависимостью показала возможность адекватного описания имеющегося экспериментального материала. Это позволяет говорить о достоверности сделанных предположений в отношении ионного состава и стехиометрии химического взаимодействия. Понятно, что описание начальной стадии процесса, ограниченной скоростью зародышеобразования и конечной стадии, ограниченной диффузией материала, не подчиняется установленной зависимости.

Таким образом, комплекс выполненных исследований показал возможность описания кинетики массовой кристаллизации ГАСН в щелочных алюминатных растворах с помощью уравнения Колмогорова-Ерофеева в широком временном интервале и диапазоне степени завершения процесса. В то же время, в области ограничения химической стадией взаимодействия процесс низкотемпературного обескремнивания может быть описан кинетическим уравнением первого порядка, отвечающим предложенной стехиометрии осаждения ГАСН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сизяков В. М. Повышение качества глинозема и попутной продукции при переработке нефелинов/В. М. Сизяков, В. И. Корнеев, В. В. Андреев. М.: Металлургия, 1986. 118 с.
2. Абрамов В. Я. Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья/В. Я. Абрамов, А. И. Алексеев, Х. А. Бадалянц. М.: Металлургия, 1990. С. 141–156.
3. Тыртышный В. М. Усовершенствование автоклавных установок для обескремнивания растворов и выщелачивания бокситов в глиноземном производстве/В. М. Тыртышный, Е. А. Исаков, А. Г. Жуков//Цветные металлы. 2000. № 1. С. 23–25.
4. Певзнер И. З. Обескремнивание алюминатных растворов/И. З. Певзнер, Н. А. Макаров. М.: Металлургия, 1974. 112 с.
5. Бричкин В. Н. Низкотемпературное обескремнивание на активированных затравках/В. Н. Бричкин, Е. В. Сизякова, Р. С. Гордеев//Новые технологии в металлургии, химии и экологии. Записки Горного института. СПГИ. СПб, 2006. Т. 169. С. 74–78.
6. Абрамов В. Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы)/В. Я. Абрамов, Г. Д. Стельмакова, И. В. Николаев. М.: Металлургия, 1985. 287 с.
7. Сакович Г. В. Замечания о некоторых уравнениях кинетики реакций с участием твёрдых веществ, применяемых в настоящее время//Уч. записки Томского государственного университета. Томск, 1956. № 26. С. 103.

СИНТЕЗ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - \text{Al}(\text{OH})_3$

В.М. Сизяков, Е.В. Сизякова, Е.С. Кононенко

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

В результате открытия синтеза гидрокарбоалюмината кальция в среде сильных электролитов [1] было создано по существу новое научное направление по разработке технологий получения целого ряда новых продуктов с высокими потребительскими характеристиками, где используются замечательные свойства карбоалюминатных соединений [2].

На сегодняшний день известно более десяти таких направлений по технологии синтеза новых материалов, включающих ГКАК. Из них наиболее подготовленным к промышленному внедрению является синтез высокоглиноземистых цемента.

Исторически развитие технологии глиноземистых (ГЦ) и высокоглиноземистых цемента (ВГЦ) стало активно проявлять себя с начала XX века.

ГЦ и ВГЦ – это быстротвердеющее в воде и на воздухе вяжущее вещество, полученное путем спекания (плавления) смеси сырьевых материалов, богатых глиноземом и оксидом кальция, основные свойства которого определяются преобладанием в его составе низкоосновных алюминатов кальция. В соответствии с ГОСТ 969–91, действующему с 01.01.92 г., «Цементы глиноземистые и высокоглиноземистые» по содержанию Al_2O_3 (% масс.) подразделяются на: глиноземистые (ГЦ) с содержанием Al_2O_3 не менее 35 и на три типа высокоглиноземистых цемента ВГЦ-1, ВГЦ-2 и ВГЦ-3 с содержанием Al_2O_3 не менее, соответственно, 60, 70 и 80. По прочности при сжатии (МПа) в возрасте 3 сут цементы подразделяются на марки: ГЦ-40, 50 и 60, ВГЦ-1-35, ВГЦ-2-25 и – 35, ВГЦ-3-25.

Глиноземистые и высокоглиноземистые цементы обладают рядом ценных технических свойств: высокой начальной прочностью при нормальных сроках схватывания, повышенной, по сравнению с портландцементом, стойкостью к сульфатной и другим видам агрессии. Отличительной особенностью ВГЦ является его высокая огнеупорность. Так огнеупорность ВГЦ-1 составляет 1580 °С, ВГЦ-2 – 1670 °С и ВГЦ-3 – 1750 °С [3, 4].

Замечательные свойства ГЦ и ВГЦ принесли им широкую известность и вслед за Францией (фирма «LAFARGE», 1913 г.) производство таких цемента стало развиваться в Англии, США, Германии, Италии, Венгрии, СССР и других странах [3]. В нашей стране первые работы по получению ГЦ и ВГЦ и изучению их свойств были проведены В. А. Киндом и сотрудниками в 1928–1930 г. [5]. Производство ГЦ и ВГЦ может осуществляться различными способами: спеканием во вращающихся печах; плавкой в доменной печи или вагранках; плавлением в электрических печах [3]. Так Кравченко И. В. и др. [6] исследовали возможность получения ВГЦ (с содержанием глинозема 70–80 %), используя различные металлургические шлаки.

Кондрашенко Г. И. [7] обсуждает возможность приготовления ВГЦ, состоящего в основном из Ca_2 . Цемент получают посредством алюмотермического восстановления или путем переплавки шлаков в электрической печи с добавлением глинозема (извести).

В работе [8] для производства ВГЦ предлагается использовать попутные продукты глиноземного производства – гидрогранатовые шламы обескремнивания алюминатных растворов. В результате исследований установлено, что использование гидрогранатовых шламов не дает возможности получения цемента наивысшей огнеупорности вследствие заметного содержания в шламе кремнезема (4–6 %) и других примесных оксидов (Fe_2O_3 , R_2O). Разработка технологии сверхглубокого обескремнивания позволяет использовать для получения высокоглиноземистых цемента более чистый сырьевой компонент – гидрокарбоалюминат кальция (ГКАК). Гидрокарбоалюминат кальция характеризуется пониженным содержанием нежелательных примесных оксидов (0,6–3 %) и является высокореакционноспособным сырьевым компонентом, использование которого обеспечивает возможность получения высокоглиноземистых клинкеров при пониженных температурах спекания 1275 °С.

Характеристика сырьевых материалов. Обычно основным сырьем для производства глиноземистых цементов служат известняки и бокситы. При выпуске высокоглиноземистых цементов используются, кроме того, технический глинозем и высокоалюминатные шлаки, получаемые при выпуске ферросплавов. Предлагаемый способ получения ВГЦ предполагает использование в качестве сырья гидрокарбоалюминатных шламов комбинатов по переработке нефелинов и в качестве корректирующего компонента – гидроксид алюминия того же производства. В таблице 1 приведены данные о химическом составе гидрокарбоалюминатных шламов Пикалевского глиноземного комбината. Химический состав используемых продуктов был установлен с помощью рентгеноспектрального анализа (РСА).

Таблица 1

Химический состав гидрокарбоалюминатного шлама (ГКАК) ПГК

Шламы	Химический состав, % масс.									
	п.п.п.	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Сумма
ГКАК	38,24	40,79	18,08	0,89	0,62		0,66	0,67	0,05	100

Промышленный ГКАК, синтезированный на ПГК по способу Сизякова В.М. [1], содержал: ГКАК – 60–65%, $C_3AS_nH_{6-2n}$ (ГТК) – 15–20%, $CaCO_3$ – 10%, $Ca(OH)_2$ – 1–2%, остатки нефелина – 1–2%, отдельные зерна CaO – 1–2% и железистые примеси – менее 2%.

Сырьевые материалы, гидрокарбоалюминатный шлак и гидроксид алюминия смешивались в расчетных соотношениях и совместно измельчались в вибрационном лабораторном измельчителе в течение 2 мин, что обеспечивало получение тонкодисперсной шихты, характеризующейся полным проходом через сито 008: затем из приготовленных сырьевых шихт методом прессования при удельной нагрузке 400 кг/см² готовили образцы-цилиндры диаметром 30 мм и высотой 30 мм, которые спекали затем в лабораторной силитовой печи при различных температурах с целью получения клинкеров глиноземистых и высокоглиноземистых цементов.

Расчет химического состава сырьевых шихт. Расчет химического состава сырьевых шихт проводился на основании данных химического состава отдельных компонентов и выполнялся таким образом, чтобы обеспечить заданное количество глинозема в клинкере. В таблице 2 приведены данные о расчетном химическом составе синтезируемых высокоглиноземистых клинкеров. Анализ таблицы 2 показывает, что все составы клинкеров попадают в пределы допусков на содержание примесных оксидов в соответствии с ГОСТ 969–91.

Расчет ожидаемого минералогического состава и обоснование выбора клинкеров. Расчет ожидаемого фазового состава осуществлялся с учетом фазовых равновесий в диаграмме системы $CaO-R_2O_3-SiO_2$. Вершины фазовых треугольников первичной кристаллизации, в которые попадали фигуративные точки, определяют минералогический состав продуктов спекания в условиях равновесия. В таблице 3 даны результаты расчета фазового состава ВГЦ.

Таблица 2

Расчетный химический состав синтезированных высокоглиноземистых клинкеров

Шифр*	Содержание оксидов, % масс.							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Сумм. примес.
1–60	0,95	60,00	37,68	0,53	0,53	0,29	0,02	2,32
1–70	0,71	70,00	28,27	0,39	0,39	0,22	0,02	1,73
1–80	0,48	80,00	18,83	0,26	0,26	0,03	0,03	1,17

*Шифр включает в себе: 1 – использование для составления шихты ГКАК; 60, 70, 80 – расчетное содержание глинозема в клинкере.

Таблица 3

**Расчетный фазовый состав высокоглиноземистых
клинкером (без учета R₂O, MgO и SiO₂)**

Шифр	Содержание фаз, % масс.						
	CA	CA ₂	C ₁₂ A ₇	C ₂ AS	C ₄ AF	C ₂ S	CA ₆
1–60	76,45	17,62	–	4,33	0,89	–	–
1–70	43,56	51,71	–	3,24	0,68	–	–
1–80	–	70,86	–	2,21	0,44	–	25,94

Синтез клинкеров и уточнение параметров синтеза. Путем пробных обжигов были уточнены технологические параметры синтеза (температура и длительность обжига) клинкеров с различным содержанием глинозема. Для клинкеров с содержанием глинозема 60–80% температура обжига составила 1275 °С. Продолжительность процесса спекания варьировалась от 1 до 3 часов в зависимости от чистоты исходных материалов и количества глинозема в синтезируемых клинкерах. Клинкеры высокоглиноземистых цементов имели температуру начала размягчения 1450–1500 °С и достаточно широкий интервал температур спекания (100–150 °С).

Контроль качества клинкеров осуществлялся как методом петрографии, так и с помощью рентгенофазового анализа. По данным петрографического анализа, при расчетном содержании глинозема в клинкерах 60–80% количество несвязанного Al₂O₃ при температурах спекания 1250–1275 °С отвечает ~15%. Так, клинкер 1–70, обожженный при 1275 °С (2,5 часа) включает в себя: CA и CA₂ (CA₂ в большей степени), Al₂O₃ – 10–12% и C₁₂A₇ – 3–4%. Результаты рентгенофазового анализа показали, что во всех синтезированных клинкерах четко проявляются дифракционные максимумы основных фазовых составляющих CA и CA₂, дифракционные линии фазы Al₂O₃ обнаруживаются уже при содержании этого оксида в клинкере в количестве 1,5–2,0%, что позволяет надежно контролировать степень завершения процессов клинкерообразования.

Свойства высокоглиноземистых клинкеров и цементов. Данные результатов физико-механических испытаний представлены в таблице 4

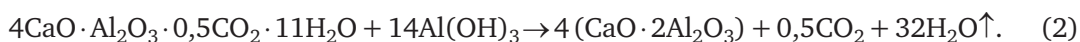
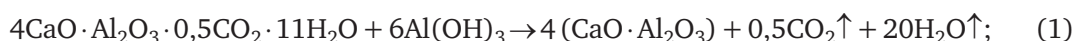
Анализ результатов физико-механических испытаний позволяет сделать вывод о том, что гидравлическая активность глиноземистых клинкеров определяется не только химическим составом исходной сырьевой шихты, количеством в ней примесных оксидов, но и существенным образом зависит от температуры обжига и длительности изотермической выдержки.

Таблица 4

Предел прочности при сжатии (R_{сж}) высокоглиноземистых цементов

Шифр клинкера	Условия спекания		R _{сж} , МПа, сроки твердения		
	температура, °С	время обж., ч	1 сут	3 сут	7 сут
1–60	1250	2,0	3,7	6,8	11,9
1–70	1250	2,5	21,3	64,4	63,3
1–80	1250	3,0	18,5	44,6	63,3
1–60	1275	2,0	12,5	47,2	47,8
1–70	1275	2,5	12,9	34,1	50,8
1–80	1275	3,0	11,5	19,7	59,5

Таким образом, гидрокарбоалюминатный шлам характеризуется пониженным содержанием нежелательных примесных оксидов (1,5–3%) и является высокореакционно-способным сырьевым компонентом, использование которого обеспечивает возможность получения высокоглиноземистых клинкеров при пониженных температурах спекания 1250–1275 °С.



Анализируя полученные результаты можно сказать, что попутные продукты глиноземного производства являются технологически и экономически перспективным сырьевым источником для производства ВГЦ, соответствующим требованиям существующего стандарта. Особенно важным является то, что производство таких цементов возможно осуществить методом спекания, что позволяет значительно снизить энергетические расходы за счет более низкой (1250–1275 °С), чем в способе плавления 1450–1600 °С, температуры синтеза и лучшей размалываемости клинкеров. В связи с этим наиболее перспективным является получение высокоглиноземистых цементов на основе ГКАК. Низкое содержание примесных оксидов, большой интервал спекания клинкеров, высокая гидравлическая активность цементов делают их производство эффективным. В случае необходимости повысить марку вяжущего по показателю огнеупорности можно рекомендовать получение цементов высшей огнеупорности путем дошихтовки техническим корундом в количестве 10–12 % клинкеров с содержанием Al_2O_3 около 70 %.

Всего было выпущено 800 тонн высококачественного цемента ВГЦ II-25, партия № 1 ~500 т, партия № 2 ~300 т по ГОСТу 969–91.

Имеются все реальные возможности для улучшения качества цемента на основе ГКАК за счет следующих технологических мероприятий:

- примесь железа можно уменьшить путем перехода со стальных мелющих тел на керамические, это улучшит показатели по железу до 0,1 % Fe_2O_3 (с 0,3 ÷ 0,4 %);
- примесь щелочи можно снизить до 0,2 % при переходе на использование для фильтрации и промывки фильтр-прессов с отработкой технологии модификации кристаллов ГКАК кристаллами кубической сингонии C_3AH_6 ;
- количество SiO_2 можно довести до уровня 0,5 % за счет низкотемпературного синтеза ГКАК.

В оптимальных условиях методом спекания ГКАК с гидроксидом алюминия можно вывести качество ВГЦ (Волховский ВГЦ) на уровень лучших мировых стандартов, что иллюстрирует таблица 5.

Таблица 5

Сравнительный химический состав высокоглиноземистых цементов

Наименование цемента, место производства	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	Σ примесей
Волховский ВГЦ	0,5	70–80	18–28	0,2	0,03	0,3	0,2	0,1	0,2	1,53
ВГЦ II (ГОСТ 969–91)	1,5	70	28	1,0	0,05	1,0	н. н.	н. н.	2,0	5,55
ВГЦ, США	2–3	60–65	32–35	1	–	0,40	0,60	–	0,25	5,25
ВГЦ G. Lafarge, Франция	0,5	72–75	26–27	0,2	0,03	0,3	0,40	–	0,25	1,68

Оптимальные условия технологии синтеза высокоглиноземистых цементов на основе ГКАК были воспроизведены в лабораторных условиях и подтвердили высокое качество намеченной к производству продукции.

Выводы

1. Разработан синтез высокоглиноземистых цементов способом спекания ГКАК с $Al(OH)_3$; при этом температура процесса соответствует интервалу 1250–1275 °С, что на 250–300 °С ниже, чем в традиционном способе обжига Al_2O_3 с известняком (1500–1550 °С).

2. Принципы технологии проверены в промышленном масштабе на Волховском алюминиевом заводе с выпуском 800 т цемента высокого качества марки ВГЦ-II (по ГОСТ 969–91).

3. Разработан комплекс инновационных решений, направленных на дальнейшее повышение качества карбоалюминатного ВГЦ, что выведет его на уровень лучших мировых образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сизяков В. М. Синтез и физико-химические свойства гидрокарбоалюмината кальция/В. М. Сизяков, Г. М. Высоцкая, Д. И. Цеховольская//Цветные металлы. 1974. № 9. С. 28–30.
2. Сизяков В. М. Научные основы и технология получения новых материалов с добавками гидрокарбоалюминатов кальция/В. М. Сизяков В. И. Корнеев//Новые композиционные материалы: Труды междунар. конф. М.: Изд-во МГУ, 2000. С. 515–521.
3. Кузнецова Т. В. Специальные цементы/Т. В. Кузнецова, М. М. Сычев, А. П. Осокин. СПб, Стройиздат. 1997. С. 314.
4. Кузнецова Т. В. Глиноземистый цемент/Т. В. Кузнецова, П. Талабер. М.: Стройиздат, 1982. 175 с.
5. Корнеев В. И. В кн.: Шестой международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т. 1. С. 71–74.
6. Кравченко И. В. Высокопрочные и особобыстротвердеющие портландцементы / И. В. Кравченко, М. И. Власовва, Б. Э. Юдович. М., 1971.
7. Кондрашенко Г. И.//Цемент. 1977. 1. С. 5–6.
8. Бричкин В. Н. Процессы массовой кристаллизации из растворов в производстве глинозема/В. Н. Бричкин, В. М. Сизяков. СПб., СПГТИ, 2005. С. 134.

ВНЕДРЕНИЕ НОВОЙ КАРБЕНИЗАТОРНОЙ БАТАРЕИ С ЦЕЛЮ СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ ЩЕЛОЧЕЙ И СОКРАЩЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

А.Г. Пихтовников¹, С.Н. Горбачев², Н.П. Мухин¹, И.И. Шепелев³

¹ ОАО «РУСАЛ Ачинск», г. Ачинск, Россия

² ООО «РУС-Инжиниринг», филиал в г. Ачинске, Россия

³ ООО «ЭКО-Инжиниринг», г. Ачинск, Россия

Для повышения эффективности передела карбонизации ОАО «РУСАЛ Ачинск» была разработана и смонтирована новая батарея карбонизаторов с диспергаторами. Батарея карбонизаторов состояла из 8-и аппаратов нового поколения с механическим перемешиванием пульпы. Необходимость строительства дополнительных карбонизаторов была обоснована увеличением потоков в связи с планируемым повышением выпуска глинозема. Пропускная способность первой стадии карбонизации содовой ветви при норме времени газации 6 часов составляет 1533 м³/час. При увеличении выпуска до 1100 тыс. тонн в год расход алюминатного раствора возрастает до 1750 м³/час, что значительно превышает проектный показатель. Продолжительность процесса карбонизации на 1-й стадии при этом снижается до 4 часов при норме продолжительности 6 часов по проекту, 2-й стадии до 2, 3 часа при норме 4 часа, а также увеличивается количество газа, поступающего в карбонизаторы. Сокращение продолжительности карбонизации приводит к резкому увеличению скорости нейтрализации раствора, что ухудшает условия кристаллизации гидроксида алюминия и приводит к увеличению содержания мелких фракций менее 16 в гидроксида алюминия и менее 12 мкм соответственно в глиноземе, тем самым ухудшаются его потребительские свойства. При одновременной работе двух батарей 8-и 10-корпусной при выпуске 1100 тыс. тонн глинозема в год продолжительность карбонизации увеличивается в 1,5–2 раза (табл. 1), что приводит к улучшению гранулометрического состава гидроксида и глинозема. Это было подтверждено результатами испытаний: содержание класса –45 мкм в гидроксида алюминия с 3-й батареи составляло около 5,0% (при одновременной эксплуатации 2-х батарей).

Новая батарея карбонизаторов состояла из 8 аппаратов, каждый из которых имел цилиндрический корпус (Ø 8×17 м) с плоским днищем и крышкой (рис. 1). На крышке аппарата размещался привод перемешивающего устройства, с редуктором H3RVII фирмы Flender с электродвигателем N = 37 кВт и частотным регулированием числа оборотов мешалки. По оси аппарата установлены вал перемешивающего устройства и газодиспергатора. Внутри корпуса, в средней его части на высоте 6 м от днища на боковой стенке по окружности на равном расстоянии друг от друга на кронштейнах были смонтированы 8 газораспределительных устройств (1) коробчатой конструкции с наклонной перфорированной верхней декой. Газ подавался в каждый газораспределитель из общего кольцевого коллектора по вертикальным трубам-стоякам (2), проходящим внутри корпуса. Карбонизатор был снабжен перемешивающим устройством четырехрусного типа. Нижний ярус имел три наклонных лопасти (3) и предназначался для

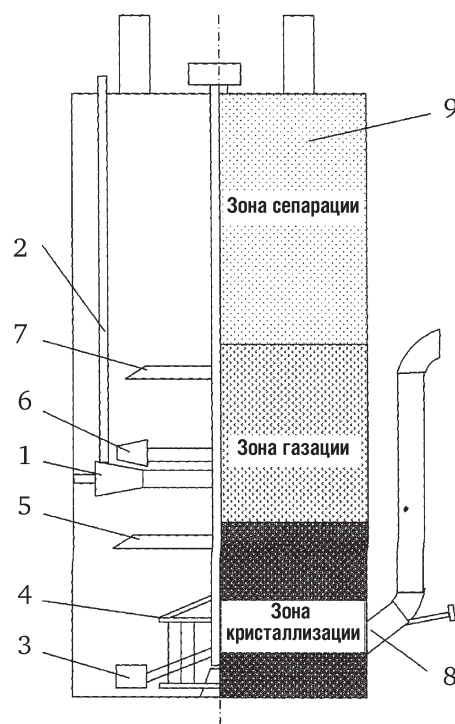


Рис. 1. Схема устройства карбонизатора

перемешивания пульпы в придонной зоне. Для очистки дна вблизи подпятника мешалки и облегчения пуска аппарата с осевшей на дно твердой фазой в карбонизаторе были установлены цепные мешалки (4). Следующий ярус с тремя лопастями (5) для перемешивания основной массы под газораспределительным устройством располагался выше на валу. Лопасты располагались так, что отклоняли поток раствора вниз.

Третий снизу ярус кроме перемешивания пульпы предназначался для повышения эффективности работы газораспределителей, так как четыре его лопасти были снабжены вертикально расположенными на концах газодиспергаторами (6). Конструкция газодиспергатора обеспечивала большую степень дробления газовых пузырей, высокий коэффициент использования газа и интенсивную продольную циркуляцию перерабатываемой суспензии через зону газации. Верхний ярус из трех лопастей (7), отклоняющих поток вниз, препятствовал быстрому выходу газа через слой раствора над газораспределительным устройством и еще более повышал коэффициент использования CO_2 . Перекачка пульпы между аппаратами батареи осуществлялась посредством транспортных эрлифтов, заведенных к днищу карбонизаторов снаружи через стенку корпуса. Для отвода отработанного газа каждый карбонизатор снабжен двумя выхлопными трубами (8) с естественной тягой. Для чистки и ремонта карбонизатор имел люки на боковой стенке и крышке. Для полной разгрузки аппарата был предусмотрен угловой клапан.

Карбонизатор обеспечивал устойчивую работу при превышении уровня пульпы до 2–6 м над газораспределительным устройством и имел три рабочих зоны. Основная зона – зона газации расположена на 1–1,5 м ниже газораспределителей. Именно на эту максимальную возможную глубину, как показали модельные эксперименты, с потоком раствора проникают пузырьки газа при работе перемешивающего устройства. Ниже расположена зона кристаллизации, где, главным образом, происходит процесс укрупнения частиц гидроксида алюминия. Пространство поверхности раствора до крышки аппарата занимает сепарационная зона, предназначенная для отделения образующегося в ходе газации щелочного аэрозоля от потока отходящего газа, удаляемого через вентиляционные трубы в крышке. Принципиальное отличие этого аппарата от существующих карбонизаторов с эрлифтным перемешиванием заключается в наличии особо выделенной зоны кристаллизации, в которой отсутствуют газовые пузырьки, что делает процесс роста кристаллов более управляемым.

Исследованиями, выполненными в ходе промышленных испытаний работы 8-корпусной батареи, отмечено, что при концентрации каустической щелочи в «хвостовом» карбонизаторе менее 4 г/дм^3 происходит образование мелкой фракции гидроксида алюминия, что приводит к ухудшению гранулометрического состава гидрата.

С учетом замечаний выявленных при вводе и испытаниях новой батареи предложен проект регламента её эксплуатации. Расчетный режим работы карбонизатора приведен в таблице 1.

Таблица 1

Расчетный режим работы карбонизатора

Номинальная частота вращения перемешивающего устройства, об/мин	8
Регулируемая частота вращения перемешивающего устройства, об/мин	$6 \div 10$
Уровень раствора над газораспределительным устройством, м	$2 \div 6$
Расход подачи печного газа на каждый карбонизатор, тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$	$7 \div 25$
Поток алюминатного раствора (пульпы), $\text{м}^3/\text{ч}$	$650 \div 750$
Рабочая температура, $^{\circ}\text{C}$	$75 \div 77$
Концентрация CO_2 в газе, %	$16 \div 20$
Затравочное отношение, ед.	$0,06 \div 0,1$
Расход затравочной пульпы, $\text{м}^3/\text{час}$	$10 \div 20$

Затравочное отношение (ЗО) рассчитывается по формуле:

$$\text{ЗО} = S \times Q_3 / (1,53 \times C \times Q_p), \quad (1)$$

где: S – содержание твердой фазы в затравочной пульпе, г/дм^3 ;

Q_3 – поток затравочной пульпы, $\text{м}^3/\text{ч}$;

C – концентрация Al_2O_3 в алюминатном растворе, г/дм^3 ;

Q_p – поток алюминатного раствора на батарею, $\text{м}^3/\text{ч}$.

При введении затравки в алюминатном растворе появляются центры кристаллизации гидроксида алюминия. Избыточное затравочное отношение приводит к получению мелкого продукционного гидроксида алюминия. Недостаточное затравочное отношение делает процесс кристаллизации плохо управляемым и повышает содержание не отмываемой щелочи продукционного гидроксида алюминия. Поэтому, по опыту работы рекомендовано затравочное отношение в пределах 0,02–0,1 ед.

Отмечено, что количество пульпы, подаваемой в головной карбонизатор зависит от плотности пульпы (содержания твердого), расхода алюминатного раствора и заданного затравочного отношения. На рисунке 2 приведена зависимость содержания расхода затравочной пульпы от содержания твердой фазы для постоянного затравочного отношения 0,05 ед. При использовании пульпы с содержанием твердого менее 300 г/дм³, заметно увеличивается расход затравочной пульпы. В процессе работы был рассчитан рекомендуемый режим карбонизации 8-и корпусной батареи для различного расхода газа на каждый аппарат. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

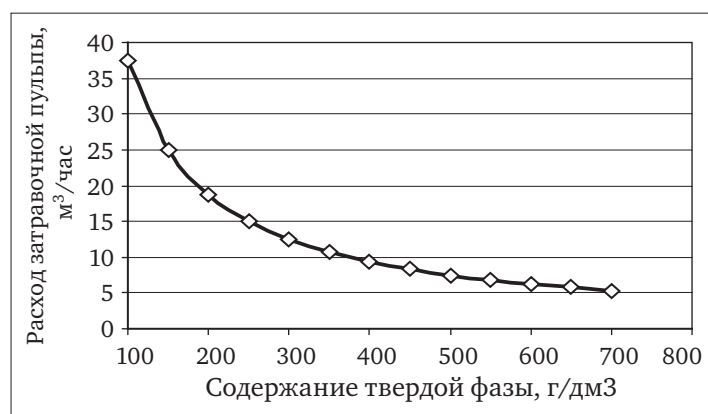


Рис. 2. Зависимость расхода затравочной пульпы от содержания твердой фазы при ΣO 0,05 ед.

Таблица 2

Рекомендуемый расчетный режим карбонизации 8-корпусной батареи

Содержание $Na_2O_{ку}$ (+ -2) по карбонизаторам, г/дм ³									Сумма
Исх.	1	2	3	4	5	6	7	8	
60*	48	38	30	22	15	10	7	5	
$\Delta Na_2O_{ку}$	12	10	8	8	7	5	3	2	55
Расчетный рекомендуемый расход газа, нм ³ /час									
P_1	5,0	4,2	3,3	3,3	2,9	2,1	1,3	0,8	22,9
P_2	3504	2920	2336	2336	2044	1460	876	584	16062
P	23300	19417	15533	15533	13592	9708	5825	3883	106793
Расчетный расход газа при увеличении расхода раствора на батарею до 800 м ³ /час									
P-800	26629	22191	17753	17753	15533	11095	6657	4438	120049
Расчетный расход газа при снижении расхода раствора на батарею до 600 м ³ /час									
P-600	19972	16643	13314	13314	11650	8321	4993	3329	91536

* – расчетная концентрация $Na_2O_{ку}$ с учетом нейтрализации за счет подачи алюмокарбонатной пульпы (100 ÷ 120 м³/час).

Расчетный расход газа на 1 м³ раствора (P_1) определяли по уравнению реакции нейтрализации для каждого карбонизатора:

$$P_1 = \Delta Na_2O_{ку} \cdot 24,1 \cdot 293 / 62 / 273, \quad (2)$$

где: $\Delta Na_2O_{ку}$ – количество $R_2O_{ку}$, нейтрализуемое в аппарате, г/дм³ (кг/м³);
 24,1 – мольный объем газа в технических условиях, нм³/Кмоль;
 62 – молекулярная масса $Na_2O_{ку}$, кг/Кмоль;
 293 и 273 – температура °K для нормальных условий (20 и 0 °C).

Расчетный расход газа на каждый аппарат (P_2) с учетом потока алюминатного раствора (700 м³/час) определяли по формуле:

$$P_2 = P_1 \cdot 700. \quad (3)$$

Расчетный расход газа по карбонизаторам и в целом на батарею рассчитывали по формуле:

$$P = P_2 / E / C / (1 - 0,156), \quad (4)$$

где: E – средневзвешенная степень использования газа, д.ед. (0,9);

C – концентрация CO_2 (19,8% в среднем за февраль);

0,156 – объемное содержание водяного пара в газе, д.ед.

P_{800} и P_{600} – расчетный расход газа на поток алюминатного раствора 800 и 600 м³/час.

В процессе исследований и опытной апробации новой карбонизаторной батареи был рассчитан оптимальный режим газации. Результаты расчета рекомендуемого режима газации и режима снижения $\Delta R_{2O_{\text{ку}}}$ 8-корпусной батареи первой стадии содовой ветви приведены на рисунках 3 и 4 соответственно.

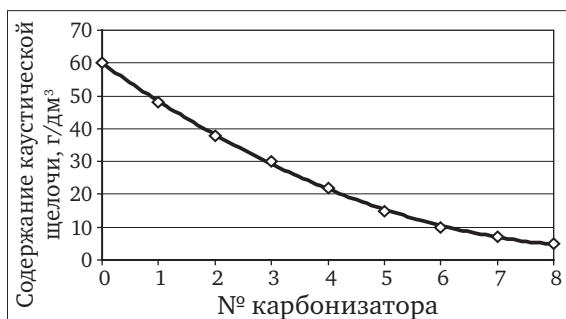


Рис. 3. Режим снижения концентрации каустической щелочи по аппаратам батареи

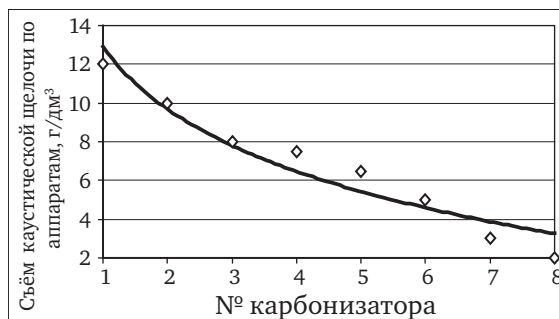


Рис. 4. Режим снижения съема каустической щелочи по аппаратам батареи

Отмечено, что скорость газации влияет на структуру образующихся кристаллов, их крупность и прочность. В оптимальном режиме карбонизации в каждом последующем аппарате содержание $R_{2O_{\text{ку}}}$ в растворе должно уменьшаться на величину, меньшую, чем в предыдущем. Такой режим позволяет обеспечить высокую производительность батареи и избежать «заварки» аппаратов, т.е. спонтанного образования мелкой фазы гидроксида алюминия.

Несвоевременное управление расходом газа в зависимости от потока алюминатного раствора приводит к нарушениям скорости нейтрализации и соответственно к резким колебаниям концентрации $R_{2O_{\text{ку}}}$ по карбонизаторам.

Как показали расчеты и последующие промышленные испытания расход газа по карбонизаторам значительно изменяется в зависимости от потока алюминатного раствора на батарею. Фактический расход газа по аппаратам может отличаться от расчетного из-за погрешностей измерения, состояния оборудования, но для стабилизации процесса карбонизации необходимо в первую очередь выдерживать режим нейтрализации.

Таким образом, по результатам обследования показателей работы новой 8-ми корпусной батареи с диспергатором установлено, что несомненным преимуществом новой батареи является значительное снижение потерь глинозема и щелочи с брызгоуносом из карбонизаторов и получение гидроксида алюминия с меньшим содержанием класса –45 мкм в гидроксида алюминия. Снижение брызгоуноса из карбонизаторной батареи непременно приводит к сокращению выбросов аэрозолей щелочей на пердеде карбонизации в атмосферу.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА НЕФЕЛИНОВОЙ РУДЫ НА ТЕХНОЛОГИЮ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА

А.Г. Пухтовников¹, Д.А. Данилов¹, Н.П. Мухин¹, И.И. Шепелев²

¹ ОАО «РУСАЛ Ачинск», г. Ачинск, Россия

² ООО «ЭКО-Инжиниринг», г. Ачинск, Россия

На Ачинском глиноземном комбинате освоена комплексная схема переработки нефелиновых руд на глинозем и содопродукты с использованием нефелинового шлама в производстве цемента и силикатного кирпича. Сырьем для получения глинозема на Ачинском глиноземном комбинате служит нефелиновая руда Кия-Шалтырского месторождения. Высокая вариабельность нефелиновой руды по содержанию Al_2O_3 , поступающей в производство, негативно влияет на технологический процесс.

При поступлении в маршруте нефелиновой руды с содержанием оксида алюминия менее 26% необходимо корректировать значения модулей шихты для печей спекания, что приводит к увеличению затрат на производство глинозема. При этом также снижается извлечение полезного компонента из спека, что оказывает отрицательное влияние на выпуск глинозема и увеличение потребления руды и сокращение сроков существования карьера. Для определения влияния вариабельности на основные технологических показателей глиноземного производства использовали уровень дефектности и стандартное отклонение.

Целью настоящих исследований на первом этапе работы являлось снижение уровня дефектности по содержанию Al_2O_3 в поступающих маршрутах на производство с 46,8% до 35% (рис. 1). При этом уровень дефектности оценивался как процент дефектных изделей. В нашем случае, это процент выхода нефелиновой руды по содержанию Al_2O_3 выше 27% и ниже 26% установленных технологическим регламентом, в общем объеме выполненных анализов отобранных проб с маршрутов.

На втором этапе требовалось обеспечить уровень стандартного отклонения – не более 0,5% (рис. 2). Учитывая, что стандартное отклонение – это мера разброса или вариабельности (изменчивости) данных и оно показывает насколько тесно или широко группируются данные возле своего среднего значения.

Анализ содержания Al_2O_3 в поступивших из Кия –Шалтырского нефелинового рудника (КШНР) маршрутах с нефелиновой рудой подтверждает выводы о высокой вариабельности: от 28,7% до 24,5%. Уровень дефектности составил 46,8%, относительно отклонения от нормативного значения в пределах 26–27%, установленных технологическим регламентом. Это влияние прослеживается на представленном графике, по динамике среднего значения (рис. 3). Снижение среднего содержания ниже нормативной величины в 26,5% или повышение ее выше 26,5%.

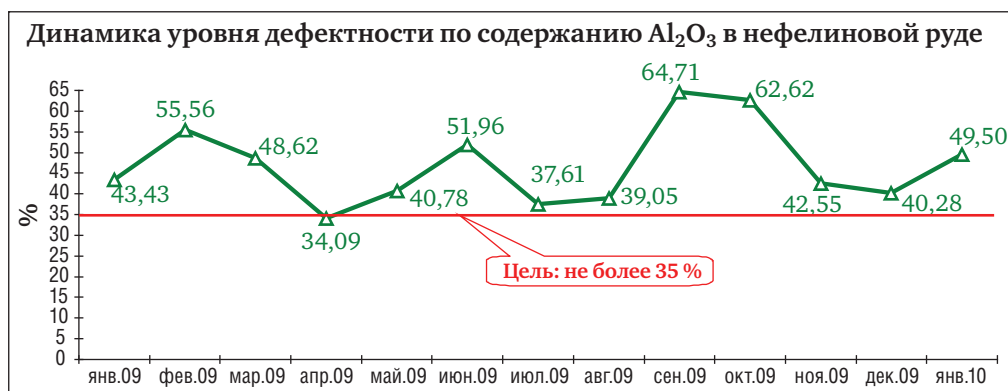


Рис. 1. Динамика уровня дефектности по содержанию Al_2O_3 в нефелиновой руде за 2009 г., январь 2010 г.

Кроме того, в случае нестабильности качественных характеристик поступающей руды, существующая система приёмки и складирования руды не обеспечивает требуемого размещения руды по секторам склада отделения приготовления руды сырьевого цеха (ОПР), достаточного для стабильного ведения технологического процесса.



Рис. 2. Динамика стандартного отклонения за 2009 г., январь 2010 г.

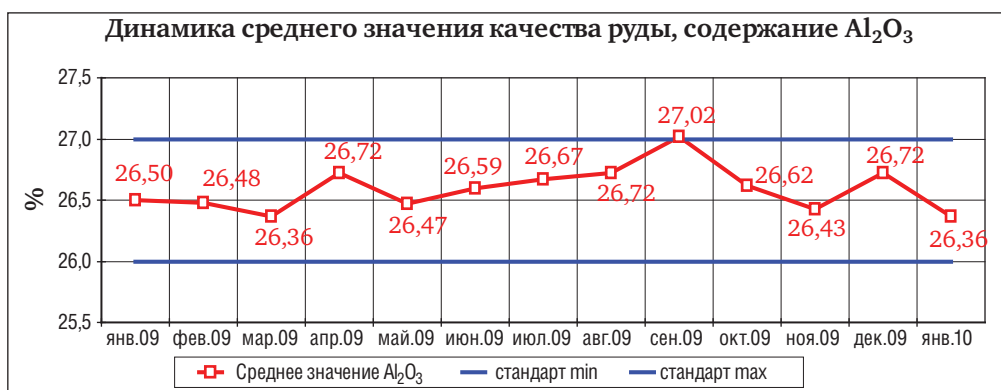


Рис. 3. Динамика среднего значения качества руды по содержанию Al_2O_3 в поступающих маршрутах за 2009 г., январь 2010 г.

Невозможность усреднения на складе ОПР сырьевого цеха и снижения вариабельности руды, подаваемой в отделение приготовления шихты сырьевого цеха (ОПШ), более, чем на 0,1 %, негативно сказывается на выдерживании модульных характеристик шихты (спека) и, в дальнейшем, на извлечении полезных компонентов и следовательно на удельный расход спека и выпуск глинозема.

На рисунках 4 и 5 показано влияние уровня дефектности и стандартного отклонения на технологический процесс и основные показатели глиноземного производства за 2009 г.

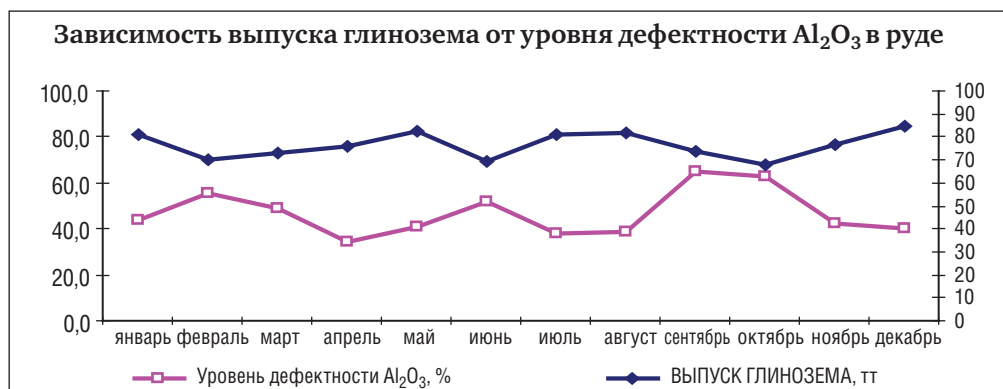


Рис. 4. Зависимость выпуска глинозема от уровня дефектности

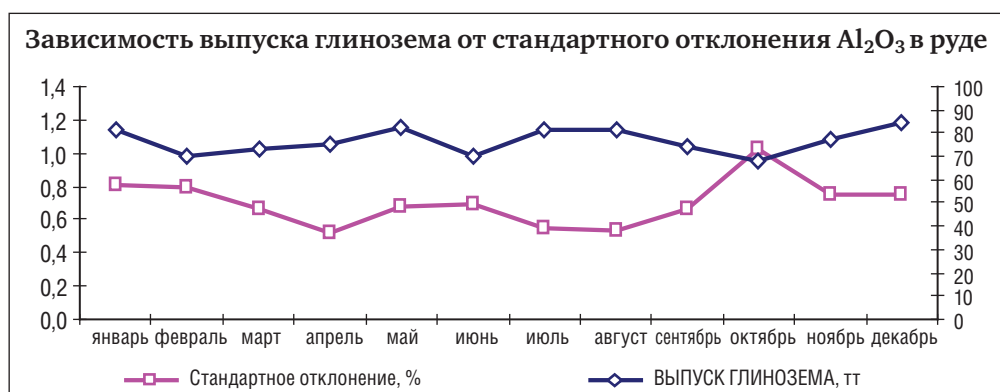


Рис. 5. Зависимость выпуска глинозема от стандартного отклонения

По результатам статистической обработки данных не установлено значимой зависимости между содержанием Al_2O_3 в нефелиновой руде и щелочным модулем (коэффициент корреляции данной зависимости составляет 0,241). При среднем уровне содержания Al_2O_3 в нефелиновой руде 26,5 % величина щелочного модуля М щел. изменяется в основном в пределах 0,77–0,82. Таким образом, не представляется возможным одновременно стабилизировать на определенном уровне содержание Al_2O_3 в руде и М щел. На основании выявленных корреляционных зависимостей снижение уровня дефектности качества руды и стандартного отклонения по Al_2O_3 приобретает особое значение.

В процессе выполнения работы были выявлены основные причины, влияющие на высокую вариабельность нефелиновой руды по содержанию Al_2O_3 , поступающей в производство и определены основные направления работы по следующим видам: материал, оборудование, технологический процесс, персонал.

С целью снижения вариабельности качества нефелиновой руды было предложено организовать работу на склад дробильно-шихтовочного участка не менее чем с 3-х забоев, так как это обеспечивает усреднение руды, поступающей с забоев с различным качеством. Затруднения по одновременной работе с 3-х или 4-х забоев возникали по причинам связанным с работой горнотранспортного техники. На основании проведенного анализа, было установлено, наличие прямой зависимости между уровнем дефектности по содержанию Al_2O_3 в поступающих маршрутах и работой горнотранспортного оборудования на линии в Кия-Шалтырского рудника (автотранспорта, экскаваторов). Отмечено также наличие прямой зависимости между стандартным отклонением и работой горнотранспортного оборудования на линии (экскаваторов).

На технологический процесс оказывает влияние недостаточное качество усреднения руды на складе в Кия-Шалтырском руднике. Процесс усреднения и шихтовки на складе также напрямую влияет на процент отклонений. Проводить эффективное усреднение руды на складе дробильно-шихтовочного участка не позволяло нестабильное поступление качественной руды с карьера и не выдерживание пропорций в соотношении доставки на склад дробильно-шихтовочного участка руды с большим и меньшим содержанием Al_2O_3 .

Отмечено также непосредственное влияние персонала (операторов) на технологический процесс, причем, обусловленное в том числе отсутствием четких стандартов по управлению процессом.

Выводы: предлагается выравнить процесс доставки руды на склад дробильно-шихтовочного участка, выработать четкую схему (стандарт) ведения процесса шихтовки и усреднения нефелиновой руды на складе в Кия-Шалтырского рудника.

На данном этапе работы проведены испытания для подтверждения основных причин вариабельности и возникновения проблем. Выполненные исследования показали необходимость снижения колебаний качества нефелиновой руды и влияние различных факторов на стабильность данного показателя и на последующие технологические процессы производства глинозема. В данной работе использован структурированный подход по решению проблем. Следующей задачей можно считать стабилизацию объемов производства, улучшение технико-экономических показателей и совершенствование управления процессами системы менеджмента качества, развитие и применение современных инструментов производственных систем.

ОДИН ИЗ СПОСОБОВ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ПЫЛЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.В. Юшкова, В.Г. Кулебакин, Л.В. Коростовенко, П.В. Поляков

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Пыление тонкой фракции (крупностью около 1 мкм) представляет опасность для здоровья окружающих (ПДК пыли глинозема составляет 6 мг/см³). Потери порошкообразного глинозема, поступающего на электролиз, из-за содержания в нем мелкой фракции (-40 мкм) – от 5 до 35 % при транспортировке, обработке и отсосе газов довольно значительны. За счет пыления при транспортировке теряется более 17 кг глинозема на 1 т алюминия. Около 20 кг/т Al для электролизеров Содерберга и 30 кг/т Al для электролизеров с обожженными анодами уносится в систему газоотсоса и аэрационный фонарь.

При увеличении содержания фракции < 45 мкм от 8 до 28 %, потери глинозема при пылении во время загрузки в электролизер Содерберга возрастают с 10 до 189 кг/т Al. При разрушении корки в электролизере под действием горячих газов и десорбции влаги из более холодных слоев глинозема происходит сильное пыление. Возникающие «гейзеры» или «вулканы» глиноземной пыли уносят последний, увеличивая его потери и ухудшая экологическую ситуацию.

Глиноземная пыль с размерами частиц менее 45 мкм ухудшает адсорбционную способность и теплопроводность. Частично осаждаясь на поверхности анода (при концентрации свыше 17 мг/см²), она уменьшает связь между слоями углерода, приводя к расслоению анода [1, 2].

Частицы с размерами менее 20 мкм являются наиболее «пылящими». Их содержание в глиноземах на зарубежных алюминиевых заводах не превышает 0,5 %.

Объект исследования

При исследовании использовали глинозем Николаевского глиноземного комбината марки Г-00 к. Исследовали влияние различных режимов механической активации (МА) на физико-механические свойства глинозема (гранулометрический состав, фазовый состав, угол естественного откоса (УЕО), удельная поверхность, структура) [3].

Механическую активацию проводили в планетарной мельнице М-3 рисунок 1 и вибрационной мельнице СВУ-2 рисунок 2.

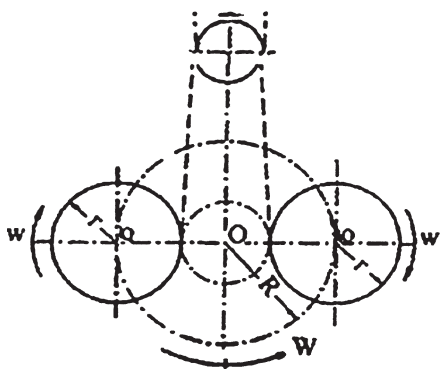


Рис. 1. Принципиальная схема работы планетарной мельницы М-3: R и r – радиусы водила и барабана; W и w – угловые скорости водила и барабана; O и o – центры вращения водила и барабана

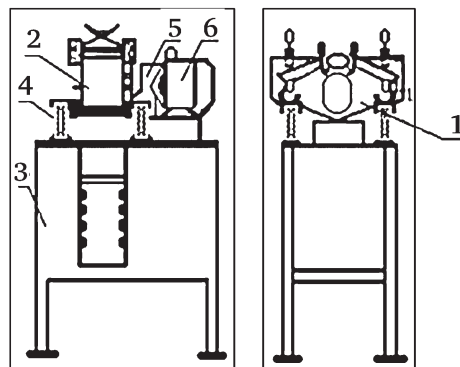


Рис. 2. Принципиальная схема работы вибрационной мельницы СВУ-2: 1 – вибровозбудитель; 2 – камера контейнера; 3 – стол; 4 – опорная пружина; 5 – упругая муфта; 6 – электродвигатель

Методы измерений

Измерение физико-механических свойств глинозема проводили согласно стандартным методикам:

- Угол естественного откоса (УЕО) оценивали по ГОСТ 27802–93 (ИСО 902–76) (погрешность не $> 3^\circ$). По этой методике материал с определенной высоты насыпали на горизонтальную поверхность, находили линейный угол у основания конуса, образованного глиноземом.

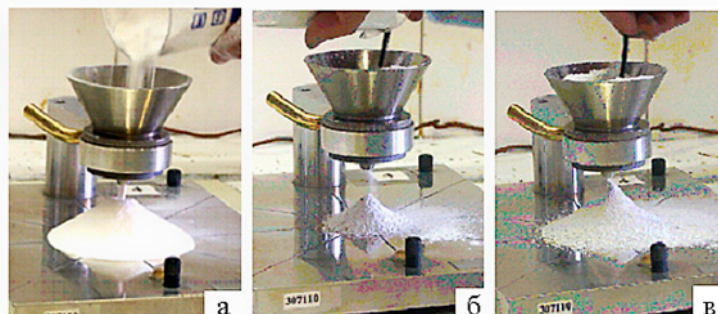


Рис. 3. Внешний вид установки для измерения угла естественного откоса глинозема: а – неактивированного; б и в – активированного в М-3: б – начало насыпания; в – окончания насыпания

- Удельную поверхность ($S_{уд.}$) измеряли методом низкотемпературной адсорбции газообразного азота на поверхности вещества на «Ареамetre-11»;
- Гранулометрический состав глиноземов двух параллельных определений измеряли на анализаторе частиц «Микросайзер» модели 201 С и ситовым методом (неактивированный продукт);
- Снимки исходных и активированных фракций нефторированного и фторированного глиноземов выполняли на растровом электронном микроскопе «РЭМ-100», а при определении УЕО – цифровым фотоаппаратом (рис. 4).
- Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием рентгеновского дифрактометра марки «ДРОН-3» на медном (Cu K α) излучении. С помощью РФА на различных приборах установили аморфизацию кристаллической решетки [4, 5].

Результаты

При определении физико-механических свойств глинозема после МА установлено уменьшение пыления. Это хорошо видно при измерении угла естественного откоса (УЕО) и насыпной плотности, когда при свободном падении глинозем не пылит, а прилипает к поверхности столика (рис. 3).

Угол естественного откоса глинозема после МА увеличивается с 33 до 45 градусов. Если при высыпании неактивированного глинозема в воронку прибора для определения УЕО он формируется в строгой конусообразной форме, то в случае активированного его самопроизвольно сгранулированная, более рыхлая масса разбрасывается по значительно большей площади, что очевидно из сравнения рисунков 3 а и 3 б.

Гранулометрический состав: содержание самой мелкой фракции с размером частиц менее 10 мкм в исходном состоянии – 1,7%, после МА продолжительностью 5 с достигает – 54,5% (табл. 1).

Таблица 1

Результаты опытов по изучению влияния $\tau_{МА}$ глинозема в М-3 (навеска 10 г, мелющих тел 1000 г, режим сухой) на его гранулометрический состав

$\tau_{МА},$ с	Фракция, мкм										
	<10	10–20	20–32	32–45	45–63	63–80	80–100	100–125	125–150	150–200	200–250
0	1,7	1,8	5,6	13,0	22,4	17,0	14,5	11,6	6,3	4,8	1,3
5	54,5	19,6	15,8	6,5	3,0	0,6	0	0	0	0	0
10	60,8	18,9	12,7	3,8	2,5	0,9	0,4	0	0	0	0

Причиной резкого уменьшения $S_{уд}$ глинозема (табл. 2) после МА продолжительностью 5 с является самопроизвольное гранулирование его активированных частиц, которые приобрели повышенную реакционную способность.

Таблица 2

Результаты опытов по изучению влияния $\tau_{МА}$ глинозема в М-3 (навеска 10 г, мелющих тел 1000 г, режим сухой) на его удельную поверхность

$\tau_{МА}, с$	$S_{уд}, м^2/г$	$\tau_{МА}, с$	$S_{уд}, м^2/г$	$\tau_{МА}, с$	$S_{уд}, м^2/г$	$\tau_{МА}, с$	$\tau_{МА}, с$
0	89	20	51	50	33	180	9
5	50	30	33	60	23	240	7
10	59	40	39	120	10	300	6

МА глинозема заметно изменяет форму его частиц. Если в исходной фракции они близки по размерам и по своей геометрии достаточно ограниченные, то в активированной имеют значительный разброс по крупности, овализированы и собраны в агломераты (рис. 4 и 5). Даже при большом увеличении прекрасно видно, как мелкие частички приближены к крупным частицам и собраны в агломераты.

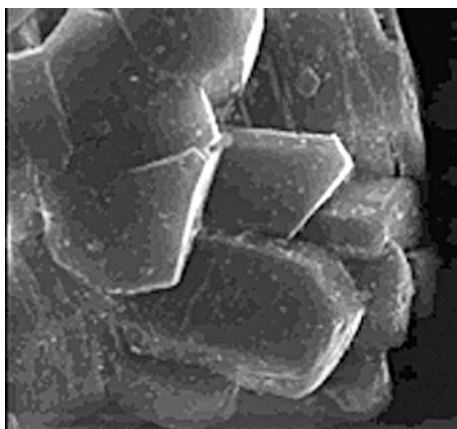


Рис. 4. Микроструктура глинозема до МА. X 3000

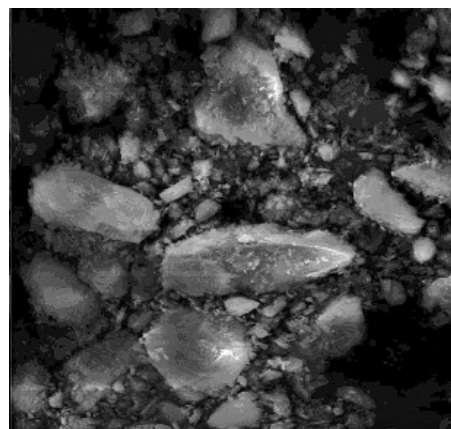


Рис. 5. Микроструктура глинозема после МА. X 3000

Таким образом, уменьшение показателя удельной поверхности как следствие агломерации частиц глинозема после МА, аморфизация кристаллов по результатам РФА, фотографии, выполненные на электронном микроскопе подтверждают самопроизвольное гранулирование глинозема. Это позволяет частичкам активированного глинозема не разлетаться в окружающую среду, а собираться в агломераты и участвовать в технологическом процессе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А. И. Металлургия легких металлов. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.
2. Исаева Л. А., Поляков П. В. Глинозем в производстве алюминия электролизом. – Красноуральск: БАЗ, 2000. – 199 с.
3. Юшкова О. В., Кулебакин В. Г., Поляков П. В. Механическая активация, как способ уменьшения потерь глинозема при транспортировке и электролизе. «Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сибири», Материалы межрегиональной научно-практической конференции «Форум: Нефть. Газ. Геология – 2007», Томск, 16–18 мая 2007 г., С. 357–363.
4. Юшкова О. В., Кулебакин В. Г., Поляков П. В. Эффекты механохимической активации глинозема и Fe –содержащих сульфидов и их связь с обеспыливанием и магнитной сепарацией. «Оборудование и технологии для обогащения рудных и нерудных материалов». Материалы 6-й международной научно-практической конференции. – Новосибирск, 12–14 ноября 2008, Новосибирск, 2008 г. – С. 148–156.

КОНСТРУИРОВАНИЕ ВЫПАРНЫХ АППАРАТОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ИСКЛЮЧЕНИЯ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ВТОРИЧНОГО ПАРА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

В.М. Ронкин, В.М. Ковзель

ЗАО НПП «МАШПРОМ», г. Екатеринбург, Россия

Алюминатные растворы, перерабатываемые в глиноземном производстве имеют сложный состав, в котором присутствуют кристаллизующиеся и накипеобразующие компоненты. Эти растворы являются пенообразующими вследствие наличия в их составе органических соединений [1]. Особенно ощутимо указанное свойство алюминатных растворов проявляется на переделе выпаривания. Поэтому пенообразование накладывает серьезные ограничения на конструкции применяемых выпарных аппаратов. При их разработке чрезвычайно важным вопросом является выбор таких конструкций узлов и внутренних устройств, предназначенных для сепарации пара и исключения образования пены, которые позволят обеспечить нормальную работу данного аппарата с получением конденсата вторичного пара требуемой чистоты.

С учетом сложного состава и различия в проявляемых свойствах в различных условиях, для выпаривания алюминатных растворов применяются различные типы выпарных аппаратов [2]. При предварительном упаривании наиболее целесообразно применение пленочных аппаратов, среди которых наилучшие показатели имеют аппараты с падающей пленкой [3]. Конструктивно данные аппараты как раз и предназначены для переработки пенящихся растворов. Они имеют малый растворный объем, и в них пенообразования удастся избежать [4]. Конструкция выпарного аппарата с падающей пленкой показана на рисунке 1.

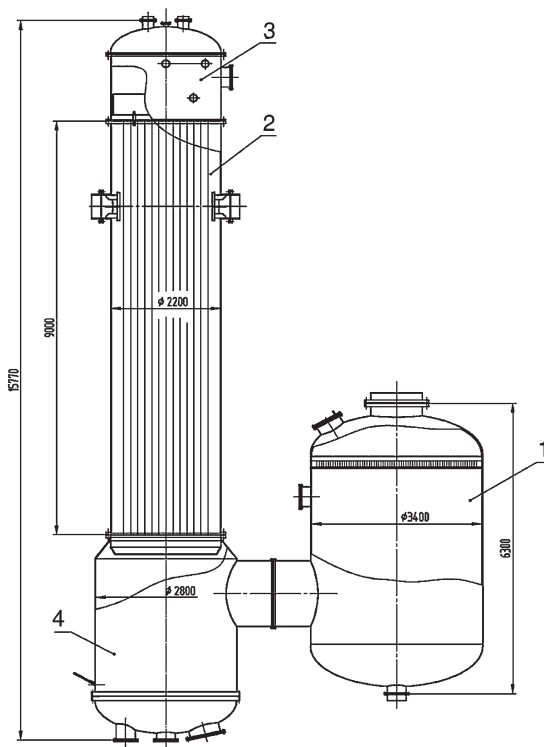


Рис. 1. Выпарной аппарат с падающей пленкой:
1 – сепаратор; 2 – греющая камера; 3 – верхняя растворная камера;
4 – нижняя растворная камера

При выборе типов и конструкций производционных выпарных аппаратов вопросы исключения образования пены в них могут играть решающую роль. Исходя из условий укрупнения соды, эти аппараты должны иметь большое растворное пространство [4]. Однако при упаривании пенящихся растворов большой объем раствора способствует бурному пенообразованию и заполнению пеной парового пространства аппарата. Поэтому рекомендуется выпаривание пенящихся растворов вести в выпарных аппаратах, имеющих малый растворный объем [4], что и осуществляется в действующих производственных корпусах выпарных батарей глиноземного производства, практически не имеющих растворного объема. При этом отсутствие растворного объема отрицательно сказывается на качестве получаемых кристаллов соды, приводя к образованию большого количества мелких кристаллов, наличие которых затрудняет их отделение от раствора [5].

Большинство применяемых в настоящее время производственных корпусов выпарных батарей в глиноземном производстве являются выпарными аппаратами с естественной циркуляцией. Они не имеют большого растворного объема, а расход циркулирующего раствора в них, ввиду небольших скоростей в трубках – невелик. Поэтому в них отсутствует пенообразование.

Пенообразование при выпаривании алюминатных растворов в выпарных аппаратах принудительной циркуляции – серьезное препятствие к их применению. Конструкция данного выпарного аппарата показана на рисунке 2. Имеющийся ранее опыт использования таких аппаратов является негативным [6]. Причем интенсивная циркуляция раствора, характерная для этих аппаратов, еще более способствует образованию пены [7]. Основная причина образования пены – увлажнение вторичного пара пенообразующим раствором, имеющим высокую вязкость и низкое поверхностное натяжение, вследствие чего образуются тонкие и стойкие пленки вокруг пузырьков пара [5]. Предотвратить увлажнение пара раствором, происходящее при образовании пены достаточно трудно. При этом увеличение парового пространства и размеров аппарата не дает ожидаемого эффекта [5].

Для устранения пенообразования применяются различные методы. Среди них часто используется добавление к раствору органических веществ, препятствующих образованию пены, т.е. повышающих поверхностное натяжение [8]. Однако эти вещества будут препятствовать кристаллизации соды из алюминатных растворов. Другая группа химических способов заключается в снижении пенообразования путем удаления из раствора компонентов, обуславливающих высокую вязкость и низкое поверхностное натяжение [5], что является очень сложным и дорогим.

Предотвращения или ограничения вспенивания раствора можно добиться путем изменения гидравлического режима барботирования пара или разрушением пены [7, 8]. Однако рекомендуемые в литературе устройства для механического разрушения пены очень сложны и громоздки. В то же время, известна конструкция тангенциального узла ввода кипящего раствора в сепаратор, которая позволяет разбить пену. Эта конструкция проверена при выпаривании интенсивно пенящихся

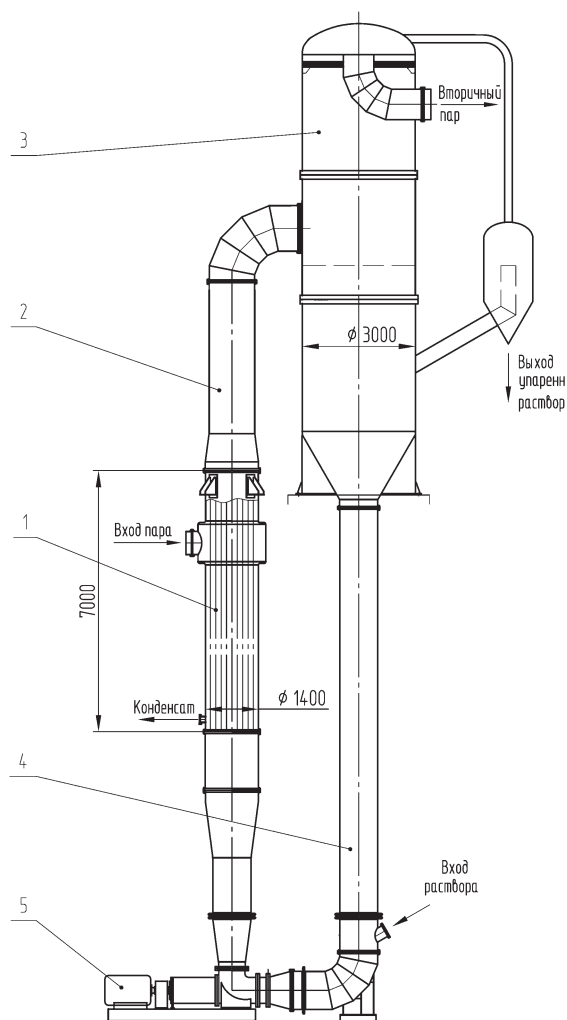


Рис. 2. Выпарной аппарат с принудительной циркуляцией:

- 1 – греющая камера; 2 – труба вскипания;
- 3 – сепаратор; 4 – циркуляционная труба;
- 5 – циркуляционный насос

нитратно-фосфатных пульп в производстве сложных минеральных удобрений и широко внедрена в производство на многих предприятиях [9]. Подобными конструкциями были оснащены производственные выпарные аппараты для опытной выпарной установки УАЗа и пилотной установки БАЗа. В ходе неоднократно проведенных многосуточных испытаний, как на одной, так и на другой установках пенообразование в сепараторе указанных аппаратов было полностью исключено [10]. При этом данные аппараты полностью моделировали условия работы и гидродинамическую обстановку в растворной зоне промышленных выпарных аппаратов и работали на реальных растворах глиноземного производства.

При разработке выпарных аппаратов с принудительной циркуляцией для глиноземного производства необходимо также принять во внимание опыт промышленного применения подобного аппарата на УАЗе в восьмидесятых годах прошлого века, являющийся негативным, прежде всего с точки зрения пенообразования. Тогда один из существующих производственных корпусов на выпарной батарее глиноземного производства был переоборудован в аппарат с принудительной циркуляцией. Для этого к нему был присоединен циркуляционный насос. Испытания данного аппарата показали, что в его сепараторе происходит интенсивное вспенивание раствора, приводящее к усиленному уносу раствора вместе с вторичным паром в греющую камеру следующего корпуса. При этом раствор, содержащий пену с паром, поступая в циркуляционный насос, приводил к кавитации и быстрому выходу из строя рабочего колеса.

Нами были тщательно проанализированы, как конструкция рассматриваемого выпарного аппарата с принудительной циркуляцией, так и условия и результаты проведенных испытаний. Причина неудачных результатов применения данного аппарата заключается, по-нашему мнению, в слишком буквальном следовании разработчиками аппарата требований эксплуатационной службы УАЗа. Испытанный выпарной аппарат имел такие же, как и для аппаратов с естественной циркуляцией площадь поверхности теплообмена, равную 700 м² и диаметр сепаратора, равный 3 м. Для него был применен циркуляционный насос типа ОХГ с высокой производительностью, необходимой для создания необходимых скоростей раствора в трубках. В результате этого расход циркулирующего в аппарате раствора, относительно аппарата с естественной циркуляцией с такими же размерами, был увеличен почти в 2 раза. Вследствие этого были превышены все допустимые пределы значений опускной скорости раствора в сепараторе. Поэтому происходило, так называемое, набухание раствора паром, приводящее к образованию пены. Вторичный пар при этом не успевал отделиться от раствора и уносил его в следующий корпус. Раствор же, в свою очередь, вместе с паром поступал в циркуляционный насос, вызывая кавитацию в нем. В итоге, резюмируя изложенное, можно сделать вывод, что в рассматриваемом аппарате с принудительной циркуляцией было нарушено одно из главных требований при разработке таких аппаратов – создание в сепараторе такой скорости раствора, которая позволяет вторичному пару отделиться от раствора [11]. Данные скорости были определены на основании обобщения производственного опыта и многочисленных экспериментальных данных.

Таким образом, при выборе диаметра сепаратора для выпарных аппаратов с принудительной циркуляцией следует исходить не только из необходимых критериев по сепарации пара, но и из допустимых пределов скоростей движения раствора. При этом диаметр сепаратора должен соответствовать производительности применяемого циркуляционного насоса. Благодаря этому можно будет избежать образования пены в аппарате. Кроме того, при определении размеров сепаратора выпарного аппарата следует учитывать также условия получения вторичного пара с заданной чистотой, а также обеспечения необходимого времени пребывания твердой фазы для увеличения размеров кристаллов соды.

Что касается условий отделения вторичного пара от раствора в аппарате, то при выборе его размеров необходимо принимать скорости пара и размеры сепарационного пространства на основании рекомендаций [12, 13]. Эти рекомендации многократно проверены на промышленном оборудовании. Следование им позволяет получать вторичный пар высокой чистоты, по наличию примесей пригодный для возврата на ТЭЦ в качестве обессоленной воды для питания котлов [14]. При этом, с целью повышения степени очистки вторичного пара в сепараторах выпарных аппаратов устанавливаются брызгоуловители жалюзийного или сетчатого типа. Такие брызгоуловители применяются в настоящее время на глиноземных заводах и показывают хорошую работу. Благодаря им коэффициент очистки пара в выпарных аппаратах составляет около 10000, а содержание гидроксида натрия в конденсате вторичного пара не превышало 27 мг/л, что соответствует требованиям ТЭЦ [5, 14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер А. И., Еремин Н. И. и др. Производство глинозема. –М: Металлургия, 1978. –344 с.
2. Ронкин В. М., Ковзель В. М., Шабуров В. Ю. Применение выпарных аппаратов для концентрирования кристаллизующихся и накипеобразующих растворов в глиноземном производстве//Сборник докладов XIV конференции «Алюминий Сибири-2008». –Красноярск, 2008. –С. 358–365.
3. Картовский Ю. В., Болотов А. А., Чернозубов В. Б. и др. Интенсификация теплообмена в вакуумных аппаратах выпарных батарей глиноземного производства//Цветные металлы, № 3, 1977. –С. 34–37.
4. Колач Т. А., Радун Д. В. Выпарные станции. –М.: Машгиз, 1963. –400 с.
5. Ронкин В. М., Ковзель В. М., Левераш В. И. и др. Совершенствование конструкций выпарных аппаратов с целью повышения эффективности работы выпарных батарей глиноземного производства//Сборник докладов IV Конференции «Алюминий Урала-99». –Краснотурьинск, 1999. –С. 44–48.
6. Ушатинский Н. А., Голуб С. И., Чернозубов В. Б. Выпарные аппараты с вынесенной зоной парообразования конструкции НИИхиммаша.//Труды НИИхиммаша. Вып. 35. –М.: НИИхиммаш, 1960. –С. 3–18.
7. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. –М.: Химия, 1983. –264 с.
8. Перри Дж. Справочник инженера-химика. Т. 2. –Л.: Химия, 1969. – 504 с.
9. Левераш В. И. Выбор конструкций выпарных аппаратов и оптимальных условий выпаривания нитратно-фосфатных пульп//Химическая промышленность, 1975, № 1. –С. 9–52.
10. Ронкин В. М., Ковзель В. М., Малышев А. Б., Фролов С. И. Результаты опытно-промышленных работ по совершенствованию выпарного оборудования глиноземных производств//Сборник докладов XIV конференции «Алюминий Сибири-2008». –Красноярск, 2008. –С. 350–357.
11. Leverash V. I. Principal aspects for the design of evaporations crystallizers//Ind. Crist.-87: Proc. 10 th Symp., Bechyne, Sept. 21–25. –Praga, 1989. –P. 365–371.
12. Кутателадзе С. С., Стырикович М. А. Гидродинамика газожидкостных систем. –М.: Энергия, 1976. –296 с.
13. Голуб С. И., Чернозубов В. Б., и др. Качество дисцилята при термическом обессоливании природных вод на АЭС и ТЭС//Труды Свердловского НИИхиммаша. Вып. № 8 (72). –Екатеринбург, 2001. –С. 41–54.
14. Ронкин В. М., Ковзель В. М., Е. А. Липухин и др. Реконструкция и внедрение в промышленную эксплуатацию вакуумных корпусов выпарных батарей на Богословском алюминиевом заводе//Сборник докладов XI Конференции «Алюминий Урала – 2006». –Краснотурьинск, 2006. –С. 36–38.

УСТАНОВКА ОХЛАЖДЕНИЯ ГИДРАТНОЙ ПУЛЬПЫ ДЛЯ БАТАРЕИ ДЕКОМПОЗИЦИИ

А.Б. Малышев, В.М. Ронкин, В.М. Ковзель

ЗАО НПП «МАШПРОМ», г. Екатеринбург, Россия

Декомпозиция является одним из важнейших переделов в технологии получения глинозема – сырья для производства алюминия. Процесс декомпозиции заключается в разложении алюминатных растворов с выделением в твердую фазу гидрата окиси алюминия [1]. Ввиду специфических свойств алюминатных растворов, для декомпозиции необходимо их охлаждение и наличие твердой фазы в виде гидратной затравки, которая циркулирует через установку [2]. Осуществляют указанный процесс в батарее декомпозеров, состоящей из нескольких последовательно соединенных аппаратов большого объема [3].

Одним из мероприятий, необходимых для получения укрупненного гидрата в процессе декомпозиции, а также увеличения степени его извлечения из алюминатных растворов, так называемой выкрутки, является создание регулируемого последовательного охлаждения декомпозерной пульпы. При этом охлаждение этой пульпы осложняется высоким содержанием в ней твердой фазы, которая имеет высокую твердость и является абразивной [4]. С этой целью применяются различные схемы охлаждения пульпы с использованием разнообразного оборудования: кожухотрубчатых или спиральных теплообменников, установки осевого циркуляционного насоса, охлаждение воздухом [5–7]. Однако, как показывает опыт работы, наиболее эффективно применение поверхностных теплообменников [6, 7].

При выборе схемы установки охлаждения гидратной пульпы возможны различные варианты схемных решений. Среди них главными являются:

- охлаждение потока пульпы на линиях перетока из одного декомпозера в другой;
- охлаждение циркулирующей в декомпозере гидратной пульпы.

Рассмотрение этих вариантов в случае применения поверхностных теплообменников, показывает следующее. При охлаждении пульпы на линиях перетока из одного декомпозера в другой гидравлические и тепловые режимы работы теплообменников могут меняться в широких пределах в зависимости от нагрузки по алюминатному раствору. Однако если нагрузка батареи декомпозиции будет уменьшена, то теплопередача в теплообменниках может снизиться, вследствие снижения скоростей пульпы, так что получение требуемого температурного режима в декомпозерах не будет достигнуто. На наш взгляд, наилучшим способом является охлаждение циркулирующего в декомпозере потока пульпы. Такая схема обеспечивает постоянство температурного режима декомпозеров и теплотехнических показателей теплообменного оборудования, так как не зависит от колебаний расхода пульпы на всю батарею. Изменение нагрузки батареи по перерабатываемой пульпе скажется лишь на изменении расхода охлаждающей воды.

Предварительные расчеты схемы охлаждения циркулирующей в декомпозере гидратной пульпы при заданном температурном режиме показали целесообразность увеличения расхода пульпы через теплообменник. За счет этого, при условии равенства поверхностей теплообменников, примененных в составе установки, общий расход охлаждающей воды может быть снижен более чем в 1,5 раза. Причина этого заключается в том, что при охлаждении большего количества пульпы уменьшается разность температур пульпы на входе и выходе из теплообменника, тем самым увеличивается степень использования температурного потенциала охлаждающей воды. Кроме того, увеличение расхода пульпы через теплообменник облегчает создание достаточно высоких скоростей потоков для обеспечения эффективной теплопередачи, дает возможность конструктивно выполнить теплообменник более простым и отказаться от применения многоходовых аппаратов. Благодаря увеличению расхода пульпы через теплообменник можно также снизить стоимость водооборотного цикла.

На рисунке 1 показан график изменения удельного расхода воды на кубометр циркулирующей в декомпозере пульпы от удельного расхода циркулирующей пульпы на кубометр поступающей на батарею декомпозиции исходной пульпы. Видно, что чем больший расход пульпы циркулирует, тем меньше требуется охлаждающей воды.

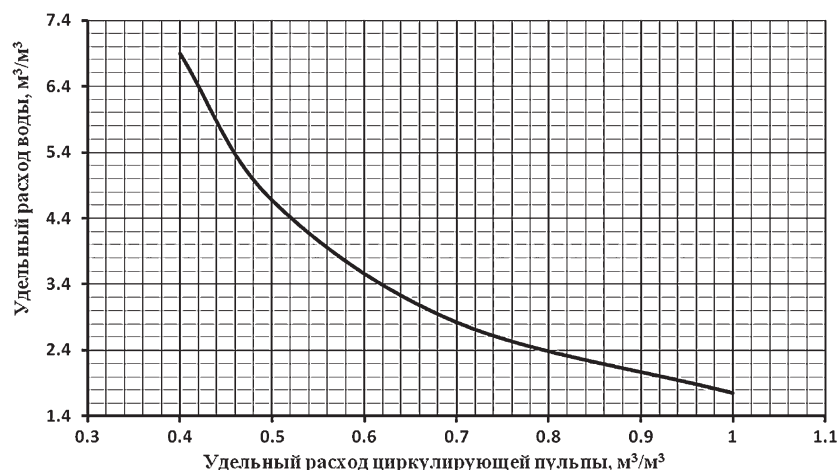


Рис. 1. Зависимость изменения удельного расхода воды на кубометр циркулирующей пульпы от удельного расхода циркулирующей пульпы на кубометр пульпы, поступающей на батарею декомпозиции

Для выбора конструкции теплообменника нами рассмотрены и проанализированы различные типы этих аппаратов. Как уже отмечалось, наиболее эффективны поверхностные теплообменники. Опыт применения спиральных аппаратов показал, что они имеют недостаточную стойкость от эрозионного износа абразивной гидратной пульпы и, в то же время, высокую стоимость. Поэтому, наиболее целесообразно применение кожухотрубчатых теплообменников. В этих аппаратах, за счет применения рациональных конструкций можно создать такие гидравлические режимы, которые обеспечат интенсивный теплообмен, как со стороны гидратной пульпы, так и со стороны воды. При этом особенности их конструкции позволяют защитить отдельные элементы конструкции от действия абразива.

Для выбора оптимальной конструкции нами рассмотрены варианты кожухотрубчатых теплообменников с трубками $57 \times 3,5$ и 38×3 из углеродистой стали и трубками 25×2 из нержавеющей стали. Расчеты коэффициентов теплопередачи указанных аппаратов показали, что с уменьшением диаметра трубок коэффициент теплопередачи теплообменника возрастает, а необходимая поверхность теплообмена – снижается. При этом применение нержавеющих трубок, как показал опыт, позволяет создать в них большую скорость раствора, за счет более высокой стойкости к истиранию. Трубки из углеродистой стали в условиях охлаждения высококонцентрированной гидратной пульпы, как правило, разрушаются в течение года. Нержавеющие трубки, согласно опыту работы, а также данных коррозионных испытаний, способны работать гораздо дольше – не менее, чем в 5–7 раз.

Конструкции проработанных вариантов теплообменников показаны на рисунке 2. Их показатели приведены в таблице 1.

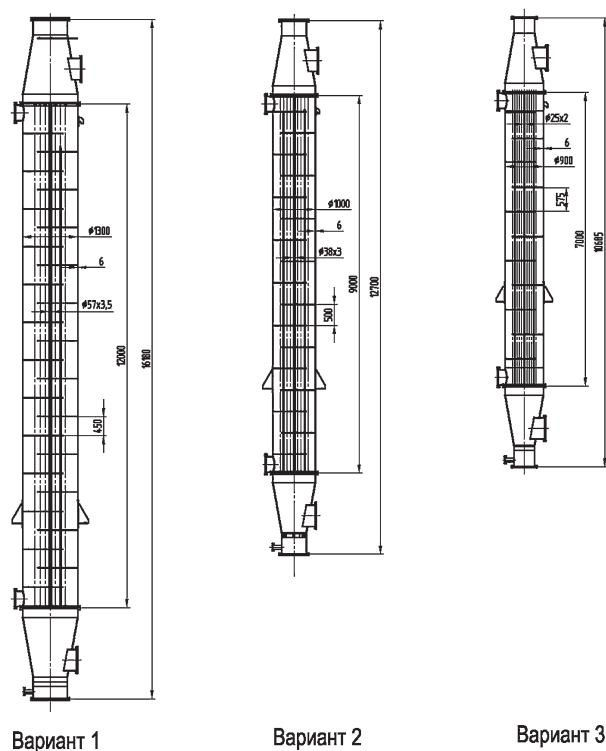


Рис. 2. Различные варианты конструкции теплообменника для охлаждения гидратной пульпы

Таблица 1

**Показатели различных вариантов конструкции теплообменника
для охлаждения гидратной пульпы**

Показатель	Единица измерения	Вариант 1 (трубки из угл. стали)	Вариант 2 (трубки из угл. стали)	Вариант 3 (трубки из нерж. стали)
Длина трубок	м	12	9	7
Количество трубок	шт	217	305	543
Поверхность теплообмена	м ²	440	300	275
Масса аппарата	т	17,4	10,1	6,85
Масса трубок	т	12,2	7,08	4,34
Срок службы трубок	год	1	1	Не менее 5

Следует также отметить, что для достижения эффективной теплопередачи в межтрубном пространстве теплообменников должны быть горизонтальные перегородки, обеспечивающие равномерное поперечное движение охлаждающей воды между трубок с необходимой скоростью. Благодаря этим перегородкам теплоотдача со стороны воды увеличивается в 10–15 раз по сравнению с продольным омытием. Вследствие этого в теплообменнике обеспечивается интенсивная теплопередача.

Применение трубок из углеродистой стали, имеющих малый срок службы, приведет к их быстрому выходу из строя и необходимости в замене. Как нам известно, при замене трубок в теплообменниках глиноземного производства монтажниками для своего удобства вырезаются поперечные перегородки в межтрубном пространстве. Такой ремонт теплообменника, по-нашему мнению, категорически недопустим. При отсутствии перегородок будет коренным образом изменен характер теплоотдачи от воды к трубкам. В результате произойдет резкое снижение коэффициента теплопередачи, и требуемое охлаждение пульпы не будет достигнуто. Из этого следует, что при выходе теплообменных трубок из строя необходимо менять не только трубки, а всю теплообменную камеру с перегородками. Другим выводом из изложенного является целесообразность применения нержавеющей теплообменных трубок, ввиду того, что они имеют длительный срок службы.

Приведенные материалы показывают, что наиболее рационально применение теплообменника с трубками диаметром 25×2 из нержавеющей стали. Применение таких трубок позволяет намного снизить массу, как всего аппарата, так и трубок по сравнению с другими вариантами конструкций. За счет этого, общая стоимость предлагаемого теплообменника с более дорогими нержавеющими трубками будет сопоставима со стоимостью теплообменника с трубками 38×3 из углеродистой стали и более, чем в 1,5 раза ниже стоимости теплообменника с трубками 57×3,5.

Важным вопросом является выбор способа прокачивания циркулирующей пульпы через теплообменник. При этом возможно три варианта:

- циркуляция пульпы с помощью подачи воздуха (эрлифт);
- подача пульпы центробежным насосом;
- подача пульпы осевым насосом.

Для рассмотрения и выбора экономически обоснованного способа охлаждения гидратной пульпы, эти варианты оценивались с точки зрения затрат электроэнергии и капитальных вложений. При этом в качестве циркуляционного насоса рассматривались применение осевого насоса с необходимой производительностью и минимальным напором и центробежного насоса с минимально возможным напором. Для этих насосов, а также компрессора подачи воздуха определялась потребляемая мощность и проводилась оценка стоимости оборудования, приходящиеся на один теплообменник. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Показатели различных вариантов подачи пульпы через теплообменник

Показатель	Ед. изм.	Воздух	Центробежный насос	Осевой насос
Напор насоса	м	–	10	2,5
Потребляемая мощность	кВт	39	93	23
Удельный коэффициент стоимости оборудования и сооружений относительно стоимости теплообменников		0,5	1,1	0,9

В расчетах удельной стоимости затрат на осуществление циркуляции пульпы в декомпозиере учтена стоимость двух компрессоров (рабочего и резервного) и строительства здания для размещения насосов.

Как видно из таблицы, наиболее приемлемым и экономически целесообразным является вариант с подачей пульпы через теплообменник при помощи воздуха, т.е. эрлифта. Следует также учесть, что при использовании насосов возникает необходимость дополнительных затрат на ремонт и замену рабочего колеса, ввиду износа при работе с абразивной пульпой [7]. Поэтому, по-нашему мнению, наиболее предпочтительным является применение для циркуляции пульпы воздуха. В этом случае, несмотря на некоторое увеличение затрат электроэнергии, потребуются наименьшие капитальные и эксплуатационные затраты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер А. И., Еремин Н. И. и др. Производство глинозема. –М: Металлургия, 1978. –344 с.
2. Савченко А. И., Савченко К. Н. Декомпозиция и повышение качества гидроксида алюминия. –Краснотурьинск, 2005. –156 с.
3. Еремин Н. И., Наумчик А. Н., Козаков В. Г. Процессы и аппараты глиноземного производства. –М.: Металлургия, 1980. –360 с.
4. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема. –М.: Металлургия, 1970. –320 с.
5. Аминов. С. Н., Луцкая Е. П., Карпов Н. А., Реализация программы укрупнения глинозема. //Цветные металлы, 2005, № 6. –С. 49–53.
6. Вайлерт А. В. Практическое применение спиральных теплообменников «Alfa-laval» в процессе декомпозиции глиноземного производства. //Сборник докладов VIII конференции «Алюминий Урала – 2003». –Краснотурьинск, – С. 35–38.
7. Ковзель В. М., Швырев Н. П., Аминов А. Н., Липухин Е. А. и др. Результаты промышленной эксплуатации декомпозиера 2/10 с циркулирующей суспензией, оснащенного кожухотрубчатый теплообменником – охладителем. //Сборник докладов X конференции «Алюминий Урала – 2005». –Краснотурьинск, 2005. –С. 68–69.

АНАЛИЗ РАБОТЫ МОДЕРНИЗИРОВАННОГО ВЫПАРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ НА УРАЛЬСКОМ И БОГОСЛОВСКОМ АЛЮМИНИЕВЫХ ЗАВОДАХ И ГЛИНОЗЕМНОМ ЗАВОДЕ «FRIGUIA», г. ФРИЯ (ГВИНЕЯ)

В.М. Ковзель¹, В.М. Ронкин¹, О.Г. Жарков², О.В. Паздников³, С.В. Верхотуров⁴

¹ ЗАО НПП «Машпром», г. Екатеринбург, Россия

² ОАО «УАЗ-СУАЛ», г. Каменск-Уральский, Россия

³ ОАО «БАЗ-СУАЛ» г. Краснотурьинск, Россия

⁴ Администрация г. Краснотурьинска, Россия

Одним из наиболее энергопотребляющих переделов в глиноземном производстве алюминиевых заводов является стадия концентрирования маточных растворов, поступающих с декомпозиции. Поэтому вопрос снижения энергозатрат на этом переделе является достаточно актуальным.

Растворы, поступающие на выпаривание, являются многокомпонентными системами, содержащими Na, Al, Si, OH, Co₃, органику и другие соединения. Суммарная концентрация солей в них составляет 250–300 г/л. Присутствуют как легкорастворимые, так и труднорастворимые соединения. Концентрирование растворов на данной стадии осуществляется, как правило, в два раза и происходит в многокорпусных противоточных выпарных установках. Это позволяет говорить о достаточно эффективной рекуперации тепла.

В то же время батареи имеют очень небольшой межпромысловый период работы. Как правило, через 6–8 часов эксплуатации уже невозможно достигнуть требуемой степени концентрирования. Поэтому приходится снижать количество подаваемого на батарею раствора с целью получения оборотного алюминатного щелока требуемой концентрации. Практика эксплуатации показывает, что через 18–20 часов эксплуатации производительность установок понижается на 30–40%. Поэтому батареи выводят на промывку. И хотя данная операция осуществляется маточными растворами, вывод батареи на 3–4 часа из цикла через каждые 20 часов работы обуславливает значительное снижение производительности всего передела. Кроме этого требуются дополнительные затраты пара на нагрев раствора и электроэнергии на его перекачку. Следует также отметить, что первые (высокотемпературные) корпуса батарей периодически подвергают химчистке с использованием растворов кислоты. Это, в свою очередь, приводит к появлению на переделе больших количеств отработанных растворов.

Основная причина столь непродолжительной работы батарей – образование инкрустаций на теплообменной поверхности выпарных аппаратов. Следствием этого является увеличение термического сопротивления и, соответственно, уменьшение количества тепла, передаваемого от пара к концентрируемой жидкости. Поэтому при разработке аппаратов для выпаривания маточных растворов в первую очередь необходимо предусматривать мероприятия, уменьшающие вероятность образования отложений на теплообменной поверхности.

Как правило, большинство выпарных батарей, эксплуатирующихся в глиноземном производстве, оснащены выпарными аппаратами с естественной циркуляцией. То есть движение раствора в аппаратах осуществляется вследствие его значительного перегрева в теплообменных трубах и последующего вскипания. Рассматривая гидродинамическую обстановку около теплообменной поверхности следует отметить, что максимальная полезная разность температур между теплоносителем и нагреваемым раствором находится около стенки, в ламинарном слое. Соответственно в этой зоне происходит и максимальный перегрев жидкости. В то же время скорость движения потока минимальна именно в пристенном слое. А это, в свою очередь, приводит к вскипанию жидкости, образованию паровых пузырей и выделению твердой фазы, которая, как правило, образует инкрустации на стенках. При наличии в растворе солей с обратной растворимостью большие перегревы также способствуют выделению твердой фазы из жидкости.

Следует отметить, что для увеличения объемной циркуляции в аппаратах данного типа повышают тепловую нагрузку, то есть увеличивают полезную разность. А это в свою очередь интенсифицирует процесс образования отложений.

Поэтому сразу напрашивается вывод о необходимости применения для концентрирования алюминатных растворов аппаратов с циркуляционными насосами. Использование насосов позволяет достигнуть требуемой скорости движения жидкости в теплообменных трубках независимо от величины тепловой нагрузки.

Опыт проектирования и эксплуатации данного типа аппаратов у специалистов НПП «Машпром» был. Кроме этого, с целью уточнения технических параметров работы оборудования применительно к концентрированию рассматриваемых растворов, были проведены дополнительные исследования на пилотных установках, в состав которых входили аппараты с циркуляционными насосами. Это, в частности, аппараты с падающей пленкой и аппараты с принудительной циркуляцией.

Как показали результаты проведенных исследований, для предварительного концентрирования маточных растворов наиболее целесообразно применение выпарных аппаратов с падающей пленкой и рециркуляцией раствора; для упаривания растворов «на кристалл» необходимо использование аппаратов с принудительной циркуляцией.

Учитывая, что в первую очередь предполагалась реконструкция аппаратов, где осуществлялось концентрирование раствора без выделения твердой фазы, то существующие аппараты с естественной циркуляцией были реконструированы в аппараты с падающей пленкой.

Основные технические задачи, которые стояли перед разработчиками оборудования, организация равномерного орошения теплообменной поверхности, определение оптимального количества жидкости, подаваемой в теплообменные трубки, а также величина тепловой нагрузки.

Как показали результаты ранее проведенных испытаний на опытных установках, получение сплошной пленки и исключение «оголения» теплообменной поверхности позволяло значительно снизить вероятность образования инкрустаций на стенках трубок.

В 2002–2004 годах на ряде батарей Уральского и Богословского алюминиевых заводов начались работы по реконструкции отдельных аппаратов с естественной циркуляцией в аппараты с падающей пленкой. Это в частности 4/26, 4/27, 2/21, 3/21, 4/21, 5/21 на УАЗе, 3/3, 3/5 и 3/7 на БАЗе.

Данной реконструкции способствовала существующая компоновка технологического оборудования на площадках и по отметкам. Расположение нижней растворной камеры теплообменника на отметке 7,2 м позволяло обеспечить безкавитационный режим работы циркуляционного и перекачивающего насосов, располагающихся на отметке 0,0. Значительно упростило задачу по организации подачи раствора в теплообменные трубки и существующее взаимное расположение сепаратора и греющей камеры.

Последующая их эксплуатация свидетельствует о правильности выбранных технических решений.

Анализ теплотехнических показателей работы модернизированных аппаратов позволяет сделать заключение, что в процессе работы они практически не изменяются. То есть образование инкрустаций на теплообменной поверхности незначительно. Соответственно, можно сказать, что данные аппараты не лимитируют работу батарей.

Мягкое прокипание раствора в пленке и установке оригинальных сепарационных устройств позволило получить конденсат вторичного пара требуемого качества.

Следует отметить, что раздельный вывод циркулирующего и выпаренного раствора из нижней растворной камеры обеспечивает требуемую плотность орошения теплообменных трубок независимо от количества раствора, поступающего в аппараты.

Особого внимания заслуживает вопрос правильного выбора циркуляционного и перекачивающего насосов, а также конструктивное оформление распределительных устройств в верхней растворной камере.

Сводный баланс работы оборудования показывает, что реконструкция только одного корпуса батареи позволяет повысить производительность установки на 10–12 %.

Одновременно полученные результаты еще раз подтвердили, что применять выпарные аппараты с падающей пленкой наиболее целесообразно для концентрирования растворов, не образующих в процессе выпаривания твердую фазу.

Как правило, на Богословском и Уральском алюминиевых заводах выпаривание основной массы оборотных маточных растворов осуществляется в четырехкорпусных

противоточных выпарных батареях. При этом выделение твердой фазы, представленной в основном содой и гидроалюмосиликатами, происходит в последнем по ходу раствора высокотемпературном корпусе.

В 2003 году была осуществлена реконструкция 21-й пятикорпусной выпарной батареи на УАЗе. 5, 4, 3 и 2 корпуса батареи были переделаны в аппараты с падающей пленкой. Результаты последующей эксплуатации выпарной батареи показали, что не только первый корпус по ходу пара, но и второй лимитируют работу всей батареи. Наиболее вероятной причиной данного результата является иная, по сравнению с четырехкорпусными, кратность упаривания по ступеням. Это обуславливает выделение твердой фазы из раствора не только в продукционном высокотемпературном корпусе, но и в предпродукционном. Следствием данного процесса является образование отложений на теплообменной поверхности и уменьшение коэффициента теплоотдачи.

Упаривание растворов с выделением твердой фазы наиболее целесообразно, по нашему мнению, осуществлять в выпарных аппаратах с принудительной циркуляцией. Это подтверждают и ранее проведенные исследования на Богословском и Уральском алюминиевых заводах.

Несколько иная ситуация получилась после реконструкции одной из пятикорпусных выпарных батарей на глиноземном заводе «FRIGUIA», г. Фрия (республики Гвинея). Данные батареи оснащены выпарными аппаратами с восходящей пленкой жидкости. Значительный нагрев раствора в трубках и его последующее кипение способствует образованию инкрустаций на теплообменной поверхности и снижению производительности установок.

Следует отметить, что конструктивное исполнение данных аппаратов отличается от аппаратов, используемых на БАЗе и УАЗе. Сепаратор в них расположен соосно с греющей камерой, а сливной штуцер нижней растворной камеры находится на расстоянии 1,5 м от отметки 0,0. Поэтому при реконструкции одной из батарей были использованы технические решения, апробированные ранее на Павлодарском алюминиевом заводе. Подача исходного раствора осуществлялась в нижнюю часть сепаратора, расположенного над греющей камерой, а в каждую теплообменную трубку (в районе верхней трубной решетки) была установлена вставка, представляющая собой трубку меньшего диаметра длиной 450–500 мм.

Предполагалось, что кольцевой зазор между вставкой и теплообменной трубкой будет формировать пленку жидкости, стекающую вниз, а образующийся при кипении раствора пар отводиться через вставку в сепаратор.

Последующая эксплуатация реконструированной батареи показала неэффективность внедренных технологических решений. Установка имела самые низкие эксплуатационные показатели.

При вскрытии аппаратов выяснилось, что все кольцевые зазоры в теплообменных трубках заросли. Поэтому нисходящее движение раствора и восходящее перемещение вторичного пара осуществлялось во вставке, навстречу друг другу. Соответственно говорить о сохранении сплошности падающей пленки не имеет смысла.

Очевидно, здесь необходимы другие технические решения, и мы готовы представить их Заказчику.

Значительное влияние на работу выпарных батарей и снижение энергозатрат оказывает установка охладителей пара. Как правило, пар, поступающий в выпарные батареи, является перегретым по отношению к температуре конденсации его в греющей камере. Для обеспечения передачи нагреваемому раствору максимального количества тепла и увеличению производительности батареи необходимо перегретый пар охлаждать. Разработка и внедрение охладителей пара оригинальной конструкции на Уральском алюминиевом заводе позволили повысить производительность выпарных батарей на 5–7% без увеличения расхода свежего греющего пара.

Учитывая постоянное возрастание стоимости энергоносителей, очень актуальной является проблема рекуперации вторичного тепла.

Используемые в настоящее время многоходовые подогреватели раствора достаточно быстро зарастают.

Это обусловлено значительной величиной нагрева раствора в них и наличием солей с обратной растворимостью. При большом перегреве происходит их выделение из жидкости, в первую очередь в ламинарном подслое, и образование на стенках слоя инкрустаций. Соответственно эффективность работы данного оборудования резко снижается.

В ЗАО НПП «Машпром» разрабатываются и начинают внедряться циркуляционные подогреватели раствора. Конструкция данных аппаратов позволяет нагревать растворы на 30–40 °С. При этом перегрев раствора в греющей камере подогревателя не превышает 2–3 °С, а полезная разность температур составляет 12–15 °С. Соответственно вероятность образования инкрустаций на теплообменной поверхности значительно уменьшается.

Таким образом, разработка выпарного и теплообменного оборудования с учетом гидродинамической обстановки в аппаратах, закономерностей процесса теплообмена и свойств концентрируемых растворов позволяет создавать оборудование с высокими эксплуатационными показателями. А их применение дает возможность увеличить производительность технологических переделов без установок дополнительного оборудования, снизить энергозатраты, уменьшить объем капитальных затрат и габариты производственных помещений.

ХИМИКО-СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГЛИНОЗЕМОВ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ

В.М. Сизяков, А.А. Власов, В.Ю. Бажин, В.В. Гембицкий, И.М. Гембицкая

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

В производстве алюминия глинозем Al_2O_3 является основным расходуемым компонентом, который растворяется в электролите и подвергается электролитическому разложению с получением катодного алюминия и анодных газов. Оксид алюминия участвует в образовании настыва, является тепловой изоляцией ванны и, находясь на корке электролита, улавливает пары фторидов. В совокупности с дробленным электролитом он является укрывным материалом обожженных анодов, предотвращая их от окисления. Глинозем – это наилучший адсорбент газообразных и твердых фторидов в сухой газоочистке. В связи с совершенствованием процесса электролиза алюминия требования к качеству глинозема за последнее время значительно возросли [1].

При хранении и транспортировке внутри завода глинозем подвергается механическому и физико-химическому воздействию. В результате происходит изменение его свойств, которые оказывают негативное влияние на эффективность процесса электролиза алюминия. Для того чтобы выявить особенности влияния отдельных технологических этапов на качество глинозема, был произведен поэтапный отбор проб глинозема на алюминиевых заводах России, применяющих различные технологии электролиза, транспортировки и хранения. Рассматривается поэтапное изменение физико-химических свойств глинозема, отобранного с разных участков электролизного цеха и сухой газоочистки на Красноярском алюминиевом заводе.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Экспериментальная часть

Отбор проб глинозема проводили на ОАО «РУСАЛ Красноярск» в январе 2010 года на участке сухой газоочистки 4 серии и в корпусе № 7, в котором расположены электролизеры с обожженными анодами, работающие при силе тока 172 кА. Схема отбора проб глинозема представлена на рисунке 1.

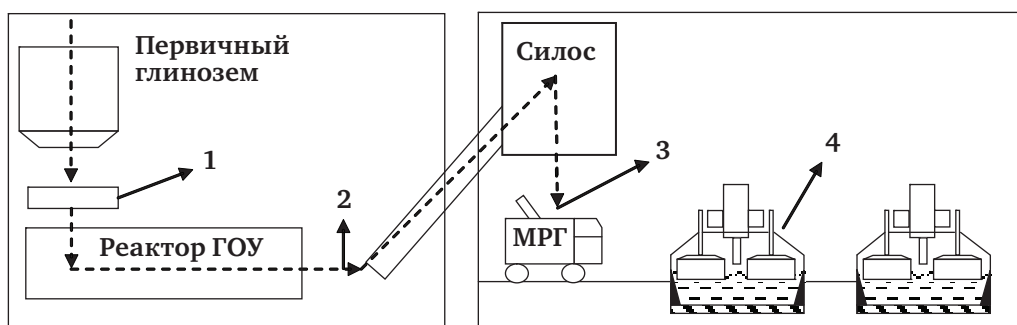


Рис. 1. Схема отбора исследуемых образцов глинозема

Отбор и хранение образцов глинозема проводили с использованием герметичной тары согласно стандарту [2]. Для того чтобы определить степень влияния различных технологических узлов на физико-химические свойства глинозема, были изучены структурные особенности частиц, определен вещественный и гранулометрический состав образцов глинозема. Все исследования проведены в Отделе аналитических исследований ЦКП СПГТИ (ТУ).

Изучение гранулометрического состава было проведено при помощи лазерного анализатора Horiba LA-950. Результаты представлены в таблице 1 и на рисунке 2.

Таблица 1

Гранулометрический состав образцов глинозема

№	Содержание фракций мкм, %								
	-10,1	-29,9	-51,5	-67,5	-88,6	-116,2	-133,1	-152,5	+152,5
1	1,958	6,398	17,672	17,692	20,069	17,428	6,072	4,455	8,256
2	0,958	4,301	11,2	16,563	26,808	22,999	6,896	4,492	5,783
3	1,839	4,211	11,522	17,523	26,256	22,028	6,67	4,339	5,612
4	2,017	6,311	20,119	22,243	24,315	15,23	3,978	2,514	3,273

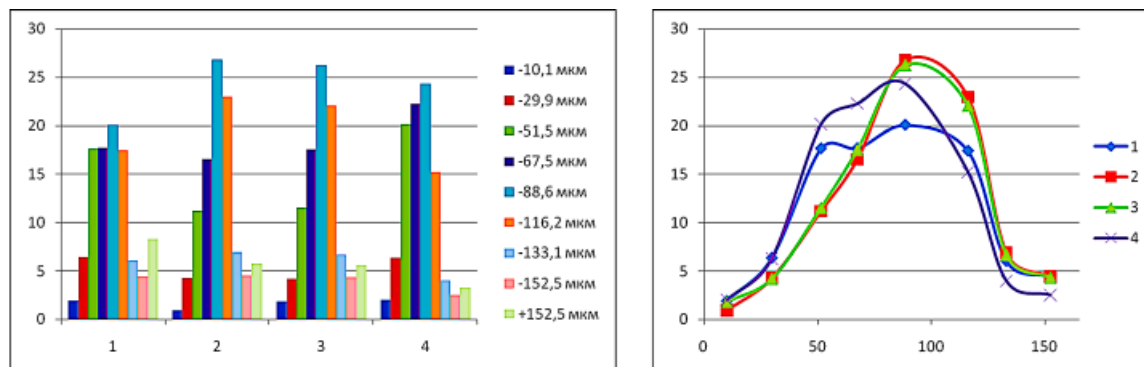


Рис. 2. Распределение фракций глинозема по образцам

Определение содержания элементов выполнено при помощи рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием метода фундаментальных параметров (полуколичественный анализ).

Таблица 2

Химический состав образцов глинозема

№	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	C+S	F	MOI	LOI
1	0,051	0,032	0,014	0,011	0,18	97,1	–	0,49	0,07	0,05	1,0	1,0
2	0,065	0,072	0,044	0,049	0,36	93,1	0,028	0,92	0,3	0,8	1,0	4,24
3	0,07	0,19	0,031	0,093	0,069	92,9	0,38	0,72	0,22	0,51	2,4	2,46
4	0,042	0,037	0,025	0,006	0,076	92,9	–	0,61	0,21	0,46	1,4	4,64

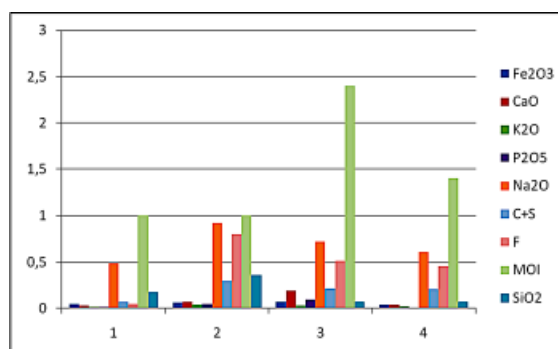


Рис. 3. Распределение примесей по образцам глинозема

Помимо перечисленных элементов в пробах присутствуют следы Ga, Ni, Zn, Cr.

Гранулометрический состав соответствует изменениям содержания примесей в глиноземе. Поэтому для понимания механизмов взаимного влияния этих двух показателей качества были проведены микроструктурные исследования зерен глинозема.

Структурное исследование осуществлялось методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV (JEOL, Япония) с аналитической приставкой INCA (Oxford, Великобритания).

Вызывают интерес результаты исследований, проведенные с использованием аналогичных методов относительно взаимодействий частиц глинозема с электролитом специалистами Alcoa Technology [3].

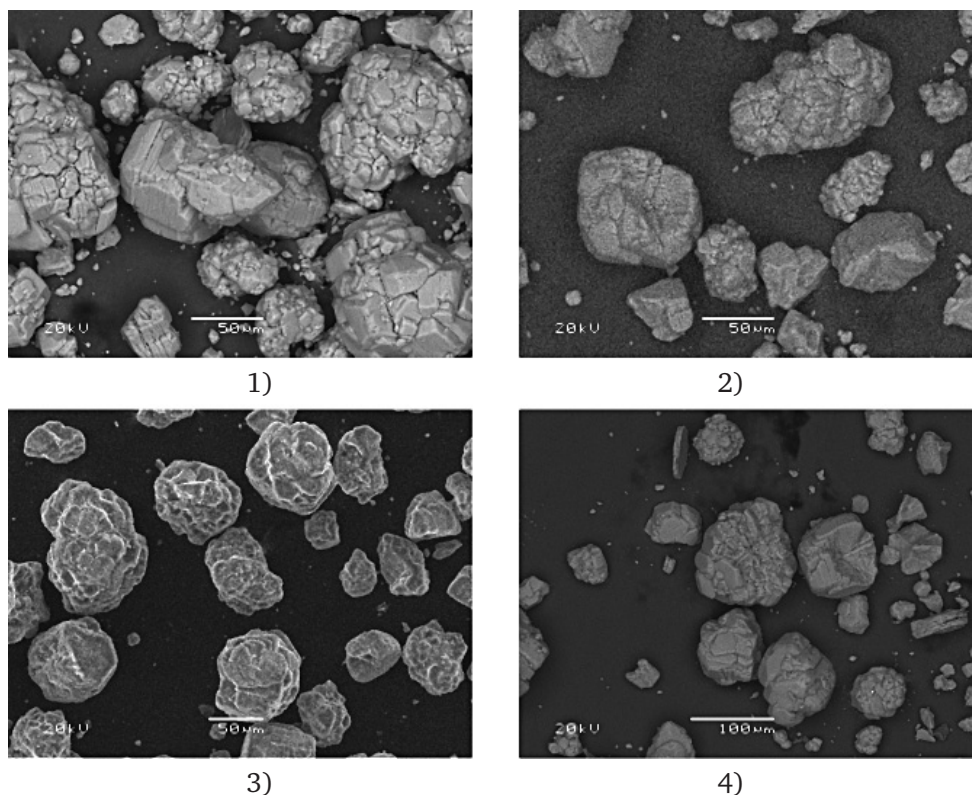


Рис. 4. Микроструктура образцов глинозема

Обсуждение результатов

В результате транспортировки и хранения глинозема на этапе от участка газоочистки до дозатора система АПГ глинозем подвергается различному воздействию.

Участок 1–2 – до и после сухой очистки отходящих от электролизеров газов. Реактор представляет собой вертикальную колонну с пережимом в центральной части. Очищаемый газ поступает в реактор снизу и, встречаясь в адсорбционной зоне с глиноземом, очищается от фтористого водорода, полиароматических углеводородов, SO_2 , диоксида и оксида углерода.

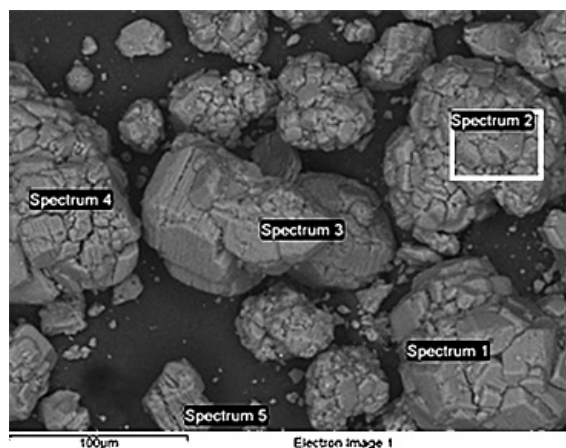


Рис. 5. Поверхность частицы образца глинозема № 1

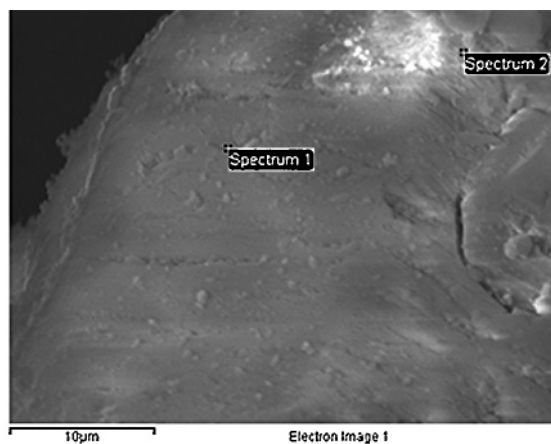


Рис. 6. Поверхность частицы образца глинозема № 2

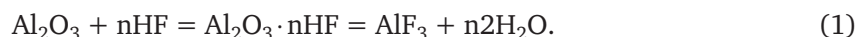
Глинозем, прошедший сухую газоочистку, характеризуется минимальным содержанием мелкой фракции и повышенным содержанием примесей, при этом содержание крупной фракции + 152,5 значительно уменьшилось. Микроструктурные исследования частиц фторированного глинозема свидетельствуют об агломерации глиноземной пыли (поверхностных осколков) и увеличении удельной площади поверхности частиц.

Таблица 3

Химический состав образцов глинозема №№ 1 и 2

Спектры	O	F	Na	Al	Итого
Образец № 1					
Спектр 1	47,07	–	–	52,93	100,00
Спектр 2	47,07	–	–	52,93	100,00
Спектр 3	47,07	–	–	52,93	100,00
Спектр 4	47,07	–	–	52,93	100,00
Спектр 5	47,07	–	–	52,93	100,00
Образец № 2					
Спектр 1	44,01	20,33	1,72	33,93	100,00
Спектр 2	43,33	9,14	–	47,53	100,00

Установлено, что фторирование глинозема происходит только с участием двух соединений, фторводорода и тетрафторалюмината натрия. Полученные результаты соответствуют данным ОА ВАМИ [4] и Гротхейма [5], которые говорят о том, что механизм процесса фторирования глинозема основан на хемосорбции фтористого водорода оксидом алюминия:



Данные об увеличении влаги во фторированном глиноземе также подтверждают данный механизм адсорбции. Однако природа связи влаги до конца остается неясной. Из таблицы (2) видно, что после участка газоочистки происходит увеличение гидратной и кристаллизационной влаги, а содержание адсорбированной влаги остается на прежнем уровне.

Данные РФА анализа образцов глинозема №№ 1 и 2 представлены на рисунке 7.

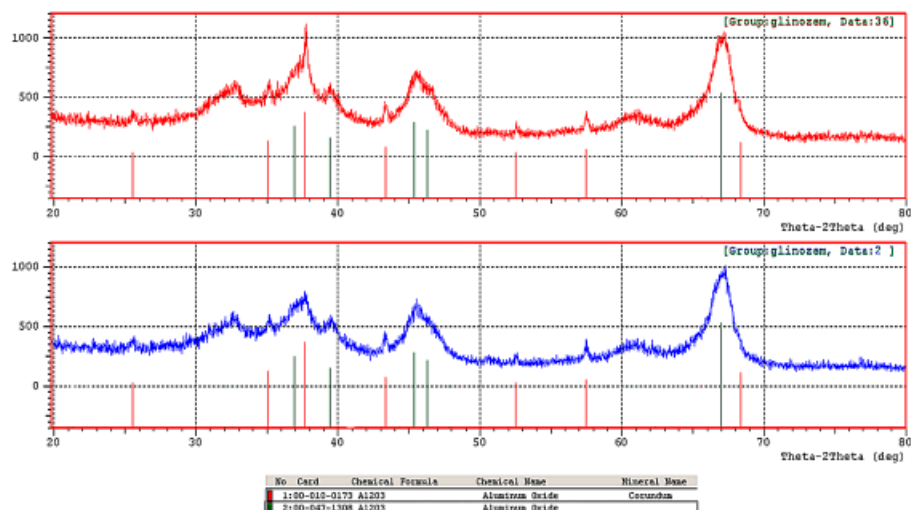


Рис. 7. Характеристики интенсивностей рентгеновского излучения альфа-фазы (красные линии) и других фаз (зеленые линии) для образцов глинозема №№ 1 (вверху) и 2 (внизу)

Из рисунка 6 видно, что после обработки глинозема отходящими электролизными газами происходит снижение содержания альфа-фазы Al_2O_3 . Содержание же остальных фаз остается постоянным, следовательно, нельзя говорить о переходах альфа-фазы в другие. В литературе также не обнаружено данных об обратных фазовых переходах альфа- Al_2O_3 алю-

миния. Однако спектры альфа-оксида алюминия становятся более широкими (размытыми), что может свидетельствовать об изменении расстояния между атомами в кристаллической решетке. Вероятно, подобные изменения связаны с внедрением в решетку альфа-оксида алюминия других химических элементов. Можно предположить, что фторводород проникает внутрь решетки глинозема, и подобно механизму, описанному в [4, 5], образуется внутрикристаллическая влага, которая и была обнаружена при прокаливании пробы глинозема № 2. Использование методов наноструктурных исследований позволит объяснить механизмы, приводящие к разрушению кристаллической структуры альфа-оксида алюминия в результате взаимодействия с компонентами отходящих электролизных газов.

Обнаружены прямые связи Al-F, что опровергает данные Хайленда [6]. Микроструктурные исследования свидетельствуют о различном механизме связи тетрафторалюмината и фторводорода. Из рисунка 8 и таблицы 4 видно образование фторида алюминия, то есть хемосорбция фторводорода преимущественно протекает на участках деформации кристаллов оксида алюминия. HF проникает в неровности, трещины, шероховатости, тем самым сглаживая поверхность зерна оксида алюминия. Тетрафторалюминат же, наоборот, адсорбируется на поверхности, покрывая частицу оксида алюминия рыхлым слоем.

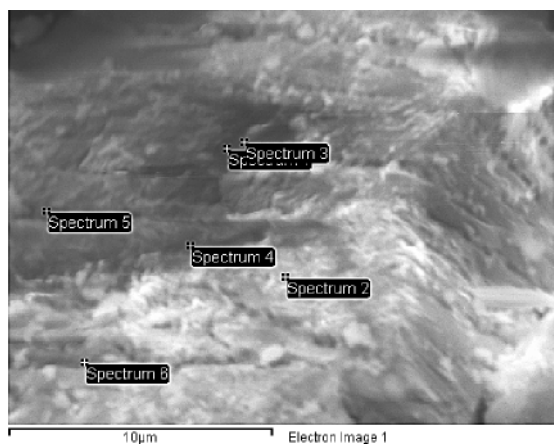


Рис. 8. Поверхность частицы образца глинозема № 2, покрытая пленкой тетрафторалюмината натрия

Таблица 4

Химический состав образца глинозема № 2 покрытого пленкой тетрафторалюмината натрия

Спектры	O	F	Na	Al	Итого
Спектр 1	44,01	20,33	1,72	33,93	100,00
Спектр 2	57,07	5,51	–	37,42	100,00
Спектр 3	56,20	7,74	1,23	34,84	100,00
Спектр 4	61,44	–	–	38,56	100,00
Спектр 5	58,85	5,51	–	35,63	100,00
Спектр 6	53,66	10,30	–	36,04	100,00

Образование поверхностных пленок тетрафторалюмината натрия при сухой очистки газов приводит к увеличению содержания влаги за счет хемосорбции фтористого водорода. По-видимому, это способствует образованию на поверхности зерен оксида алюминия новых участков с повышенной энергией связи к оксиду глинозема. В результате интенсивного перемешивания в реакторе газоочистки мелкие частицы глинозема агломерируются на поверхности более крупных частиц, что обуславливает повышение содержания крупной фракции после сухой газоочистки.

При перекачке глинозема при помощи пневмотранспорта на участке 2–3 с ГО до корпусного силоса расходуется большое количество сжатого воздуха, при этом происходит абразивный износ трубопроводов, особенно на поворотах, и истирание глинозема.

Результаты гранулометрического анализа свидетельствуют об увеличении содержания глиноземной пыли по сравнению с фторированным глиноземом газоочистки.

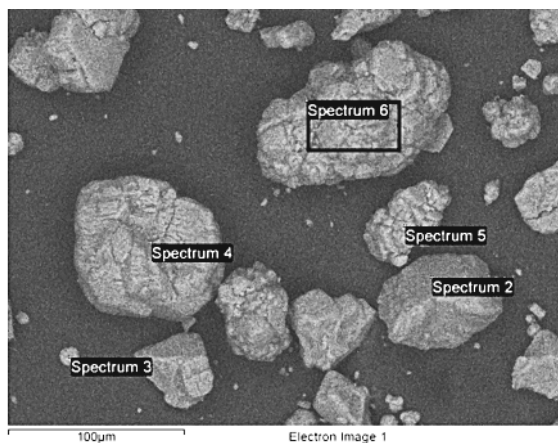


Рис. 9. Поверхность частиц образца глинозема № 31

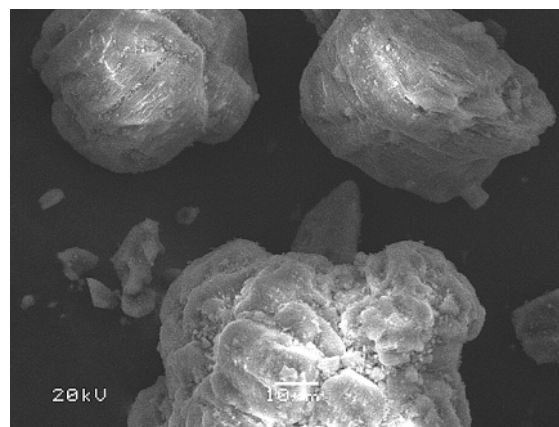


Рис. 10. Поверхность частиц образца глинозема № 4

Также прослеживается увеличение содержание металлических примесей (железа) и уменьшение примесей углерода, серы и фтора. Данные зависимости могут свидетельствовать о поверхностном механизме сцепления неметаллических примесей.

Таблица 5

Химический состав образца глинозема № 3

Спектры	O	F	Na	Al	S	K	Ca	Итого
Спектр 2	52,66	6,97	0,53	39,84	–	–	–	100,00
Спектр 3	–	61,77	18,71	16,55	–	1,82	1,14	100,00
Спектр 4	47,57	19,55	1,93	30,95	–	–	–	100,00
Спектр 5	38,51	21,19	1,36	38,46	0,26	0,22	–	100,00
Спектр 6	46,30	12,71	1,39	39,60	–	–	–	100,00

Из рисунка видно, что частицы глинозема прошедшие этап транспортировки и хранения по сравнению с фторированным глиноземом сухой газоочистки имеют менее разветвленную поверхность и более ровные грани.

Участок 3–4 – доставка глинозема от прикорпусного силоса до поверхности расплава, включающая в себя транспортировку от силоса до бункера АПГ при помощи напольной техники и пропускания через питатели системы АПГ.

Условия доставки глинозема с помощью специальной техники до бункеров АПГ обуславливают дальнейшее истирание глинозема. При этом происходит увеличение валового содержания влаги за счет продолжительного контакта с воздухом.

Содержание железа в глиноземе после прохождения участка 3–4, в отличие от других, сократилось. Единственно возможным механизмом очистки от железа, по нашему мнению, является электромагнитное воздействие внутри корпуса электролиза, в результате которого происходит извлечение из глинозема физически связанных мелких железо-содержащих частиц, образованных за счет истирания трубопроводов и других металлических конструкций, контактирующих с глиноземом.

Выводы

1) Во время транспортировки и хранения внутри алюминиевого завода на глинозем оказывается воздействие, которое приводит к изменению его физико-химических свойств. Глинозем, прошедший все этапы транспортировки характеризуется менее разветвленной поверхностью, чем первичный и фторированный глинозем.

2) Взаимодействие глинозема с соединениями фтора в условиях сухой газоочистки приводит к уменьшению как мелкой (–67,5 мкм), так и крупной (+152,5 мкм) фракций. Образование на поверхности глинозема фтористых соединений и увеличение содержания влаги способствует агломерации мелких частиц на более крупных, однако высокая интенсивность перемешивания создает условия для истирания фракции + 152,5 мкм.

Дальнейшие этапы транспортировки и хранения фторированного глинозема приводят к увеличению мелкой фракции и повышению содержания металлических примесей за счет истирания трубопроводов, а использование сжатого воздуха способствует накоплению влаги, которая остается в глиноземе вплоть до дозирования в расплав электролизера.

3) Эффективность процесса питания алюминиевых электролизеров существенно определяет технико-экономические показатели процесса. В условиях разработки ресурсосберегающих технологий глинозем должен отвечать требованиям максимально быстрого растворения и минимального пыления. В этой связи снижение негативного воздействия технологических этапов внутри алюминиевого завода на качество глинозема является актуальным.

4) Изучение механизмов образования механических потерь глинозема будет способствовать их снижению. Возвращение некондиционных потерь глинозема без негативного влияния на технологию (не учитывая сортность металла) позволит повысить экономическую эффективность. Однако это требует разработки специальных способов и алгоритмов питания. В этой связи актуальными являются дальнейшие исследования, посвященные изучению процесса растворения глинозема различного качества в кислых и модифицированных электролитах в условиях изменяющейся магнито-гидродинамики расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jomar Thonstad, Pavel Fellner, Geir Martin Haarberg, Jan Hives, Halvor Kvande, Asmund Sterten. Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult process. 2001 Aluminium-Verlag, Dusseldorf.
2. ГОСТ 27798–93. Глинозем. Отбор и подготовка проб – Alumina. Sampling and samples preparation. – Издан 24.10.1994 с изм. 23.06.2009; Взамен ГОСТ 27798–88; Введ. 1995.01.01.
3. Neal Dando, Xiangwen Wang, Jack Sorensen, Weizong Xu. Impact of thermal pretreatment on alumina dissolution rate and HF evolution/Light Metals – 2010 – с. 541–546.
4. В. С. Буркат, В. И. Смола, А. Г. Истомин, А. В. Горенков, М. М. Мурсалимов, А. И. Чашин. Разработка и эксплуатация высокоэффективных установок сухой очистки газов на алюминиевых заводах/Сборник научных трудов ОАО ВАМИ, 2001 – с. 290–302.
5. K. Grotheim, J. B. Welch. Aluminium smelter technology. Aluminium-Verlag, Dusseldorf, 1988 – с. 328.
6. M. M. Hyland, J. B. Metson, R. G. Haverkamp, B. J. Welch. Surface studies of hydrogen fluoride adsorption on alumina Light Metals. 1989 – с. 113–118.

О ВОЗМОЖНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ РУБИДИЯ ИЗ ПОТАШНЫХ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВ

С.И. Лях, В.М. Сизяков, Ю.А. Зайцев

Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

При переработке нефелинового сырья методом спекания в поташных маточных растворах (ПМР), образующихся после выделения соды и поташа, рубидий накапливается в значительных количествах (до 5–10 г/дм³), что делает их перспективным источником для получения рубидия и его соединений.

ПМР также накапливают примеси Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Fe и других элементов, среди которых калий наиболее близок по свойствам к рубидию и цезию и с трудом от них отделяется. Наибольших усилий требует разделение пары Rb – K, связанный с ним процесс является сложнейшей составной частью проблемы разделения близких по свойствам щелочных элементов (K, Rb, Cs), особенно в случае необходимости получения соединений высшей квалификации по чистоте.

Промышленное получение соединений рубидия сводится к разделению близких по свойствам калия, рубидия и цезия в сложных по составу техногенных растворах. Основной проблемой при этом является небольшое содержание и малая концентрация рубидия, по сравнению с калием и натрием.

В Кольском филиале АН РФ была разработана и опробована схема извлечения рубидия из ПМР нефелинового производства, основанная на обогащении растворов рубидием при многоступенчатой кристаллизации поташа. Дальнейшие исследования в этом направлении показали возможность уменьшения числа стадий кристаллизации для получения обогащенного рубидием раствора в случае кристаллизации не поташа, а бикарбонатных солей щелочных металлов [1].

После получения обогащенного по рубидию раствора приходится переходить в сернокислую область для отделения рубидия от калия в виде алюмо-рубидиевых квасцов. Для формирования квасцов конечный бикарбонатный раствор после разбавления водой нейтрализуют серной кислотой до pH ~ 3 и вводят сульфат алюминия. Осаждение квасцов проводится в две стадии, когда на 1-й стадии получают квасцы, обогащенные рубидием, а на 2-й стадии при введении дополнительного количества сульфата получают бедные рубидием квасцы, оборачиваемые на 1-ю стадию. Обогащенные квасцы подвергают пятикратной перекристаллизации с получением алюмо-рубидиевых квасцов марки «Ч». Из них получают другие соли рубидия.

В целом, можно отметить, что предложенная технология переработки обогащенных рубидием растворов весьма длительна, также характеризуется большим числом перекристаллизаций и дает в итоге не очень удобный для получения индивидуальных солей рубидия продукт – квасцы. С физико-химической точки зрения, это связано с близостью свойств соединений калия и рубидия, которые положены в основу этой технологии. Если использовать соединения калия и рубидия, которые значительно отличаются по своим свойствам, то, вероятно, можно достигнуть более высоких показателей разделения.

На основании выполненных исследований на кафедре МЦМ СПГГИ (ТУ) разработаны и испытаны в укрупненно-лабораторных условиях новые технологические приемы разделения рубидия и калия, а также предложена технологическая схема переработки обогащенного по рубидию раствора с получением солей рубидия (рис. 1). В основу технологии положен способ осаждения рубидия из солянокислых растворов виде комплексного галогенида с теллуrom.

Для исследований использовался обогащенный по рубидию карбонатный раствор, с концентрациями: $C_{Rb_2O} = 41$ г/дм³, $C_{K_2O} = 156$ г/дм³, $C_{Na_2O} = 26$ г/дм³ и $C_{Al_2O_3} = 0,1$ г/дм³ [1]. Для приготовления раствора использовались карбонаты рубидия, калия и натрия марок «ХЧ».

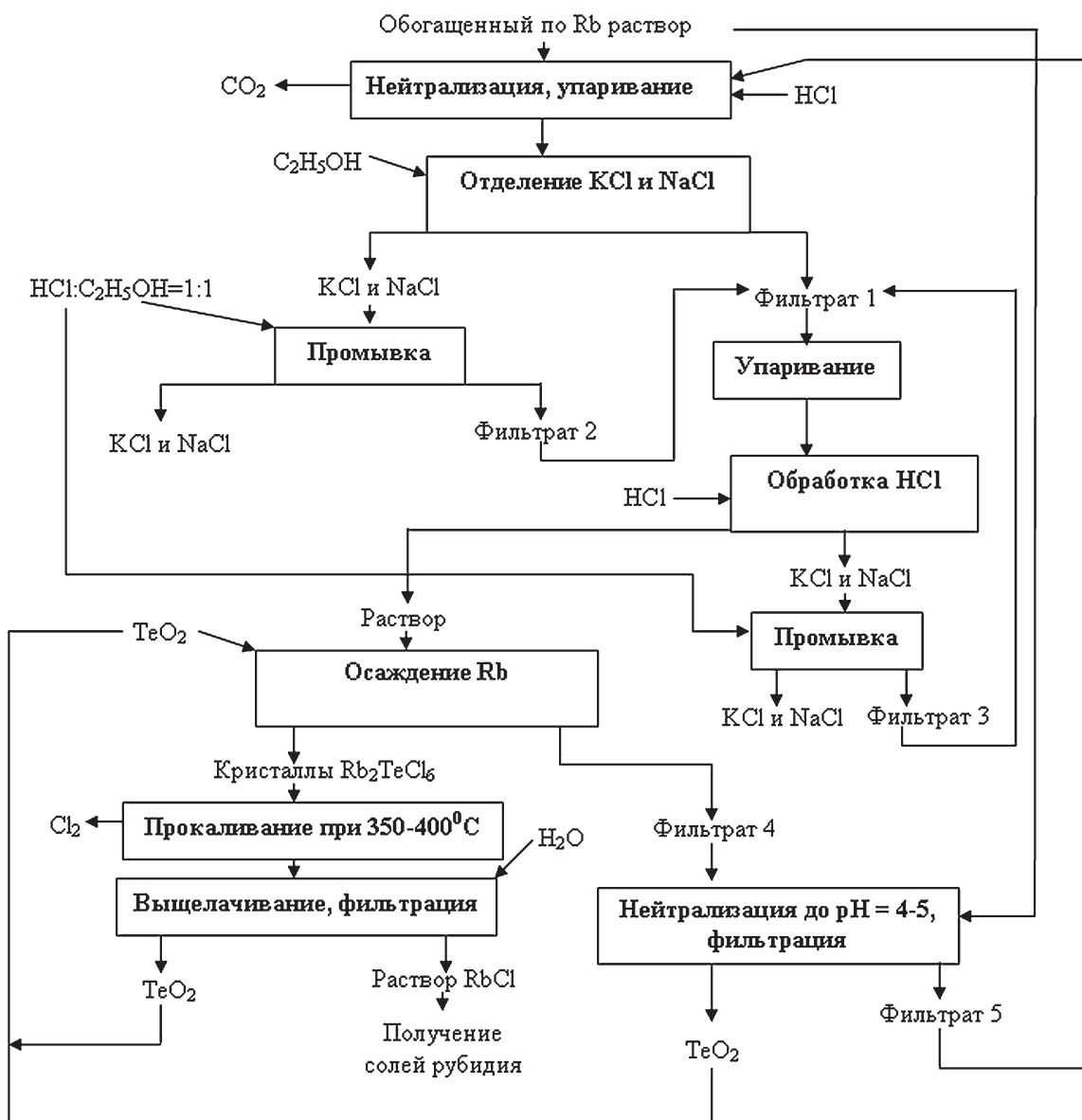


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки обогащенных по рубидию карбонатных растворов с получением хлорида рубидия

Предлагаемая технология получения хлорида рубидия из обогащенных по рубидию карбонатных растворов осуществляется с учетом требований к их качеству и особенностей технологии переработки нефелинового сырья.

Данная технология включает следующие основные стадии:

- нейтрализация карбонатного раствора крепкой соляной кислотой до $\text{pH} = 1-2$ для перевода всех карбонатов в хлориды;
- введение этилового спирта для отделения рубидия от основной массы хлоридов калия и натрия;
- осаждение гексахлортеллурита рубидия в солянокислых растворах твердым диоксидом теллура;
- регенерация реагента-осадителя.

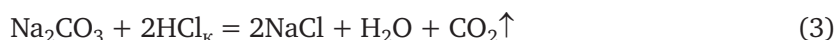
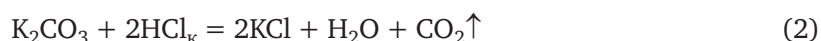
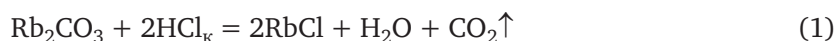
Экспериментально установлено, что наиболее эффективное отделение рубидия от калия и натрия происходит в кислотно-спиртовых растворах. Для этого изотермическим методом была изучена растворимость в системах $\text{MeCl} - \text{HCl} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} - \text{Rb, K и Na}$ при 25°C (табл. 1).

Таблица 1

Растворимость в системе $\text{MeCl} - \text{HCl} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С

Объем $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в смеси, %	Растворимость, г/дм ³			Соотношение в растворе, ед.		
	RbCl	KCl	NaCl	Rb/K	Rb/Na	K/Na
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$						
10	89,26	7,25	0,99	16,59	162,13	9,77
20	62,6	4,49	0,82	18,82	136,93	7,28
30	35,18	2,38	0,64	18,42	98,65	5,38
40	16,94	1,12	0,53	20,29	57,55	2,84
50	8,93	0,86	0,49	14,02	32,69	2,33
60	5,34	0,67	0,41	10,77	23,41	2,17
70	3,59	0,58	0,39	8,38	16,6	1,98
80	2,09	0,39	0,37	7,25	10,21	1,41
90	1,26	0,37	0,34	4,59	6,64	1,45

Для перехода к кислотно-спиртовым растворам исходный карбонатный раствор нейтрализуется соляной кислотой (11,33 N) до pH = 1–2, при этом образуются хлориды по уравнениям химических реакций:



Нейтрализация карбонатов протекает с бурным выделением CO_2 , поэтому нейтрализацию раствора необходимо проводить при медленном добавлении концентрированной соляной кислоты при перемешивании. После чего раствор упаривается до $\frac{1}{2}$ объема и вводится расчетное количество этилового спирта до соотношения $\text{HCl} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$. При введении в солянокислый раствор этилового спирта начинает выпадать осадок KCl и NaCl за счет меньшей растворимости (табл. 1), который отделяется от раствора фильтрацией.

В осадок может переходить до 15–20% RbCl за счет изоморфной сокристаллизации с KCl. Установлено, что потерь Rb с KCl не избежать, возможно только их уменьшить. Поэтому для уменьшения потерь RbCl необходимо создавать условия для их снижения (интенсивное перемешивание осадка при его формировании, нагрев с последующим охлаждением).

Для уменьшения потерь осадок дополнительно промывается смесью $\text{HCl}_\text{к} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$ для отмывки рубидия с кристаллов KCl. В полученном осадке KCl и NaCl рентгенофлюоресцентным анализом найдено до 6–8% Rb.

Объединенные фильтраты (№ 1 и № 2) упариваются досуха. В полученном осадке металлы находятся в виде хлоридов. Данная технологическая операция необходима в дальнейшем для получения растворов высокой кислотности.

При введении в сухой осадок раствора соляной кислоты (11,33 N) дополнительно выпадает осадок KCl, который отфильтровывается и промывается смесью $\text{HCl} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$. В полученном осадке KCl и NaCl рентгенофлюоресцентным анализом найдено до 3–4% Rb. Фильтрат (№ 3) после промывки направляется на стадию упаривания.

В полученный после фильтрации раствор, который 9,8–10,5 N по HCl, предварительно нагретый до 50–60 °С, вводится твердый диоксид теллура (марка «хч») в количестве 250 % от теоретически необходимого количества для осаждения всего рубидия. При перемешивании в течение 3 часов раствор успевает охладиться до 25 °С, после чего фильтруется. Установлено, что трех часов достаточно для формирования хорошо фильтрующегося осадка и наиболее полного извлечения рубидия в виде Rb_2TeCl_6 (рис. 2) [2]. Извлечение рубидия в кристаллы достигает 70–75 % (от исходного). При этом остаточная концентрации рубидия в растворе составляет 2,3 г/дм³.

При осаждении Rb_2TeCl_6 с ним может соосаждаться в небольших количествах калий (0,2–0,3%). Это может быть объяснено тем, что растворимость гексахлортеллурида калия ($\text{K}_2[\text{TeCl}_6]$) в солянокислых растворах значительно больше, чем у рубидия. Различие в растворимостях Rb_2TeCl_6 и K_2TeCl_6 достаточно велико и возрастает с уменьшением концентрации соляной кислоты. Это возможно связано еще и с тем, что K_2TeCl_6 не изоморфен соответствующему соединению рубидия и, кроме того, соединение калия растворяется инконгруэнтно.

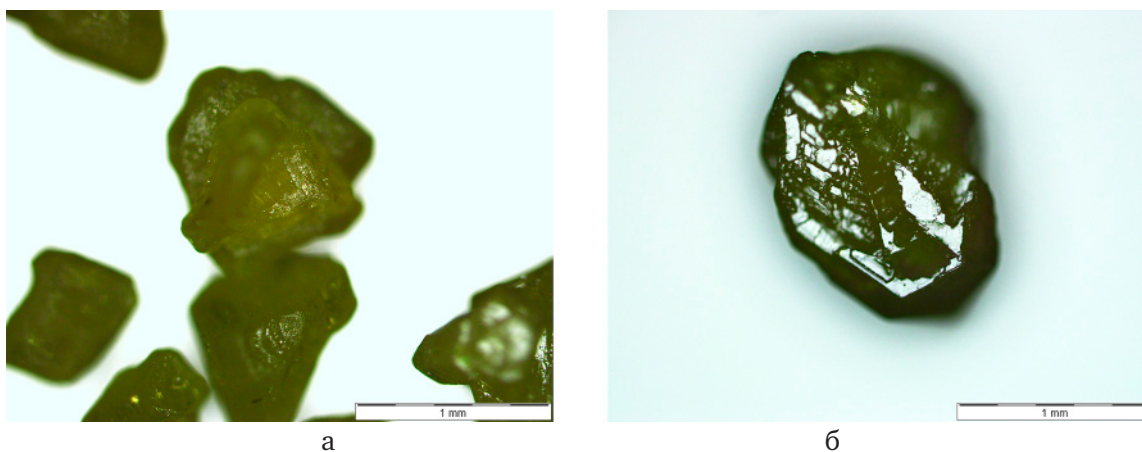


Рис. 2. Кристаллы Rb_2TeCl_6 , полученные осаждением TeO_2 , при увеличении 100 крат

Теллур – довольно дорогой металл, но если добиться возможности его повторного использования, а также учесть легкость выделения теллура из растворов и возможность сравнительно простого получения солей рубидия из Rb_2TeCl_6 , то этот вариант извлечения рубидия представляется нам весьма перспективным.

Для регенерации теллура нами предложено использовать термическое разложение Rb_2TeCl_6 в атмосфере с доступом воздуха. Осадок кристаллов Rb_2TeCl_6 поступает на стадию прокаливания. Прокаливание проводится при $350\text{--}400^\circ\text{C}$ в атмосфере с доступом воздуха в течение 1–1,5 ч. Твердыми продуктами прокаливания являются RbCl , TeO_2 , что диагностируется рентгенофлуоресцентным анализом, и улетучивающийся Cl_2 . Продукты прокаливания охлаждаются и выщелачиваются водой при 25°C , при этом в раствор переходит хлорид рубидия, а не растворившийся TeO_2 отделяется фильтрацией. Степень регенерации TeO_2 из кристаллов достигает 99,7–99,8 %.

Из обогащенного по рубидию водного раствора известными способами можно получать различные соединения рубидия (например, Rb_2CO_3 , RbCl и т. д.) [3].

Полученный после осаждения фильтрат (№ 4) нейтрализуется частью исходного карбонатного раствора до $\text{pH}=4\text{--}5$ с целью удаления теллура. При $\text{pH}=4\text{--}5$ в осадок переходит TeO_2 , который отделяется фильтрацией и объединяется с TeO_2 , полученным после разложения Rb_2TeCl_6 . Суммарная степень выделения теллура достигает 99,5–99,6 %. Выделенный TeO_2 промывается спиртом, сушится и направляется на стадию осаждения Rb_2TeCl_6 . Раствор (№ 5) после отделения TeO_2 , содержащий рубидий, калий и натрий, направляется в оборот на стадию нейтрализации и введения этилового спирта

В заключение можно отметить следующие ожидаемые положительные моменты использования предложенной технологии для получения хлорида рубидия:

1. Применение регенерируемого осадителя соли рубидия – твердого диоксида теллура.
2. Значительное сокращение числа перекристаллизации по сравнению с осаждением алюмо-рубидиевых квасцов.
3. Получение соли рубидия с минимальным содержанием калия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скиба Г. С. Исследование и разработка технологии извлечения соединений рубидия из поташных маточников глиноземного производства. Автореф. на соискание ученой степени канд. тех. наук. Л., 1979. 17 с.
2. Лях С. И., Зайцев Ю. А. Получение соединений рубидия из содопоташных растворов при переработке нефелинового сырья // Современные технологии освоения минеральных ресурсов: Сб. материалов 7 – й Международной науч. –техн. конф. Красноярск: ИПК СФУ, 2009. Ч. II. С. 130–137.
3. Суетина. Об очистке рубидия перекристаллизацией тетраоксалата рубидия. // Рубидий. М.: Ин. Литература, 1959. С. 335–338.