



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт
материаловедения
и металлургии**

**И. В. ЛОГИНОВА
А. В. КЫРЧИКОВ
Н. П. ПЕНЮГАЛОВА**

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА

Учебное пособие

Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

И. В. Логинова, А. В. Кырчиков, Н. П. Пенюгалова

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА

Учебное пособие

Под общей редакцией проф. И. В. Логиновой

Рекомендовано методическим советом УрФУ
для магистров и бакалавров всех форм обучения
направления 150400 — Металлургия

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2015

УДК 669.712(075.8)

ББК 34.333-11я73

Л69

Рецензенты: генеральный директор ЗАО НПК «Техноген», д-р техн. наук, чл.-кор. АТН РФ проф. *В. С. Шемякин*, канд. экон. наук, проф. кафедры экономики и менеджмента *С. В. Макарова* (Уральский государственный горный университет)

Логинова, И.В.

Л69 Технология производства глинозема : учебное пособие / И. В. Логинова, А. В. Кырчиков, Н. П. Пенюгалова; под общ. ред. проф. И. В. Логиновой. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 336 с.
ISBN 978-5-7996-1492-8

Приведены сведения о сырьевой базе производства глинозема в России. Показано поведение основных компонентов и примесей бокситового сырья в технологических циклах основных способов производства глинозема — способа Байера и способа спекания. Даны основные технологические схемы способов получения глинозема, используемые на российских и зарубежных глиноземных заводах, а также схемы отдельных переделов производства. Описаны теории строения щелочно-алюминатных растворов и физико-химические основы рассматриваемых процессов.

Библиогр.: 28 назв. Табл. 37. Рис. 129. Прил. 18.

УДК 669.712(075.8)

ББК 34.333-11я73

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение производства алюминия и глинозема (Al_2O_3) в России будет происходить за счет интенсификации действующих технологических процессов, внедрения новых технологий, повышения степени использования оборудования и сырья, а также в результате строительства новых предприятий.

Под повышением степени использования сырья подразумевается прежде всего его комплексная переработка. Расширение глиноземного производства в России, необходимое для обеспечения алюминиевых заводов глиноземом, приведет к увеличению расхода используемых, изученных видов сырья и к вовлечению в сферу производства новых руд. Многолетний отечественный опыт переработки диаспор-бемитовых и глинистых гиббситовых бокситов и нефелинов показал большую экономическую эффективность производства глинозема на высоком техническом уровне.

В последнее десятилетие в сферу производства глинозема все больше вовлекается низкокачественное сырье, содержащее значительное количество примесей. Поэтому повышение экономической эффективности использования такого сырья может быть достигнуто извлечением наряду с глиноземом других основных его составляющих, а также получением новых видов продукции на глиноземных заводах.

1. ИСХОДНОЕ АЛЮМИНИЕВОЕ СЫРЬЕ. БОКСИТЫ

По распространенности в природе алюминий занимает 1-е среди металлов и 3-е место среди элементов, уступая только кислороду и кремнию. Процент содержания алюминия в земной коре, по данным различных исследователей, составляет от 7,45 до 8,14 % от массы земной коры.

Вследствие своей высокой химической активности алюминий в природе встречается только в связанном виде (т. е. самородного металла не бывает). Алюминий — металл, обладающий амфотерными свойствами, т. е. он может реагировать с кислотами, образуя соответствующие соли, и со щелочами, образуя алюминаты. Это существенно расширяет возможности извлечения алюминия из руд различного состава. По данным академика А. Е. Ферсмана, число минералов, содержащих алюминий, насчитывает около 250 разновидностей. Они делятся на две примерно равные по количеству видов группы. К первой относятся первичные минералы, образующиеся при кристаллизации магмы и ее производных. Среди них главная роль принадлежит алюмосиликатам, типичными представителями которых являются следующие минералы — ортоклаз, альбит, лейцит и нефелин. Значительно меньше имеют распространение силикаты алюминия — силлиманит, андалузит, дистен. Относительно редкими являются шпинели и свободный оксид алюминия — корунд.

Под воздействием процессов выветривания в земной коре образуются различные вторичные соединения алюминия. Среди них широко распространены минералы гидросиликатов алюминия — каолинит и его разновидности, а также различные гидрослюды, хлориты, цеолиты. Также широко распространены различные гидроксиды и оксиды алюминия, которые являются важнейшей составляющей частью основных алюминиевых руд — бокситов. К ним относятся минералы — гиббсит, бемит, диаспор. К этой же группе относится alunит.

Наиболее важные минералы, из которых можно получать глинозем, приведены в табл. 1.1.

Таким образом, алюминийсодержащие руды в зависимости от со-

ставляющих их минералов подразделяются на бокситовое сырье (диаспор, бемит, гиббсит), нефелины, алуныты и алюмосиликатное бесщелочное сырье (каолины, кианиты, каменноугольные золы).

Важнейшей алюминиевой рудой в глиноземном производстве России и в мировой практике являются бокситы. Бокситы как сырье впервые были обнаружены во Франции в 1821 г. около города Бо, откуда и возникло их название. Боксит — это сложная горная порода, состоящая из оксидов и гидроксидов алюминия, железа, кремния и титана.

Таблица 1.1

Алюминийсодержащие минералы,
имеющие промышленный интерес

Наименование минерала	Химическая формула	Содержание Al_2O_3 , %
Корунд	$\alpha-Al_2O_3$	100
Диаспор	$\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$, $\alpha-AlO(OH)$	85
Бемит	$\gamma-Al_2O_3 \cdot H_2O$, $\gamma-AlO(OH)$	85
Шпинель	$Al_2O_3 \cdot MgO$	71
Гиббсит (гидрагиллит)	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $Al(OH)_3$	65,4
Кианит Андалузит Силлиманит	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	63
Каолинит	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	39,5
Серицит Мусковит	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	38,4
Алуныт	$(K, Na)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$	37
Анортит	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	36,7
Нефелин	$(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	32,3–35,9
Лейцит	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	23,5
Альбит	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	19,3
Ортоклаз	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	18,4

В качестве примесей в них присутствуют карбонаты кальция и магния, гидросиликаты, сульфиды и органические соединения. Основными глиноземсодержащими минералами бокситов являются гиб-

бсит (гидраргиллит), бемит и диаспор. Однако мономинеральные бокситовые руды в природе встречаются редко, гораздо чаще встречаются руды смешанного типа — гиббсит-бемитовые или диаспор-бемитовые. По внешнему виду бокситы напоминают глину, хотя от нее отличаются существенно, т. к. в их основе находятся гидроксиды алюминия.

В пересчете на Al_2O_3 в боксите содержится Al_2O_3 от 30 до 80 %, Fe_2O_3 — до 50 %, SiO_2 — до 20 %, TiO_2 —10 %.

Выделяют два генетических типа месторождений бокситов:

- остаточно-хемогенный;
- осадочно-хемогенный.

Остаточные месторождения образуются из различных алюмосиликатных пород в процессе их выветривания. Основные мировые залежи бокситов являются остаточно-хемогенными.

Осадочные месторождения образуются в результате накопления продуктов химического и механического выветривания, в котлованах различного происхождения. К этому типу бокситов относят большинство месторождений бокситов в России.

Остаточные бокситы легко подвергаются обогащению промывкой. Залежи бокситов осадочного типа более сложные. Они часто состоят из одного или нескольких слоев, отличающихся по качеству.

Часть бокситов в них может быть замещена бокситовыми или обычными глинами. Такие бокситы более трудно поддаются механическому обогащению.

Производство глинозема во всем мире осуществляется преимущественно из высококачественных бокситов гиббситового или гиббсит-бемитового типа, которые перерабатываются по способу Байера.

Качество боксита и способ его дальнейшей переработки определяется следующей характеристикой (кремневый модуль):

$$\mu_{Si} = \frac{Al_2O_3(\%)}{SiO_2(\%)}$$

• Если $\mu_{Si} \geq 8$, то данный боксит перерабатывается по способу Байера.

- Если $\mu_{Si} < 8$, то по способу спекания.

Качество боксита также определяется содержанием карбонатов (CO_2), наличием соединений серы, цинка, органических и других соединений.

В нашей стране запасы высококачественных бокситов ограниче-

ны, они находятся на Урале и относятся к наиболее трудно вскрываемым бокситам диаспорового и диаспор-бемитового типа. Эти бокситы добываются на Североуральском бокситовом руднике (СУБР) с глубины около 1000 метров и добывались на Южно-Уральском бокситовом руднике (ЮУБР) с глубины от 500 метров. Руды этих месторождений представлены следующими минералами: диаспор, бемит, каолинит, шамозит, гематит, кальцит, сидерит, пирит, мельниковит, рутил, анатаз, хлориты.

Бокситы средне-тиманской группы СТБР (республика Коми) имеют среднее качество и относятся к бемит-шамозит-гематитовому типу.

В табл. 1.2 приведен химический состав бокситов СТБР и СУБР.

Таблица 1.2
Химический состав бокситов СТБР и СУБР

Боксит	Концентрация компонентов, %								μSiO_2	Влажность, %
	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	FeO	S	CO_2	П.п.п		
СУБР	51,0– 54,0	3,4– 3,8	2,5– 4,2	19,5– 22,0	3,4– 4,3	0,86– 1,0	2,8– 4,5	10,0– 12,3	13,4– 15,8	8,4– 8,9
СТБР	49,5	6,6– 7,4	0,3– 0,4	28,0	1,3– 4,0	0,03	0,1– 0,3	11,0	7,5– 6,6	12,0– 16,7

Боксит — масса непластичная, может быть плотной с землистым изломом, может быть пористой с ячеистым изломом, плотность колеблется от 1,2 до 3,5 г/см³, твердость — от 2 до 7, цвет — от белого до кирпичного.

Текстурные и структурные особенности бокситов различны и в зависимости от крепости и прочности цемента выделяются: каменные, рыхлые и глинистые бокситы. Наиболее типичной и распространенной является бобовая структура бокситов. Существует несколько ее разновидностей, которые определяются количественным соотношением объема бобовин и цементирующей их массы. Они соответствуют различным этапам формирования бокситов как горной породы. Вещественный и химический состав бобовин и цементирующей массы различен.

1. Каменистые бокситы (полнобобовые) представляют собой крепкие породы бобовой структуры. Общая окраска: темно-красная, буровато-красная, кирпичная. Бобовины значительно темнее цемента, их количество колеблется в больших пределах.

Издredка встречаются бокситы, почти лишенные цемента и полностью состоящие из бобовин. Полнобобовой называют структуру, образующуюся при тесном соприкосновении бобовин, когда почти вся масса вещества заключена в бобовинах.

Эта структура характерна для наиболее высокоглиноземистых или высокожелезистых бокситов, содержащих незначительное количество алюмосиликатов; содержание оксида кремния в них обычно невелико. Форма бобовин — овальная, реже — круглая. Кроме собственных бобовин наблюдается значительное количество их обломков неправильной или слабоокатанной формы. Размер бобовин и обломков колеблется от 1–2 мм до 10–15 мм. Цемент каменистых бокситов имеет более светлую окраску, но обычно преобладают красные и бурые тона.

2. Рыхлые бокситы (неполнобобовая структура) отличаются от каменистых бокситов меньшей прочностью цемента. Для них характерны более светлые розово-красные, кирпично-красные, палевые и желто-бурые цвета и редко бобовая структура. Количество бобовин по отношению к общей массе боксита составляет 5–20 % и размер их колеблется от 1–2 мм до 6 мм. Бобовины рыхлые, частично выщелоченные с округлой или овальной формой. Так же как и в каменистых разновидностях, встречаются обломки бобовин и посторонние включения. Цемент светлее бобовин. Он кирпично-красный или розовый с землистым изломом. Бокситы такой структуры обычно среднего качества, содержат много алюмосиликатов, входящих в основном в состав цемента.

3. Глинистые бокситы (редкобобовые) мало отличаются от бокситовых глин по внешнему виду, менее вязкие и сухие. Имеют редкобобовую структуру, количество бобовин не превышает 15 % от массы. Размер их до 3 мм. Бобовины и цементирующая масса резко отличаются по химическому и минералогическому составу. Глинистые бокситы характеризуются высоким содержанием каолинита и низким содержанием оксидов железа.

В табл. 1.3 представлены основные области применения бокситов.

По ГОСТ 972–84 в зависимости от вида потребления бокситы подразделяются на 7 марок, приведенных в табл. 1.4.

Таблица 1.3

Основные области применения бокситов

Марка	Области применения
ЭБ–1, ЭБ–2	Производство электрокорундов
ЦБ–1	Производство глиноземистого цемента
ЦБ–2	Производство цемента
ОБ	Производство огнеупоров
ГБ	Производство глинозема
МБ	Мартеновское производство

Кроме ограничений по кремнию, существует по ГОСТам ограничение содержания в боксите серы и CO_2 . Для производства глинозема по способу Байера и спекания содержание серы не должно превышать 1%. Содержание CO_2 в бокситах, переработанных по способу Байера, не должно превышать 1,5%. В спекательных бокситах ограничения по CO_2 нет.

Таблица 1.4

Стандарты на бокситы: ГОСТ 972–84

Марки	Сорт	Содержание Al_2O_3 , %	μ_{Si} не менее	Области применения
Б-00	–	50	12	Получение глинозема, электрокорунда А-16, глиноземистый цемент
Б-0	–	50	10	Получение глинозема, электрокорунда А-16, А-15, А-14, глиноземистый цемент
Б-1	–	48	8	Глинозем, электрокорунд А-14
Б-2	–	43	6	Глинозем, электрокорунд А-14

Окончание табл. 1.4

Марки	Сорт	Содержание Al_2O_3 , %	μ_{Si} не менее	Области применения
Б-3	I	45	5	Глинозем
	II	35	5	
Б-4	I	43	3,9	Глинозем
	II	42	3	
	III	40	3	
Б-5	—	48	2,6	Глинозем, огнеупоры, марте-новское производство
Б-6	I	45	2	Огнеупоры, марте-новское производство
	II	37	2	

1.1. Бокситы месторождений России и Казахстана

Бокситы перспективных месторождений по своему качеству уступают бокситам СУБРа. К ним относятся Горностайско-Краснооктябрьская группа месторождений, Соколовское, Колчаданское месторождения.

Они характеризуются содержанием глинозема 45–57%, соединением SiO_2 —5–20%. Данные бокситы пригодны для переработки только по способу спекания. Сравнительная характеристика бокситов отдельных месторождений представлена в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Основные месторождения бокситового сырья России и Казахстана

Месторождения	Химический состав боксита, %			
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	μ_{Si}
СУБР	48–54	21–23	2–8	6–22
Краснооктябрьское	40–55	4–24	5–16	2,7–8
Белинское	40–47	13–25	5–10	4–8
Аятское	42–49	7–21	8–12	3–6
Северо-Онежское	51–54	6–9	17–19	3–7
Средне-Тиманское	45–50	до 25	5–12	3–7
Висловокое	48–52	—	7–9	5–8

Бокситы Северного Урала (СУБР): открыты геологом Н. А. Каржавиным в 1931 г. Бокситы Североуральского бокситового рудника по минералогическому составу относятся к диаспор–бемитовому типу с малым содержанием кремнезема. Основными примесями в них является пирит, кальцит и органика. Боксит добывают шахтным способом с глубины 700–1000 м на месторождении «Красная шапочка», Черемуховское, Ивдельское, Кальинское и др. Данное сырье является основной рудной базой для Богословского и Уральского алюминиевых заводов.

Бокситы Казахстана (Краснооктябрьское, Белинское и Аятское): все месторождения имеют низкий μ_{Si} . Данные бокситы представлены каменистой, рыхлой и глинистой разновидностями. По минералогическому составу они относятся к каолинит–гиббситовому и каолинит–сидерит–гиббситовому типу. Основные примеси в них — кремнезем и CO_2 . Наибольшее содержание CO_2 до 3% отмечено в Краснооктябрьских бокситах.

Северо-Онежские бокситы (Архангельская обл.). Характеризуются высоким содержанием глинозема и очень низким кремниевым модулем. Они относятся к гиббсит–каолинит–бемитовому типу. В среднем отношение количества гиббсита к бемиту равно 2:3, встречаются чисто бемитовые разновидности. Основная нежелательная примесь в них — Cr_2O_3 . Содержание его колеблется от 0,6 до 1,0%, а также значительное содержание гипса, достигающее 20%. Запасы оцениваются в объеме до 400 млн т, мощность пластов от 0,8 до 16 м, разрабатываются открытым способом.

Висловское месторождение (Белгородский район. Курская магнитная аномалия). Эти бокситы залегают на большой глубине от 700 до 1000 м и относятся к шамозит–бемитовому и шамозит–гиббситовому типу. Железо в значительной части присутствует в форме Fe (II) $Fe(III)_2O_4$, а не Fe_2O_3 , как обычно. Характерна высокая карбонатность, обусловленная присутствием сидерита, что относит их к рудам второго сорта.

Тиманские бокситы (СТБР) (Республика Коми) характеризуются низким кремниевым модулем и повышенным содержанием оксида железа и оксида титана. По минералогическому составу это бокситы гематит–бемитовые и гематит–шамозит–бемитовые. Достоверные запасы бокситов Среднего Тимана оцениваются в 280 млн т. По качеству данные месторождения превосходят бокситы Тихвинских

и Северо-Онежских месторождений, но уступают бокситам СУБРа. Кремниевый модуль бокситов в среднем 5–6 ед. В белых разновидностях бокситов он нередко повышается до 10 и более единиц. Руды содержат значительные концентрации ценных редких элементов: скандия, галлия, ванадия, ниобия, редкоземельных элементов. Месторождения расположены в болотистой местности и разрабатываются открытым способом. Рудной базой является Средне-Тиманское бокситовое месторождение.

Чадобецкое и Татарское месторождения (район правобережья Ангары). Данные бокситы характеризуются большим содержанием железа — до 30%. Они также отличаются высоким содержанием оксида титана — до 7%. По своему минералогическому составу эти бокситы являются гиббситовыми и каолинит-гиббситовыми. Встречается также свободный оксид алюминия в форме корунда, содержание которого достигает 10%.

1.2. Мировые запасы бокситового сырья и темпы роста добычи бокситов

Мировые запасы бокситов (исключая СССР) к началу 1974 года оценивались в 19 млрд т, в том числе 5,2 млрд т достоверных, т. е. разведанных по промышленным категориям. Размещение их по континентам крайне неравномерно. Две трети запасов бокситов сосредоточены в Африке и Австралии, примерно четверть в Америке и Азии и сравнительно небольшая доля (7%) — в Европе (Франции, Италии, Греции, Черногории, Венгрии). В 1975 году в Австралии было добыто 21 млн т бокситов, что составило к тому времени 31,5% мировой добычи. Второй по масштабам добывающей страной в капиталистическом мире являлась Ямайка, на долю которой в 1975 году приходилось 17,4% мировой добычи бокситового сырья. В историческом аспекте можно выделить три этапа развития добычи бокситов.

На первом этапе (1930–1935 гг.) основная часть бокситов добывалась в развитых капиталистических странах (США, Франция, Италия).

На втором этапе (до середины 60 годов XX в.) главными поставщиками бокситов становятся страны Карибского бассейна (Ямайка, Суринам, Гайана).

На третьем этапе, начиная с 1965 года, бурное развитие в добыче бокситов замечено в Австралии и Гвинейской республике.

Практически весь товарный глинозем в мире производится из бокситов различных месторождений и разного минералогического состава. Основная масса перерабатываемого боксита принадлежит к категории легко вскрываемых гиббситовых бокситов. Часть бокситов принадлежит к диаспор-бемитовым, трудновскрываемым. Такие бокситы находятся в Китае, Греции, Турции, Румынии, Венгрии и на Урале (Россия). Примерное расположение мировых запасов бокситов по континентам представлено на рис. 1.1. Примерный химический состав данных месторождений показан в табл. 1.6.

Международный институт алюминия (англ. *International Aluminium Institute*) — международная организация, членами которой на данный момент являются 27 крупных компаний-производителей алюминия, на официальном сайте (<http://www.world-aluminium.org>) приводит данные по добыче боксита.



Рис. 1.1. Расположение мировых запасов бокситов по континентам

○ — осадочные, △ — остаточные [23]

Таблица 1.6

Химический состав бокситов различных месторождений

Страна	Содержание основных компонентов, %										μ_{Si}	Минералогический тип боксита
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	п.л.п.	Ga·1000					
Австралия	43,7	3,6	16,4	1,9	—	21,3	6,0				12,1	Гиббситовый + бемит
Индия	49,2	2,8	16,1	6,4	0,1	25,1	7,0				17,6	Гиббситовый
Китай	66,1	7,9	5,5	3,3	0,4	13,8	6,0				8,4	Диаспоровый
Ямайка	44,3	1,5	18,2	—	—	25,0	6,0				29,5	Гиббситовый
Россия	53,5	3,7	22,5	2,0	3,8	12,5	5,0				14,5	Диаспоровый
Урал	45,4	8,8	19,4	2,2	7,0	—	—				5,2	Диаспоровый
Тихвин	45,4	15,9	13,4	0,32	1,3	15,0	5,0				2,9	Бемит+ каолинит
Бразилия	49,4	4,5	14,6	1,4	0,3	24,0	5,0				11,0	Гиббситовый
Суринам	54,5	3,8	8,7	2,6	—	26,0	8,0				14,2	Гиббситовый
Греция	56,6	3,8	21,6	2,5	0,8	12,6	3,0				14,9	Диаспоровый
Казахстан	42,6	11,6	18,4	2,3	0,8	20,5	5,0				3,7	Гиббситовый + каолинит
Венгрия	53,1	4,8	18,8	2,8	—	19,5	3,0				11,1	Бемит + гиббсит
Румыния	63,7	3,6	9,7	—	—	—	3,0				17,7	Диаспоровый
Гвинея	56,7	2,7	7,4	3,6	0,2	26,4	3,3				21,0	Гиббситовый
Югославия (до 1990 г.)	50,9	4,9	22,0	2,9	0,6	18,5	3,0				10,4	Бемитовый
Турция	57,4	7,0	18,1	—	—	12,0	4,0				8,2	Диаспоровый

К высококачественной разновидности сырья относятся гиббситовые бокситы Ямайки, Гвинеи, Индии и Суринам, а также диаспоровые бокситы Греции. К среднему уровню относятся бокситы Бразилии, Австралии, Венгрии, Черногории.

Практически на всех глиноземных заводах мира, за исключением российских предприятий и части китайских заводов, для переработки бокситового сырья используется одна и та же технологическая схема, соответствующая известному способу Байера.

1.3. Оксиды и гидроксиды алюминия

В природе найдено 5 модификаций гидроксидов алюминия: диаспор, бемит, гиббсит, байерит, нордстрандит и 1 модификация оксида алюминия — корунд. Остальные оксиды и гидроксиды алюминия являются искусственными продуктами.

Природные гидроксиды алюминия в процессе минералообразования образуются в следующей последовательности:

алюмогель → бемит → байерит → гиббсит.

Причем скорость процесса зависит от температуры и щелочности среды и увеличивается с их повышением. В табл. 1.7 приведены основные физические свойства гидроксидов и оксидов алюминия.

Таблица 1.7

Физические свойства гидроксидов и оксидов алюминия

Название минерала	Плотность (d), г/см ³	Твердость (по шкале Мооса)	Кристаллическая система	Элементарная ячейка
Гиббсит	2,420	2,5–3,5	Моноклинная	$6\text{Al}(\text{OH})_3$
Байерит	2,487–2,529	2,5	Моноклинная	$4\text{Al}(\text{OH})_3$
Бемит	3,010–3,060	3,5–4	Ромбическая	$4\text{AlO}(\text{OH})$
Диаспор	3,300–3,500	6,5–7	Ромбическая	$4\text{AlO}(\text{OH})$
$\text{g-Al}_2\text{O}_3$	3,500–3,770	–	Кубическая	$7\text{Al}^{3+}+32\text{O}^{2-}$
Корунд	3,950–4,020	9,0	Тригональная	$2\text{Al}_2\text{O}_3$

Гиббсит (гидраргиллит) — гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Это один из основных глиноземсодержащих минералов боксита, являющийся основным промежуточным продуктом в щелочных способах производства глинозема. Он кристаллизуется в моноклинной системе. Структура гиббсита построена из алюмогидроксильных слоев, которые составлены из двойных слоев гидроксильных групп с расположенным между ними слоем ионов Al^{3+} . Каждый ион алюминия Al^{3+} окружен шестью группами OH^- , образующими октаэдр. Октаэдры сочленены ребрами, образуя гексагональную сетку. Алюмогидроксильные слои связаны между собой водородными связями, являющимися в сравнении с обычными валентными менее прочными. Поэтому у кристаллов гиббсита характерный шестиугольнотаблитчатый облик и совершенная спайность по (001). Кристаллическая структура гиббсита слоистая. Каждый слой состоит из двух листов, сложенных гидроксильными ионами параллельно плоскости (001), между которыми расположен лист катионов Al^{3+} . Гидроксильные ионы в слое образуют несколько искаженную плотную гексагональную упаковку. В проекции на плоскость (001) получается сеть шестиугольников, образованных группами ионов OH^- . Ионы алюминия, располагаясь также по углам правильного шестиугольника, занимают центры шестиугольников, состоящих из ионов OH^- (см. рис. 1.2, а). В решетке гиббсита катионы Al^{3+} занимают только две трети шестиугольников. Каждый заполненный шестиугольник представляет собой искаженный октаэдр, состав которого можно выразить формулой $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$. Октаэдры объединены в кольца по шесть штук в каждом (см. рис. 1.3). Состав колец $\text{Al}_6(\text{OH})_{24}^{6-}$, в них каждый октаэдр имеет по два общих иона OH^- с обоими соседними октаэдрами. Из совокупности колец $\text{Al}_6(\text{OH})_{24}^{6-}$ с общими гидроксильными ионами и построены тройные слои в решетке гиббсита.

Тройные слои сочленены так, что в каждом анион OH^- одного слоя противостоит каждому гидроксильному иону следующего слоя (см. рис. 1.2, б). Между собой тройные слои удерживаются гидроксильными связями, которые менее прочны по сравнению с обычными валентными связями.

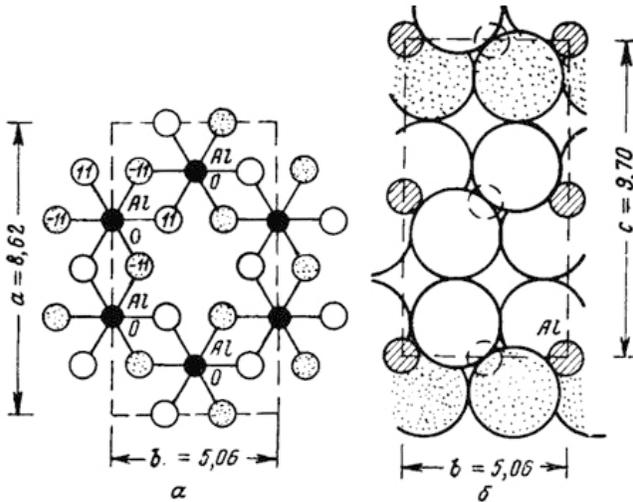


Рис. 1.2. Структура гиббсита: *a* — проекция решетки на плоскость (001), *b* — поперечный вид трех слоев [24]

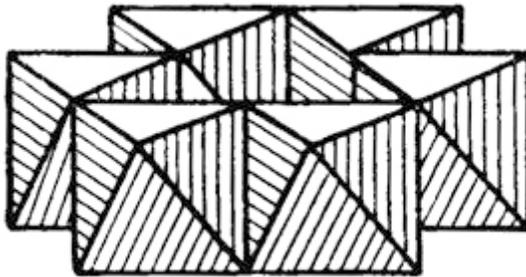


Рис. 1.3. Кольцо из шести октаэдров — полимер $Al_6(OH)_{24}^{6-}$ [24]

В основной своей массе гиббсит в земной коре распространен как тонкочешуйчатый или скрытокристаллический. Гиббсит, образующийся при разложении щелочно-алюминатных растворов в процессе декомпозиции, в основном состоит из листовато-пластинчатых частиц и псевдосферолитов (см. рис. 1.4).

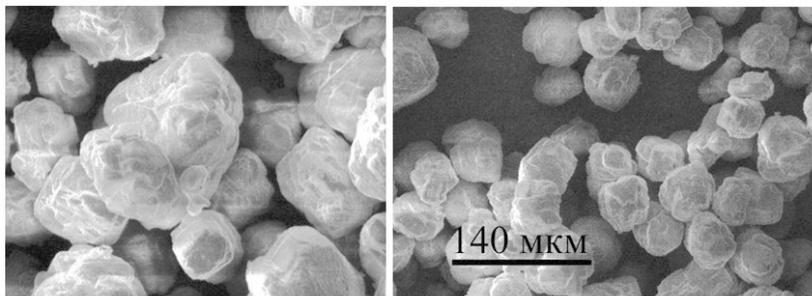


Рис. 1.4. Промышленный гидроксид алюминия (гипсбит), полученный на Уральском алюминиевом заводе

Гипсбит является самым устойчивым соединением алюминия в природе. Химический состав: Al_2O_3 — 65,36 %, H_2O — 36,64 %. В виде изоморфных примесей встречаются до 2 % Fe_2O_3 , а также Ga_2O_3 — 0,006 %. Кривые нагревания гипсбита имеют 2 и 3 эндотермических эффекта в зависимости от его происхождения. Обезвоживание при термическом нагревании сопровождается перестройкой кристаллической решетки. В интервале температур от 200 до 290 °C удаляется 0,5 молекул H_2O ; при 290–320 °C — 1,5 молекул H_2O и образуется соединение — бемит; при 500 °C удаляется последняя моль H_2O с кристаллизацией $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Гипсбит обладает амфотерными свойствами. С большой скоростью взаимодействует и со щелочными растворами, образуя соответствующие алюминаты, и с кислотными растворами, образуя соли алюминия соответствующих кислот. Со щелочными растворами скорость реакции достаточно высока уже при 80–100 °C.

Байерит — $\text{Al}(\text{OH})_3$, кристаллизуется в моноклинной системе. Обладает малой спайностью. Вид кристалла — шестиугольные призмы, элементарная ячейка: $4\text{Al}(\text{OH})_3$. Подобно гипсбиту, байерит обладает слоистой структурой с тройными слоями. В промежуточных тройных слоях все октаэдры выродились в пустые тригональные призмы (см. рис. 1.5). Байерит отличается от гипсбита правильностью расположения гидроксидов соседних слоев. Анионы в структуре байерита образуют псевдотригональную искаженную плотнейшую упаковку. Третья часть атомов водорода располагается в октаэдрических пустотах внутри кислородных слоев, остальные занимают тетраэдрические пустоты между соседними пакетами. У байерита совершенная спайность по (001) и характерный иглообразный облик. Кристаллы байе-

рита обычно очень мелкие (1–20 мкм), клиновидные. Назван данный минерал в честь К. И. Байера. Преимущественно данный минерал получают искусственным путем, и в бокситах он встречается крайне редко.

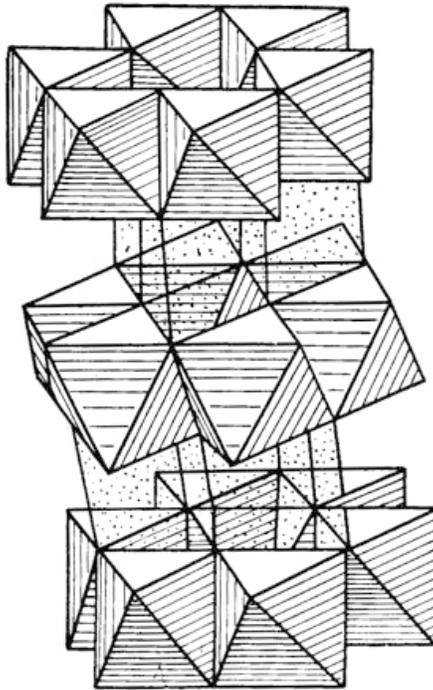


Рис. 1.5. Структура байерита [24]

Данное соединение кристаллизуется при карбонизации алюминатных растворов, затем оно переходит в гиббсит. Кривая нагревания аналогична термограмме гиббсита. Байерит искусственно может быть также получен при быстром разложении алюминатного раствора. Это очень неустойчивое соединение, быстро переходящее в щелочном растворе в гиббсит, особенно при повышенной температуре.

Нордстрандит — один из поли типов гиббсита, наиболее часто встречаются радиально-лучистые агрегаты. Кристаллизуется в три-

клинной системе, твердость — 4 ед, плотность — 2,4 г/см³. Кривая нагревания минерала аналогична термограмме природного гиббсита и отличается лишь большей интенсивностью эндозффекта при 500–600 °С. Искусственно может быть получен при осаждении $\text{Al}(\text{OH})_3$ из аммиачного раствора хлористого алюминия при высоком рН и длительном старении осадка.

Алюмогель — особое место среди гидроксидов Al занимает алюмогель — аморфная или коллоидная разновидность $\text{Al}(\text{OH})_3$, кристаллическое строение которой не обнаруживается на рентгенограммах. К этой разновидности относят свежесозажденные гели гидроксида алюминия, выпадающие при нейтрализации щелочами растворов солей алюминия или кислотами алюминатных растворов. Для алюмогеля характерно отсутствие кристаллического строения, высокое содержание влаги и высокая химическая активность. Высушенный при 300–400 °С алюмогель обладает высокими адсорбционными свойствами. Алюмогель неустойчив и со временем превращается в гиббсит.

Бемит — AlOOH (см. рис. 1.6), один из основных глиноземсодержащих минералов бокситов, обычно дисперсен и находится в слабокристаллической или скрытокристаллической форме. Бемит кристаллизуется в ромбической системе. Элементарная ячейка имеет состав $\text{Al}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$, что соответствует 4 молекулам AlOOH . Кристаллическая структура бемита подобна структуре лепидокрокита FeOOH (см. рис. 1.7). Каждый ион Al^{3+} окружен шестью ионами кислорода, расположенного по вершинам искаженных октаэдров. Октаэдры связаны между собой в цепи параллельно оси *a*, цепи соединены друг с другом боковыми связями (через ребра октаэдров) в непрерывные двойные октаэдрические слои параллельно оси (010), т. е. перпендикулярно плоскости чертежа (в вертикальном направлении). Двойные слои соединены между собой водородными связями в виде O–H–O–H–O. Ионы кислорода, находящиеся внутри двойных октаэдрических слоев, связаны только с ионами алюминия. Наружные ионы кислорода связаны с ионами водорода и алюминия. Считается, что гидроксильные ионы в структуре бемита отсутствуют. Различие структуры бемита и диаспора состоит в том, что в диаспоре все атомы кислорода соединены между собой водородной связью, а в бемите только половина из них.

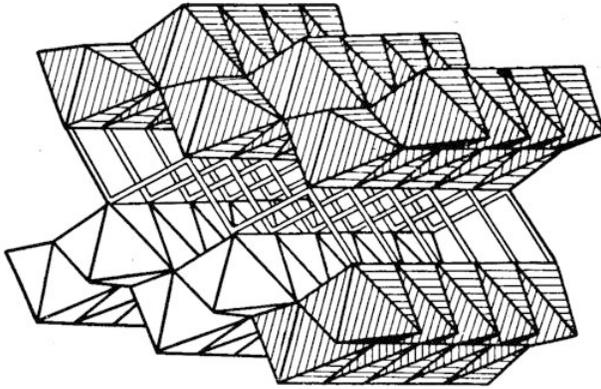


Рис. 1.6. Структура бемита [24]

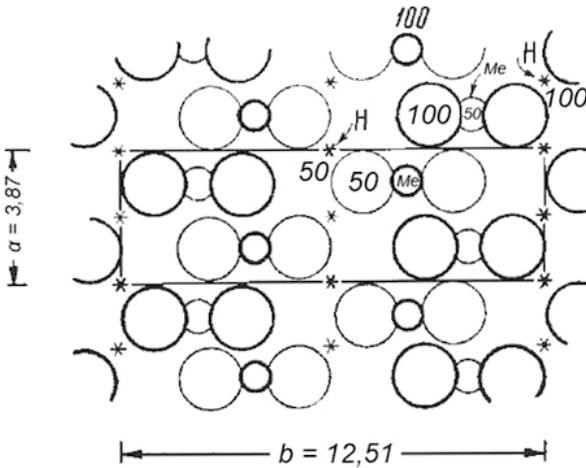


Рис. 1.7. Кристаллическая структура бемита:
 крупные кружки — ионы кислорода, малые кружки — ионы Fe^{3+} .
 Звездочками показаны вероятные положения иона H^{1+} [24]

Теоретический химический состав минерала: Al_2O_3 — 85%, H_2O — 15%, однако в бокситах бемит всегда содержит посторонние оксиды в пределах от 3 до 12%, постоянными из которых являются TiO_2 и Fe_2O_3 . Искусственно бемит может быть получен обжигом гиббсита

или байерита при 330 °С или обработкой гиббсита водой или щелочным раствором при температуре выше 130 °С, а также при старении аморфного гидроксида алюминия. Растворимость данного минерала в технологическом цикле зависит от его дисперсности и особенности структуры. Тонкодисперсный и полнокристаллический бемит хорошо уже растворяется при температуре 190 °С и концентрации каустической щелочи в растворе 250–280 г/л. Бемит хорошо идентифицируется по оптическим свойствам и ИК-спектрам ($\nu_{\text{ОН}}=3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$).

Диаспор — AlOОН . Имеет тот же состав, что бемит. В переводе с греческого означает «рассеивание», что указывает на способность этого минерала при нагревании растрескиваться и распадаться на мелкие частички. Также является одним из основных глиноземсодержащих минералов боксита. Кристаллизуется в ромбической системе, элементарная ячейка содержит $\text{H}_4\text{Al}_4\text{O}_8$, что соответствует 4 молекулам HAlO_2 . Облик кристалла пластинчатый или таблитчатый, часто встречается мелкочешуйчатая форма. Структура диаспора и проекция ее на плоскость (100) представлены на рис. 1.8 и 1.9. В плотной гексагональной упаковке ионов кислорода размещаются ионы Al^{3+} ; каждый из них связан с тремя ионами O^{2-} . Обычно считают, что ионы водорода располагаются симметрично между парами ионов кислорода (вероятные места положения протонов показаны на рис. 1.9 звездочками), т. е. являются самостоятельными катионами.

Кристаллы природного диаспора обычно тонкопластинчатые, иногда игольчатые, реже таблитчатые, распространены в виде листовых или тонкочешуйчатых сростков. Для синтетического диаспора обычно характерны игольчатые кристаллы.

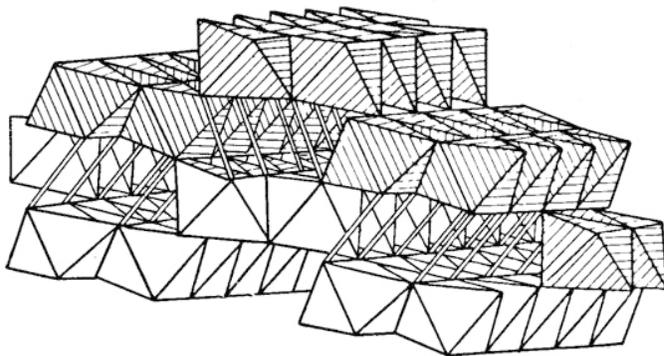


Рис. 1.8. Структура диаспора [24]

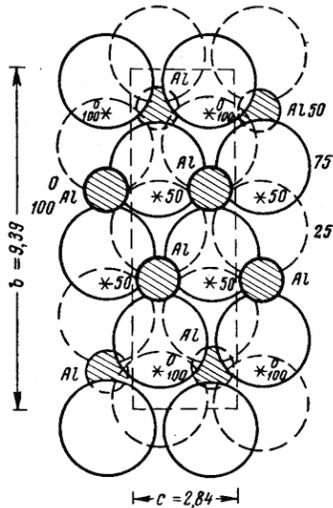


Рис. 1.9. Кристаллическая структура диаспора [24]

Химический состав: Al_2O_3 —85%, H_2O — 15%. Для него характерно изоморфное замещение алюминия марганцем, хромом, 3-валентным железом до 4–6%. Кривая нагревания имеет один эндоэффект (от 400 до 650 °С). При этом происходит выделение конституционной воды, разрушение решетки диаспора и образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученный в данном интервале температур $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ хорошо растворяется в щелочных растворах, благодаря своей дисперсности и несовершенству структуры. Получение данного минерала можно осуществить искусственным путем, выдерживая бемит в гидротермальной бомбе при 300–500 °С. Диаспор — наиболее упорный гидроксид алюминия при растворении в щелочно-алюминатных растворах. Для достижения высокой скорости взаимодействия в щелочных растворах температура должна быть не ниже 230 °С.

Оксид алюминия (Al_2O_3) подразделяется по строению кристаллической решетки на α - и γ -модификации: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Форма $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, или корунд, известна с древнейших времен; она является единственной формой оксида Al, встречающейся в природе. Природный корунд представлен как простыми (наждак), так и драгоценными разновидностями (бесцветный лейкосапфир, синий сапфир, красный рубин и др.). Искусственные рубины получают плавлением корунда в присутствии небольшого количества оксида хрома Cr_2O_3 , а синие сапфиры получают при

плавлении корунда в присутствии небольшого количества оксида титана. Получение искусственных рубинов в последнее время нашло большое применение в лазерной промышленности и других отраслях техники.

Кристаллизуется $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в тригональной системе, с характерным веретено- и бочкообразным габитусом кристаллов и полным отсутствием спайности. Элементарная ячейка состоит из 4 ионов Al^{3+} и 6 ионов O^{2-} , что соответствует двум молекулам Al_2O_3 . Кристаллическая структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1.10) представлена в виде групп Al_2O_3 по углам двух ромбоэдров, составляющих элементарную ячейку. Ионы O^{2-} находятся в плотной гексагональной упаковке и расположены листами перпендикулярно тройной оси, причем листы наложены один на другой. Ионы Al^{3+} расположены между двумя такими листами — шестиугольниками (с незаселенным центром) и заполняют две трети октаэдрических пустот.

Корунд оптически отрицателен, $N_m = 1,767$; $N_g = 1,759$. Для него характерна высокая твердость (9 по шкале Мооса), отсутствие гигроскопичности. Плотность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 4 г/см³; температура плавления 2050 °С, кипения — 3400–3700 °С.

Корунд наиболее химически стоек по отношению ко многим химическим реагентам и расплавам. Он очень медленно реагирует с растворами кислот и щелочей даже при высокой температуре.

Искусственный корунд может быть получен плавкой глинозема боксита в электропечах, а также нагреванием гидроксидов Al или γ -глинозема. Все виды гидроксидов Al при нагревании до 1200 °С превращаются в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

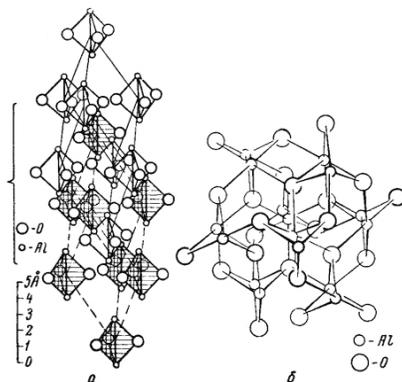


Рис. 1.10. Структура корунда — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; *a* — элементарная ячейка (главная ось — в плоскости чертежа); *b* — группа атомов, ограниченная фигурной скобкой на *a* (главная ось почти перпендикулярна плоскости чертежа) [24]

Форма $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в природе неизвестна. Ее можно получить обезвоживанием гиббсита, байерита и бемита при 400–950 °С.

Кристаллизуется в кубической системе, являясь структурным аналогом шпинели (рис. 1.11). У шпинели ($\text{Me}^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$) приходится 24 иона металла. Элементарная ячейка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержит 32 иона кислорода, на которые приходится $21\frac{1}{3}$ иона металла. Это связано с тем, что у $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ион Al^{3+} играет роль и Me^{2+} , и Me^{3+} катионов. Ионы Al^{3+} распределены статистически по 8 тетраэдрическим и 16 октаэдрическим положениям. Скрытокристаллический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отличается большой дисперсностью и гигроскопичностью, особенно если был получен обезвоживанием при низких температурах (500–600 °С). На этом основано применение его для осушки воздуха, для регенерации отработанных минеральных масел и для других целей. Также подвержены колебаниям в зависимости от температурных условий получения и показатель преломления 1,63–1,69, и плотность 3,22–3,77. Нижние значения отвечают температуре 450–500 °С, а верхние — 950–1050 °С. При дальнейшем повышении температуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Температура перехода γ в α зависит от природы стабилизирующего оксида. В присутствии H_2O температурный интервал превращения — 850–1050 °С; в присутствии Li_2O переход осуществляется при температуре больше 1500 °С.

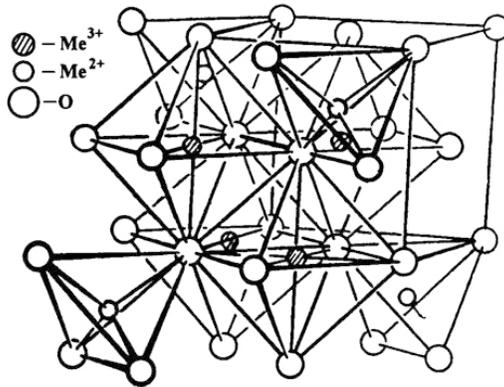


Рис. 1.11. Структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [24]

Модификация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ амфотерна, хорошо растворяется в кислотах и щелочах. При 490–500 °С легко взаимодействует с HF , образуя AlF_3 . Это применяется в системах сухой газоочистки при электролитическом получении Al .

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — промежуточный продукт дегидратации всех гидроксидов алюминия, он подразделяется на следующие модификации:

— низкотемпературные. Образующиеся при $t < 800$ °С. К ним относятся: λ ; η ; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $0 < n < 0,6$.

— высокотемпературные, полученные при $t > 900$ °С. К ним относятся: $\acute{\alpha}$, θ , $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Большое влияние на структуру и температурный интервал устойчивости метастабильных фаз оказывают примеси, структура исходного материала и условия его термообработки.

Гиббсит \rightarrow бемит $\rightarrow \chi \rightarrow \gamma \rightarrow \acute{\alpha} \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Байерит \rightarrow бемит $\rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Бемит $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Диаспор $\rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На рис. 1.12 представлены температурные области устойчивости переходных форм гидроксидов и оксидов алюминия, полученные при термической обработке образцов. Процентное содержание отдельных фаз в зависимости от температуры определяется точками пересечения температурных горизонталей с пограничными кривыми областей существования смежных фаз. Показано, что термическое разложение гидроксидов алюминия, за исключением диаспора, сопровождается образованием вначале слабо кристаллического вещества, которое в дальнейшем через серию промежуточных фаз превращается в хорошо откристаллизованный корунд.

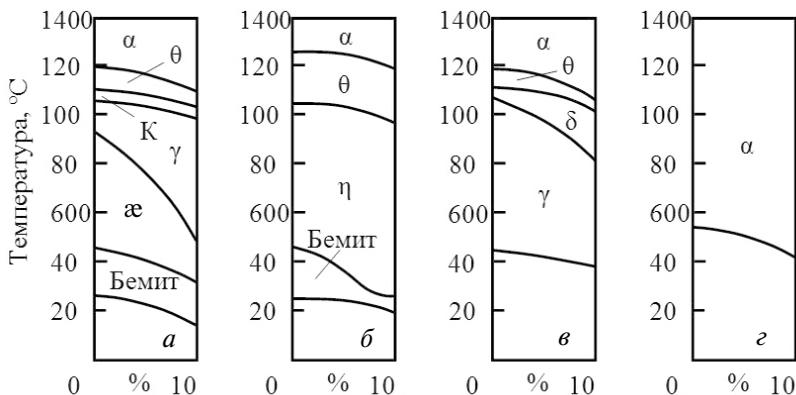


Рис. 1.12. Температурные области устойчивости переходных форм гидроксидов и оксидов алюминия: *a* — гиббсит; *б* — байерит; *в* — бемит; *з* — диаспор

В настоящий момент можно выделить два направления во взглядах на структуру оксида алюминия. Одни исследователи считают, что существует две модификации: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с плотной кубической упаковкой и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с гексагональной упаковкой ионов кислорода, а изменение удельной активности оксида алюминия с температурой объясняют резкой величиной удельной поверхности материала.

В ряду гидроксид–оксид алюминия различными исследователями отмечается несколько вариантов превращений при одном конечном продукте — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На рис. 1.13 показаны поля стабильности гидроксидов алюминия в зависимости от температуры и давления (по Эрвину и Осборну).

Как видно из диаграммы, поле ниже 130°C занято гиббситом; поля между 130°C и 385°C при давлении ниже 140 кг/см^2 занято бемитом, а при давлении выше 140 кг/см^2 поле бемита простирается в температурном интервале между 130 и 300°C . Поле устойчивости диаспора простирается только в области высоких давлений в пределах температур от 275°C до 415°C . Все остальное поле занято корундом. На диаграмме имеется точка пересечения трех пограничных кривых (т. А); в частности: корунд-диаспор, диаспор-бемит, бемит-корунд. В этой точке диаспор, бемит и корунд находятся в равновесии между собой и водяным паром. Давление в этой точке соответствует $140,6\text{ кг/см}^2$.

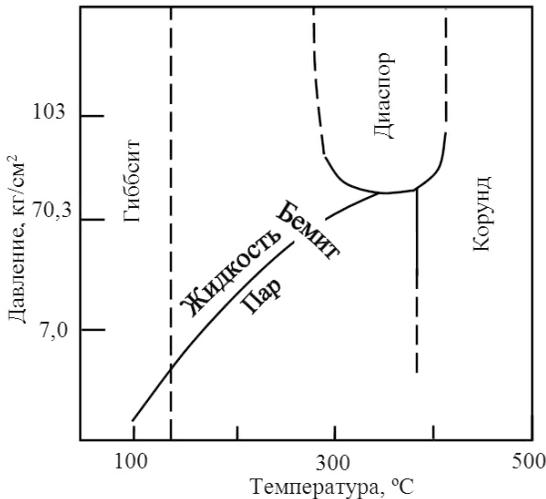


Рис. 1.13. Диаграмма равновесного состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, по данным ученых Эрвина и Осборна

Для всех данных схем характерны сложность и многоступенчатость в превращениях гиббсита и бемита в отличие от диаспора. Это может быть объяснено исходными структурами гидроксидов. Одинаковый тип упаковки диаспоровой и корундовой структур позволяет им легко осуществлять этот переход. Путь же бемитовой структуры к той же равновесной корундовой лежит через ряд модификаций — от плотнейшей кубической до плотнейшей гексагональной.

1.4. Классификация щелочных способов производства глинозема

Щелочные способы получения глинозема в зависимости от качества перерабатываемого сырья подразделяются на три группы:

I. Гидрометаллургические способы или гидрохимические:

- 1) способ Байера (Николаевский глиноземный завод);
- 2) гидрохимический — способ Пономарева-Сажина;
- 3) способ химического обогащения сырья.

II. Пирометаллургические способы:

- 1) способ спекания бокситов на основе 2- и 3-компонентной шихты (Бокситогорский алюминиевый завод);
- 2) способ спекания красных шламов на основе 3- и 4-компонентной шихты;
- 3) способ спекания нефелинов (Ачинский и Пикалевский алюминиевый завод);
- 4) спекание бесщелочного алюмосиликатного сырья на основе получения саморассыпающихся спеков;
- 5) предварительная термическая обработка сырья (бокситов, алунитов).

III. Комбинированные способы:

- 1) способ Байер-спекание (параллельный вариант) (Богословский и Уральский алюминиевые заводы);
- 2) способ Байер-спекание (последовательный вариант) (Павлодарский глиноземный завод);
- 3) Байер-гидрохимические способы.

В прил. 2–8, 10, 11, 17, 18 представлены технологические схемы основных способов получения глинозема из различных видов сырья.

В связи с расширением сырьевой базы глиноземной промышленности за счет использования низкокачественного сырья становится

актуальной проблема его количественного и качественного минералогического анализа. Это вызвано тем, что вещественный состав руды даже одного месторождения отличается по содержанию основных минералов и примесных соединений. Для правильной технологической оценки такого сырья необходим физико-химический анализ не только исходных продуктов, но и химических соединений, образующихся в результате взаимодействия их со щелочно-алюминатными растворами. На основании полученных данных и ранее изученных закономерностей можно составить подробную картину поведения всех минералов сырья на разных стадиях технологического процесса, что позволяет выяснить причины потерь ценных компонентов и изыскать пути повышения эффективности их извлечения.

Традиционным сырьем для получения оксида алюминия являются бокситы. Бокситы каждого месторождения имеют свои особенности, на основании которых корректируются технологическая схема и технологический регламент их переработки. Поэтому особое значение имеют комплексные исследования по разработке научных принципов переработки различных видов бокситового сырья. Обычный химический анализ не дает сведений о вещественном составе бокситов и не объясняет его поведения в технологических переделах. Между тем различные минералы кремнезема, алюминия, железа в процессах глиноземного производства ведут себя по-разному. Корунд и алюмогетит составляют так называемые естественные потери глинозема. К ним примыкают некоторые алюмосиликаты (хлориты и слюды). Распределение оксида железа между гематитом, сидеритом, гетитом, аморфным кристаллогидратом железа и магнетитом будет влиять на процесс обескремнивания и сгущения.

Уже на уровне исследования любого вида сырья результаты петрографического, химического и рентгеноструктурного анализа, а также данные о процессах формирования горных пород позволят оценить возможность применения к ним уже известных или новых технологий. Существует возможность изучить варианты предварительного обогащения низкокачественного сырья с получением кондиционных продуктов и дальнейшей их переработкой с созданием эффективных малоотходных технологий. Бокситы исследуются теми же методами, что и другие горные породы и руды. Для общей оценки качества бокситов необходимо производить полный химический анализ. Качественное изучение минералогического состава боксита и продуктов

его переработки может быть проведено с помощью микроскопического, ИК-спектроскопического, термического, электронно-микроскопического, фазового химического и рентгеновского методов, равно как и окрашиванием органическими красителями. Окрашивание органическими красителями используется как метод изучения глинистых пород. Этот метод основан на способности органических красителей менять цвет в зависимости от прочности закрепления его на поверхности глинистых минералов различного строения.

Существует количественный минералогический анализ бокситов, для которого используют термические методы, метод фазового химического анализа, рентгеновский и иногда оптические методы. Термический метод дает возможность определять содержание небольшого числа минералов при условии четкого выявления начала и конца термического эффекта. Точность данного метода 5–10%. Поскольку гиббсит, диаспор, бемит, каолинит и кварц являются основными породообразующими минералами бокситов, впервые данный метод был применен к ним. Таким образом, располагая данными минералогического анализа, можно составить подробную картину поведения всех минералов перерабатываемого сырья на разных стадиях технологических переделов и изучить влияние на них исходного вещественного состава боксита.

2. ПОДГОТОВКА БОКСИТА К ПЕРЕРАБОТКЕ

В зависимости от минералогического состава и физико-химических свойств боксита подготовка его к переработке на отдельных заводах может быть различной и включать такие процессы, как обогащение, дробление (крупное и среднее), тонкое измельчение (сухой или мокрый размол), сушку и обжиг. Один из видов обогащения боксита — промывка его проточной водой, освобождающей боксит от примесей глины, песка и т. д. Эту операцию выполняют на месте добычи боксита, т. е. на руднике, и применяют по отношению к глинистым разновидностям боксита. Боксит можно обогащать и химическим путем, растворяя часть кремнезема в едком натре (с предварительным обжигом боксита) или в щелочно-алюминатном растворе (без обжига боксита). В большинстве случаев добываемые на рудниках бокситы не подвергают предварительному обогащению, а сразу направляют на глиноземные заводы. Перед отгрузкой с рудника боксит иногда сушат для удаления гигроскопической влаги, что особенно важно для предупреждения смерзания боксита при его транспортировке и разгрузке на заводах зимой.

Боксит поступает на предприятие железнодорожным транспортом. Крупность кусков боксита определяется техническими условиями (ТУ) или по договору поставки и составляет порядка ≤ 300 мм.

Разгрузка боксита осуществляется роторным вагонопрокидывателем. Выгруженный боксит попадает в приемные бункера, откуда пластинчатыми питателями тяжелого типа подается на молотковые дробилки крупного дробления — происходит дробление боксита (см. рис. 2.1). Дробленый материал системами транспортеров распределяется по закрытым складам.

На среднее дробление боксит кранами подается в приемные бункера, откуда пластинчатыми питателями тяжелого типа направляется в дробилки. Для среднего дробления в цехе используются молотковые и щековые дробилки.

Перед дробилками среднего дробления установлены колосниковые грохота, расстояние между колосниками которых до 60 мм. Ниж-

ний продукт грохотов, минуя дробилки, смешивается с основной массой дробленого боксита, подаваемого ленточными конвейерами в отделение мелкого дробления.

Мелкое дробление производится конусными дробилками. Для предварительного грохочения в отделениях мелкого дробления применяются колосниковые грохота. Дробленый боксит, смешиваясь с нижним продуктом грохота, системами транспортеров подается в приемные бункера отделений мокрого размола.

На размол поступает дробленый боксит/дробленая шихта, состоящая из боксита и извести, крупностью 10–25 мм.

Технологическим продуктом отделений мокрого размола является сырая пульпа — механическая смесь бокситовой/бокситоизвестковой шихты и щелочного раствора. Измельчение шихты осуществляется в шаровых мельницах мокрого помола с классификацией полученной пульпы в гидроциклонах. Размол и классификацию производят в две стадии, отделяя в процессе измельчения крупные куски или частицы от кусков или частиц, достигших требуемой тонины помола. В результате размола получают сырую пульпу (фракция +160 мкм — не более 2,5%, фракция –56 мкм — не менее 75%).

Продукционная, сырая пульпа перед подачей в автоклавные отделения выдерживается в мешалках сырой пульпы от 40 минут до 8 часов, где происходит усреднение ее состава и частичное обескремнивание при $t = 100–105$ °С. Также в этих мешалках, при необходимости, производится обработка пульпы воздухом для окисления сульфидной серы, при содержании последней сверх установленных количеств.

Пульпа — это механическая смесь минеральных частиц (боксита) и жидкости (раствора), в которой твердые частицы находятся во взвешенном состоянии и равномерно распределены во всем объеме жидкости.

Важной характеристикой пульпы является отношение количества твердой (боксит) и жидкой (раствор) фазы — ж : т. Для определения ж : т нужно знать вес твердой фазы в пульпе:

$$ж : т = \frac{ж}{т} = \frac{P - P_1}{P_1}, \quad (2.1)$$

где P — масса пульпы, кг; P_1 — масса сухого осадка (твердой фазы), кг.

При известном ж : т содержание твердого в граммах в 1 л пульпы $b(г-тв/л)$ находят по формуле

$$b = 1000 \cdot \frac{\rho_{\text{тв}} \cdot \rho_{\text{ж}}}{\frac{\text{ж}}{\text{т}} \cdot \rho_{\text{тв}} + \rho_{\text{ж}}},$$

где $\rho_{\text{тв}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ — плотность твердой и жидкой фазы пульпы.



Рис. 2.1. Схема измельчения боксита

2.1. Измельчение боксита: дробление и размол

Измельчение¹ — это разрушение твердого тела (боксита) до требуемых размеров. Измельчение может достигаться с помощью дробления и размола материала.

Процесс характеризуется уменьшением линейных размеров кусков (зерен) измельчаемого материала. Основным количественным показателем процесса измельчения является степень измельчения — это отношение максимального размера кусков (зерна) D_{max} исходного материала к максимальному размеру кусков (зерна) d_{max} измельченного продукта.

$$i = D_{\text{max}} / d_{\text{max}} . \quad (2.2)$$

По размеру исходного и измельченного продукта выделяют:

- дробление

Размол	D , мм
Крупный/грубый	1–0,5
Средний	0,5–0,1
Мелкий	0,1–0,04

¹ В некоторой научной и технической литературе подготовку сырья делят на дробление и измельчение (размол), под измельчением понимают операцию размола. Далее под измельчением будем понимать и дробление, и размол боксита.

- размол

Дробление	D , мм	d , мм
Крупное/грубое	1200–1000 (500)	300–100
Среднее	300–100	100–25
Мелкое	100–10	25–5

Дробление пород осуществляют раздавливанием, раскалыванием и ударом; размол — истиранием и ударом. Разделение между дроблением и размолом условно.

Бокситы с высокой и средней прочностью, как правило, измельчают в две стадии, бокситы с малой прочностью — в одну стадию.

Североуральские бокситы — диаспор-бемитовые — характеризуются большей твердостью, средне-тиманские бокситы — бемит-гиббитовые — более мягкие. Твердость боксита зависит от вида минералов, входящих в состав боксита (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Физические свойства гидроксидов и оксидов алюминия

Минерал	Плотность (d), г/см ³	Твердость (по шкале Мооса)
Гиббсит	2,420	2,5–3,5
Байерит	2,487–2,529	2,5
Бемит	3,010–3,060	3,5–4
Диаспор	3,300–3,500	6,5–7
γ - Al_2O_3	3,500–3,770	–
Корунд	3,950–4,020	9,0

При использовании на одном предприятии бокситов разных месторождений следует учитывать их различие в физических свойствах. Так, совместное измельчение бокситов с большой твердостью с «мягкими» бокситами может привести к переизмельчению последнего, что отрицательно скажется на дальнейшем процессе сгущения и отмывке красного шлама.

Технологические параметры дробления и размола определяют экспериментально.

Цель дробления — получение кускового продукта необходимой крупности, а также подготовка к размолу.

Цель размола — увеличение дисперсности твердого материала для раскрытия зерен ценного компонента путем доведения сырья

до крупности, соответствующей размеру вкрапленности, увеличение активной поверхности материала, придание ему определенного гранулометрического состава и формы частиц.

Грохочение — процесс разделения сыпучих материалов по крупности на поверхностях с калиброванными отверстиями.

Основной характеристикой процесса является показатель эффективности грохочения или КПД установки (E), определяющийся как отношение массы подрешетного продукта (a) к массе этого же класса, содержащейся в исходной руде (b) — $E = a/b$.

Грохочение применяют для разделения продуктов по классам крупности путем просеивания через одно или несколько сит (или через поверхность с отверстиями определенной формы).

Материал, поступающий на грохочение, называется исходным; остающийся на сите — надрешетным, «верхним» или «+» продуктом (классом); проходящий через отверстия сита — подрешетным, «нижним» или «-».

Материал, прошедший через сито с большими отверстиями (l_1) и оставшийся на сите с меньшими отверстиями (l_2), называется классом крупности и обозначается «-20+10 мм», «20-10 мм» или «10-20 мм» ($l_1 = 20, l_2 = 10$).

Классификация — процесс разделения тонкоразмерных смесей на фракции относительно скорости падения в водной или воздушной среде.

Для улучшения технико-экономических показателей процесс дробления сопровождается операциями грохочения, а процесс размола — операциями классификации. При этом соблюдается так называемый принцип Чеччота — «**не дробить ничего лишнего**», своевременно выводить из процесса готовый по крупности класс; это исключает переизмельчение продукта, экономит электроэнергию и увеличивает производительность и срок службы футеровочных плит дробилок и мельниц.

2.1.1. Оборудование для дробления: дробилки

Крупное и среднее дробление осуществляется в дробилках, представленных на рис. 2.2.

Принцип действия дробилок следующий:

а) щековые — разрушение материала раздавливанием, раскалыванием и частичным истиранием в рабочем пространстве, образованном двумя щеками, при их периодическом сближении (крупное дробление);

б), в) конусные — материал дробится раздавливанием, изломом и частичным истиранием между двумя коническими поверхностями, одна из которых движется эксцентрично по отношению к другой (крупное, среднее и мелкое дробление);

г), д) валковые дробилки — раздавливание материала между валками, вращающимися навстречу друг другу, или между валками и колосниковой решеткой;

е), ж) ударные дробилки — делятся на молотковые и роторные; основной способ разрушения — удар шарнирно-подвешенных молотков или жестко укрепленных бил.

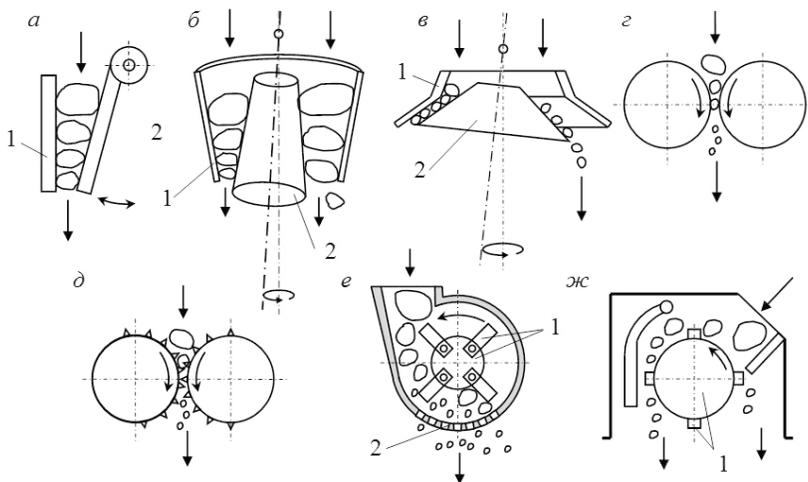


Рис. 2.2. Принципиальные схемы дробилок:

- а* — щековая (1 — неподвижная и 2 — подвижная щека);
- б* — конусная крупного дробления (1 — неподвижный и 2 — качающийся конусы);
- в* — конусная среднего и мелкого дробления;
- г* — валковая;
- д* — валковая зубчатая;
- е* — молотковая (1 — ротор с молотками, 2 — колосники);
- ж* — роторная (1 — ротор с билами)

2.1.2. Грохочение боксита

Разделение руды на классы крупности при дроблении осуществляют на грохотах. Грохоты устанавливают в схемах дробления перед дробилкой для увеличения производительности последней (см. рис. 2.3, а).

Такой способ грохочения называют предварительным и используют в каждой стадии дробления; также применяют контрольное и совмещенное грохочение (рис. 2.3, б, в).

Наиболее простые — колосниковые грохоты (рис. 2.4) представляют собой решетки, собранные из колосников, устанавливаемые под углом к горизонту. Материал, загружаемый на верхний конец решетки, движется по ней под действием силы тяжести. При этом мелочь проваливается через щели решетки, а крупный класс сходит на нижнем конце.

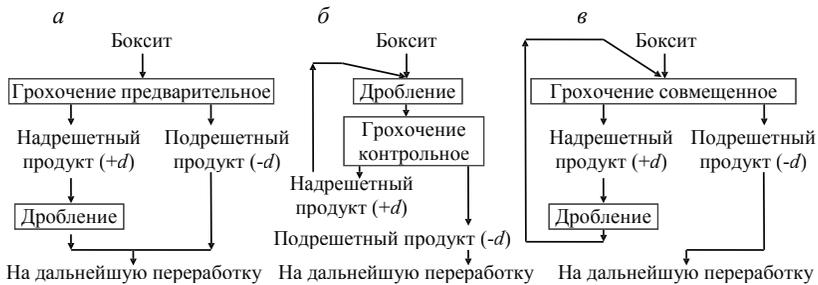


Рис. 2.3. Грохочение в сочетании с дроблением:
 а — предварительное; б — контрольное; в — совмещенное

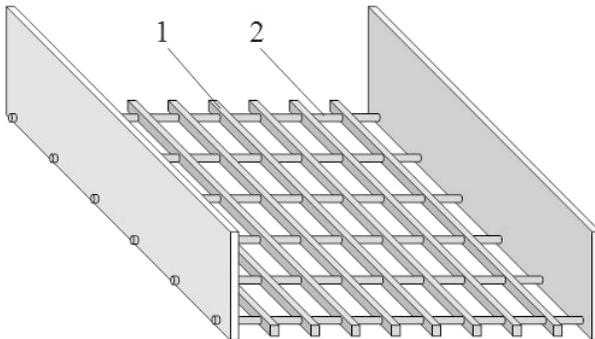


Рис. 2.4. Общий вид колосникового грохота:
 1 — колосник; 2 — распорная трубка

Расстояние между колосниками принимают равным размеру разгрузочного отверстия дробилки. При грохочении руд грохот устанавливают под углом 40–45° к горизонтальной плоскости. При повышен-

ной влажности руды угол наклона может быть увеличен на 5–10°. Для предотвращения забивания используют грохоты с консольным креплением колосников. Вибрации отдельных колосников, возникающие при ударе падающих кусков руды, препятствуют забиванию. Грохоты изготавливают с размером щели между колосниками не менее 25 мм, так как в случае уменьшения размера резко снижается эффективность грохочения; у колосниковых грохотов она не превышает 50–60%.

2.1.3. Оборудование для размола: мельницы

Размол боксита осуществляется в шаровых мельницах — машинах, в которых материал измельчается внутри вращающегося барабана под воздействием дробящих тел. Наибольшее применение при измельчении алюминиевых руд нашли шаровые мельницы с центральной разгрузкой, у которых длина барабана несколько больше диаметра, и трубные мельницы, длина которых больше трех диаметров.

Устройство мельницы показано на рис. 2.5. Мельница состоит из барабана 4, крышек 7 с цапфами 3, 8 и зубчатого венца 2. Внутреннюю поверхность футеруют плитами 6. Через горловину 9 руда или пульпа поступает в мельницу, при вращении мельницы шары, находящиеся внутри, центробежной силой прижимаются к стенкам барабана, поднимаются на некоторую высоту, а затем под действием собственного веса падают, оказывая на материал ударное и истирающее действие, этому способствует также профильная футеровка. Слив осуществляется через горловину 1. Крышка 5 служит для закрытия ремонтного люка. Объем шаров (шаровая нагрузка) мельницы составляет 40–50% объема ее барабана.

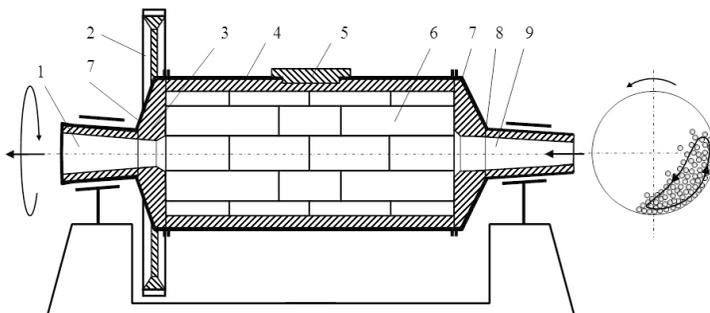


Рис. 2.5. Схема шаровой мельницы

В промышленности применяют сухой и мокрый размол.

Плюсы мокрого размола в том, что исключается необходимость сушки материала, повышается производительность, облегчается загрузка/разгрузка, упрощается транспортировка готовой пульпы по трубопроводам, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда.

При мокром размоле помимо измельчения боксита в оборотном растворе также осуществляется начальное растворение минералов боксита и начинают протекать реакции обескремнивания, которые продолжаются в мешалках готовой пульпы.

На рис. 2.6 представлены схемы размола боксита: открытый цикл (а), одностадийный замкнутый цикл (б), двухстадийный замкнутый цикл (в).

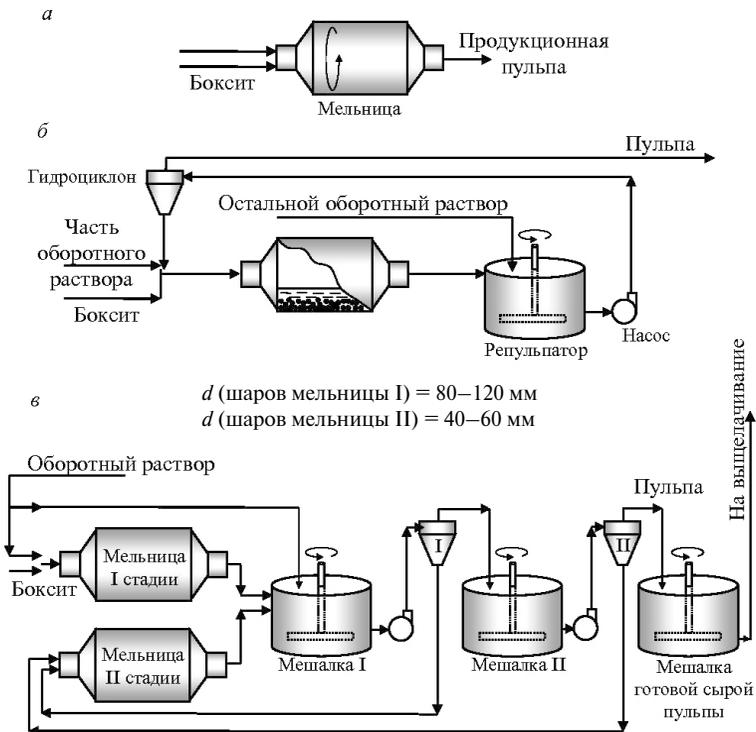


Рис. 2.6. Схемы размола боксита:

а — размол в открытом цикле; б — размол в одностадийном замкнутом цикле; в — размол в двухстадийном замкнутом цикле

Боксит (см. рис. 2.6, в, прил. 12) подается в мельницу I стадии измельчения. В мельницу I стадии также дозатором подается оборотный раствор в количестве, необходимом для поддержания ж : т пульпы 0,9–1,8 ед., что создает условия для нормального измельчения боксита в мельнице I стадии.

Пульпа мельницы I стадии измельчения подается в мешалки I стадии. В эти мешалки поступает оборотный раствор, количество которого рассчитывается на каустический модуль пульпы после автоклавных батарей: $\alpha_k = 1,59–1,69$ ед. Оборотный раствор подается в мешалки I стадии для разбавления пульпы перед классификацией в гидроциклонах.

Оборотный раствор поступает в отделение размола с отделений выпарки и принимается в специальные мешалки, образующие буферные емкости.

Из мешалок I стадии насосами пульпа подается на гидроциклоны I стадии классификации. Слив гидроциклонов I стадии классификации поступает в мешалки II стадии. Пески направляются в мельницы II стадии измельчения. Слив гидроциклонов I стадии из мешалок II стадии насосами подается на гидроциклоны II стадии классификации. Слив этих гидроциклонов поступает в мешалки готовой сырой пульпы. Пески гидроциклонов II стадии классификации — на доизмельчение в мельницы II стадии (ж : т пульпы 0,6–1 ед.). Пульпа мельниц II стадии измельчения подается в мешалки I стадии.

Количество оборотного раствора для выщелачивания боксита в способе Байера можно рассчитать по формуле

$$Q = \frac{N}{\text{Na}_2\text{O}_{\text{ак}}} = \frac{N \cdot \alpha_o}{n(\alpha_o - \alpha_a)} = \frac{0,608 \cdot \alpha_o \cdot \alpha_a (a - s) + 0,608 \cdot \alpha_o \cdot s}{n(\alpha_o - \alpha_a)},$$

$$N = 0,608 \cdot \alpha_a (a - s) + 0,608 \cdot s, \quad 0,608 = M_{\text{Na}_2\text{O}} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 62/102,$$

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{ак}} = \frac{n(\alpha_o - \alpha_a)}{\alpha_o}, \quad (2.3)$$

где Q — объем оборотного раствора на 1 т боксита, м³; N — щелочное число — количество каустической щелочи — Na_2O_k на 1 т боксита, кг; α_o и α_a — каустические модули оборотного и алюминатного растворов

соответственно; n — общее содержание Na_2O_k в оборотном растворе, кг/м^3 ; a, s — содержание в 1 т боксита растворимых Al_2O_3 и SiO_2 , кг ; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ак}}$ — количество активной щелочи, кг/м^3 .

Формула (2.3) верна при условии полного связывания SiO_2 в $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,7\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и полного извлечения Al_2O_3 за вычетом вошедшего в алюмосиликат. При несоблюдении этих условий в расчетную формулу вместо теоретического щелочного числа подставляется фактическое значение $N_{\text{ф}}$:

$$N_{\text{ф}} = \frac{\alpha_{\text{а}}}{\alpha_{\text{а}}^{\text{ф}}} \cdot N,$$

где $\alpha_{\text{а}}^{\text{ф}}$ — фактическое каустическое отношение, которое устанавливается при теоретическом щелочном числе N .

2.1.4. Классификация бокситовой пульпы

Классификаторы применяют в схемах измельчения для разделения твердых частиц в пульпах на классы крупности. Наиболее широкое применение в настоящее время нашли классификаторы центробежные конусные (гидроциклоны).

Гидроциклоны используют для получения сливов крупностью 65% класса $-0,074$ мм и тоньше. Классификация в гидроциклонах может быть проведена в одну, две и больше стадий. Иногда отдельные гидроциклоны соединяют в батареи, в которых они могут работать параллельно или последовательно.

Гидроциклон (см. рис. 2.7) состоит из корпуса 4, питающего патрубка 2, песковой насадки 5, сливной насадки 3, сливного патрубка 1.

Пульпу подают в гидроциклон тангенциально к внутренней поверхности цилиндрической части корпуса под давлением 0,15–0,35 МПа. Давление пульпы на входе в гидроциклон выбирают, руководствуясь следующими рекомендациями: чем тоньше слив, тем больше должно быть давление на входе. При попадании в гидроциклон пульпа приобретает вращательное движение, причем в потоке пульпы более крупные и тяжелые частицы под действием центробежной силы концентрируются у стенок гидроциклона, теряют скорость, благодаря воздействию сил трения и увеличению гидродинамического сопротивления среды, и под действием силы тяжести перемещаются к песковой насадке. По вертикальной оси гидроциклона возникает восходящий поток жидкости, в который

вовлекаются мелкие и легкие твердые частицы и выносятся через сливной патрубок.

Меняя отношение объемов разгружаемых песков и слива, что достигается изменением диаметров песковой и сливной насадок, регулируют показатели работы гидроциклона.

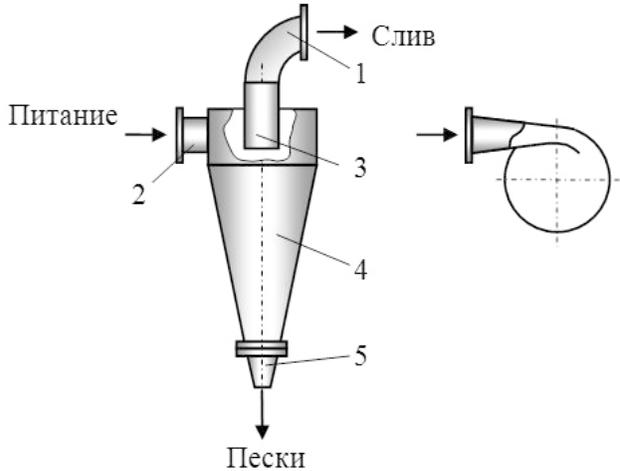


Рис. 2.7. Общий вид гидроциклона:

- 1 — сливной патрубок; 2 — питающий патрубок; 3 — сливная насадка;
4 — корпус; 5 — песковая насадка

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПОСОБА БАЙЕРА

3.1. Диаграмма равновесных состояний системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

Алюминатные растворы, которые получают в производстве глинозема из различного алюминийсодержащего сырья щелочными способами, являются промежуточными продуктами и отличаются от многих других водных растворов своими специфическими свойствами. Данные свойства выражаются в различной степени стойкости их к разложению — выделению в осадок гидроксида алюминия в зависимости от их состава, концентрации и температуры. Стойкость этих растворов оценивается по времени их сохранения без заметного выделения из них гидроксида алюминия.

На практике глиноземного производства важно знать условия, при которых получаемые алюминатные растворы стойки в одних условиях и нестойки в других, кроме того, интересно знать условия выделения из растворов не только гидроксида алюминия, но и водных алюминатов натрия.

Рассмотрим диаграмму равновесного состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 30°C (см. рис. 3.1). Равновесное состояние в данной системе изучали многие исследователи: Р. Фрикке и П. Юкайтис, А. Руссела, Ф. Ф. Вольф, С. И. Кузнецов, В. А. Бернштейн, Е. А. Маченко и др.

Растворы, содержащие не менее 38% Na_2O , находятся в равновесии с кристаллами алюмината натрия $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Все поле диаграммы разбито на 6 областей. Вся область диаграммы выше луча с $\alpha = 1$ является механической смесью кристаллов, раствора в данной области нет. Растворы, отвечающие по своему составу любой точке ветвей изотермы, являются равновесными с соответствующими кристаллами, т. е. теми продуктами, которые из них выделяются.

Для всех растворов ветви ОВ равновесной твердой фазой будет $\text{Al}(\text{OH})_3$. Для растворов ветви ВС до концентрации $\text{Na}_2\text{O} = 38\%$ равновесной фазой будет водный моноалюминат натрия — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Растворы на изотерме СF находятся в равновесии с кристаллогидратом 3-натриевого алюмината. Раствор в точке В, где пересекаются две ветви изотермы, находится одновременно в равновесии с $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

ОБЛАСТЬ 1: Все растворы, находящиеся в пределах области ОВМО, пересыщены $\text{Al}(\text{OH})_3$ и самопроизвольно выделяют избыточный гидроксид алюминия (это является основой процесса разложения алюминатных растворов в производстве — декомпозиция). По мере такого разложения состав алюминатного раствора приближается к ветви ОВ, при достижении которой раствор становится равновесным и выпадение кристаллов прекращается.

Каждому неравновесному раствору в поле ОВМО соответствует определенный состав равновесного раствора на изотерме ОВ, который определяется следующим образом: через любую точку проводится прямая к $\text{Al}(\text{OH})_3$ и продолжается до пересечения с изотермой ОВ.

ОБЛАСТЬ 2: Все растворы ниже изотермы ОВСF не насыщены ни гидроксидом алюминия, ни гидроалюминатом натрия. Поэтому и существует возможность растворения в них гидроксида алюминия. Причем состав их изменяется по линии в направлении к $\text{Al}(\text{OH})_3$ до пересечения с ветвью ОВ. При достижении данной изотермы раствор становится равновесным и растворение гидроксида алюминия прекращается (данная область соответствует операции выщелачивания в способе Байера). Чем дальше состав исходного раствора отстоит от ветви ОВ, тем большее количество гидроксида алюминия может раствориться в единице объема. Алюминат натрия также растворяется в данных растворах до наступления равновесия на ветви ВС.

ОБЛАСТЬ 3 (ВРС): Все алюминатные растворы в данной области пересыщены моноалюминатом натрия, из них кристаллизуется и выпадает из раствора $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, а равновесные растворы располагаются на ветви ВС.

ОБЛАСТЬ 4 (ВМР): В ней растворы пересыщены гидроксидом алюминия и моноалюминатом натрия, и из растворов кристаллизуется смесь этих соединений.

ОБЛАСТЬ 5 (СФК): Растворы пересыщены кристаллогидратом 3-натрия алюмината, который выделяется из растворов до наступления равновесия на изотерме СF.

ОБЛАСТЬ 6 (РКС): Все растворы пересыщены алюминатами натрия (моно- и кристаллогидратом 3-натрия). Из растворов при кристаллизации выделяется их смесь.

В дальнейшем результаты исследования системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при $t = 60, 95, 150, 200^\circ\text{C}$ показали, что изотермы для данных температур имеют такой же вид, как и при температуре 30°C (рис. 3.1, обл. 2), и также состоят из двух ветвей, пересекающихся под острым углом, вершина которого показывает максимальную концентрацию Al_2O_3 в равновесном растворе.

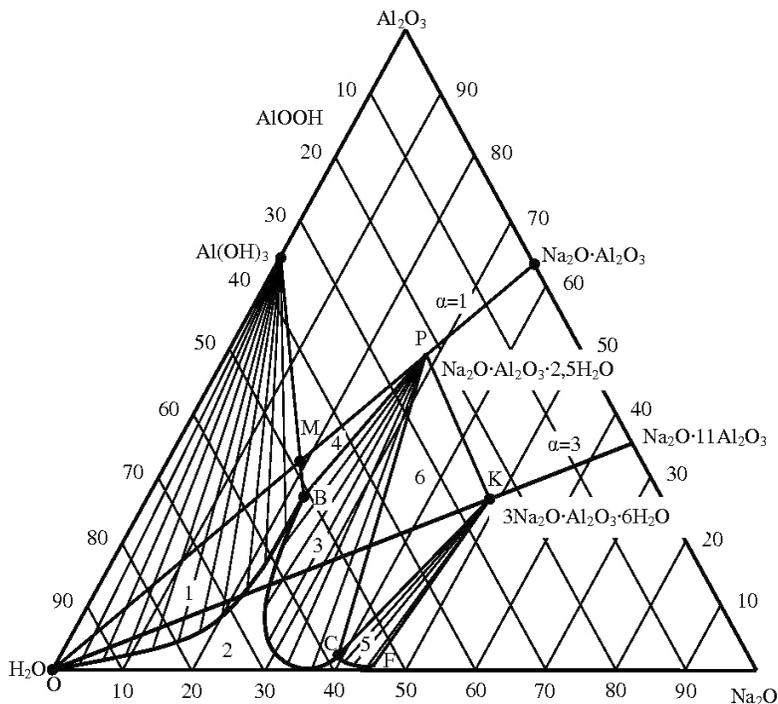


Рис. 3.1. Диаграмма равновесного состояния в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при $t = 30^\circ\text{C}$

По мере роста концентрации Na_2O до некоторого предела, зависящего от температуры, в растворе повышается равновесная концентрация Al_2O_3 , и дальнейшее повышение концентрации Na_2O резко

снижает растворимость в нем Al_2O_3 . Эта предельная концентрация Na_2O при $t = 30, 60, 95^\circ\text{C}$ составляет 20,87 % и несколько больше 26 % для температур 150, 200 °C (рис. 3.2).

При увеличении температуры расширяется площадь области ненасыщенных растворов, т. е. создаются условия для растворения большего количества Al_2O_3 в растворе.

Таким образом, растворы при повышенных температурах имеют возможность больше растворять в себе $\text{Al}(\text{OH})_3$, т. е. выше обл. 2 – область пересыщенных растворов.

При $t < 120^\circ\text{C}$ равновесной фазой является гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$, а при $t > 120^\circ\text{C}$ – бемит AlOOH . Таким образом, в интервале температур 95–150 °C в щелочном растворе происходит превращение равновесных кристаллов из гиббсита в бемит, а выше 150 °C устойчивой фазой является бемит.

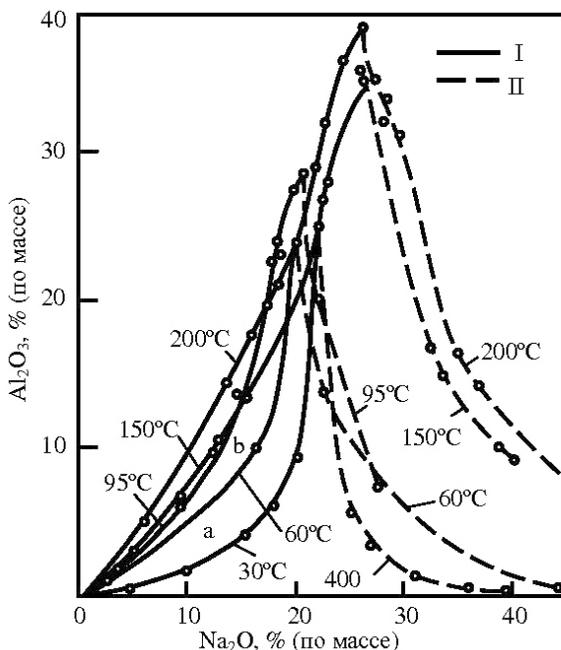


Рис. 3.2. Изотермы равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ для 30, 60, 95, 150 и 200 °C (сплошная линия — с гиббситом и бемитом, штриховая — с алюминатом натрия)

Пересыщенные алюминатные растворы в областях 1, 3, 4 можно приготовить растворением чистого алюминия, алюмогеля или моносодиевого алюмината в растворах едкого натра различных концентраций при любой температуре или растворением $\text{Al}(\text{OH})_3$ в нагретых щелочных растворах с последующим охлаждением.

Труднее приготовить пересыщенные растворы с $\alpha = 1$, т. к. при обычной температуре они неустойчивы и быстро разлагаются с выделением гидроксида. Было установлено, что эти растворы сохраняются долго без разложения при $t \approx 0^\circ\text{C}$, поэтому их обычно готовят на холоду растворением чистого алюминия в щелочных растворах.

Более стойкими пересыщенными растворами являются растворы в области 1, т. к. они имеют определенный избыток свободной щелочи и характеризуются степенью пересыщения: (η) — это отношение концентрации Al_2O_3 в полученном пересыщенном растворе к Al_2O_3 в равновесном растворе:

$$\eta = \frac{[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{пер}}}{[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{равн}}} = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{пер}} \cdot 1,645 \cdot \alpha_{\text{равн}}}{\alpha_{\text{пер}} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 1,645} = \frac{\alpha_{\text{равн}}}{\alpha_{\text{пер}}},$$

или пересыщением П: $\text{П} = \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (в растворе)} - \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (равновесное)}$.

Диаграмма равновесных состояний системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ помогает решать многие важные вопросы производства глинозема гидрощелочным способом. С помощью этой диаграммы можно заранее проследить изменения, происходящие в этой системе при растворении гидроксида алюминия в щелочных растворах различных концентраций, при разложении пересыщенных щелочно-алюминатных растворов любого состава, при разбавлении или упаривании растворов. Понимание системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ имеет большое значение при разработке технологического режима получения глинозема по способу Байера.

3.2. Принципиальная схема производства глинозема по способу Байера

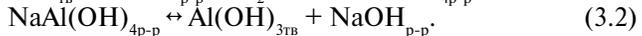
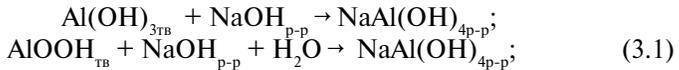
Способ Байера — это гидрохимический способ получения глинозема из бокситов. Этот способ был открыт в России Карлом Иосифовичем Байером в 1895–1898 гг. (см. рис. 3.3).

Большой вклад в разработку способа, особенно для выщелачивания бокситов диаспор-бемитового типа, внесли ученые Д. П. Манойлов, Ф. Н. Строков, Ф. Ф. Вольф, И. С. Лилеев, С. И. Кузнецов и др.

Способ Байера основан на свойстве алюминатных растворов находиться в метастабильном (относительно устойчивом) состоянии при повышенных температурах и концентрациях ($\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$ и Al_2O_3) и на самопроизвольном разложении (гидролизе) растворов с выделением в осадок гидроксида алюминия с понижением температуры и концентрации $\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$.

Суть способа Байера (рис. 3.3) состоит в выщелачивании предва­рительно измельченного боксита щелочно-алюминатным раствором и дальнейшем выделении из раствора гидроксида алюминия. Алюминийсодержащие минералы взаимодействуют с раствором каустической щелочи (NaOH), в результате чего алюминий переходит в рас­твор в виде алюмината натрия.

В основе способа лежат реакции:



По реакции (3.1) происходит растворение минералов боксита (гиб­сита, бемита, диаспора) в щелочном растворе. Реакция (3.2) соответ­ствует процессу разложения насыщенного алюминатного раствора.

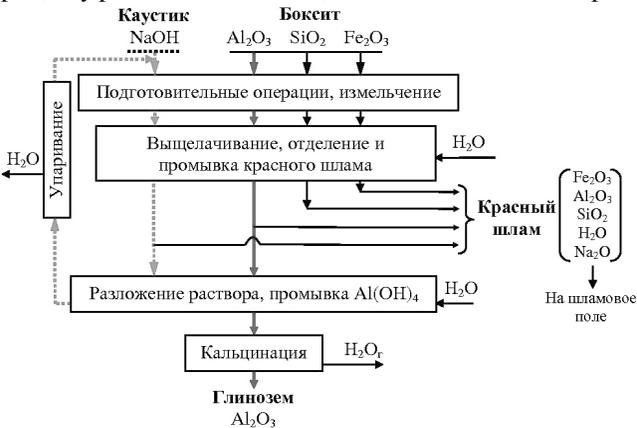


Рис. 3.3. Принципиальная схема производства глинозема по способу Байера

Принципиальная схема способа Байера представлена на рис. 3.3 и в прил. 2, в ионном виде схема показана на рис. 3.4. В зависимости от состава боксита и местных условий могут быть различные варианты этой схемы.

Технологические параметры способа Байера (температуры, концентрации растворов и т. д.) могут колебаться в относительно большом диапазоне, в зависимости от типа и качества боксита.

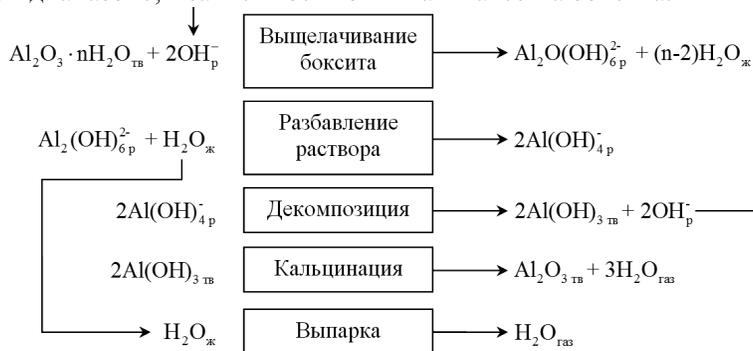


Рис. 3.4. Схема процесса Байера в ионной форме

3.3. Цикл Байера в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

В качестве иллюстрации практического применения диаграммы равновесных состояний системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ покажем, как изменяется состав алюминатных растворов в цикле Байера (см. рис. 3.5). В основе способа Байера лежат физико-химические процессы, протекающие в данной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, а также в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. В случае ввода в процесс выщелачивания бокситов CaO необходимо учитывать взаимодействие и в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Первая система определяет области возможности изменения концентраций и каустических модулей раствора на каждом переделе способа Байера.

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ во всем диапазоне изменения технологических параметров способа Байера устойчивым соединением является гидроалюмосиликат натрия (ГАСН), а в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ — гидрогранат кальция (алюминиевый, алюможелезистый и железистый). Таким образом, окончательный выбор технологических параметров процесса производства по способу Байера определяется системой $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Как известно, цикл Байера начинается с выщелачивания боксита щелочно-алюминатным раствором с большим избытком свободной щелочи. Необходимая концентрация раствора определяется главным образом минералогическим составом исходного боксита и температурой выщелачивания.

При производстве глинозема по способу Байера щелочно-алюминатные растворы проходят следующие переделы технологического цикла: выщелачивание → разбавление → отделение и промывка красного шлама → декомпозиция → выпарка.

Все процессы разбавления и упаривания полученных растворов в изученной системе идут с постоянным модулем раствора (т. е. по лучу постоянного каустического значения). Причем на диаграмме равновесного состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ разбавление по лучу идет влево, а упаривание растворов — вправо.

Линия выщелачивания. Выщелачивание боксита осуществляется раствором с большим избытком свободной щелочи ($\alpha_k = 3,5-4,1$). Необходимая концентрация раствора определяется главным образом исходя из минералогического состава боксита и температуры выщелачивания. Диаспоровые и диаспор-бемитовые бокситы выщелачиваются крепкими растворами с концентрацией $\text{Na}_2\text{O} = 290-310$ г/л при $T = 220-230$ °С, такому раствору на диаграмме соответствует т. А. Каустическое отношение раствора к концу выщелачивания понижается до 1,8 и точка пересечения луча, направленного при выщелачивании к AlOОН с линии каустического модуля, и дает нам верхний предел выщелачивания т. В. На практике данная точка смещена влево — т. В_1 . Это объясняется потерей полезных компонентов при выщелачивании с ГАСНом и также за счет разбавления раствора конденсатом острого пара при контактном способе нагрева пульпы.

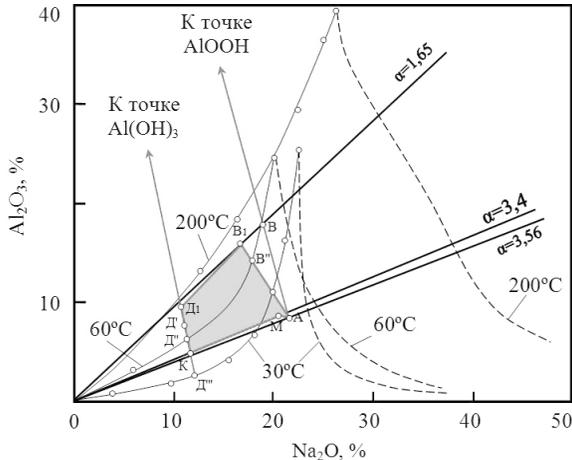


Рис. 3.5. Цикл Байера в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, линия выщелачивания проходит через точки А–В₁ и показывает, что во время выщелачивания уменьшается каустическое отношение раствора за счет насыщения его глиноземом и в т. В₁ он становится ненасыщенным по отношению к соответствующей высокотемпературной изотерме растворимости и имеет каустический модуль, равный 1,8 ед. Предельный модуль раствора в данном случае равняется 1,45 ед., но на практике выщелачивание бокситов до таких модулей не ведут в связи с обеспечением необходимой стойкости раствора при разбавлении и отделении красного шлама.

Линия разбавления. Автоклавная пульпа после выщелачивания охлаждается до 95 °С, разбавляется 1-й промводой от промывки красного шлама и по лучу каустического модуля опускается до т. Д₁ (при разбавлении происходит небольшой гидролиз раствора и модуль раствора увеличивается до 1,81). Специальная операция разбавления автоклавной пульпы нужна только на тех заводах, где бокситы выщелачиваются крепкими растворами. Из представленного рис. 3.5 видно, что разбавление отдаляет раствор от равновесного состояния, т. е. делает его более пересыщенным гидбситом, что в дальнейшем создает более благоприятные условия для его разложения. Наиболее удаленными от изотерм растворимости гидбсита при температурах 60 °С и 40 °С являются щелочно-алюминатные растворы с содержанием Na₂O_к не более 130–145 г/л. Разбавление раствора уменьшает вязкость пульпы и способствует сгущению красного шлама при температуре не ниже 95 °С. Разбавленные растворы отделяются от красного шлама в сгустителях.

Линия декомпозиции. После отделения от красного шлама алюминатный раствор охлаждают и направляют на операцию декомпозиции. Линия декомпозиции строится следующим образом: проводится линия через точку Д₁ в направлении к Al (ОН)₃ на диаграмме, продолжение данной линии в другую сторону до пересечения с изотермой соответствующей температуры и будет линией декомпозиции, т. е. пересекается с т. Д'' (t = 60 °С) и Д''' (t = 30 °С). (До т. Д''' обычно процесс не ведут, т. к. степень разложения раствора уже существенно не увеличивается.). Процесс декомпозиции обычно заканчивается в т. К на пересечении линии разложения раствора с лучом исходного каустического модуля раствора 3,9. Полученный при этом раствор называют маточным. По своему каустическому модулю он соответствует исходному обратному раствору. Для ускорения

процесса разложения раствора алюминатный раствор перед операцией разложения предварительно смешивают с затравочной пульпой, которая содержит до 12 % маточного раствора, что в конечном итоге несколько повышает модуль алюминатного раствора и в первых головных декомпозиерах он может достигнуть величины 1,9–2,1. Для пересыщения раствора по гидроксиду алюминия его с 95 °С охлаждают до температуры 70–55 °С. Конечная температура процесса разложения щелочно-алюминатного раствора поддерживается в пределах 50–40 °С.

В общем виде декомпозиция (с затравкой) описывается следующим выражением: $x\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaAl}(\text{OH})_4 \rightarrow (x+1)\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}$.

Выход Al_2O_3 при декомпозиции (процентное разложение раствора при декомпозиции) определяется по формуле

$$\eta = \left(\frac{\alpha_{\text{кон}} - \alpha_{\text{нач}}}{\alpha_{\text{кон}}} \right) \cdot 100\% .$$

Скорость выделения гидроксида алюминия из щелочно-алюминатного раствора убывает по мере приближения его состава к равновесному. Учитывая это, раствор разлагают на 45–53 %, т. к. дальнейшее более глубокое разложение раствора требует значительного увеличения продолжительности процесса и экономически себя не окупает.

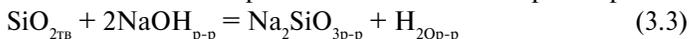
При декомпозиции раствор остается все время пересыщенным по отношению к равновесной концентрации Al_2O_3 при 30 °С.

Линия выпарки. Для построения этой линии важно знать, что при выпаривании изменяется только концентрация раствора, а каустический модуль его остается постоянным. При выпарке удаляется привнесенная в систему вода (при разбавлении) до концентрации Na_2O_k в оборотном растворе ≈ 290 г/л. Всегда в конце выпарки к оборотному раствору добавляют небольшое количество каустика для возмещения всех потерь щелочи (т. М), и цикл процесса Байера замыкается в т. А.

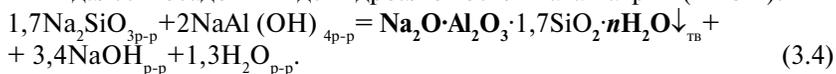
3.4. Технология способа Байера. Практика уральских заводов

Поступающий на склад боксит после крупного и среднего дробления смешивают с небольшим объемом оборотного щелочного раствора (ж : т = 0,8:1,9) и направляют в мельницу мокрого размолла. Такое низкое отношение ж : т в мельнице обеспечивает макси-

мальную ее производительность. К диаспоровому бокситу добавляют 3–5 % извести. Мельницы обычно работают в замкнутом цикле с классификаторами, гидроциклонами. Пульпа из мельниц — «сырая» пульпа — собирается в сборниках, куда подают остальное количество оборотного раствора с $\text{Na}_2\text{O}_\text{к} = 300$ г/л. Здесь ее нагревают паром сепарации до 90–100 °С и выдерживают 4–8 часов при перемешивании для предварительного обескремнивания боксита, т. е. перевода большей части активного кремнезема из боксита в раствор:



и далее в осадок в виде гидроалюмосиликата натрия (ГАСН):



Этим достигается меньшее зарастание алюмосиликатной накипью трубок подогревателей, через которые пульпа проходит в автоклавы.

Далее «сырая» пульпа поршневыми насосами подается в систему подогревателей, где пульпа сепараторным паром (или «вареной» пульпой) нагревается до 140–160 °С. Такое ограничение нагрева пульпы связано с тем, что при более высокой температуре на внутренних поверхностях греющих трубок интенсифицируется процесс выделения осадков, содержащих соединения титана, хрома, кальция, фосфора, в результате чего существенно снижается теплопередача.

После нагрева «сырая» пульпа поступает в батарею автоклавов колонного типа для выщелачивания боксита по реакции (3.1). В первые два автоклава, называемые греющими, поступает перегретый пар с ТЭЦ ($P_{\text{пар}} = 28\text{--}30$ атм/2,8–3 МПа, $t = 300$ °С), нагревающий пульпу до 230–240 °С. В последующих реакционных автоклавах (8–10 шт.) батарее производится выдержка пульпы, в зависимости от типа боксита, в течение 1,5–2,5 часов. Автоклавы работают в режиме, близком к идеальному вытеснению. Продуктом выщелачивания является так называемая «вареная» пульпа: раствор алюмината натрия и нерастворимый остаток боксита — красный шлам.

Из последнего автоклава батарее «вареная» пульпа ($\text{Na}_2\text{O} = 290\text{--}295$ г/л, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 250\text{--}270$ г/л) перетекает в систему сепараторов (пароотделителей) последовательно — сначала в сепаратор I ступени, затем в сепаратор II ступени, где от самоиспарения «вареной» пульпы образуется пар — процесс дросселирования. Высокотемпературный

пар сепаратора I ступени ($P = 2,25-0,6-0,7$ МПа, $t = 165-170$ °С) используется для предварительного нагрева «сырой» пульпы в подогревателях перед автоклавным выщелачиванием, пар сепаратора II ступени ($P = 0,6-0,7-0,16-0,2$ МПа, $t = 125-130$ °С) используется для подогрева «сырой» пульпы или нагрева промводы. (Для более эффективного использования тепловой энергии сепараторного пара рекомендуется использовать 3-, 4- и т. д. кратную сепарацию.)

Из последнего сепаратора пульпа поступает в мешалку «вареной» пульпы, где давление снижено до атмосферного, а температура — до $95-100$ °С. Пар с агитатора используется для подогрева в полочном подогревателе барометрической воды до 90 °С, используемой при промывке красного шлама.

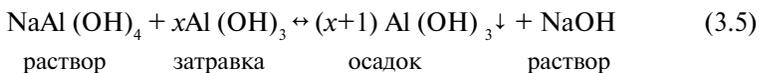
«Вареная» пульпа из агитатора насосом подается в мешалки для разбавления промывной водой с $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = 45-50$ г/л и $\alpha_{\text{к}} = 1,7-1,8$ до состава $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = 140-150$ г/л, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 125-135$ г/л, $\alpha_{\text{к}} = 1,6-1,7$ и $\mu_{\text{Si}} = 250-300$ и далее на отделение и промывку красного шлама в систему 4–5 стустителей, работающих по принципу противотока при $t = 100-105$ °С. Разбавление «вареной» пульпы осуществляют для уменьшения вязкости и дополнительного обескремнивания раствора. Процесс сгущения красного шлама очень медленный, обусловлен осаждением очень мелких частиц и наличием одноименных электрических зарядов на их поверхности. Для ускорения сгущения добавляются специальные вещества — коагулянты и/или флокулянты, которые обеспечивают укрупнение мелких частиц с образованием более крупных агрегатов. Промытый и сгущенный в последнем стустителе красный шлам откачивается в отвал на шламовое поле; промывные воды используют для разбавления «вареной» пульпы. Железо из железосодержащих минералов боксита остается в шламе в виде гематита Fe_2O_3 или гидрогематита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Кремний, содержащийся в бокситах, в процессе выщелачивания переходит в раствор и в дальнейшем выделяется из него в виде нерастворимого гидроалюмосиликата натрия в красный шлам. В результате этого с ним теряются полезные компоненты Na_2O и Al_2O_3 , поэтому по способу Байера могут перерабатываться бокситы с низким содержанием SiO_2 и с высоким $\mu_{\text{Si}} \geq 8$.

Na_2CO_3 в растворе образуется за счет взаимодействия карбонат-содержащих минералов боксита (CaCO_3 , FeCO_3). Таким образом, данные примеси являются вредными в технологическом процессе способа Байера, на их содержание существует ограничение. Пульпу

после выщелачивания подвергают разбавлению промводой от промывки красного шлама. После отделения от раствора красный шлам направляют на промывку, а затем на шламовое поле, на хранение как техногенный продукт. Щелочно-алюминатный раствор направляют на декомпозицию для выделения из него гидроксида алюминия. При охлаждении алюминатного раствора в присутствии затравки происходит его гидролитическое разложение до каустического модуля 3,3–4,0. Маточный раствор после отделения от него гидроксида алюминия направляется на операцию упаривания до нужной концентрации каустической щелочи и затем вновь возвращается на операцию выщелачивания бокситового сырья. Таким образом, в способе Байера осуществляется замкнутый по щелочи цикл.

Алюминатный раствор (слив) из первого (основного) сгустителя с содержанием твердого 1–5 г-тв/л подается на контрольную фильтрацию для отделения взвеси шлама, полученный раствор должен содержать не более 0,01 г-тв/л. Чистый алюминатный раствор ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = 150\text{--}160$ г/л, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 125\text{--}135$, $\alpha_{\text{к}} = 1,65\text{--}1,7$, $\mu_{\text{си}} = 250\text{--}300$) охлаждается до 60–75 °С в теплообменниках и поступает вместе с затравочным гидроксидом алюминия на декомпозицию (разложение) в батарею декомпозеров; температура в «хвостовом» декомпозере — 47–55 °С.

Для ускорения процесса декомпозиции вводят свежесажженные кристаллы гидроксида алюминия — затравочный гидроксид. Происходит разложение по реакции

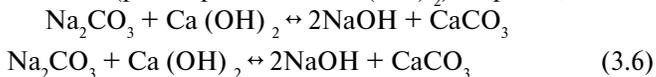


После декомпозиции по реакции (3.5) в течение 40–100 часов получается пульпа, состоящая из выпавшего в осадок гидроксида алюминия и маточного щелочного раствора. Пульпу направляют на сгущение, отделяется маточный раствор (слив), а сгущенный гидроксид алюминия после классификации по крупности (или без нее) делят на две части: одну часть (крупная фракция в случае классификации) тщательно отмывают от щелочи, фильтруют и отправляют на кальцинацию; другую часть (около 3/4 всего гидроксида) используют в качестве затравки. Иногда затравочный гидроксид также предварительно промывают, но не так тщательно, как товарный (для кальцинации).

Маточный алюминатный раствор с $\alpha_{\text{к}} = 3,4\text{--}3,65$ и $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = 155\text{--}165$ г/л и воду от промывки гидроксида (промводу) направляют на выпарку в вакуумные многокорпусные аппараты, чтобы уда-

лить лишнюю воду и повысить концентрацию Na_2O_k . Концентрацию Na_2O_k в растворе повышают до 300 г/л. Поскольку растворимость соды уменьшается с повышением содержания каустической щелочи в растворе, то часть соды выпадает в виде моногидрата ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) по мере выпаривания маточного раствора. При установившемся процессе выпариванием выделяется столько же соды, сколько ее накапливается за весь процесс. Этим предотвращается накопление соды в растворе, и концентрация ее поддерживается в определенных пределах. Кроме того, кристаллы соды увлекают из раствора с собой органические соединения, удаляемые с оборотной содой, — происходит очистка раствора от органических веществ.

При работе предприятия только по способу Байера для уменьшения удельного расхода свежей каустической щелочи отделенную от оборотного раствора соду растворяют в воде для каустификации известковым молоком (раствор + взвесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$) по реакции

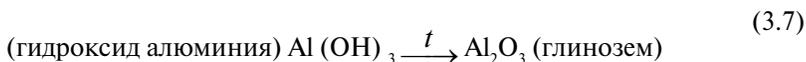


Получающийся при этом разбавленный раствор каустической щелочи упаривают вместе с маточным раствором или же в отдельных выпарных аппаратах.

К упаренному маточному раствору добавляют свежую едкую щелочь (гидроксид натрия — NaOH) для возмещения химических и механических потерь NaOH , и полученный оборотный раствор вновь направляют на выщелачивание новых порций боксита — схема Байера работает в замкнутом цикле по щелочи (см. рис. 3.3).

Готовый гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ прокаливают при температуре около 1200 °С во вращающихся барабанных печах или в печах «кипящего слоя» при температуре 1050 °С, топочные газы печей тщательно очищают от глинозема.

Процесс кальцинации можно описать выражением:



Способ Байера — самый дешевый и распространенный в мире. Однако для его осуществления необходимо использовать высококачественные бокситы с относительно невысоким содержанием кремнезема — SiO_2 . Байеровский боксит должен иметь высокий кремневый модуль $\mu_{\text{Si}} \geq 6-8$ и не содержать больших количеств серы и CO_2 ,

которые осложняют переработку боксита по этому способу.

В настоящее время способ Байера — основной способ производства глинозема во всем мире.

В прил. 13 представлена технологическая схема участка автоклавного выщелачивания (способа Байера), а ниже — технологическая схема производства глинозема из бокситов по способу Байера (рис. 3.6).

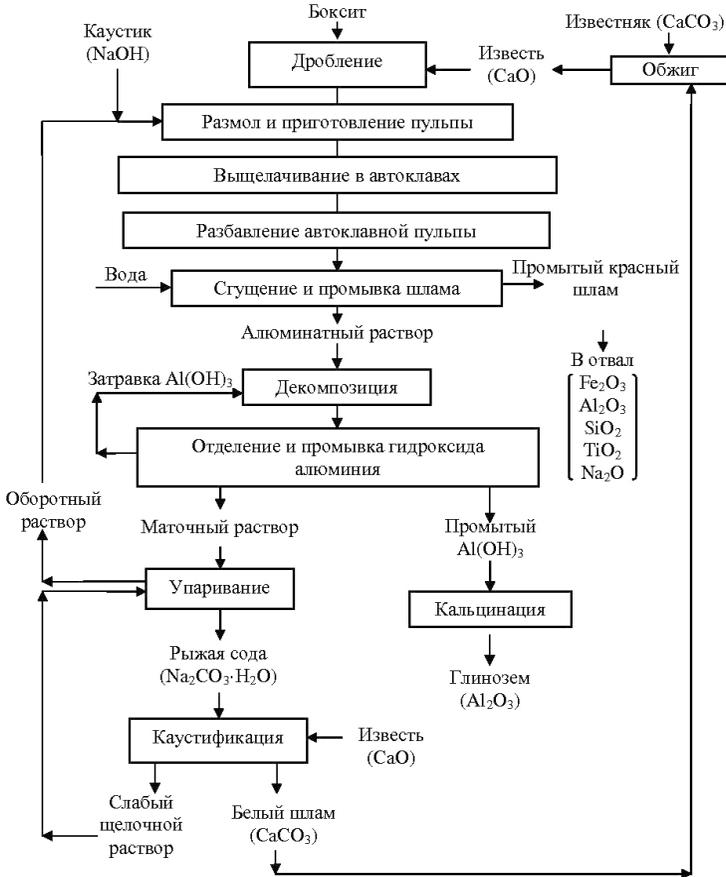


Рис. 3.6. Технологическая схема производства глинозема из бокситов по способу Байера

4. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ БОКСИТОВ

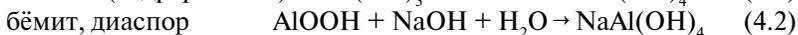
Выщелачивание — процесс избирательного извлечения отдельных составляющих твердого материала с помощью растворителя, основанный на способности извлекаемого вещества растворяться лучше, чем остальные составные части обрабатываемого материала; применяется при гидрометаллургическом извлечении металлов из руд, концентратов и т. д.

Цель выщелачивания — максимально полно перевести алюминий из измельченного боксита в щелочно-алюминатный раствор (оборотный раствор) в виде алюмината натрия.

Эффективность выщелачивания определяется полнотой извлечения Al_2O_3 в раствор, концентрацией Al_2O_3 и вредных примесей в алюминатном растворе, расходом боксита, пара, электроэнергии, затратами рабочей силы, скоростью процесса (производительностью оборудования).

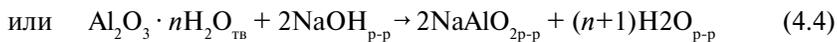
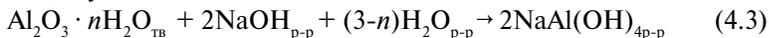
Процесс выщелачивания бокситов осуществляется непрерывно в автоматизированных автоклавных батареях — последовательно соединенных автоклавах (см. рис. 4.1—4.3).

При высокой температуре гидроксиды алюминия взаимодействуют с каустической щелочью и Al переходит из боксита в раствор с образованием алюмината натрия:



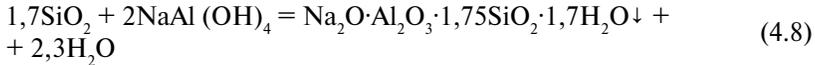
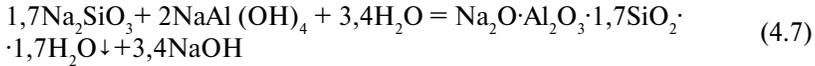
алюминат натрия

В общем условном виде:

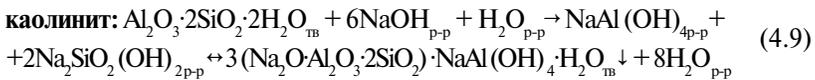
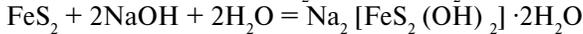
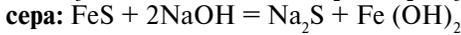
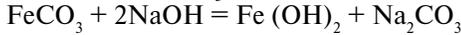
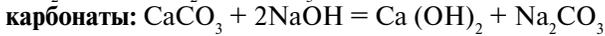
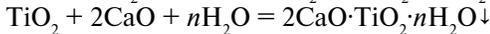
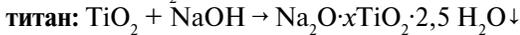
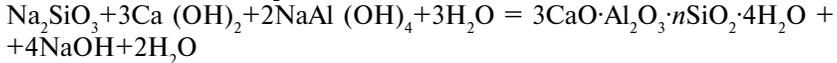


Доля ионов калия относительно невелика и не превышает нескольких процентов от суммы щелочей.

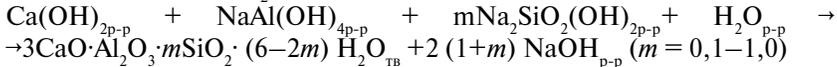
При выщелачивании также происходит взаимодействие щелочно-го раствора с компонентами боксита:



при наличии $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



при наличии $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Соединения кремния, железа (частично), титана, кальция, содержащиеся в боксите, взаимодействуют с составными частями обратного раствора и почти полностью выпадают в осадок — красный шлам.

4.1. Способ Байера. Отечественный опыт

Месторождения России представлены преимущественно диаспоровыми и бемитовыми бокситами, которые характеризуются трудновскрываемостью и повышенными температурами выщелачивания (240 °С).

Для выщелачивания бокситов в настоящее время в промышленной практике применяют преимущественно автоматизированные автоклавные батареи (батареи автоклавов) непрерывного действия (см. рис. 4.1, 4.2).

Непрерывный автоклавный процесс применительно к бемитовым и диаспоровым бокситам впервые был разработан и реализован

в СССР. В основу разработанной схемы были положены следующие основные принципы:

1) выщелачивание в непрерывном потоке позволяет применять для нагрева сырой пульпы высокоэффективные трубчатые теплообменники;

2) использование автоклавов колонного типа приводит к исключению значительных конструктивных и эксплуатационных трудностей, связанных с необходимостью перемешивания пульпы;

3) устраняется отрицательное влияние смешения объемов пульпы с различной концентрацией на скорость извлечения;

4) ликвидируются применяемые в периодическом процессе непроизводительные операции загрузки, разгрузки, разогрева и охлаждения пульпы в автоклавах;

5) возможна полная автоматизация автоклавных батарей.

Трубчатые (колонные) автоклавы непрерывного действия (см. рис. 4.23) могут рассматриваться как реакторы идеального вытеснения (см. прил. 15).

Автоклавная батарея представляет собой автоматизированную установку непрерывного действия. Автоматическое управление технологическим режимом автоклавной батареи производится путем автоматической стабилизации на заданном уровне: давления в батарее, температуры в автоклавах, уровня пульпы в сепараторах.

4.1.1. Принцип работы автоклавной батареи (на примере батареи с 2-стадийной сепарацией пульпы)

Бокситощелочная пульпа (см. рис. 4.1) с $t = 90\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$ из отделений размола поступает в приемные мешалки сырой пульпы 1 автоклавных отделений. Из мешалок пульпа поршневыми или диафрагменными насосами 2 нагнетается, сначала в три последовательно соединенных кожухотрубных подогревателя 3 с площадью нагрева 38 м^2 либо 70 м^2 каждый, где пульпа подогревается паром самоиспарения сепараторов I и II ступени до $t \geq 145\text{ }^\circ\text{C}$. Затем пульпа проходит батарею, состоящую из 8–10 автоклавов, где осуществляется окончательный нагрев ее до температуры выщелачивания $232\text{--}235\text{ }^\circ\text{C}$ «острым» паром с ТЭЦ.

Буферный сосуд 9 предупреждает попадание пульпы в паропровод в случае резкого снижения давления пара с ТЭЦ.

Давление острого пара, подаваемого в батарею, — 28 кгс/см^2 ($2,75\text{ МПа}$). Нагрев происходит только в двух первых автоклавах 4 кон-

тактным способом, в остальных 5 происходит выдержка в течение 1,5–2 часов.

Эти два первых автоклава батареи называются греющими, остальные — реакционными. Пульпа, перетекая по переточным трубам — сифонам из одного автоклава в другой, последовательно проходит все автоклавы — происходит процесс выщелачивания.

Перепад давления в батарее составляет $2,0\text{--}2,5$ кгс/см² ($0,2\text{--}0,25$ МПа). Из последнего автоклава батареи пульпа с $t = 228\text{--}230$ °С и $P_{\text{и}} = 21,5\text{--}22,5$ кгс/см² ($2,11\text{--}2,21$ МПа) через игольчатый регулятор непрерывно разгружается в сепаратор I ступени. Вследствие резкого снижения давления пульпы в сепараторе до $P_{\text{и}} = 6\text{--}12$ кгс/см² ($0,59\text{--}1,18$ МПа) происходит ее вскипание, образующийся при этом пар поступает на подогрев «сырой» пульпы в подогреватели. Параметры пара I ступени при 2-кратной сепарации: $t = 170\text{--}190$ °С и $P_{\text{и}} = 7\text{--}11$ кгс/см² ($0,69\text{--}1,08$ МПа) (при 3- и 4-кратной сепарации $t = 185\text{--}195$ °С (см. рис. 4.2). В сепараторе поддерживается уровень 2,5–3 м. В средней части сепаратора находится решетка с отверстиями 15–20 мм для улавливания капель пульпы, уходящих с паром. Окончательная очистка пара от пульпы происходит в ловушке, находящейся в верхней части сепаратора.

После I ступени сепарации пульпа поступает на II ступень сепарации, где давление пульпы снижается до $P_{\text{и}} = 1,6\text{--}1,7$ кгс/см² ($0,16\text{--}0,17$ МПа), температура — до $125\text{--}130$ °С.

Пар I ступени поступает на нагрев «сырой» пульпы во 2-й и 3-й подогреватели по ходу «сырой» пульпы. Пар II ступени поступает на первый подогреватель по ходу «сырой» пульпы либо в погружной подогреватель для нагрева воды в систему промывки красного шлама. Пароконденсатная смесь 2-го и 3-го подогревателя по ходу «сырой» пульпы поступает в 1-й подогреватель. Из 1-го подогревателя пароконденсатная смесь направляется в баки горячей воды. Из сепаратора II ступени выщелоченная пульпа («вареная» пульпа) выгружается в агитатор 8. Образующийся в агитаторе пар подается на полочные подогреватели для нагрева баромводы.

Выщелоченная пульпа состоит из концентрированного алюминиевого раствора с содержанием $\text{Na}_2\text{O} = 290\text{--}295$ г/л, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 250\text{--}270$ г/л и красного шлама, такая пульпа имеет высокую вязкость. Перед отделением твердой фазы пульпа разбавляется промводой ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = 30\text{--}50$ г/л) первого ряда промывки красного шлама при интенсивном перемешивании и температуре $100\text{--}105$ °С.

При разбавлении снижаются вязкость пульпы и концентрация NaOH, что приводит к снижению растворимости гидроалюмосиликата натрия. Он выпадает в осадок (см. формулу (3.4)), в результате чего повышается кремниевый модуль раствора до 200–300 ед. — происходит очистка раствора от кремнезема. При разбавлении получается пульпа с содержанием $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = 140\text{--}155$ г/л и $\alpha_k = 1,69\text{--}1,71$. Содержание щелочи задается и выдерживается путем увеличения или уменьшения подачи промводы на разбавление и определяется автоматически по плотности разбавленной пульпы.

Уровень разбавленной пульпы в агитаторе должен быть не менее 3 метров. Регулировка его ведется путем изменения подачи пульпы и промводы в агитатор или изменением количества пульпы, подаваемой на сгущение.

Таким образом, необходимость операции разбавления сводится к снижению вязкости пульпы для увеличения скорости осаждения твердых частиц красного шлама при сгущении. Также при разбавлении происходит дополнительная очистка пульпы от кремнезема и достигается нужная степень пересыщения пульпы гидроксидом алюминия, что необходимо для последующего процесса разложения алюминатного раствора.

Питание автоклавных батарей осуществляется с помощью поршневых или мембранных насосов, которые относятся к насосам возвратно-поступательного действия.

Наибольшее осложнение при эксплуатации поршневых насосов вызывает быстрый износ деталей, которые находятся в непосредственном контакте с абразивной пульпой (поршни, штоки, клапаны). Для исключения указанных недостатков применяют мембранные или диафрагменные насосы, в которых шток и поршень работают в инертной среде (масло, вода).

Поршневые насосы в глиноземном производстве используются для нагнетания щелочной пульпы с температурой до 100 °С под давлением более 15 атм в следующих условиях:

- 1) питание автоклавных батарей непрерывного действия бокситовой пульпой или алюминатным раствором со взвесью шлама (операция автоклавного обескремнивания раствора);
- 2) питание печей спекания мокрой шихтой с распылением ее через форсунки.

В глиноземном производстве широкое применение нашли центробежные насосы, которые применяются для транспортировки различных растворов и пульп для систем непрерывного действия с давлением не выше 10 атм.

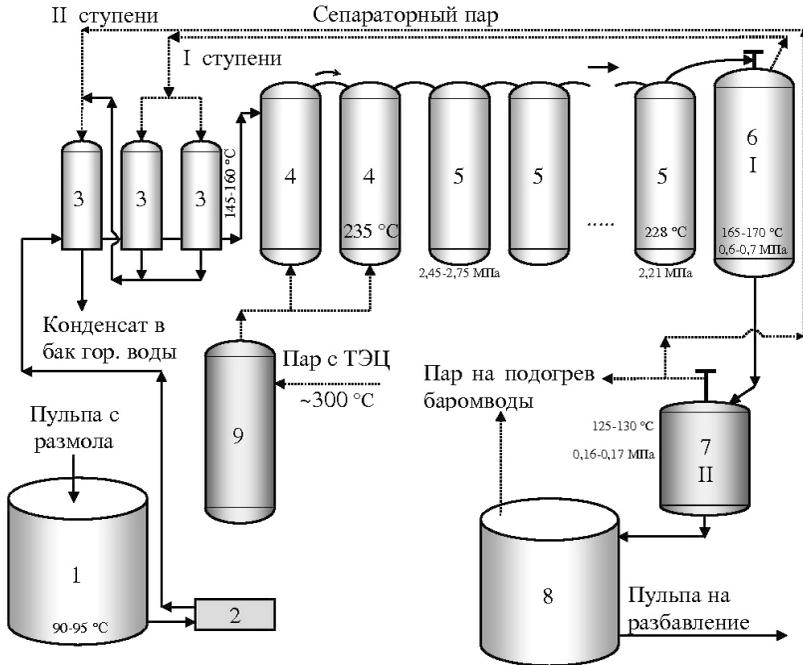


Рис. 4.1. Схема аппаратов автоклавного выщелачивания с 2-стадийной сепарацией пульпы:

- 1 — мешалка «сырой» пульпы; 2 — поршневой насос с воздушным конденсатором; 3 — паропульповые подогреватели «сырой» пульпы;
- 4 — греющие автоклавы; 5 — реакционные автоклавы; 6 — сепаратор I ступени; 7 — сепаратор II ступени; 8 — агитатор «вареной» пульпы;
- 9 — буферный сосуд

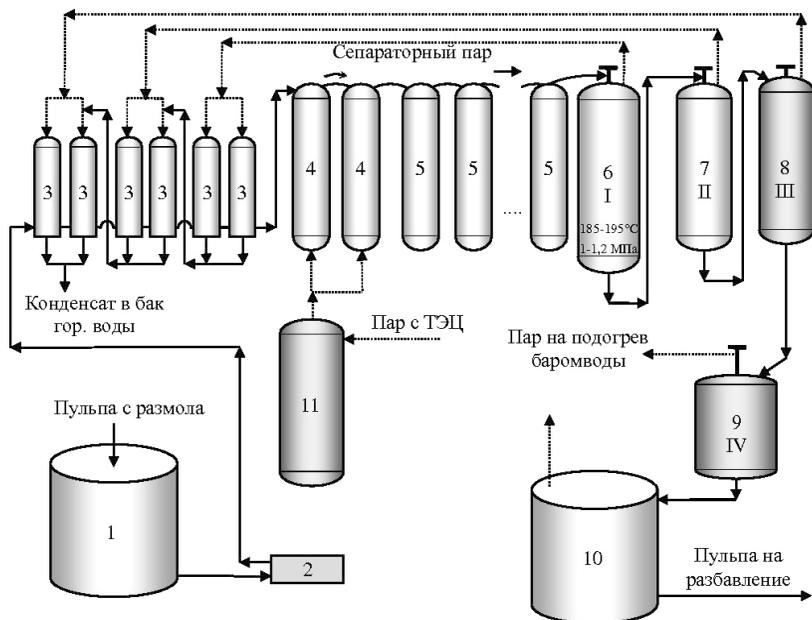


Рис. 4.2. Схема аппаратов автоклавного выщелачивания с 4-стадийной сепарацией пульпы:

- 1 — мешалка «сырой» пульпы; 2 — поршневой насос с воздушным компенсатором;
- 3 — подогреватели «сырой» пульпы;
- 4 — греющие автоклавы;
- 5 — реакционные автоклавы; 6 — сепаратор I ступени; 7 — сепаратор II ступени; 8 — сепаратор III ступени;
- 9 — сепаратор IV ступени; 10 — агитатор «вареной» пульпы;
- 11 — буферный сосуд

4.2. Способ Байера. Зарубежный опыт

На зарубежных заводах бокситы всех типов выщелачивают в автоклавах с применением в регенеративном контуре многоступенчатой сепарации пульпы: от трех ступеней для температуры выщелачивания

145 °С до девяти ступеней — для 245 °С. Для европейских заводов характерно отсутствие предварительного нагрева обескремненной «сырой» пульпы в теплообменниках: пульпу нагревают в вертикальных автоклавах с мешалками паром через греющие поверхности (змеевики). Бокситы, перерабатываемые в Европе, в основном относятся к бемитовому и бемит-гиббситовому типам, их выщелачивают при 230–240 °С и давлении в автоклавах 1,47–2,94 МПа щелочными растворами, содержащими $\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$ 200–220 г/л.

Схема автоклавной батареи европейского типа представлена на рис. 4.3.

«Сырая» пульпа нагревается от 80 до 95–100 °С в двух кожухотрубных теплообменниках 1 и выдерживается в специальной установке 2 для обескремнивания. Обескремненная пульпа насосом 5 нагнетается в регенеративный контур, состоящий из семи греющих автоклавов 3, оборудованных змеевиками и мешалками. Пульпу в регенеративном контуре нагревают паром самоиспарения до 170–190 °С и направляют в четыре греющих автоклава 4 активного контура, где путем поверхностного контакта с паром ТЭЦ температуру пульпы доводят до 230–240 °С. Выщелоченную пульпу последовательно охлаждают в девяти самоиспарителях 6. Пар самоиспарения отводят в соответствующие теплообменники и автоклавы регенеративного контура. Охлажденную пульпу направляют в приемную мешалку.

На американских заводах выщелачивание гиббситовых бокситов осуществляют при 145 °С растворами с концентрацией $\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$ 95–105 г/л; каустический модуль выщелоченной пульпы поддерживают в пределах 1,5–1,6. Для переработки трудноскрываемых бокситов в США применяют более высокую по сравнению с европейскими заводами реакционную температуру (245 °С) и соответственно более высокое давление 3,83–3,92 МПа. По объему единичного автоклава американские заводы также превосходят европейские (270 м³ против 150 м³) и австралийские (230 м³ на заводе «Гладстон»).

На ряде зарубежных заводов реализованы усовершенствованные аппаратурно-технологические схемы автоклавного выщелачивания бокситов (содово-известковый способ, двухпоточная схема, высокотемпературный процесс и др.).

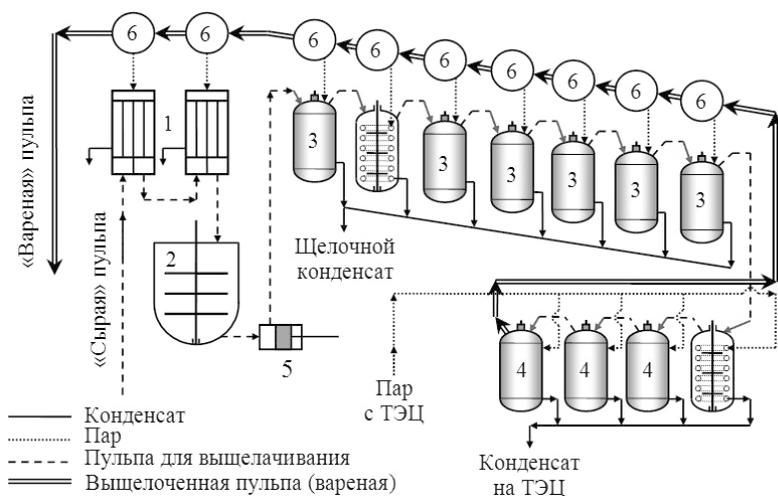


Рис. 4.3. Схема автоклавной установки (европейский вариант):

1 — подогреватели «сырой» пульпы (теплообменники);

2 — установка обескремнивания;

3 — греющие автоклавы регенеративного контура; 4 — греющие автоклавы активного контура; 5 — поршневой насос; 6 — самоиспарители

4.3. Влияние различных факторов на процесс выщелачивания бокситов

Выщелачивание боксита — одна из основных операций способа Байера, целью которой является перевод соединений алюминия в раствор в виде алюмината натрия. Это достигается обработкой измельченного боксита обратным щелочным раствором.

Выщелачивание зависит от ряда факторов:

- 1) минералогический и химический состав боксита;
- 2) вскрываемость боксита;
- 3) тонина помола сырья — боксита;
- 4) интенсивность перемешивания;
- 5) концентрация активной щелочи в обратном растворе;
- 6) температура и продолжительность выщелачивания;
- 7) каустический модуль (отношение) алюминатного раствора;
- 8) дозировка извести;

- 9) содержание примесей в боксите;
- 10) солевой фон раствора.

4.3.1. Минералогический и химический состав боксита. Вскрываемость боксита

Минералогический и химический состав определяют вскрываемость (извлечение Al_2O_3 из боксита); расход щелочи; температуру, время выщелачивания; концентрацию Na_2O_k растворов; способ переработки боксита; строение, плотность, твердость, влажность боксита и т. д.

Твердость боксита определяет энергозатраты на дробление и измельчение боксита. Бокситы с малой твердостью возможно дробить/измельчать в одну стадию, более твердые — в две стадии.

Влажность влияет на процесс измельчения и на транспортировку боксита в зимний период. Бокситы с повышенной влажностью могут забивать оборудование (дробилки, грохота и т. д.) за счет налипания бокситовой массы на рабочие поверхности. Из-за смерзания значительно усложняется разгрузка боксита из железнодорожных вагонов. Боксит смерзается в большие монолитные куски, разгрузка и дробление которых требует ручного труда.

Химический состав определяет качество боксита, кремниевый модуль, расход боксита на производство 1 т глинозема, потери щелочи на 1 т глинозема, способ переработки боксита, выход красного шлама, условие хранения и перевозки бокситов.

Хорошо вскрываемыми бокситами считаются такие, извлечение из которых глинозема в раствор близко или равно теоретическому:

$$\eta_T = \frac{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})} - (1,7/Y) \cdot \text{SiO}_{2(\text{Б})}}{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})}} \cdot 100, \quad (4.10)$$

где η_T — теоретическое извлечение глинозема (теоретический выход); $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})}$, $\text{SiO}_{2(\text{Б})}$ — содержание компонентов в боксите, % (по массе); Y — число молей SiO_2 , связывающихся с 1 молем Al_2O_3 в составе красного шлама.

Теоретическое извлечение глинозема показывает отношение количества глинозема, перешедшего за определенный промежуток времени в раствор, к его количеству в исходном боксите.

Для расчета фактического извлечения глинозема исходят из условия, что Fe_2O_3 боксита при выщелачивании полностью остается в твердой фазе. В этом случае химическое извлечение (фактический выход) Al_2O_3 в раствор при выщелачивании или степень извлечения рассчитывается по формуле

$$\eta_{\text{хим}} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{шл})} - \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{шл})} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{Б})}}{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{шл})}} \cdot 100, \quad (4.11)$$

где $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{шл})}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{шл})}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{Б})}$ — содержание Al_2O_3 и Fe_2O_3 соответственно в боксите (Б) и шламе (шл), % (по массе).

Применительно к маложелезистым бокситам более точные результаты получаются при подсчете извлечения не по Fe_2O_3 , а по SiO_2 .

Химический выход — ниже теоретического, так как в остатке после выщелачивания (красном шламе) всегда содержится некоторое количество невыщелоченного глинозема в виде гидроксидов, корунда, алюмоферрита и т. д.

Вскрываемость боксита в основном определяется его минералогическим составом, строением и плотностью породы, а также наличием примесей. Указанные факторы обуславливают разницу между теоретическим и фактическим извлечением Al_2O_3 в раствор. Эта разница обычно составляет от 2 до 8 %.

Диаспоровые бокситы относятся к наиболее трудно вскрываемым, гиббситовые — к наиболее легко вскрываемым.

По химической активности гидроксиды и оксиды алюминия располагаются в следующей последовательности:

гиббсит (гидрагиллит) → бемит → диаспор → глинозем → корунд.

С этим связана технология переработки бокситов, в частности выбор условий выщелачивания. Нижняя температура выщелачивания гиббситовых бокситов определяется тем, что гиббсит хорошо растворяется в щелочном растворе при температуре 95–105 °С и $\text{Na}_2\text{O}_к = 100\text{--}200$ г/л (при атмосферном давлении), бемит — при 150–230 °С и $\text{Na}_2\text{O}_к = 200\text{--}250$ г/л ($P_{\text{и}} = 1,4\text{--}2,9$ МПа), а диаспор растворяется при температуре 230–240 °С и $\text{Na}_2\text{O}_к = 250\text{--}300$ г/л ($P_{\text{и}} = 2,8\text{--}3$ МПа).

Плотные, яшмовидные бокситы, которые почти не имеют пор, выщелачиваются значительно медленнее рыхлых, пористых руд. Установлено, что органические примеси боксита (растворимые

в бензоле) снижают выщелачиваемость диаспоровых бокситов, что, по-видимому, связано с их обволакивающей способностью. Вредное влияние этих примесей может быть устранено повышением дозировки извести.

Вес шлама, который образуется после выщелачивания боксита, определяется по формуле

$$P_{\text{шл}} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{Б})} \cdot Q_{(\text{Б})}}{\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{шл})}},$$

где $Q_{(\text{Б})}$ — количество боксита, поступившего на выщелачивание; Fe_2O_3 — содержание Fe_2O_3 в боксите и шламе соответственно.

Выход красного шлама η определяется по формуле

$$\eta_{\text{к.шл}} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{Б})}}{\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{шл})}} \cdot 100 \%.$$

4.3.2. Тонина помола боксита

Выщелачивание — гетерогенный процесс, который характеризуется взаимодействием реагентов на поверхности раздела фаз жидкое/твердое.

Скорость растворения минералов алюминия в щелочном растворе при высоких температурах можно описать уравнением

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{D \cdot S}{\delta} (C_{\text{нас}} - C) = K \cdot S (C_{\text{нас}} - C), \quad (4.12)$$

где $C_{\text{нас}}$ — концентрация насыщенного раствора данным веществом; S — поверхность раздела фаз; C — концентрация растворенного вещества; K — коэффициент растворения, прямо пропорциональный коэффициенту диффузии D и обратно пропорциональный толщине диффузного слоя δ .

При выщелачивании боксита C обозначает концентрацию Al_2O_3 при заданной температуре выщелачивания в данный момент времени, а $C_{\text{нас}}$ — концентрацию насыщенного раствора при той же температуре.

Из уравнения (4.12) следует, что скорость выщелачивания прямо пропорциональна поверхности соприкосновения боксита с раствором S . С измельчением боксита растет его удельная поверхность,

что ускоряет процесс выщелачивания. При измельчении руды важно разрушить сростки между зернами различных минералов — растворимыми и нерастворимыми — это также увеличивает поверхность взаимодействия с раствором.

Для выщелачивания бокситов с плотной структурой требуется более тонкий помол, чем для выщелачивания рыхлых бокситов, которые имеют много пор и трещин, куда проникает растворитель под действием капиллярных сил. Кроме того, в некоторых бокситах зерна алюминиевых минералов покрыты тонкой пленкой примесей, которая не реагирует с обратным раствором, и в этом случае выщелачивание Al_2O_3 протекает только за счет диффузии растворителя через эти пленки. Для таких бокситов тонкий помол особенно важен для разрушения данных пленок.

Недостаточная тонины помола может привести к значительному снижению извлечения глинозема.

По мнению С. И. Кузнецова, при выщелачивании бокситов в заводских условиях решающее значение принадлежит диффузии.

Следует учитывать, что с увеличением степени измельчения уменьшается производительность мельниц; при значительном переизмельчении сырья замедляется осаждение частиц полученного красного шлама, что в свою очередь ведет к уменьшению производительности сгустителей и промывателей.

В табл. 4.1 приведены данные о влиянии тонины помола на извлечение Al_2O_3 из диаспор-бемитовых бокситов СУБРа при выщелачивании их при $t = 205^\circ C$, время выщелачивания 3 часа.

Таблица 4.1

Влияние тонины помола на извлечение Al_2O_3

Крупность	Ситовой состав боксита, %							
	0,15	0,25	0,425	0,75	1,06	2,0	4,75	7,5
+0,105 мм	-	-	100	25	20	15	10	5
+105+0,053 мм	-	100	-	5	10	15	20	25
-0,053 мм	100	-	-	70	70	70	70	70
Извлечение	90,7	82,8	75,8	75,3	76,9	78,7	86,4	86,6

Л. Ф. Вербов предложил уравнение, описывающее кинетику выщелачивания диаспоровых бокситов в зависимости от крупности частиц исходного материала:

$$\ln \tau - r_0 \left[1 - (1 - \varepsilon)^{\frac{1}{3}} \right] = -\ln k, \quad (4.13)$$

где r_0 — начальный радиус частички; ε — извлечение Al_2O_3 в момент времени τ ; k — постоянный коэффициент.

Графическая проверка установленной зависимости (рис. 4.4) показала, что она хорошо соответствует кинетике процесса выщелачивания североуральских и греческих бокситов.

Для каждого боксита оптимальная тонина помола должна устанавливаться экспериментальным путем: грубый помол приводит к недоизвлечению глинозема, слишком тонкое измельчение обуславливает ухудшение седиментационных свойств красного шлама.

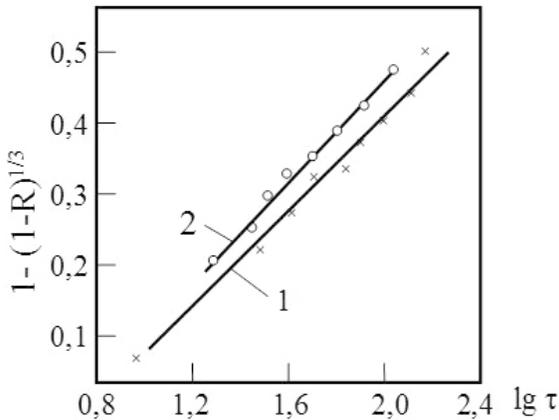


Рис. 4.4. Кинетика выщелачивания бокситов: СУБР (1) и греческий (2)

Рыхлые, пористые бокситы не требуют тонкого помола. Извлечение Al_2O_3 из них остается на одном и том же уровне для частиц различной крупности. При выщелачивании высококремнистых бокситов, содержащих заметные количества каолинита и шамозита, кинетика разложения руды усложняется.

Смирновым, Мироновым и Пазухиным определены три периода взаимодействия указанных минералов со щелочными и алюминатными растворами. Эти взаимодействия соответствуют кинетической, смешанной и диффузионной областям протекания процессов химического растворения каолинита и шамозита с последующей

кристаллизацией из растворов ГАСН. Следовательно, интенсификация первого периода выщелачивания высококремнистых бокситов в большей степени зависит от температурных условий, чем от степени измельчения руды и гидродинамического режима процесса. Тонкий помол боксита необходим в тех случаях, когда алюминийсодержащие минералы породы покрыты пленками примесей, не реагирующих с оборотным раствором.

4.3.3. Интенсивность перемешивания

Выщелачивание боксита, как и большинство гетерогенных процессов, включает следующие стадии:

- 1) смачивание поверхности минерала щелочным раствором;
- 2) химический процесс взаимодействия минерала и щелочи;
- 3) насыщение поверхностного слоя раствора алюминатом натрия и обеднение его активной щелочью;
- 4) диффузия алюмината натрия из пограничного слоя и приток к этому слою свежей активной щелочи.

Обычно диффузия — наиболее медленная из этих стадий, и поэтому она определяет скорость всего процесса. Перемешивание пульпы уменьшает толщину диффузионного слоя, таким образом ускоряя диффузию. При достаточно быстром перемешивании уже не диффузия, а химическое взаимодействие может стать самой медленной стадией процесса и определять скорость выщелачивания тонко измельченного боксита.

Н.С. Мальцем показано, что для промышленных бокситов наиболее применимы уравнения диффузионной кинетики, справедливые для самотормозящихся реакций, протекающих с образованием слоя продуктов реакции на поверхности частиц.

Выщелачивание — это постоянное изменение концентрации Al_2O_3 в растворе, причем степень извлечения Al_2O_3 за 3 часа равняется 90 %, и в дальнейшем извлечение уже не изменяется. Скорость же выщелачивания быстро уменьшается. В течение первого часа — 60 %, второго — 25 %, третий час — всего 5 %.

По данным Берштейна, зависимость скорости выщелачивания dC/dt от интенсивности перемешивания пульпы описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot n^x, \quad (4.14)$$

где k — постоянный коэффициент; n — число оборотов мешалки; x — колеблется от 0,8 до 0,9 единиц.

М.Н. Смирнов и Н. Н. Тихонов в дальнейшем показали, что увеличение скорости перемешивания от 22 до 76 об/мин ускоряет процесс автоклавного выщелачивания диаспоровых бокситов (рис. 4.5). Дальнейшее увеличение числа оборотов мешалки на извлечении глинозема практически не сказывается.

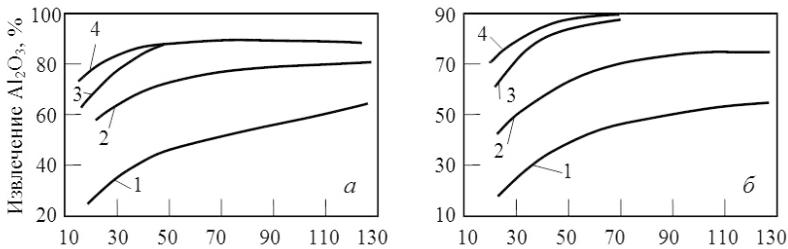


Рис. 4.5. Влияние скорости перемешивания пульпы на извлечение оксида алюминия из боксита для расчетного каустического модуля раствора 1,8 — *a* и 1,6 — *б* при продолжительности выщелачивания, ч: 1—0,5; 2—1; 3—2; 4—3

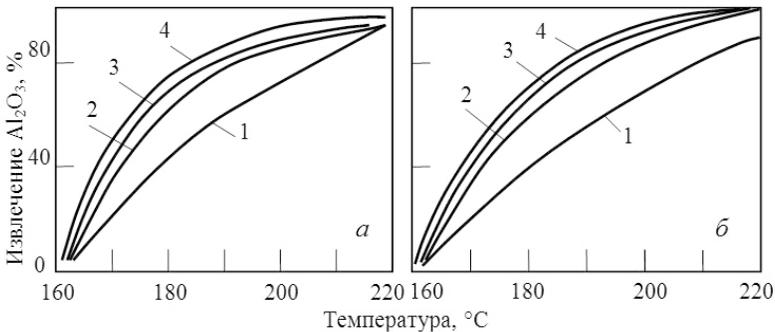


Рис. 4.6. Влияние температуры выщелачивания на извлечение оксида алюминия из боксита для расчетного каустического модуля раствора 1,8 — *a* и 1,6 — *б* при скоростях перемешивания пульпы, об/мин: 1—22; 2—45; 3—76; 4—140

Как видно из рис. 4.6, основным фактором, интенсифицирующим процесс выщелачивания, является температура.

4.3.4. Влияния концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$ каустического модуля раствора и температуры на процесс выщелачивания на примере системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

Изменение концентрации раствора в процессе выщелачивания по реакциям (4.1) и (4.2) может быть определено при рассмотрении данной системы. В зависимости от выбранной температуры процесс выщелачивания определяют относительно соответствующей изотермы (рис. 4.7).

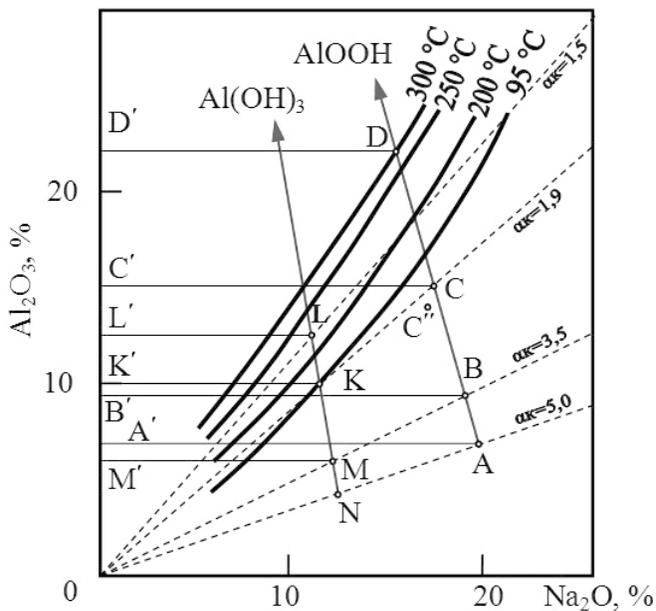


Рис. 4.7. Изотермы растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ и AlOOH в процессе выщелачивания в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

Состав полученного раствора при выщелачивании гиббсита будет изменяться по линии BD , если начальный состав раствора отвечает т. В. Теоретически он может достичь (при температуре выщелачивания 300 °C) равновесного состава в т. D, однако на практике процесс

заканчивается до достижения равновесного состава в т. С, и количество Al_2O_3 , перешедшее в раствор, определяется проекцией линии ВС на ось ординат В'С'.

Рассмотрим, как влияют разные факторы на количество Al_2O_3 , извлекаемое из боксита при выщелачивании одним и тем же количеством раствора. Это в значительной степени определяет производительность завода.

При одной и той же температуре 200 °С и одинаковом каустическом модуле начального и конечного раствора количество Al_2O_3 , переходящее в раствор, увеличивается с ростом концентрации $Na_2O_{об. р-ра}$ в выщелачивающем (оборотном) растворе.

Сравним прямые ВС и МК при начальном каустическом модуле $\alpha_k = 3,5$ и конечном $\alpha_k = 1,9$ и соответствующие им проекции В'С' и М'К'. Этим объясняется стремление к увеличению концентрации оборотного раствора, верхний предел которого ограничивается резким ростом вязкости раствора, при концентрации Na_2O выше 300 г/л.

С другой стороны, при постоянной температуре и концентрации раствора количество Al_2O_3 , переходящее в выщелачивающий раствор, тем больше, чем больше начальный каустический модуль раствора (линии ВС и АС и их проекции В'С' и А'С').

При постоянной концентрации оборотного раствора и его каустическом модуле растворимость Al_2O_3 возрастает с повышением температуры процесса. Так, если при температуре 100 °С конечный состав раствора отвечает т. С, то при 300 °С он будет соответствовать т. D. Если оставить неизменным количество Al_2O_3 , переходящее в выщелачивающий раствор, то за счет повышения температуры можно снизить концентрацию оборотного раствора (линии СВ и LM и их проекции С'В' и L'М'). При этом т. С — конечный состав раствора, отвечающий температуре выщелачивания 100 °С, а т. L — температуре 250 °С.

Таким образом, повышение температуры во всех случаях обеспечивает существенное повышение эффективности процесса выщелачивания.

4.3.5. Концентрация активной щелочи в оборотном растворе

Повышение концентрации активной щелочи в оборотном растворе, так же как и повышение каустического модуля, делают раствор менее насыщенным глиноземом; ускоряется процесс выщелачива-

ния, снижается расход пара на выщелачивание и необходимый объем аппаратуры для выщелачивания боксита.

Однако чрезмерное увеличение концентрации щелочи оборотного раствора имеет свои недостатки:

- 1) усиливается коррозия аппаратуры;
- 2) увеличивается расход пара при выпарке;
- 3) увеличивается вязкость раствора, что ухудшает условия мокрого размола боксита, затрудняется выделение соды из упаренных растворов, уменьшается скорость отстаивания красного шлама из-за высокой вязкости жидкой фазы;
- 4) повышается расход воды на разбавление пульпы и промывку шлама.

Для декомпозиции нужен относительно низкий модуль, чтобы ускорить процесс разложения алюминатного раствора. На практике для выщелачивания всех видов бокситов каустический модуль оборотного раствора не поднимают выше 4.

Оптимальная концентрация оборотного раствора устанавливается для каждого боксита экспериментально и составляет 210–300 г/л Na_2O_k .

Для выщелачивания североуральских диаспор-бемитовых бокситов при температуре около 235 °С нужно, чтобы в оборотном растворе содержалось 300 г/л Na_2O_k при $\alpha_k = 3,4–3,6$.

Влияние концентрации оборотного раствора уменьшается с ростом температуры.

4.3.6. Температура и продолжительность выщелачивания

Температура и продолжительность выщелачивания — два основных фактора, которые определяют кинетику автоклавного выщелачивания.

По данным Дж. Р. Гластонбери, скорость выщелачивания гиббсита растворами гидроксида натрия (130–230 г/л) в интервале 25–100 °С контролируется химической стадией.

Выше 150 °С существенное значение приобретает внешнедиффузионное торможение, что приводит к промежуточному, а затем диффузионному режиму.

Скорость выщелачивания бемита и диаспора в области температур до 175 °С сильно зависит от температуры, тогда как выше 175 °С зависимость слабее. Можно полагать, что в первом случае процесс

протекает в кинетической (или промежуточной) области, а во втором — в диффузионной.

На рис. 4.8 представлены данные выщелачивания диаспорового боксита СУБР раствором с концентрацией $\text{Na}_2\text{O}_k = 310 \text{ г/дм}^3$, каустический модуль 3,4 в интервале $t = 195\text{--}220 \text{ }^\circ\text{C}$.

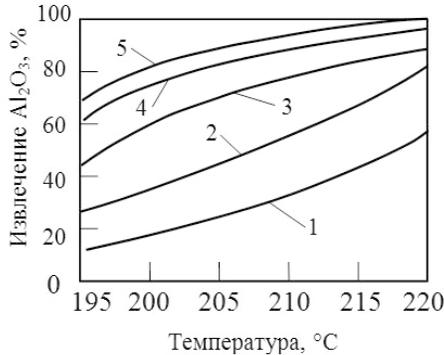


Рис. 4.8. Зависимость извлечения Al_2O_3 от температуры. Время выщелачивания, ч: 1 — $\tau = 0,5$; 2 — $\tau = 1$; 3 — $\tau = 2$; 4 — $\tau = 3$; 5 — $\tau = 4$ (по данным Вольфа и Розенберга)

Как следует из приведенных данных, с повышением температуры от 200 до 220 $^\circ\text{C}$ длительность выдержки пульпы сокращается с 4 до 1–2 часов при сохранении извлечения Al_2O_3 в раствор 80 %.

На рис. 4.9 приведена кинетика выщелачивания боксита на более высоком температурном уровне 205–260 $^\circ\text{C}$.

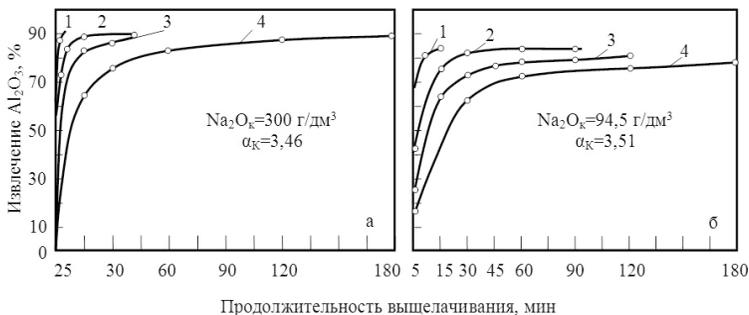


Рис. 4.9. Влияние температуры на скорость выщелачивания диаспорового боксита. Температуры выщелачивания, $^\circ\text{C}$: 1—260; 2—240; 3—225; 4—205

Таким образом, повышение температуры с 225 до 260 °С ведет к сокращению продолжительности выщелачивания с 2 часов до 15 минут даже при низких концентрациях Na_2O_k в растворе.

Представление о влиянии температуры на выщелачивание боксита можно получить из уравнения скорости гетерогенной реакции (4.12). Коэффициент растворения процесса выщелачивания, протекающего в диффузионной области, определяется из выражения

$$K = \frac{D}{\delta} : \quad D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi d\mu} = \frac{B' \cdot T}{\mu}, \quad (4.15)$$

где R — газовая постоянная; N — число Авогадро; d — диаметр частицы; B' — коэффициент пропорциональности; T — температура процесса; η — динамическая вязкость раствора.

Вязкость алюминатных растворов сильно убывает с нагреванием, что ускоряет диффузию, увеличивая D . Скорость химического растворения минералов $dC/d\tau$ пропорциональна температуре выщелачивания.

На практике при выщелачивании бокситов с повышенным содержанием SiO_2 процесс выщелачивания совмещается с процессом интенсивного обескремнивания раствора, т. е. с кристаллизацией больших количеств новой твердой фазы — ГАСН. И поэтому кривая извлечения Al_2O_3 к концу выщелачивания несколько изменяет свой вид, опускаясь ниже.

4.3.7. Каустический модуль оборотного и алюминатного растворов

Каустические модули оборотного ($\alpha_{об}$) и алюминатного (α_a) растворов оказывают существенное влияние на выщелачивание.

Поскольку в оборотном растворе содержится некоторое количество Al_2O_3 , то не вся каустическая щелочь участвует в извлечении глинозема из боксита, а только так называемая активная (несвязанная в алюминат), рабочая ее часть. Другая часть каустической щелочи принимает участие в извлечении глинозема из боксита с образованием алюмината натрия.

Разностью каустических модулей оборотного ($\alpha_{об}$) и алюминатного (α_a) растворов определяется содержание активной щелочи $\text{Na}_2\text{O}_{акт}$ в оборотном растворе, поступающем на выщелачивание боксита:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{акт}} = \text{Na}_2\text{O}_{\text{к}} \cdot \frac{(\alpha_{\text{об}} - \alpha_{\text{а}})}{\alpha_{\text{об}}}, \quad (4.16)$$

где $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$ — содержание каустической щелочи в оборотном растворе.

Эффективность оборота $\Theta_{\text{о}}$, или количество Al_2O_3 (г/л), которое извлекается из боксита в раствор активной частью каустической щелочи, рассчитывается по уравнению

$$\Theta_{\text{о}} = \text{Na}_2\text{O}_{\text{к}} \frac{(\alpha_{\text{об}} - \alpha_{\text{а}})}{\alpha_{\text{об}} \cdot \alpha_{\text{а}}} \cdot 1,645 = \left(\frac{1}{\alpha_{\text{а}}} - \frac{1}{\alpha_{\text{об}}} \right) \cdot \text{Na}_2\text{O}_{\text{к}} \cdot 1,645. \quad (4.17)$$

С увеличением каустического модуля алюминатного раствора ($\alpha_{\text{а}}$) понижается эффективность оборота. Понижая каустический модуль алюминатного раствора, можно увеличить производительность автоклавов на 20–25%. С повышением температуры влияние каустического модуля алюминатного раствора на продолжительность процесса значительно снижается, что подтверждается данными Смирнова, представленными на рис. 4.10.

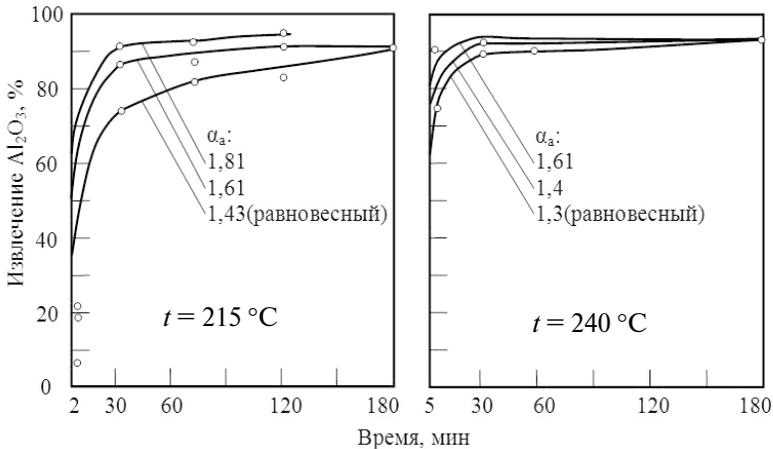


Рис. 4.10. Зависимость скорости выщелачивания диаспорового боксита от каустического модуля алюминатного раствора ($\alpha_{\text{а}}$)

Следовательно, повышение температуры выщелачивания в сочетании с уменьшением каустического модуля алюминатного раствора может резко интенсифицировать процесс Байера. Данное положение

послужило основой для создания технологии высокотемпературного выщелачивания боксита.

Исследователями Ешупиным и Ереминым были проведены исследования влияния каустического модуля оборотного раствора на извлечение Al_2O_3 из диаспоровых бокситов. Они показали, что использование при выщелачивании таких бокситов растворами с каустическим модулем оборотного раствора, равного 12 ед. по сравнению с растворами, каустический модуль которых равен 3,6 ед., позволяет увеличить химический выход Al_2O_3 на 1,5 % при одновременном снижении удельного материального потока раствора на 35–40 %.

На повышение эффективности оборота в большей степени влияет снижение величины каустического модуля алюминатного раствора (α_a), чем повышение каустического модуля оборотного раствора ($\alpha_{об}$).

Даже при небольшом уменьшении α_a заметно повышается эффективность оборота. Без влияния на извлечение глинозема при автоклавном выщелачивании уменьшение α_a может быть легко достигнуто при повышении температуры.

С уменьшением α_a повышается производительность не только выщелачивания, но и других переделов; соответственно уменьшается удельный расход пара, трудовые, амортизационные затраты.

Было установлено, что для достижения полного извлечения Al_2O_3 из боксита каустический модуль в пульпе после выщелачивания должен на 0,2 превышать равновесное значение α_a .

А. Н. Ляпуновым было предложено уравнение, выражающее зависимость извлечения глинозема из диаспоровых бокситов от содержания Al_2O_3 в руде, концентрации раствора, $ж$: т пульпы, тонины помола, температуры и продолжительности выщелачивания:

$$g = V(c_{\text{нас}} - a) \left(1 - 10^{-K_0 \cdot S \cdot t / 2,3} \right) / A, \quad (4.18)$$

где g — относительный (в долях единиц) переход оксида алюминия из руды в раствор; V — объем щелочного раствора, взятый для выщелачивания 1 кг боксита, л; A — количество Al_2O_3 в 1 кг боксита, г; a — концентрация Al_2O_3 в данный момент растворения, г/л; $c_{\text{нас}}$ — концентрация Al_2O_3 в насыщенном растворе при температуре процесса, г/л; K_0 — константа скорости растворения, выраженная через изменение концентрации Al_2O_3 в растворе в единицу времени на 1 cm^2 поверхности при недосыщении раствора на 1 г/л Al_2O_3 при данной температуре; S — поверхность диаспора на выщелачиваемом бокситовом

порошке, приходящаяся на 1 литр раствора, см²; t — продолжительность выщелачивания, с.

4.3.8. Роль извести при автоклавном выщелачивании

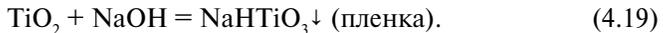
Известь является наиболее рациональной активизирующей добавкой при автоклавном выщелачивании диаспоровых и диаспор-бемитовых бокситов, ускоряющей и улучшающей растворение гидроксидов алюминия.

М.Н. Смирнов исследовал активизирующие действия ряда кальциевых соединений на выщелачивание диаспоровых бокситов при температуре 205 °С. В качестве добавок были использованы следующие соединения кальция: CaO, CaCO₃, CaO·Al₂O₃, Ca₃(PO₄)₂, CaF₂, 3CaO·Al₂O₃·6H₂O, CaSO₄, CaSiO₃, CaTiO₃.

Все перечисленные соединения, кроме последнего, обеспечили извлечение Al₂O₃ от 81 до 90 %, при введении в шихту на выщелачивание CaTiO₃ выход Al₂O₃ составил 5 %.

Смирнов объяснил положительное влияние кальция на степень разложения диаспоровых бокситов образованием промежуточного монокальциевого алюмината на поверхности диаспора с последующим его разложением раствором NaOH с образованием Ca(OH)₂ и алюмината натрия. Процесс выщелачивания боксита активизирует также соединение двухкальциевого железа. Добавками активнее извести являются соединения стронция и бария.

По мнению Дружининой, наличие соединений TiO₂ в боксите вызывает резкое снижение извлечения Al₂O₃ в раствор из-за образования пленки на поверхности диаспора:



Известь связывает содержащийся в боксите титан в нерастворимый титанат кальция — перовскит CaTiO₃. При нагревании пульпы в автоклаве происходит растворение минералов титана и извести с образованием CaO·Al₂O₃ и метатитаната натрия. CaO·Al₂O₃ в дальнейшем разлагается на Al₂O₃ и CaO. Известь связывается с растворенным титаном, образуя кристаллический титанат кальция. Метатитанат натрия кристаллизуется в отсутствие извести при температуре более низкой, от 140 до 170 °С, чем требуется для растворения минералов диаспора, и покрывает поверхность последнего пассивирующей пленкой.

Таким образом, роль извести можно свести к разрушению пленки метатитаната натрия или к предотвращению образования этих пленок.

Зависимость извлечения Al_2O_3 из диаспора от дозировки извести представлена на рис. 4.11.

В дальнейшем было установлено, что при добавке извести при выщелачивании бемитового боксита существенно снижаются потери щелочи с красным шламом. При дозировке извести, равной 6 весовым процентам от массы боксита, относительное снижение химических потерь щелочи составляет 35 %.

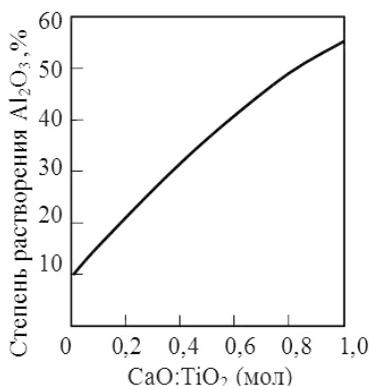
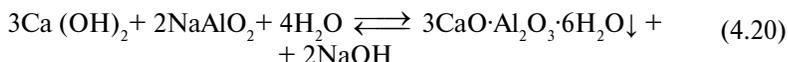


Рис. 4.11. Зависимость извлечения Al_2O_3 из диаспора от дозировки извести

Однако недостатком повышения дозировки извести является снижение извлечения Al_2O_3 из боксита за счет образования трехкальцевого гидрограната (гидроалюминат кальция):



Гранаты (от лат. *granatus* — подобный зернам) — группа минералов, представляющих смеси двух изоморфных рядов: $R^{2+}_3Al_2(SiO_4)_3$ и $Ca_3R^{3+}_2(SiO_4)_3$. Общая формула: $R^{2+}_3 R^{3+}_2 [SiO_4]_3$, где R^{2+} — Mg, Fe, Mn, Ca; R^{3+} — Al, Fe, Cr.

При автоклавном выщелачивании реакция (4.20) идет не до конца, так как равновесие ее смещается влево с ростом температуры вследствие снижения растворимости $Ca(OH)_2$ с повышением температуры и концентрации NaOH.

Оптимальная дозировка извести при автоклавном выщелачивании составляет 3–6 % от массы боксита и определяется экспериментально для конкретных технологических условий.

По данным Н. И. Еремина, добавка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ также уменьшает образование экранирующих пленок гидроалюмосиликата натрия на бемите и диаспоре за счет образования соединения гидрограната $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot m\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,41,0$; $n = 5,2-4,0$), который осаждается преимущественно на частичках трехкальциевого гидроалюмината, а не на диаспоре и бемите.

В работе В. И. Паукера было показано, что в результате автоклавного выщелачивания бокситов Среднего Тимана (шамозит-гематит-бемитового типа) с 15 % добавки извести в составе красного шлама образуются алюможелезистые гидрогранаты $3\text{CaO}\cdot(0,79\text{Al}_2\text{O}_3+0,21\text{Fe}_2\text{O}_3)\cdot 0,815\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Изоморфное замещение трехвалентного алюминия трехвалентным железом сокращает потери Al_2O_3 со шламом. Получение алюможелезистого гидрограната вместо ГАСН приводит к уменьшению потерь щелочи с красным шламом.

4.3.9. Примеси в боксите

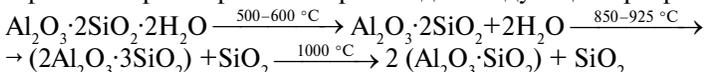
Как уже отмечалось выше, в бокситах содержится в различных сочетаниях до 100 элементов таблицы Менделеева. Количество минералов также приближается к 100. С технологической точки зрения все минералы боксита можно разделить на три группы. К первой относятся алюминийсодержащие минералы — гиббсит, бемит, диаспор. Ко второй относятся минералы, затрудняющие или нарушающие технологию получения глинозема. Это кремнеземсодержащие минералы, разнообразные силикаты и алюмосиликаты, карбонаты, сульфиды, органические вещества. Третья группа — это балластные соединения, которые в процессе технологической обработки не претерпевают изменения и удаляются из технологического цикла в виде шлама. К ним относятся оксиды железа и титансодержащие соединения. Следует заметить, что это деление условно, так как оно не учитывает всех качеств минералов, а также то обстоятельство, что в различных производственных условиях поведение минералов может быть прямо противоположным. Так, например, минерал кальцит (CaCO_3), являющийся вредной примесью в процессе Байера, превращается в полезный компонент в способе спекания и т. д.

Кремнийсодержащие минералы боксита и их поведение при выщелачивании. Содержание кремнезема (SiO_2) в бокситах колеблется в широких пределах (2–20%) и характеризуется кремниевым модулем. Кремнезем в бокситах находится в свободном и связанном видах. К кремнийсодержащим минералам боксита относятся опал $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, халцедон SiO_2 , α -кварц SiO_2 , а также различные алюмосиликаты и силикаты (каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, шамозит $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_{12} [(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}] (\text{OH})_{16}$ и другие минералы). По реакционной способности растворения в щелочно-алюминатных растворах кремнеземсодержащие минералы можно расположить следующим образом: гидрогель кремнезема \rightarrow минерал опал \rightarrow каолиновые минералы \rightarrow кварц.

Каолинит — основной кремнеземсодержащий минерал бокситов. К его группе относятся также дикцит и накрит.

Кривые нагревания данного минерала имеют 2 эндотермических эффекта в области от 400 до 600 °С и один экзотермический — при 900 °С. У минералов с неупорядочной структурой появляется еще один эндотермический эффект при 100–200 °С.

При этом при нагревании происходят следующие превращения:



Каолинит при нагревании превращается в метакаолинит, затем — в кремниевую шпинель, и конечным продуктом является муллит с кристаллоболитом.

Каолинит и минералы его группы взаимодействуют со щелочно-алюминатными растворами с образованием гидроалюмосиликата натрия (см. формулу (4.9)). Интенсивность его растворения зависит от концентрации щелочно-алюминатного раствора и его температуры. Так, при повышении содержания Na_2O с 120 до 220 г/л при температуре процесса 105 °С происходит полностью растворение каолинита. Снижение температуры алюминатного раствора до 70 °С, по сравнению со 105 °С, приводит к резкому снижению растворимости минерала. В условиях гидрохимического способа Байера каолиновые минералы разлагаются полностью в первую очередь.

Кварц обычно входит в состав бокситов в виде α -модификации: α - SiO_2 . Содержание его в боксите переменное и колеблется от 3 до 11%. О поведении кварца в щелочных растворах имеются противоречивые сведения. В частности, авторы Ф. Ф. Вольф и О. И. Пудовкина считают, что α - SiO_2 не растворяется в крепких щелочно-

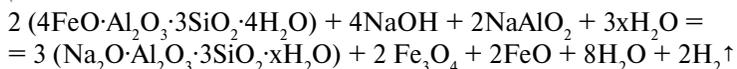
алюминатных растворах с концентрацией Na_2O , равной 300 г/л, и каустическим модулем раствора, равным 4–7 единицам. По данным других исследователей, при достаточно тонком измельчении растворимость кварца не уступает растворимости геля кремнекислоты. Впоследствии с помощью электронной микроскопии авторы С. И. Кузнецов и другие показали, что отдельные кристаллы $\alpha\text{-SiO}_2$ растворяются в щелочных растворах уже при 100 °С. Таким образом, кварц в условиях гидрохимического способа Байера является активным компонентом. При повышенных температурах (220–230 °С) при автоклавном выщелачивании бокситов кварц растворяется полностью.

Шамозит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_{2,3} \cdot (\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_{0,7} \cdot (\text{Si}_{1,4} \cdot \text{Al}_{0,6}) \text{O}_5 \cdot (\text{OH})_4$ — данный минерал относится к группе слоистых алюмосиликатов. Часто под термином «шамозит» подразумевается железистый хлорит. В глиноземсодержащем сырье также является основным кремнеземсодержащим минералом боксита. Наиболее часто встречается в месторождениях бокситов СУБРа, Тимана и ЮУБРа. Химический состав шамозитов очень непостоянен. Встречаются шамозиты с преобладанием двух- и трехвалентного железа.

Содержание основных компонентов в них колеблется в следующих пределах: $\text{SiO}_2 = 18\text{--}33\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\text{--}30\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1\text{--}18\%$, $\text{FeO} = 2\text{--}39\%$, $\text{MgO} = 0,6\text{--}6,5\%$, $\text{H}_2\text{O} = 7\text{--}11\%$.

Экспериментально было установлено, что в алюминатных растворах в процессе Байера растворимость шамозита зависит от его химического и минералогического состава. В частности, глубокоокисленный шамозит, содержащий $\text{FeO} < 1\%$, уже при 95 °С растворяется за 4 часа на 96 %. Малоокисленный шамозит с содержанием FeO около 11,5 % при тех же условиях растворяется на 25–35 %.

Взаимодействие шамозита с NaOH можно описать следующей реакцией:



Эта реакция может быть одной из причин повышения давления в автоклавах и появления в растворах двухвалентного железа. Было установлено, что при переработке нового вида сырья — тиманских бокситов на Уральских алюминиевых заводах, резко увеличилось количество сдувок в автоклавных батареях, что также подтверждает версию разложения шамозитов и хлоритов при выщелачивании.

Следует отметить, что выделение водорода при прохождении данной реакции может быть опасно.

Процесс превращения кремнезема боксита в ГАСН протекает в 2 стадии (рис. 4.12):

1) растворение кремнезема в щелочно-алюминатном растворе (см. формулу (4.6));

2) кристаллизация ГАСНа из раствора (см. формулы (4.7), (4.8)).

Растворимость ГАСНа с увеличением температуры понижается, по этой причине алюмосиликатные растворы лучше и глубже обескремниваются при проведении процесса при температурах 150–170 °С.

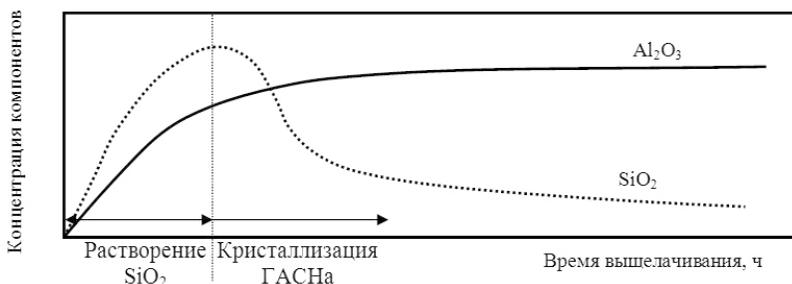


Рис. 4.12. Изменение содержания Al_2O_3 и SiO_2 в растворе при выщелачивании боксита в автоклаве

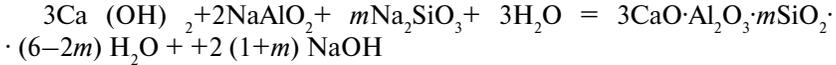
Большинство исследователей считают, что химический состав выделяющегося ГАСН непостоянен, зависит от температуры, состава и концентрации алюминатного раствора и соответствует условной формуле $n\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,4-2) \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Такой алюмосиликат по своему составу и форме относится к природному минералу, который называется «содалит»: $7(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \cdot 2\text{NaAlO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Образование нерастворимых соединений с кремнеземом обуславливает основные потери оксида алюминия и щелочи с красным шламом в виде ГАСН (см. формулу (3.4) – потери Na_2O и Al_2O_3 в виде $n\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,4-2)\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Кремнезем (SiO_2) является одной из вреднейших примесей при переработке боксита способом Байера. Отсюда и ограничение использования бокситов с низким кремниевым модулем, меньше 7–8 ед.

В присутствии извести часть кремнезема боксита связывается в новое соединение, которое называется «алюминиевый гидрогранат» ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,55\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$), что приводит к снижению потерь

щелочи с красным шламом. При этом происходит следующая химическая реакция:



Например, при выщелачивании североуральского боксита без добавок извести образуется красный шлам с содержанием Na_2O в нем от 6 до 8%. При добавлении к данной пульпе боксита 3 вес.% CaO в красном шламе содержание щелочи понижается до 3–4%.

Скорость и полнота растворения свободного кварца зависит от размера частиц, концентрации алюминатного раствора и температуры процесса (см. рис. 4.13, 4.14). Аморфный кремнезем и его гель быстрее растворяются в едких щелочах, чем кварц. Крупнозернистый кварц растворяется медленнее, чем высокодисперсный.

Растворение минералов кремния и выделение нерастворимых соединений ГАСН из алюминатных растворов в процессе выщелачивания приводит к застанию теплообменной аппаратуры при нагреве боксита с оборотным раствором в теплообменниках, а также к потерям полезных компонентов. Поэтому для ослабления этого вредного влияния бокситовую пульпу перед нагревом рекомендуется выдерживать в мешалках выдержки сырой при температуре 100 °С в течение 4–6 часов. Это приводит к созданию условий перевода растворимой части кремнезема боксита в гидроалюмосиликат натрия еще до выщелачивания основных алюминийсодержащих минералов боксита.

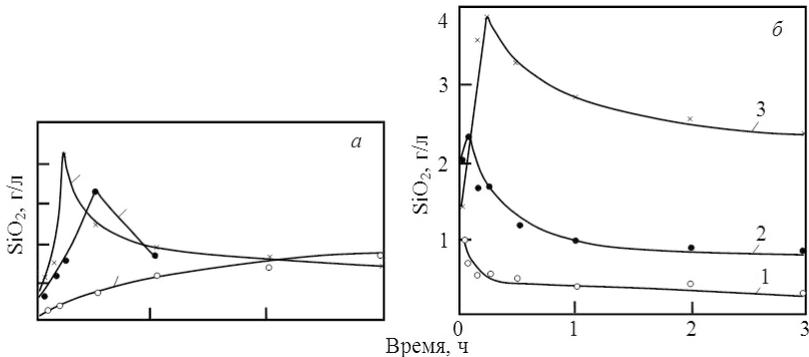


Рис. 4.13. Кинетика перехода SiO_2 из кварца при выщелачивании оборотным раствором с модулем 3,5: *a* — при концентрации Na_2O 240 г/л и температурах 105 (1), 205 (2) и 240 °С (3); *б* — при 240 °С и концентрациях 100 (1), 200 (2) и 300 (3) г/л Na_2O_K

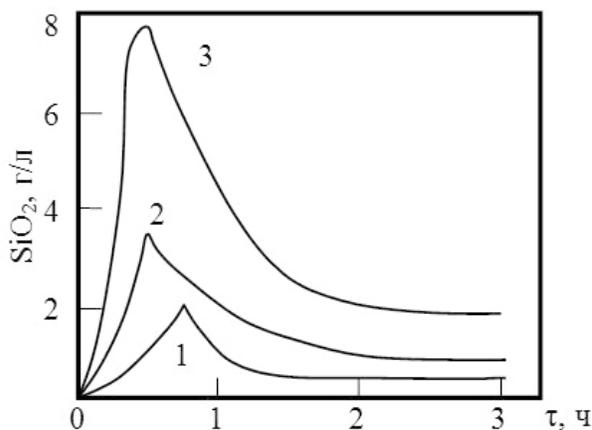


Рис. 4.14. Кинетика перехода SiO_2 из каолинита в алюминатный раствор ($\alpha = 3,5$) при 105°C и различной концентрации Na_2O в растворе, г/л: 1—100; 2—200; 3—300

Интересные кривые были получены И. С. Лилеевым при изучении им поведения растворенного кремнезема в низкомолекулярных алюминатных растворах с $\alpha_k = 1,7$ при $t = 70^\circ\text{C}$. Четко были выделены три области состояния кремнезема (см. рис. 4.15). Область I — область равновесного состояния раствора. Область II, ограниченная на диаграмме состояния линией равновесия (OS), — область равновесного состояния кремнезема, и линией предельного пересыщения (OA), называемой метастабильной областью. Раствор в метастабильной области может сколько угодно долго находиться в состоянии неустойчивого равновесия, удерживая в себе кремнезем. Область III относится к лабильной области и является абсолютно неустойчивой. Нахождение в данной области приводит к спонтанной (самопроизвольной) кристаллизации ГАСНа. В дальнейшем было изучено поведение кремнезема при этих же условиях, но только в области повышенных концентраций глинозема в растворе. Благодаря усреднению и аппроксимации полученных экспериментальных данных удалось вывести уравнения ограничения данных областей.

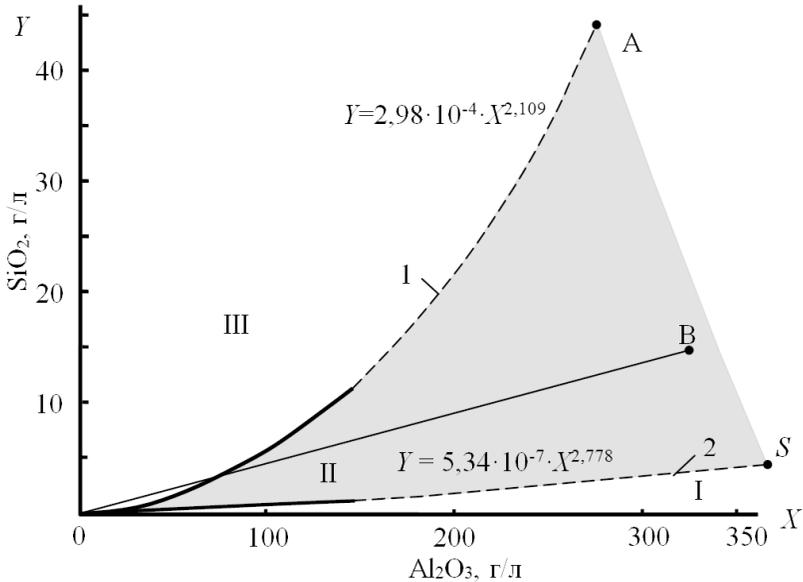


Рис. 4.15. Зависимость изменения предельной метастабильной (1) и равновесной (2) относительно ГАСН концентрации SiO_2 в алюминатных растворах при 70°C

Экстраполируя экспериментальные данные по поведению кремнезема в концентрированных алюминатных растворах, были получены математически обработанные результаты поведения кремнезема в растворе и четко выделена область метастабильного состояния кремнезема.

Закономерность удержания кремнезема в метастабильной области подтвердилась и в растворах с высокой концентрацией глинозема. Было также показано, что разбавление данных концентрированных растворов до общепринятых концентраций позволяет остаться кремнезему в метастабильной области (кривая OB), что позволяет в дальнейшем отделить красный шлам от алюмосиликатного раствора.

I обл.: область равновесного состояния кремнезема.

II обл.: область метастабильного состояния кремнезема.

III обл.: область лабильного состояния кремнезема, в котором кремнезем практически не удерживается в растворе и интенсивно из него выделяется в виде ГАСНа.

С предельно высокими концентрациями кремнезема в алюминатных растворах приходится иметь дело при выщелачивании руды и спека. Обескремнивание алюминатных растворов через ГАСН возможно из-за предельно низкого содержания кремнезема (кривая OS) в области равновесного состояния. Область выше кривой OA является областью лабильного состояния кремнезема, где он практически не может удерживаться раствором и выделяется из него.

Железосодержащие минералы боксита и их поведение при выщелачивании. Постоянными спутниками основных породообразующих минералов бокситов — оксида и гидроксида алюминия и каолинита — являются соединения железа. Железосодержащие минералы бокситов представлены четырьмя классами соединений: оксидами, сульфидами и сульфатами, карбонатами и силикатами. Из первого, самого распространенного класса минералов, следует выделить гематит и гидрогематит, гетит и гидрогетит, лимонит и гематогель, а также магнетит и маггемит. Установлено, что диаспоровые бокситы богаче сульфидами по сравнению с бемит-гиббситовыми и гиббситовыми бокситами. Карбонаты железа присутствуют преимущественно в гиббситовых бокситах.

Гетит (α -FeOOH) — постоянный спутник бокситов, является основным минералом гиббситовых бокситов тропических стран и среднеземноморских месторождений. Кристаллическая решетка гетита подобна диаспору, а γ -FeOOH по своей структуре соответствует бемиту.

В условиях процесса Байера гетит в щелочных растворах, обезживаясь, переходит в гематит α -Fe₂O₃. Не влияя на химизм процесса Байера, гетит может нарушить процесс сгущения красных шламов. Это связано с его способностью обратимо дегидрировать и гидрировать. Если боксит обжечь до полного обезживания данного минерала гетита, то процесс сгущения происходит без осложнений.

Лепидокрокит (γ -FeOOH) — редкий в бокситах минерал, по своей структуре соответствует бемиту. Этот минерал является неустойчивым соединением, и в щелочно-алюминатных растворах он перекристаллизовывается в маггемит — γ -, α -Fe₂O₃, Fe₂O₃. Данное соединение магнитно.

Гематит (α -Fe₂O₃) — основной железосодержащий минерал бокситов СУБРа. Количество гематита от общего содержания Fe₂O₃ в боксите нередко составляет 80–90%. Гематит входит в состав бо-

бовин и цементирующей массы. Часто тонкодисперсен и находится в тесной связи с другими минералами. В бокситах гематит настолько тонкодисперсен, что выделить его в чистом виде не удается. Искусственный гематит может быть получен при обезвоживании гетита нагреванием или обработкой щелочным раствором. Гематит практически не растворим в щелочно-алюминатных растворах и является балластной примесью в процессе Байера. Гематит слабомагнитен, и это объясняется присутствием в нем небольшого количества магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) — сильномагнитен. В природных условиях встречается в осадочных породах, богатых органическими веществами. Его также можно получить при обезвоживании лепидокрокита или гетита. При нагревании необратимо переходит в гематит.

Магнетит ($(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4$) является инертной составляющей боксита, не взаимодействует с щелочно-алюминатными растворами.

Карбонаты железа. Самый распространенный минерал — сидерит FeCO_3 .

Встречается в моногидратных и гиббситовых бокситах. Количество его в этих бокситах переменное. Среднее содержание в краснооктябрьских бокситах — 6%. В отдельных партиях — до 30%. Сидерит редко представляет собой чистый минерал. В заметных количествах в нем содержится марганец и магний (от 5 до 30%). Замещение железа кальцием проявляется в более ограниченных размерах (до 10%). Данный минерал является очень вредной примесью, т. к. он интенсивно и необратимо взаимодействует со щелочными растворами, что приводит к их декаустификации.

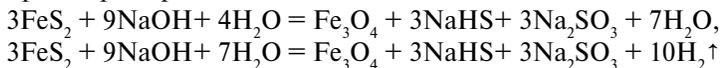
В частности: $\text{FeCO}_3 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaCO}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3 + 1/2 \text{H}_2 \uparrow$

Образование водорода может привести к повышению давления в автоклавах. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — тонкодисперсная коллоидная составляющая красного шлама, ее наличие в красном шламе повышает расход ржаной муки при сгущении. Кроме того, происходит загрязнение щелочных растворов двухвалентным железом, содержание которого колеблется от 0,008 до 0,725 г/л. При декомпозиции железо выделяется совместно с гидроксидом алюминия и снижает качество получаемого продукта.

Сульфидные минералы железа. Практически вся сера (92–95%) в бокситах представлена сульфидными минералами железа: пиритом, мельниковит-пиритом, пирроотином, марказитом, халькопиритом.

По реакционной способности растворения в щелочных растворах они располагаются в следующий ряд: мельниковит-пирит → пирротин → марказит → пирит → халькопирит. Наиболее распространенным минералом является пирит (FeS_2) — типичный представитель сульфидного железа в боксите. Встречается его коллоидная разновидность: мельниковит. В щелочно-алюминатных растворах в способе Байера пирит растворяется на 10–20 %, а мельниковит — на 100 %. Возможны изоморфные замещения железа никелем и кобальтом до 14–20 %. Сульфидные минералы железа отрицательно влияют на процессы Байера и спекания. Поэтому существуют ограничения по содержанию серы в бокситовом сырье. Экспериментально установлено, что рентабельно перерабатывать бокситы как по способу Байера, так и по способу спекания с содержанием серы не более 1 %. Присутствие сульфидов приводит к безвозвратным потерям щелочи в виде сульфидов, полисульфидов и сульфатов натрия. В настоящий момент разработаны методы очистки щелочно-алюминатных растворов от примесей серы и железа путем добавки к растворам оксида меди или цинка.

Химическая реакция разложения пирита в щелочно-алюминатных растворах представлена ниже:



Извлечение серы в раствор зависит от минералогической формы и структуры сульфида. Наиболее реакционной способностью обладает мельниковит. Разложение сульфидных минералов в основном происходит при температуре выше 180 °С, с нагревом оно увеличивается. Аналогичное влияние оказывает повышение концентрации щелочи в растворе. Данная проблема остро возникает, когда на переработку поступают бокситы с содержанием серы больше 1 %. При таком содержании серы резко повышается загрязнение растворов железом, падает качество получаемого глинозема. Железо переходит в раствор в виде соединения $\text{Na}_2 [\text{FeS}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гидроксотииоферрата натрия. Кроме того, было замечено, что увеличивается коррозия оборудования (срок службы в теплообменной аппаратуре на выпарке сокращается с 4,5 лет до 9 месяцев). Также интенсивно разрушаются трубопроводы.

В. В. Грачевым была установлена прямая зависимость загрязнения растворов железом от содержания в растворе сульфидной серы (см. табл. 4.2).

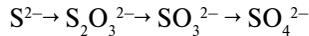
Таблица 4.2

Концентрация железа в щелочно-алюминатных растворах
в зависимости от содержания сульфидной серы

S^{2-} , г/л	0,5	1,0	2,0	3,0
Fe_2O_3 , г/л	0,304	0,382	0,451	0,543

Таким образом, было показано, что чем больше содержание сульфидной серы в растворе, тем больше в нем растворенного железа. В дальнейшем было установлено присутствие четырех форм серы в щелочно-алюминатных растворах: S^{2-} — сульфидная, $S_2O_3^{2-}$ — тиосульфатная, SO_3^{2-} — сульфитная, SO_4^{2-} — сульфатная.

При окислении в процессе выщелачивания происходит следующее изменение переходных форм серы:



Поведение данных форм окисления серы в процессе выщелачивания сульфидных минералов представлено на рис. 4.16.

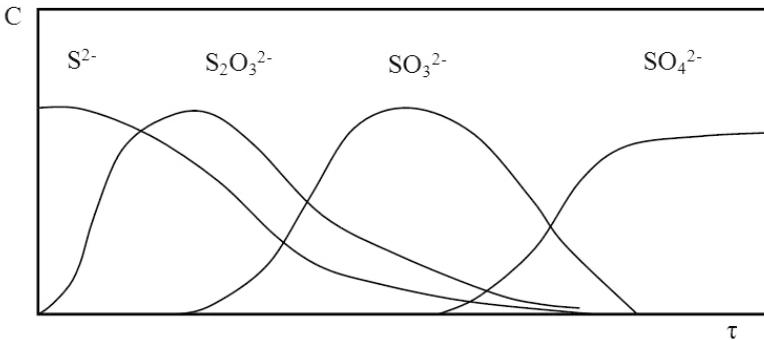


Рис. 4.16. Переходные формы окисления сульфидной серы
в щелочно-алюминатных растворах

Энергия активации перехода сульфидной серы до различных форм рассчитана и имеет следующие значения: I. $E_a = 2100$ кДж/моль до $S_2O_3^{2-}$; II. $E_a = 4396$ кДж/моль до SO_3^{2-} ; III. $E_a = 6007$ кДж/моль до SO_4^{2-} .

Из приведенных данных видно, что первая стадия является самой неэнергоёмкой, она протекает при температуре ниже $100^\circ C$. Экспериментально доказано, что для полного окисления сульфидной серы до сульфатной требуется определенное время (см. табл. 4.3).

Таблица 4.3

Время полного окисления сульфидной серы (SO_4^{2-})
до сульфатной при различных температурах

Температура, °С	120	140	180
Время, мин	300	265	3

Скорость взаимодействия зависит от поверхности контакта и растворимости кислорода в алюминатном растворе, т. е. нужно подавать кислород очень сильно диспергированный.

Железо является неотъемлемым спутником серы, в алюминатных растворах находится также в различных формах и в процессе окисления серы претерпевает следующие изменения:

$[\text{FeS}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ — гидросульфат железа (красный цвет);

$[\text{FeS}(\text{OH})_3]^{3-}$ — придает раствору зеленый цвет при 25 °С;

$[\text{Fe}(\text{OH})_n \cdot n\text{H}_2\text{O}_{6-n}]^{3-n}$ — гидроксоаквакомплекс.

Данный гидроксоаквакомплекс железа в процессе декомпозиции соосаждается с гидроксидом алюминия, внедряясь в его кристаллическую решетку, и загрязняет полученный гидроксид примесями железа, снижая в дальнейшем качество получаемого глинозема.

Способы борьбы с сульфидными минералами:

1) обжиг выше 600 °С позволяет разрушить сульфидные минералы и удалить большую часть серы в виде газов, однако полного удаления серы достичь не удастся;

2) флотация пирита бокситового сырья (водная флотация пирита и флотация его в щелочно-алюминатных растворах были экспериментально опробованы на кафедре «Металлургия легких металлов» УПИ Ф. Ф. Федяевым, В. С. Шемякиным, В. В. Салтановым и др.). В дальнейшем были проведены промышленные испытания данной технологии на обогатительной фабрике в г. В. Пышма и на Богословском алюминиевом заводе. Однако промышленного внедрения данная технология не получила;

3) радиометрическое и фотометрическое обогащение при рудоподготовке бокситового сырья являются в настоящий момент наиболее перспективными направлениями;

4) добавка ZnO в алюминатные растворы. В результате образуется $\text{ZnS} \downarrow$, который выводит сульфидную серу с красным шламом. Содержание двухвалентного железа при этом в растворе резко сокращается. Впервые данная технология, разработанная на кафедре металлургии легких металлов УПИ В. В. Грачевым, Т. А. Непокрытых и другими,

была успешно использована на Уральском алюминиевом заводе в середине 70–80 гг. прошлого века.

Титаносодержащие минералы боксита и их поведение при выщелачивании. Оксид титана TiO_2 содержится во всех бокситах как в свободном виде, так и в виде различных химических соединений. Общее количество TiO_2 в бокситах переменное и колеблется от 1 до 10%. В частности, в бокситах Алтайского месторождения — 2–4% TiO_2 , Краснооктябрьского — 1,5–2,5% TiO_2 , Татарского — 2–10% TiO_2 , Гайянского — 1–2% TiO_2 .

Основные минералы титана: анатаз, рутил, изредка брукит, ильменит; реже сфен, титаномагнетит, перовскит.

Рутил (TiO_2) — распространенный минерал в бокситах. В некоторых случаях присутствует до 8–10% Fe (II) и Fe (III). Рутил является носителем урана и тория в бокситах. В щелочных растворах рутил может образовывать ряд соединений типа титанатов натрия и силикатов. В присутствии извести образуется соединение перовскит — $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$. Химически рутил менее активен, чем анатаз.

Анатаз (TiO_2) — наиболее распространенный минерал титана в бокситах. Содержит до 1% железа и олова. Структура анатаза подобна рутиловой, и различия заключаются в ином расположении октаэдров [TiO_6]. В технологических пределах глиноземного производства служит источником потерь щелочи вследствие образования титанатов натрия. В присутствии оксида кальция кристаллизуется перовскит. С повышением температуры активность анатаза резко увеличивается.

Ильменит ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) — входит в состав цементируемой массы боксита. В технологическом процессе Байера ильменит инертен.

Сфен ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) — в бокситах СУБРа присутствует в виде крупных изолированных зерен или скопления мелких зерен с неразвитыми гранями. Окраска желто-зеленая или буровато-серая. Сфен также находится в цементирующей массе боксита, реже — в бобовинах. В технологическом процессе сфен также инертен.

Титаномагнетит ($\text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$) — чаще встречается в диаспор-беemitовых бокситах в виде вкрапления на больших черных кристаллах с металлическим блеском. В технологическом процессе минерал инертен.

Поведение минералов титана при выщелачивании бокситов впервые изучалось в ВАМИ. Полученные данные показали, что при обработке искусственно полученного рутила щелочным или алюминатным раствором содержание TiO_2 в растворе оказывалось незначительным — от 12 до 100 мг/л (см. рис. 4.17).

В присутствии добавки извести содержание TiO_2 в растворе не обнаруживается.

В дальнейшем было установлено, что добавка TiO_2 при выщелачивании североуральских бокситов, а также чистого диаспора и бемита снижает извлечение глинозема в раствор (рис. 4.17, 4.18). В присутствии извести, введенной из расчета отношения $CaO:TiO_2 > 1$, добавка TiO_2 не снижает выход глинозема в раствор. Роль извести при этом сводится к образованию титаната кальция: $2CaO \cdot TiO_2 \cdot nH_2O$.

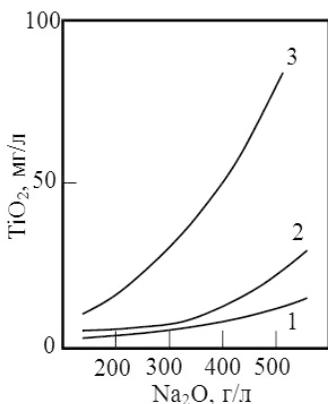


Рис. 4.17. Растворимость TiO_2 в щелочном растворе: 1 — чистый диаспор; 2 — чистый диаспор + 3% $TiO_2 + CaO$, ($CaO:TiO_2 = 1$); 3 — чистый диаспор + 3% TiO_2

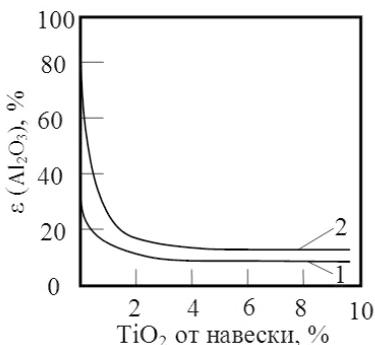
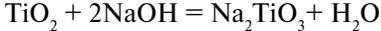


Рис. 4.18. Зависимость извлечения Al_2O_3 от содержания TiO_2 в навеске: 1 — диаспор при $205^\circ C$ за 2 часа; 2 — бемит при $150^\circ C$ за 3 часа

В ходе эксперимента было замечено, что при растворении диаспора в щелочно-алюминатном растворе в присутствии TiO_2 стенки автоклавов покрываются сплошным белым налетом, который не смывается водой. Химический и рентгеновский анализ данного налета показал, что это нерастворимый метатитанат натрия — NaHTiO_3 .



На основании этого было сделано предположение, что такая же пленка может покрывать кристаллы диаспора или бемита. Была установлена ее толщина, равная 18 ангстрем. Резкое отрицательное влияние титана на растворение диаспора показано на рис. 4.19.

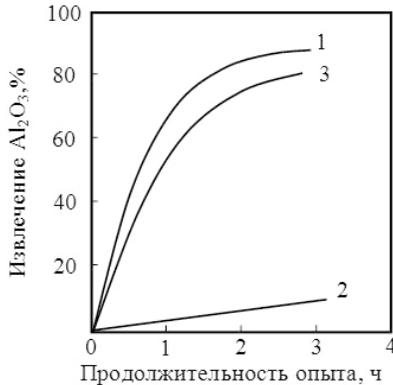


Рис. 4.19. Влияние TiO_2 и CaO на извлечение Al_2O_3 при автоклавном выщелачивании (220°C): 1 — чистого диаспора; 2 — чистого диаспора + 3% TiO_2 ; 3 — чистого диаспора + 3% TiO_2 + 3% CaO ($\text{CaO}:\text{TiO}_2=1$)

Таким образом, показано отрицательное влияние оксида титана на растворение диаспора и бемита. Это объясняется тем, что защитная пленка из метатитаната натрия успевает образоваться на кристалле уже за время подогрева пульпы при более низкой температуре, чем температура выщелачивания диаспорового боксита, т. е. до заметного растворения минерала диаспора и бемита. При длительном перемешивании составляющие пленку частички агрегируются в более крупные хлопья, пленка разрушается и скорость растворения

диаспора и бемита увеличивается. Были установлены две формы титаната натрия:

1) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ — игольчатые кристаллы, полученные в растворах с концентрацией Na_2O_k до 400 г/л;

2) $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — мелкие равноосные кристаллы, полученные в растворах с концентрацией Na_2O_k более 400 г/л.

Позднее были обнаружены в красных шлаках венгерских заводов соединения титана $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, которые называли «песками Дорра».

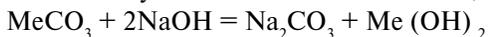
Ниже представлен ряд активности растворения основных минералов титана в щелочно-алюминатных растворах:

гель TiO_2 → анатаз → рутил

В настоящий момент на уральские алюминиевые заводы поступают бокситы со следующим содержанием оксида титана в сырье: СУБР — 1,5–2% TiO_2 , средне-тиманский боксит — 3–4% TiO_2 . При этом в субровском боксите минерал титана представлен в виде анатаза, а в средне-тиманском — в виде рутила.

Методы борьбы с негативным влиянием оксида титана рассмотрены в пункте 4.3.8.

Карбонатсодержащие минералы боксита и их поведение при выщелачивании. Из минералов, содержащих карбонат кальция, встречаются минералы: кальцит CaCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, гидромагнезит $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и сидерит FeCO_3 . Все эти минералы легко разлагаются в условиях автоклавного выщелачивания:



Карбонаты являются очень вредными примесями в сырье, т. к. они переводят дорогостоящую каустическую щелочь NaOH в карбонатную Na_2CO_3 .

Кальцит (CaCO_3) — наиболее распространенный карбонат в бокситах. Кривая нагревания имеет один эндоэффект в области 800–950 °С, который объясняется реакцией диссоциации: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$. Кальцит активно разлагается щелочами и тем сильнее, чем выше температура раствора и концентрация щелочи в нем. Данный минерал является одной из вредных примесей в боксите из-за декаустификации активной щелочи в растворе по реакции $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$.

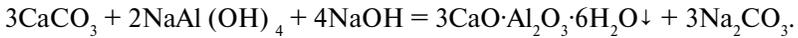
Самое высокое содержание кальцита отмечалось в североуральских бокситах — до 7% CO_2 , поэтому на СУБРе в настоящий момент используются различные механические способы обогащения бок-

сита. В североуральских бокситах кальцит вкраплен в бобовины и цементирующую массу. Он также заполняет трещины и пустоты, образуя в них щетки и крупнокристаллизованные руды. Карбонат кальция при мокром размоле и выщелачивании бокситов взаимодействует со щелочью, превращая ее в соду. Константа равновесия данной реакции при температуре 25 °С рассчитывается по следующей формуле:

$$K_p = \frac{\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}}{\alpha_{(\text{OH})^-}^2} = \frac{L_p \text{CaCO}_3}{L_p \text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{3,1 \cdot 10^{-5}} = 1,5 \cdot 10^{-4},$$

где $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$, $\alpha_{(\text{OH})^-}$ – активность ионов; $L_p \text{CaCO}_3$, $L_p \text{Ca}(\text{OH})_2$ – произведение растворимости CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

С нагревом константа равновесия реакции увеличивается, так как повышается произведение растворимости кальцита и падает произведение растворимости извести, при 200 °С она равняется единице. Было установлено, что в слабо нагретом алюмосиликатном растворе, а именно при мокром размоле боксита ($t = 95$ °С) кальцит разлагается с образованием соды и 3-кальциевого алюмината, который в этих условиях меньше растворим, чем известь. В частности:



На рис. 4.20 приведены изотермы растворимости твердых фаз, образующихся в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах, полученные М. Г. Лейтезен и Т. А. Потаповой. На этой диаграмме показаны области устойчивости $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

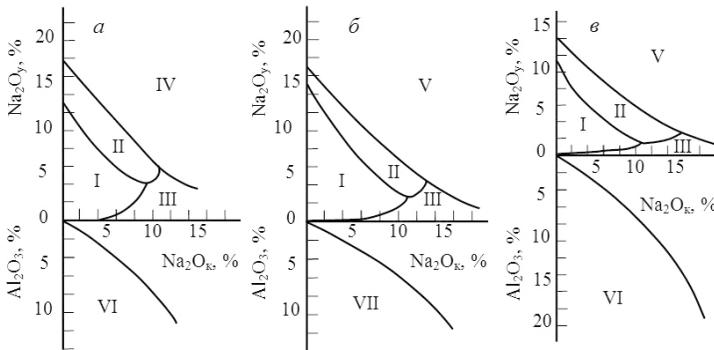


Рис. 4.20. Изотермы системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре, °С: а – 95; б – 155; в – 200; I – CaCO_3 ; II – Na_2CO_3 ; III – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; IV – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; V – Na_2CO_3 ; VI – $\text{Al}(\text{OH})_3$; VII – $\text{AlO}(\text{OH})$

Все алюминатные растворы, имеющие состав выше кривой I, обогащены содой и не взаимодействуют с кальцитом. Растворы, расположенные ниже кривой I, разлагают кальцит с образованием 3-кальциевого алюмината, и область его устойчивости увеличивается с ростом концентрации каустической щелочи в растворе. В дальнейшем было установлено, что при повышенных температурах 3-кальциевый гидроалюминат становится неустойчивым и разлагается щелочью по реакции



Таким образом, приведенные данные показывают, что при мокром размолу диаспоровых бокситов, имеющих примеси кальцита, данный минерал полностью разлагается с образованием 3-кальциевого гидроалюмината и соды, а этот гидроалюминат при выщелачивании в дальнейшем распадается на известь и алюминат натрия. Установлено, что карбонаты кальция ускоряют выщелачивание диаспоровых бокситов, однако их следует рассматривать как вредные примеси, т. к. при разложении карбонатов происходит декаустификация щелочи и накопление соды в алюминатных растворах. В дальнейшем при упаривании карбонат натрия выделяется из раствора в виде «рыжей соды» и отправляется в спекательный передел для ее каустификации. Кроме того, создаются большие трудности при упаривании щелочно-алюминатных растворов, т. к. греющие трубки выпарных аппаратов быстрее зарастают содой, отчего производительность аппаратов резко уменьшается. По этим причинам диаспоровые бокситы, содержащие больше 3–4 % CO_2 , не рекомендуется перерабатывать на глинозем по способу Байера. Увеличение содержания CO_2 выше рекомендуемой нормы приводит к необходимости увеличения мощности спекательного передела.

Фосфор и малые примеси бокситов. Содержание фосфора в бокситах в виде P_2O_5 изменяется от следов до 8,0 % и в среднем колеблется в пределах 0,4–0,6 %.

Концентрации фосфора не определяются ни минеральным, ни генетическим типом бокситов, ни возрастом месторождений.

Содержание фосфора (P_2O_5) в бокситах различных месторождений следующее: в бокситах СУБРа — 0,67 %; в бокситах ЮУБРа — 0,20 %; в бокситах СТБР — 0,27 %.

Наиболее вероятными минералами фосфора в бокситах являются апатит $3 [\text{Ca}_3\text{PO}_4] \cdot [\text{Ca} (\text{F}, \text{Cl})_2]$; вивианит $\text{Fe}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; франколит $\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 \cdot [\text{A}], \text{A} \text{F}_2, (\text{OH})_2, \text{CO}_3, \text{O}$; эвансит $\text{Al}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{Al} (\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Максимальное содержание P_2O_5 в боксите СУБРа составляет 0,8%. Фосфор считается очень вредной примесью. При переработке бокситов по способу Байера фосфор практически полностью переходит в щелочно-алюминатный раствор, образуя соединение Na_3PO_4 . В дальнейшем, при незначительном понижении температуры раствора, фосфат натрия выкристаллизовывается, инкрустируя теплопроводы, греющие поверхности теплообменных и выпарных аппаратов, сокращая продолжительность их работы. Присутствие фосфора влияет на крупность зерна гидроксида алюминия (измельчает его), это обуславливает снижение качества товарного продукта.

Закономерность распределения малых примесей в бокситах различных геологических или литолого-минералогических типов изучена слабо. Однако такие элементы, как цирконий, ванадий, хром, никель и кобальт, присутствуют в составе всех бокситов. В настоящее время в бокситах установлено 43 химических элемента, 27 из которых относятся к малым примесям (их содержание в боксите меньше 0,1%). Минералогические формы малых примесей в бокситах изучены недостаточно. Большинство примесей, как, например, галлий и скандий, не образуют самостоятельных минералов, а благодаря близости радиусов их ионов к радиусам ионов алюминия входят в решетки минералов диаспора, бемита и гиббсита. При переработке бокситов по способу Байера скандий и другие редкоземельные элементы полностью переходят в красный шлам, в котором их содержание возрастает в 1,5–2 раза от исходного содержания в боксите. Красный шлам в настоящий момент относится к техногенным отходам и является сырьевой базой для получения этих элементов.

Содержание малых примесей в бокситах представлены в табл. 6.5. Наибольший интерес представляют те примеси, которые имеют свойства в процессе циклического производства накапливаться в растворах, — V, Ga, Cr.

Ванадий и его поведение при выщелачивании. Ванадий может быть связан с оксидом 3-валентного железа. Отмечена зависимость между его содержанием и количеством оксида железа в бокситах.

Зависимость выражается следующей формулой, %: $V_2O_5 = 4,8 \cdot Fe_2O_3 \cdot 10^{-3}$, где Fe_2O_3 — процентное содержание в боксите. Кроме того, замечена связь ванадия с минералами алюминия вследствие близости их ионных радиусов. Отмечается повышение содержания V_2O_5 с ростом кремневого модуля боксита, что может быть следствием вхождения ванадия в минералы гидроксида алюминия. Наибольшее содержание ванадия наблюдается в таком глиноземном сырье, как высокожелезистые доменные шлаки. В гидрохимическом переделе глиноземного производства ванадий примерно поровну распределяется между щелочно-алюминатным раствором и твердой фазой (красным шламом).

Накапливаясь в алюминатном растворе в процессе декомпозиции, он выпадает из раствора вместе с гидроксидом алюминия, снижая его качество. Содержание V_2O_5 в заводских оборотных растворах колеблется от 1,1 до 1,5 г/л, поэтому данные растворы могут служить источником получения из них ванадия. Главным способом выделения ванадия из щелочно-алюминатных растворов является способ кристаллизации, основанный на снижении растворимости соединений ванадия в зависимости от концентрации раствора и снижения температуры. В настоящее время извлечение данного продукта осуществляется только на Павлодарском алюминиевом заводе.

Галлий и его поведение при выщелачивании. Галлий: $t_{пл} = 30$ °С, $t_{кип} = 2000$ °С; обладает большой теплоемкостью. Данный элемент не образует самостоятельных минералов, а может изоморфно замещать алюминий в его гидроксидах. Замечено, что в диаспоровых бокситах его больше, т. к. кристаллический GaOОН изоморфен диаспору AlOОН и может внедряться в его кристаллическую решетку. В технологических переделах производства глинозема оксид галлия взаимодействует со щелочью и переходит в раствор в виде растворенного галлата натрия:



Часть галлия уходит из технологического процесса с красным шламом в результате соосаждения и химического взаимодействия галлат-аниона с катионами металла. Содержание галлия в основных продуктах, получаемых в процессе Байера, приведено в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Содержание Ga в основных продуктах глиноземного производства

Продукт	Содержание Ga	Ед. измерения
Боксит	0,005–0,006	%
Красный шлам	0,002	%
Алюминатный раствор	0,12–0,14	г/л
Маточный раствор	0,11–0,13	г/л
Оборотный раствор	0,22–0,26	г/л
Гидроксид алюминия	0,003	%
Глинозем	0,0045	%
Белый шлам	0,0005	%

Значительное количество товарного галлия, поступающего на мировой рынок, производится алюминиевой промышленностью в качестве побочного продукта при переработке бокситов. Исследования и промышленная практика показали, что около 2/3 оксида галлия из бокситов переходит в раствор, а 1/3 остается в красном шламе. Спекая красный шлам с известняком и содой, а затем обрабатывая щелочно-алюминатным раствором, можно извлечь из бокситов остальную галлий. Таким же образом можно извлекать галлий из бокситов, перерабатываемых по способу спекания. Источником получения галлия в глиноземном производстве являются алюминатные растворы, предварительно очищенные от примесей. На зарубежных глиноземных заводах галлий из растворов процесса Байера извлекают электролизом на ртутном аноде. У нас разработаны способы электрохимического осаждения на галлиевом катоде, а также цементация галлия из растворов галламой алюминия. Большой объем работ был проведен в ИХТТ УрО РАН под руководством С. П. Яценко по получению сверхчистого металла, соответствующего марке ТУ 48–4–350–84. Ими же было показано, что оптимальным масштабом галлиевого производства на глиноземном заводе со средней производительностью 0,5–1,0 млн т глинозема является цех по получению 5–10 т галлия в год. В этом случае установившаяся в оборотных растворах концентрация галлия мало зависит от масштаба галлиевого производства.

Галлий обладает рядом ценных свойств и используется в светодиодах, лазерах, солнечных батареях. Большое применение он нашел как компонент легкоплавких сплавов, припоев, диффузионно твердеющих составов, а также в стоматологических материалах.

Хром и его поведение при выщелачивании. Соединения хрома обычно встречаются в бокситах в незначительных количествах (0,02–0,04 %), но в некоторых бокситах содержится до 3,0 % Cr_2O_3 . Помимо предполагаемой связи его с гидроксидом железа, хром ассоциируется в бокситах с бемитом; 3-валентный хром растворим в щелочных растворах с образованием гексагидрооксохромата натрия. При избытке щелочи данные соединения могут накапливаться в алюминатных растворах, окрашивая их в зеленоватый цвет. Если хром с бокситом попадает на передел спекания, то после окисления его кислородом в процессе спекания образуются хорошо растворимые в воде и щелочных растворах хроматы натрия, в них хром находится в 6-валентной форме. В данных реакциях это соединение очень ядовито. Цвет 6-валентного хрома в щелочных растворах — красный. Для удаления 6-валентного хрома можно использовать различные восстановители, в частности Na_2S , $\text{FeSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Хром переходит в 3-валентное состояние и из щелочных растворов выделяется в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$, причем с ним соосаждается некоторое количество алюминия, т. е. несколько возрастают потери алюминия с красным шламом.

Органические вещества в бокситах и их поведение в щелочно-алюминатных растворах. Бокситы месторождений всех типов содержат органические вещества разного происхождения. В основном это продукты разложения растительных остатков, мигрировавшие в залежах, реже наблюдаются минерализованные растительные остатки. Среднее содержание органических веществ в бокситах следующее: в виде битумов — до 0,052 %, гуминов — до 0,036 %.

К гуминовым относятся высокомолекулярные соединения. Согласно принятой классификации, гуминовые вещества подразделяются на 3 группы:

- 1) растворимые в воде — фульвокислоты;
- 2) растворимые в спирте — гематамилановые кислоты и их производные;
- 3) нерастворимые ни в воде, ни в спирте — гумусовые кислоты.

Допустимое содержание органики в растворах глиноземного производства должно быть менее 3 % по кислороду. Органика очень

вредна для технологического процесса, т. к. ее присутствие сказывается на скорости и полноте выщелачивания боксита. Гумины замедляют разложение алюминатных растворов, уменьшают поверхностное натяжение растворов, что приводит к вспениванию, а также к замедлению сгущения красных шламов. Обжиг, а в некоторых случаях и промывка бокситов могут снизить предельную концентрацию органических веществ в алюминатных растворах. В настоящий момент борьба с органикой в щелочно-алюминатных растворах сводится к применению антивспенивателей в виде различных органических поверхностно активных веществ, позволяющих гасить пену, а также окислению органики кислородом или озоном. Материальный баланс распределения органических веществ представлен в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Материальный баланс распределения органических веществ при производстве глинозема по способу Байера

Поступление органических веществ, %		Вывод органических веществ, %	
С бокситом	88,5	С отвальным шламом	83/0
С мукой	11,5	С белым шламом при каустификации	2,4/14,1
		С $Al(OH)_3$	4,5/26,5
		С содой	5,7/33,5
		С барометрической водой	2,5/14,7
		С обратным раствором	1,9/11,2
Итого	100	Итого	100

В числителе дроби дан процент от общего количества органических веществ, а в знаменателе — от количества растворенных органических веществ.

Таким образом, из этого материального баланса видно, что основная масса органики — 83%, выделившаяся из цикла с отвальным красным шламом. Из раствора органические вещества удаляются главным образом с содой (соосаждаются с рыжей содой) и $Al(OH)_3$. Гидроксид алюминия, полученный декомпозицией в ветви Байера, окрашен органическими веществами в розовый цвет в отличие от белоснежного гидроксида, получаемого по способу спекания. Чем

больше органических веществ, тем больше их выходит из цикла этими путями. Установлено, что органические вещества способны накапливаться в алюминатных растворах до некоторого предела, когда наступает равновесие между их поступлением и выводом из раствора. При таком равновесии содержание этих веществ должно оставаться ниже предельного, в противном случае нужны дополнительные меры для очистки растворов.

Исследования показали, что из бокситов практически полностью выщелачиваются гуминовые вещества в виде хорошо растворимых щелочных гуматов. Битумы выщелачиваются не более чем на 10%, и при разбавлении и сгущении автоклавной пульпы они нацело выпадают в осадок. Гумины на выщелачивании и частично на других переделах окисляются с образованием оксалата натрия и смолистых веществ. Эти смолистые вещества, состоящие в основном из карбоновых кислот, окрашивают алюминатные растворы в коричневый цвет, а при больших содержаниях их растворы окрашиваются в черный цвет.

Изучая действие органических веществ на процесс выщелачивания, М. Н. Смирнов показал, что органические вещества, имеющие в своем составе спиртовые группы, ускоряют выщелачивание диаспоровых бокситов. Причем было установлено, что они повышают активность извести, увеличивая ее растворимость в алюминатных растворах. Смолистые вещества (оксалат и ацетат натрия) не влияют на извлечение глинозема из диаспоровых бокситов. Органические вещества, представляющие битумы, понижают скорость растворения диаспора в бокситах. По мнению М. Н. Смирнова, такие вещества при выщелачивании обволакивают частички минералов алюминия в боксите и затрудняют доступ к ним алюминатного раствора. Органические вещества замедляют декомпозицию алюминатных растворов, кристаллизацию оборотной соды и сгущение красного шлама, а также затрудняют упаривание маточного раствора. Смолистые органические вещества уменьшают поверхностное натяжение алюминатных растворов и тем самым способствуют вспениванию их при транспортировке и перемешивании. Особенно сильное вспенивание наблюдается в мешалках после измельчения боксита, в промывателях красного шлама, а также в декомпозерах.

Из бокситов в раствор переходит от 3,8 до 11,9% органических примесей, которые представляют из себя различные формы органи-

ки (см. рис. 4.21). В процессе многолетней циркуляции в цикле Байера содержание органики в оборотном растворе превышает почти в 30 раз ее поступление с бокситом. Основным носителем этой примеси являются оборотный раствор, первая промвода и затравочный гидроксид. Органические вещества осложняют процесс сгущения красного шлама, разложения алюминатных растворов, кристаллизации ванадия и цементации галлия. Различают три основных группы органических веществ в щелочно-алюминатных растворах: гумины и первичные продукты их распада с величиной молекулярной массы больше 500, промежуточные (фенолкислоты и бензолкарбоновые) и низкомолекулярные продукты. Способностью образовывать пену обладают спирты, фенолы, кетоны, алифатические карбоновые кислоты (табл. 4.6).

Таблица 4.6

Групповой состав компонентов в органических суммарных экстрактах, полученных методом газожидкостной хроматографии

Компоненты	Состав в растворе, %	
	оборотном	алюминатном
Алифатические	26,09	19,29
Ароматические	15,30	13,60
Фенольные кислоты	10,63	7,38
Фенолы	1,18 (5,23) ¹	9,08
Неидентифицированные ²	7,61	11,45
Фульвокислоты	34,16	39,25

¹ Цифры соответствуют первому и второму (в скобках) годам.

² Включая щавелевую кислоту.

При комбинированной схеме Байер-спекание обеспечивается поддержание оптимального количества органических веществ в оборотных растворах выводом их с красным шламом, с гидроксидом алюминия и, особенно, с оборотной содой. При переработке бокситов только по способу Байера приходится специально выделять органические примеси из растворов, чтобы уменьшить их содержание в оборотных материалах.

В истории развития алюминиевой промышленности известен пример, когда вновь построенный глиноземный завод, работающий

по способу Байера, после нескольких месяцев эксплуатации пришлось закрыть из-за сильного загрязнения оборотных растворов органическими веществами.

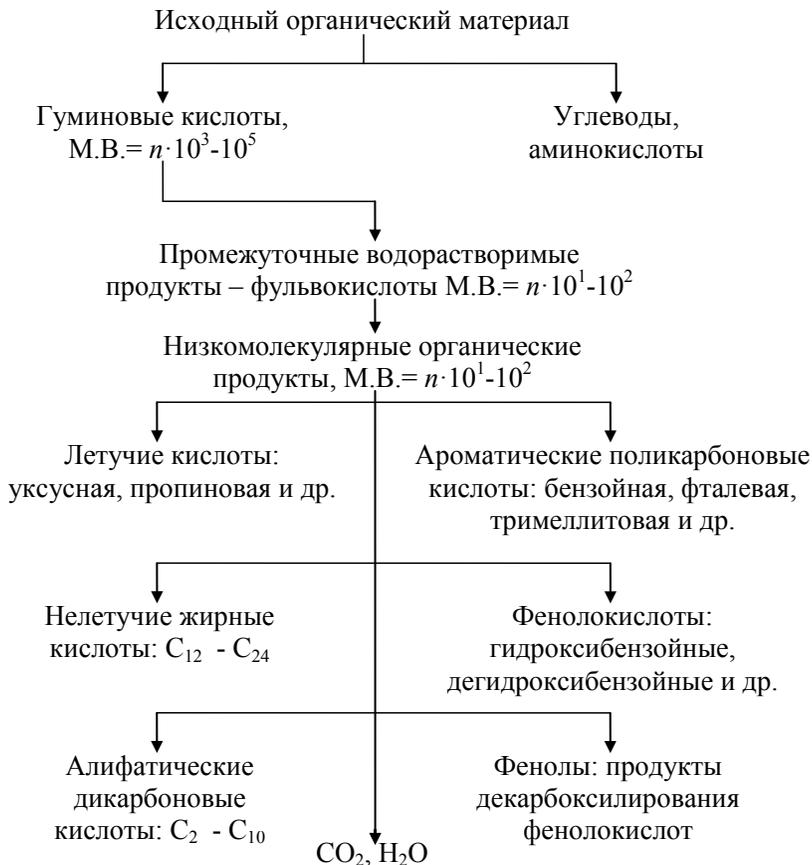


Рис. 4.21. Схема превращения органических веществ в цикле Байера.
M.V. — молекулярная масса.

4.3.10. Роль солей в процессе выщелачивания бокситов

В производственных растворах натрия присутствует не только в виде алюмината, но и в виде солей карбоната натрия, сульфата натрия и различных сульфидных соединений.

Карбонат натрия образуется в результате взаимодействия карбонатов боксита и углекислого газа с едким натром щелочно-алюминатных растворов.

Присутствие сульфата натрия связано с взаимодействием серосодержащих примесей боксита (FeS_2 и др.) с растворами и с переходом в алюминатный раствор серы из топлива печей при спекании бокситовых шихт.

В растворах глиноземного производства находится небольшое количество ванадата натрия, хромат натрия, соли органических кислот с натрием и другие соединения.

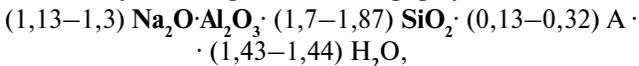
Изучение роли солей натрия при выщелачивании боксита представляет собой как теоретический интерес (анализ структуры ГАСН с дополнительно внедренными в него анионами), так и практический, в частности, установление величины химических потерь Al_2O_3 и щелочи.

Известно, что природные минералы типа фельдшпатоидов, содалита, канкринита и нозеана содержат внедренные или окклюдируемые ионы Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и т. п.

Баррер Р. М. с сотрудниками путем смешивания гелей алюмосиликата натрия с раствором NaOH и различными солями при температуре 150–450 °С синтезировали соответствующие соединения:

- 1) содалит $3 (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{NaCl}$;
- 2) нозеан $3 (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- 3) канкринит $3 (\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Авдеевой Т. Н. установлено образование в низкомолекулярных кремнеземсодержащих алюминатных растворах содалитоподобных ГАСН. Эти разновидности являются фазами переменного состава и в общем виде могут быть представлены формулой



где А — анионы (2Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , 2OH^-).

Хлорсодержащие разновидности ГАСН являются структурными аналогами содалита и отличаются повышенной устойчивостью

в низкомолекулярных щелочно-алюминатных растворах. Структура других разновидностей содалитоподобных ГАСН склонна к перестройке в структуру канкринита. Скорость изменения структуры определяется природой дополнительного аниона и увеличивается в направлении $\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$.

Ученый Лейтейзен и другие исследовали и систематизировали характерные признаки для идентификации ГАСН глиноземного производства и предложили типы их структур: алюминат-нозеан, карбонат-нозеан, сульфат-нозеан, карбонат-канкринит, сульфат-канкринит. Состав и структура перечисленных соединений в значительной степени зависят от присутствия соответствующих солей при их синтезе.

Были проведены исследования по выщелачиванию ямайского боксита промышленным оборотным раствором. Режим выщелачивания: температура — 240 °С, время выдержки 30 минут. Полученный раствор содержал $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = 160$ г/л, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}_{\text{К}} = 0,66$, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{К}}/\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = 0,84$ и несколько десятых грамма на литр SiO_2 .

В результате добавки к исходному раствору солей NaCl в количестве 10, 20, 40, 60 г/л в красном шламе были получены следующие молярные отношения: 2Cl^- к 2SiO_2 — 0,02; 0,04; 0,06 и 0,09.

Действие сульфата более эффективно. Из растворов, содержащих Na_2SO_4 2, 10, 20, 40, 60 и 80 г/л, были получены шламы с молярным отношением SO_3 : SiO_2 соответственно 0,07; 0,17; 0,26; 0,28; 0,29; 0,30. Количество непрореагировавшего SiO_2 в шламе составляло 6 % от общего содержания SiO_2 в шламе. Отсюда было рассчитано максимально возможное отношение Na_2SO_4 к SiO_2 в осадке (полная сульфатная форма), которое составило 0,33 на 1 моль SiO_2 .

Таким образом, исследователи сделали вывод о том, что в присутствии солей в красном шламе осаждается ГАСН, содержащий 1,33 моля Na_2O на 2 моля SiO_2 . Число молей Al_2O_3 в шламе, приходящихся на 2 моля SiO_2 , при избытке Al_2O_3 по отношению к SiO_2 в растворе будет больше единицы. Следовательно, добавки солей в щелочно-алюминатные растворы способствует насыщению шламов SiO_2 и повышает химическое извлечение Al_2O_3 в раствор (см. рис. 4.22).

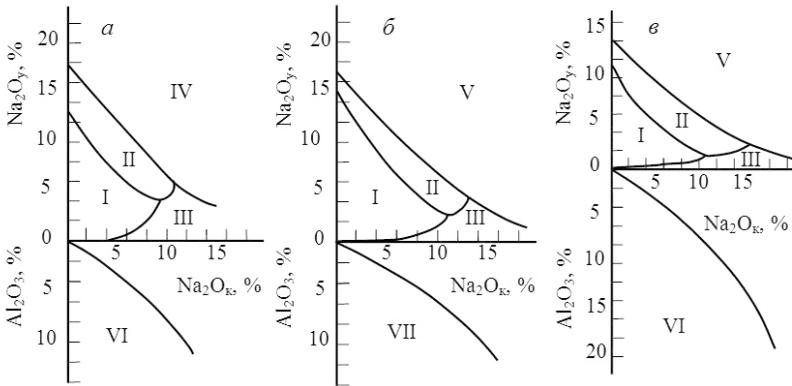


Рис. 4.22. Политермы растворимости SiO_2 в алюминатном растворе с концентрацией Al_2O_3 70 г/л и каустическим модулем 1,8 в присутствии солей Na_2CO_3 (I), Na_2SO_4 (II), NaCl (III) и без добавок (IV): 10, 30 — концентрация Na_2O_y , Na_2SO_4 и NaCl , г/л; 50 — концентрация Na_2O_y , г/л

4.4. Расчет основных количественных характеристик при выщелачивании

Каустический модуль раствора или каустическое отношение (α_k) — это молярное отношение Na_2O_k к Al_2O_3 :

$$\alpha_k = \frac{[\text{Na}_2\text{O}_k]}{[\text{Al}_2\text{O}_3]} = 1,645 \cdot \frac{\text{Na}_2\text{O}_k \text{ (г/л)}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (г/л)}}. \quad (4.21)$$

Определение α_k алюминатного раствора:

$$\alpha_a = (n_o V_o - N_n) / \left(\frac{102}{62} \cdot \frac{n_o V_o}{\alpha_o} + \eta \cdot A \right) \cdot (102/62), \quad (4.22)$$

где α_a , α_o — соответственно каустические модули алюминатного и оборотного растворов; n_o — концентрация оборотного раствора по Na_2O_k , г/л; V_o — объем оборотного раствора, м³; N_n — величина потерь Na_2O , кг; η — выход Al_2O_3 , дол. ед.; A — содержание Al_2O_3 в сырье, %.

Помимо каустического модуля, щелочно-алюминатные растворы характеризуются еще общим модулем $\alpha_{\text{общ}}$:

$$\alpha_{\text{общ}} = 1,645 \cdot \frac{\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} (\text{г/л})}{\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{г/л})}. \quad (4.23)$$

Различают следующие виды щелочи в алюминатных растворах: титруемая, карбонатная, каустическая, сульфатная и общая. Концентрация титруемой щелочи Na_2O_T определяется титрованием раствора соляной кислотой: при этом оттитровывается (определяется) оксид натрия, находящийся в растворе в виде каустика NaOH ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{св}}$), алюмината натрия $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{ал}}$), соды Na_2CO_3 (Na_2O_y), силиката натрия Na_2SiO_3 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{си}}$), сульфита натрия Na_2SO_3 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{сф}}$) и — частично — фторида натрия NaF и тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{тсф}}$). Таким образом:

$$\text{Na}_2\text{O}_T = \text{Na}_2\text{O}_{\text{св}} + \text{Na}_2\text{O}_{\text{ал}} + \text{Na}_2\text{O}_y + \text{Na}_2\text{O}_{\text{си}} + \text{Na}_2\text{O}_{\text{сф}} + \text{Na}_2\text{O}_{\text{тсф}} \quad (4.24)$$

Сульфатная щелочь Na_2O_S находится в растворе в виде сульфата натрия Na_2SO_4 .

Карбонатная (углекислая) щелочь Na_2O_y находится в алюминатных растворах в виде соды. Концентрация каустической щелочи Na_2O_K можно определить как разность между титруемой щелочью и карбонатной (углекислой):

$$\text{Na}_2\text{O}_K = \text{Na}_2\text{O}_B - \text{Na}_2\text{O}_C \quad (4.25)$$

При малом содержании примесей и их постоянной концентрации $\text{Na}_2\text{O}_T \sim \text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$:

$$\text{Na}_2\text{O}_K = \text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} - \text{Na}_2\text{O}_y. \quad (4.26)$$

Общая щелочь определяется как сумма свободной, алюминатной и карбонатной щелочи:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = \text{Na}_2\text{O}_{\text{св}} + \text{Na}_2\text{O}_{\text{ал}} - \text{Na}_2\text{O}_y, \quad (4.27)$$

$$\text{Na}_2\text{O}_K = \text{Na}_2\text{O}_{\text{св}} + \text{Na}_2\text{O}_{\text{ал}}.$$

На американских глиноземных предприятиях используют весовое отношение оксида алюминия (a) к каустической соде (c) (в пересчете на карбонат натрия): $\frac{a}{c} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,71}$, $\frac{M[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{M[\text{Na}_2\text{O}]} = \frac{106}{62} = 1,71$.

Отношение между α_K и $\frac{a}{c}$ выражается соотношением $\alpha_K = 0,962 \cdot \frac{c}{a}$,

$$\frac{M[\text{Al}_2\text{O}_3]}{M[\text{Na}_2\text{CO}_3]} = \frac{102}{106} = 0,962.$$

Различают теоретически и практически достижимые выходы глинозема при выщелачивании. Теоретически можно из боксита перевести в раствор весь глинозем за вычетом неизбежных химических потерь, происходящих в результате перехода части соединений алюминия в нерастворимый алюмосиликат натрия.

Теоретическое извлечение (выход) Al_2O_3 из боксита:

$$\eta_T = \frac{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})} - (1,7/Y) \cdot \text{SiO}_{2(\text{Б})}}{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})}} \cdot 100, \quad (4.28)$$

или для $Y=1,7$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,7\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$):

$$\eta_T = \frac{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})} - \text{SiO}_{2(\text{Б})}}{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})}} \cdot 100 = \frac{\mu_{\text{Si}} - 1}{\mu_{\text{Si}}} \cdot 100, \quad (4.29)$$

где $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})}$, $\text{SiO}_{2(\text{Б})}$ — содержание компонентов в боксите, % (по массе); Y — число молей SiO_2 , связывающихся с 1 молем Al_2O_3 в составе красного шлама; μ_{Si} — кремневый модуль боксита.

Отношение количества глинозема, перешедшего за определенный промежуток времени в раствор, к его количеству в исходном боксите называется степенью извлечения или химическим выходом глинозема по выщелачиванию.

Химические потери щелочи:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{уд}} = \frac{0,6 \cdot 1000}{\mu_{\text{Si}} - 1}, \quad (4.30)$$

где $\text{Na}_2\text{O}_{\text{уд}}$ — удельные потери Na_2O_K на 1 т Al_2O_3 , кг; 0,6 — коэффициент, равный отношению Na_2O к SiO_2 по массе в ГАСН.

При добавке извести при выщелачивании диаспоровых бокситов потери щелочи снижаются (см. п. 4.3.8).

Химический (практический) выход Al_2O_3 в раствор при выщелачивании или степень извлечения:

$$\eta_{\text{хим}} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{шл})} - \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{шл})} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{Б})}}{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{шл})}} \cdot 100, \quad (4.31)$$

где $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{шл})}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{шл})}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{Б})}$ — содержание Al_2O_3 и Fe_2O_3 соответственно в боксите (Б) и шламе (шл), % (по массе).

Химический выход ниже теоретического, так как в остатке после выщелачивания (красном шламе) всегда содержится некоторое количество невыщелоченного глинозема в виде гидроксидов.

Фактическое извлечение Al_2O_3 из боксита в раствор E_{Φ} (Н. И. Еремин):

$$E_{\Phi} = \left(1 - \frac{1}{\mu_{\text{Si}}} - \frac{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{шл})} - \text{SiO}_{2(\text{шл})}}{\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{шл})}} \cdot \frac{\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{Б})}}{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{Б})}} \right) \cdot 100 \%, \quad (4.32)$$

где $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{шл})}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{шл})}$, $\text{SiO}_{2(\text{шл})}$, $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{Б})}$ — содержание Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 соответственно в боксите (Б) и шламе (шл), %.

Товарный выход Al_2O_3 определяется как разность химического выхода $\eta_{\text{хим}}$ и механических потерь на всех пределах М:

$$B_{\text{тов}} = \eta_{\text{хим}} - M. \quad (4.33)$$

Эффективность оборота щелочи. Оборотный раствор содержит глинозем ($\alpha_{\text{к}} = 3,4-3,65$) в виде алюмината натрия $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, и только часть каустической щелочи является «свободной» или «рабочей», т. е. способной выщелачивать дополнительные порции Al_2O_3 из боксита; существует понятие «эффективность оборота щелочи» — Θ_0 . Эта величина характеризует количество Al_2O_3 , которое будет извлечено активной частью $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$, и определяется из уравнения

$$\Theta_0 = 1,645n \frac{\alpha_0 - \alpha_a}{\alpha_0 \cdot \alpha_a} = 1,645n \left(\frac{1}{\alpha_a} - \frac{1}{\alpha_0} \right), \quad (4.34)$$

где Θ_0 — эффективность оборота щелочи, г/л; n — концентрация $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$ в оборотном растворе, г/л; α_0 и α_a — каустические модули оборотного и алюминатного растворов соответственно.

Повышение α_0 и особенно снижение α_a увеличивают эффективность оборота раствора.

4.5. Основная аппаратура при выщелачивании сырой пульпы и ее характеристики

4.5.1. Автоклавы

Автоклав — аппарат, сосуд для проведения химико-физических превращений, происходящих при высоких температуре и давлении (рис. 4.23).

На глиноземных заводах можно использовать два типа автоклавов.

1 тип: автоклавы, перемешиваемые и обогреваемые острым паром (см. рис. 4.23, а).

2 тип: автоклавы с лопастной мешалкой и греющим змеевиком (см. рис. 4.23, б).

Автоклавы делают сварными из углеродистой стали. В процессе эксплуатации внутренняя поверхность автоклавов покрывается слоем осадка (коркой). Объем осадка к моменту чистки составляет не менее 10 % емкости автоклава. Корка, состоящая в зависимости от перерабатываемой среды (необескремненный алюминатный раствор, бокситовая, нефелиновая или шламовая пульпа) из ГАСН, НКГС, соединений кальция, титана, фосфора и др., хотя и сокращает рабочий объем аппарата, но защищает его от щелочной коррозии. Характеристики автоклавов приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Характеристика автоклавов, используемых на глиноземных заводах

Параметр	Автоклавы						
	1	2	3	4	5	6	7
	Мешалка лопастная	Колонного типа с нагревом острым паром					
Наружный диаметр, мм	3000	1600	1600	1600	1800	2300	2550
Высота конуса, мм	5400	13500	13500	13300	15200	8675	14500
Емкость, м ³	33	24	25–26	24,2	35	32	70
Рабочее давление, МПа	1,47	2,75	2,75	2,45	1,37	2,75	1,37
Толщина стенки конуса, мм	30	32	32	32	16	38	16
Масса, кг	18000	18300	22600		12800		24700
Удельный расход металла, кг/(м ³ ·МПа)	367	275			265		255

Пульпа транспортируется из каждого автоклава (рис. 4.23, *a*) по внутренней трубе 7, вход в которую расположен в нижней части аппарата. Загрузка пульпы в автоклав осуществляется через патрубок в верхней его части 6. Такая схема движения носит название «прямой поток». При прямом потоке крупные частицы боксита диаметром от 150 до 65 мкм движутся сверху вниз с большей скоростью относительно средней скорости движения остальной массы пульпы. Поэтому продолжительность выдержки этих частиц в автоклавах меньше на 57%, чем частиц более мелких фракций (–65 мкм), что приводит к некоторому снижению извлечения глинозема.

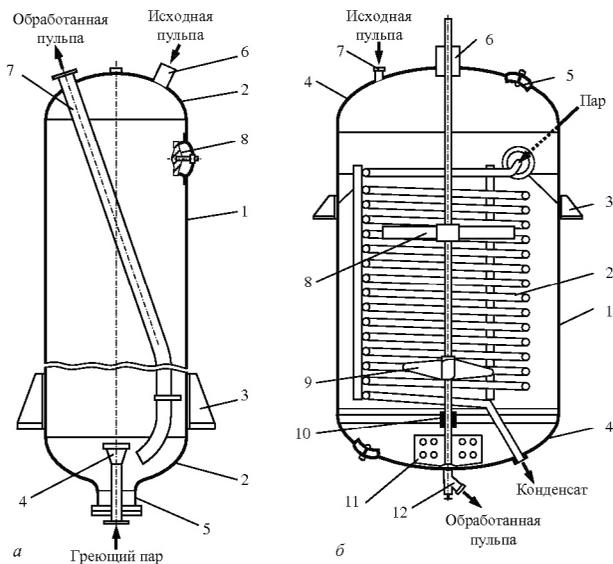


Рис. 4.23. Автоклав с нагревом «острым» паром — *a*:

1 — цилиндрическая обечайка; 2 — сферическая крышка и днище;
3 — опора для крепления; 4 — барботер (сопло подачи пара); 5 — горловина;
6 — загрузочная труба; 7 — разгрузочная труба; 8 — ремонтный люк;
автоклав с нагревом «глухим» паром (внутренний теплообменник) — *б*:

1 — цилиндрическая обечайка; 2 — теплообменник змеевикового типа;
3 — опора; 4 — сферическая крышка и днище; 5 — ремонтный люк;
6 — корпус сальника; 7 — горловина; 8 — перемешивающее устройство лопастного типа;
9 — перемешивающее устройство пропеллерного типа;
10 — нижний подшипник; 11 — перемешивающее устройство листового типа; 12 — разгрузочный вентиль

Указанные недостатки можно исключить путем реализации обращенного потока, при котором пульпу подают в нижнюю часть автоклава, а выгружают через верхний патрубок. В этом случае скорость крупных частиц по сравнению с мелкими несколько снижается. Обращенный поток позволяет также отказаться от коммуникаций для сдувки воздуха и газов из автоклавов. Однако для применения обращенного потока требуется более тонкий помол боксита.

Наличие крупных частиц, движущихся с относительно низкой скоростью, приводит к забиванию автоклавов песками. Необходимость дополнительного измельчения руды усложняет аппаратно-технологическую схему ее переработки. Поэтому требуется технико-экономический анализ основных переделов цикла Байера применительно к обращенному потоку, чтобы сделать окончательный вывод о целесообразности применения этой технологии.

Сравнение различных типов реакторов для осуществления автоклавных процессов представлено в прил. 15.

От вместимости автоклавов и длительности выщелачивания зависит производительность Q автоклавной батареи, м³/ч:

$$Q = \frac{nV}{\tau} \cdot \eta, \quad (4.35)$$

где n — число автоклавов; V — рабочий объем автоклавов, м³; τ — необходимое время выщелачивания, ч; η — коэффициент использования батареи, равный 0,9–0,95.

Для соблюдения полноты заполнения автоклавов пульпой предусмотрены специальные «воздушники» для сдувки выделяющегося воздуха и газов. Чтобы не допустить вскипания пульпы, в батарее специальным регулятором поддерживают давление, превышающее давление насыщенного пара, соответствующее температуре выщелачивания.

4.5.2. Теплообменное оборудование

Процесс переработки глиноземсодержащих руд связан с большим потреблением пара средних и низких параметров. Поэтому для экономии пара решающее значение имеет регенерация тепла.

В схемах, применяемых для регенерации тепла, используют теплообменники, соединенные последовательно и параллельно (см. рис. 4.1, 4.2).

По способу передачи тепла теплообменные аппараты делят на *поверхностные* и *смесительные*. В поверхностных аппаратах рабочие среды обмениваются теплом через стенки из теплопроводного материала, а в смесительных аппаратах тепло передается при смешении рабочих сред.

Смесительные теплообменники по конструкции проще поверхностных: тепло в них используется полнее. Но они пригодны лишь в тех случаях, когда по технологии допустимо смешение рабочих сред.

Поверхностные теплообменные аппараты, в свою очередь, делят на *рекуперативные* и *регенеративные*. В рекуперативных аппаратах теплообмен между различными теплоносителями происходит через разделительные стенки. При этом тепловой поток в каждой точке стенки сохраняет одно и то же направление. В регенеративных теплообменниках теплоносители поочередно соприкасаются с одной и той же поверхностью нагрева. При этом направление теплового потока в каждой точке стенки периодически меняется.

В глиноземном производстве распространение получили рекуперативные поверхностные теплообменники непрерывного действия (см. рис. 4.24).

Кожухотрубный теплообменник состоит из корпуса, крышек, подводящих и отводящих патрубков, пучков труб, трубных решеток. Концы труб крепят в трубных решетках развальцовкой, сваркой и пайкой. В зависимости от величины температурных удлинений труб и корпуса применяют теплообменники жесткой, полужесткой и нежесткой конструкции.

В глиноземном производстве для подогрева сырой пульпы применяются подогреватели (теплообменники): трубчатые, кожухотрубные, с неподвижными трубными решетками, двухходовые, четырехходовые.

Греющий пар из сепараторов подается в межтрубное пространство подогревателя и конденсируется. Выделяющееся при конденсации тепло через стенки трубок передается пульпе, таким образом происходит нагрев пульпы.

Характеристики теплообменного оборудования представлены в табл. 4.8, 4.9.

Таблица 4.8

Характеристики кожухотрубных подогревателей

Параметр	Двухходовой	Четырехходовой
Поверхность нагрева, м ²	38	70
Общая высота, мм	7685	8200
Внутренний диаметр, мм	600	600
Материал аппарата	Ст. 25	Ст. 25
Количество трубок, шт.	56	90
Диаметр трубок, мм	38 x 2,5	38 x 2
Длина трубок, мм	6910	6885
Материал трубок	Ст. 20	Ст. 20

Таблица 4.9

Характеристики кожухотрубных теплообменников
с плавающей головкой

Параметр	Теплообменник	
	1	2
Поверхность нагрева, м ²	38	240
Рабочее давление, МПа:		
в трубном пространстве	3,92	5,40
в межтрубном пространстве	3,92	3,92
Рабочая температура, °С:		
в трубном пространстве	250	220
в межтрубном пространстве	250	250
Греющие трубки:		
диаметр, мм	32x2,5	38x3
длина, мм	6900	9000
число	56	232
Число ходов пульпы	2	4
Масса, кг	3995	18685

В практике глиноземного производства накоплен большой опыт автоклавного выщелачивания бемитовых и диаспоровых бокситов

при температурах 200–245 °С. Важным фактором, определяющим аппаратное оформление автоклавных установок, является наличие в руде соединений кремния, железа, титана, кальция, фосфора и др., которые при взаимодействии с алюминатными растворами образуют малотеплопроводные соединения сложного химического состава. Эти соединения оседают на теплообменных поверхностях при нагреве сырой пульпы, существенно ухудшая процесс теплопередачи. В некоторых случаях накипь образуется настолько интенсивно, что нагрев сырой пульпы через поверхность становится практически невозможен. По этой причине на большинстве действующих глиноземных заводов температура нагрева сырой пульпы через поверхность в схемах автоклавного выщелачивания боксита ограничена до 150 °С.

Исследованиями ВАМИ установлено, что при пониженных температурах нагрева сырой пульпы химический состав накипи соответствует гидроалюмосиликату натрия (см. формулу (3.4)); повышение температуры приводит к преобладанию в накипи соединений титана, кальция и железа. Эта накипь очень плотная и имеет исключительно высокую адгезию к металлу, что вызывает определенные технические трудности при ее удалении.

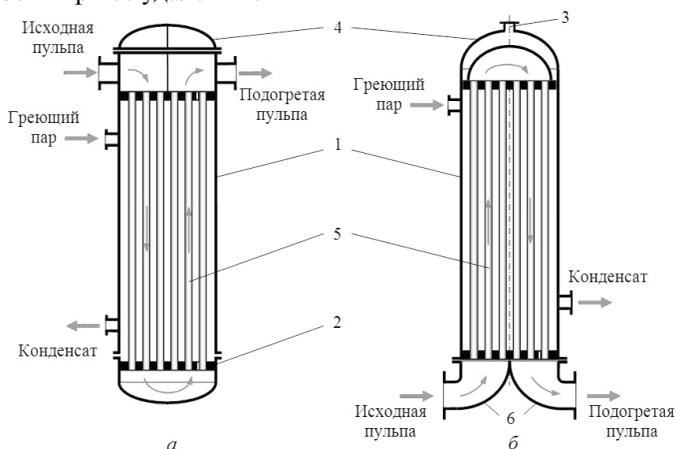


Рис. 4.24. Кожухотрубный подогреватель двухходовой — *а* и теплообменник с плавающей головкой — *б*:

- 1 — корпус; 2 — трубная решетка; 3 — патрубок для выпуска воздуха и неконденсирующихся газов; 4 — крышка; 5 — пучок трубок; 6 — подводящий и отводящий патрубки

С ростом температуры нагрева сырой пульпы значительно интенсифицируются процессы инкрустирования теплообменных поверхностей. Так, при нагреве сырой пульпы на основе диаспорового боксита СУБР до 140–145 °С толщина накипи за 20 сут составила 90 мкм, а при 165–170 °С за то же время — 1000 мкм. Для снижения интенсивности накипеобразования можно осуществить промежуточную выдержку пульпы в специальных емкостях при температуре наиболее интенсивного накипеобразования. При переработке диаспоровых бокситов рекомендуется выдержка при 100, 150, 180 и 240 °С. Наибольший эффект наблюдается при скорости пульпы в теплообменнике 22,5 м/с и предварительной выдержке пересыщенного раствора 15–20 мин.

4.5.3. Сепараторы самоиспарения

Сепараторы служат для снижения давления выщелоченной пульпы, выходящей из последнего автоклава батареи. В сепараторе осуществляется резкое снижение давления, при этом происходит закипание жидкой фазы пульпы, выделяется пар, и за счет затрат скрытой теплоты испарения пульпа охлаждается до температуры, соответствующей давлению в сепараторе.

Сепаратор первой ступени (I) конструктивно аналогичен автоклаву. Для защиты корпуса внутри устанавливаются две броневые трубы — большая и малая. Для улавливания частиц щелочи внутри сепаратора имеется решетка и ловушка.

Сепаратор второй ступени (II) — цилиндрический сосуд с эллиптическим дном и крышкой, защищенной внутри бронями. В верхней части сепаратора установлена ловушка для улавливания частиц щелочи.

Технические характеристики самоиспарителей представлены в табл. 4.10.

Таблица 4.10

Технические характеристики самоиспарителей

Параметр	Самоиспаритель						
	1	2	3	4	5	6	7
Емкость, м ³	25	40	20	35	72	160	25
Диаметр, мм	1600	30000	2000	1800	2600	3600	1600
Высота, мм	13500	8600	7700	15300	14200	17400	13500
Давление рабочее, МПа	2,75	0,07	1,57	1,18	1,18	0,07	0,98

Параметр	1	2	3	4	5	6	7
Температура рабочая, °С	230	115	170	140	140	115	250
Масса, кг	2500	10200	10200	11000	22400	16500	14000

Подачу пульпы в сепаратор осуществляют с помощью устройства типа «труба в трубе», которое введено в самоиспаритель ниже отбойной решетки. Внутренняя труба устройства для подачи пульпы выполняет защитные функции, и ее периодически заменяют. Отбойная решетка представляет собой перфорированный стальной лист.

Самоиспаритель второй ступени (низкого давления) имеет броневое устройство в нижней части для защиты днища. Ловушка над самоиспарителем предназначена для отделения брызг пульпы, увлекаемых паром, поэтому пар выходит достаточно чистым, что позволяет сократить механические потери щелочи и глинозема. Пульпа выпускается из аппарата в нижней части самоиспарителя.

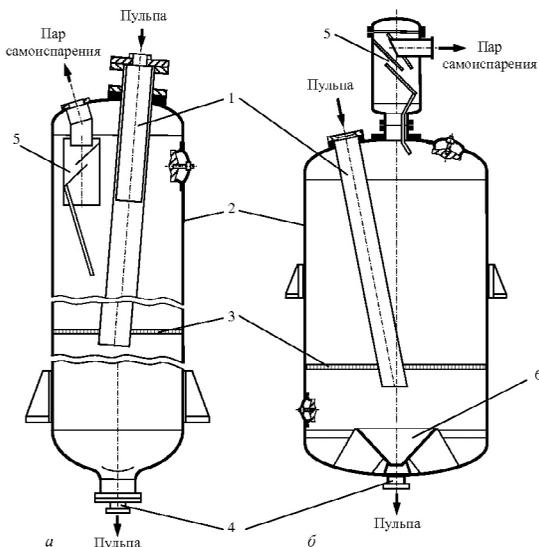


Рис. 4.25. Сепараторы (самоиспарители) высокого — *а* и низкого — *б* давления: 1 — загрузочная труба; 2 — цилиндрическая обечайка; 3 — решетка; 4 — патрубок для выгрузки пульпы; 5 — брызгоуловитель; 6 — броневое устройство

4.5.4. Насосы

Насосы — это машины для создания давления и перемещения несжимаемых сред в гидравлической системе. По принципу действия их можно разделить на три группы:

1) машины, работающие по принципу вытеснения: жидкость вытесняется давлением поршня (поршневые насосы) или давлением вращающегося тела (ротационные насосы — крыльчатые и шестеренчатые);

2) машины, в которых жидкости сообщается кинетическая энергия, преобразуемая в потенциальную: центробежные, винтовые и пропеллерные насосы;

3) машины, в которых для подъема жидкости используется кинетическая энергия жидкости, воздуха или пара — струйные аппараты — инжекторы и эжекторы.

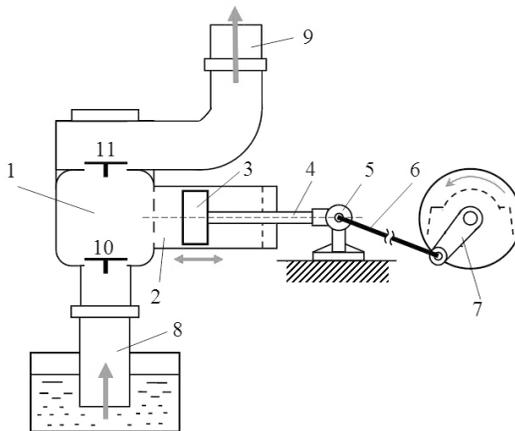


Рис. 4.26. Схема поршневого насоса

Поршневые насосы (рис. 4.26). Основные части поршневого насоса — рабочая камера 1 и цилиндр 2 с поршнем 3, насаженный на шток 4. Возвратно-поступательное движение поршня осуществляется при помощи кривошипно-шатунного механизма — ползуна 5, шатуна 6 и кривошипа 7. Кривошип жестко связан с валом, вал приводится в движение двигателем. Жидкость подводится в рабочую камеру 1 насоса по всасывающему трубопроводу 8. При движении поршня 3 вправо в левой

полости цилиндра образуется разрежение, и жидкость под действием атмосферного давления поднимается по трубе 8, открывает всасывающий клапан 10 и заполняет рабочую камеру 1 насоса. Так происходит процесс всасывания жидкости в насос. При обратном движении поршня 3 под давлением, создаваемым поршнем в рабочей камере 1, клапан 10 закрывается, а клапан 11 под действием этого же давления открывается и жидкость поступает в нагнетательный трубопровод 9. Так происходит процесс нагнетания жидкости.

В поршневых насосах простого действия работает только одна сторона поршня. На рис. 4.27 представлена схема работы скальчатого насоса простого действия. В этих насосах вместо поршня движется скалка. Уплотнение между скалкой и цилиндром достигается специальным сальником.

Одной из наиболее важных характеристик насоса является производительность, оцениваемая объемом жидкости, подаваемой в единицу времени. При движении поршня в цилиндре жидкость занимает освобождающееся место. Поэтому, если пренебречь утечками через неплотности, то теоретический объем жидкости, подаваемый насосом, равен объему, описанному поршнем.

Пусть F — площадь сечения поршня или плунжера; l — длина хода поршня. Тогда объем, описанный поршнем, а значит, и количество подаваемой жидкости за один ход $V = Fl$. При n оборотах вала в минуту теоретическая производительность (расход) насоса равна: $Q_T = \frac{F \cdot l \cdot n}{60}$.

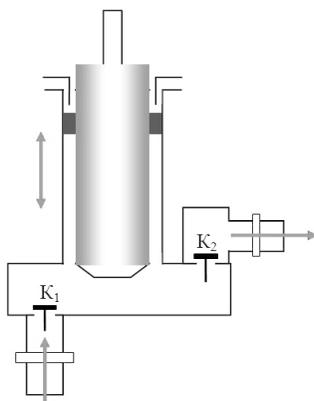


Рис. 4.27. Схема работы скальчатого насоса простого действия:
 K_1 — всасывающий клапан; K_2 — нагнетательный клапан

Недостатком насосов простого действия является неравномерная подача ими жидкости. Неравномерность подачи уменьшена в насосах двойного действия.

В таких насосах (рис. 4.28) при движении поршня 1 вправо клапан K_1 открыт. Через него жидкость попадает в левую часть рабочей камеры. При этом клапаны K'_1 и K_2 закрыты. Поступившая в предыдущем цикле в правую часть рабочей камеры жидкость через клапан K'_2 и напорный трубопровод 2 отводится из насоса. При движении поршня влево клапаны K'_1 и K_2 открыты, а K_1 и K'_2 — закрыты. Через клапан K'_1 происходит всасывание жидкости, а через K_2 — ее нагнетание. Теоретический объем жидкости, вытесняемой одной стороной поршня за один оборот, будет $V = F \cdot l$, а другой $V_2 = (F - f) l$, где f — площадь сечения штока.

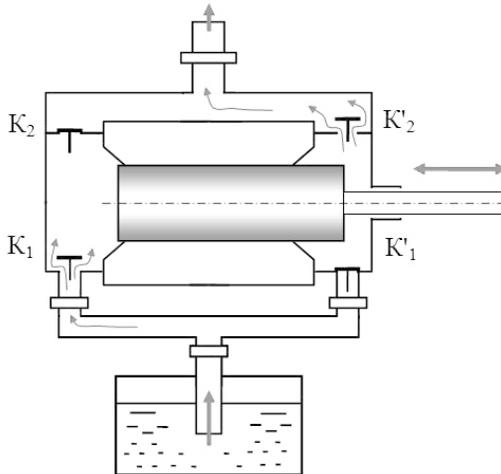


Рис. 4.28. Схема работы насоса двойного действия:

1 — плунжер, 2 — напорный трубопровод,

K_1, K'_1 — всасывающие клапаны; K_2, K'_2 — нагнетательные клапаны

Теоретическая производительность насоса за один оборот
 $V_n = V_1 + V_2 = Fl + (F - f)l = (2F - f)l$.

При n оборотах в минуту секундная производительность

$$Q_n = (2F - f) \frac{ln}{60}.$$

Уменьшение действительной производительности от теоретической зависит от ряда причин: 1) запаздывание в открытии и закрытии клапанов (в этом случае всасывание и нагнетание будут происходить не по всей длине хода поршня); 2) пропуск жидкости через неплотности в цилиндре, сальниках и клапанах насоса; 3) несоответствие числа ходов насоса размерам клапанов и высоте всасывания, вследствие чего жидкость не успевает в необходимом количестве следовать за поршнем; 4) кавитация, появление воздуха.

Это уменьшение производительности учитывается объемным КПД η_v , который изменяется в пределах от 0,80 до 0,98:

$$Q_d = \eta_v Q_m.$$

Для выравнивания производительности насоса устанавливают на всасывающей линии и на линии нагнетания воздушные колпаки. Мощность, потребляемая поршневым насосом N_m , определяется полезной работой h_m , секундной производительностью Q и полным напором H :

$$h_m = \gamma QH, N_m = \frac{\gamma QH}{102}.$$

Действительная мощность N_d , потребляемая насосом, больше, так как часть энергии тратится на преодоление сопротивления при прохождении жидкости через насос. Эти потери учитываются КПД насоса η_n : $N_d = N_m / \eta_n$.

Для поршневых насосов $\eta_n = 0,1-0,3$.

Перед пуском поршневого насоса открывают задвижки на нагнетании и на всасывающей стороне насоса и приступают к его заливке. Заливку осуществляют путем открытия соответствующих кранов на обводных линиях. Затем открывают воздушный краник для выпуска воздуха из цилиндра. После того как из краника потечет жидкость, его закрывают и включают двигатель насоса. Запрещается включать насос при закрытой задвижке на нагнетательной стороне.

Остановку насоса осуществляют в такой последовательности: выключают двигатель, закрывают задвижки на всасывающей и нагнетательной сторонах, открывают вентиль на сливной линии и выпускают жидкость из насоса. При сливе жидкости из насоса воздушный краник должен быть открытым.

Остановку центробежного насоса осуществляют в той же последовательности, что и поршневого.

Центробежные насосы. Главные части такого насоса (рис. 4.29) — спиральный корпус 1, рабочее колесо 2 с лопатками, вал 3 и подшипник 4. Корпус имеет два патрубка, которые подсоединяются к всасывающему 5 и напорному 6 трубопроводам.

Перед пуском насоса в работу всасывающая линия должна быть залита жидкостью, так как разрежение, создаваемое при вращении рабочего колеса в воздухе, недостаточно для подъема жидкости к насосу. Залитая в насос жидкость не вытекает из насоса благодаря установке на всасывающей линии обратного клапана. Жидкость при вращении рабочего колеса вследствие возникающих центробежных сил отжимается к его периферии и движется по каналам, образованным рабочими лопатками колеса, после чего попадает в напорный трубопровод 6.

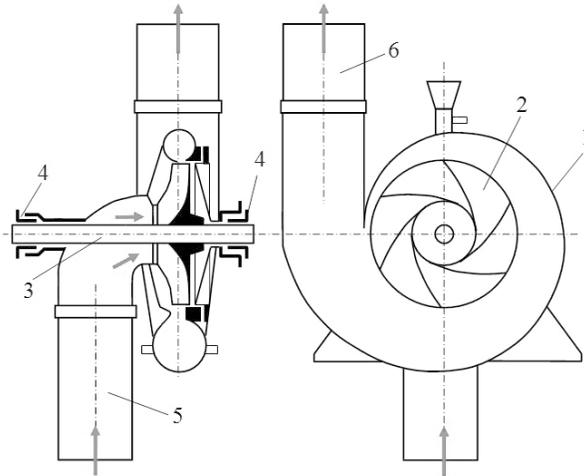


Рис. 4.29. Схема центробежного насоса

При вращении рабочего колеса в его центре создается разрежение, благодаря чему происходит непрерывное подсосывание жидкости в насос. В рабочем колесе увеличивается скорость жидкости, которая на выходе из его каналов может достигать 80 м/с. Гидравлические сопротивления при транспортировке жидкостей ограничивают скорость их движения (обычно не более 3 м/с). В связи с этим стремятся уменьшать скорости жидкости на выходе из каналов рабочего колеса

до допустимых величин, для чего применяют различные направляющие устройства.

Изменение напора жидкости в насосе (H) и производительность насоса (Q) пропорциональны числу оборотов:

$$\frac{H_1}{H_2} = \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2; \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{n_1}{n_2}.$$

При изменении производительности насоса путем изменения проходного сечения жидкости через регулирующий орган (вентиль, задвижка, клапан) на напорном трубопроводе одновременно изменяется напор насоса, так как

$$N = \frac{\rho QH}{\eta_H},$$

где ρ — плотность жидкости; η_H — общий КПД насоса (обычно 0,77–0,88).

Максимальный КПД любого типа насоса достигается только при определенных производительности и напоре. Универсальную характеристику насоса можно найти из его паспорта или из каталога. Если насос должен развивать давление P при плотности подаваемой жидкости ρ , то по каталогу выбирают насос на условное давление P_0 :

$$P_0 = (1000 / \rho)P.$$

Преимуществами центробежных насосов являются их компактность, малая масса, отсутствие клапанов, возможность непосредственного соединения вала насоса с электродвигателем или паровой турбиной, непрерывность подачи. Эти преимущества делают их более надежными в эксплуатации в сравнении с поршневыми насосами. К недостаткам центробежных насосов следует отнести зависимость напора от числа оборотов и сложность нагнетания суспензий при высоком давлении. При перекачке малых количеств жидкости под большим напором или при нагнетании суспензий при повышенном давлении применяют поршневые насосы.

Перед пуском центробежного насоса закрывают задвижку на нагнетании и заливают насос жидкостью. После заливки производится пуск насоса, после чего постепенно открывают задвижку на нагнетании.

Струйные насосы. Принцип действия струйных насосов основан на использовании кинетической энергии одной рабочей среды для подсосывания другой рабочей среды (рис. 4.30).

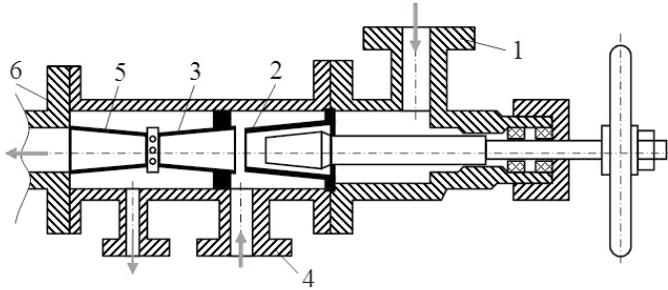


Рис. 4.30. Струйный насос:

- 1 — патрубок для входа пара; 2 — сходящая насадка; 3 — насадка;
4 — патрубок для подвода жидкости; 5 — расширяющаяся насадка;
6 — патрубок для отвода жидкости

По этому принципу работает парожидкостный струйный насос — инжектор. Здесь в качестве одной рабочей среды используют водяной пар, в качестве другой — жидкость. Пар поступает через патрубок 1 в сходящую насадку 2. На выходе из насадки 2 потенциальная энергия пара частично превращается в кинетическую, в результате чего увеличивается скорость пара и создается разрежение. При этом пар подсосывает жидкость через патрубок 4 и увлекает ее за собой в насадку 3. Передав жидкости часть своей кинетической энергии, пар конденсируется. В расширяющейся насадке 5 кинетическая энергия жидкости преобразуется в давление, с которым жидкость покидает насос через патрубок 6. КПД инжектора невелик (10–15%), однако использование принципа действия насоса может оказаться полезным при осуществлении ряда процессов в аппаратурно-технологических схемах обескремнивания, выпарки и автоклавного выщелачивания, где необходим небольшой нагрев раствора с одновременным повышением давления жидкости. В одних случаях использование принципа инжектора позволяет отказаться от насосов, в других — поддерживать заданную температуру, в третьих — является побудителем циркуляции.

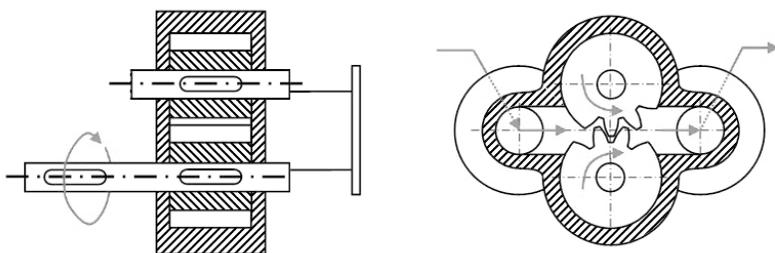


Рис. 4.31. Шестеренчатый насос

Шестеренчатые насосы (рис. 4.31) получили применение для подачи масла в масляную систему. Насос этого типа состоит из двух шестеренок, вращающихся в разные стороны; одна из них — ведущая, другая — ведомая. Шестеренки помещены в кожух. Жидкость со всасывающей стороны насоса перемещается в нагнетательную вдоль кожуха через впадины между зубьями. Производительность таких насосов 1–8 л/мин при числе оборотов в минуту $n = 250–400$.

4.5.5. Теплоизоляция

Технология глиноземного производства связана со взаимодействием материальных и тепловых потоков в различной теплообменной аппаратуре. Поэтому к теплоизоляции теплообменного оборудования и труб предъявляются высокие требования. Изолирующий материал выбирают в зависимости от температуры изолируемой поверхности. Для изоляции поверхностей с температурой менее $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ применяют материалы с коэффициентом теплопроводности $\lambda = 0,07–0,1\text{ ккал/ (м}\cdot\text{ч}\cdot^{\circ}\text{C)}$ — асботермит, новоасбозурит, асбослюда. Для изолируемых поверхностей с температурой более $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ используют материалы с коэффициентом теплопроводности до $0,15\text{ ккал/ (м}\cdot\text{ч}\cdot^{\circ}\text{C)}$ — асбозурит, низкие сорта диатомитового кирпича и т. д.

Потери тепла изолированными трубопроводами можно определить по формуле:

$$g = \pi d_{\text{из}} l \alpha_2 (t_{\text{из}} - t_0),$$

где $d_{\text{из}}$ — наружный диаметр изолированного трубопровода, м;

l — длина трубопровода, м;

α_2 — коэффициент теплоотдачи от изоляции к наружному воздуху;

$t_{\text{из}}$ — температура на поверхности изоляции.

Коэффициент теплоотдачи α , ккал/ (м²·ч·°С), можно определить:

а) для объектов, находящихся внутри помещений,

при цилиндрической поверхности $\alpha_2 = 8,1 + 0,045(t_{\text{из}} - t_0)$,

при плоской поверхности: $\alpha_2 = 8,4 + 0,06(t_{\text{из}} - t_0)$,

где t_0 — температура окружающего воздуха, °С;

б) для объектов, расположенных на открытом воздухе, в условиях вынужденного движения $\alpha_2 = 10 + 6\sqrt{\omega}$,

где ω — скорость воздуха.

Если скорость воздуха неизвестна, то обычно принимается 10 м/с.

Температура поверхности изоляции рассчитывается по специальной методике или принимается не более 50 °С.

5. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БОКСИТОВ

Основная цель модернизации автоклавного передела в цикле Байера — сокращение расхода дорогостоящей каустической щелочи. Это достигается либо путем снижения каустического модуля алюминатного раствора за счет повышения температуры выщелачивания, либо путем замены едкого натра кальцинированной содой. Первое направление получило название высокотемпературного выщелачивания бокситов, второе — содоизвесткового выщелачивания.

5.1. Способ высокотемпературного выщелачивания бокситов

В основу высокотемпературного процесса выщелачивания бокситов положены результаты теоретических исследований системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, согласно которым при взаимодействии бемита и диаспора со щелочно-алюминатными растворами с повышением температуры от 200 до 300 °С можно получить равновесные алюминатные растворы с каустическим модулем 1,55 и ниже в диапазоне концентраций $\text{Na}_2\text{O}_k = 10-20\%$. Следовательно, повышение температуры выщелачивания обеспечивает разложение боксита при низком α_k и относительно невысоких концентрациях Na_2O_k . Этот вывод иллюстрируется кривыми, приведенными на рис. 5.1. При одной и той же концентрации свободной щелочи отношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ (по массе) в равновесном алюминатном растворе с повышением температуры возрастает. Кроме того, как следует из кинетических зависимостей, изображенных на рис. 4.6–4.10, повышение температуры приводит к значительному ускорению процесса выщелачивания. В этой связи появляется возможность замены емкостных толстостенных автоклавов трубчатыми реакторами, в которых разложение боксита заканчивается в течение нескольких минут.

Возможность использования для выщелачивания оборотных растворов низких концентраций Na_2O_k позволяет свести к минимуму

разность между концентрациями щелочи в оборотном и алюминатном растворах, т. е. выпаривать минимальное количество воды в процессе Байера.

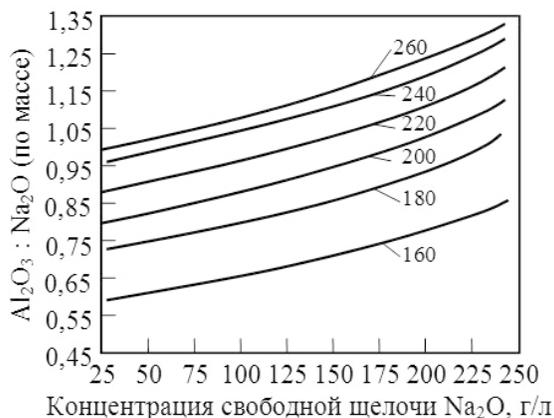


Рис. 5.1. Равновесные отношения оксида алюминия к оксиду натрия в алюминатных растворах, полученных при растворении моногидроксида алюминия в растворе NaOH в температурном интервале 160–260 °C (цифры у кривых — температуры раствора, °C)

Анализ теоретических данных указал на большие технологические и технико-экономические преимущества высокотемпературного выщелачивания. Длительная отработка в полупромышленном масштабе в России и за рубежом процесса автоклавного выщелачивания моногидратных бокситов при высоких температурах и давлениях подтвердила теоретические предпосылки и позволила получить следующие технологические данные:

1) выщелачивание диаспоровых бокситов, например, при 280 °C и расчетном каустическом модуле пульпы 1,4–1,5 сопровождается более полным вскрытием сырья, повышением извлечения оксида алюминия на 2–4% и приближением его к теоретической величине при сокращении в 5–6 раз времени выщелачивания;

2) высокотемпературное выщелачивание бокситов приводит к интенсификации не только самого автоклавного процесса, но и других переделов способа Байера. Если максимальное извлечение оксида алюминия из сырья при обычных условиях выщелачивания, например при 235 °C для диаспоровых бокситов, достигает-

ся только при высоких концентрациях щелочи (280–300 г/л), то для максимального извлечения Al_2O_3 при 260–270 °С достаточна концентрация в оборотном растворе Na_2O 200 г/л. В этом случае расход пара на упаривание маточного алюминатного раствора сокращается примерно в 1,5–2 раза при условии нагрева пульпы в автоклавах острым паром. Если же вести выщелачивание при 280–300 °С, бокситовую пульпу нагревать через поверхность и применять многократное самоиспарение автоклавной пульпы, то для выщелачивания сырья можно использовать оборотные маточные растворы с очень малой степенью упаривания или вообще без него. В этом случае паропотребление в цикле Байера снижается примерно вдвое, а доля тепловых затрат в себестоимости глинозема уменьшается с 12–15 до 6–7 %;

3) снижение каустического модуля алюминатного раствора при высокотемпературном выщелачивании позволяет уменьшить удельные материальные потоки в процессе;

4) автоклавные шламы после высокотемпературного выщелачивания характеризуются лучшими седиментационными свойствами, лучше уплотняются и более полно отмываются от адсорбированной щелочи. Это имеет очень большое значение для всего способа Байера, так как передел отделения и промывки отвального красного шлама очень громоздкий и дорогой.

Высокотемпературное выщелачивание бокситов — это более высокий технический уровень автоклавных процессов, с применением новых схем и аппаратов для подогрева, обработки и регенерации тепла бокситовых пульп. Разработаны, испытаны и находятся в стадии внедрения высокоэффективные теплообменники, реакторы, самоиспарители.

Зарубежные трубчатые выщелачиватели состоят из нескольких секций, в которых расположен пучок труб, имеющих общий теплообменник. Пульпу нагревают до температур выше 250 °С с помощью различных теплоносителей; пульпа и щелочной раствор нагнетаются под давлением 6,87–7,85 МПа. Температура выщелачивания в последних секциях 270–275 °С, скорость пульпы 3 м/с, продолжительность выщелачивания венгерских бокситов 10 мин. Принципиальная схема высокотемпературного (270 °С) выщелачивания боксита на одной из зарубежных опытных установок представлена на рис. 5.2. Нагрев сырой пульпы осуществляют по противоточной схеме паром самоиспарения, образующимся как при сепарации выщелоченной пульпы, так и при дресселировании конденсата.

Способ выщелачивания бокситов в трубчатом аппарате при температуре около $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ осуществлен в промышленном масштабе в Германии. Производительность трубчатого выщелачивателя по глинозему 60 тыс. т в год. Выщелачиватель представляет собой трубопровод, состоящий из элементов «труба в трубе». По внутренней трубе со скоростью $1\text{--}1,5\text{ м/с}$ протекает бокситовая пульпа. Нагрев пульпы на разных стадиях осуществляют от $80\text{--}100$ до $280\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ сначала теплом пара самоиспарения, затем путем теплообмена с выщелоченной пульпой и, наконец, с перегретым высококипящим теплоносителем (солевым расплавом, дифенильной смесью и др.).

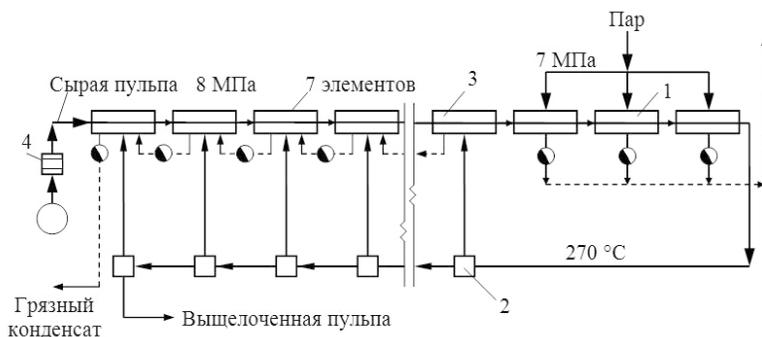


Рис. 5.2. Принципиальная схема выщелачивания боксита в трубчатых реакторах при $270\text{ }^{\circ}\text{C}$:

1 — трубчатые реакторы; 2 — самоиспарители; 3 — подогреватели; 4 — насос

Нагрев на всех стадиях происходит по принципу противотока. Реакционная выдержка пульпы при максимальной температуре сведена к минимуму либо вообще исключена.

Внедрение технологии высокотемпературного выщелачивания бокситов с использованием многоступенчатого самоиспарения автоклавной пульпы в производство глинозема высокоэффективно согласно технико-экономическим расчетам ВАМИ.

6. СГУЩЕНИЕ И ПРОМЫВКА КРАСНОГО ШЛАМА

После выщелачивания бемитовых и диаспоровых бокситов автоклавную пульпу ($\text{Na}_2\text{O}_k \geq 280$ г/л, $\alpha_k = 1,6-1,7$ и ж : т = 10:1) необходимо разделить на алюминатный раствор и твердую фазу — красный шлам (то, что не растворилось при выщелачивании, плюс ГАСН). Процесс осуществляется за счет сгущения (отстаивания) красного шлама в непрерывно действующих аппаратах—густителях (см. рис. 6.1, рис. 6.3–6.4). Отделение алюминатного раствора от твердой фазы шламовой пульпы включает следующие технологические операции:

1) отделение алюминатного раствора от основной массы твердой фазы разбавленной пульпы в густителях в целях дальнейшего выделения гидроксида алюминия из раствора и удаления красного шлама в отвал;

2) контрольная фильтрация слива алюминатного раствора для удаления из раствора увлеченных частиц твердой фазы шламовой пульпы в целях получения чистого раствора с требуемым содержанием грамм-твердого в литре — $\leq 0,01$;

3) промывка твердой фазы шламовой пульпы в системе промывателей в целях наиболее полного отделения алюминатного раствора от твердой фазы шламовой пульпы для минимизации потерь алюминатного раствора (Na_2O и Al_2O_3).

При непрерывном сгущении пульпу в густителе по высоте можно условно разделить на следующие зоны (см. рис. 6.1): верхняя зона 1 — осветленный раствор, непрерывно удаляется из аппарата; зона свободного осаждения частиц 2, где происходит осаждение твердой фазы шламовой пульпы под действием силы тяжести; промежуточная зона 3; зона уплотнения или сжатия 4, где под действием вышележащих слоев происходит вытеснение алюминатного раствора из твердой фазы шламовой пульпы; зона действия гребков 5 — зона уплотненной твердой фазы шламовой пульпы, которая непрерывно выводится из аппарата.

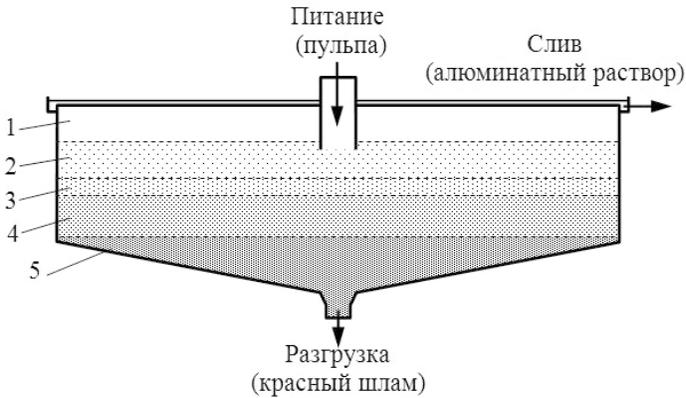


Рис. 6.1. Зоны сгущения красного шлама:

- 1 — зона осветленного раствора; 2 — зона свободного осаждения частиц;
 3 — промежуточная зона; 4 — зона уплотнения или сжатия;
 5 — зона действия гребков/зона уплотненной твердой фазы

6.1. Факторы, влияющие на процесс сгущения

На процесс осаждения твердой фазы шламовой пульпы влияют следующие основные факторы:

- 1) крупность частиц твердой фазы шламовой пульпы (d);
- 2) минералогический состав боксита (плотность частичек минералов ($\rho_{\text{ч}}$));
- 3) вязкость алюминатного раствора (концентрация и температура);
- 4) наличие и свойства флокулянтов и коагулянтов;
- 5) соотношение жидкой и твердой фаз.

Крупность частиц твердой фазы шламовой пульпы

Основная масса твердой фазы шламовой пульпы состоит из частиц размером 1–10 мкм (УАЗ) и 10–30 мкм (БАЗ), которые осаждаются медленно. Частицы диаметром менее 0,1 мкм практически не осаждаются.

Процесс осаждения частиц красного шлама в алюминатном растворе осуществляется под действием сил тяжести. С определенной долей условности этот процесс может быть описан уравнением Стокса для скорости осаждения шарообразной частицы в условиях свободного падения:

$$\omega_{oc} = \frac{1}{18} \cdot d^2 \cdot (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{cp}}) \cdot \frac{1}{\mu_{\text{cp}}}, \quad (6.1)$$

где ω_{oc} — скорость оседания частиц, м/с; d — диаметр частицы, м; $\rho_{\text{ч}}$ — плотность частицы, кг/м³; ρ_{cp} — плотность среды, кг/м³; μ_{cp} — коэффициент вязкости среды, кг·с/м².

В реальных условиях для полидисперсной пульпы в расчетах используют величину удельной поверхности или удельного веса, а также учитывают, что процесс проходит в условиях стесненного падения частиц:

$$\omega_{oc} = \frac{d^2(\gamma_{\text{т}} - \gamma_{\text{ж}})}{18\mu_{\text{ж}}} \cdot g \cdot \varepsilon^2 \cdot 10^{-1,82(1-\varepsilon)}, \quad (6.2)$$

где $\gamma_{\text{т}}$ — удельный вес красного шлама (2,5–3,2), г/см³; $\gamma_{\text{ж}}$ — удельный вес жидкой среды (1,17–1,2), г/см³; d — диаметр частицы (10–20) мкм; $\mu_{\text{ж}}$ — вязкость (1–3); ε — удельный объем свободы (доля жидкости), $\varepsilon = \frac{V_{\text{ж}}}{V_{\text{ж}} + V_{\text{т}}}$; $V_{\text{ж}}$, $V_{\text{т}}$ — объемы жидкой и твердой среды (раствора

и частичек красного шлама).

Из приведенных уравнений видно, что скорость осаждения твердой частицы зависит от ее диаметра, плотности и вязкости жидкой среды. Так как разность $\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{cp}}$ для состава пульпы — величина практически постоянная, то на скорость осаждения можно существенно влиять изменением диаметра частиц d и вязкости среды μ .

Отсюда важен выбор оптимальной крупности помола боксита, обеспечивающей высокое значение извлечения Al_2O_3 и необходимую скорость сгущения красного шлама.

Вязкость алюминатного раствора (концентрация и температура)

Разбавление — важный фактор интенсификации процесса осаждения, поскольку оно существенно снижает вязкость μ и плотность среды ρ_{cp} . Пульпа разбавляется с $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}} = 280$ г/л, $\alpha_{\text{к}} = 1,6$ –1,7 до $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}} = 140$ –150 г/л, $\alpha_{\text{к}} = 1,65$ –1,72.

При разбавлении происходит дополнительное обескремнивание раствора: состав пульпы изменяется по лучу АО (см. рис. 6.2). В результате раствор попадает в область, пересыщенную SiO_2 относительно гидроалюмосиликата натрия (область I). Во избежание выделения ГАСН во время декомпозиции пульпу при разбавлении выдержива-

ют. При наличии шлама, играющего роль затравки, обеспечивается обескремнивание (линия BC) до равновесной концентрации по SiO_2 (точка C) с $\mu_{\text{Si}} = 300$.

На вязкость раствора также оказывает влияние температура: перегрев разбавленной пульпы в автоклаве с 95 до 120 °С ускоряет отстаивание на 1020 %, при этом заметно увеличивается стойкость растворов, что позволяет понизить каустическое отношение.

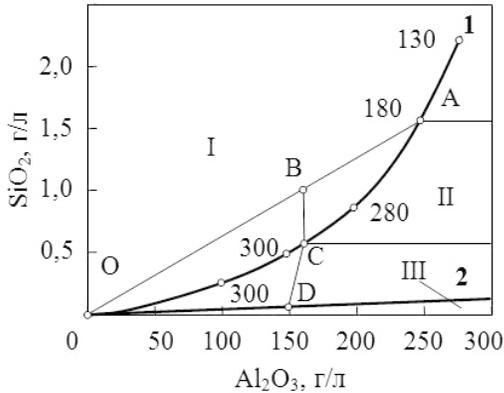


Рис. 6.2. Зависимость изменения равновесной концентрации SiO_2 в алюминатном растворе ($\alpha_k = 1,6-1,7$) при 90 °С относительно гидроалюмосиликата натрия: 1 — ГАСН; 2 — гидрогранат

Минералогический состав боксита

Крупность частиц шлама зависит не только от помола боксита, но и связана с распадом частиц во время выщелачивания. Наиболее тонкодисперсный шлам образуется при выщелачивании гиббситовых и бемитовых бокситов ($\rho_{\text{ч}} = 2,7-2,8 \text{ г/см}^3$); при выщелачивании диаспоровых бокситов образуется более плотный шлам ($\rho_{\text{ч}} = 3,1-3,2 \text{ г/см}^3$). Кроме того, крупность частиц зависит от их способности к агрегации, т. е. к образованию хлопьев (агрегатов). В присутствии крупных частиц хлопьеобразование идет с большей скоростью.

На величину скорости отстаивания оказывает влияние и фазовый состав красного шлама. Неполное извлечение Al_2O_3 приводит к снижению скорости отстаивания — плотность шлама с недовыщелоченным Al_2O_3 ниже. Скорость отстаивания зависит от содержания ГАСН в шламе (SiO_2 в боксите). Чем оно выше, тем хуже шлам отстаивается.

Оказывает влияние на скорость осаждения и структура образуемого ГАСН. Чем более тонкозернистый ГАСН, тем больше он удерживает воды, и тем хуже он отстаивается.

Большое значение для передела сгущения и промывки красного шлама имеет форма гидроксида железа. При температуре выщелачивания 230 °С процесс дегидратации для гидроксидов Fe является необратимым только для гидрогематита. В то же время лимонит и гетит, теряя воду на выщелачивании, вновь гидратируются на сгущении и промывке шлама; шлам разбухает, плохо отстаивается, и снижается степень отмывки шлама от щелочи. Только в условиях высокотемпературного выщелачивания при 260 °С процесс дегидратации становится необратимым для всех гидроксидов железа.

Низка скорость отстаивания шламов от выщелачивания бокситов, содержащих сидерит и мельниковит-пирит, в связи с особенностью поведения этих соединений при выщелачивании — образованием тонкодисперсных соединений гидроксида Fe(II) и гидрокситиоферрата натрия.

Действие флокулянтов и коагулянтов

Важными процессами, протекающими при сгущении, являются коагуляция и флокуляция. В алюминатном растворе частицы шлама имеют одноименный электрический заряд и поэтому взаимно отталкиваются (за счет действия кулоновских сил), что препятствует их слиянию и образованию более крупных хлопьев. При сгущении отдельные частицы шлама, заряженные одноименными зарядами, благодаря наличию двойного электрического слоя, под влиянием добавок — коагулянтов теряют заряд, становятся электронеутральными, и при этом резко уменьшается толщина гидратной пленки на поверхности частиц. Между частицами появляются силы сцепления, и в результате образуются хлопья.

При флокуляции происходит нарушение устойчивости взвеси вследствие адсорбции органических гетерополярных веществ на поверхности частиц. В этом случае создаются предпосылки для проявления сил сцепления между углеводородными частями закрепившихся на поверхности молекул или ионов флокулянта, возникают условия для образования агрегатов.

В производственных условиях для ускорения процесса отстаивания используют различные добавки. На отечественных заводах ши-

роко используется ржаная мука, на зарубежных заводах — крахмал. Применяются различные синтетические флокулянты — седикур, полиакриламид, алклар и др. Дозировка флокулянта изменяется при снижении или увеличении потока по красному шламу.

Преимущество синтетических флокулянтов определяется скоростью осаждения шлама: увеличение почти в 3–10 раз по сравнению с использованием ржаной муки. Кроме того, процесс приготовления, дозирования и контроля полностью автоматизирован. Расход данных флокулянтов на порядок меньше по сравнению с расходом муки.

Использование различных флокулянтов и коагулянтов существенно увеличивает производительность сгустителей и соответственно производительность участка сгущения и промывки красного шлама.

Соотношение жидкой и твердой фаз

В формулу (6.2) входит величина ε — удельный объем свободы (доля жидкости), $\varepsilon = \frac{V_{\text{ж}}}{V_{\text{ж}} + V_{\text{т}}}$. Соответственно при разбавлении пульпы,

т. е. при увеличении объема жидкости в пульпе, увеличивается скорость осаждения красного шлама.

6.2. Расчет основных количественных характеристик при сгущении красного шлама

После разбавления автоклавной пульпы в мешалке до концентрации щелочи в растворе 145–150 г/л и $ж : т = 16–18$ пульпу центробежным насосом подают в питающий стакан сгустителя.

Основными показателями отделения алюминатного раствора от красного шлама являются:

1) удельная производительность по сливу или скорость слива — объем алюминатного раствора (м^3), выводимого из сгустителя за единицу времени (ч) с каждого квадратного метра площади осаждения, $\text{м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (0,13–0,2 $\text{м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$);

2) степень уплотнения шлама — отношение (по массе) жидкой фазы к твердой, содержащихся в пульпе, — $ж : т$ ($ж : т = 2,5–4$ при сгущении; $ж : т = 2–3$ при промывке);

3) скорость осаждения шлама при неизменной осветленной зоне в сгустителе, $\text{м}/\text{ч}$.

Производительность сгустителей и промывателей определяется как скорость слива, под которой понимают объем осветленного раствора, полученного за час рабочего времени с 1 м² площади осаждения, м³/ (м²·ч) или м/ч (см. формулу (6.3)).

Различные по конструкции сгустители (однорусные, многоярусные) имеют разную скорость слива, поэтому для каждого типа сгустителей скорость слива следует определять отдельно:

$$g = \frac{Q}{\sum F \cdot T}; \quad \sum F \cdot T = F_1 T_1 + F_2 T_2 + \dots + F_n T_n, \quad (6.3)$$

где g — средняя скорость слива для сгустителей данного типа, м/ч; Q — объем осветленного раствора, м³; $\sum F \cdot T$ — сумма произведений площади осаждения каждого сгустителя (м²) на время его работы (ч).

Необходимую для сгущения или промывки площадь осаждения F определяют по следующей формуле, м²:

$$F = \frac{D - S}{24 \cdot \rho \cdot g},$$

где F — необходимая площадь осаждения для сгущения 1 тонны шлама в сутки, м²; D — отношение ж:т в исходной пульпе; S — отношение ж : т в сгущенной пульпе; ρ — плотность алюминатного раствора, г/см³; g — удельная производительность по сливу или скорость слива, м³/(м²·ч).

Температура процесса 95-105 °С, содержание твердых частиц в сливе сгустителя не более 0,1 г-тв/л (при плохом отделении мелкой фракции до 15 г-тв/л), величина осветленной зоны промывателя > 1 м.

6.3. Основная аппаратура при сгущении шламовой пульпы

По устройству и принципу действия сгустители и промыватели одинаковы.

Сгуститель (см. рис. 6.3) представляет собой металлический цилиндрический чан 2 с коническим или плоским дном. В центре чана смонтирован гребковый механизм 3, с помощью которого осевший шлам перемещается к разгрузочному отверстию 5, расположенному в центре днища сгустителя или на его периферии. В зависимости

от этого различают сгустители с центральной и периферической разгрузкой шлама.

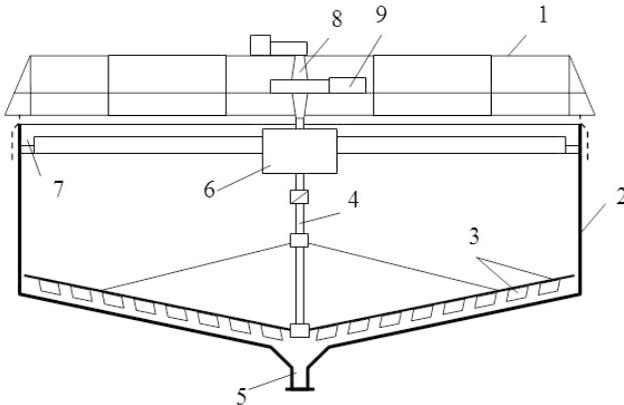


Рис. 6.3. Одноярусный сгуститель с центральным приводом:
 1 — ферма; 2 — цилиндрический чан; 3 — гребковый механизм;
 4 — вал; 5 — разгрузочное отверстие;
 6 — загрузочный стакан; 7 — кольцевой желоб;
 8 — механизм подъема вала; 9 — механизм вращения вала

Гребковый механизм состоит из вертикального вала 4, подвешенного на ферме или опирающегося на центральную колонну. Вал приводится во вращение приводом 9 (двигатель с редуктором), который может быть расположен на ферме или под сгустителем.

Пulpа поступает в загрузочный стакан, опущенный до зоны свободного оседания частиц, где $ж : т$ такое же, как у поступающей пульпы $\sim 18:1$. Пульпа растекается с убывающей к стенкам скоростью, и происходит оседание частиц шлама на дно сгустителя, откуда гребками он перемещается к центру и разгружается через патрубок. Осветленный раствор перетекает через внутренний борт и по кольцевому желобу 7 между ним и стенками чана стекает в трубу.

На рис. 6.4 показан одноярусный сгуститель диаметром 40 м с центральным приводом.

Многокамерные сгустители обычно работают по двум схемам:

1) с параллельной работой ярусов (см. рис. 6.5): каждый ярус питается пульпой, и с каждого яруса получают идентичные сливы; разгрузка сгущенного продукта — центральная за счет того, что переточ-

ный стакан предыдущего яруса оканчивается в зоне работы гребков последующего яруса;

2) с последовательной работой ярусов по схеме, позволяющей осуществлять методичную промывку от первого к последнему ярусу: в переточный стакан предыдущего яруса подается промывная вода, которая размывает шлам до необходимого ж : т, после чего осуществляется сгущение этой пульпы в нижнем ярусе, и т. д.

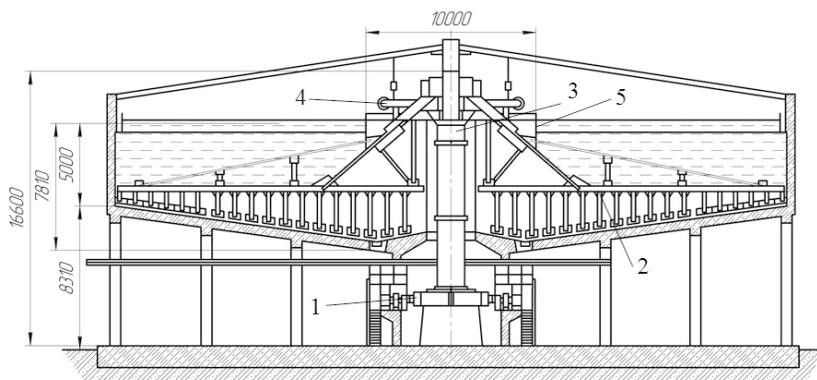


Рис. 6.4. Одноярусный сгуститель диаметром 40 м с центральным приводом:

- 1 — механизм вращения; 2 — граблины; 3 — вал;
4 — питающие трубы;
5 — загрузочный стакан

Разбавленная пульпа из питающей коробки 1 поступает в камеры многокамерного сгустителя (см. рис. 6.5). Осветленный алюминатный раствор из всех камер сгустителя через коробку сбора слива 4 самотеком поступает далее в мешалку нефилтрованного раствора. Сгущенный шлам самотеком разгружается через конус сгустителя 7.

В зарубежной практике применяется заключительная операция — фильтрация для промытого красного шлама в целях сокращения расхода воды на промывку шлама и для его дальнейшей утилизации. Для этих целей эффективно используются дисковые фильтры и барабанные вакуум-фильтры.

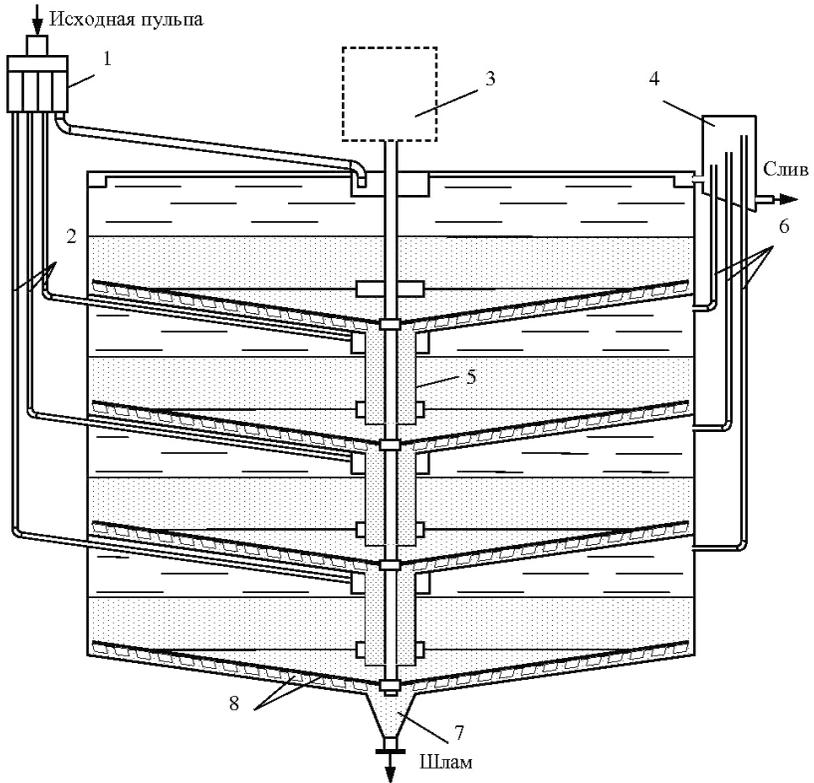


Рис. 6.5. Многоярусный сгуститель:

- 1 — распределительная коробка исходной пульпы;
- 2 — трубы подачи пульпы; 3 — механизм вращения;
- 4 — коробка сбора слива;
- 5 — переточные стаканы; 6 — сливные трубы;
- 7 — разгрузочный конус; 8 — перемешивающее устройство с гребками

В глиноземном производстве можно использовать сгустители различного диаметра и конструкции (см. табл. 6.1, 6.2).

Таблица 6.1
Технические характеристики однокамерных ступителей
с центральным приводом

Диаметр, м	Площадь осадения, м ²	Полезный объем чана, м ³	Высота чана, м	Скорость гребкового устройства, об/мин	Мощность двигателя, кВт	Масса ступителя, т
1	0,78	1,0	1,5	0,75	1,0	0,87
2	3,14	4,8	2,4	0,50	1,0	1,69
3	7,05	15,0	2,7	0,3–0,9	1,0	3,55
4	12,60	30,0	2,9	0,3–0,5	1,0	4,75
5	19,60	32,0	2,7	0,27	1,5	7,50
8	50,00	135,0	3,9	0,50	4,5	18,66
9	63,50	216,0	4,9	0,50	4,5	32,92
12	113,00	315,0	5,6	0,50	3,0	34,56
15	176,00	850,0	7,6	0,46	5,5	51,40

Таблица 6.2
Технические характеристики многокамерных сгустителей

Диаметр, м	Число камер	Площадь осаждения, м ²	Полный объем чана, м ³	Высота чана в центре, м	Скорость гребкового устройства, об/мин	Мощность двигателя, кВт	Масса сгустителя, т
2,2	3	11,4	19	5,4	0,5-0,7	1,0	4,39
5	2	39,2	70	4,5	0,5	1,1	16,17
6	2	56,8	145	6,1	0,5	1,0	13,81
9	2	127	295	6,6	0,5	4,0	37,00
9	3	190	355	7,8	0,2	2,8	38,86
11	3	285	540	7,3	0,1-0,5	3,0	54,66
12	2	226	540	7,8	0,5	4,5	51,60
12	3	339	810	10,4	0,5	2,8	70,85
14	2	308	795	8,5	0,5	2,8	68,50
14	3	460	1170	11,1	0,5	2,8	98,20
14	5	770	1450	11,1	0,1	4,5	130,80
15	2	352	1050	9,2	0,5	2,8	86,00
15	5	880	1600	11,1	0,1	4,5	128,20
16	5	1005	1850	11,2	0,1	4,5	154,10
20	2	628	1450	6,7	0,1	4,5	119,20
20	5	1570	3240	12,7	0,1	5,5	252,00

6.4. Принцип работы схемы непрерывного сгущения и противоточной промывки красного шлама

Полученная разбавленная пульпа (см. рис. 6.6) центробежными насосами подается в питающие коробки сгустителей 2, из которых поступает в питающие стаканы. Осветленный алюминатный раствор (слив) поступает в бак-сборник нефильтрованного раствора, откуда центробежными насосами подается на контрольную фильтрацию для отделения взвешенных частиц твердой фазы шламовой пульпы.

Содержание твердых частиц шламовой пульпы в осветленном алюминатном растворе должно быть не более 0,1 г-тв/л. Контрольная фильтрация алюминатного раствора осуществляется на фильтрах типа ЛВАЖ, МВЖ и «Диастар», работающих под давлением. В качестве фильтрующего слоя на фильтрах применяется трехкальциевый гидроалюминат (ТКГА: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Отфильтрованный алюминатный раствор поступает в баки фильтра и далее насосами откачивается на участки декомпозиции для разложения, пройдя предварительное охлаждение в вакуум-охлаждающих установках.

Сгущенный красный шлам содержит до 30 % и более алюминатного раствора и перед сбросом на шламовое поле его необходимо отмыть от щелочного раствора, который возвращают в технологический процесс.

Промывка твердой фазы шламовой пульпы осуществляется по 4- и 5-кратной схеме по принципу противотока: шламовая пульпа при движении обрабатывается все более слабой промывной водой, а перед последним промывателем – свежей горячей водой (см. рис. 6.6).

Шламовая пульпа из конуса сгустителя 2 поступает в репульпатор 3', где смешивается с промывкой от промывки и откачивается в промыватель I. Слив промывателя I насосами подается на разбавление вареной пульпы в агитатор разбавления. Шламовая пульпа промывателя I поступает в репульпатор 3'', где смешивается со сливом промывателя III и насосами подается в промыватель II. Слив промывателя II поступает в репульпатор 3''', а твердая фаза шламовой пульпы – в репульпатор 3''', куда подается слив промывателя IV, и так далее в зависимости от количества промывателей.

Из репульпатора 3'''' шламовая пульпа подается на промыватель III, откуда поступает в последующий репульпатор 3'''''. Сюда же подается слив промывателей III+2.

В последний репульпатор 3ⁿ подается горячая вода с $t = 90-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ из автоклавного отделения.

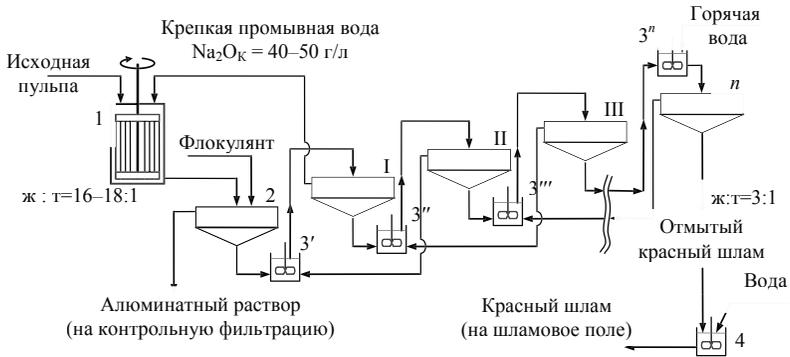


Рис. 6.6. Принципиальная схема непрерывной противоточной декантации для промывки красного шлама (n -кратная): 1 – агитатор для разбавления автоклавной пульпы; 2 – основной сгуститель для разделения шлама и алюминатного раствора; 3 – репульпаторы; 4 – мешалка шламоудаления; I, II, III, ... n – сгустители-промыватели

Отмытый красный шлам разбавляется до необходимого отношения $ж : т = (3-10) : 1$ и системой гидротранспорта перекачивается на шламовое поле.

Для промывки твердой фазы шламовой пульпы используется вода из системы водооборота, подшламовая вода, вводимая после баромконденсаторов. В отдельных случаях может использоваться промышленная вода.

При промывке красного шлама потери Al_2O_3 в виде $Al(OH)_3$ неизбежны. Для снижения потерь, предотвращения частичного разложения алюминатного раствора (по реакции (3.2)) и улучшения процесса осаждения во всей системе сгустителей должна поддерживаться температура не менее $100-102\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пульпа красного шлама, представляющая остатки бокситов после выщелачивания, имеет состав твердой фазы, %: Al_2O_3 12–13; Fe_2O_3 45–50; SiO_2 611 : (700–900) г-тв/л. Состав жидкой фазы, г/л: Na_2O 3–5; Al_2O_3 2–3.

Жидкая фаза шламовой пульпы собирается в центрах шламовых карт и возвращается в производство по системе гидротранспорта.

Расход воды, затрачиваемой на промывку красного шлама, составляет 7–8 м³ на одну тонну глинозема. Важным показателем отмывки красного шлама от щелочного алюминатного раствора является «произведение по отвальному шламу» (Na_2O_K г/л · ж : т). На УАЗе этот показатель зависит от применения коагулирующих или флокулирующих добавок и составляет 6–12.

При отсутствии возврата подшламовой воды «произведение по отвальному шламу» не должно превышать 4,5; при возврате воды в производство оно может быть увеличено до 16.

По данным рентгеноскопического, термического и спектрального анализа был изучен вещественный состав красных шламов гидрохимии БАЗа и УАЗа (табл. 6.3).

Таблица 6.3

Вещественный состав твердой фазы шламов

Минерал	Содержание в шламе, %	
	БАЗ	УАЗ
Fe_2O_3	44	48
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	6
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4	4
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4	4
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	7	9
CaO	4	4
Na_2O	5	4
TiO_2 анатаз	4	4
TiO_2 рутил	2	2
$\beta\text{-SiO}_2$	4	4
ГАСН	17	11

6.5. Расчет степени отмывки красного шлама

В глиноземном производстве получила распространение противоточная промывка красного шлама в промывателях, которая позволяет получить сравнительно концентрированную промывку при высокой степени отмывки алюминатного раствора (щелочи и оксида алюминия) от шлама.

На рис. 6.7 показана принципиальная схема пятикратной промывки шлама.

Для расчета степени отмывки красного шлама введем следующие обозначения: $m - ж$: t в шламовой пульпе сгустителя;

C_0 – концентрация Na_2O в жидкой фазе шламовой пульпы сгустителя (в алюминатном растворе), г/л;

V_B – объем воды на промывку 1 т шлама, м³;

C_B – концентрация Na_2O в воде на промывку, г/л;

C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5 – концентрация Na_2O в жидкой фазе шламовой пульпы соответственно 1, 2, 3, 4 и 5-го промывателя, г/л.

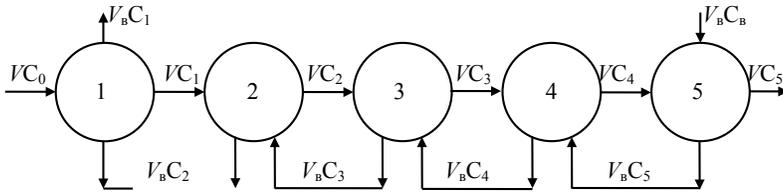


Рис. 6.7. Схема промывки красного шлама: 1-5 – промыватели

Объем жидкой фазы в шламовой пульпе сгустителя составит, м³/т шлама: $V = m/\rho$.

При сгущении и промывке красных шламов весовое отношение $ж:t$ в сгущенных шламах понижается постепенно при движении пульпы от сгустителя к последнему промывателю. При этом после каждой стадии сгущения шлам увлекает примерно одинаковый объем жидкого на 1 т твердого. Следовательно, можно считать, что в шламовых пульпах всех промывателей содержится V м³ жидкого.

С некоторым приближением можно также считать, что объем жидких фаз в процессе промывки остается постоянным. Следовательно, объем слива с каждого промывателя будет равен V м³.

Составим балансовые уравнения по Na_2O для каждого промывателя:

$$\text{Для 1-го: } VC_0 + VC_2 = V_B C_1 + VC_1;$$

$$\text{Для 2-го: } VC_1 + V_B C_3 = V_B C_2 + VC_2;$$

$$\text{Для 3-го: } VC_2 + V_B C_4 = V_B C_3 + VC_3;$$

$$\text{Для 4-го: } VC_3 + V_B C_5 = V_B C_4 + VC_4;$$

$$\text{Для 5-го: } VC_4 + V_B C_B = V_B C_5 + VC_5.$$

Левую и правую части полученных уравнений разделим на V , обозначив при этом отношение объема слива к объему жидкого, увлекаемого шламом, через K , т. е. $K=V_b/V$.

Тогда балансовые уравнения примут вид:

$$C_0 + KC_2 = KC_1 + C_1;$$

$$C_1 + KC_3 = KC_2 + C_2;$$

$$C_2 + KC_4 = KC_3 + C_3;$$

$$C_3 + KC_5 = KC_4 + C_4;$$

$$C_4 + KC_b = KC_5 + C_5.$$

В данной системе число уравнения равно числу неизвестных. Неизвестными являются C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5 , известными – C_0, K и C_b .

Для четырехкратной промывки соответственно получим четыре уравнения с четырьмя неизвестными:

$$C_0 + KC_2 = KC_1 + C_1;$$

$$C_1 + KC_3 = KC_2 + C_2;$$

$$C_2 + KC_4 = KC_3 + C_3;$$

$$C_3 + KC_b = KC_4 + C_4.$$

Решение приведенных систем уравнений дает следующие формулы для определения концентрации щелочи в жидкой фазе шламовой пульпы промывателей. При пятикратной промывке красного шлама:

$$C_5 = [C_0 + (K + K^2 + K^3 + K^4 + K^5)C_b] / [1 + K + K^2 + K^3 + K^4 + K^5];$$

$$C_4 = C_5(1 + K) - C_b K;$$

$$C_3 = C_4(1 + K) - C_5 K;$$

$$C_2 = C_3(1 + K) - C_4 K;$$

$$C_1 = (C_0 + C_2 K) / (1 + K).$$

Концентрацию щелочи в 1-м промывателе (в промводе) можно также рассчитать из соотношения $C_1 = (1/K)(C_0 - C_5) + C_b$.

При n -кратной промывке красного шлама

$$C_n = (C_0 + C_b K_n) / (1 + K_n);$$

$$\text{где } K_n = K + K^2 + K^3 + \dots + K^n;$$

$$C_{n-1} = C_n(1 + K) - C_b K;$$

$$C_{n-2} = C_{n-1}(1 + K) - C_n K;$$

$$C_{n-3} = C_{n-2}(1 + K) - C_{n-1} K;$$

$$\dots \dots \dots$$

$$C_1 = (C_0 + C_2 K) / (1 + K).$$

Степень отмывки шлама или извлечение щелочи при промывке в промыву, % от поступившей на промывку, находят из соотношения

$$\eta_{от} = (V_B C_1) / (V C_0 + V_B C_B).$$

Для промывки красного шлама обычно используют оборонную воду, которая содержит до 1 г/л Na_2O . На предприятиях, где осуществлен возврат в производство подшламовой воды, наряду с оборотной водой для промывки используют подшламовую. Содержание Na_2O в подшламовой воде достигает 3–3,5 г/л. Место ввода подшламовой воды в промывную систему должно быть выбрано с таким расчетом, чтобы обеспечивалась максимальная отмывка шлама заданным количеством воды.

Пример расчета. Для промывки красного шлама по пятикратной противоточной схеме используется оборотная и подшламовая вода. Расход оборотной воды 5,53 м³, подшламовой воды 2,51 м³ на 1 т шлама. Отношение ж : т в шламовой пульпе сгустителей 2,5. Концентрация Na_2O в алюминатном растворе 152,7 г/л, в подшламовой воде 2,86 г/л, в оборотной воде 0,67 г/л. Плотность алюминатного раствора 1,282 т/м³. Рассчитать степень отмывки шлама для следующих вариантов промывки:

- 1-й вариант: подшламовая вода подается в 5-й ряд промывки,
- 2-й вариант: подшламовая вода подается в 4-й ряд промывки,
- 3-й вариант: подшламовая вода подается в 3-й ряд промывки,
- 4-й вариант: подшламовая вода подается во 2-й ряд промывки.

Определим объем жидкой фазы в шламе сгустителей:

$$2,5 / 1,282 = 1,95 \text{ м}^3 \text{ на 1 т шлама.}$$

Составим балансовые уравнения для каждого варианта промывки.

1-й вариант:

$$152,7 \cdot 1,95 + 8,04 C_2 = 8,04 C_1 + 1,95 C_1,$$

$$1,95 C_1 + 8,04 C_3 = 8,04 C_2 + 1,95 C_2,$$

$$1,95 C_2 + 8,04 C_4 = 8,04 C_3 + 1,95 C_3,$$

$$1,95 C_3 + 8,04 C_5 = 8,04 C_4 + 1,95 C_4,$$

$$1,95 C_4 + 2,51 \cdot 2,86 + 5,53 \cdot 0,67 = 8,04 C_5 + 1,95 C_5.$$

2-й вариант:

$$152,7 \cdot 1,95 + 8,04 C_2 = 8,04 C_1 + 1,95 C_1,$$

$$1,95 C_1 + 8,04 C_2 = 8,04 C_2 + 1,95 C_2,$$

$$1,95 C_2 + 8,04 C_4 = 8,04 C_3 + 1,95 C_3,$$

$$1,95 C_3 + 5,53 C_5 + 2,51 \cdot 2,86 = 8,04 C_4 + 1,95 C_4,$$

$$1,95 C_4 + 5,53 \cdot 0,67 = 5,53 C_5 + 1,95 C_5.$$

3-й вариант:

$$152,7 \cdot 1,95 + 8,04C_2 = 8,04C_1 + 1,95C_1,$$

$$1,95C_1 + 8,04C_3 = 8,04C_2 + 1,95C_2,$$

$$1,95C_2 + 2,51 \cdot 2,86 + 5,53C_4 = 8,04C_3 + 1,95C_3,$$

$$1,95C_3 + 5,53C_5 = 5,53C_4 + 1,95C_4,$$

$$1,95C_4 + 5,53 \cdot 0,67 = 5,53C_5 + 1,95C_5.$$

4-вариант:

$$152,7 \cdot 1,95 + 8,04C_2 = 8,04C_1 + 1,95C_1,$$

$$1,95C_1 + 5,53C_3 + 2,51 \cdot 2,86 = 8,04C_2 + 1,95C_2,$$

$$1,95C_2 + 5,53C_4 = 5,53C_3 + 1,95C_3,$$

$$1,95C_3 + 5,53C_5 = 5,53C_4 + 1,95C_4,$$

$$1,95C_4 + 5,53 \cdot 0,67 = 5,53C_5 + 1,95C_5.$$

Решение составленных систем уравнений дает следующие значения концентрации Na_2O в жидкой фазе шламовой пульпы промывателей (табл. 6.4).

Таблица 6.4

Вариант	Концентрация Na_2O , г/л				
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
1	38,036	10,227	3,482	1,846	1,449
2	38,085	10,295	3,554	1,791	1,224
3	38,166	10,387	3,650	1,633	0,922
4	38,159	10,379	3,995	1,744	0,951

Определим степень отмывки шлама $\eta_{\text{от}} = (V_{\text{в}}C_1)/(VC_0 + V_{\text{в}}C_{\text{в}})$:

$$\eta_1 = \frac{(5,53 + 2,51) \cdot 38,036 \cdot 100}{1,95 \cdot 152,7 + 5,53 \cdot 0,67 + 2,51 \cdot 2,86} = 99,08 \%,$$

$$\eta_2 = \frac{(5,53 + 2,51) \cdot 38,085 \cdot 100}{1,95 \cdot 152,7 + 5,53 \cdot 0,67 + 2,51 \cdot 2,86} = 99,21 \%,$$

$$\eta_3 = \frac{(5,53 + 2,51) \cdot 38,166 \cdot 100}{1,95 \cdot 152,7 + 5,53 \cdot 0,67 + 2,51 \cdot 2,86} = 99,42 \%,$$

$$\eta_4 = \frac{(5,53 + 2,51) \cdot 38,159 \cdot 100}{1,95 \cdot 152,7 + 5,53 \cdot 0,67 + 2,51 \cdot 2,86} = 99,4 \%$$

Таким образом, расчет показывает, что наиболее полная отмывка щелочи достигается при подаче подшламовой воды в 3-й ряд промывателей.

6.6. Красный шлам — комплексное сырье

Красные шламы после выщелачивания бокситов способом Байера либо выбрасывают в море, либо складировуют на шламовых полях вблизи глиноземных заводов. Это влечет за собой загрязнение окружающей среды и требует больших земельных площадей под шламовые поля.

С отвальными красными шламами теряется безвозвратно 10–20% глинозема, содержащегося в исходном боксите, и 60–200 кг Na₂O на 1 т товарного глинозема. Ежегодные потери железа с красным шламом крупного завода составляют около 0,5 млн т. Поэтому красные шламы следует рассматривать как один из потенциальных источников получения глинозема, каустической щелочи, железа и редкоземельных элементов.

Красные шламы выводятся из процесса в виде пульпы с ж : т = (3–10) : 1. Жидкая фаза шлама содержит более 15 г/л Na₂O.

Химический и минералогический состав шламов очень сложен. Он определяется составом исходного боксита (см. табл. 6.5 и 6.6) и условиями его выщелачивания (температурой, дозировкой CaO и др.). Так, при переработке диаспоровых североуральских бокситов с $\mu_{\text{Si}} = 10\text{--}12$ при 235 °С в присутствии 3–5% CaO получается шлам примерно следующего среднего состава, %: 6,3 п. п.п.; 14,5 Al₂O₃; 9,0 SiO₂; 44,5 Fe₂O₃; 12,0 CaO; 4,0 TiO₂; 5,0 Na₂O. Шламы венгерских заводов, перерабатывающих бокситы с таким же кремневым модулем, но без извести, содержат, %: 10–11 Na₂O; 18–20 Al₂O₃; 40–41 Fe₂O₃; 12 SiO₂; 1,0–1,5 CaO. Эти шламы представлены гидроалюмосиликатом натрия — содалитом (40%), бемитом (4%), гематитом (15%), кальцит-доломитом (3%), пиритом (2%) и некоторыми другими минералами.

В разных странах мира проводятся широкие исследования по использованию красных шламов в качестве добавок для производства красок, цветных стекол, утяжелителя в нефтяной промышленности и особенно для получения различных строительных материалов (кирпича, черепицы, метлахских плиток, цемента и т. д.). Возможна добавка 10–15% красного шлама к доменной шихте при выплавке чугуна. Во всех этих случаях используется шлам, отфильтрованный

от промывной воды. Естественно, частичное использование красного шлама в качестве добавочного материала в различных областях техники не решает вопроса о переработке больших количеств этого отвального продукта глиноземного производства. Поэтому в последние годы во многих странах мира проводятся широкие исследования по извлечению из красных шламов ценных компонентов.

Таблица 6.5

Содержание малых примесей в бокситах

Элемент	Содержание, %
Li	>0,001
Be	0,001–0,1
B	0,005–0,001
Sc	0,005 (50 г/т)
V	0,03–0,08
Cr	0,01–0,5
Mn	0,04–0,3
Co	0,0006–0,001
Ni	0,001–0,01
Zn	0,02–0,15
Ga	0,005
Ge	0,0005
As	0,001
Sr	0,03
Y	0,001
Zr	0,2–0,3
Nb	0,008
Mo	0,001–0,003
Sn	0,005
Ba	0,1–0,3
Ce	0,018
La	0,006
Pb	0,001–0,003

Таблица 6.6

Содержание редкоземельных элементов продуктов глиноземного производства уральских алюминиевых заводов

Продукт	Содержание редкоземельных элементов, %					
	La·10 ⁻²	Th·10 ⁻³	Yb·10 ⁻⁴	Tb·10 ⁻⁴	Sc·10 ⁻³	Ce·10 ⁻²
Боксит СУБРа	1,1	2,2	8,0	5,3	6,9	—
Боксит ЮУБРа	1,5	4,0	14,0	6,9	6,3	2,6
Глинозем	0,02	0	0,05	0	0,01	0,02
Оборотная сода	0	0	0	0	0	0
Содосульфатная смесь	0	0	0	0	0	0
Красный шлам ветви гидрохимии (БАЗ)	2,0	3,9	24,0	13,0	13,0	—
Красный шлам ветви гидрохимии (УАЗ)	2,0	4,7	28,0	10,0	13,0	—
Красный шлам спекания (УАЗ)	3,4	6,8	20,0	10,0	11,0	4,3
Красный шлам спекания (БАЗ)	2,2	6,4	19,0	10,0	11,0	4,1
Известняк	0,01	0,02	0	0	0,4	0,01
Магнитная фракция ветви гидрохимии	0,5	1,2	10	0	20	—

7. СТРОЕНИЕ ЩЕЛОЧНО-АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Строение щелочно-алюминатных растворов составляет одну из важнейших проблем в теории производства глинозема щелочными способами. Отсутствие единого взгляда на природу и строение алюминатных растворов вызвано сложностью их поведения и противоречивостью многочисленных опытных данных. За последние 60 лет неоднократно предпринимались попытки создать теорию строения щелочно-алюминатных растворов и объяснить их поведение в различных условиях. Было установлено, что состояние алюминатных растворов и их поведение отражают закономерности, свойственные как истинным, так и коллоидным системам. Поэтому возникло несколько теорий строения алюминатного раствора:

1) коллоидная; 2) смешанная; 3) теория ионных растворов; 4) комплексно-полимерная.

Теория коллоидных растворов была сформулирована еще в 1913 году учеными Стюартом и Ингрехом. В ней не допускается химическое взаимодействие между алюминием и щелочью, т. е. нет образования соединений типа $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ или NaAlO_2 .

Позднее, после того как было доказано присутствие ионов типа $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, AlO_2^- , $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$, объяснили ошибку этой теории.

Смешанная теория, в основе которой лежат опыты Фрикке, допускает, что в щелочном растворе находится $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, который диссоциирует с образованием алюминатных ионов: $\text{NaAl}(\text{OH})_4 \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^-$, в растворе также присутствуют частички гидроксида алюминия коллоидных размеров (10^{-5} – 10^{-7} см).

Позднее В. Д. Пономарев выдвинул следующую версию смешанной теории: если представить себе кристалл гидроксида алюминия, то идеальных кристаллов не бывает, в них всегда есть трещины, количество их может увеличиваться в процессе обработки с образованием мельчайших частиц; схематично это выглядит так:

грубая дисперсия → **коллоидная дисперсия** → **молекулярная дисперсия**

Процесс разложения раствора идет по этому же пути, только в обратном направлении. Обломок кристалла сразу же обрастает компонентами алюминатного раствора.

Получается мицелла с двойным слоем (рис. 7.1), но обычно при колебании положительная оболочка ионов натрия отстает, и частичка заряжается отрицательно (ионы алюмината натрия).

Мицелла (новолат. *micella*, от лат. *mīca* — крошечка) — частица дисперсной фазы золя, окруженная слоем молекул или ионов дисперсионной среды.

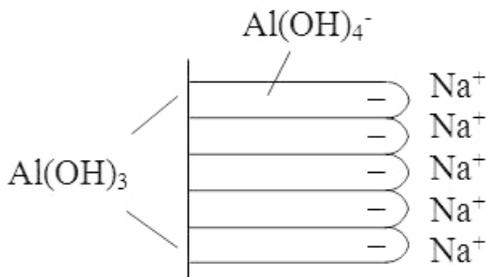


Рис. 7.1. Ионное взаимодействие в растворе

Одноименные отрицательные частички не дают друг другу сцепляться. Поэтому процесс разложения раствора — это как бы коагуляция, т. е. процесс снятия заряда с поверхности и слипание. Размер частиц: 10^{-5} – 10^{-7} см, т. е. подтверждено, что в растворе есть коллоидные и ионные образования. Наличие ионов было установлено путем электродиализа раствора с применением ионообменных мембран.

Ионная теория. Алюминатный раствор представляет собой истинный (ионный) раствор, в котором подавляющая часть алюминия находится в форме алюмината натрия. Зо́ль гидроксида алюминия может присутствовать в растворе в незначительном количестве. Такой взгляд на природу алюминатных растворов наиболее распространен в настоящее время.

Для изучения природы строения алюминатных растворов были определены их физические свойства по сравнению с веществами, о которых известно, что они дают истинные растворы (это растворы NaOH и Na_2CO_3) — постоянные спутники заводских алюминатных растворов (см. рис. 7.2).

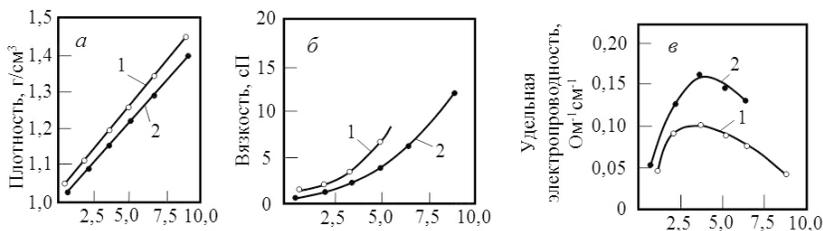


Рис. 7.2. Изменение плотности — *a*, вязкости — *б* и удельной электропроводности — *в* в зависимости от концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{связ}}$ при $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}/\text{Na}_2\text{O}_{\text{связ}} = \text{const}$:
1 — алюминатный раствор; 2 — содощелочной раствор

Исследования показали сходство строения алюминатных и щелочно-содовых растворов, что подтверждает истинную природу алюминатных растворов. Наблюдения под ультрамикроскопом алюминатных растворов показали, что в свежем виде они практически пусты. Частицы размером в ультрамикронах, появляющиеся в момент начала разложения раствора, постепенно укрупняются в микро- и далее в макрочастицы кристаллического гидроксида алюминия, выделяющиеся из раствора. Это наблюдение также подтверждает ионную природу алюминатных растворов. Был исследован диализ раствора и выдвинуто предположение, что если Al_2O_3 содержится в алюминатном растворе в виде золя гидроксида, то через полупроницаемую мембрану диализатора будет проходить только щелочь и сода, а золь $\text{Al}(\text{OH})_3$ останется по ее другую сторону. При ионном строении алюминатных растворов вместе со щелочью и содой будет проходить Al_2O_3 в виде алюмината. Анализами растворов до и после опыта было установлено, что в результате диализа в растворе постепенно нарастает содержание не только NaOH и Na_2CO_3 , но и Al_2O_3 .

При изучении алюминатных растворов с модулем от 1,4 до 1,6 были проведены следующие физические исследования данных пересыщенных растворов — замерены вязкость и удельный вес данных растворов в течение 12–14 часов (от начала приготовления до начала выделения из данных растворов гидроксида алюминия) (см. рис. 7.3). Было установлено, что вязкость и удельный вес алюминатных растворов в течение всего времени постоянно меняются — растут и па-

дают периодически до тех пор, пока не достигнут своей наибольшей величины, а затем резко начинают падать, что отвечает по времени началу выделения гидроксида алюминия.

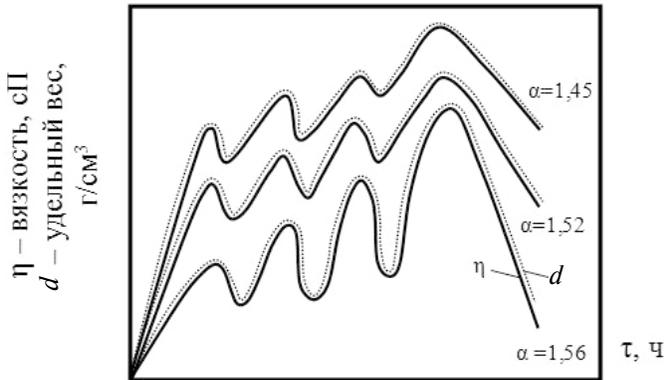
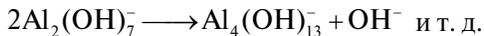


Рис. 7.3. Типовые кривые изменения физических свойств щелочно-алюминатных растворов во времени

Периодическое изменение вязкости и удельного веса алюминатных растворов указывает на изменение их строения во времени, т. е. размеры растворенных частиц периодически увеличиваются и уменьшаются, что приводит к периодическому увеличению не только вязкости, но и их объемов, т. е. удельного веса.

Таким образом, было высказано предположение, что образованию высоких полимеров предшествует периодический распад их на более мелкие, которые после этого вновь полимеризуются в более крупные:



При изучении вопросов зависимости электропроводности и вязкости щелочно-алюминатных растворов от концентрации алюминатного раствора при температуре 30 и 50 °С были также получены кривые с перегибами (см. рис. 7.4).

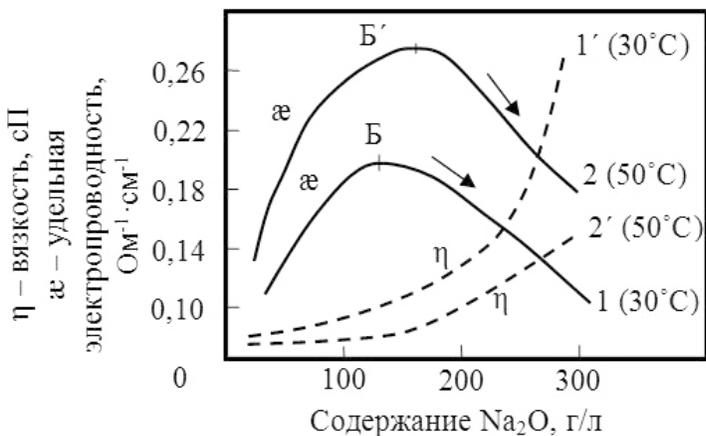
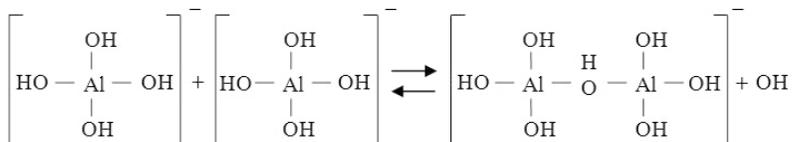


Рис. 7.4. Изменение удельной электропроводности и вязкости щелочно-алюминатных растворов в зависимости от концентрации Na_2O :
 1, 2 — электропроводность алюминатного раствора с $\alpha = 2,4$;
 1', 2' — вязкость алюминатного раствора с $\alpha = 2,4$

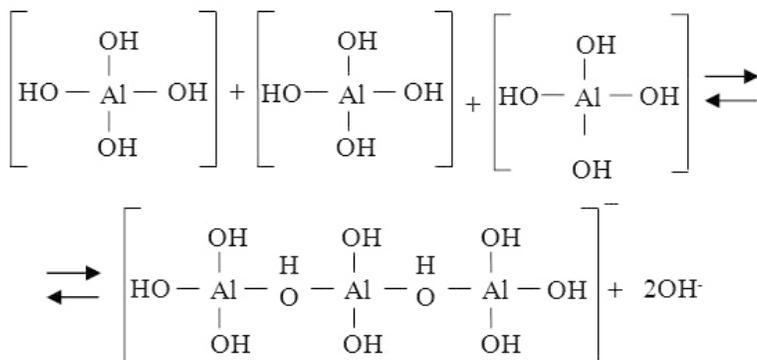
Понижение электропроводности алюминатного раствора при повышении концентрации Na_2O в растворе объясняется дегидратацией алюминат-ионов, обусловленной их полимеризацией (доказательством служит увеличение вязкости раствора).

Процесс полимеризации происходит без изменения координационного числа алюминия с образованием димеров, тримеров и т. д.

Образование димера: $\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{Al}(\text{OH})_4^- \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_7^- + \text{OH}^-$
 (не изменяется знак и число заряда)



Образование тримера: $\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{Al}(\text{OH})_4^- \leftrightarrow \text{Al}_3(\text{OH})_{10}^- + 2\text{OH}^-$



или в общем виде: $n\text{Al}(\text{OH})_4^- \leftrightarrow \text{Al}_n(\text{OH})_{3n+1}^- + (n-1)\text{OH}^-$

Предложенная схема учитывает объединение ионов алюминия путем образования мостиков $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$, наличие которых было подтверждено ИК-спектроскопическим анализом алюминатных растворов.

С повышением температуры реакция полимеризации сдвигается в сторону больших концентраций гидроксил-ионов (точки Б и Б», рис. 7.4), т. е. для ускорения процесса полимеризации нужно снизить температуру.

Дальнейшее фундаментальное изучение строения щелочно-алюминатных растворов, выполненное С. И. Кузнецовым, позволило рассчитать концентрационную константу равновесия реакции $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$ по формуле

$$K_C = \frac{m_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{m_{\text{OH}^-}}, \text{ где } m \text{ — количество грамм-ионов на } 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

Исходными для этих расчетов были взяты составы равновесных растворов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при температурах 30, 60 и 95 °С. Построены кривые зависимости $\text{Lg } K_C$ от содержания Na_2O в равновесном растворе (см. рис. 7.5).

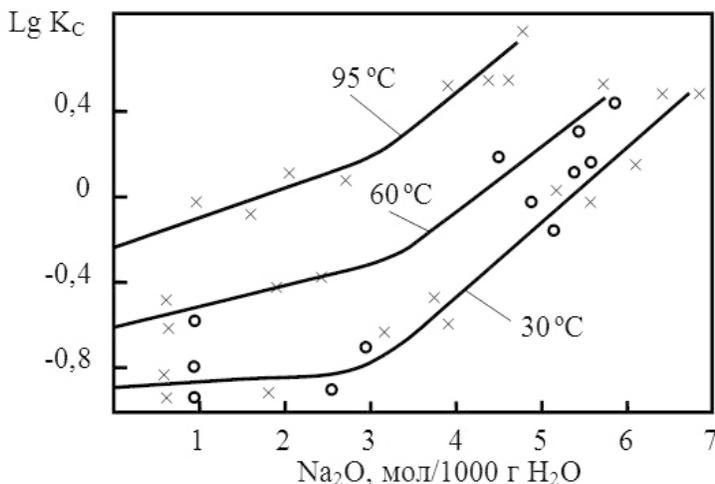


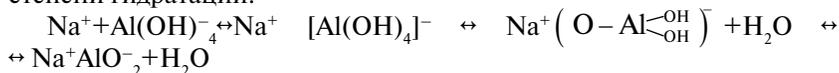
Рис. 7.5. Кривые зависимости $\lg K_c$ от содержания Na_2O в равновесном растворе

Явно видно, что с ростом концентрации щелочи на кривой появляются изгибы, которые свидетельствуют о различии в строении концентрированных и разбавленных алюминатных растворов. В разбавленных растворах до изгиба на кривых устойчивым анионом по С. И. Кузнецову является $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, а в концентрированных — $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$.

Дегидратация идет по реакции $\text{Al}(\text{OH})_4^- \leftrightarrow \text{AlO}(\text{OH})_2^- + \text{H}_2\text{O}$

Полимеризация идет по реакции $m\text{AlO}(\text{OH})_2^- = [\text{AlO}(\text{OH})_2]_m^{m-1}$

Термодинамические исследования, проведенные позднее Н. С. Мальцевым и др., показали строение алюминатных растворов, полученных через определение теплоемкости алюминатных растворов. Они установили уменьшение теплоемкости раствора при добавлении алюминия к щелочному раствору и объяснили это образованием полимеров, комплексных ионов или мономерных алюминий-ионов в различной степени гидратации.



Это равновесие сдвигается вправо с ростом концентрации растворов.

Таким образом, анализируя многочисленные данные по теории строения алюминатных растворов, основные взгляды и направления в настоящий момент можно свести к следующему:

1) в алюминатных стабильных, ненасыщенных высокощелочных растворах слабых и средних концентраций по Al_2O_3 существует анион $\text{Al}(\text{OH})_4^-$;

2) с повышением концентрации стабильных растворов по Al_2O_3 уменьшается концентрация ионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и увеличивается концентрация сначала частично дегидратированных анионов $[\text{AlO}(\text{OH})_2]^-$ или $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$, а затем и полностью дегидратированных ионов AlO_2^- ;

3) в алюминатных метастабильных пересыщенных растворах наряду с $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ существуют полимерные многоядерные анионы (ассоциаты) типа $[\text{Al}(\text{OH})_4]_n(\text{OH})_2^{(n+2)-}$ или $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n+1}^-$.

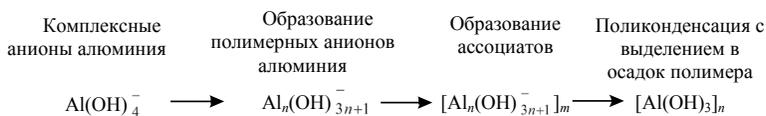
С повышением щелочности в таких растворах увеличивается доля ионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Комплексно-полимерная теория строения алюминатных растворов была сформулирована В. Д. Пономаревым и В. С. Сажиним в середине 80-х годов прошлого столетия. Молекулы полимерных веществ в разбавленных растворах не связаны между собой и ведут себя вполне самостоятельно. В концентрированных растворах, когда вероятность столкновения молекул достаточно велика, они могут взаимодействовать с образованием ассоциатов. Однако эти ассоциаты не обладают достаточной протяженностью и не могут считаться самостоятельной фазой.

Кроме того, ассоциаты, в отличие от мицелл, существуют не постоянно, а возникают то в одном, то в другом месте. На их поведение очень влияет температура: с ее повышением тепловое движение увеличивается, и это ведет к разрушению ассоциатов.

При увеличении концентрации растворов или понижении температуры размер и время существования ассоциатов макромолекул увеличивается. Это приводит к тому, что ассоциаты достигают таких размеров, что могут рассматриваться как зародыши новой фазы, которые способствуют выделению полимера из раствора.

Дальнейший рост кристалла гидроксида алюминия протекает по механизму, характерному для высокомолекулярных веществ, и заканчивается выделением полимерного соединения $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$;



При каустическом модуле щелочно-алюминатного раствора около 4 ед. все гидроксильные ионы будут связаны в $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, и в данных растворах может раствориться значительное количество глинозема из бокситового сырья — на этом основан способ Байера.

Для перевода глинозема в жидкую фазу в растворе должно находиться некоторое избыточное содержание ионов OH^- , которые образуются в результате полимеризации:



Таким образом, выщелачивание глинозема сопровождается образованием полимерных групп. При этом чем ниже каустический модуль раствора после выщелачивания, тем больше количество полимерных ионов в растворе и больше степень их полимеризации. Отсюда становится понятным, почему растворы с низким каустическим модулем являются крайне неустойчивыми.

На практике алюминатные растворы после выщелачивания хотя и имеют низкий каустический модуль (1,6–1,7) обычно остаются достаточно стабильными. Это объясняется значительной вязкостью концентрированных растворов ($\text{Na}_2\text{O} = 260\text{--}300$ г/л), что препятствует объединению полимерных ионов в более крупные группировки (ассоциаты). Таким образом, в дальнейшем предусматривается процесс разбавления, и тогда увеличивается подвижность полимерных ионов и вероятность образования ассоциатов.

Вот почему наименее стойкими являются щелочно-алюминатные растворы с концентрацией Na_2O , равной 90–130 г/л.

Большее снижение концентрации раствора приводит к повышению его устойчивости за счет малой вероятности образования ассоциатов в единице объема.

Что касается температурной зависимости устойчивости алюминатных растворов, она также хорошо объясняется с позиции образования полимерных группировок. Из химии полимеров известно, что с повышением температуры реакция полимеризации затрудняется, что приводит к разрушению полимерных группировок. Этим можно объяснить повышенную устойчивость алюминатных растворов

при $t = 90^\circ\text{C}$ и выше. При снижении температуры ниже 20°C устойчивость растворов также увеличивается за счет резкого возрастания их вязкости.

Расчет плотности алюминатного раствора. Многие справочные данные в литературе по химии о растворимости того или иного компонента в щелочно-алюминатных растворах даны в процентах, поэтому для пересчета процентной концентрации раствора на концентрацию в г/л необходимо знать плотность раствора, тогда содержание Na_2O и Al_2O_3 в г/л рассчитывается по формулам:

$$\text{Na}_2\text{O г/л} = \% \text{Na}_2\text{O} \cdot d \cdot 1000 / 100;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ г/л} = \% \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot d \cdot 1000 / 100,$$

где d — плотность раствора, г/см³; определяется экспериментально или рассчитывается по формуле

$$d = d_N + 0,009A + 0,0045N_y,$$

где d_N — плотность раствора чистой NaOH, концентрация Na_2O в котором равна содержанию $\text{Na}_2\text{O}_{\text{об}}$ в алюминатном растворе, %.

A, N_y — концентрация Al_2O_3 и $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$ в алюминатном растворе, %.

Если в растворе соды нет или концентрация ее неизвестна, то последней составляющей пренебрегают и

$$d = d_N + 0,009A.$$

Значение плотности NaOH приводится в любом химическом справочнике (см. прил. б). Для практических целей, когда концентрация компонентов алюминатного раствора дана в г/л, удобнее всего плотность определять по следующему уравнению:

$$\rho = \frac{\rho_{\text{NaOH}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\rho_{\text{NaOH}}}{2}\right)^2 + 0,000425C_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}} + 0,0009C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

Задача: Рассчитать плотность алюминатного раствора следующего химического состава: $a_k = 1,7$; $a_{\text{общ}} = 1,876$; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = 140$ г/л.

Решение:

$$a_{\text{общ}} = 1,645 \cdot \frac{\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}}{\text{Al}_2\text{O}_3}, \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{1,645 \cdot \text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}}{1,876} = 122,76 \text{ г/л};$$

$$\text{Na}_2\text{O}_k = \frac{\alpha_k \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}{1,645} = \frac{1,7 \cdot 122,7}{1,645} = 126,87 \text{ г/л. Зная, что}$$

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = \text{Na}_2\text{O}_k + \text{Na}_2\text{O}_{\text{уг}}, \text{Na}_2\text{O}_{\text{уг}} = \text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} - \text{Na}_2\text{O}_k = 140 - 126,87 = 13,13 \text{ г/л.}$$

Плотность раствора, содержащего только каустическую щелочь, определяем методом экстраполяции, используя табличные данные (см. прил. 6):

Na_2O_k	125,1	145,7
ρ_{NaOH}	1,153	1,175

$$\rho_{\text{NaOH}} = 1,153 + \frac{(1,175 - 1,153) \cdot (126,87 - 125,1)}{(145,7 - 125,1)} = 1,1549 \text{ г/см}^3;$$

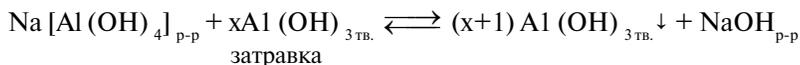
$$\begin{aligned} \rho_{\text{Al}} &= \frac{\rho_{\text{NaOH}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\rho_{\text{NaOH}}}{2}\right)^2 + 0,000425C_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}} + 0,0009C_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \\ &= \frac{1,1549}{2} + \sqrt{\left(\frac{1,1549}{2}\right)^2 + 0,0009 \cdot 122,76 + 0,000425 \cdot 13,13} = \\ &= 1,248 \text{ г/см}^3. \end{aligned}$$

8. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ДЕКОМПОЗИЦИИ

Алюминатные растворы после контрольной фильтрации с концентрацией Al_2O_3 120–150 г/л и $\alpha_k = 1,5–1,75$ охлаждают до 50–75 °С и направляют на декомпозицию.

Декомпозиция — это процесс кристаллизации гидроксида алюминия при разложении пересыщенного алюминатно-щелочного раствора в присутствии большого количества кристаллических зерен затравки (затравочного гидроксида).

Схематично процесс может быть выражен реакцией



Для протекания реакции слева направо состав разлагаемого раствора должен находиться в поле 1 системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 3.1). Это может быть достигнуто для исходного раствора (полученного после выщелачивания) разбавлением, понижением температуры либо одновременным действием обоих факторов. В связи с необходимостью получения такого значения каустического модуля маточного раствора ($\alpha_m = 3,4$), которое обеспечит высокую скорость выщелачивания, а также с тем, что при $t \leq 40$ °С резко увеличивается вязкость растворов, степень разложения алюминатных растворов не поднимается выше 50–55 %.

В процессе декомпозиции получают гидроксид алюминия и маточный раствор. Часть гидроксида алюминия (наиболее крупная фракция) используют в качестве продукционного гидроксида алюминия (массовая доля фракции «+ 63 мкм» — не менее 30 %, фракция «- 45 мкм» — до 25 %), который направляют на участок кальцинации, другую (более мелкую фракцию) — возвращают в технологический процесс в качестве затравки (массовая доля фракции «+ 63 мкм» — 8–12 %). Осветленный маточный раствор направляют на упаривание и далее — на выщелачивание боксита.

Декомпозиция является наиболее важной стадией при производстве глинозема по способу Байера, поскольку от физико-химических

свойств полученного гидроксида алюминия непосредственно зависит качество глинозема, а производительность этой стадии определяет экономику всего глиноземного производства.

При кристаллизации гидроксида алюминия из пересыщенного алюминатного раствора в присутствии затравочных зерен происходят следующие явления:

- образование центров кристаллизации (вторичное зародышеобразование);

- агломерация кристаллических зерен затравки;

- линейный рост кристаллов и их разрушение,

каждое из которых доминирует в определенных условиях ведения процесса.

Вторичным зародышеобразованием называют процесс образования новых кристаллов, происходящий в присутствии затравочных зерен кристаллизуемого вещества. Агломерация — это срастание сближающихся кристаллов в процессах их зарождения и роста. В отличие от процессов зародышеобразования, агломерации и роста, процесс разрушения кристаллов является чисто механическим и происходит в основном за счет соударений кристаллов гидроксида алюминия в центробежных насосах при перекачках пульпы и при кальцинации.

Кинетика кристаллизации гидроксида алюминия из пересыщенных алюминатно-щелочных растворов и качество получаемого осадка определяются многими факторами. Важнейшими из них являются степень пересыщения и состав раствора. Значительное влияние оказывают температура, количество затравки (площадь поверхности затравочных кристаллов). Особо следует отметить влияние примесей (как растворимых, так и нерастворимых), которое проявляется на всех этапах кристаллизации.

Для получения крупнокристаллического осадка необходимо в процессе декомпозиции поддерживать небольшое пересыщение (т. е. при политермической кристаллизации охлаждать раствор медленно).

Эффективность работы участка декомпозиции глиноземного цеха следует оценивать нижеследующими показателями.

1. Степень разложения алюминатного раствора или выход глинозема — относительный показатель $\varepsilon, \%$:

$$\varepsilon = \frac{(\alpha_K)_\tau - (\alpha_K)_0}{(\alpha_K)_\tau} \cdot 100 = 50-55, \quad (8.1)$$

где $(\alpha_K)_o$ — каустический модуль исходного раствора;

$(\alpha_K)_\tau$ — каустический модуль раствора в момент времени τ .

В предельном случае $(\alpha_K)_o = (\alpha_K)_a$ — каустический модуль алюминатного раствора; $(\alpha_K)_\tau = (\alpha_K)_m$ — каустический модуль маточного раствора.

Выход глинозема показывает отношение количества глинозема, выпавшего в осадок из раствора, к количеству глинозема, содержащегося в исходном растворе.

2. Гранулометрический (дисперсионный) состав гидроксида алюминия. От него зависит гранулометрический состав и конечного продукта — глинозема. Хорошим показателем можно считать состав с преобладающей (70–80 %) фракцией « \leftrightarrow -50–100 мкм».

Необходимость получения гидроксида алюминия определенного гранулометрического состава вызвана требованиями определенной крупности глинозема, получаемого из гидроксида. При дальнейших операциях (транспортировка, кальцинация) частицы склонны только к измельчению, т. е. крупность получаемого глинозема главным образом определяется крупностью гидроксида алюминия. Кроме того, получение тонкодисперсного гидроксида алюминия ухудшает отделение и отмывку его от маточного раствора (от щелочи). Мелкодисперсный гидроксид со сливом направляется на выпарку, где происходит его растворение, за счет этого понижается $(\alpha_K)_m$.

Мелкий гидроксид алюминия (< 40 мкм) при кальцинации дает мелкий глинозем — увеличиваются потери при транспортировке, загрузке и разгрузке за счет пыления, возрастает пылевынос в печах кальцинации до 60 % и более.

3. Удельная производительность декомпозиера Q (средний съем Al_2O_3), кг/ ($\text{м}^3 \cdot \text{сут}$):

$$Q = \frac{24 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \eta}{\tau_p} = \frac{24 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}{\tau_p} \cdot \frac{\alpha_m - \alpha_a}{\alpha_m}, \quad (8.2)$$

где Al_2O_3 — концентрация Al_2O_3 в алюминатном растворе, кг/м³; η — выход глинозема при декомпозиции; τ_p — продолжительность разложения, ч.

8.1. Факторы, влияющие на эффективность процесса декомпозиции

При кристаллизации гидроксида происходят следующие процессы:

- 1) образование центров кристаллизации;
- 2) формирование новых кристаллов из центров кристаллизации (и распад кристаллов);
- 3) рост кристаллов в результате выделения гидроксида из пересыщенных алюминатно-щелочных растворов;
- 4) укрупнение частиц агломерацией.

Каждый из этих процессов доминирует в определенных условиях.

При кристаллизации происходит переход алюминия из пересыщенного раствора в твердую фазу. Образование единичного кристалла включает две последовательные стадии:

- возникновение в пересыщенном растворе центра кристаллизации — зародыша будущего кристалла;
- рост кристалла на базе этого зародыша.

Зародышеобразование может быть представлено следующей схемой:

комплексные анионы $Al(OH)_4^- \rightarrow$ образование полимерных анионов $Al_n(OH)_{3n+1}^- \rightarrow$ образование ассоциатов $[Al_n(OH)_{3n+1}]_m^- \rightarrow$ поликонденсация с выделением в осадок полимера $[Al(OH)_3]_m$.

Резкое уменьшение величины индукционного периода (т. е. периода, когда раствор сохраняется неразложившимся) с ростом количества заправки, малое значение энергии активации (< 35 кДж/моль), а также зависимость скорости разложения от интенсивности перемешивания свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией является внешнедиффузионная.

Размер зародыша r можно определить по формуле

$$r = 2\sigma M / \rho RT \ln(x'/x_0),$$

где x' — концентрация пересыщенного раствора; x_0 — концентрация насыщенного раствора; x'/x_0 — степень пересыщения; σ — поверхностное натяжение; M — молярная масса твердой фазы; ρ — плотность вещества.

Скорость возникновения устойчивых зародышей J (т. е. их число, образующееся в единицу времени в единице объема раствора) описывают формулой

$$J = K \exp[-A/RT],$$

где K — коэффициент пропорциональности; A — работа образования зародыша, состоящая из работы, затрачиваемой на образование поверхности раздела фаз $\sigma \cdot F$, и работы образования массы зародыша $\Delta P \cdot V$; F — площадь поверхности; V — объем зародыша; $\Delta P = 2\sigma/r$ — давление внутри зародыша, вызванное силой поверхностного натяжения.

Для зародышей сферической формы

$$A = 4\pi r^2 \sigma - 4/3 \cdot \pi r^3 \cdot 2\sigma/r = 4/3 \cdot \pi r^2 \sigma,$$

$$J = K \exp\left[-16\pi M^2 \sigma^3 / 3\rho^2 (RT)^3 \cdot \ln^2(x'/x_0)\right].$$

Для зародыша кристалла $J = K \exp\left[a\sigma^3 / \rho^2 T^3 \cdot \ln^2(x'/x_0)\right]$, где a — коэффициент, зависящий от формы кристалла.

Скорость образования зародышей в зависимости от пересыщения (кривая 1) раствора представлена на рис. 8.1.



Рис. 8.1. Скорость образования зародышей в зависимости от пересыщения

При малых пересыщениях скорость образования зародышей равна нулю и резко возрастает после достижения некоторого критического пересыщения.

Образованию зародышей способствуют механические и другие возмущения внутри раствора, вызванные перемешиванием, встряхиванием или наложением ультразвукового, электрического или магнитного полей.

В пересыщенном растворе ионы $Al(OH)_4^-$ встраиваются в кристаллы затравки на активных точках, и происходит равномерный рост кристаллов.

При пересыщении более 15 г/л Al_2O_3 ($\Pi = Al_2O_3$ (в растворе) — Al_2O_3 (равновесное)) на поверхность затравки садятся двухмерные зародыши, образующие

гипбситовое кольцо. При пересыщении более 25 г/л Al_2O_3 садятся трехмерные зародыши, и им необходимо время для срастания. Такие кристаллы склонны к отрыванию от кристаллов затравки, и в результате этого образуется мелочь — большое число мелких кристаллов.

Для описания кинетики процесса декомпозиции предложено следующее уравнение (выведенное Л. Г. Романовым):

$$dy/d\tau = K[(C_n - y) - C_p],$$

где dy — количество глинозема, перешедшее в твердую фазу в каждый момент времени из единицы объема раствора; C_n — начальная концентрация Al_2O_3 в растворе; C_p — равновесная концентрация Al_2O_3 в растворе; $(C_n - y)$ — концентрация Al_2O_3 в момент времени τ ; K — константа скорости процесса декомпозиции.

Основным этапом кристаллизации гидроксида является преимущественный линейный рост вновь образованных или внедренных затравкой зерен гидроксида.

Факторы, влияющие на процесс декомпозиции:

- 1) температурный режим декомпозиции;
- 2) каустические модули исходного и конечного алюминатного раствора;
- 3) продолжительность процесса декомпозиции;
- 4) концентрация исходного алюминатного раствора;
- 5) пересыщение раствора;
- 6) количество и качество затравки;
- 7) вторичное зародышеобразование;
- 8) растворимые примеси в алюминатном растворе;
- 9) процесс агломерации;
- 10) эффект модификатора роста кристаллов (МРК);
- 11) перемешивание.

8.1.1. Температурный режим декомпозиции

Температура процесса — это главный фактор управления процессом разложения алюминатных растворов.

Температурный режим процесса декомпозиции оказывает большое влияние как на степень разложения алюминатного раствора, так и на дисперсионный состав получаемого гидроксида алюминия.

Политермы разложения алюминатных растворов с $\alpha_a = 1,4-1,8$

при $\text{Na}_2\text{O} = 150\text{--}180$ г/л и з.о. = 1,5 за 60 ч приведены на рис. 8.2. Наибольшая степень разложения алюминатного раствора достигается при $t = 30$ °С. С понижением температуры увеличивается степень пересыщения алюминатного раствора гидроксидом алюминия, что приводит к увеличению скорости разложения алюминатного раствора. Уменьшение скорости и глубины разложения раствора при повышении температуры свыше 40 °С обусловлено понижением пересыщения раствора, а при охлаждении ниже 30 °С – ростом его вязкости.

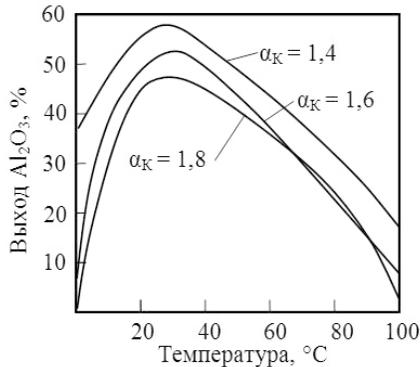


Рис. 8.2. Политермы разложения алюминатных растворов при перемешивании в течение 60 часов

На глиноземных заводах разложение алюминатных растворов проводят при температурах выше 40 °С ($t_{\text{нач}} = 55\text{--}70$ °С; $t_{\text{кон}} = 45\text{--}55$ °С) с постепенным охлаждением (политермический режим), что выгоднее изотермического разложения. Если температура постоянна (изотермический режим), пересыщение раствора сначала высокое и резко убывает по мере разложения, поэтому раствор сначала разлагается быстро; при этом выделяется много мелкозернистой фракции. При политермическом разложении все время поддерживается невысокое и почти постоянное пересыщение. В этих условиях раствор разлагается медленнее сначала и быстрее в конце, что позволяет получать гидроксид крупнее, выравнивать гранулометрический состав при том же выходе глинозема.

С понижением как начальной, так и конечной температуры растворов уменьшается средняя крупность гидроксида, а увеличение температуры повышает крупность. Особенно сильно влияет на крупность ги-

гидроксида понижение начальной температуры – снижается крупность гидроксида.

При неизменных начальной и конечной температурах раствора скорость его разложения зависит от скорости охлаждения в первое время. Быстрое охлаждение резко увеличивает пересыщение раствора, а с ним и скорость его разложения. Однако при этом получается менее крупный гидроксид. Охлаждение растворов при разложении должно быть плавным. Резкие перепады температуры уменьшают крупность кристаллов.

При уменьшении температуры увеличивается продуктивность раствора (производительность аппаратуры) и уменьшаются размеры частиц получаемого гидроксида; более крупный продукт получается при высокой температуре декомпозиции. Поэтому для получения крупного гидроксида и высокой продуктивности процесса рекомендуется высокая начальная температура и глубокое охлаждение к концу процесса.

Таким образом, температурные условия во многом определяют основные показатели разложения алюминатных растворов. Поэтому необходимо подбирать соответствующий график изменения температуры раствора при декомпозиции.

8.1.2. Каустические модули исходного алюминатного и конечного маточного растворов

Начальный модуль алюминатного раствора α_a определяет количество гидроксида алюминия, который может быть выделен из единицы объема раствора. Нижний предел каустического модуля определяется качеством боксита, условиями выщелачивания и осветления раствора.

Влияние каустического модуля алюминатного раствора α_a при декомпозиции представлено на рис. 8.3. С понижением α_a возрастает скорость его разложения и повышается выход Al_2O_3 при декомпозиции, одновременно увеличивается количество мелких фракций гидроксида. Поэтому снижение α_a как средство ускорения разложения без уменьшения крупности гидроксида допустимо лишь при условии одновременного повышения температуры.

Для получения алюминатного раствора с пониженным модулем α_a необходимо уменьшить дозировку оборотного раствора на стадии приготовления сырой пульпы (мокрый размол). Но при выщелачива-

нии трудноскрываемых диаспоровых бокситов (например, СУБРа) в автоклавах при температуре 230–235 °С это приводит к недоизвлечению Al_2O_3 , т. е. уменьшается химический выход глинозема из боксита. Снижение дозировки оборотного раствора допустимо, если при этом химический выход глинозема остается на приемлемом уровне. Такой вариант возможен при переработке легковскрываемых гиббситовых или гиббсит-бемитовых бокситов.

Следует учитывать, что с уменьшением α_a растет угроза самопроизвольного разложения алюминатного раствора во время сгущения красного шлама из-за снижения стойкости раствора, что недопустимо, т. к. это вызовет потери Al_2O_3 с красным шламом.

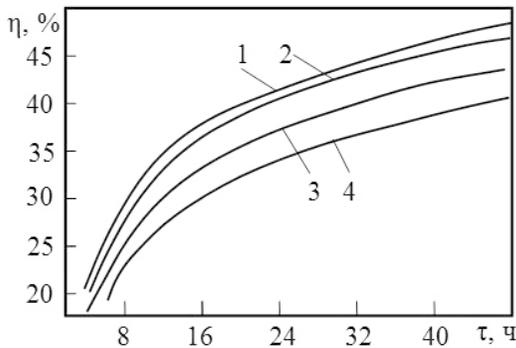


Рис. 8.3. Зависимость степени разложения алюминатного раствора (η) от каустического модуля α_a : 1—1,65; 2—1,69; 3—1,76; 4—1,86

Увеличение каустического модуля алюминатного раствора приводит к значительному снижению степени его разложения (см. рис. 8.3) (т. е. более высокомолекулярные растворы являются и более стойкими), а снижение степени разложения алюминатного раствора на 1 % уменьшает выработку гидроксида алюминия (производительность цеха) на 2 %. Поэтому часто для повышения степени разложения вместо уменьшения модуля понижают общую концентрацию алюминатного раствора и одновременно повышают температуру.

О влиянии каустического модуля маточного раствора α_m на процесс декомпозиции можно судить по кривой выхода Al_2O_3 на рис. 8.4. Вид кривой не зависит от концентрации исходного раствора α_a , раз-

ности $t_{\text{нач}} - t_{\text{кон}}$ и других условий. Кривая круто поднимается в начальный период, а затем постепенно становится пологой, так что количество выпавшего гидроксида в каждые последующие сутки меньше, чем в предыдущие: $aa' > bb' > cc' > dd' > ee'$. Следовательно, повышение α_m снижает производительность декомпозера и всего отделения при одновременном повышении производительности отделения автоклавного выщелачивания. Таким образом, α_m оказывает противоположное действие на производительность автоклавов и декомпозеров.

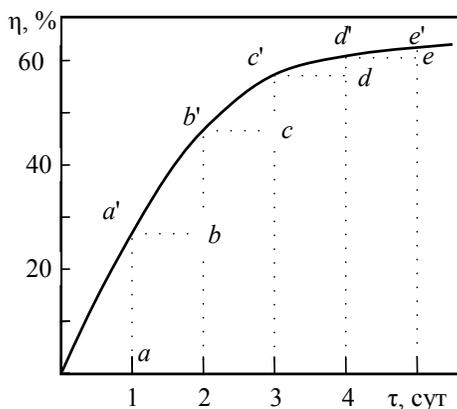


Рис. 8.4. Типовая кривая выхода Al_2O_3 при декомпозиции со свежеприготовленной заправкой

Отмечается косвенная связь величины α_m с дисперсностью получаемого гидроксида. Если при декомпозиции наблюдается повышенный выход мелких частиц гидроксида, то с повышением α_m общее количество такого гидроксида во всей его массе будет возрастать из-за увеличения времени декомпозиции.

8.1.3. Продолжительность декомпозиции

Максимальное выделение Al_2O_3 наблюдается в первые 24 часа декомпозиции. После 24 часов прирост выделившегося гидроксида резко снижается, и при времени декомпозиции более 45 часов за каждый час приращение выхода составляет 0,3–0,5 кг Al_2O_3 (кг/ч).

В промышленных условиях длительность декомпозиции составляет 5070 (до 100) часов.

8.1.4. Концентрация алюминатного раствора

С увеличением концентрации щелочи алюминатный раствор становится более стойким к разложению, и выход глинозема снижается. Низкоконцентрированные растворы подвержены более глубокому разложению, но при этом удельный съём глинозема с 1 м^3 раствора снижается. Концентрация алюминатного раствора должна обеспечивать приемлемую степень разложения (не менее 50%) и высокий удельный съём Al_2O_3 с 1 м^3 раствора (20–25 кг/сут). Оптимальная концентрация общей щелочи в байеровских растворах — $\text{Na}_2\text{O} \approx 150 \text{ г/л}$.

Повышение общей концентрации в алюминатном растворе приводит к уменьшению скорости разложения раствора, уменьшению скорости зародышеобразования. Наблюдается тенденция к уменьшению содержания мелкой фракции в продукте, к значительному укрупнению получаемых кристаллов гидроксида алюминия, что в итоге может привести к самопроизвольному измельчению.

На рис. 8.5 представлена зависимость скорости разложения алюминатных растворов от концентрации Al_2O_3 в широких пределах — от 40 до 192 г/л при постоянном $\alpha_a = 1,79$. Из графиков видно, что концентрация существенно влияет на скорость разложения — с ростом концентрации скорость и выход заметно уменьшаются.

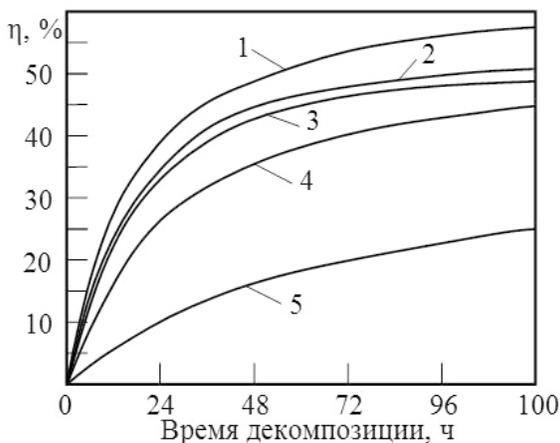


Рис. 8.5. Кривые разложения алюминатных растворов различных концентраций при исходном каустическом отношении 1,79; Al_2O_3 :
1—40 г/л; 2—94 г/л; 3—112 г/л; 4—130 г/л; 5—192 г/л

Для одного и того же значения α_a концентрация Al_2O_3 действует на производительность декомпозеров в двух направлениях (см. формулу (8.2)). С одной стороны, повышение концентрации Al_2O_3 ведет к росту удельной производительности декомпозера Q , поскольку Al_2O_3 входит в числитель. С другой — повышение Al_2O_3 ведет к снижению выхода η (см. рис. 8.5).

Каждому значению α_a соответствует оптимальная концентрация Al_2O_3 , при которой производительность декомпозеров будет максимальной. Влияние изменения концентрации в пределах одного цикла на дисперсный состав получаемого гидроксида незначительно.

Чем ниже каустический модуль исходного алюминатного раствора α_a , тем выше оптимальная концентрация Al_2O_3 , а также сьем его с 1 м^3 раствора в сутки.

На скорость и глубину разложения алюминатных растворов решающее влияние оказывает пересыщение. Наиболее пересыщены растворы средних концентраций — они и разлагаются быстро и глубже, чем разбавленные и крепкие.

Сведения о влиянии концентрации на крупность гидроксида недостаточны. Можно лишь заметить тенденцию к уменьшению содержания мелкой фракции в продукте с повышением концентрации исходного раствора.

При снижении концентрации раствора количество образующихся зародышей ниже. Минимальную скорость роста ($< 1 \text{ мкм}$ в сутки) имеют частицы размером меньше 15 мкм . Скорость роста выше при низком каустическом модуле алюминатного раствора и меньшей концентрации щелочи.

А. И. Савченко и К. Н. Савченко был предложен расчетный метод определения оптимальной концентрации алюминатного раствора. В основу расчета было положено определение количества воды (W), выпариваемой из маточного раствора при получении 1 т Al_2O_3 . Расчет проводится по формуле

$$W = \frac{1 - (Na_2O_K \cdot 1,04) / 295}{1000 \cdot Al_2O_3 \cdot 1,04},$$

где Al_2O_3 — концентрация Al_2O_3 в алюминатном растворе, г/л;

Na_2O_K — концентрация каустической щелочи в алюминатном растворе, г/л;

1,04 — коэффициент, учитывающий изменение концентрации раствора в процессе декомпозиции (определен на основе промышленных данных);

295 — технологическая норма концентрации Na_2O упаренного раствора, г/л.

Деаустификация в процессе декомпозиции с небольшой погрешностью принята равной нулю.

Анализ формулы показывает, что концентрация алюминатного раствора дважды влияет на итог расчета: на количество маточного раствора, находящегося в обороте при производстве 1 т глинозема; на количество воды, выпариваемой из 1 м³ маточного раствора. В результате обработки опытных и промышленных данных была показана экономическая целесообразность концентрации Al_2O_3 алюминатного раствора свыше 130 г/л.

На основе анализа влияния концентрации алюминатного раствора на экономическую эффективность процесса Байера рекомендовано выдерживать концентрацию алюминатного раствора в пределах 143–147 г/л Na_2O_K .

8.1.5. Количество и качество затравки

Процесс разложения алюминатного раствора идет очень медленно из-за большой работы образования зародышей критического размера вследствие усилий межфазного натяжения на границе $\text{Al}(\text{OH})_3$ — раствор.

Для облегчения (ускорения) этого процесса дополнительно вводят свежесаженные кристаллы в виде затравочного гидроксида алюминия.

Частицы затравки играют роль центров кристаллизации для гидроксида алюминия, выделяющегося при разложении алюминатного раствора. Следовательно, увеличение количества затравки способствует ускорению процесса разложения раствора. Количество затравки оценивается затравочным отношением — отношение по массе количества твердой фазы гидроксида алюминия в затравке $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{затр})}$ к его количеству в алюминатном растворе $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ал. р-р})}$: з.о. = $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{затр})} / \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ал. р-р})}$.

Необходимо учитывать, что затравка действует не столько своей массой, сколько поверхностью, а именно: чем больше и активнее поверхность, тем при прочих равных условиях выше скорость разложения алюминатного раствора.

Из этого следует, что влияние затравочного отношения на скорость разложения алюминатного раствора тесно связано с крупно-

стью применяемой затравки. Расчеты показывают, что основную массу центров кристаллизации и поверхность в обычной промышленной затравке дают частицы малых размеров.

Занимая определенный объем, затравка уменьшает долю алюминатного раствора в суспензии, подаваемой на разложение. Кроме того, с затравкой поступает часть маточного раствора с высоким каустическим модулем, что отрицательно сказывается на процессе декомпозиции.

Наибольшая степень разложения алюминатного раствора достигается при большем затравочном отношении и меньшей продолжительности, обусловленной увеличением потока за счет объема, занимаемого затравкой и маточным раствором (рис. 8.6).

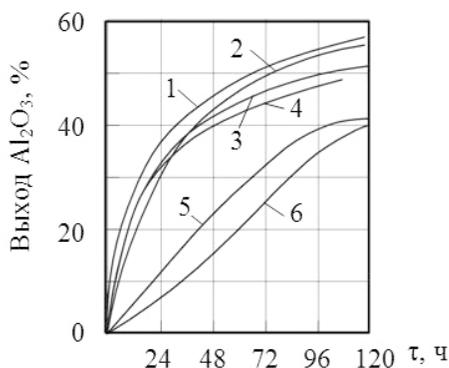


Рис. 8.6. Влияние затравочного отношения на скорость разложения растворов.

Затравочное отношение: 1—4,5; 2—2,1; 3—1,0; 4—0,3; 5—0,2; 6—0,1

Увеличение величины затравочного отношения (з. о.) способствует укрупнению гидроксида алюминия. При малых значениях з. о. (особенно ниже 0,5) возрастает количество тонкодисперсного гидроксида алюминия.

Скорость осаждения прямо пропорциональна площади поверхности затравки. При одинаковой концентрации алюминатного раствора повышение количества затравочного гидроксида до 550 г/л оказывает положительное влияние на наработку Al_2O_3 с 1 м³ раствора. При увеличении затравочного отношения на 0,1 степень разложения алюминатного раствора увеличивается на 0,35–0,4%. В условиях произ-

водства нельзя увеличивать беспредельно затравочное отношение, т. к. это приводит к увеличению нагрузки на оборудование, затрудняет транспортировку и перекачку пульпы. Оптимальным значением затравочного отношения можно считать от 2–3 до 4–6. Дальнейшее повышение количества затравки не оказывает существенного влияния на декомпозицию, поскольку повышение затравочной поверхности не обеспечивается пересыщением раствора. При выборе затравочного отношения следует учитывать тот факт, что при более низких затравочных отношениях образуется более крупнозернистый гидроксид алюминия. Большое количество затравки склонно давать большое количество мелкой фракции, которая обуславливает высокую скорость образования зародышей.

Качество затравки определяется удельной поверхностью гидроксида, зависящей от его крупности и формы частиц. При прочих равных условиях с уменьшением размеров частиц затравки растет скорость разложения алюминатных растворов, что связано с увеличением удельной поверхности затравки. Активность затравки меняется во времени, и наибольшей активностью обладает свежеприготовленная тонкодисперсная затравка.

Количество и качество затравки и температурный режим практически не зависят от работы других переделов и являются основными параметрами в управлении процессом разложения алюминатного раствора и получении гидроксида алюминия заданного дисперсионного состава. В производственных условиях, где процесс ведется в замкнутом непрерывном цикле, затравка, применяемая в начале разложения, является продуктом, полученным в конце разложения. В этих условиях влияние количества и качества затравки сложно. Разложение растворов с применением большой затравочной поверхности приводит к постепенному укрупнению затравки, так как в этот момент не образуются новые центры кристаллизации. Кроме того, со временем происходит структурное изменение кристаллов, загрязнение затравки примесями, и в итоге наступает самопроизвольное выпадение большого количества новых центров, что приводит к периодическим измельчениям.

8.1.6. Вторичное зародышеобразование («переизмельчение»)

Вторичным зародышеобразованием называют процесс образования новых кристаллов, происходящий в присутствии затравочных зерен кристаллизующего вещества.

Вторичное зародышеобразование происходит по механизму поверхностной нуклеации. Зародыши гидроксида образуются на поверхности родительских кристаллов, а затем происходит освобождение поверхности и появление вторичных зародышей в объеме раствора. Вторичное зародышеобразование происходит тогда, когда площадь поверхности затравочных зерен ниже величины, необходимой для обеспечения такой скорости роста кристаллов, какую пересыщение раствора может поддерживать.

Когда происходит вторичное зародышеобразование, количество вновь образовавшихся кристаллов обычно во много раз превосходит количество зерен исходной затравки, поэтому для эффективного регулирования крупности получаемого гидроксида алюминия необходимо контролировать и регулировать скорость вторичного зародышеобразования, т. е. необходима своевременная корректировка факторов, влияющих на кристаллизацию: температуры, концентрации раствора, крупности кристаллических зерен затравки, состояния и величины затравочной поверхности.

8.1.7. Агломерация

Мировой практикой установлено, что наиболее крупный и прочный при прокаливании гидроксид образуется из низкомолекулярных алюминатных растворов при использовании режима агломерации, когда происходит срастание сближающихся кристаллов в процессах их зарождения и роста. Использование при декомпозиции процесса агломерации позволяет быстро увеличивать размер зерен гидроксида.

Мелкодисперсный гидроксид алюминия способен агломерироваться в растворах с образованием агрегатов, имеющих диаметр в несколько раз превосходящий диаметр исходных зерен. Степень агломерации зависит от температуры пульпы, количества и качества затравки. С ростом массы затравки степень агломерации снижается, с повышением температуры — повышается. Процесс агломерации наиболее эффективен при небольших размерах затравочных зерен.

Агломерация обеспечивает при кристаллизации гидроксида алюминия наиболее быстрое увеличение размеров затравочных зерен до требуемой величины. Рост кристаллов гидроксида алюминия в пересыщенных алюминатно-щелочных растворах происходит при всех температурах и является крайне медленным процессом (скорость роста кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$ не превышает нескольких микрон

в сутки). Установлено, что скорость роста кристаллов гидроксида алюминия зависит от пересыщения во второй степени и возрастает с повышением температуры в соответствии с энергией активации 50–80 кДж/моль.

8.1.8. Влияние примесей

Присутствие примесей влияет на качество получаемого гидроксида и на показатели процесса декомпозиции. Наличие кремнезема снижает скорость разложения алюминатных растворов. Однако после разбавления вареной пульпы промывками кремневый модуль повышается до значений 250–300, при которых влияние на декомпозицию не отмечается.

Наличие кремнезема и сульфидной серы оказывает ощутимое влияние на производительность выпарных батарей, снижается износоустойчивость коммуникаций и трубопроводов.

Органические вещества замедляют разложение алюминатных растворов, а также рост кристаллов гидроксида. Действие их обнаруживается не сразу, а после накопления до так называемого вредного предела, за который принимается количество органических веществ, требующее для окисления 1% O_2 , считая от общей щелочи ($Na_2O_{\text{общ}}$) в растворе. Опыт показывает, что при достижении вредного предела разложение замедляется, а выход Al_2O_3 резко падает. При содержании гуминов 3% O_2 от $Na_2O_{\text{общ}}$ разложение алюминатных растворов прекращается.

Действие органических веществ при разложении алюминатных растворов объясняется адсорбцией их на поверхности зерен затравки, что приводит к нарушению контакта между кристаллами гидроксида и жидкой фазой и, следовательно, препятствует их росту.

Смолистые органические вещества уменьшают поверхностное натяжение алюминатных растворов и тем самым способствуют их вспениванию при транспортировке и перемешивании.

Наиболее эффективный метод борьбы с органикой — выделение ее вместе с содой (в составе так называемой «рыжей» соды); реже применяется выделение оксалатов в специальной установке либо электролитическое окисление оборотных растворов соды, сорбция или окисление ультразвуком.

Накапливающиеся в оборотном растворе сода и сульфат Na способствуют увеличению вязкости раствора, что приводит к замедле-

нию разложения и одновременно к укрупнению кристаллов гидроксида.

Соединения серы, железа и цинка не оказывают существенного влияния на декомпозицию, но загрязняют гидроксид, а следовательно, и глинозем, снижая его качество.

Противоречивы данные по влиянию V_2O_5 и P_2O_5 в алюминатных растворах на скорость разложения и дисперсность получаемого гидроксида. Большинство исследователей считает, что с ростом их содержания в растворах увеличивается количество тонких фракций. Однако существенного значения для практики отечественных заводов это иметь не может, поскольку в применяемых схемах используется значительная величина добавки извести (3–5% от массы боксита), что исключает возможность существенного накопления V_2O_5 и P_2O_5 в обратном растворе.

8.1.9. Эффект модификатора роста кристаллов (МПК)

Добавка МПК повышает продуктивность декомпозиции и не снижает количество образующихся зародышей. Прочность частиц гидроксида, определяемая по величине индекса истирания, в 2–3 раза выше, чем без МПК. Это говорит о том, что МПК способствует образованию более крупных и прочных кристаллов. Основное действие модификатора основано на предотвращении соосаждения на затравке оксалата натрия и повышении активности затравочной поверхности гидроксида, увеличении метастабильного пересыщения раствора и соответственно скорости роста кристаллов, при этом не повышается скорость образования зародышей. В качестве МПК используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые снижают скорость появления зародышей, влияя на поверхностное натяжение и на энергию активации их образования. Вследствие адсорбции на поверхности кристаллов увеличивается число дислокаций, что ускоряет их рост.

На практике используют МПК типа «Nalco 7832» фирмы ONDEO Nalco с разбавлением в количестве 10–12 г/л на 1 м³.

8.1.10. Перемешивание

При декомпозиции перемешивание заметно интенсифицирует процесс и способствует равномерному росту кристаллов гидроксида.

С его помощью частицы затравки поддерживаются во взвешенном состоянии, и обеспечивается наибольшая поверхность соприкосновения на границе твердой и жидкой фазы, а также выравнивание концентраций алюминатного раствора по всему объему аппарата. Но скорость перемешивания должна быть оптимальной, поскольку при высоких значениях скорости отмечается сильное переизмельчение частиц гидроксида.

8.2. Технологическое оформление передела декомпозиции

Отделение декомпозиции включает в себя следующие основные технологические узлы:

- 1) охлаждение алюминатного раствора и нагрев маточного раствора;
- 2) разложение алюминатного раствора с кристаллизацией гидроксида алюминия;
- 3) отделение кристаллов гидроксида от маточного раствора;
- 4) узел классификации кристаллического гидроксида алюминия;
- 5) приготовление затравочной пульпы — мелкодисперсного гидроксида;
- 6) приготовление продукционной пульпы.

Технологическая схема декомпозиции алюминатных растворов представлена на рис. 8.7.

Охлаждение алюминатного раствора и нагрев маточного раствора. Отфильтрованный алюминатный раствор насосами подают в вакуум-охладительные установки и пластинчатые теплообменники.

Тепло охлаждаемого алюминатного раствора используют для нагрева маточного раствора. Охлажденный алюминатный раствор поступает в баки, откуда его насосами качают в головные аппараты батарей декомпозеров, туда же подают затравочную пульпу.

Часть охлажденного алюминатного раствора направляют на репульпацию кека затравочных фильтров для получения затравочной пульпы.

Кристаллизацию гидроксида из алюминатно-щелочных растворов осуществляют в аппаратах—декомпозерах, соединенных последовательно в батарее декомпозеров.

При движении пульпы от первого декомпозера к последнему идет процесс кристаллизации гидроксида из раствора. Для увеличения скорости процесса в первых пяти декомпозерах ведут интенсивное охлаждение пульпы с помощью водяных рубашек, смонтированных на транспортных и перемешивающих аэролифтах. Частичное охлаждение пульпы идет через корпус декомпозеров.

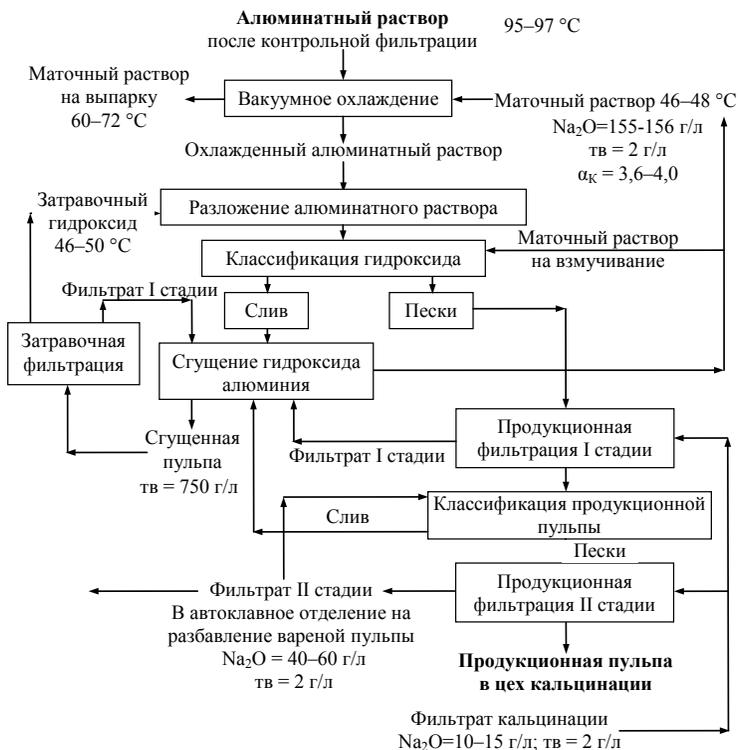


Рис. 8.7. Технологическая схема декомпозиции алюминатных растворов

Пульпа из конуса последнего декомпозиера по разгрузочному трубопроводу поступает в гидросепараторы I ступени, где происходит классификация и сгущение. Нижний продукт гидросепараторов, содержащий наиболее крупные фракции, направляют в мешалки продукционной пульпы. Слив гидросепараторов I стадии направляют на сгущение в гидросепараторы II стадии, пески из которых направляют на фильтрацию, а слив — в сгустители на осветление маточного раствора. Слив сгустителей и фильтрат смешивают и направляют на выпарку. Пески сгустителей направляют на фильтрацию вместе с песками гидросепараторов II стадии.

Существует схема с одностадийной классификацией гидроксида в сепараторах. При этом часть песков сепаратора направляют в продукционную мешалку, а часть — в затравочную.

Приготовление затравочной пульпы. Пески сгустителей и часть песков гидросепараторов смешивают в сборной мешалке, откуда насосами подают в корыта барабанных вакуум-фильтров. Фильтрат направляют в бак маточного раствора, а кек с фильтров репульпируют алюминатным раствором и полученную затравочную пульпу качают в головные аппараты батарей декомпозиеров.

Для корректировки затравочной поверхности в головные декомпозиеры подают мелкодисперсную (активную) затравку.

Периодическое изменение дисперсности гидроксида алюминия при разложении алюминатных растворов. В глиноземных цехах постоянно наблюдается интересное явление периодического повышения и понижения крупности гидроксида алюминия, выделяющегося из алюминатных растворов.

Измельчение или укрупнение гидроксида наступает примерно через два месяца и продолжается несколько недель. Пример периодического изменения дисперсности на БАЗе представлен на рис. 8.8.

При повышенных температурах и достаточно больших количествах затравки рост кристаллов преобладает над образованием новых зародышей. Поэтому частицы гидроксида укрупняются от цикла к циклу. Это происходит потому, что за время разложения растворы остаются сравнительно слабо пересыщенными. Укрупнение гидроксида и, следовательно, затравки вызывает измельчение гидроксида, т. е. становится преобладающим образование новых зародышей.

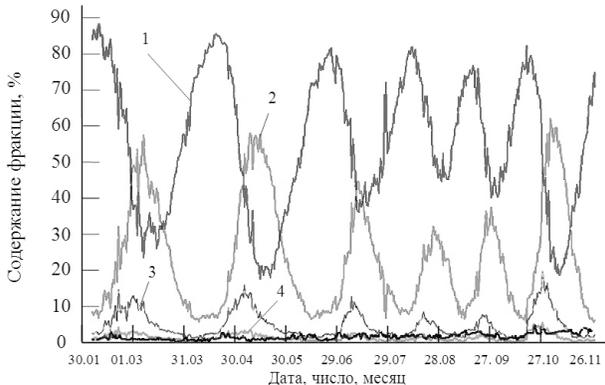


Рис. 8.8. Типичные кривые изменения дисперсного состава промышленного гидроксида алюминия при декомпозиции:

1 — фракция +63 мкм; 2 — -45 мкм; 3 — -20 мкм; 4 — -10 мкм

По мере измельчения удельная поверхность гидроксида увеличивается, и при использовании ее в качестве затравки снова начинает преобладать простой рост кристаллов. При этом образование новых зародышей полностью прекращается: фракция –20 мкм исчезает и появляется только через несколько циклов; образование новых зародышей происходит периодически.

Таким образом, укрупнение и измельчение гидроксида являются следствием поочередного преобладания простого роста кристаллов и образования новых зародышей.

С понижением температуры пересыщение раствора повышается, поэтому возрастает роль процесса образования новых зародышей. Периодичность образования зародышей исчезает, поэтому колебания дисперсности гидроксида сглаживаются и затем полностью прекращаются.

Чрезмерное понижение температуры приводит к тому, что образование новых зародышей становится преобладающим над простым ростом кристаллов. В этих условиях гидроксид измельчается от цикла к циклу, поэтому сильно уменьшать температуру не следует.

Когда затравкой служит мелкая неотмытая фракция, то вместе с ней в исходный раствор попадает сравнительно много увлеченного ею маточного раствора; поэтому каустическое отношение исходного раствора заметно повышается и, следовательно, уменьшается его пересыщение, что еще больше затрудняет образование новых зародышей.

Крупнозернистая затравка удерживает меньше маточного раствора (маточника). При введении ее в алюминатный раствор каустическое отношение повышается слабее, чем при введении мелкой затравки. В этом случае раствор разлагается при большем пересыщении, что благоприятствует образованию новых зародышей.

С повышением числа частиц затравки скорость их роста уменьшается, вследствие чего замедляется укрупнение гидроксида от цикла к циклу. При больших количествах затравки укрупнение гидроксида не может привести к уменьшению удельной поверхности кристаллов затравки до таких пределов, при которых образуется много высокодисперсной фракции гидроксида.

Охлаждение алюминатного раствора. Алюминатный раствор с участка выщелачивания поступает на вакуумно-охладительную установку и пластинчатые теплообменники. Часть алюминатного

раствора, охлажденного до температуры 70–75 °С, направляется на репульпацию мелкой затравки для первой стадии декомпозиции. Алюминатный раствор, охлажденный до температуры 60–65 °С, направляют на приготовление крупной затравки для второй стадии декомпозиции.

Декомпозиция. Первая стадия декомпозиции — агломерация — осуществляется в двух декомпозерах емкостью 1800 м³ (возможно последовательное соединение декомпозеров с последующим разделением пульпы на две батареи). На первую стадию декомпозиции подается «мелкая» затравка.

Пульпа с первой стадии поступает в головные декомпозеры второй стадии, в которые подается «крупная» затравка, с содержанием твердой фазы 700–800 г/л.

Далее пульпа проходит через две батареи декомпозеров емкостью 1800 м³ и из хвостовых декомпозеров поступает в первый из пяти декомпозеров емкостью 3500 м³ с механическим перемешиванием.

Из последнего декомпозера емкостью 3500 м³ часть гидратной пульпы (или гидроксидной пульпы) направляется в гидросепараторы, остальная — в сборники гидратной пульпы либо в корыто дискового фильтра.

Классификация. Слив из гидросепараторов через распределительную коробку поступает в сгустители и в сборники гидратной пульпы. Пески сгустителей самотеком поступают в мешалку. Из мешалки пульпу качают в сборники гидратной пульпы.

Пески из гидросепараторов поступают в мешалку, откуда часть пульпы поступает в питающий стакан гидроклассификатора.

Для получения пульпы с содержанием твердой фазы ≈ 400 г/л в питающий стакан гидроклассификатора для снижения концентрации твердой фазы до 400 г/л подают фильтрат с фильтра ДОО-100 (возможно использование мешалки для приготовления пульпы питания гидроклассификатора). В конус гидроклассификатора подается маточный раствор (≈ 50–80 м³/ч), что обеспечивает вымывание мелких частиц гидроксида.

Пески из гидроклассификатора с содержанием 700–750 г-тв/л направляются в производственную мешалку, далее — на кальцинацию. Количество песков соответствует наработке гидроксида в батареях.

Слив из гидроклассификатора самотеком поступает в распределительную коробку, далее — в сгустители. В сгустителе поток соот-

ветствует количеству мелкой затравки, остальная пульпа с коробки распределяется между сгустителями. Пески из сгустителей поступают в мешалку. Из мешалки пульпа подается на фильтр БОУ-40 для фильтрации «мелкой» затравки, кек с которого репульпируют алюминатным раствором и направляют на I стадию декомпозиции.

Слив из всех сгустителей и фильтрат с фильтров БОУ-40 направляют в бак маточного раствора. Фильтрат с фильтра ДОО-100 через промежуточную мешалку направляют в питающий стакан гидрокласификатора.

Режимные параметры декомпозиции. Ориентировочные параметры декомпозиции и работы батареи декомпозеров представлены в табл. 8.1 и табл. 8.2 соответственно.

Таблица 8.1

Качество продуктов декомпозиции

Продукт и контролирующий параметр	Норма
1. Затравочная пульпа: а) каустический модуль, ед., не более б) массовая концентрация твердого, г/л	2,2 750
2. Гидратная пульпа при загрузке декомпозеров: а) каустический модуль, ед. б) массовая концентрация твердого, г/л, не более в) гранулометрический состав, массовая доля частиц, %, не более - 10 мкм - 20 мкм	3,3–3,5 450 5 20
3. Нижний продукт гидросепараторов и сгустителей, массовая концентрация твердого, г/л, не менее	750
4. Слив сгустителей гидроксида: а) массовая концентрация твердого, г/л, не более б) каустический модуль, ед., не менее	2,5 3,3
5. Маточный раствор на выпарку а) массовая концентрация твердого, г/л, не более б) каустический модуль, ед., не менее в) массовая концентрация Na_2O , г/л, не менее	2 3,3 140

Таблица 8.2

Режимные параметры работы батареи декомпозеров

Контролируемый параметр	Норма
1. Продолжительность декомпозиции, ч, не менее	50
2. Температура пульпы в головном декомпозере, °С	60–75
3. Температура пульпы в хвостовом декомпозере, °С	не более 50
4. Скорость охлаждения: первые 4–4,5 ч, °С/ч далее 8–9 ч, °С/ч остальное время, °С/ч	0,8–1 0,4–0,6 0,15–0,2

8.3. Основная аппаратура участка декомпозиции

Декомпозер. На участке декомпозиции могут устанавливаться декомпозеры различного типа (см. рис. 8.9–8.1).

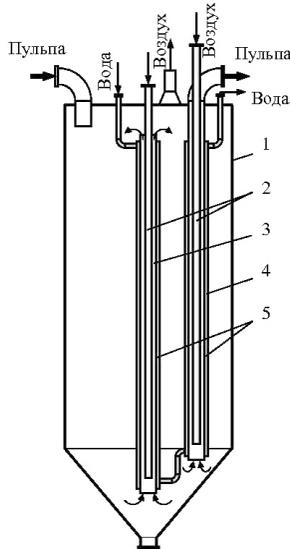


Рис. 8.9. Декомпозер с воздушным перемешиванием:

- 1 — стальной бак (корпус); 2 — воздушные трубы; 3 — аэролифт для перемешивания; 4 — транспортный аэролифт;
5 — рубашки водяного охлаждения

Декомпозеры предназначены для операции разложения алюминатного раствора в присутствии затравки с выделением в твердую фазу гидроксида алюминия дисперсного состава с получением жидкой фазы определенного химического состава.

Для ускорения процесса применяется естественное и искусственное (принудительное) охлаждение пульпы в декомпозерах.

Корпусом декомпозера с воздушным перемешиванием служит цилиндрический стальной резервуар с коническим днищем, плоской крышкой и вытяжной трубой (см. рис. 8.9). Для перемешивания пульпы в декомпозере устанавливается центральный аэролифт (воздушный подъемник), расположенный на одной оси с декомпозером таким образом, что верхний срез его находится на расстоянии 400–500 мм от крышки декомпозера, а нижний — на расстоянии 550–600 мм от нижнего люка в резервуаре. Внутри аэролифта размещается центральная воздушная трубка диаметром 57х3,5 мм, верхний конец которой соединен с коллектором сжатого воздуха, а нижний не доходит на 400–500 мм до нижнего среза аэролифта. Сбоку от центрального аэролифта установлена боковая (барботажная) трубка диаметром 57х3,5 мм, нижний обрез которой не доходит до нижнего люка на 1,3 м. Боковая воздушная трубка необходима для перемешивания гидратной пульпы в случае забивки или выхода из строя центральной трубки. Перемешивание пульпы в декомпозере производится при помощи сжатого воздуха, давление которого должно быть не менее 4,9 атм. Перекачивание пульпы из декомпозера в декомпозер производится также с помощью сжатого воздуха по транспортному трубопроводу.

В декомпозере расположен транспортный аэролифт, который представляет собой вертикально опущенную трубу диаметром 300–500 мм, внутри которого опущена труба диаметром 57х3,5 мм для подачи сжатого воздуха. Верхний обрез аэролифта, в отличие от центрального, выходит на крышку декомпозера и при помощи фланцевого соединения соединен с транспортным трубопроводом. Длина транспортного аэролифта равна 29 м. Внизу воздушная трубка на 1 м короче аэролифта.

Количество воздуха, подаваемого на аэролифт, регулируется в автоматическом режиме в зависимости от уровня пульпы в декомпозере при помощи РУПШа (регулятор уровня пульпы шнековый). Регулировка осуществляется при помощи шарового поплавка, ко-

торый поворачивается на штоке. При помощи шнекового устройства поворот штока передается на пневмореле, которое открывает и закрывает командный воздух на воздушный клапан (при помощи которого производится регулировка воздуха на транспортный аэролифт).

При снижении уровня пульпы количество воздуха снижается, а при увеличении — увеличивается. При выходе из строя РУПША есть возможность перейти на ручную регулировку воздуха при помощи вентилей байпаса.

Индивидуальная разгрузка декомпозера производится через разгрузочный клапан. На корпусе декомпозера имеется два разгрузочных клапана — верхний и нижний. Последние декомпозеры батарей разгружаются самотеком по линии разгрузки.

Декомпозер имеет два люка для производства ревизии и ремонта, которые находятся на конусе декомпозера. При выводе декомпозера на ремонт его отсоединяют (выводят) от батарей установкой заглушек.

Декомпозер имеет воздушное и водяное охлаждение. Водяное охлаждение осуществляется за счет подачи холодной воды в «водяные рубашки», выполненные на циркуляционном и транспортном аэролифтах в виде труб диаметром 426–630 мм, расположенных соосно снаружи соответствующих аэролифтов. Охлаждению подвергаются первые пять декомпозеров в каждой батарее.

Регулирование подачи воды осуществляется при помощи задвижек или угловых клапанов на трубопроводах подвода воды. На отводном трубопроводе врезаются штуцера для установки термометра и щелочемера. Отводные трубопроводы собираются в коллектор, и с него теплая вода поступает на охлаждение в градирню. В ряде случаев для визуального контроля качества отходящей воды отводные трубопроводы сбрасывают воду в воронки, врезанные в коллектор.

Воздушное охлаждение осуществляется естественным путем, как через стенки декомпозера, так и с помощью вытяжной трубы, врезанной в крышку декомпозера. На предприятиях также устанавливаются декомпозеры с механическим перемешиванием (см. рис. 8.10, 8.11).

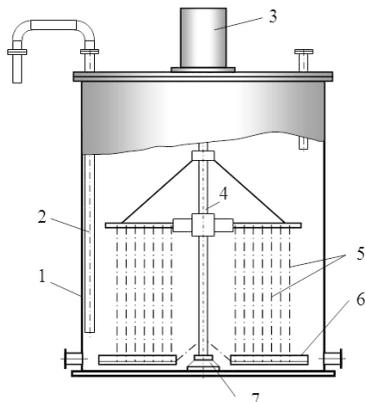


Рис. 8.10. Декомпозер с механическим перемешиванием:
 1 — корпус; 2 — сифон для переливания пульпы; 3 — механизм вращения
 (редуктор, эл. двигатель); 4 — вал; 5 — цепи; 6 — волокуши;
 7 — корпус подшипника

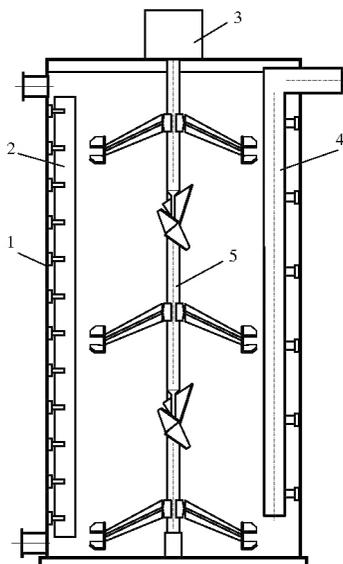


Рис. 8.11. Декомпозер с механическим перемешиванием 3500 м³:
 1 — корпус; 2 — плоский рассекатель; 3 — механизм вращения
 (редуктор, эл. двигатель); 4 — сифон для переливания пульпы;
 5 — вал с перемешивающими лопастями

Гидросепаратор. Гидросепаратор представляет собой цилиндрический сосуд с коническим дном (рис. 8.12).

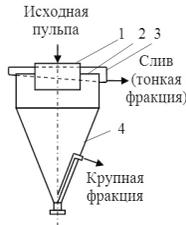


Рис. 8.12. Гидросепаратор: 1 — загрузочный стакан; 2 — цилиндрическая часть корпуса; 3 — сливной желоб; 4 — коническая часть корпуса

Пульпа питания гидросепаратора поступает по трубопроводу в успокоительный стакан, находящийся под крышкой в центре гидросепаратора, и представляет собой трубу большого диаметра, заглубленную ниже уровня слива. Сверху по периметру гидросепаратора расположен сливной желоб, днище которого сделано под уклоном к сливному трубопроводу. Для обслуживания желоба в крышке гидросепаратора предусмотрены люки. В конус гидросепаратора врезан разгрузочный клапан, с него идет трубопровод разгрузки на мешалку. На конце трубопровода имеется задвижка для регулирования отношения $ж : т$ в разгрузке гидросепаратора. Для промывки конусов и трубопроводов гидросепараторов предусмотрены линии с запорной арматурой и дренажом.

Сгуститель. Сгуститель предназначен для осаждения гидроксида алюминия. Представляет собой цилиндрический сосуд с коническим дном, разделенный двумя диафрагмами. Каждая диафрагма заканчивается переточным стаканом. На конусе сгустителя укреплена ферма для подвески гребкового механизма, состоящего из подвесного вала (вертикального) и привода, установленного в центре сгустителя. К валу с помощью ступиц крепятся три яруса с гребками, которые расположены под углом, что обеспечивает перемещение гидроксида к центру сгустителя при вращении гребкового устройства. Днище сгустителя заканчивается конусом, который имеет два патрубка для разгрузки (рабочий и резервный), от которых отходят трубопроводы с запорной арматурой.

При параллельно-последовательной схеме (см. рис. 8.13) питание из распределительной коробки 1 подают параллельно в среднюю

и нижнюю камеры. Слив из этих камер направляют в сливные коробки, которые служат для выделения воздуха из суспензии. Из сливных коробок суспензию направляют в питающий стакан, расположенный в центре сгустителя. Осветленный раствор отбирают из верхней камеры в четырех симметрично расположенных точках по периферии.

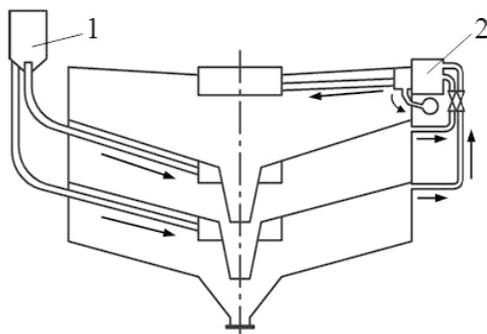


Рис. 8.13. Сгуститель с параллельно-последовательной схемой питания камер и центральным вводом суспензии в верхнюю камеру:

- 1 — питающая коробка сгустителя;
2 — то же верхней камеры

Вакуум-охлаждающая установка (ВОУ). Вакуум-охлаждающая установка состоит из циркуляционных вакуум-испарителей, трех шестиходовых теплообменников, баромконденсатора, ловушек, гидрозатворов, мешалок, баков, насосов, а также пластинчатых теплообменников.

Циркуляционный самоиспаритель служит для охлаждения алюминатного раствора за счет создания в нем разряжения, в результате чего происходит вскипание алюминатного раствора. Самоиспаритель представляет собой цилиндрический сосуд со сферической крышкой и коническим днищем диаметром 3400 мм. В верхней крышке имеется штуцер для соединения с паровым трубопроводом. Днище соединено с циркуляционным калачом. Этот калач вторым концом тангенциально входит в конус охладителя. Такое соединение обеспечивает вращательное движение раствора в корпусе охладителя. В калач, на расстоянии 7900 мм ниже входа раствора в корпус, врезано колено трубы для подачи алюминатного раствора. Отбор алюминатного раствора производится на уровне входа в корпус, где имеется штуцер. Кроме того, аппарат снабжен люком для чистки.

Для подогрева маточного раствора паром первой и второй ступени самоиспарения установлены трубчатые шестиходовые теплообменники с поверхностью теплообмена 1145 м². Количество труб — 1592 шт.

Для подогрева маточного раствора паром третьей ступени самоиспарения установлены трубчатые, шестиходовые теплообменники с поверхностью теплообмена 456 м².

В трубное пространство теплообменника подается маточный раствор, а в межтрубное — пар с самоиспарителя.

Ловушка служит для улавливания капель алюминатного раствора и предотвращения попадания алюминатного раствора в баромводу в случае переполнения вакуум-испарителя. Она представляет собой цилиндрический сосуд с коническим дном, с подводящими и отводящими трубопроводами и люком для чистки.

Баромконденсатор служит для конденсации пара при помощи холодной баромводы. Нагретая вода и конденсат через гидрозатвор направляются в оборотный цикл для охлаждения. Неконденсирующиеся газы, воздух из баромконденсатора отсасываются вакуум-насосом. Баромконденсатор представляет собой цилиндрический сосуд с коническим дном диаметром 1600 мм.

Внутри конденсатора приварены полки в количестве 6 штук, также он имеет штуцера для подвода пара диаметром 600 мм, для отвода баромводы и конденсата — диаметром 400 мм, для подвода баромводы — 300 мм, для присоединения с ловушкой — 200 мм. Конденсатор работает при разряжении 600–660 мм рт.ст.

Гидрозатвор предназначен для отвода баромводы и конденсата из баромконденсатора, представляет собой цилиндрический бачок диаметром 2000 мм, высотой 1500 мм, а гидрозатвор для отвода конденсата из теплообменника — диаметром 1200 мм, высотой 1000 мм.

Пластинчатые теплообменники (ПТО). На участке декомпозиции установлены пластинчатые разборные теплообменники, предназначенные для охлаждения алюминатного раствора с 95 до 61 °С, идущего на выделение гидроксида алюминия с подачей тепла для нагрева маточного раствора с 47–53 до 75–85 °С.

Теплообменник пластинчатый представляет собой разборный аппарат, состоящий из тонких штампованных металлических пластин с гофрированной поверхностью, набранных на раму консольного типа, двухпарную (см. рис. 8.14).

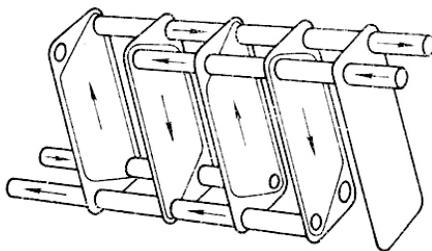


Рис. 8.14. Пластинчатый теплообменник

Общая площадь теплообменника 400 м^2 , площадь поверхности теплообменника одной пластины $1,3 \text{ м}^2$, количество пластин — 310 штук, количество ходов — 2.

Полость между соседними пластинами является каналом для прохода растворов. Группа пластин, образующих систему каналов, в которой рабочая сфера движется только в одном направлении, составляет пакет. Один или несколько пакетов, сжатых между неподвижной и нажимной плитами, называется секцией. По углам пластины имеются отверстия, образующие в собранной секции распределительные коллекторы для растворов (теплоносителей). Уплотнение пластин между собой осуществляется по уплотнительному пазу резиновой прокладкой. По щелевидным каналам из соответствующих коллекторов по одну сторону каждой пластины движется алюминатный раствор, по другую — маточный раствор. Растворы движутся противотоком.

Дисковые вакуум-фильтры. Дисковые вакуум-фильтры служат для фильтрации гидроксида алюминия, полученного в результате разложения алюминатного раствора и затравочной пульпы. Устройство фильтра приведено на рис. 8.15.

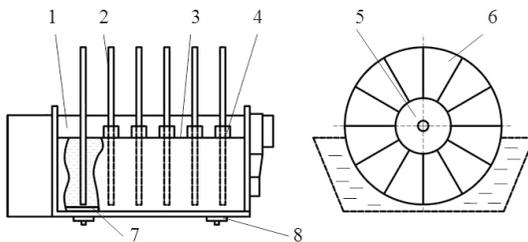


Рис. 8.15. Дисковый вакуум-фильтр:

- 1 — вал; 2 — диск; 3 — ванна (корыто); 4 — нож; 5 — распределительная головка; 6 — сектор; 7 — рамная мешалка; 8 — спускной клапан

На горизонтально расположенном двенадцатиканальном вращающемся валу 1 фильтра установлены диски 2, частично погруженные в корыто 3 с фильтруемой суспензией. Каждый диск, в свою очередь, состоит из двенадцати изолированных друг от друга секторов 6 с перфорированными стенками, обтянутыми фильтровальной тканью. Внутренние полости секторов соединены с каналами вала, к торцам которых прижата рабочей поверхностью распределительная головка 5. Распределительная головка имеет ряд камер, расположенных по окружности и разделенных перегородками. Камеры связаны коммуникациями с вакуум-насосом и воздухоотдувкой. Для поддержания твердой фазы суспензии во взвешенном состоянии в корыте под дисками находится рамная мешалка 7, качание которой передается приводом. Для вращения вала с дисками имеется другой привод, который позволяет плавно изменять число оборотов вала. В корыте имеется переливной желоб, который служит для поддержания постоянного уровня суспензии. Фильтр снабжен клапаном отдувки для отделения осадка от секторов.

При вращении вала все сектора диска последовательно сообщаются с камерами распределительной головки. В зоне фильтрования фильтрат поступает через ткань в полость секторов, а затем через каналы вала и камеру головки, сообщающиеся с вакуумом, отводится из фильтра в мешалку. Твердая фаза задерживается на поверхности ткани, образуя слой осадка; в зоне сушки жидкость отсасывается из осадка и отводится из фильтра через определенный штуцер. В зоне отдувки в сектора подаются сжатый воздух. Для съема осадка служат ножи 4. Снятый с дисков осадок подается в бункер и поступает на репульпацию. Суспензия в ванну подается непрерывно из декомпозиеров. Аварийный слив осуществляется через спускной клапан 8. Для исключения вытекания гидратной пульпы из корыта в местах выхода мешалки расположено сальниковое уплотнение, и для его более качественной работы используется гидроуплотнение. С торцов вала крепятся распределительные головки с золотниковыми устройствами. Сектора сделаны из сетчатого металла и обтянуты фильтровальной тканью, которая шьется в виде клиновых рукавов капроновыми нитками. Рукав крепится к сектору со стороны патрубка металлической проволокой, а с широкой стороны — капроновыми нитями.

Удельный выход (съем) при декомпозиции. Удельный выход (съем) при декомпозиции g измеряется количеством гидроксида алюминия

(кг), выделяемого с каждого кубического метра алюминатного раствора в течение суток [кг/ (м³·сут)].

Обозначим содержание Al₂O₃ в исходном алюминатном растворе через (Al₂O₃)_{ал}, кг/м³, продолжительность декомпозиции через τ, ч, и степень разложения алюминатного раствора по маточному раствору через η_м, %.

Тогда удельный съём оксида алюминия, кг/ (м³·сут):

$$g = \frac{24 \cdot (Al_2O_3)_{ал} \cdot \eta_m}{100 \cdot \tau} = \frac{24 \cdot (Al_2O_3)_{ал} \cdot (\alpha_m - \alpha_{ал})}{\alpha_m \cdot \tau}, \quad \eta_m = \left(1 - \frac{\alpha_{ал}}{\alpha_m}\right) \cdot 100\%. \quad (8.3)$$

В декомпозиции алюминатный раствор поступает в смеси с затравкой гидроксида алюминия, поэтому иногда определяют удельный съём Al₂O₃ на 1 м³ пульпы питания (g') декомпозеров. В этом случае в формулу (8.3) необходимо ввести коэффициент k, учитывающий долю алюминатного раствора в пульпе питания декомпозеров:

$$k = \frac{1588}{1588 + (Al_2O_3)_{ал} \cdot \text{з.о.} \cdot (1 + 0,024w)}, \quad g' = k \cdot g, \quad (8.4)$$

где w — влажность затравочного гидроксида алюминия, %; з. о. — затравочное отношение — отношение количества Al₂O₃ в затравке к ее количеству в алюминатном растворе при декомпозиции:

$$\text{з.о.} = \left(\frac{Q}{V}\right) \text{з.о.} = \frac{Q}{V \cdot (Al_2O_3)_{ал}}, \quad \text{или} \quad \text{з.о.} = \frac{(Al_2O_3)_{затр}}{(Al_2O_3)_{ал.р-р}}, \quad (8.5)$$

где Q — количество Al₂O₃ в затравочном гидроксиде, поступающем на V м³ алюминатного раствора, кг; (Al₂O₃)_{ал} — концентрация Al₂O₃ в алюминатном растворе, г/л; (Al₂O₃)_{затр}, (Al₂O₃)_{ал.р-р} — содержание Al₂O₃ в затравке и алюминатном растворе соответственно, мас. %.

Аппаратурно-технологическая схема декомпозиции. На рис. 8.16 представлена аппаратурно-технологическая схема декомпозиции. Алюминатный раствор с температурой 60–75 °С поступает на декомпозицию, смешивается с затравочным гидроксидом и распределяется по ниткам в головные декомпозеры системы декомпозиции. Разложение алюминатного раствора производится в батареях декомпозеров (нитках), в состав которых входят декомпозеры различных конструкций.

Транспортировка пульпы из декомпозера в декомпозер в нитках осуществляется с помощью сифонов и перетоков, в декомпозерах с воздушным перемешиванием — с помощью транспортных аэро-лифтов. Для увеличения скорости потока гидроксидной пульпы могут использоваться насосы.

Из последнего ряда декомпозеров пульпа подается на сгущение для отделения кристаллов гидроксида алюминия от маточного раствора. Аппараты для сгущения гидратной пульпы те же, но отличаются от сгустителей и промывателей красного шлама тем, что угол наклона днища конуса составляет 18–20 градусов.

После промывки и фильтрации гидроксид направляют на кальцинацию.

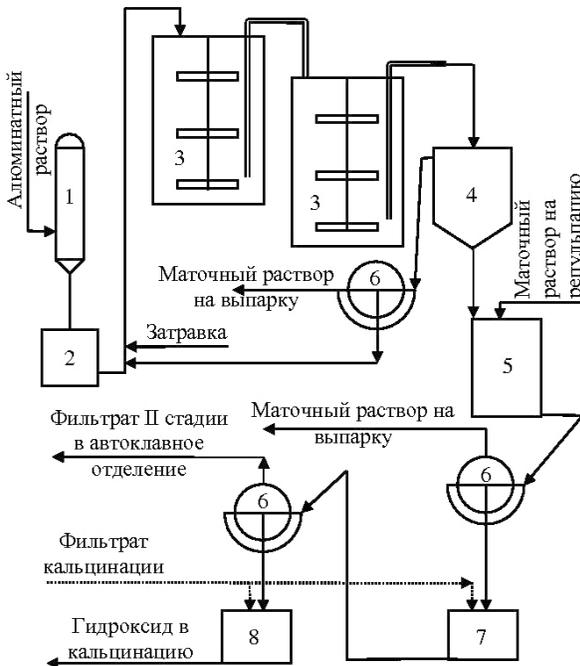


Рис. 8.16. Упрощенная аппаратурно-технологическая схема декомпозиции:

- 1 — установка вакуум-охлаждения; 2 — бак-сборник; 3 — декомпозеры;
- 4 — сгуститель; 5 — мешалка; 6 — фильтры; 7 — репульпатор;
- 8 — производственная мешалка

9. УПАРИВАНИЕ МАТОЧНОГО РАСТВОРА

Для подготовки маточного раствора после декомпозиции к выщелачиванию новой порции боксита из процесса должна быть выведена вода, добавленная ранее для разбавления вареной пульпы. Количество воды, которую надо выпарить, примерно соответствует разности между объемами алюминатного и оборотного растворов. Кроме сведения баланса по воде, в ходе процесса выпарки попутно решается задача очистки алюминатных растворов от примесей: соды, органики, кремнезема (гидроалюмосиликата натрия) и сульфата натрия. Сода образуется в основном в результате деауксификации щелочи карбонатами, присутствующими в боксите и извести:



а также при поглощении щелочно-алюминатным раствором углекислого газа из воздуха:



Упариванием (или выпариванием) называют процесс концентрирования жидких растворов путем частичного удаления растворителя (воды) испарением при кипении жидкости.

Для упаривания растворов обычно используют тепло водяного пара, который называют первичным или «острым» паром. Пар, образующийся при выпаривании кипящего раствора, называют вторичным или паром самоиспарения. Для процесса используют выпарные аппараты (см. рис. 9.3–9.9).

В процессе выпаривания воды из маточного раствора с увеличением концентрации щелочи в растворе с 155–165 до 300–305 г/л Na_2O_k кристаллизуется и выделяется в осадок сода, содосульфатные соединения и органические примеси.

Часть солей отлагается на теплообменной поверхности, тем самым резко снижая теплопередачу. Выделившиеся на греющих трубках соли периодически растворяют в слабых маточных растворах или промывках.

Растворимость соды в щелочно-алюминатных растворах резко снижается с повышением концентрации растворов. Для синтетического раствора с концентрацией ≈ 300 г/л Na_2O растворимость Na_2CO_3 составляет $\approx 8\%$ от $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ (см. рис. 9.1). В производственных растворах растворимость соды выше на 1,5–2,0%, поскольку она

содержит органические примеси, повышающие вязкость растворов и мешающие отделению солей.

Органические вещества отделяют от раствора вместе с содой в составе так называемой «рыжей соды» — моногидрат соды — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Органические вещества окрашивают соду в характерный рыжий цвет. Органические примеси поступают в процесс в основном с бокситом. Часть органических веществ выводится из процесса с красным шламом и при кальцинации глинозема, бóльшая же часть их удаляется при выпарке, так как увлекается из раствора с кристаллами соды.

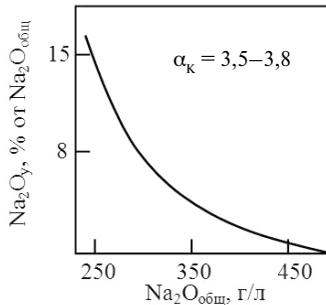


Рис. 9.1. Растворимость соды в щелочно-алюминатных растворах при температуре кипения под атмосферным давлением

При переработке бокситов, содержащих серу, происходит постепенное обогащение оборотных растворов сульфатом натрия Na_2SO_4 . Растворимость сульфата натрия близка к растворимости соды — падает с ростом концентрации щелочи; на заключительной стадии выпарки создаются условия для кристаллизации содосульфатной смеси с преобладающим количеством сульфата.

При выпарке также происходит выделение кремнезема в осадок в виде гидроалюмосиликата натрия, который, осаждаясь на стенках трубок, снижает коэффициент теплопередачи выпарных аппаратов. Вредное влияние кремнезема может быть в значительной степени уменьшено обескремниванием маточного раствора.

Выпарка маточных растворов проводится в многокорпусных выпарных батареях (см. рис. 9.2), работающих под вакуумом и позволяющих многократно использовать вторичный пар.

Выпарка растворов под вакуумом имеет следующие преимущества:

- снижается температура кипения раствора, что увеличивает по-

лезную разность температур и количество тепла, идущего от греющего пара к раствору;

- вторичный пар из аппарата с повышенным давлением можно использовать как греющий в аппаратах с низким давлением и в результате уменьшить расход свежего пара;

- возможность уменьшить поверхность нагрева раствора и таким образом применять более компактные и дешевые выпарные аппараты.

К недостаткам можно отнести то, что применение вакуума увеличивает стоимость выпарной установки, т. к. требуются дополнительные затраты на устройства, обеспечивающие разрежение в системе: конденсаторы, ловушки, вакуум-насосы, парожеторные установки, и соответственно увеличиваются эксплуатационные расходы.

Если пренебречь потерями тепла в окружающую среду, расход свежего пара сокращается по мере увеличения числа корпусов (кратности выпарки) в батарее. Одновременно при отсутствии потерь число корпусов не влияет на производительность батареи по выпаренной воде, определяемую переданным раствору количеством тепла Q :

$$Q = F \cdot k \cdot \Delta t,$$

где F — поверхность теплообмена, м^2 ; k — коэффициент теплопередачи, $\text{кВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; Δt — полезная разность температур (между t_1 — температурой греющего пара и t_2 — температурой раствора), $^\circ\text{С}$.

Выбор t_1 ограничивается условиями выделения гидроалюмосиликата натрия и возрастающей коррозией греющих трубок: $t_1 \leq 150$ $^\circ\text{С}$. Выбор t_2 ограничивается возрастающей с понижением температуры вязкостью раствора и затратами на создание вакуума. При разрежении в последнем корпусе 0,08 МПа t_2 составляет 60 $^\circ\text{С}$, что соответствует значению $\Delta t = 150 - 60 = 90$ $^\circ\text{С}$. Однако реальное значение Δt ниже расчетного на величину полной температурной депрессии θ :

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3,$$

где θ_1 — физико-химическая температурная депрессия, определяемая как разность в температурах кипения раствора и чистого растворителя при постоянном давлении; θ_2 — гидростатическая депрессия, определяемая как разность в температурах кипения в верхнем и нижнем слоях раствора в выпарном аппарате; θ_3 — гидравлическая депрессия, обусловленная снижением давления вторичного пара из-за гидравлических сопротивлений в паропроводах между корпусами.

Разность между температурой кипения раствора и температурой

кипения воды при том же давлении называют физико-химической температурной депрессией. Величина этой депрессии (θ_1) зависит от природы растворенного вещества, концентрации раствора и давления, при котором происходит его кипение. С повышением концентрации температурная депрессия возрастает; для раствора, содержащего $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = 300$ г/л, она достигает 15–20 °С. Таким образом, температура кипения такого раствора при атмосферном давлении равна 115–120 °С. Температура же образующегося пара практически равна температуре кипения воды, т. е. 100 °С.

Суммарная величина θ составляет величину не менее 40 °С, а оставшаяся разность температур не превышает 50 °С. Реальный удельный расход пара уменьшается с ростом выпарных аппаратов в выпарной установке до какого-то определенного предела (как правило, для отечественных заводов при значении кратности не выше 5). Поэтому с ростом числа корпусов в батарее растет величина потерь, производительность батареи снижается при одновременном увеличении капитальных затрат. Вопрос об оптимальном числе корпусов в батарее должен решаться после детальных технико-экономических расчетов, учитывающих влияние всех перечисленных выше факторов.

9.1. Факторы, влияющие на процесс упаривания маточных щелочно-алюминатных растворов

Концентрация щелочи в растворе. Исследователями установлена зависимость растворимости соды от концентрации каустической щелочи в растворе. С увеличением содержания каустической щелочи в упариваемом растворе с 290 до 311 г/л Na_2O_K концентрация карбонатной щелочи (соды) уменьшается с 7,8 до 6,8%. С ростом концентрации Na_2O_K в растворе растворимость соды снижается (см. рис. 9.1).

Вязкость, крупность осадка, температура процесса. Упаривание щелочных алюминатных растворов при низкой температуре повышает вязкость растворов, при этом образуются мелкие кристаллы соды, что затрудняет их осаждение и отделение от раствора в содоотстойнике. При высокой температуре упаривания вязкость раствора уменьшается, образуются крупные кристаллы соды, и осаждение соды проходит быстро.

Выделение соды из раствора в основном происходит при 280 г/л Na_2O_K в первом корпусе выпарной батареи, в который подают «острый»

пар. Для уменьшения инкрустации и устранения забивки кипячительных труб осадком раствор рекомендуется упаривать при температуре ниже $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, на практике выпарку ведут при $t = 120\text{--}135\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Примеси, присутствующие в щелочном алюминатном растворе. Основные примеси — это сода (карбонат), органические вещества, соединения кремния (ГАСН) и соединения серы. Органические примеси повышают вязкость растворов и вызывают переизмельчение содового осадка. Избыток органических веществ поглощается (сорбируется) содой. Вредное влияние органических соединений устраняют спеканием боксита с оборотной содой или повышением дозировки извести.

Пересыщение раствора кремнеземом при высокой температуре в первом корпусе выпарной батареи вызывает быструю кристаллизацию гидроалюмосиликата натрия. Скорость зарастания поверхности трубок прямо пропорциональна температуре раствора и обратно пропорциональна концентрации раствора. Осадок осаждается на стенках греющих труб в виде плотной накипи и снижает коэффициент теплопередачи. Для ее удаления проводят периодическую чистку батареи раствором $6\text{--}10\%$ H_2SO_4 с добавлением $1\text{--}2\%$ раствора ингибитора.

Присутствие соединений серы в упариваемых растворах снижает срок службы кипячительных труб за счет увеличения коррозионного воздействия.

9.2. Схемы многоступенчатых выпарных установок

В зависимости от движения пара и раствора различают три схемы установок для упаривания (см. рис. 9.2).

В прямоточной схеме (см. рис. 9.2, а) исходный раствор центробежным насосом подается в первый корпус; в трубчатый нагреватель (греющую камеру) этого же корпуса поступает и пар, который отдает тепло менее нагретой поверхности теплообменных трубок; трубки отдают тепло находящемуся в них раствору, который вскипает и концентрируется. Образовавшийся пар используется в следующем аппарате.

Из первого корпуса раствор самотеком проходит все корпуса батареи, постепенно становясь все более концентрированным. Направление движения пара такое же, как и раствора. Пар, образовавшийся при выпаривании раствора в первом корпусе, — вторичный пар, поступает в трубчатый нагреватель II корпуса. Вторичный пар последнего (IV) корпуса и холодная вода поступают в барометрический конденсатор. При конденсации этого пара в системе создается разрежение. Уменьшение

давления по корпусам от I к последнему обеспечивает кипение раствора в каждом последующем корпусе при более низкой температуре. Воздух и газы из упариваемого раствора откачиваются вакуумным насосом.

При достижении массовой концентрации раствора 250 г/л Na_2O_K из него начинает интенсивно выкристаллизовываться сульфат натрия Na_2SO_4 , а при концентрации 280 г/л Na_2O_K выпадает основная масса карбонатной соды Na_2CO_3 . В конечном итоге откристаллизовавшаяся сода представляет собой твердый раствор беркеита ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) и моногидрата соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Достоинства прямоточной схемы: рациональное использование термических параметров нагретого раствора (затраты греющего пара на 5–10 % ниже, чем при противоточной схеме); отсутствие насосов для перекачки раствора из корпуса в корпус и, как следствие, снижение капитальных и эксплуатационных затрат. Недостатки схемы следующие: в головном корпусе в условиях низких концентраций и высоких температур происходит интенсивное зарастание греющих трубок гидроалюмосиликатом натрия, в последнем корпусе в условиях низких температур и высоких концентраций затрудняется отделение мелкодисперсной соды и сульфатов.

В противоточной схеме (рис. 9.2, б) исходный раствор подается в последний (IV) корпус, а из него последовательно перекачивается через все корпуса в I, куда поступает греющий пар с ТЭЦ.

Для прямоточной схемы (а):

t греющего пара, °С:	155	115	95	75
t раствора, °С:	135	105	85	60

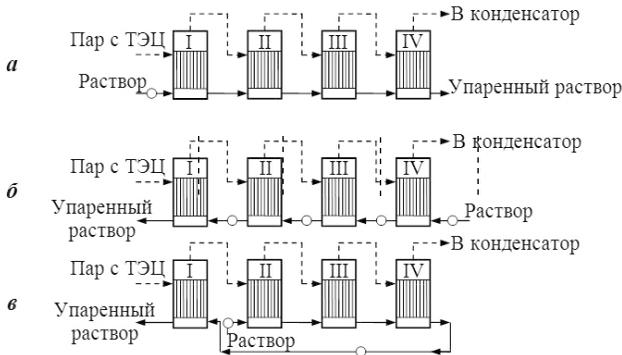


Рис. 9.2. Схемы многоступенчатых выпарных установок (батареи): о — насос

Преимуществом противоточной схемы является возможность работы с растворами с более высоким содержанием примесей (и, как следствие, более вязкими), чем при прямотоке, поскольку концентрация раствора возрастает одновременно с повышением температуры. Для этой схемы характерно также меньшее зарастание греющих трубок ГАСНом из-за увеличения растворимости его с ростом концентрации раствора.

К недостаткам этой схемы относятся большие капитальные и эксплуатационные затраты в связи с использованием насосов, перекачивающих раствор из корпуса в корпус, а также усиленный коррозионный износ кипятильных трубок последних корпусов, работающих в условиях высоких температур и концентраций.

В схеме смешанного тока (см. рис. 9.2, в) раствор поступает в корпус, обогреваемый вторичным паром (II), затем идет самотеком в следующие (III и IV) корпуса, а затем — уже в корпус I, куда поступает свежий пар. Эта схема является компромиссной между первыми двумя; сохраняя преимущества противоточной, она в то же время дает возможность снизить капитальные и эксплуатационные затраты из-за снижения количества насосов для перекачки растворов. Она подходит для упаривания растворов с высоким содержанием соды и органики.

9.3. Конструкции выпарных аппаратов

В глиноземном производстве применяются выпарные аппараты с трубчатой теплообменной поверхностью. Среди них — аппараты пленочного типа, с естественной и принудительной циркуляцией, двухходовые.

На рис. 9.3, б представлен выпарной аппарат с падающей пленкой с вынесенной греющей камерой (кипятильником). Раствор подается сверху через патрубок 1 в верхнюю растворную камеру 2. Для создания пленочного движения раствора по трубам применяются различные оросительные устройства. Наибольшее распространение получили тангенциальные насадки 3. Поступая в такие насадки, пар закручивается и стекает по периметру трубы. Образующийся вторичный пар движется по всему сечению трубки параллельно пленке раствора, затем пар и раствор попадают в сепаратор 4, откуда вторичный пар отводится из аппарата через патрубок 5, а раствор — через патрубок 6. Греющий пар поступает через патрубок 7, а конденсат удаляется через патрубок 8.

Для упаривания растворов с выделением твердой фазы (соды) применяются аппараты с циркуляцией раствора естественной и принудительной (см. рис. 9.5), что обеспечивает многократное прохождение раствора по греющим трубкам. Таким образом, предотвращается быстрое зарастание греющих трубок содой и их коррозионный износ. В двухходовых аппаратах (см. рис. 9.8) с естественной циркуляцией вынесенная зона кипения делит греющие трубки на внутренние и внешние и образует циркуляционный контур. В нем по внутренним трубкам под зоной кипения раствор движется вверх, а по внешним — вниз, что приводит к улучшению теплообмена в аппарате.

На отечественных глиноземных заводах применяют выпарные аппараты с поверхностью нагрева (поверхность греющих трубок) до 2500 м². Размеры греющих трубок: длина — 7–9 м, диаметр — 22, 36, 38 и 57 мм.

Расход греющего пара на выпарке маточных растворов определяется кратностью выпарки. Для современной пятикорпусной батареи он составляет 0,3 т пара на 1 т выпаренной воды.

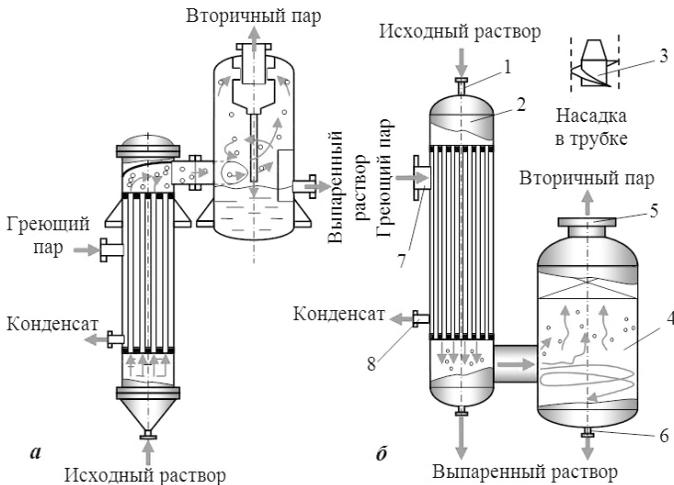


Рис. 9.3. Выпарные пленочные аппараты с восходящей (поднимающейся) — *а* и нисходящей (падающей) — *б* пленкой жидкости с вынесенной греющей камерой:

- 1 — патрубок для подвода раствора; 2 — верхняя растворная камера;
 3 — тангенциальная насадка; 4 — сепаратор; 5 — патрубок для выхода вторичного пара; 6 — патрубок для отвода крепкого раствора; 7 — патрубок для подвода греющего пара; 8 — патрубок для выхода конденсата

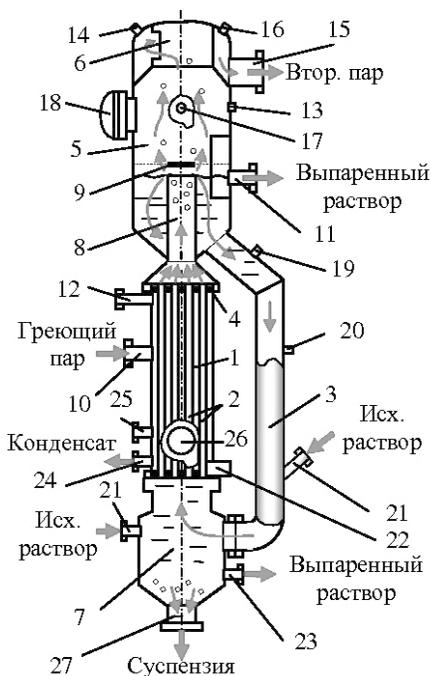


Рис. 9.4. Выпарной аппарат с естественной циркуляцией, соосной греющей камерой, вынесенной зоной кипения и солеотделителем:

- 1 — греющая камера; 2 — пучок трубок; 3 — циркуляционная труба;
 4 — трубная решетка; 5 — сепаратор; 6 — каплеотделитель (брызгоуловитель); 7 — зона отстаивания (содоотделитель); 8 — труба вскипания;
 9 — брызгоотбойник; (П. — патрубков)
 10 — П. для подвода греющего пара; 11 — П. для отвода крепкого раствора;
 12 — П. для отвода неконденсирующихся газов; 13 — П. для установки манометра; 14 — П. для удаления воздуха из парового пространства аппарата;
 15 — П. для выхода вторичного пара; 16 — П. для промывки трубного пространства; 17 — смотровое окно; 18 — люк для осмотра сепаратора;
 19 — П. для установки термометра; 20 — П. для забора пробы;
 21 — П. для подвода раствора; 22 — указатель уровня конденсата;
 23 — П. для слива раствора; 24 — П. для выхода конденсата; 25 — П. для промывки межтрубного пространства; 26 — люк на греющей камере;
 27 — П. для удаления осадка

(изображение конструкторских элементов на других рисунках для упрощения отсутствует)

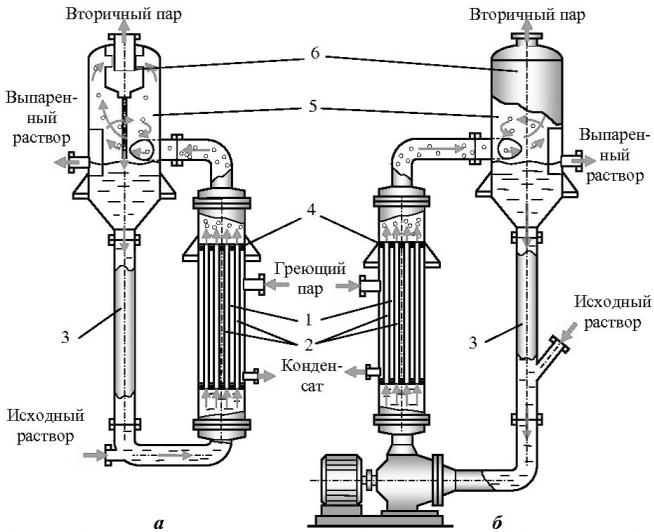


Рис. 9.5. Выпарные аппараты с естественной — *а* и принудительной — *б* циркуляцией с вынесенными греющей камерой и зоной кипения: 1 — греющая камера; 2 — пучок трубок; 3 — циркуляционная труба; 4 — трубная решетка; 5 — сепаратор; 6 — каплеотделитель; 7 — насос

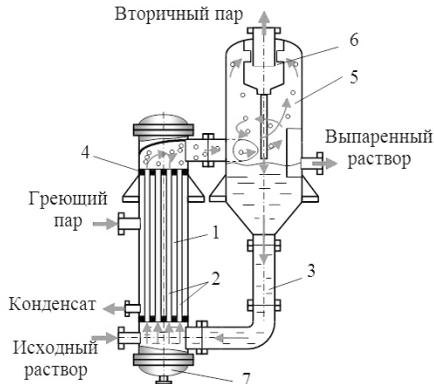


Рис. 9.6. Выпарной аппарат с естественной циркуляцией с вынесенной греющей камерой: 1 — греющая камера; 2 — пучок трубок; 3 — циркуляционная труба; 4 — трубная решетка; 5 — сепаратор; 6 — каплеотделитель; 7 — днище

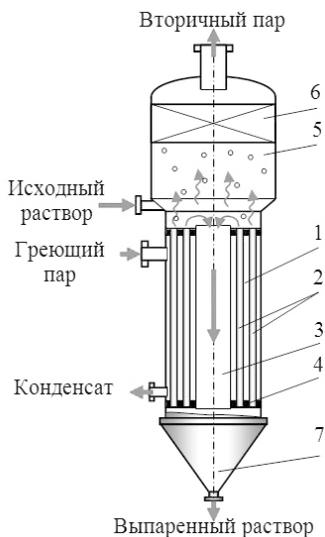


Рис. 9.7. Выпарной аппарат с естественной циркуляцией, соосной греющей камерой и центральной циркуляционной трубой: 1 — греющая камера; 2 — пучок трубок; 3 — циркуляционная труба; 4 — трубная решетка; 5 — сепаратор; 6 — каплеотделитель; 7 — коническое днище

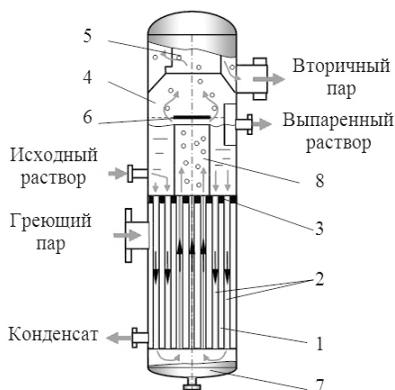


Рис. 9.8. Выпарной аппарат с двухходовой греющей камерой: 1 — греющая камера; 2 — пучок трубок; 3 — трубная решетка; 4 — сепаратор; 5 — каплеотделитель; 6 — брызгоотбойник; 7 — днище; 8 — труба вскипания

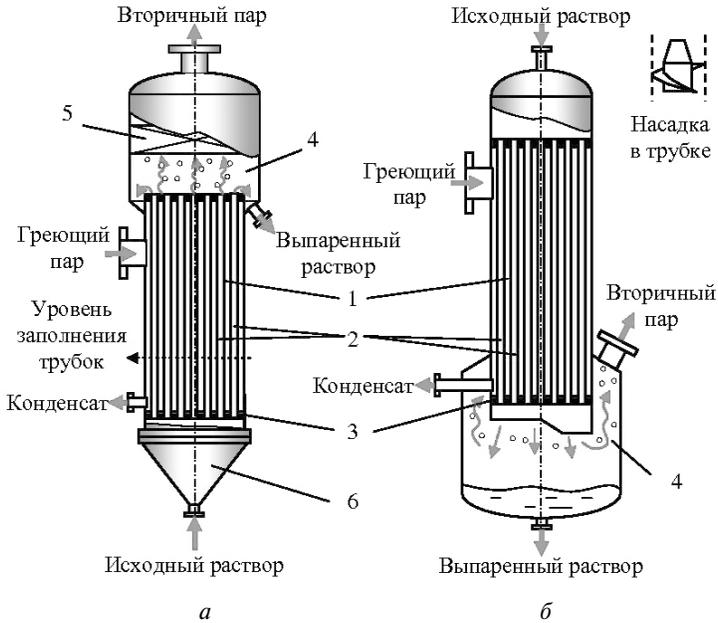


Рис. 9.9. Выпарные пленочные аппараты с восходящей (поднимающейся) — *а* и нисходящей (падающей) — *б* пленкой жидкости: 1 — греющая камера; 2 — пучок трубок; 3 — трубная решетка; 4 — сепаратор; 5 — каплеотделитель; 6 — коническое днище

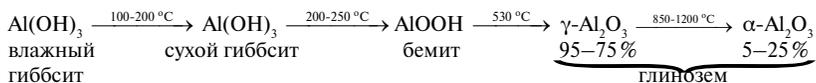
10. КАЛЬЦИНАЦИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Заключительным переделом всех технологических схем глиноземного производства является кальцинация. Цель кальцинации — перевод исходного гидроксида алюминия в товарную продукцию — металлургический глинозем для электролитического производства алюминия и неметаллургический — для различных отраслей промышленности (электротехнической, керамической и др.).

Глинозем — технический оксид алюминия Al_2O_3 — белый кристаллический порошок, состоящий из модификаций $\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$. Нерастворим в воде; содержит небольшое количество примесей: SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , ZnO , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , H_2O — в сумме не более 0,95–1,88% (см. табл. 10.1). Глинозем получают из алюминийсодержащих руд, преимущественно из бокситов, и используют в качестве сырья для получения алюминия.

Процесс кальцинации заключается в термическом воздействии на гидроксид алюминия, в результате последовательно протекают процессы: при 110–120 °С из гидроксида начинается удаление внешней влаги, при 200–250 °С гиббсит теряет молекулы кристаллизационной воды и превращается в бемит; при температуре около 500 °С бемит превращается в безводный $\gamma-Al_2O_3$ и при температуре выше 850 °С происходит превращение $\gamma-Al_2O_3$ в $\alpha-Al_2O_3$. Все эти превращения идут с поглощением значительного количества тепла (эндотермический процесс), кроме превращения $\gamma-Al_2O_3$ в $\alpha-Al_2O_3$ (экзотермический процесс). Основное количество тепла затрачивается при нагревании материала до 500–600 °С, когда происходит испарение выделяющейся влаги и разложение гиббсита:

(10.1)



Скорость фазовых превращений гидроксида алюминия возрастает в присутствии минерализаторов; одновременно снижается температура этих превращений. Скорость превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ для Al_2O_3 зависит от скорости внутренней перестройки решетки оксида, которая в большинстве случаев является лимитирующей стадией всего процесса кальцинации. В качестве минерализаторов можно применить AlF_3 , B_2O_3 и др.

Таблица 10.1

Технические требования к глинозему и области его применения (ГОСТ 30558—98)								
Массовая доля примесей, %, не более								
Марка	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂ + V ₂ O ₅ + + Cr ₂ O ₃ + MnO	ZnO	P ₂ O ₅	Сумма Na ₂ O+K ₂ O в пересчете на Na ₂ O	Потери массы при прокаливании, (300—1100 °С), , не более	Применение
Г-000 Г-00	0,02 0,02	0,01 0,03	0,01 0,01	0,01 0,01	0,001 0,002	0,3 0,4	0,6 1,2	Производство вы- ших марок алюми- ния электролизом и специальных видов керамики
Г-0	0,03	0,05	0,02	0,02	0,002	0,5	1,2	Производство высо- ких марок алюми- ния электролизом и специальных видов керамики
Г-1	0,05	0,04	0,02	0,03	0,002	0,4	1,2	Производство сред- них марок алюминия электролизом
Г-2	0,08	0,05	0,02	0,03	0,002	0,5	1,2	Производство низких марок алюминия электролизом

Примечание. В глиноземе марки Г-1, выпускаемом из бокситового сырья, допускается массовая доля оксида железа (III) не более 0,05%, сумма оксида натрия и оксида калия в пересчете на оксид натрия не более 0,5%.
Если фракции «-45 мкм» не более 25%, то к марке добавляется буква «К» — крупнозернистый. Например: Г-00К.

Так, добавки 0,5–1 % AlF_3 или 0,1–0,2 % B_2O_3 позволили получить при 1200 °С в течение 30 минут продукт с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ –80 %.

Поэтому добавка к гидроксиду алюминия небольших количеств соединений фтора позволяет увеличить производительность печей кальцинации и снизить расход топлива. Глинозем, полученный в присутствии фтора, имеет шероховатую поверхность, большую плотность, он меньше пылит при транспортировании и загрузке. Однако такой глинозем медленнее растворяется в электролите и весьма абразивен.

10.1. Физико-химические свойства глинозема

За последние десятилетия в связи с внедрением новых типов электролизеров (с обожженными анодами и верхним токоподводом) мощностью до 500 кА, повышением уровня автоматизации процесса электролиза, степени очистки отходящих газов резко возросли требования к физическим и минералогическим характеристикам глинозема. Качество получаемого глинозема определяется минимальным содержанием примесей, крупностью (дисперсностью) и фазовым составом (α , γ). В настоящий момент у нас в стране и за рубежом существует деление глинозема по его физическим свойствам на мучнистый, песчаный (песочный) и недообожженный глинозем (табл. 10.2).

Таблица 10.2

Физические свойства глинозема

Свойства	Мучнистый	Песчаный	Недообожженный
Количество фракций –45 мкм, %	20–50	<10	10–20
Средний размер частиц, мкм	40–50	80–100	50–80
Угол естественного откоса, град	>45	30–35	30–40
Удельная поверхность, м ² /г	<5 (30–70)	>35 (60–80)	35
Абсолютная плотность, г/см ³	3,9	min 3,7	max 3,7
Насыпная плотность, г/см ³	<0,75	>0,85	>0,85

Плотность характеризует степень прокалики глинозема, а угол естественного откоса и насыпная масса — способность глинозема к образованию хорошего теплоизоляционного слоя на корке электролита.

Скорость растворения является наиболее значимым показателем качества глинозема. Промышленный опыт показывает, что узкий ди-

апазон частиц глинозема +45–100 мкм со сдвигом крупности ближе к 100 мкм и содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не более 10 % (остальное $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) обеспечивают хорошую смачиваемость и удовлетворительную скорость растворения глинозема в электролите. Слишком мелкий глинозем пылит при транспортировке и загрузке в электролизную ванну, слишком крупный глинозем медленно растворяется в электролите, оседает на дне ванны и образует осадки-коржи.

Существует ГОСТ на глинозем (см. табл. 10.1), по которому товарный глинозем должен иметь минимальное содержание вредных примесей: Fe_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , P_2O_5 , ZnO и др.

Примеси щелочных металлов разлагают криолит-глиноземный расплав: $3\text{K}_2\text{O} + 2\text{AlF}_3 = 6\text{KF} + \text{Al}_2\text{O}_3$, AlF_3 является наиболее дорогой составляющей криолита. При разложении AlF_3 меняется также криолитовое отношение в ванне, что приводит в дальнейшем к изменению теплоемкости электролита и температуры его плавления; возникает необходимость постоянной корректировки состава электролита и увеличивается расход фторсолей на производство 1 т алюминия.

Вредной примесью является присутствие влаги (п. п. п.) в глиноземе; вода в расплаве диссоциирует, и H_2 выделяется на катоде вместо Al . Кроме того, H_2O взаимодействует с электролитом: $2(n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3) + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} \uparrow + 2n\text{NaF}$, получается фтористый водород (HF) — очень летучий и вредный (яд) для здоровья и окружающей среды газ.

Значение п. п. п. 0,8–1,0 % соответствует 25–30 % содержания $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (для ТВП), что отвечает расходу фтористых солей 100 кг на 1 т Al . Значение п. п. п. около 0,4 % соответствует 60–80 % содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что отвечает расходу фтористых солей 30–40 кг на 1 т Al . Первые цифры отвечают практике отечественных алюминиевых заводов.

Оксиды металлов с меньшим напряжением разложения, чем у Al_2O_3 , — FeO , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 и др., которые поступают в электролит с глиноземом, во время электролиза разлагаются электрохимически с выделением на катоде металла, загрязняющего алюминий. Возможно также протекание реакций между этими оксидами и металлическим или растворенным алюминием с образованием Al_2O_3 — снижается выход по току. Примеси титана, ванадия, хрома и марганца значительно снижают электрическую проводимость алюминия, и поэтому они особенно нежелательны для металла, применяющегося в электротехнической промышленности.

Примесь P_2O_5 присутствует в малых количествах в глиноземе, является одной из вреднейших. Фосфор понижает коррозионную стойкость алюминия и повышает его краснеломкость даже при малых концентрациях. Кроме того, наличие в электролите P_2O_5 улучшает смачивание расплавом угольных частиц, что приводит к плохому отделению пены, повышению электросопротивления электролита и нарушению технологии.

Содержание примесей в глиноземе почти целиком определяется чистой исходного гидроксида, но при использовании барабанных печей отмечается ухудшение качества Al_2O_3 (повышение содержания SiO_2 и Fe_2O_3) из-за истирания и/или разрушения футеровки в области высоких температур.

При электролитическом производстве Al важное значение имеет гранулометрический состав — дисперсность получаемого оксида алюминия. Дисперсность так же, как и химический состав, в первую очередь определяется дисперсностью исходного гидроксида. В меньшей степени она зависит от условий обжига при кальцинации. Во всем интервале температур обезвоживание гидроксида и кристаллизация сначала $\gamma-Al_2O_3$, а затем частично $\alpha-Al_2O_3$ идут с сохранением размеров и формы исходного гидроксида. При повышении температуры выше $1050\text{ }^\circ\text{C}$ для печей КС (кипящего слоя) и $1200\text{ }^\circ\text{C}$ — для барабанных, а также с увеличением скорости нагрева происходит разрушение псевдоморфоз и появление большего числа мелких частиц. Наблюдается также некоторое измельчение гидроксида алюминия при его дегидратации, в основном в интервале температур $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$. Это измельчение тем сильнее, чем выше скорость нагрева гидроксида.

Фазовый состав глинозема (соотношение $\gamma-Al_2O_3$ и $\alpha-Al_2O_3$) зависит в первую очередь от температуры и продолжительности обжига. Увеличение времени обжига в зоне высоких температур, так же как и увеличение максимальной температуры кальцинации, ведет к увеличению содержания $\alpha-Al_2O_3$.

В ГОСТе нет требований по содержанию $\alpha-Al_2O_3$ (см. табл. 10.1), в то же время обязательно указывается величина п.п.п. Как показали исследования, значение п. п.п. $< 1\%$ соответствует содержанию $\alpha-Al_2O_3 \geq 25\%$ для барабанных печей и $5\text{--}10\%$ для печей кипящего слоя (КС).

Фазовый состав глинозема определяет скорость его растворения в электролите. Модификация $\gamma-Al_2O_3$ лучше растворяется в криолит-

глиноземном расплаве, чем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При криолитовом отношении (К.О.) = 3,0 скорость растворения $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ выше, чем у $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в 1,2 раза, а при К.О. = 2,4 эта скорость выше уже в 2 раза.

В России на большинстве отечественных глиноземных заводов глинозем по химическому составу отвечает современным требованиям. По физическим характеристикам его можно отнести к глинозему мучнистого типа. Американские заводы получают и применяют песочный глинозем. Европейские и японские заводы применяют мучнистый, частично песочный и недообожженный глинозем.

10.2. Аппаратурное оформление передела кальцинации (ТВП+БХ)

На большинстве отечественных заводов кальцинация глинозема осуществляется в трубчатых вращающихся печах (ТВП), а охлаждение прокаленного глинозема — в барабанных холодильниках (БХ) или холодильниках кипящего слоя. Аппаратурно-технологическая схема кальцинации показана на рис. 10.1.

Промытый гидроксид алюминия из бункера 5 пластинчатым питателем 6 подается в смеситель 4, где смешивается с пылью, возвращаемой из газоочистных устройств 7, 8. Перемешанный с пылью гидроксид по наклонной течке 12 поступает в печь 3, по мере продвижения материала по длине печи происходит обжиг; протекают превращения (см. формулу (10.1)). Выходящий из печи глинозем охлаждается в холодильнике 1, после чего камерным насосом транспортируется в бункера готовой продукции. Для улавливания пыли, уносимой из печи топочными газами, установлены мультициклоны 7 и электрофильтр 8.

Термический КПД рассмотренной установки (ТВП+БХ) для кальцинации не превышает 45%, что объясняется большими безвозвратными потерями тепла с отходящими из печи газами и прокаленным глиноземом — неэффективным использованием тепла отходящих газов и глинозема. Расход тепла на кальцинацию высок и составляет 5000–5900 кДж на 1 кг глинозема.

В целях снижения расхода топлива и повышения производительности трубчатых печей кальцинации для охлаждения глинозема вместо барабанных холодильников применяют циклонные теплообменники и холодильники кипящего слоя (см. рис. 10.7, 10.8).

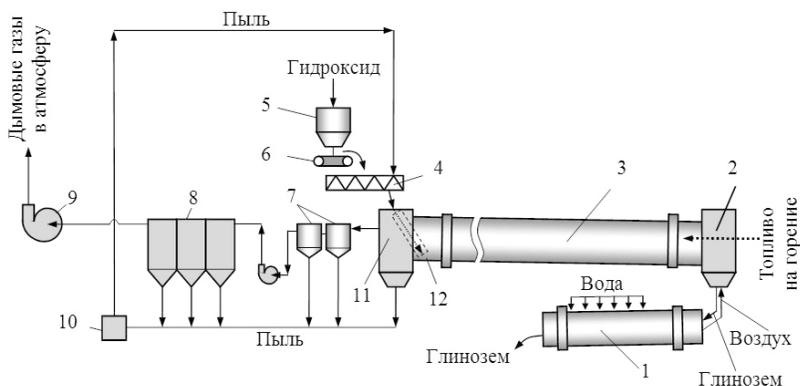


Рис. 10.1. Аппаратурно-технологическая схема процесса кальцинации:
 1 — барабанный холодильник (БХ); 2 — топочная камера; 3 — трубчатая вращающаяся печь (ТВП); 4 — шнековый смеситель;
 5 — загрузочный бункер; 6 — пластинчатый питатель;
 7 — мультициклоны; 8 — электрофильтр; 9 — дымосос; 10 — насос;
 11 — загрузочная головка; 12 — течка для подачи гидроксида в печь

10.3. Трубчатые вращающиеся печи (ТВП)

На отечественных заводах для кальцинации глинозема установлены вращающиеся печи длиной 35–185 м и диаметром 2,5–5,0 м. Характеристика печей ТВП и барабанных холодильников представлена в табл. 10.3 и табл. 10.4 соответственно.

Печь представляет собой стальной барабан (см. рис. 10.3) из листовой стали толщиной 20–70 мм, футерованный изнутри огнеупорным кирпичом. Основным материалом для футеровки печей глиноземных заводов служит шамот. Высокотемпературные зоны печей выкладывают из хромомagneзитового, магнезитового и периклазошпинелидного огнеупорного кирпича. Толщина футеровки составляет 230–350 мм. Как правило, диаметр барабана по всей длине печи одинаков, но в некоторых печах для изменения скорости перемещения материалов (для увеличения времени пребывания глинозема) в зоне высоких температур при неизменном наклоне печи диаметр барабана изменяют. Уклон барабана к горизонту составляет 1–5°. На корпусе печи укреплены бандажы (стальные обточенные кольца), которы-

ми он опирается на опорные ролики. Вал каждого ролика установлен в подшипниках, укрепленных в стальной раме, которая прочно связана с массивным железобетонным фундаментом (опорой печи). Печь приводится во вращение от электродвигателя через редуктор. Скорость вращения барабана 1–2 об/мин. Кроме главного привода, печь имеет вспомогательный, который применяется для поворачивания печи во время монтажных, ремонтных и аварийных работ.

Нижним горячим концом печной барабан входит в топливную головку печи, верхним холодным концом — в загрузочную головку.

Загрузочная головка имеет устройство для загрузки гидроксида и отверстие для выхода топочных газов. Топливная головка изнутри футерована шамотом, спереди она имеет отверстия для форсунок или горелок, а также смотровые и рабочие окна. В нижней части топливной головки расположена течка, через которую прокаленный глинозем пересыпается в холодильник. В качестве топлива для печей кальцинации используют мазут и природный газ. Мазут подается в печь нагретым до 90–110 °С под давлением 1,5–2,5 МПа.

Небольшой участок печного барабана, непосредственно примыкающий к загрузочной головке, не имеет футеровки. Здесь установлены теплообменные устройства в виде металлических полок, которые создают завесу из влажного гидроксида для выходящих из печи газов.

На наружной поверхности барабана закрепляют стальные опорные бандажи в виде неразрывных колец шириной 400–800 мм. Опорные бандажи воспринимают всю нагрузку от массы барабана, достигающую 70–400 т. Для больших печей применяют кованные бандажи прямоугольного сечения, которые надевают на корпус свободно, с небольшим зазором, учитывая последующее тепловое расширение барабана. Каждый бандаж опирается на два ролика, вращающиеся во время работы печи. Ширина роликов обычно на 50–100 мм больше ширины бандажа.

Между опорами барабан вращающейся печи испытывает напряжение на изгиб. Величина пролета между опорами зависит от диаметра барабана, его суммарной массы, толщины кожуха и т. д. и составляет 26–30 м. Иногда кожух печей дополнительно усиливают кольцами жесткости.

Барабан вращается вокруг своей оси со скоростью 0,6–2,0 об/мин. Регулирование числа оборотов барабана производят специальным устройством. Привод состоит из электромотора мощностью до 250 кВт, специального редуктора и открытой зубчатой передачи,

заканчивающейся большой венцовой шестерней, закрепленной на барабане. Для того чтобы барабан мог при нагреве свободно расширяться, венцовую шестерню прикрепляют к барабану при помощи пружин.

При вращении печи бандажи «катятся» по опорным роликам. Чтобы удержать наклонно расположенную печь от соскальзывания с опорных роликов, оси их устанавливаются под небольшим углом по отношению к продольной оси печи (от $0^{\circ} 10'$ до $0^{\circ} 45'$). Под воздействием такого разворота печь очень медленно поднимается вверх в направлении оси печи. Сила этого сдвига должна быть рассчитана таким образом, чтобы при среднем коэффициенте трения между опорными роликами и бандажом корпус печи поддерживался в среднем положении. Величина угла разворота опорных роликов зависит от массы печи, угла наклона барабана и его диаметра.

Существуют конструкции опорных роликов, где их устанавливают параллельно продольной оси печи, что устраняет неравномерность износа роликов и бандажей и исключает опасность их разрушения. Положение печи в продольном направлении фиксируется автоматически при помощи специальных упорных роликов с демпферами (демпфер — это приспособление для постепенного уменьшения механических колебаний путем поглощения части энергии колеблющейся системы) или гидроприводами, которые сообщают печи возвратно-поступательное движение с двойным ходом на 50–100 мм за 24 ч. С обеих сторон бандажа ближайшей к приводу опоры, а у мощных печей дополнительно еще у двух-трех бандажей установлены упорные ролики, вращающиеся на вертикальных осях. Эти ролики фиксируют положение печи вдоль ее оси и, следовательно, зацепление венцовой шестерни. Упорные ролики можно перемещать вдоль оси печи, а затем укреплять в нужном положении.

Для остановки вращения печи в любом положении служит электромагнитный фрикционный тормоз, через обмотку которого во время работы печи постоянно пропускается ток. Когда подача тока прекращается, электромагнит выключается и отпускает колодки тормоза, которые и зажимают приводной вал.

Для предотвращения налипания влажной шихты на стенки барабана и настывлеобразования в холодном конце печи устанавливают цепные завесы. Их прикрепляют к барабану по всему сечению печи, выбирая длину зоны таким образом, чтобы температура газов в ней не превыша-

ла 700 °С. Завесы обычно выполняют из цепей с крупными, чаще всего круглыми звеньями. Часть цепей находится в потоке газов, а часть погружена в материал и при вращении печи увлекает его за собой, увеличивая при этом поверхность соприкосновения материала и газов. Следовательно, цепная завеса влияет не только на настыеобразование, но и на теплообмен между газами и шихтой. Вместо завес может быть использовано отбойное устройство, представляющее собой связки рельсов длиной до 12 м, прикрепленные цепью к торцевой головке печи.

Печь кальцинации работает по принципу противотока. Нагреваемый материал вследствие наклона печного барабана и его вращения движется навстречу горячим топочным газам, которые при этом охлаждаются. Условно в печи различают четыре температурные зоны. На рис. 10.2 показан график, по которому можно проследить, как изменяется температура газов и материала по длине печи в процессе кальцинации.

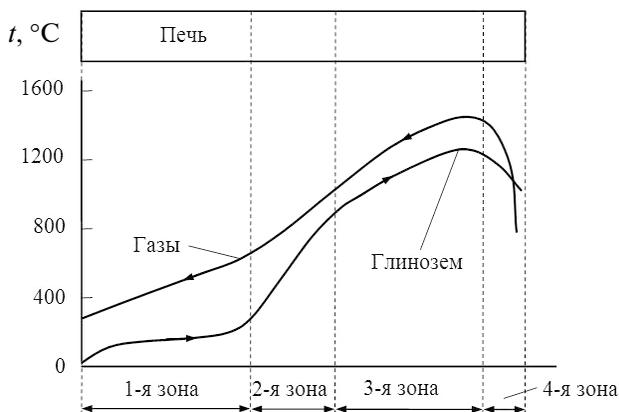


Рис. 10.2. Изменение температуры газа и материала по длине вращающейся печи для процесса кальцинации

Первая зона, которую называют **зоной сушки**, характеризуется полным испарением гигроскопической влаги гидроксида алюминия, причем температура материала здесь не превышает 200 °С. Температура газов в пределах зоны сушки снижается с 600 до 300 °С.

Во второй зоне — зоне кальцинации — удаляется химически связанная влага, и гидроксид превращается в безводный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для этого материал необходимо нагреть до температуры 950 °С. Поток движущихся газов в этой зоне охлаждается на 450 °С — с 1050 до 600 °С.

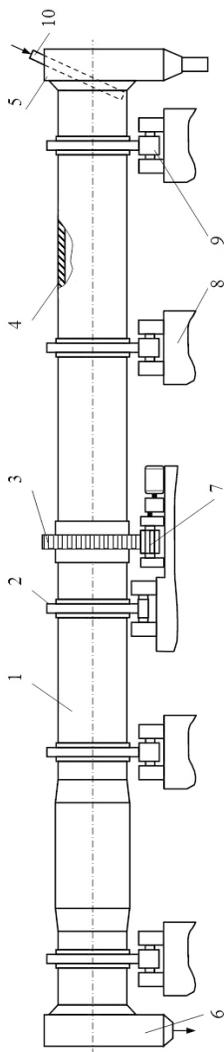


Рис. 10.3. Трубчатая вращающаяся печь для кальцинации (ТВП):
 1 — стальной барабан; 2 — бандаж; 3 — зубчатый венец; 4 — футеровка печи;
 5 — загрузочная головка; 6 — топочная камера;
 7 — приводная шестерня; 8 — фундамент; 9 — опорные ролики; 10 — труба
 для подачи гидроксида в печь

Таблица 10.3

Характеристика печей ТВП для процесса кальцинации

Параметры	Печать			
	1	2	3	4
Размеры, м: диаметр длина	3,0/3,8	3,5/3,8	3,6/4,0	4,5
	51,3	75	75	110
Производительность, т/ч	10	16	18	32
Скорость вращения n , об/мин	0,8–1,6	0,8–2,0	0,8–2,0	0,8–2,0
Наклон, %	2,5	2,0–3,0	2,5–3,0	2,0
Удельный расход тепла, кДж/кг	5900	5400	5400	5200
Температура отходящих газов (в обресе барабана), °С	350	250	250	250
Скорость газов на выходе из печи, м/с	7,3	6,0	8,5	6,0–8,5
Заполнение, % (при $n = 1,5$)	71	73	103	100
Время пребывания в печи Al_2O_3 , мин (при $n = 1,5$)	0,24	0,27	0,28	0,36
Наибольшая окружная скорость, м/с	65	120	160	400
Мощность привода, кВт				

Таблица 10.4

Характеристика барабанных холодильников

Параметр	Холодильник			
	1	2	3	4
Размеры, м: длина диаметр	23,5	27,5	28,5	38,5
	2,3	2,5	2,5	3,6
Угол наклона, %	5,0	5,0	3,0	2,0
Скорость вращения n , об/мин	3,0	3,0	3,0	2,0
Время пребывания Al_2O_3 , мин	9	10	10	36
Заполнение, %	1,3	1,7	1,9	4,1
Мощность привода, кВт	35	46	46	150

Третья зона — зона прокаливания — располагается в области горящего факела, что обеспечивает максимально высокую температуру газов — 1400 °С. Это позволяет нагреть шихту до $t = 1250$ °С, обеспечивающей переход глинозема из γ -модификации в α -модификацию ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Чтобы гарантировать полное завершение процесса прокаливания, время пребывания материала в этой зоне стремятся увеличить за счет большего, чем в других зонах, диаметра печного барабана.

Четвертая зона — зона охлаждения — здесь происходит охлаждение готового глинозема до 1000 °С. При нормальной работе печи кальцинации температура покидающих ее газов не должна быть выше 300 °С, что служит надежным критерием обеспечения оптимальной температуры материала в зоне прокаливания ≈ 1250 °С. При хорошем сжигании топлива и отсутствии лишних подсосов воздуха в системе обычно в отходящих газах содержится 13–15 % CO_2 . Содержание CO не должно превышать 0,8 %.

Качество готового продукта, получаемого во вращающихся печах, определяется не только кинетикой, но и движением материала, т. е. временем его пребывания в печи. В зависимости от того, насколько мгновенные скорости отдельных частиц отличаются от средней скорости движения материала (при постоянном распределении температуры по длине печи), изменяется степень превращения каждой частицы и, следовательно, фазовый состав глинозема. Так, эксперименты на печи (110 метров) показали, что среднее время пребывания материала в печи равно 18 мин. Самые быстрые и самые медленные частицы проходят ее соответственно за 8 и 45 мин. Наличие частиц с высокими скоростями приводит к тому, что потери при прокаливании (п. п.п.) оказываются выше 1 % из-за недостаточного времени для перехода гидроксида алюминия в негигроскопичные формы оксидов алюминия. В то же время 30–40 % частиц с медленными скоростями движения превращаются в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наличие в печи частиц с различными скоростями движения и неопределенность соотношения таких частиц в промышленных условиях из-за технологических возмущений, нарушающих установившийся режим, затрудняет надежный контроль и регулирование тепловой работы печей. Одной из главных задач оперативного управления является поддержание всех параметров на заданном уровне, что возможно только при своевременном и непрерывном анализе информации о качестве целевого продукта.

В общем случае решение таких задач возможно при разработке и реализации с помощью вычислительной техники математической модели, позволяющей получать необходимую информацию непосредственно с агрегата в режиме реального времени. В настоящее время существуют надежные методы расчета параметров теплового и температурного режимов работы вращающихся печей, основанные на использовании компьютеров. Однако из-за большой сложности и недостаточной изученности механизма теплопереноса анализ тепловой работы конкретных технологических агрегатов пока базируется в основном на изучении эмпирических данных и оценке тепловых балансов печей.

10.4. Печь кальцинации с циркулирующим кипящим слоем (КС)

При продувке слоя дисперсных материалов восходящим потоком газов, когда статическое давление слоя уравнивается гидродинамическим давлением газового потока, наступает явление псевдосжижения слоя. Скорость газов, при которой происходит нарушение стабильности слоя, называется критической.

При скоростях газового потока, превышающих критическую, материал в слое начинает интенсивно перемешиваться, делая его похожим на кипящую жидкость, и образуется кипящий слой (КС).

Дальнейшее увеличение скорости потока приводит к выбросам частиц материала из кипящего слоя в виде фонтанов, высота которых определяется скоростью газов в надслоевом пространстве, размером частиц и их плотностью. Когда скорость достигает определенного значения, кипение слоя нарушается и материал начинает уноситься из него газовым потоком.

Аппараты с кипящим слоем имеют следующие преимущества: 1) интенсивное перемешивание материала приводит к практически полному выравниванию температуры во всем объеме слоя; 2) высокие значения коэффициента теплоотдачи от газа к слою (и наоборот) позволяют осуществлять процессы с большой тепловой нагрузкой; 3) подвижность слоя, позволяющая осуществить непрерывный процесс при переработке твердой фазы; 4) сравнительно простое устройство.

Наряду с преимуществами процесс псевдосжижения имеет и недостатки: невозможность организации противотока фаз в пределах

одного слоя вследствие интенсивного его перемешивания, неравномерность времени пребывания в аппарате твердых частиц и газовой фазы, необходимость устройства системы пылеулавливания, ограничение скоростей газа интервалом допустимых скоростей псевдосжижения.

На значительной части глиноземных заводов в мире, в том числе и на Николаевском глиноземном заводе, получают глинозем на установках фирмы «Лурги» с циркулирующим кипящим слоем (рис. 10.4). Такие установки обеспечивают снижение расхода тепла на 30–40 % в сравнении с барабанными печами при уменьшении капитальных затрат на 20–25 % и эксплуатационных расходов на 50–70 %.

В двух ступенях предварительного нагрева исходный влажный гидроксид алюминия частично дегидратируется теплыми печными газами. Загружаемый затем в реактор материал при точно устанавливаемых температуре и продолжительности кальцинации превращается в глинозем с заданными свойствами. Глинозем циркулирует через шахты и погружной затвор КС при 1100–1200 °С со средним пребыванием материала в цикле 30–60 мин. Благодаря большой внутренней циркуляции твердых частиц циркулирующий псевдосжиженный слой характеризуется тем же постоянством температуры, что и классический КС, но допускает значительно более высокие скорости газа.

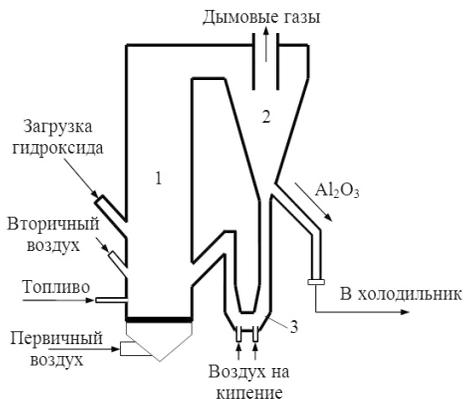


Рис. 10.4. Печь для кальцинации гидроксида алюминия в циркулирующем кипящем слое: 1 — печь; 2 — циклон рециркуляции; 3 — затвор кипящего слоя

10.5. Аппаратурное оформление передела кальцинации (во взвешенном слое)

Аппаратурно-технологическая схема кальцинации изображена на рис. 10.5.

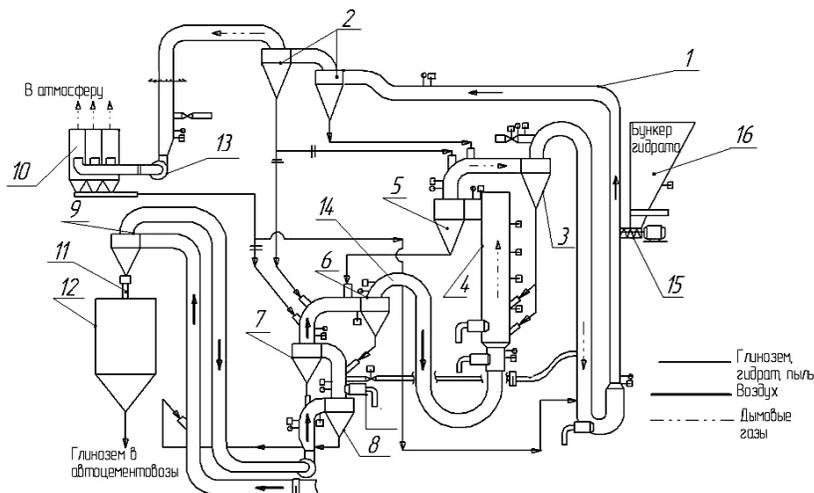


Рис. 10.5. Схема установки для кальцинации (УАЗ)

Отмытый гидроксид алюминия из бункера 16 шнековым питателем 15 загружается в трубу-сушилку 1, где обрабатывается смесью дымовых газов и подогретого воздуха, в сушилке сжигается, кроме того, 5–10% топлива (от общего расхода). Высушенный материал выносится в циклоны-разделители — 2а, 2в, где большая часть гидроксида отделяется и подается в циклон-подогреватель 3. Дымовые газы из циклона 2в направляются дымососом в электрофильтр 10 для окончательной очистки.

В циклоне 3 гидроксид алюминия нагревается дымовыми газами из циклона кальцинатора 5, что обеспечивает частичную дегидратацию материала с переходом части гидросита в бемит.

Полученная смесь (гидросит+бемит) загружается в кальцинатор 4, где сжигается большая часть топлива (90–95%). При температуре, близкой к 1000 °С, происходит окончательная дегидратация с пре-

вращением гиббсита и бемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, часть $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Аэросмесь из кальцинатора, попадая в циклон 5, разделяется: запыленные дымовые газы выводятся в циклон-подогреватель 3 и далее в сушилку 1; горячий глинозем подвергается охлаждению.

Охлаждение проводят в четырехступенчатом циклонном теплообменнике, который работает по принципу противотока. Глинозем последовательно проходит циклоны-охладители 6, 7, 8, 9; воздух с помощью воздуходувки подается ему навстречу. Горячий воздух из циклона 6 поступает на сжигание топлива в кальцинатор 4, а из циклона 8 — в сушилку 1.

Охлажденный глинозем из циклона 9 разгружается в бункер 11 и далее передается потребителям. Таким образом, процесс кальцинации удалось разделить на стадии, предусмотрев для проведения каждой стадии специальную аппаратуру, что повысило эффективность процесса:

- в трубе-сушилке удаляется практически вся внешняя (гигроскопическая) влага с получением сухого гиббсита;

- в подогревателе 3 происходит первая стадия дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ (бемит), которая обеспечивает удаление части химически связанной воды;

- в кальцинаторе 4 и его циклоне 5 заканчивается процесс дегидратации: $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, конечный продукт $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ частично (~5%) превращается в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;

- в циклонном холодильнике (6, 7, 8, 9) температура глинозема снижается до установленной нормы, а воздух, используемый при горении топлива, нагревается до высокой температуры.

Технологический режим: отмытый гидроксид имеет влажность 8–10%, $t = 60^\circ\text{C}$; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{отм}} = 0,04\%$; температура глинозема после четвертого циклона-охладителя 80–120 °C; температура в кальцинаторе 900–1000 °C; топливо сжигается с коэффициентом избытка воздуха 1,3–1,4 с таким расчетом, чтобы содержание O_2 в дымовых газах было 7–8%, CO — не допускается, CO_2 –11,5%; производительность до 23 т/ч; расход тепла 3000 кДж/кг.

В табл. 10.5 представлены сравнительные характеристики печей кальцинации.

Таблица 10.5

Сравнительные характеристики печей кальцинации*

Тип печи	Удельный расход топлива, кг у. т./т		Затраты, \$ млн.
	Начальный уровень	Настоящее время	
Вращающаяся печь	147	143,3	60 (г. Павлодар)
Lurgi Metallurgy GmbH	109,0	101,4	25 (г. Николаев)
F.L. SMIDTH	106–107	101,0	25 (предложение фирмы)
Циклонная печь УАЗ	98,0	95,9	3 (г. Каменск-Уральский)

* <http://fsm.ustu.ru/>

Из приведенных данных очевидно, что циклонная печь кальцинации является лучшей альтернативой трубчатым вращающимся печам.

10.6. Трубчатый холодильник

Барабанный холодильник — это стальной вращающийся барабан (см. рис. 10.6), имеющий наклон 2–5% в направлении, противоположном наклону печи. Длина его до 40 м, диаметр 2,2–3,6 м, скорость вращения 2–3 об/мин. Холодильник имеет приводной механизм и опорные устройства, сходные с таковыми у печи. Холодильники устанавливают под разгрузочным хвостом трубчатой печи. Горячий конец барабана (примерно 25% всей длины) футерован шамотным кирпичом. Для улучшения теплообмена к корпусу барабана приваривают жаропрочные полки, которые при вращении холодильника обеспечивают пересыпание материала или взвешивание его в воздушном потоке.

Глинозем охлаждается в холодильнике воздухом, который подается с холодного конца холодильника и движется навстречу глинозему, отбирая примерно 30–40% тепла материала. Нагретый воздух поступает в печь кальцинации, где используется для сжигания топлива. Кроме того, для обеспечения нужной степени охлаждения глинозема наружная поверхность барабана с помощью брызгал орошается водой, которая затем собирается в корыто, расположенное под холодильником. Нижний конец барабана входит в головку с сеткой, которая задерживает куски разрушившейся футеровки печи. Глинозем,

прошедший через сетку, взвешивают и транспортируют в бункера готовой продукции.

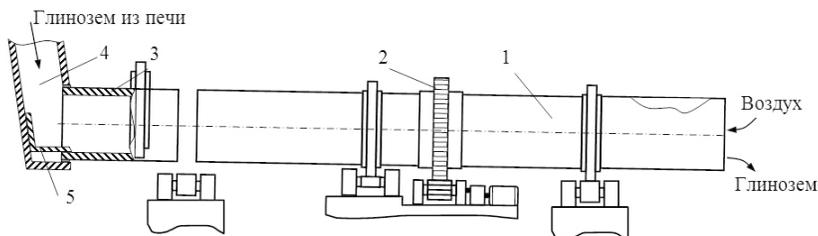


Рис. 10.6. Барабанный холодильник:

- 1 — металлический барабан; 2 — венцовая шестерня;
- 3 — огнеупорная футеровка; 4 — горячая камера для перегрузки материала из печи в холодильник; 5 — лоток

Барабанные холодильники просты по устройству и в эксплуатации, однако вследствие низкого коэффициента теплоотдачи они малоэффективны. Кроме того, эти установки капиталоемки.

10.7. Холодильник кипящего слоя (КС)

На рис. 10.7 представлен отечественный холодильник КС. Он состоит из шамотоотделителя 3, собственно холодильника 1 и доохладителя 5 (трубчатого теплообменника), заключенных в футерованный огнеупором металлический кожух. Поступающий из печи глинозем проходит в шамотоотделитель и затем в холодильник. Многосекционный аппарат КС с перекрестным током материала и воздуха разделен на секции, между которыми установлены гидравлические затворы, препятствующие движению Al_2O_3 в обратном направлении. По мере продвижения вдоль холодильника материал соприкасается с холодным воздухом и вследствие интенсивного перемешивания происходит эффективный теплообмен. Поступающий в первую секцию аппарата глинозем проходит секции и охлаждается воздухом с 1000 до 400 °С, а затем поступает в доохладитель, разделенный на 3 камеры, температура материала в которых снижается последовательно до 250, 150 и 100 °С. Охлаждение Al_2O_3 в доохладителе осуществляется водой, циркулирующей в трубчатом теплообменнике, погруженном в слой псевдосжиженного материала. Воздух из холодильника, нагретый до

600 °С, очищается от пыли в циклонах. Очищенный горячий воздух поступает в печь на горение топлива, а пыль из циклонов — в одну из средних секций холодильника.

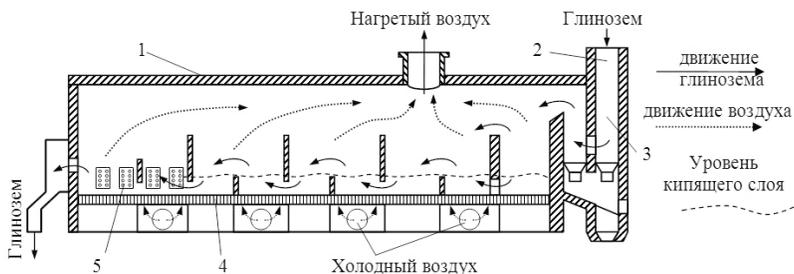


Рис. 10.7. Холодильник кипящего слоя:

- 1 — корпус холодильника; 2 — вертикальная шахта для загрузки глинозема;
3 — шамотоотделитель; 4 — подина с колпачками для подачи воздуха
в холодильник; 5 — водоохлаждаемые змеевики—теплообменники

Холодильники такого типа успешно эксплуатируются на отечественных глиноземных заводах при производительности 20–40 т Al_2O_3 /ч, снижая удельный расход топлива и повышая производительность установок на 10–15 %.

Холодильник кипящего слоя производительностью 40 т/ч глинозема имеет длину 41 м, ширину 4,9 м и высоту 6 м. В воздухораспределительной решетке установлено 5760 колпачков, живое сечение решетки 0,15 %, уровень кипящего слоя 0,7 м.

10.8. Циклонные теплообменники (ЦТ)

Циклонные теплообменники на низкотемпературных стадиях термообработки позволяют существенно увеличить термический КПД установки (ТВП+ЦТ). На рис. 10.8 представлена схема установки для кальцинации гидроксида Al фирмы «Клокнер-Гумбольдт», состоящая из барабанной печи и двух систем циклонных теплообменников, работающих по принципу противотока подготовки материала перед кальцинацией и охлаждения глинозема. Предварительная подготовка материала производится в 4-ступенчатом циклонном теплообменнике I–IV.

Материал, нагретый до 650 °С и содержащий 0,5 % влаги, поступает в барабанную печь 8. При циклонной подготовке материала

существенно уменьшается длина барабанной печи, повышается производительность, а унос пыли из нее уменьшается до 40%. Поступающий из барабанной печи горячий глинозем захватывается потоком холодного воздуха 10 и попадает в 4-ступенчатый циклонный теплообменник охлаждения V–VIII. Охлажденный глинозем из циклона VIII поступает в силос для хранения, а нагретый воздух после обеспыливания в циклоне 1 вентилятором 2 по трубопроводу 7 нагнетается в форсунку 9 барабанной печи 8 для сжигания топлива.

Применение такой установки позволяет снизить расход тепла на 1250 кДж/кг Al_2O_3 , т. е. на 25% от общего расхода, и повысить термический КПД с 39 до 52%.

С учетом использования холодильников КС и циклонных теплообменников не удастся существенно поднять термический КПД установки для кальцинации выше 50%, если использовать в качестве основного аппарата барабанную печь. Для увеличения КПД применяют аппараты для кальцинации с использованием кипящего слоя и взвешенного состояния материала, в частности, печи кипящего слоя и циклонные печи.

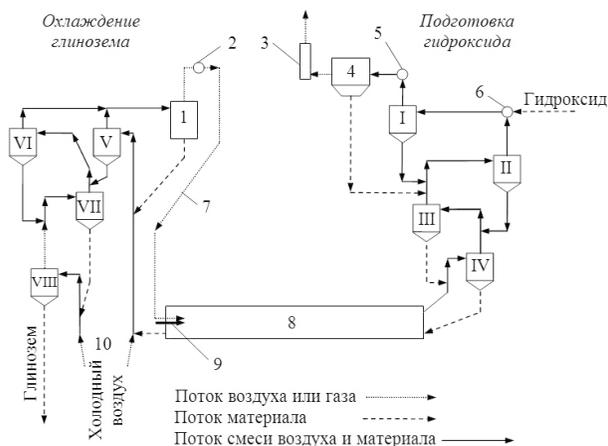


Рис. 10.8. Схема установки для кальцинации $Al(OH)_3$ с двумя системами циклонных теплообменников: 1 — система обеспыливания воздуха; 2, 5 — вентиляторы; 3 — дымовая труба; 4 — фильтр; 6 — загрузка гидроксида; 7 — трубопровод горячего воздуха; 8 — барабанная печь; 9 — топливо и воздух на горение; 10 — трубопроводы холодного воздуха; I–VIII — циклоны-теплообменники

Достоинствами классической схемы «барабанная печь + барабанный холодильник» являются простота конструкции и обслуживания аппаратов и стандартность оборудования. Недостатки этой схемы очевидны: 1) громоздкость и высокие капитальные затраты; 2) низкий термический КПД ($\leq 45\%$) и высокий удельный расход тепла (5000–5900 кДж/кг Al_2O_3); 3) неравномерность химического, гранулометрического и фазового состава получаемого глинозема; 4) большой обратный пылевынос (20–40 %).

Совершенствование аппаратурного оформления процесса кальцинации идет по пути использования более совершенных теплообменных устройств (кипящего слоя и взвешенного состояния) и аппаратурного разделения процесса на отдельные стадии: 1) подогрев гидроксида алюминия, включающий сушку и дегидратацию; 2) перекристаллизация оксида алюминия; 3) охлаждение глинозема с регенерацией тепла готового продукта.

11. СПОСОБ СПЕКАНИЯ БОКСИТОВ

С увеличением содержания SiO_2 переработка боксита по способу Байера становится экономически невыгодной, т. к. значительно увеличиваются потери щелочи и алюминия с красным шламом в виде соединения гидроалюмосиликата натрия по реакциям (3.3), (3.4), (4.7) и (4.8).

Бокситы с кремневым модулем меньше 6–8 единиц экономически целесообразнее перерабатывать по способу спекания (см. рис. 11.1).

Способом спекания перерабатывают бокситы (с получением бокситового спека), нефелиновые концентраты и руды (нефелиновый спек), байеровские шламы последовательного способа Баер-спекания (шламовый спек) и каолины или алюмокальциевые шлаки (алюмокальциевый саморассыпающийся спек).

Суть способа спекания заключается в термической обработке шихты с получением спека, с образованием алюмината натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, феррита натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (ортосиликата кальция).

Идеи связать минералы алюминия в растворимую форму — алюминат натрия (Ле-Шателье), а основную наиболее вредную примесь SiO_2 — в малорастворимый силикат (Мюллер) имеют более чем 150-летнюю историю. Эти идеи лежат в основе способа переработки глиноземсодержащего сырья — бокситов, нефелинов, каолинов — спеканием.

Получаемый спек выщелачивают, и в раствор переходят полезные компоненты Al_2O_3 и Na_2O . Однако в связи с тем, что ортосиликат кальция, частично взаимодействуя с алюминатным раствором, разлагается и загрязняет алюминатный раствор кремнеземом SiO_2 , требуется передел двухстадийного обескремнивания с удалением из раствора: на первой стадии — гидроалюмосиликата натрия и на второй — гидрограната кальция.

Очищенный от кремния раствор подвергается разложению карбонизацией (или декомпозицией), в ходе которой образуются $\text{Al}(\text{OH})_3$ и раствор карбонатов. Гидроксид алюминия направляется на каль-

цинацию с получением оксида алюминия, а карбонатный маточник после выпарки идет в начало процесса на приготовление шихты (для бокситов) или на глубокую выпарку с получением соды и поташа как конечных продуктов. Также применяется и остающийся после выщелачивания белитовый шлам, который идет на получение цемента, что создает условия для создания комплексной безотходной технологии переработки нефелинов.

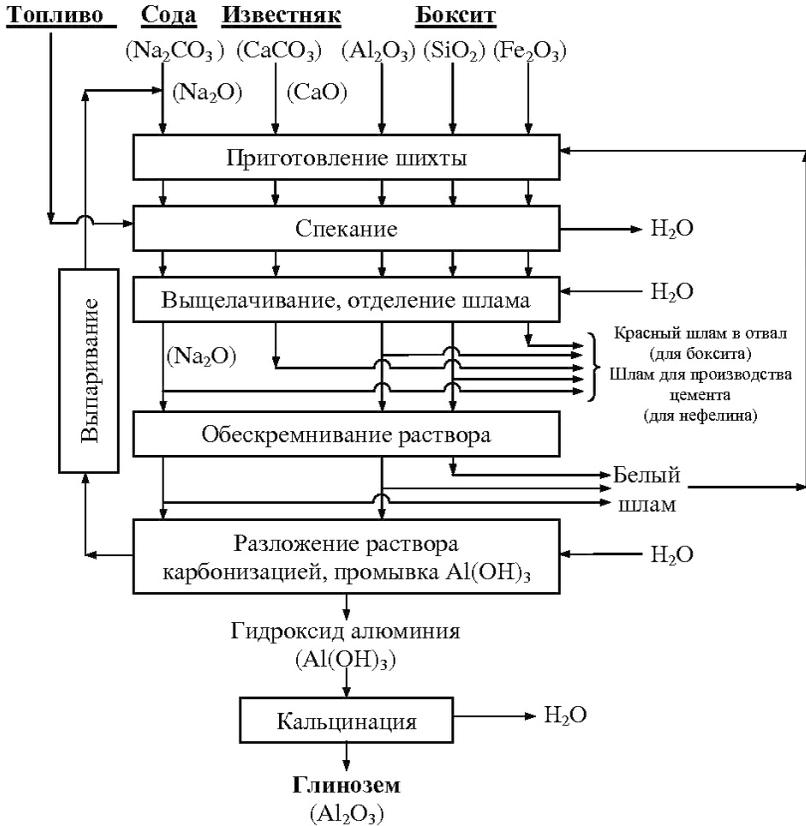


Рис. 11.1. Технологическая схема производства глинозема по способу спекания

Способ спекания включает в себя следующие технологические операции:

- 1) приготовление шихты;
- 2) спекание шихты с получением спека;
- 3) измельчение и выщелачивание спека;
- 4) обескремнивание выщелоченной пульпы;
- 5) отделение алюминатного раствора от красного шлама (к. ш.) и промывка к. ш.;
- 6) разложение алюминатного раствора;
- 7) отделение маточного раствора от гидроксида алюминия;
- 8) упаривание спекового раствора и выделение содосульфатной смеси;
- 9) прокалка гидроксида алюминия с получением глинозема;
- 10) узел выгрузки, хранения и ввода в процесс кальцинированной соды.

Приготовление шихты. Приготовление шихты сводится к дроблению и измельчению исходных материалов, дозировке компонентов шихты и корректировке химического состава шихты — приготовлению шихты с требуемыми физико-химическими характеристиками: химический состав, влажность, крупность, соотношение компонентов шихты.

Руды поступают на завод в виде крупных кусков. В зависимости от крупности, твердости и влажности дробление руды ведут в молотковых, шековых и конусных дробилках. Боксит и известняк дробятся до крупности 35–40 мм, нефелиновая руда — до 20 мм, после чего поступают на склад дробленых материалов; нефелиновый концентрат в дроблении не нуждается. Затем с помощью питателей, ленточных весов и автоматических весовых дозаторов проводится дозировка компонентов шихты для обеспечения нужного соотношения компонентов в исходной шихте. Мокрый размол ведут в многокамерных шаровых мельницах, работающих в открытом цикле или вместе с гидроциклонами.

При измельчении используется оборотный раствор, куда входит упаренный карбонатный раствор, белый шлам с передела обескремнивания и скрубберная пульпа с отделения спекания. Дозировка оборотного раствора должна обеспечить получение требуемой влажности пульпы: для бокситовых пульп (подача их осуществляется распылом и наливом) — 40 %; для нефелиновых (подача наливом) — 30 %. Под-

готовленная таким образом пульпа подается в коррекционные бассейны (цилиндроконический резервуар с аэролифтным перемешиванием). Из этих бассейнов пульпа после анализа и соответствующей дозировки поступает на заключительную операцию — корректировку состава.

Корректировка производится на основе анализа путем смешения необходимых количеств пульпы из коррекционных бассейнов. Готовая пульпа нужного состава и качества — так называемая «паспортная» пульпа — хранится в сборных бассейнах, откуда подается непосредственно на спекание.

К бокситосодовой шихте (пульпе) предъявляются следующие требования:

- влажность шихты — не более 35,5 максимум 40 % (нефелиновой — 30 %);
- тонина помола — не более 25 % фракции + 100 меш (0,147 мкм), (не более 5 % фракции более 74 мкм);
- состав шихты после окончательной корректировки должен отвечать щелочному модулю шихты ($\mu_{\text{щ}}$) (молярному отношению):

$$\mu_{\text{щ}} = \text{КО} = \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{SO}_3} = 1,02 \pm 0,03,$$

где КО — каустическое отношение (модуль);

и известковому модулю шихты: $\mu_{\text{изв}} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2.$

11.1. Спекание бокситовой шихты с получением спека

При переработке боксита по способу спекания используют двух- и трехкомпонентную шихту — боксит+сода+известь или боксит+сода.

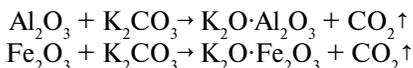
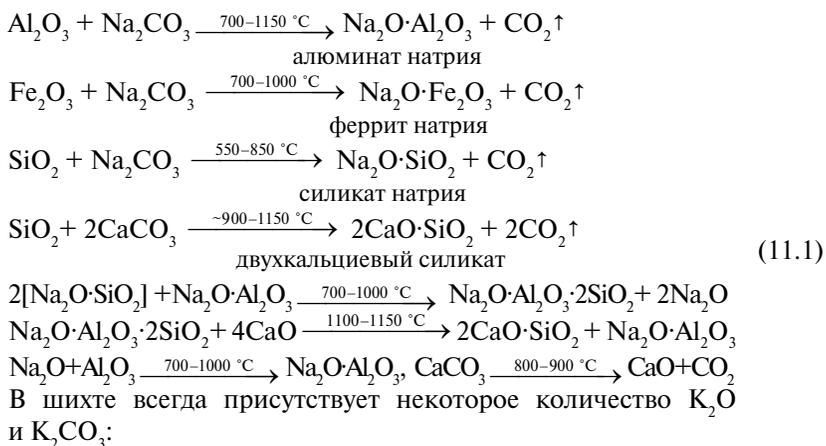
Спекание — высокотемпературный обжиг шихты при $t = 1200$ – 1300 °С.

Соединения алюминия при спекании связываются в растворимый в воде алюминат натрия, железо переходит в феррит натрия, кремнезем переходит в малорастворимое соединение — двухкальциевый силикат.

Интенсивность и полнота взаимодействия компонентов зависят от степени равномерности их смешивания, крупности измельченных частиц шихты и температурного режима спекания.

В настоящее время в способе спекания используют мокрую шихту, т. к. установлено: перемешивание сухих продуктов осуществляется неравномерно, что не благоприятствует полному прохождению химических реакций при спекании.

Основные химические реакции, протекающие при спекании бокситовой шихты:



К спеку предъявляются строго определенные требования, в частности, качество спека характеризуется максимальным содержанием в нем растворимых соединений алюмината и феррита натрия (феррит натрия разлагается от гидролиза), пористостью, склонностью к набуханию или схватыванию при выщелачивании, скоростью отстаивания и фильтрации полученных красных шламов.

Важнейший показатель качества спека — извлечение глинозема и щелочи при выщелачивании спека, т. к. увеличение извлечения глинозема из спека приводит к уменьшению расхода руды (боксита) и щелочи на производство одной тонны товарного глинозема.

Спеки, по физическому признаку, делят на **плав**, **частично оплавленный**, **пористый** и **недопек**.

Плав образуется при температуре выше $1250\text{ }^\circ\text{C}$, получается главным образом при взаимодействии компонентов шихты в жидкой фазе, кусочки плава не имеют пор и в дальнейшем плохо выщелачиваются. При повышенных температурах образуется нерастворимое

соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$. Такой спек дает низкий процент перехода в раствор оксида алюминия и щелочи. Получение плава нежелательно.

Недопек получается при недостаточном нагреве шихты, реакции взаимодействия не прошли или прошли частично; недопек сильно пылит. Получение недопека нежелательно.

Получение **пористого спека** нежелательно, т. к. он обладает низкой механической прочностью. В дальнейшем такой спек будет разрушаться в пыль, затруднять технологические операции и ухудшать условия труда.

Спекание в печах нужно вести при температурах 1100–1350 °С до получения прочного, частично оплавленного пористого спека. Такой спек дает максимальный процент выщелачивания Al_2O_3 и Na_2O и не пылит; потери при прокаливании не должны превышать 1,8 %.

Определенная пористость спека необходима для дальнейшего его выщелачивания в трубчатых выщелачивателях, в диффузионных аппаратах или в вертикальных выщелачивателях. Прочность необходима для того, чтобы спек в аппаратах не рассыпался и не получались «мертвые зоны», куда не может поступать раствор.

11.2. Влияние различных факторов на качество спека

Температура спекания. При низких температурах в печах получается слабопористый спек, пыль и недопек, и извлечение Al_2O_3 и Na_2O значительно ниже, чем при получении слегка оплавленного спека. При высоких температурах (>1250 °С) получается плав, извлечение из которого Na_2O и Al_2O_3 также снижается, кроме того, разрушается футеровка печи.

Для получения слегка оплавленного спека необходимо выдерживать температуру материала 1200 °С (для бокситовой шихты), тогда достигается максимальное извлечение компонентов из получаемого спека.

Крупность частиц бокситовой шихты. Размеры частиц существенно влияют на взаимодействие между составляющими шихты, т. к. основные физико-химические превращения происходят при спекании шихты в твердом состоянии и завершаются лишь при слабым оплавлением спека. С уменьшением размеров частиц увеличивается их суммарная поверхность и ускоряется химическое взаимодействие.

Это позволяет несколько уменьшить температуру спекания, чтобы реакция завершилась при незначительном количестве жидкой фазы, и при этом устраняется опасность образования колец в зоне факела.

Дозировка содовой составляющей шихты. При недостатке соды ухудшаются условия спекообразования, уменьшается степень выхода Na_2O и Al_2O_3 при выщелачивании в раствор, т. к. соды не хватает, чтобы полностью перевести Al_2O_3 в растворимую форму. При избытке соды часть ее возвращается в процесс непрокаустифицированной и со спеком, и со скрубберной пульпой.

Наличие соединений серы. Содержание соединений серы в шихте приводит к излишнему расходу соды на образование сульфата натрия, кроме того, низкая температура плавления Na_2SO_4 (884 °С) создает благоприятные условия для образования колец, налипания и нарастания слоя шихты на футеровке печи. При содержании в спеке SO_3 выше 5 % резко снижается извлечение и соответственно уменьшается полезный выход Na_2O и Al_2O_3 . При выщелачивании спека сульфат натрия растворяется и в дальнейшем удаляется на сульфатном узле. Если в спеке много сульфата натрия, то он рассматривается как вредная примесь, от которой ухудшается качество спека и нарушается нормальная работа печи.

11.3. Аппаратурное оформление передела спекания

Спекание шихты осуществляется в трубчатых вращающихся печах, подобных печам кальцинации (см. рис. 11.2). Отличие от печей кальцинации заключается в следующем:

- диаметр печи спекания по всей длине одинаковый, а в печи кальцинации может быть зона расширения;
- гидроксид алюминия в печи кальцинации подается шнековым питателем, а в печь спекания пульпа поступает наливом или через пульповые форсунки.

Описание технологической схемы. Шихта из расходного бассейна поршневым насосом подается по трубопроводу в пульповой коллектор, а из него через регулятор давления и пульповые форсунки в зону сушки печи спекания 3. На коллекторе установлены расходомеры. Шихта, непрерывно подаваемая в распыленном виде в зону сушки печи, теряет влагу и в виде порошка передвигается при вращении печи за счет уклона в сторону горячего конца печи.

Навстречу материалу просасывается поток горячих газов, получаемых от сжигания природного газа. Подача газа производится через горелку в горячую (разгрузочную) головку печи. Воздух, необходимый для горения топлива, подается дутьевым вентилятором. Шихта передвигается по печи в течение 110–130 минут (время расчетное) и при температуре 1100–1200 °С превращается в спек. Спек из печи с температурой 1150±100 °С через водоохлаждаемую течку выгружается в барабанный полочный холодильник 1, где охлаждается до температуры 80–120 °С. Охлаждение спека производится воздухом, просасывающимся через холодильник, и за счет теплоотдачи стенкам холодильника, охлаждаемым холодной водой. Охлажденный спек из холодильника системой ленточных конвейеров подается в расходный бункер спековой мельницы; далее спек измельчается и выщелачивается.

Газовый поток, проходя по печи со скоростью 3,0–4,0 м/с (расчетная), уносит из печи до 50 % подаваемой в печь оборотной пыли. Улавливание вынесенной из печи пыли (шихты) производится системой газоочистки и пылевозврата, в состав которой входят следующие агрегаты: пылевая камера 6; батарея циклонов 7 (по 2 батареи из 6–8 циклонов); электрофильтр 8; скруббер двухступенчатой очистки газов — 1 на каждую печь.

Транспортировка газов через печь и систему газоочистки осуществляется дымососом. Отходящие газы выбрасываются в атмосферу.

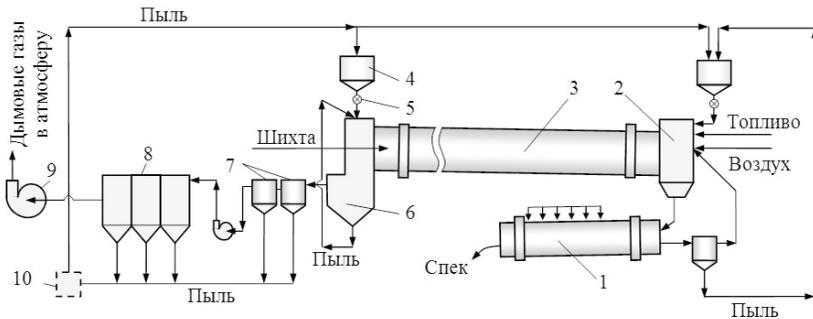


Рис. 11.2. Аппаратурно-технологическая схема процесса спекания:

- 1 — барабанный холодильник; 2 — горячая головка печи с форсунками;
- 3 — трубочатая вращающаяся печь; 4 — бункер для пыли;
- 5 — секционный питатель; 6 — пылевая камера; 7 — циклоны;
- 8 — электрофильтр; 9 — дымосос, 10 — насос

Уловленная в пылевой камере, батарейных циклонах и электрофильтрах пыль шнеками подается в приемный бункер элеватора и с его помощью возвращается в холодную головку печи.

Контроль за процессом спекания, как правило, осуществляют по температуре и составу отходящих газов. Температура отходящих газов в образе печи — 320–420 °С; содержание в отходящих газах O_2 — 1,5–2,5 %, $CO \leq 0,4$ –0,6 %, CO_2 — 25–27 %.

Количество воздуха, необходимого для горения, определяется по содержанию O_2 в отходящих газах.

11.4. Температурный режим процесса спекания бокситов

Все рабочее пространство вращающейся печи можно условно разделить на четыре зоны, в которых происходят определенные изменения обрабатываемой шихты (см. рис. 11.3).

Первая зона, которую называют зоной сушки и обезвоживания, находится в верхней части печи со стороны загрузки шихты. Вначале из шихты испаряется внешняя влага, и температура материала при этом остается практически неизменной, близкой к 100 °С. Затем температура высушенной шихты возрастает до 700 °С. Движущиеся навстречу ей газы охлаждаются с 1200 до 200 °С.

Во второй зоне, называемой зоной кальцинации, температура шихты продолжает расти и достигает 1000 °С. В этой зоне происходит полное разложение карбоната кальция (известняка), требующее затрат теплоты, температура газов снижается с 1400 до 1200 °С.

Третья зона — зона спекания — характеризуется максимальными значениями температуры как шихты (1200–1250 °С), так и газов (1600–1650 °С), поскольку именно здесь происходит горение факела. В третьей зоне полностью разлагается Na_2CO_3 и завершается процесс спекания с образованием алюмоферрита и двухкальциевого силиката.

Четвертая зона — зона охлаждения — располагается за срезом заглубленного в печь топливосжигающего устройства, т. е. за горящим факелом. Благодаря потоку идущего из холодильника воздуха, имеющего температуру 150–300 °С, обеспечивается охлаждение спека до температуры 1100 °С, что резко увеличивает его механическую прочность (по сравнению с размягченным состоянием), необходимую для перегрузки в расположенный внизу холодильник.

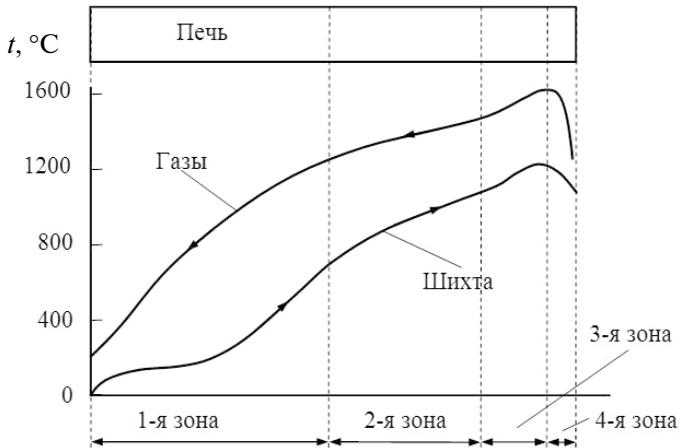


Рис. 11.3. Изменение температуры газа и материала по длине вращающейся печи для процесса спекания

Характеристика печей ТВП для процесса спекания представлена в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Характеристика печей ТВП для процесса спекания

Параметр	Шихта			
	Нефелиновая		Бокситовая	Шламовая
	Печь			
	1	2	3	4
Диаметр, м	3,0/3,6	6,0/5,0	3,6–4,0–5,0	5,0
Длина, м	30	150/185	65–70–110	100
Производительность, т/ч	39,8	100,0	17,3	50,0
Удельный расход тепла, кДж/кг	5000	4440	5400	5600
Температура отходящих газов (в обресе барабана), °C	200	180	300	220

11.5. Пути усовершенствования способа спекания

Существующий способ спекания мокрых шихт (пульп) в барабанных печах характеризуется целым рядом недостатков: 1) на испарение воды расходуется 1/3 затрачиваемого на спекание тепла; 2) термический КПД даже современных мощных барабанных печей не превышает 30 % (для печи 185x5 удельный расход тепла равен 4400 кДж/кг спека); 3) при несовершенном теплообмене велики размеры печей и мала их удельная производительность.

Одно из направлений совершенствования аппаратурно-технологической схемы передела — так называемый «сухой» способ спекания. Как показали исследования, при этом способе спекания в барабанных печах термический КПД повышается до 50 % (вместо 30 % при «мокром» способе). Наиболее перспективным среди них является вариант, при котором предварительный нагрев шихты и декарбонизация осуществляются во взвешенном состоянии в системе циклонных теплообменников и кальцинаторе, а спекание — в короткой барабанной печи. Принципиальная схема такой установки дана на рис. 11.4.

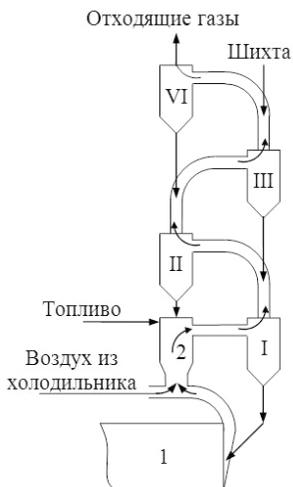


Рис. 11.4. Схема установки для сухого спекания шихты

Установка состоит из системы циклонных теплообменников четырех ступеней для предварительного нагрева шихты (I–IV), декар-

бонизатора-кальцинатора 2 и короткой барабанной печи 1. Шихта поступает в циклонный теплообменник, где нагревается теплом отходящих газов печи и кальцинатора. Дальнейший нагрев шихты и декарбонизация протекают в кальцинаторе, где сжигается до 60–70 % топлива от его общего расхода (остальное топливо дожигается в печи). Степень декарбонизации в кальцинаторе достигает 95 %.

Установки с использованием запечных теплообменников могут быть применены и для спекания «мокрой» шихты — в этом случае они должны иметь распылительные сушилки для сушки шихты во взвешенном слое.

Охлаждение спека. Для охлаждения спека применяют колосниковые холодильники (только для нефелиновых спеков) и трубчатые холодильники (для спеков всех видов), аналогичные по принципу действия и конструкции трубчатым холодильникам для охлаждения глинозема (см. рис. 10.6).

Колосниковый холодильник. Колосниковые холодильники применяют для охлаждения нефелинового спека (рис. 11.5).

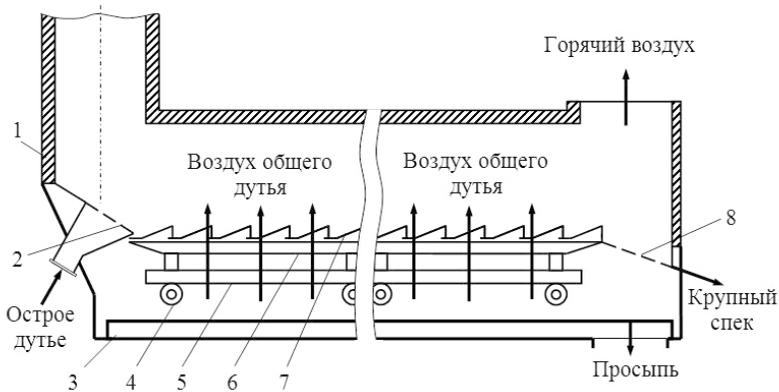


Рис. 11.5. Колосниковый холодильник:

- 1 — футеровка; 2 — неподвижные колосники острого дутья; 3 — скребковый транспортер; 4 — каток; 5 — подвижная рама; 6 — опорные брусья; 7 — подвижная колосниковая решетка; 8 — распределительная решетка

В колосниковый холодильник спек попадает из печи спекания с $t = 1000\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перемещается по колосниковой решетке с использованием системы подвижных и неподвижных колосников 7. Снизу,

из подколосникового пространства с использованием вентиляторов острого и общего дутья подается холодный воздух. Воздух, проходя через щели в колосниках и фильтруясь через спек, охлаждает его. Для более полного охлаждения воздух подается в избытке. Нагретый в горячей зоне холодильника воздух (вторичный воздух) подается в печь.

Кривошипно-шатунный механизм привода колосниковой решетки обеспечивает ее возвратно-поступательное движение в направлении продольной оси холодильника с частотой 20–30 мин⁻¹ и амплитудой колебаний до 150 мм. Такая система обеспечивает движение спека толщиной 200–300 мм к разгрузочному концу. С колосниковой решетки спек поступает на распределительную решетку 8, сквозь которую мелкая фракция спека проваливается, а крупная с помощью вибрационной решетки транспортируется на дробление в молотковую дробилку. Просыпь спека скребковым транспортером 3 перемещается к разгрузочному отверстию.

Колосниковые холодильники обеспечивают охлаждение спека до температуры 80–90 °С. Температура вторичного воздуха может достигать 500–600 °С. Расход воздуха на охлаждение спека при однократном прососе воздуха составляет 2,3–2,5 м³/т спека.

Для повышения температуры воздуха в холодильнике может быть организована его рециркуляция.

Степень использования тепла составляет 90–95%. Получение максимальных значений КПД достигается выбором оптимальных процессов на этапе проектирования и поддержанием оптимальных режимов с использованием системы управления.

11.6. Химизм процесса спекания

При спекании происходит взаимодействие между твердыми веществами (твердофазные превращения) (см. формулу (11.1)). Температура плавления каждого из продуктов реакции очень высокая, а реакции спекания идут при более низких температурах и соответствуют правилу Таммана:

Обмен катионов в твердом теле происходит с измеряемой скоростью только после достижения температуры, соответствующей 2/3 температуры плавления вещества.

Схематично процесс спекания показан на рис. 11.6.

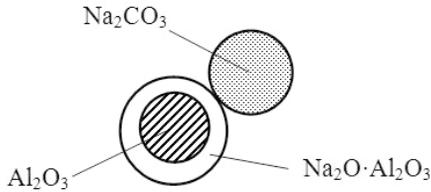


Рис. 11.6. Механизм процесса спекания

Через три контакта двух кусочков должно пройти химическое взаимодействие. При плохом измельчении частицы соприкасаются малой поверхностью (уголками и обломками), поэтому первая задача в спекании — обеспечить тонкий помол, т. е. получить большую удельную поверхность измельченных веществ. При соприкосновении двух кристаллических веществ, способных химически взаимодействовать, возникает мономолекулярный слой продукта реакции. Атомы, образующие кристаллические решетки, совершают колебательные движения, интенсивность которых увеличивается с ростом температуры. Появляется способность в преодолении силы сцепления, и совершается обмен местами атомов. Происходит так называемая внутренняя диффузия, компоненты реакции переходят из одной фазы в другую, и на поверхности Al_2O_3 появляется слой алюмината натрия. С утолщением данного слоя скорость реакции замедляется, а скорость твердофазного взаимодействия частиц шихты лимитируется диффузионным переносом.

Уравнение скорости реакции можно записать так:

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{D}{\delta} \cdot C,$$

где m — количество продуктов реакции; D — коэффициент диффузии; δ — слой алюмината натрия; C — концентрация Na_2O вокруг кусочка Al_2O_3 .

$D = f(T)$ — данная зависимость справедлива для реакции в жидком виде, т. е. чем выше температура T , тем больше коэффициент диффузии D и тем больше скорость процесса. Вследствие этого процессы спекания интенсифицируются при $t > 1000$ °С (спекание бокситовой шихты осуществляется при $t = 1150$ – 1250 °С; спекание нефелиновой шихты — при $t = 1250$ – 1350 °С).

В жидкой фазе (при более высокой температуре) все описанные выше процессы идут значительно быстрее, но недопустимо, чтобы все компоненты спека переходили в жидкую фазу, т. е. расплавились, т. к. при охлаждении эти плавы превращаются в твердые монолиты, практически не растворимые в воде.

Необходимо иметь такую шихту, в которой была бы разность между температурой плавления и твердофазной температурой реакции спекообразования (так называемая площадка спекообразования; чем она больше, тем лучше для ведения процесса спекания и автоматического контроля данного процесса). Для бокситовых шихт площадка спекообразования достаточно велика — 100–150 °С; для нефелиновых она меньше — 50–75 °С, и совсем небольшая площадка у шламовых шихт — 25–50 °С.

Изучение физико-химических превращений при спекании различных шихт затруднено наличием большого количества реагирующих оксидов, свободных или уже связанных. Их бывает не менее 5, а с учетом малых примесей в боксите еще больше, поэтому желательно иметь четкое представление о взаимодействии в системе пяти оксидов $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$.

Система $\text{CaCO}_3-\text{SiO}_2$. В данной системе образуются соединения типа $m\text{CaO}\cdot n\text{SiO}_2$.

В производстве глинозема по способу спекания наибольшее значение имеет ортосиликат кальция (двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $t_{\text{пл}} = 2130$ °С), т. к. он образуется в подавляющей массе в заводских спеках.

Существует три модификации $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$:

- 1) α - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — устойчив при $t = 2130-1420$ °С;
- 2) β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — устойчив при $t = 1420-675$ °С;
- 3) γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — устойчив при $t \leq 675$ °С.

β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ неустойчив при 675 °С и ниже, но в алюминатных спеках бокситовой, нефелиновой и другой алюминатной шихты, в присутствии щелочей Na_2O , K_2O , а также B_2O_3 , P_2O_5 и др., он устойчив даже при полном охлаждении; переход $\beta \rightarrow \gamma$ зависит от скорости охлаждения спека.

В спеках глиноземного производства $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ кристаллизуется только в β -модификации.

В бесщелочных шихтах в спеке отмечается γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. При переходе $\beta \rightarrow \gamma$ (675 °С) резко изменяются свойства: плотность снижается с 3,28 до 2,97 г/см³ (на 9%), объем увеличивается на 10–12%,

что приводит к саморассыпанию бесщелочных спеков (саморассыпающиеся шлаки).

α , β — формы $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ обладают вяжущими свойствами, что используется в промышленности для получения строительных материалов и огнеупоров.

Скорость взаимодействия CaCO_3 и SiO_2 является наименьшей среди других (см. формулу (11.1)), а поэтому и лимитирующей для всего процесса спекания. Взаимодействие начинается при 1100°C , а завершается при $1150\text{--}1300^\circ\text{C}$ в зависимости от типа шихты.

Двухкальциевый силикат гидратируется в воде, взаимодействует со щелочным и щелочно-алюминатным раствором. Ввиду малой величины равновесной концентрации SiO_2 в щелочно-алюминатном растворе степень разложения $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в нем небольшая.

Система $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$. В данной системе имеется два тройных соединения: $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ — анортит, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ — геленит. Оба эти соединения практически нерастворимы в содощелочных растворах, что приводит к потерям глинозема из кальциевых спеков, поэтому в данной тройной системе стремятся работать в области спеков в пределах следующих соединений: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (область 5, рис. 11.7).

Для этого в спеке нужно поддерживать молярные отношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2$ и $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,3\text{--}1,71$.

Кристаллизующиеся в области 5 расплавы не содержат других глиноземсодержащих соединений, кроме как $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, которые хорошо растворяются при выщелачивании их содовыми растворами.

Также необходимо соблюдать медленный режим охлаждения спека, чтобы возникшие фазы кристаллизовались последовательно.

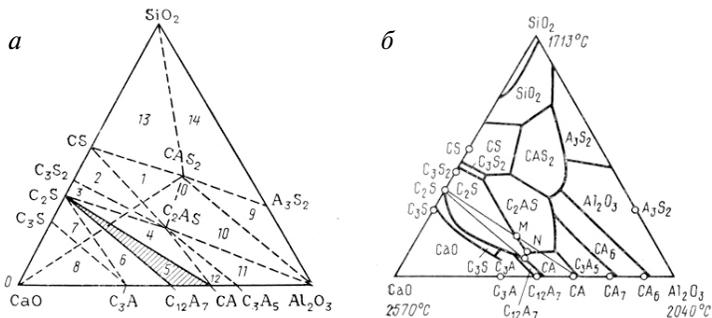


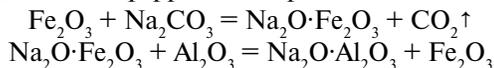
Рис. 11.7. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$:
 а — А. И. Лайнер; б — В. Я. Абрамов [4]

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$. С нагревом шихты от 50 до 300 °С происходит удаление воды — сушка (обезвоживание), т. е. химическое взаимодействие отсутствует. При нагревании до 600 °С начинается удаление кристаллогидратной воды с получением соединений боксита в виде оксидов. При температуре около 500 °С начинается удаление воды из каолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), решетка его разрыхляется, и остаются либо свободные оксиды, либо $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, либо SiO_2 .

При спекании сода не диссоциирует, а начинает свое твердофазное взаимодействие с компонентами шихты при $t = 700$ °С (см. формулу (11.1)).



При замене соды едкой щелочью взаимодействие с глиноземсодержащими минералами начинается при 300 °С; при 700 °С с большей скоростью, причем получается тот же алюминат натрия независимо от избытка щелочи. Моноалюминат натрия плавится при $t = 1650$ °С. На первом этапе взаимодействия ($t = 700$ °С) скорость образования феррита натрия обгоняет скорость образования алюмината натрия; алюминат натрия получается уже не через взаимодействие с содой, а через взаимодействие с ферритом натрия:



Таким образом, в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ образуются алюминат и феррит натрия; они образуют непрерывный ряд твердых растворов — алюмоферритов, общая формула которых — $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$. Алюмоферриты, полученные при нормальных условиях спекания (1200–1250 °С), хорошо разлагаются слабыми растворами щелочей.

При высоких температурах (>1250 °С) происходит улетучивание Na_2O из алюмоферритов и образуется малорастворимое соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$.

В случае недостатка щелочи или в условиях спекания при высоких температурах возможно образование высокоглиноземистого алюмината и высокожелезистого феррита, также образующих серию твердых растворов $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$).

Скорости взаимодействия $\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ достаточно высоки. Начало взаимодействия отмечено уже при 500–700 °С, при температуре 1150 °С образование алюмоферрита завершается (см. рис. 11.8).

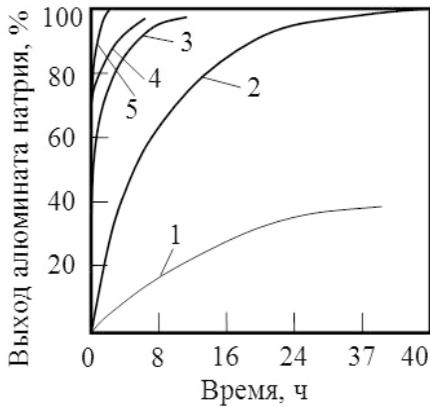
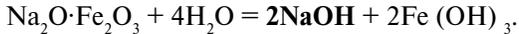


Рис. 11.8. Выход алюмината натрия при нагревании смеси Al_2O_3 и Na_2CO_3 до температур, °C: 1–700; 2–800; 3–900; 4–1000; 5–1150

Образование феррита натрия в способе спекания играет большую роль, т. к. при выщелачивании феррит натрия разлагается в результате гидролиза с образованием каустической щелочи:



Каустическая щелочь повышает стойкость алюминатных растворов после выщелачивания спека. Таким образом, в спекании обычно шихту рассчитывают на получение феррита и алюмината натрия.

При изучении взаимодействия соды и оксида железа было установлено:

1) реакция начинается при той же температуре, что и для Al_2O_3 (от 500 до 700 °C), но идет быстрее и заканчивается уже при 1000 °C;

2) при всех температурах и любом молярном отношении $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ всегда получается метаферрит натрия: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$;

3) при избытке соды в смеси наблюдается замедление образования феррита натрия, так же как и в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$;

4) образование феррита натрия в присутствии NaOH идет с освобождением 178,73 кДж/моль, а при взаимодействии с содой — с поглощением тепла 185,43 кДж/моль;

5) температура плавления феррита натрия 1345 °C;

6) при высоких температурах спекания происходит термическая диссоциация феррита натрия, которая сопровождается улетучиванием Na_2O и образованием практически нерастворимых соединений типа $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Fe}_2\text{O}_3$.

При завершении взаимодействий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (мол. $\text{Na}_2\text{O} : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1$) с образованием алюмината и феррита натрия ее можно рассматривать как двухкомпонентную — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Система $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Данная система является бинарной с эвтектическим составом: 61% $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и 39% $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Температура плавления эвтектики — 1405 °С (Э₁).

При большом избытке извести против нужного количества на связывание кремнезема в ортосиликат часть ее остается свободной, а из расплава первым кристаллизуется $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Этот силикат хорошо схватывается и поэтому способен цементировать шлам. Свободная известь в спеке способствует набуханию шлама при выщелачивании и, кроме того, образует с растворимым алюминатом осадок гидроалюмината кальция, уменьшая тем самым извлечение глинозема.

При изменении доли щелочи в шихте (при постоянной доле в ней извести) наблюдалось первичное выделение из расплава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Это происходит в тех случаях, когда молярное отношение $\text{Na}_2\text{O} : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) > 1$. Образование тройного соединения типа $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{CaO} \cdot p\text{SiO}_2$ обуславливаются потери щелочи при обычном режиме выщелачивания. Следовательно, избыток извести сверх нужного количества на образование $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, как и избыток щелочи против необходимой на связывание оксида алюминия и железа, ухудшает извлечение глинозема и щелочи, а также другие показатели производства.

Система $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Система имеет эвтектику с температурой плавления 1110 °С. В системе существует область 40–70% $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и 30–60% $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, где образуются соединения $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Образующиеся в этой системе соединения не разлагаются при гидрохимической переработке спека и поэтому являются причиной потерь Na_2O и Al_2O_3 .

Система $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. В представленной системе различают три области. Область выше линии Э₁Э₂ (I), вне заштрихованного поля, отвечает первичной кристаллизации $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Область ниже линии Э₁Э₂ (II), вне заштрихованного поля, отвечает первичной кристаллизации твердых растворов алюмоферрита натрия. Таким образом, систему вне заштрихованного поля можно рассматривать как бинарную: $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

В результате основные составляющие спека — алюминаты натрия (и/или калия) $R_2O \cdot Al_2O_3$, ферриты натрия (и/или калия) $R_2O \cdot Fe_2O_3$ и двухкальциевый силикат $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$. Алюминаты и ферриты образуют непрерывную серию твердых растворов.

Ортосиликат $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ в большинстве спеков выступает как самостоятельная фаза, но для некоторых высокожелезистых и высококремнеземистых составов система отличается от тройной в связи с образованием более сложных тройных соединений, нерастворимых при выщелачивании.

Заштрихованная область (III) относится к более сложной системе, где наряду с фазами первичной кристаллизации и их эвтектикой частично образуются фазы, являющиеся продуктами взаимодействия алюмоферрита натрия с двухкальциевым силикатом. В этой области кристаллизуются тройные соединения $2Na_2O \cdot 8CaO \cdot 5SiO_2$ и $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, не растворимые в щелочных алюминатных растворах, и, кроме того, для этой же области (III) характерны легкоплавкие составы $t_{пл} < 1250^\circ C$.

Систему $Na_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}Fe_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}CaO$ рассматривают как трехкомпонентную и представляют в виде равностороннего треугольника (рис. 11.9).

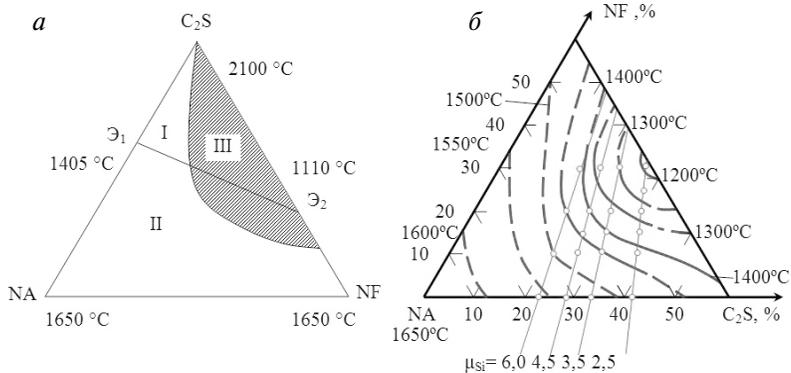


Рис. 11.9. Диаграмма состояния системы $Na_2O\text{-}Al_2O_3$ (NA) - $Na_2O\text{-}Fe_2O_3$ (NF) - $2CaO\text{-}SiO_2$ (C_2S):

a — схема фазовых полей; *б* — температура плавления спеков;

- I — поле первичной кристаллизации $2CaO \cdot SiO_2$ (нефелиновые спекы);
 II — поле первичной кристаллизации $Na_2O \cdot (Al, Fe)_2O_3$ (бокситовые спекы);
 III — поле первичной кристаллизации $2Na_2O \cdot 8CaO \cdot 5SiO_2$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (нерастворимые спекы) [4]

Основными фазами в данной системе являются: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, (NaAlO_2) — NA — алюминат натрия; $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (NaFeO_2) — NF — феррит натрия; $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (Ca_2SiO_4) — C_2S — двухкальциевый силикат.

В реальных условиях в спеках не три соединения NA , NF , C_2S , а есть неравновесные сложные соединения и различные твердые растворы. Считается, что систему $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ можно считать тройной $\text{NA-NF-C}_2\text{S}$, если извлечение Na_2O и Al_2O_3 при выщелачивании равно 92–100 % от теоретического.

Область III — область кальциевых спеков, нерастворимых в щелочно-алюминатных растворах; попадание фазового состава спеков в эту область недопустимо.

При $\text{Na}_2\text{O} : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1$ и $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2$ (1250 °C) спек представляет собой, вне заштрихованной области, непрерывный ряд твердых растворов — алюмоферритов и двухкальциевый силикат.

При отсутствии $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ с $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ образуют вещества, извлечение из которых Na_2O близится к нулю. В присутствии достаточного количества $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (незаштрихованная область) весь $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ образует твердые растворы с $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, а с $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ не взаимодействует.

На извлечение полезных компонентов из спека при выщелачивании существенное влияние оказывает режим охлаждения. С 1300–1200 до 600 °C рекомендуется медленное (2–4 °C/мин) охлаждение спека. Резкое охлаждение спека приводит к снижению извлечения на 1–5 %.

Снижение извлечения исследователями объясняется следующим образом:

Н. К. Дружинина — за счет образования твердого раствора алюмината натрия в двухкальциевом силикате (6 %);

О. И. Аракелян — за счет образования тонкодисперсной смеси алюмината натрия с двухкальциевым силикатом;

Б. И. Арлюк — при быстром охлаждении сохраняются метастабильные фазы: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, из которых Na_2O и Al_2O_3 не извлекаются;

В. Я. Абрамов — с увеличением количества высокотемпературных модификаций двухкальциевого силиката в направлении $\beta\rightarrow\alpha'\rightarrow\alpha$ увеличивается количество неизвлекаемого алюмината натрия из-за образования твердого раствора алюмината натрия в решетке двухкальциевого силиката.

11.7. Физико-химические характеристики алюминатных спеков

Основными составляющими спеков являются алюминат натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; феррит натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и двухкальциевый силикат (ортосиликат Ca) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Шихты, рассчитанные на образование в спеке этих соединений, называются насыщенными.

В зависимости от вида исходного сырья при производстве глинозема получают спекы: бокситовые, нефелиновые, шламовые, алюмокальциевые (саморассыпающиеся). Они различаются составом и соотношением основных фаз.

Для характеристики фазового состава обычно используют молярные отношения основных компонентов:

$$\text{щелочной модуль: } M_{\text{щ}} = \frac{\text{R}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{SO}_3} = 1,02 \pm 0,03 ;$$

$$\text{известковый модуль: } M_{\text{изв}} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2 ; \quad \text{кремниевый модуль: } M_{\text{кр}} = \mu_{\text{Si}} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} ;$$

$$\text{модуль ферритного отношения (ферритное отношение): } M_{\text{фо}} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3} ,$$

а также абсолютное содержание основных компонентов Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Существуют пределы изменения химического состава бокситового спека, %: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30\text{--}32,7$; $\text{Na}_2\text{O} = 22,8\text{--}34$; $\text{CaO} = 17,5\text{--}21,3$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9,6\text{--}12,2$; $\text{SiO}_2 = 9,6\text{--}11,3$; $\text{SO}_3 = 2\text{--}4,3$; $\text{TiO}_2 = 1,2\text{--}1,8$; $M_{\text{щ}} = 1$, $M_{\text{изв}} = 2$. В зависимости от качества исходного сырья и технологии переработки боксита химический состав спека может изменяться.

Фазовый состав такого спека отвечает полю I диаграммы состояния NaNFC_2S (см. рис. 11.9). Следовательно, бокситовый спек можно рассматривать как продукт бинарной системы: алюмоферрит натрия — двухкальциевый силикат с первичной кристаллизацией алюмоферритной фазы.

В производственных условиях фазовый состав спека оценивается по извлечению Al_2O_3 и Na_2O в раствор при стандартном выщелачивании. И чем выше извлечение данных полезных компонентов, тем

ближе фазовый состав спека к равновесному. Отличительной особенностью промышленного процесса спекания является влияние на него различных факторов: например, примесей серы, поступающей с топливом и исходным сырьем, расшихтовкой бокситовой шихты, связанной с возвратом пыли в коррекционные бассейны, и нестационарностью процесса, обусловленной особенностями теплообмена и кинетикой спекания во вращающихся печах.

В целях уточнения оптимального состава спека В. Я. Абрамовым и Н. Г. Линдтропом был применен регрессионный анализ к обработке среднесуточных статистических данных, собранных за четыре года. В результате были получены регрессионные уравнения, отражающие влияние состава спека на технологическое извлечение из него Al_2O_3 и Na_2O . Наиболее интересные зависимости, вытекающие из полученных уравнений, представлены в виде графиков на рис. 11.10, 11.11.

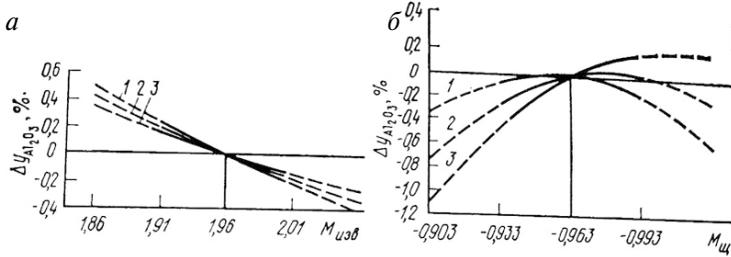


Рис. 11.10. Зависимость изменения извлечения глинозема от известкового модуля $M_{изв}$ — а и щелочного $M_{щ}$ — б модулей в бокситовом спеке:

а — при $M_{Si} = 0,612M_{Фo}$: 1 — 0,205; 2 — 0,235; 3 — 0,265;

б — при $M_{Фo} = 0,235M_{Si}$: 1 — 0,560; 2 — 0,612; 3 — 0,664 [4]

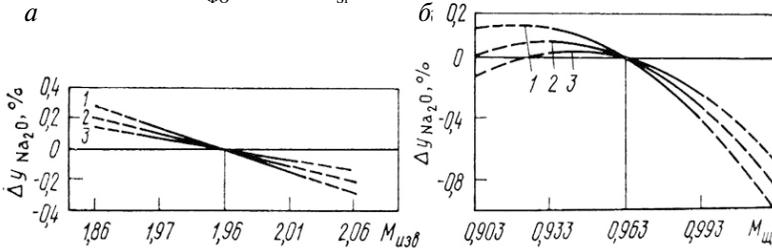


Рис. 11.11 Зависимость изменения извлечения щелочи от известкового модуля $M_{изв}$ — а и щелочного $M_{щ}$ — б модулей в бокситовом спеке:

$M_{Фo} = 0,235M_{Si}$: 1 — 0,560; 2 — 0,612; 3 — 0,664 [4]

Анализ влияния управляемых параметров позволяет сделать ниже следующие выводы. Оптимальный щелочной модуль $M_{щ}$ на практике близок к теоретическому и равен 1. Оптимальный известковый модуль $M_{изв}$ близок к 1,9 вместо 2. Такое отличие обусловлено неполным взаимодействием CaO с SiO_2 боксита, что приводит к последующему взаимодействию свободного оксида кальция с алюминатным раствором и потере глинозема в виде кальциевых алюминатов. В. Д. Рывкин и А. О. Иванов показали, что в условиях воспроизведения температурного режима процесса спекания разница в извлечении оксида алюминия из спека, полученного в лабораторных и промышленных условиях, составляет не более 2%. Отсюда можно сделать вывод, что лабораторные данные могут быть использованы в дальнейшем для оценки промышленного процесса спекания с учетом особенностей теплообмена.

Качественный бокситовый спек имеет истинную удельную плотность 2,95 г/см³, пористость 5–20%, тепловой эффект спекообразования 300 ккал/кг, или 1255 кДж/кг. Значения средних теплоемкостей приведены в табл. 11.2. Примерный химический состав спеков, полученных из различного вида сырья, приведен в табл. 11.3.

Таблица 11.2

Значение средней теплоемкости нефелиновых и бокситовых спеков при разных температурах

Спек		Температура, °С								
		100	200	300	400	500	600	700	800	900
C_p , кДж (кг·К)	нефелин	0,975	1,01	1,02	1,03	1,05	1,08	1,10	1,105	1,11
	боксит	1,03	1,02	1,09	1,11	1,12	1,15	1,17	1,18	1,19

Таблица 11.3

Примерный состав алюминатных спеков, полученных из различного вида сырья

Способ производства глинозема	Содержание основных компонентов спека, %				
	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	CaO	SiO_2
1	2	3	4	5	6
Спекание (нефелиновый концентрат)	15,5	9,8	2,3	46,4	26,0

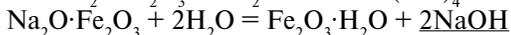
Окончание табл. 11.3

1	2	3	4	5	6
Параллельный вариант Байер-спекание — трехкомпонентная шихта (Богословский алюминиевый завод) — <i>бокситовые спеки</i>	33,0	32,0	14,8	12,8	7,7
Параллельный вариант Байер-спекание — трехкомпонентная шихта (Уральский алюминиевый завод) — <i>бокситовые спеки</i>	38,5	34,8	16,9	13,0	6,8
Последовательный вариант Байер-спекание (Павлодарский алюминиевый завод) — <i>шламовые спеки</i>	18,7	16,2	19,0	32,1	14,0

Важная характеристика спеков — пористость. За его меру принимается отношение объема пор к общему объему спека. Для нефелиновых спеков характерна более высокая (20–30 %) пористость, чем для бокситовых (10–20 %).

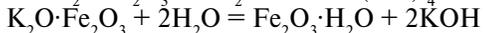
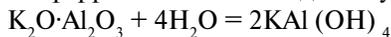
11.8. Физико-химические основы выщелачивания алюминатных спеков

Выщелачивание алюминатных спеков состоит в извлечении из спека алюмината натрия и щелочи из феррита натрия в раствор по следующим химическим реакциям:



в общем виде $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + (n+1)\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}$

Алюминат калия и феррит калия взаимодействуют с раствором:



Алюминаты натрия и калия легко растворимы в горячей воде и растворах; с понижением температуры растворимость убывает. Другие факторы — удельная поверхность контакта твердой и жидкой фаз, концентрация ионов, OH^- и др. — заметного влияния на растворимость алюминатов не оказывают.

Растворение спека сопровождается выделением тепла, что приводит к повышению температуры, ускорению вторичных реакций и, как следствие, снижению химвыхода. Для охлаждения алюминат-

ных растворов и поддержания оптимального температурного режима раствор охлаждают в теплообменнике типа «труба в трубе».

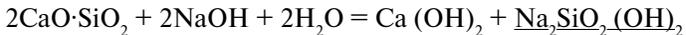
Освобождающаяся щелочь при разложении феррита натрия служит одним из источников повышения стойкости алюминатных растворов после выщелачивания в связи с ростом α_k раствора. Процесс гидролиза ферритов протекает с меньшей скоростью, чем растворение алюминатов. Эта скорость увеличивается с ростом температуры и величины удельной поверхности контакта твердой и жидкой фаз и уменьшается с ростом концентрации ионов Na^+ , K^+ и OH^- . Так, процент разложения феррита натрия составляет при температуре 90°C — 89,5%; 80°C — 87,5%; 70°C — 81,4%; 60°C — 46,9%; 50°C — 31 %.

Основными технологическими показателями получения спековой пульпы являются:

- каустическое отношение, определяющее стойкость алюминатного раствора, $\alpha_k = 1,53-1,61$ (после выщелачивания в мельнице);
- концентрация щелочи в пульпе — $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = 130-140$ г/л;
- содержание соды в пульпе — не более 4,5 %;
- тонина помола — не более 10 % фракции +100 меш.;
- химический выход по Al_2O_3 — 85 %;
- химический выход по $\text{Na}_2\text{O} \geq 93$ %;
- температура процесса 80–95 °C.

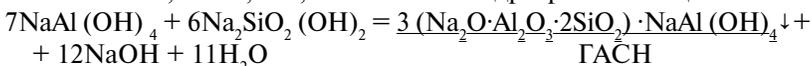
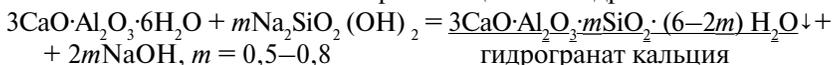
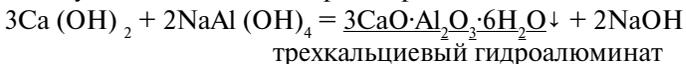
В заводской практике бокситовые спеки выщелачивают горячей водой и/или оборотными растворами.

Основным источником поступления в алюминатный раствор кремния в процессе выщелачивания алюминатных спеков является реакция взаимодействия двухкальциевого силиката с раствором:



Двухкальциевый силикат разлагается и в щелочных, и в карбонатных растворах с образованием растворимого силиката натрия.

Продукты разложения двухкальциевого силиката, в свою очередь, взаимодействуют с алюминатным раствором:



Потери Na_2O и Al_2O_3 , связанные с протеканием данных реакций, называются вторичными.

Первая группа соединений — ГАСНы — имеют общую формулу $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot x\text{R} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где основой соединения является нормальный пермутит (цеолит), а R — присоединяемый к пермутиту компонент алюминатного раствора. Так, из растворов с низким $\alpha_{\text{к}} = 1,5-1,7$ выделяется ГАСН, состав которого близок к $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,7\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и по структуре близок к содалиту. Коэффициент при SiO_2 зависит как от состава исходного раствора, так и от других факторов — температуры, способа промывки осадка и т. д.

Вторая группа соединений относится к непрерывному ряду твердых растворов, крайние члены которого — $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гранат (гроссуляр) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$. Поэтому их называют гидрогранатами (гидрогроссуляры). Если обозначить через m число молей SiO_2 в гидрогранатах, то общая формула их будет $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot (6-2m)\text{H}_2\text{O}$. В зависимости от условий выщелачивания значение m колеблется в широком интервале — от 0,1 до 1,0.

Основная доля потерь Al_2O_3 при выщелачивании крупнодробленых спеков связана с образованием гидрогранатов, при выщелачивании мелкодробленых спеков возрастает доля потерь, связанных с ГАСНом. С ростом концентрации карбоната в растворе создаются условия для более глубокого разложения $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ при взаимодействии с карбонатом натрия и последующего образования ГАСНа.

Исследования кинетики процесса выщелачивания спека показали, что процесс выщелачивания носит диффузионный характер и определяющими являются внутридиффузионная стадия для частиц крупнее 0,5 мм и внутри- и внешнедиффузионная стадия — для частиц мельче 0,5 мм.

Кинетика внутридиффузионного переноса описывается законом Фика:

$$\frac{dG}{F \cdot dt} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial r},$$

где dG — масса диффундирующего вещества, кг; F — поверхность, через которую осуществляется диффузия, м^2 ; t — время, с; D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $\partial C / \partial r$ — градиент концентрации, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-4}$.

Важнейшая величина, характеризующая кинетику процесса, — коэффициент диффузии. Для чистого алюмината натрия в широком интервале концентраций, значений $\alpha_{\text{к}}$ и температур $D(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) = (0,1-1,3) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, для $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ в интервале $60-90^\circ \text{C}$ $D(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) = (0,3-0,45) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Для процесса диффу-

зии $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ при разложении $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в интервале $60\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$
 $D = (0,035\text{--}0,15) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2\cdot\text{с}^{-1}$.

Во время выщелачивания $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ разлагается не полностью, так как часть его поверхности экранируется слоем ГАСНа, выделяющегося из раствора в связи с достижением предела насыщения алюминатного раствора по SiO_2 . Рост температуры выщелачивания ведет к увеличению скорости диффузии SiO_2 . Противоположное влияние оказывает концентрация раствора: чем она выше, тем ниже коэффициент диффузии, что связано с повышением вязкости растворов.

11.9. Аппаратурное оформление передела выщелачивания бокситового спека

Существующие способы выщелачивания делятся на три группы — проточные, агитационные (перемешивание) и комбинированные, сочетающие два первых способа. Крупные фракции бокситовых спеков выщелачивают проточным методом. Агитационному выщелачиванию подвергают мелкие фракции бокситового спека и нефелиновые спекы. Таким образом, выбор типа аппарата для выщелачивания спеков зависит от гранулометрического и минералогического состава материала.

Комбинированные способы используются для выщелачивания крупных фракций бокситовых и нефелиновых спеков.

К группе аппаратов проточного типа относится диффузор (рис. 11.12).

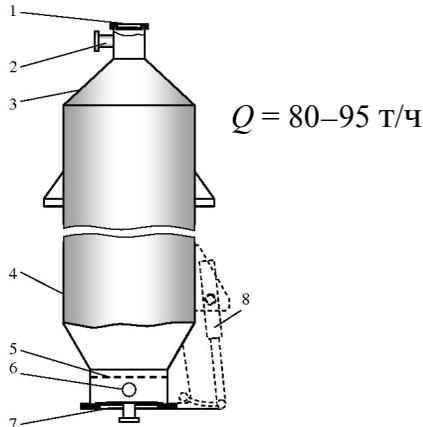


Рис. 11.12. Диффузор: 1 — верхняя крышка; 2 — патрубок для отвода раствора; 3 — конусная часть; 4 — корпус; 5 — решетка; 6 — патрубок для подвода воды; 7 — нижняя крышка; 8 — прижимное устройство

При выщелачивании в диффузоре спек загружается в аппарат на металлическую решетку 5, спек остается неподвижным, растворитель (промвода) подается через патрубок 6, двигаясь снизу вверх, обогащается Na_2O и Al_2O_3 и отводится через патрубок 2.

Выщелачивание проводится в батарее диффузоров, состоящей из 12–16 аппаратов, соединенных последовательно. В последнем диффузоре осуществляется окончательная промывка шлама.

По окончании отмывки хвостовой диффузор отключают и из него выгружают шлам, а горячую воду подают в предхвостовой диффузор, который становится хвостовым. Освобожденный от шлама диффузор после загрузки в него свежего спека становится головным. Система трубопроводов и запорной арматуры позволяет любой из диффузоров использовать в качестве головного, промежуточного и хвостового.

Такие установки дают возможность получить относительно крепкие алюминатные растворы с малым содержанием твердого при совмещении в одном аппарате трех процессов — выщелачивания спека, отделения раствора от шлама и его промывки.

Однако периодическая работа таких батарей, их низкая производительность, значительная доля ручного труда и неблагоприятные санитарно-гигиенические условия делают такой аппарат бесперспективным для современных заводов большой мощности.

Недостатки диффузорных батарей частично устранены при выщелачивании спека в **ленточных перколяционных выщелачивателях** (см. рис. 11.13).

Такой аппарат представляет цепной транспортер с системой контейнеров — перколяторов 5 (66 шт.). Перколятор разделен перегородками на ряд вертикальных отсеков: в каждом из них на расстоянии 200–250 мм от днища укреплен стальная съемная сетка. Процесс выщелачивания осуществляется по принципу противотока методом просачивания (перколяции) раствора через слой спека. В подсеточном пространстве отсеки соединены между собой и имеют выход для раствора через специальные трубы.

Загрузка спека (крупностью 6–8 мм) в перколятор 5 осуществляется из бункера 1 с помощью питателя 2. Растворы подаются в перколяторы насосами по системе трубопроводов. Аппарат разбит на 8–9 зон. В последнюю из них подается горячая вода. Пройдя через слой выщелоченного спека, слабый алюминатный раствор насосами подается в следующую зону и т. д. В предголовную зону вводится содо-

щелочной раствор для получения алюминатного раствора с нужным каустическим модулем. Промытый шлам разгружается в приемок и насосами откачивается на шламовое поле.

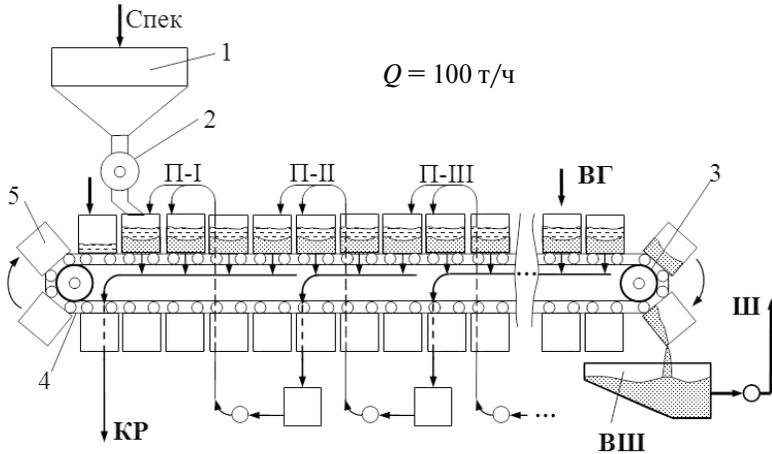


Рис. 11.13. Ленточный выщелачиватель:

- 1 — бункер для спека; 2 — питатель; 3 — приводная звездочка; 4 — цепь; 5 — контейнер (перколятор); КР — крепкий алюминатный раствор; Ш — шлам; ВГ — вода горячая; ВШ — вода шламовая; П-I, П-II, П-III — первая, вторая и третья промывки [3]

Преимуществами перколяционного выщелачивания перед диффузорным являются непрерывность процесса, высокая производительность, лучшие условия труда, легкость автоматизации процесса. Недостатки перколяционного выщелачивания следующие: громоздкость, высокая удельная металлоемкость, необходимость промежуточных перекачек растворов, высокая чувствительность к гранулометрическому составу спека (нормальная работа при спеке > 1–2 мм).

Вертикальный выщелачиватель — предназначен для непрерывного проточного выщелачивания спека в плотном движущемся слое (см. рис. 11.14).

Аппарат состоит из бункера спека 3, шибера 4, вертикальной трубы с переменным диаметром для выщелачивателя 1, секторного разгрузителя шлама 2 и гидравлической системы подачи в выщелачива-

тель горячей и холодной воды и маточного раствора. Спек поступает в аппарат сверху и постепенно опускается.

Снизу подается вода, которая выщелачивает спек и превращается в алюминатный раствор. Благодаря переменному сечению аппарата обеспечивается увеличение скорости восходящего потока алюминатного раствора при повышении концентрации раствора.

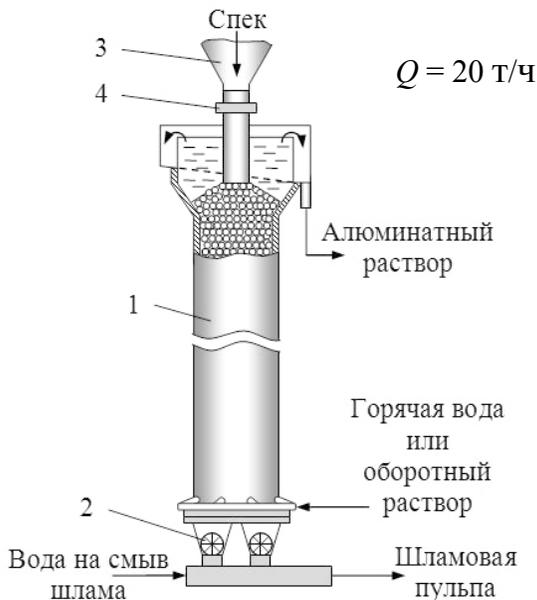


Рис. 11.14. Принципиальная схема вертикального выщелачивателя:

1 — корпус; 2 — секторный разгрузитель спека; 3 — бункер спека; 4 — шибер [2]

Алюминатный раствор сливается из верхней части аппарата в бак-сборник. Образующийся при выщелачивании шлам выгружается из аппарата с помощью секторных разгрузителей 2. Отбор шлама и количество загружаемого спека регулируют изменением скорости вращения разгрузителя. Через секторные выгрузители шлам попадает в напорный шламопровод, где репульпируется водой и транспортируется к насосам шламоудаления.

По высоте аппарата на нескольких уровнях предусмотрена циркуляционная перекачка раствора, которая служит для выравнивания

концентрации раствора по сечению аппарата и поддержания температурного режима выщелачивания.

Вертикальный выщелачиватель предназначен для выщелачивания кускового спека крупностью 6–8 мм. Он позволяет получать крепкие (~ 150 г/л Al_2O_3) и не требующие осветления растворы с высоким извлечением Na_2O и Al_2O_3 (86–88 % Al_2O_3 и 90–93 % Na_2O).

Для агитационного выщелачивания используют мешалки и мельницы. Для мелких классов бокситовых спеков применяют выщелачивание в мешалках. В них происходит интенсивное перемешивание спека, что создает условия для быстрого растворения алюмината. Однако при реализации этого способа отмечаются трудности с отделением шлама от раствора и промывкой, несмотря на то, что процесс протекает для слабых растворов (промвод) при больших отношениях $j : t$, а также в связи с большой величиной вторичных потерь Al_2O_3 .

Барабанные мельницы для мокрого размола и выщелачивания применяют двух типов — шаровые и стержневые. Мельницы для размола спека в одностадийной схеме работают в замкнутом цикле с классификаторами, а мельницы в двухстадийных комбинированных схемах обычно работают в открытом цикле.

Аппаратурно процесс выщелачивания спека в мельницах оформляется так же, как операция размола бокситосодовой шихты (п. 2.1.3). Однако размол спека необходимо проводить так, чтобы материал не переизмельчался, или, по крайней мере, при незначительном переизмельчении. Образование тонких (илистых) фракций серьезно осложняет дальнейший процесс отделения красного шлама от алюминатного раствора и промывку шлама. Поэтому при измельчении спека в качестве дробящих тел используют шары большого размера (диаметр 100 мм).

Выщелачивание производится только водой от промывки спекательного красного шлама или с добавлением спекательного маточного раствора.

Спек подается в шаровую мельницу мокрого помола, туда поступает вода промывки спекательного красного шлама и маточный раствор для корректирования модуля. В мельнице одновременно происходит две операции: 1) измельчение спека; 2) выщелачивание спека.

Выщелоченная пульпа центробежным насосом подается в гидроциклон на классификацию, откуда слив (пульпу) направляется в сборную мешалку и затем на обескремнивание. Пески с гидроци-

клона направляются в мельницу, работающую на спеке или в отдельную (песковую) мельницу на домол.

Аппарат из комбинированной группы, в котором сочетаются два принципа — агитационный и проточный, — это **трубчатый выщелачиватель** (рис. 11.15).

Он представляет собой стальной барабан 1 диаметром 3–5 м и длиной 30–50 м, вращающийся с помощью привода через венцовую шестерню (зубчатое колесо) 5. Барабан опирается бандажами на роликовые опоры и имеет наклон 35° в сторону загрузки спека. Спек выщелачивается по принципу противотока. Он транспортируется вдоль барабана при помощи двух- или трехзаходной винтовой спирали, приваренной внутри него. Между перегородками спирали приварены полки, препятствующие сползанию массы материала по корпусу барабана. Для перетока растворителя, поступающего с другого конца аппарата через слой материала, витки спирали имеют по 3 отверстия, которые смещены относительно друг друга.

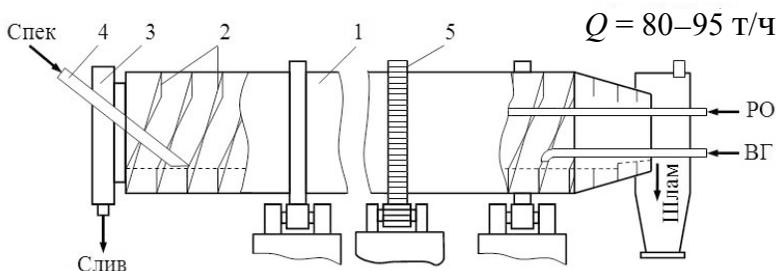


Рис. 11.15. Трубчатый выщелачиватель:

- 1 — вращающийся барабан; 2 — винтовая спираль; 3 — загрузочная головка;
4 — спековая течка; 5 — зубчатое колесо; РО — раствор оборотный;
ВГ — вода горячая [2]

Спек подается в аппарат через спековую течку 4. Шлам непрерывно выгружается из аппарата кольцевым элеватором.

Через разгрузочную головку поступают оборотный раствор (РО) для выщелачивания и горячая вода (ВГ) для промывки шлама.

Производительность аппарата длиной 36 м и диаметром 3,6 м с двухзаходной спиралью составляет 80–95 т спека в час, скорость вращения — 0,3–0,6 об/мин. Он имеет высокую производительность, процесс в нем протекает непрерывно и может быть автоматизирован. Основной недостаток такого аппарата — высокое содержание твер-

дого в растворе, что ведет к высоким вторичным потерям и необходимости организации передела фильтрации. Кроме того, при таком способе выщелачивания предъявляются высокие требования к качеству спека. При повышении содержания крупной фракции извлечение Na_2O и Al_2O_3 снижается, при повышении содержания мелких фракций растут содержание твердого в растворе и величина вторичных потерь. При выщелачивании недопека происходит быстрое зарастание спиралей шламом, что приводит к снижению производительности выщелачивателя.

Трубчатый выщелачиватель применяется для выщелачивания крупной фракции (2–8 мм) нефелиновых и шламовых спеков. В этих схемах отмечается эффективное сочетание агитационного и проточного методов. Спековую пыль (< 2 мм) вместе с недовыщелоченным материалом из трубчатого выщелачивателя выщелачивают агитационным способом — в мешалках или в мельницах.

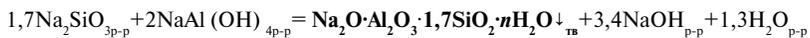
12. ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

В отличие от способа Байера растворы после выщелачивания алюминатных спеков ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 80\text{--}150$ г/л) всегда пересыщены SiO_2 по отношению к равновесному составу относительно ГАСНа (см. рис. 6.2); растворы имеют низкий кремниевый модуль ($\mu_{\text{Si}} = 20\text{--}50$), поэтому перед выделением из них $\text{Al}(\text{OH})_3$, они должны быть подвергнуты операции *обескремнивания*. Эта очистка от кремнезема (SiO_2) тем более необходима, поскольку в большинстве применяемых схем, перерабатывающих глиноземсодержащее сырье по способу спекания, для разложения алюминатных растворов применяется глубокая карбонизация. Кремниевый модуль раствора перед карбонизацией для получения высококачественного $\text{Al}(\text{OH})_3$ должен быть не менее 1000.

Обескремнивание проводят в одну или две стадии. Одностадийное обескремнивание производят, если раствор разлагается декомпозицией, двухстадийное — при разложении карбонизацией.

Первая стадия обескремнивания. Процесс может быть осуществлен как при температуре $90\text{--}100$ °С при атмосферном давлении в присутствии большого количества затравки ГАСНа (безавтоклавное обескремнивание), так и при температуре 175 °С (автоклавное обескремнивание).

Химизм процесса отражен реакцией



Глубина обескремнивания алюминатных растворов на первой стадии определяется условиями кристаллизации ГАСНа.

На рис. 12.1 приведен обобщенный график полей кристаллизации различных алюмосиликатов натрия в зависимости от температуры.

Из системы $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ при низких температурах в щелочно-алюминатных растворах глиноземного производства кристаллизуются соединения ГАСНа типа цеолита (<100 °С) — А — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,9\text{SiO}_2 \cdot (2,5\text{--}3,0) \text{H}_2\text{O}$. При высоких температурах (>140 °С) кристаллизуется содалит (ГАСН) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в присутствии ионов SO_4^{2-} — канкринит (ГАСН).

Присутствие Na_2CO_3 и особенно Na_2SO_4 влияет на получение ГАСНов с более устойчивой структурой, а следовательно, способствует более глубокому обескремниванию.

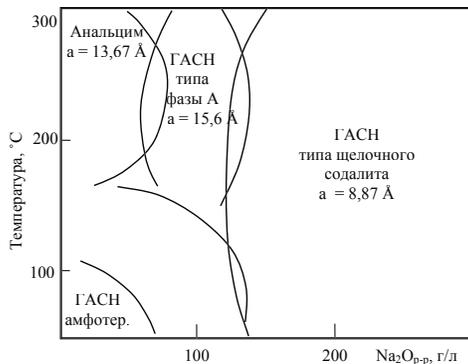


Рис. 12.1. Диаграмма полей кристаллизации ГАСН в зависимости от концентрации щелочи в растворе и температуры для высокомодульных растворов

При выщелачивании нефелиновых спеков образуются смешанные натрий-калиевые алюминатные растворы. Присутствие K_2O отрицательно влияет на скорость и глубину обескремнивания, поскольку у гидроалюмосиликатов калия растворимость выше, чем у ГАСНов.

Все синтезированные разновидности ГАСНа имеют природные аналоги, каркасы которых по составу и структуре существенно не отличаются друг от друга. Поэтому кристаллические решетки и их габитус очень близки. Сравнение физико-химических характеристик описанных разновидностей гидроалюмосиликатов натрия показывает, что каждая из них является индивидуальным химическим соединением с постоянным химическим составом и определенными кристаллооптическими, термографическими и спектрографическими характеристиками.

Лимитирующей стадией на начальном этапе обескремнивания первой стадии является химическая. Об этом свидетельствуют величина энергии активации, равная 84 кДж/моль, и порядок реакции, близкий ко второму. Со временем процесс смещается в переходную, а затем и в диффузионную область. Поэтому важным фактором, влияющим на скорость всего процесса, становится перемешивание.

Полученный после первой стадии обескремнивания алюминатный раствор имеет кремниевый модуль 300–400. Если в схеме для такого раствора предусматривается декомпозиция или комбинация карбонизации с декомпозицией, такое значение μ_{Si} будет приемлемым. Однако если раствор подвергается глубокой карбонизации, то для получения высококачественного глинозема значение μ_{Si} необходимо поднять до значения 1000.

Вторая стадия обескремнивания. При карбонизации из алюминатных растворов наряду с гидроксидом алюминия выделяется и кремний в виде ГАСНа. Это хорошо показано на рис. 12.2. Выделение ГАСНа из раствора ведет к загрязнению получаемого гидроксида алюминия.

Кристаллизация ГАСНа обусловлена в данном случае низкой растворимостью SiO_2 в содовых растворах. В связи с этим для получения товарного глинозема возникает необходимость в глубокой предварительной очистке алюминатных растворов от кремния. Вторая стадия обескремнивания (более глубокая) требуется при использовании технологии разложения щелочно-алюминатных растворов способом карбонизации.

Для более полной очистки растворов от кремнезема (для повышения μ_{Si} до 1000) служит вторая стадия обескремнивания. Введение в раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ положено в основу глубокой очистки щелочно-алюминатных растворов от кремния. При этом используется очень малая растворимость кремнийсодержащего соединения — гидрограната кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot (6-2m)\text{H}_2\text{O}$.

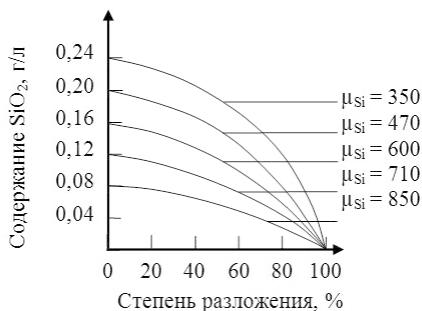
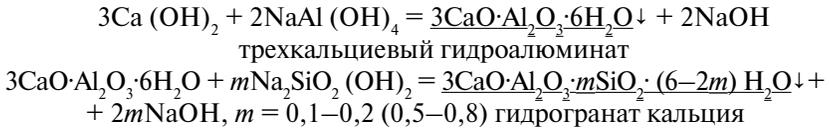


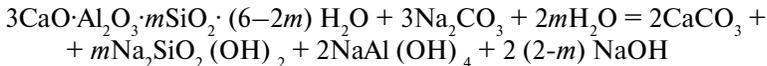
Рис. 12.2. Изменение содержания SiO_2 в алюминатных растворах в зависимости от глубины карбонизации при различных начальных кремниевых модулях растворов

Химизм процесса в присутствии добавки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ отражен реакциями



Величина насыщения гидрогранатов кремнеземом m зависит от состава растворов на второй стадии обескремнивания, на практике величина $m = 0,1-0,2$ (до 0,55). Для значения $m = 0,2$ на каждый моль SiO_2 , выделенный из раствора, приходится 5 молей Al_2O_3 . В составе ГАСНа это отношение равно 1:0,5, или в 10 раз меньше, чем в гидрогранате. Отсюда следует вывод, что для снижения потерь Al_2O_3 со шламом при обескремнивании большую часть SiO_2 необходимо выделять в составе ГАСНа на первой стадии процесса.

В гидрогранатовом шламе от второй стадии обескремнивания содержится до 26% Al_2O_3 . Возврат такого шлама на спекание ведет к большому обороту глинозема и снижению в конечном итоге товарного выхода. Поэтому в настоящее время на заводах осуществляется содовая обработка такого шлама по реакции



Оксид алюминия при этом переходит из шлама в раствор, одновременно происходит каустификация соды. Полученный раствор используется для повышения $\alpha_{\text{к}}$ раствора для выщелачивания спека, а шлам, содержащий до 85% CaCO_3 , большей частью идет в отделение приготовления шихты или на вторую стадию обескремнивания вместо извести.

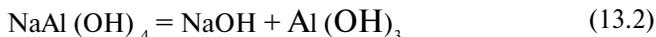
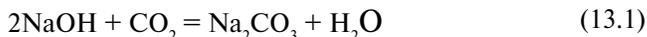
Для проведения первой стадии обескремнивания используют как автоклавы (при температуре 160–170 °С), так и мешалки в присутствии значительных количеств затравки ГАСНа (до 100 г/л). В мешалках проводится и вторая стадия обескремнивания в присутствии добавки извести (3–8 г/л).

На первой стадии кремний выделяется в виде гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) — $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot (1,7-2)\text{SiO}_2\cdot (2-3,0)\text{H}_2\text{O}$, на второй — в виде гидрограната кальция — $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot m\text{SiO}_2\cdot (6-2m)\text{H}_2\text{O}$ ($m = 0,1-0,55$).

13. КАРБОНИЗАЦИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Для разложения алюминатных растворов в спекательных схемах применяют карбонизацию — способ разложения алюминатных растворов при барботировании через них газов, содержащих CO_2 . Технологические предпосылки такого способа — наличие отходящих газов печей спекания, содержащих 12–14 % CO_2 ; получение карбонатных растворов, которые могут быть эффективно использованы для различных целей.

Химизм процесса можно отразить тремя следующими реакциями:



По реакции (13.1) происходит нейтрализация каустической щелочи и соответствующее снижение α_{K} алюминатного раствора. В результате алюминатный раствор становится нестойким, и идет гидролитическое разложение алюмината по реакции (13.2). Образующаяся в результате едкая щелочь сразу же связывается в соду вновь поступающей углекислотой (13.1), создавая условия для дальнейшего разложения алюминатного раствора. Поэтому процесс разложения алюминатного раствора может быть доведен до желаемой глубины. На заключительных стадиях процесса при низких концентрациях $\text{Na}_2\text{O}_{\text{K}}$ и Al_2O_3 образовавшийся раствор с высокой концентрацией $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$ находится в контакте с выделившейся $\text{Al}(\text{OH})_3$, что приводит к образованию новой фазы — гидроалюмокарбоната натрия по реакции (13.3).

Изменение концентрации алюминатного раствора в процессе карбонизации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ показано на рис. 13.1.

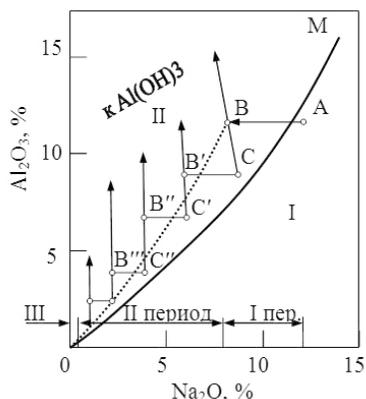


Рис. 13.1. Изменение концентрации алюминатного раствора в процессе карбонизации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$:
 OM — изотерма растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ при 80°C

Исходный раствор, поступающий на карбонизацию, является равновесным или ненасыщенным $\text{Al}(\text{OH})_3$, его состав отвечает области I. Для начала процесса разложения необходимо перевести их в область II — область пересыщенных $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворов с помощью реакции (13.1). Это изменение содержания Na_2O_k в растворе отражается переходом из точки A в точку B и соответствует первому периоду карбонизации. Затем начинается второй период карбонизации — выделение образующегося по реакции (13.2) $\text{Al}(\text{OH})_3$ из пересыщенного раствора. Состав раствора при этом изменяется по линии BC. При последовательном осуществлении каждой из этих стадий процесс карбонизации будет представлять ломаную линию, состоящую из участков кристаллизации $\text{Al}(\text{OH})_3$ (BC, B'C» и т. д.) и образования Na_2CO_3 (B'C, B»C» и т. д.). Так как оба процесса происходят одновременно, то суммарному изменению концентрации раствора будет отвечать линия BO, расположенная несколько выше равновесной кривой OM.

В конце процесса карбонизации, когда в растворе остается менее 2–3 г/л Al_2O_3 , начинается третий период — образование гидроалюмокарбоната натрия.

Если сравнить кинетику процессов карбонизации и декомпозиции, то в первом случае разложение идет в несколько раз быстрее. Как и при декомпозиции, лимитирующей является стадия, определя-

мая внешнедиффузионным подводом вещества к поверхности кристаллизации или в объем раствора, где наблюдается образование ассоциатов и поликонденсация с выделением $[Al(OH)_3]_n$. Более высокая скорость процесса карбонизации в сравнении с декомпозицией объясняется тем, что она идет при более высоких температурах (80–90 °С).

На эффективность карбонизации (чистота и крупность получаемого гидроксида, производительность отделения и другие показатели) влияют многие факторы.

Основной из них — температура. Карбонизацию ведут при 80–90 °С. С понижением температуры возрастает количество тонких фракций. Необходимая для процесса температура достигается в результате хорошей теплоизоляции баковой аппаратуры и тепла нейтрализации, а также тепла, вносимого с газами.

Концентрация CO_2 в очищенных топочных газах колеблется от 12 до 14%. Чем выше их концентрация, тем ниже их расход, меньше тепла теряется с отходящими газами, выше производительность карбонизаторов. В связи с уменьшением дисперсного состава гидроксида в конце процесса скорость газации к концу процесса должна быть снижена. В промышленных условиях продолжительность карбонизации составляет 6–8 ч.

На фракционный состав получаемого гидроксида существенное влияние оказывает перемешивание пульпы. Перемешивание за счет барботажа CO_2 оказывается недостаточным и дополняется аэролитным или механическим. При правильно подобранных режимах перемешивания получаемый гидроксид содержит заметно меньше щелочи и имеет равномерный гранулометрический состав.

На качество гидроксида алюминия при карбонизации заметное влияние оказывает степень разложения алюминатного раствора. При карбонизации без затравки в начальный период выпадает тонкодисперсный гидроксид с определенным количеством ГАСНа на его поверхности. Затем идет период наиболее продуктивной карбонизации, когда выделяется наиболее чистый и крупнозернистый гидроксид. На заключительной стадии процесса вновь выделяется тонкодисперсный гидроксид с резко увеличенным (если не было глубокого обескремнивания) содержанием SiO_2 . Улучшение качества гидроксида на начальном этапе может быть достигнуто использованием затравки. Исключить или свести к минимуму вредные последствия от резкого ухудшения качества на заключительном этапе можно двумя путями — применив глубокое обескремнивание или неполную карбонизацию.

Для алюминатных растворов в спекательных схемах применяют различные способы разложения. Один из них — так называемая полная карбонизация, когда разложение раствора ведут до конца. Она применяется для слабых растворов при переработке нефелинов, в которых маточник от карбонизации поступает затем на производство соды и поташа. Для растворов более высоких концентраций (при переработке бокситов) используется неполная карбонизация. При ней подачу газов прекращают при еще заметном содержании Al_2O_3 в растворе. Это позволяет получить относительно равномерно-зернистый гидроксид с низким содержанием SiO_2 . Карбонизация осуществляется непрерывно в одну, реже в две стадии, в батарее соединенных карбонизаторов. Основным типом применяемых в настоящее время карбонизаторов является цилиндроконический аппарат с аэролифтным перемешиванием, представленный на рис. 13.2. В нем пульпа перемешивается газом, поступающим через систему радиальных сопел в коническую часть аппарата. Для подъема гидроксидов, осаждающегося в объеме, расположенном ниже сопел, установлен циркуляционный аэролифт.

Одним из направлений совершенствования конструкции карбонизаторов является применение верхнего газоподвода (под небольшим слоем раствора) с обменом между зоной кристаллизации и зоной газации с помощью аэролифта. В таком аппарате резко сокращается расход электроэнергии (в 2 раза) в результате существенного снижения мощности турбогазодувок.

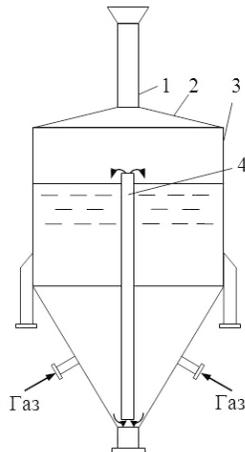


Рис. 13.2. Карбонизатор: 1 — труба с инерционной ловушкой; 2 — крышка; 3 — корпус; 4 — аэролифт

14. КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА

Производство глинозема по способу спекания из низкокачественных бокситов выгоднее, чем по способу Байера, так как при спекании кремнезем связывается в малорастворимый при выщелачивании спека двухкальциевый силикат и выводится из процесса с красным шламом. При переработке бокситов по способу Байера кремнезем переходит в красный шлам в виде гидроалюмосиликата натрия. Поэтому при использовании бокситов, содержащих повышенное количество кремнезема, потери щелочи и оксида алюминия с красным шламом оказываются очень большими, что резко удорожает производство глинозема по способу Байера.

Однако способ спекания имеет свои специфические недостатки. Наиболее существенный недостаток состоит в том, что для получения глинозема приходится расходовать большое количество тепла, в основном на операцию спекания, которая проходит при температуре 1100–1350 °С. Кроме того, для практического осуществления способа требуются большие капитальные вложения, поскольку спекание производится в громоздкой дорогостоящей аппаратуре (трубчатые вращающиеся печи). Многие переделы в технологическом отношении являются сложными (выщелачивание спека, операция обескремнивания и т. д.). Содержание глинозема в спеке довольно низкое, вследствие чего на единицу продукции получается много шлама.

По способу спекания извлекают из бокситов в основном только глинозем, соединения железа и другие компоненты идут в отвал с красным шламом. Таким образом, себестоимость глинозема, получаемого по способу спекания, значительно выше, чем себестоимость глинозема, получаемого по способу Байера.

Опыт советской алюминиевой промышленности показал целесообразность использования в промышленности комбинированных технологических схем, сочетающих способы Байера и спекания. При добыче бокситов различного качества следует применять параллельную комбинированную схему Байер-спекание (прил. 4), согласно

которой высококачественные бокситы перерабатываются по способу Байера, а низкокачественные — по способу спекания. Соотношение мощностей гидрохимической и спекательной ветвей определяется количеством соды, образующейся в гидрохимическом переделе за счет растворения карбонатных минералов (для бокситов СУБР — карбоната кальция), поступающих в процесс с бокситом. Всю эту соду используют в ветви спекания.

При производстве глинозема из бокситов различного состава по параллельному варианту Байер-спекания значительно снижается себестоимость единицы продукции по сравнению с переработкой данных бокситов только по способу Байера или только по способу спекания. Параллельный вариант схемы Байер-спекание разработан в нашей стране и впервые был освоен на Богословском алюминиевом заводе.

14.1. Схема параллельного варианта способа Байер-спекание

По схеме параллельного варианта способа Байер-спекание на одном и том же глиноземном заводе перерабатывают часть бокситов по способу спекания, а часть — по способу Байера (прил. 4). Обескремненный алюминатный раствор из ветви спекания смешивается с раствором ветви Байера. Смешанный раствор проходит через все обычные переделы способа Байера.

Моногидрат соды от выпарки маточника вместо каустификации направляется в ветвь спекания, где вместе со свежей содой используется для переработки новой порции боксита.

Основные достоинства параллельного способа Байер-спекание:

1. Возможность переработки на одном заводе высококремнистых и малокремнистых бокситов (первые направляются в ветвь спекания, а вторые — в байеровскую ветвь), что имеет большое значение, так как в любом месторождении залегают обычно бокситы как высококачественные, так и обогащенные кремнеземом. Подсчеты показывают, что для пополнения потерь Na_2O_k мощность ветви спекания по глинозему должна быть около 12% от общей мощности завода. Если же низкосортных бокситов в месторождении много, то мощность цеха спекания может быть больше.

2. Все потери едкой щелочи в цикле Байера возмещаются содой, которая каустифицируется при спекании с ней боксита. Так как едкая щелочь дороже соды, то возмещение потерь щелочи содой снижает себестоимость глинозема.

3. Не требуется каустификация известью соды, выпадающей при упарке маточного раствора, что особенно важно при переработке бокситов, содержащих карбонаты, когда много едкой щелочи переходит в углекислую.

4. Моногидрат соды («рыжая» сода), выпадающий при упаривании маточного раствора, поглощает много органических веществ, которые полностью выгорают в печи спекания, и алюминатные растворы ветви Байера очищаются от органики.

5. Очищенный от SiO_2 раствор ветви спекания, α_k которого обычно равно 1,4, добавляют к раствору ветви Байера, отчего уменьшается в нем α_k и ускоряется процесс декомпозиции. Важно также то, что при сочетании двух ветвей в пульпу для спекания вместе с оборотной содой легко можно подавать как чистую воду, так и промывную от гидроксида.

Недостаток комбинированного способа состоит в том, что при пополнении потерь щелочи алюминатным раствором увеличивается оборот щелочи во всех пределах байеровской ветви, а это ухудшает показатели по переделам.

Из ветви спекания в байеровскую передают столько алюминатного раствора, чтобы избыток каустической щелочи, образующийся при декомпозиции этого раствора, отвечал бы потерям Na_2O_k в ветви Байера. Если раствора ветви спекания хватает только на восполнение потерь щелочи в байеровской ветви, то весь раствор после обескремнивания поступает на декомпозицию (отделение карбонизации не нужно), при большей мощности ветви спекания избыток обескремненного раствора разлагается карбонизацией. В первом случае работа ветви Байера сильно зависит от работы ветви спекания, поскольку важно непрерывное возмещение потерь щелочи. Если спекание работает с перебоями и временами обескремненного раствора не хватает для ветви Байера, то нужны запасы едкой щелочи, но при этом не полностью используются преимущества параллельной схемы. Выгоднее иметь запас оборотного раствора, что обычно и практикуется на заводах.

15. ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БОКСИТОВ

С момента появления способа Байера в технологии производства глинозема постоянно приходится сталкиваться с таким понятием, как качество бокситового сырья. Основной и постоянно сопутствующей примесью этого сырья является кремнезем, который в технологическом процессе практически полностью растворяется, переходя в силикат натрия. В свою очередь при повышенных температурах и длительной продолжительности некоторых процессов создаются благоприятные условия для взаимодействия силиката натрия с компонентами щелочно-алюминатного раствора с образованием малорастворимого гидроалюмосиликата натрия следующего химического состава — $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1,75\text{--}2$). В глиноземной промышленности обнаружено несколько разновидностей ГАСНа — это нозеан, содалит, канкринит, цеолит и т. д. Они отличаются друг от друга внедрением различных ионов в каркас кристаллической решетки, находящихся в алюминатном растворе, и степенью насыщения кремнеземом. Основным негативным последствием образования данных соединений является потеря полезных компонентов щелочно-алюминатного раствора с кремнеземом. Поэтому по способу Байера рекомендуют перерабатывать бокситы с кремниевым модулем равным 6–7 единицам и более. Бокситы с меньшим кремниевым модулем целесообразней перерабатывать по способу спекания [28].

В настоящее время уральские заводы по производству глинозема используют бокситы СУБР и СТБР.

Бокситы Средне-Тиманского месторождения (СТБР) являются рудой среднего качества, кремниевый модуль в основном равен 6–7 единицам. В связи с этим важно понимать поведение кремнезема в щелочно-алюминатных растворах.

Бокситы Средне-Тиманского месторождения относятся к бемит-шамозит-гематитовому типу с небольшой примесью диаспора. Эти бокситы высокожелезистые, бессернистые, малокарбонатные. В отличие от Североуральских бокситов (СУБР), где основным глиноземсодержащим минералом является диаспор, в бокситах СТБР основной глино-

земсодержащий минерал — бемит, что подтверждается данными спектрального анализа (рис. 15.1). Бемит — более химически активная форма гидроксида алюминия по сравнению с диаспором бокситов СУБРа.

Кремнеземсодержащие минералы боксита СТБР представлены шамозитом и каолинитом. Низкомодульным бокситам присуще более высокое содержание шамозита. Содержание данных минералов колеблется значительно, что является отличительной особенностью бокситов средне-тиманской группы. Основным железосодержащим минералом в бокситах СТБР является гематит.

На рис. 15.1 показан ИК-спектр исходной пробы Средне-Тиманского боксита.

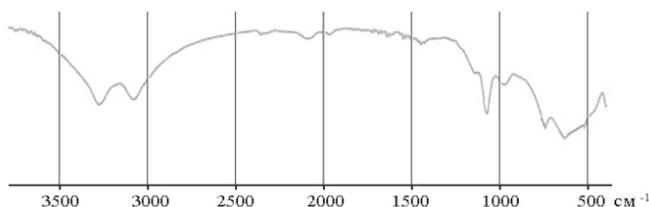


Рис. 15.1. ИК-спектр боксита СТБР

На ИК-спектрограмме боксита СТБР четко видны спектры поглощения бемита (OH -3000–3500 cm^{-1}), слабые спектры шамозита и каолинита. Таким образом, большая часть активного алюминия в боксите содержится в виде бемита.

Результаты спектрального анализа красных шламов после автоклавного выщелачивания бокситов СТБР показывают, что минерал шамозит, содержащий Al_2O_3 , в процессе выщелачивания полностью не разлагается; характерные полосы поглощения шамозита, cm^{-1} : a — 990, b — 560, c — 460 (рис. 15.2).

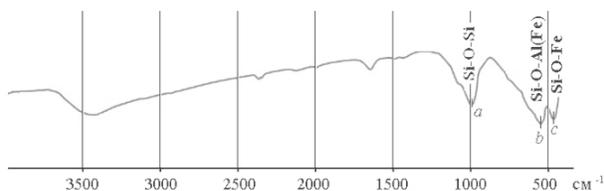
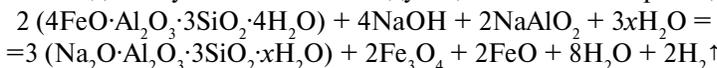


Рис. 15.2. ИК-спектр красного шлама после автоклавного выщелачивания боксита СТБР (заводской)

Поведение минерала шамозита при автоклавном выщелачивании бокситов имеет определенный интерес при ведении технологического процесса.

Данный минерал относится к группе слоистых алюмосиликатов (см. раздел 4.3.9). Часто под термином шамозит подразумевается железистый хлорит. Химический состав шамозитов очень непостоянен. Встречаются шамозиты с преобладанием двух- и трехвалентного железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}). Пределы содержания основных оксидов в них колеблются: $\text{SiO}_2 = 18\text{--}33\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\text{--}30\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1\text{--}18\%$, $\text{FeO} = 2\text{--}39\%$, $\text{MgO} = 0,6\text{--}6,5\%$, $\text{H}_2\text{O} = 7\text{--}11\%$.

Экспериментально было установлено, что в алюминатных растворах в процессе Байера растворимость шамозита зависит от его химического и минералогического состава [16]. В частности, глубоко окисленный шамозит, содержащий $\text{FeO} < 1\%$, уже при 95°C растворяется за 4 часа на 96%, а малоокисленный шамозит с содержанием FeO около 11,5% при тех же условиях растворяется на 25–35%. Шамозит взаимодействует с NaOH по следующей химической реакции:



Эта реакция может быть одной из причин повышения давления в автоклавах и появления в растворах двухвалентного железа [25]. Было установлено, что при переработке средне-тиманских бокситов на Уральских алюминиевых заводах резко увеличилось количество сдувок образующихся газов в автоклавных батареях, что также подтверждает версию разложения шамозита при выщелачивании.

Шамозит имеет формулу $4\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, то есть $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:3$. В то же время в ГАСНе $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:2$, таким образом, теоретически можно сделать предположение, что при полном разложении шамозита снижается товарный выход глинозема и, кроме того, теряется определенное количество Na_2O в составе ГАСНа. По результатам статистической обработки химических выходов глинозема, полученных в технологических условиях, при переработке средне-тиманских бокситов показано, что они колеблются в пределах 84,2–86,0%. При переработке бокситов СУБРа химический выход достигает 88,0–89,0%.

Были проведены исследования [28] по разработке нового направления переработки бокситов Средне-Тиманского месторождения, позволяющее значительно повысить извлечение Al_2O_3 из бокситово-

го сырья, снизить потери щелочи и алюминия с красным шламом, а также сделана попытка решения проблемы комплексной переработки бокситового сырья и переработки красных шламов глиноземного производства за счет получения высокожелезистых красных шламов, которые в дальнейшем можно использовать в качестве сырья для получения чугуна и высокотитанистых шлаков с повышенным содержанием редкоземельных элементов [26]. Использование данной технологии в производстве позволит полностью ликвидировать шламохранилища в глиноземном производстве и улучшить экологическую обстановку на предприятии. Лабораторные исследования проводились с бокситом Тимана, химический состав которого представлен в табл. 15.1.

Таблица 15.1

Химический состав исследуемого боксита (СТБР)

Компонент	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CO ₂	S	п. п. п.	μ _{Si}
Содержание, %	49,64	6,86	27,23	1,62	3,00	0,17	0,05	10,81	7,2

В опытах использовался заводской оборотный раствор следующего химического состава: Al₂O₃ – 150 г/дм³, Na₂O_o – 310 г/дм³, Na₂O_к – 290 г/дм³.

Вскрытие боксита осуществлялось обработкой навески оборотным щелочно-алюминатным раствором при атмосферном давлении. Пульпа нагревалась до полного упаривания воды с последующей выдержкой полученной смеси при $t = 300$ °С в течение одного часа; упаренную воду планируется в дальнейшем использовать при выщелачивании спека. В результате происходит интенсивное взаимодействие активной каустической щелочи оборотного раствора с бемитом и железосодержащими компонентами боксита с образованием алюмината и феррита натрия. Также при этом получается силикат натрия. При нагревании происходит взаимодействие между твердыми веществами (твердофазные превращения). Температура плавления каждого из продуктов реакции очень высокая, а в данном случае реакции спекания идут при более низких температурах и соответствуют правилу Таммана: «Обмен катионов в твердом теле происходит с измеряемой скоростью только после достижения температуры, соответствующей 2/3 температуры

плавления вещества». Температура плавления щелочи соответствует 323 °С, поэтому уже при более низких температурах имеет место прохождение твердофазных реакций образования алюмината и феррита натрия.

Полученную пробу выщелачивали водой при температуре 60–70 °С с переводом полезных компонентов в раствор. При данной температуре и каустическом модуле раствора 1,6–1,8 ед. получали щелочно-алюминатный раствор следующего химического состава: Al_2O_3 —130–150 г/дм³, Na_2O —130–150 г/дм³ (результаты химического анализа красных шламов представлены в табл. 15.2).

Объяснение данных положительных результатов кроется в более детальном рассмотрении и изучении поведения кремнезема в низкомодульных щелочно-алюминатных растворах, полученных Лилевым И. С. и изученных в дальнейшем нами в различных технологических условиях.

При $t = 70$ °С четко были выделены три области состояния кремнезема (см. рис. 4.15).

Область II, ограниченная на диаграмме состояния линией равновесного состояния кремнезема (OS) и линией предельного пересыщения (OA), является метастабильной областью. Раствор в метастабильной области может сколь угодно долго находиться в состоянии метастабильного равновесия, удерживая в себе кремнезем. Область III относится к лабильной области и является абсолютно неустойчивой, нахождение в данной области приводит к спонтанной (самопроизвольной) кристаллизации ГАСНа. В дальнейшем нами было изучено поведение кремнезема при этих же условиях, но только в области повышенных концентраций глинозема в растворе. Благодаря усреднению и аппроксимации полученных экспериментальных данных удалось вывести уравнения ограничения данных областей, представленных на рис. 15.5.

Экстраполируя экспериментальные данные по поведению кремнезема в концентрированных алюминатных растворах, были получены математически обработанные результаты поведения кремнезема в растворе и четко выделена область метастабильного состояния кремнезема [27].

Были выведены уравнения содержания кремнезема, ограничивающие эти области. Закономерность удержания кремнезема в метастабильной области подтвердилась и в растворах с высокой концен-

трацией глинозема. Было также показано, что разбавление данных концентрированных растворов до общепринятых концентраций алюминатного раствора позволяет остаться кремнезему в метастабильной области (кривая ОВ), что позволяет в дальнейшем отделить красный шлам от алюмосиликатного раствора.

С предельно высокими концентрациями кремнезема в алюминатных растворах приходится иметь дело при выщелачивании руды и спека. Предельно низкое содержание кремнезема (кривая ОС) в области равновесного состояния кремнезема находит свое применение при обескремнивании алюминатных растворов через ГАСН. Область выше кривой ОА является областью лабильного состояния кремнезема, где он практически не может удерживаться раствором и выделяется из него. Силикат натрия может удерживаться в алюминатном растворе в метастабильной области II (см. рис. 4.15), без прохождения вторичных потерь в виде гидроалюмосиликата натрия (ГАСНа). На рис. 15.3 в области метастабильного равновесия показана точка В, которая характеризует максимальный переход кремнезема из навески боксита при его полном разложении. Хорошо видно, что при разбавлении полученного раствора кремнезем остается в растворе в метастабильной области. Такой способ позволяет получить бесщелочные высокожелезистые шламы. Алюмосиликатный раствор в дальнейшем обескремнивали с получением ГАСНа типа цеолита, который в дальнейшем может являться дорогостоящим товарным продуктом и использоваться как сорбент для очистки радиоактивных сточных вод. Искусственно синтезированные цеолиты (пермутиты) находят широкое применение в водоочистительных приборах как адсорбенты, ионообменники, молекулярные сита; применяют в качестве доноров и акцепторов электронов. Также цеолиты получили весьма широкое применение как катализаторы многих процессов нефтехимии и нефтепереработки и как гетерогенных катализаторов.

Обескремнивание алюминатного раствора с повышенным содержанием кремнезема можно осуществить так же, как сейчас осуществляется данная операция на УАЗе в ветви спекания в присутствии затравки, путем перемешивания данного раствора в мешалках в течение 46 часов. Данная операция выводит полученный раствор из метастабильного состояния и из него начинает выделяться ГАСН.

Таблица 15.2

Результаты по обработке боксита определенным объемом оборотного раствора

Опыт, №	Боксит, г	Оборотный раствор, мл	Извлечение глинозема в раствор, %	Содержание Fe_2O_3 в красном шламе, %
1	10	25	98,0	83,0
2	10	20	95,6	80,0
3	10	15	75,5	55,4
4	10	10	52,3	42,1
5	10	5	25,4	39,0

Извлечение глинозема в раствор по предлагаемой технологии достигает 95,6–98,0% (теоретическое извлечение глинозема по способу Байера из данного сырья ~ 86,2%).

Данные спектрального анализа показывают (рис. 15.3), что в спеке, полученном при спекании с оборотным раствором, присутствуют алюминат и феррит натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, cm^{-1} : d — 1460, e — 816; $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, cm^{-1} : f — 730, g — 640).

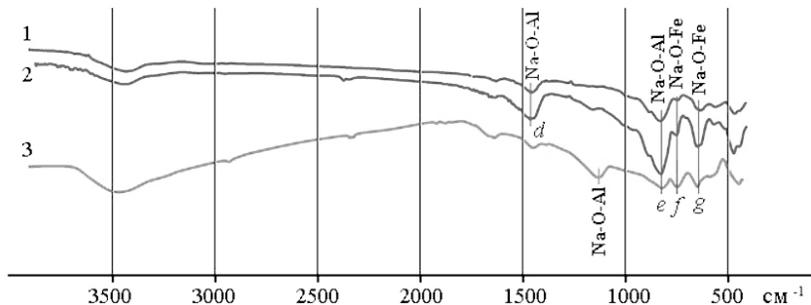


Рис. 15.3. ИК-спектры спеков: 1 — спек с избытком щелочи; 2 — спек с оборотным раствором; 3 — спек заводской (УАЗ)

Для сравнения приведен ИК-спектр заводского спека УАЗа. Недостаток каустической щелочи при спекании показывает отсутствие алюмината и феррита натрия в спеке (см. рис. 15.4).

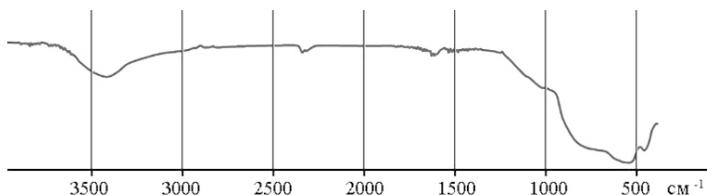


Рис. 15.4. Спек с недостатком щелочи

На ИК-спектре полученного в опыте красного шлама (рис. 15.5) полосы поглощения шамозита не выражены. И он представлен в основном гематитом и оксидом титана.

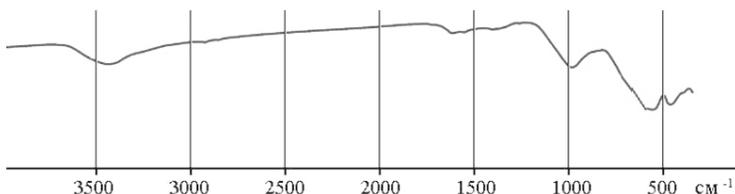


Рис. 15.5. ИК-спектр красного шлама, полученного в лаборатории

Результаты химических анализов показывают, что шлам богат по содержанию Fe_2O_3 и TiO_2 . Усредненные результаты химических анализов красных шламов представлены в табл. 15.3.

Таблица 15.3

Химический состав шламов

Компоненты	Fe	Ti	Al	Si	Ca	Na
Содержание, %	Шламы по предлагаемой технологии					
	58,7	4,84	4,23	2,57	0,30	0,19
	Заводские шламы (средние данные)					
	31,47	2,39	7,94	4,73	7,86	2,25

Такие шламы существенно отличаются от существующих шламов уральских заводов. Они характеризуются высоким содержанием железа и низким содержанием щелочи и алюминия. По содержанию железа такие шламы приближаются к богатым железным рудам (содержание $Fe > 50\%$). Предлагается в дальнейшем использовать этот шлак в качестве сырья для производства чугуна в черной металлургии.

Совместно с Институтом металлургии были проведены исследования плавки полученного по новой технологии образца шлама. С целью определения состава отливок проводили химический ана-

лиз проб и шлаков. Содержание элементов в полученном чугуна, %: V — 0,12; Cr — 0,046; Mn — 0,93; Co — 0,048; W — 0,6.

В процессе плавления ценные легирующие компоненты из шлама переходят в состав чугуна — получается так называемый природно-легируемый чугун. Шлак, полученный после плавки, обогащен оксидами титана и редкоземельными элементами.

Схема предлагаемой технологии представлена на рис. 15.6.

По итогам проведенных исследований предложена технология переработки бокситов Средне-Тиманского месторождения, позволяющая значительно повысить извлечение Al_2O_3 из бокситового сырья. Удалось снизить потери щелочи и алюминия с красным шламом, за счет удержания кремнезема в растворе с последующим отделением его осаждением. Предложено решение серьезной экологической проблемы хранения красных шламов глиноземного производства. Показана возможность комплексной переработки боксита с получением глинозема, высокожелезистого красного шлама и ГАСНа типа цеолита [28].

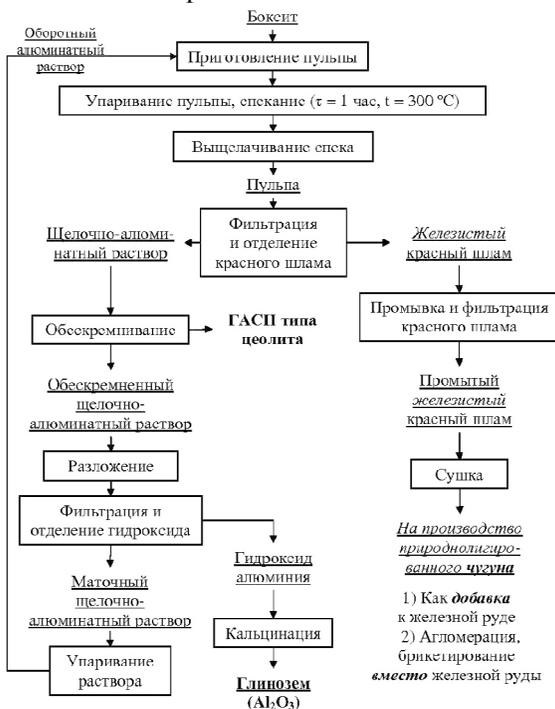


Рис. 15.6. Схема комплексной переработки бокситов, новая технология [28]

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кузнецов С. И. Физическая химия производства глинозема по способу Байера / С. И. Кузнецов, В. А. Деревянкин. М.: Metallurgia, 1964. 352 с.
2. Производство глинозема/А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, И. З. Певзнер. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Metallurgia, 1978. 344 с.
3. Производство глинозема : справочник металлурга по цветным металлам / под ред. А. А. Аграновского. М.: Metallurgia, 1970. 318 с.
4. Абрамов В. Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы) / В. Я. Абрамов, И. В. Николаев, Г. Д. Стельмакова. М.: Metallurgia, 1985. 288 с.
5. Еремин Н. И. Процессы и аппараты глиноземного производства / Н. И. Еремин, А. Н. Наумчик, В. Г. Казаков. М.: Metallurgia, 1980. 360 с.
6. Бенеславский С. И. Минералогия бокситов / С. И. Бенеславский. М.: Недра, 1974. 168 с.
7. Минералогическая энциклопедия / под ред. В. С. Селиванова. Л.: Недра, Ленинградское отделение, 1985. 512 с.
8. Ни Л. П. Производство глинозема: справочное издание / Л. П. Ни, В. Л. Райзман, О. Б. Халяпина. Алматы: Институт металлургии и обогащения, 1998. 356 с.
9. Комплексное использование низкокачественных бокситов / В. А. Деревянкин, С. И. Кузнецов, В. Я. Чупраков, С. И. Бенеславский. М.: Metallurgia, 1972. 240 с.
10. Штрюбель Г. Минералогический словарь / Г. Штрюбель, З. Циммер. М.: Недра, 1987. 494 с.
11. Сабирзянов Н. А. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов / Н. А. Сабирзянов, С. П. Яценко. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 385 с.

12. Москвитин В. И. *Металлургия легких металлов: учебник для вузов* / В. И. Москвитин, И. В. Николаев, Б. А. Фомин. М.: Интермет Инжиниринг, 2005. 416 с.
13. *Комплексная переработка бокситов* / А. И. Иванов, Г. Н. Кожевников, Ф. Г. Ситдинов, Л. П. Иванова. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 180 с.
14. *Толковый металлургический словарь. Основные термины* / под ред. В. И. Куманина. М.: Рус. яз., 1989. 446 с.
15. *Ни Л. П. Физикохимия гидрощелочных способов производства глинозема* / Л. П. Ни, Л. Г. Романов. Алма-Ата: Наука, 1975. 351 с.
16. *Ни Л. П. Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства* / Л. П. Ни, О. Б. Халыпина. Алма-Ата: Наука, 1978. 251 с.
17. *Технологическая инструкция «Производство глинозема» УАЗ. Каменск-Уральский, 2008.*
18. *Технологическая инструкция «Производство глинозема» БАЗ. Краснотурьинск, 2009.*
19. *Троицкий И. А. Производство глинозема из бокситов. Технологические расчеты* / И. А. Троицкий. М.: Металлургия, 1972. 175 с.
20. *Логинова И. В. Производство глинозема* / И. В. Логинова, А. В. Кырчиков. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. 186 с.
21. *Савченко А. И. Декомпозиция и повышение качества гидроксида алюминия* / А. И. Савченко, К. Н. Савченко. М.: Металлургия, 1999. 156 с.
22. *Никольская М. П. Технология получения глинозема из бокситов* / М. П. Никольская, Е. В. Кузнецова. Каменск-Уральский, 2007. 184 с.
23. *Режим доступа: www.ceae.ru/The-commodity-markets1.htm*
24. *Бетехтин А. Г. Курс минералогии* / А. Г. Бетехтин; под научн. ред. Б. И. Пирогова и Б. Б. Шкурского. М., 2008
25. *Логинова И. В. Производство глинозема* / И. В. Логинова, А. В. Кырчиков. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010.
26. *Пат. 2232716. РФ. Способ переработки бокситов на глинозем.* / И. В. Логинова, Ю. Н. Логинов, С. Ф. Ордон, В. А. Лебедев. № 2003113276. Заявл. 05.05.2003; Опубл. 20.04.2004.
27. *Логинова И. В., Корюков В. Н., Новоженев В. М., Кропотин В. Е. // Известия Вузов. Цветная металлургия. 1986. № 5. С. 39–42*

28. Логинова И. В. Изучение вопроса комплексной переработки бокситов Средне-Тиманского месторождения / И. В. Логинова, А. В. Кырчиков, В. А. Лебедев, С. Ф. Ордон // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия / ред. Е. А. Левашов. М.: МИСиС, 2013. № 1. С.27–32.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Автоклав — аппарат, сосуд для проведения химических и физических реакций (превращений), происходящих при высоких температурах и давлениях. Различают автоклавы с подогревом острым и глухим паром. Часто снабжается мешалкой.

Автоклавная батарея — система подогревателей, автоклавов и сепараторов, предназначенная для выщелачивания бокситов при высоких температуре и давлении.

Алюминат натрия: метаалюминат (NaAlO_2) — соль алюминиевой кислоты, неустойчивое соединение, образующееся в результате растворения гидроксида в щелочном растворе при достаточно высоких температуре и концентрации щелочи. Хим. св-ва: мол. масса 81,97, температура плавления 1650 °С, растворяется в воде при 20 °С, цвет белый, аморфный. Тетрагидроксиалюминат натрия — $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$.

Аэролифт, эрлифт — подъем жидкости или суспензии по трубе газом (воздухом) при создании в ней газожидкостной смеси. Совершается за счет меньшей плотности газожидкостной смеси по сравнению с плотностью жидкости. Для создания газожидкостной смеси газ подается в трубу снизу через устройство дробления струи газа — барботер. Используется для перемешивания и перекачивания жидкости и суспензии (эрлифтный насос).

Барботаж, барботирование (газа, пара через жидкость) — пропускание газа через жидкость в пузырьковом режиме, не переходящем в струйное течение.

Бемит — см. боксит.

Боксит — горная порода, руда, содержащая какой-либо вид гидроксида алюминия или их смесь. В связи с этим различают гиббситовый (или гидраргилитовый) боксит, содержащий $\text{Al}(\text{OH})_3$, бемитовый (AlOOH) и диаспоровый (сильно закристаллизованный AlOOH).

Вареная пульпа — бокситовая пульпа, прошедшая выщелачивание, т. е. пульпа, в которой гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ или AlOOH

перешел в раствор едкого натра, образуя раствор алюмината натрия; содержит также «красный шлам» (см.) и некоторые другие вещества.

Вращающаяся печь (для кальцинации гидроксида алюминия) — представляет собой вращающуюся жаропрочную трубу, расположенную наклонно. Нагреваемое вещество загружается в верхнюю часть трубы и самотеком пересыпается постепенно к нижнему отверстию, из которого производится выгрузка. Нагрев осуществляется горячими газами от горения топлива.

Вскрываемость (бокситов) — способность (поддаваемость) боксита того или иного минералогического состава или месторождения выщелачиваться, т. е. способность гидроксида, содержащегося в данном сорте боксита, переходить в щелочной раствор, или др. словами, полнота выщелачивания боксита. При прочих равных условиях зависит от модификации гидроксида алюминия, кристаллического состояния.

Выпаривание, выпарка (растворов) — удаление воды из раствора посредством ее испарения при кипении раствора. Нагрев раствора производится в специальных выпарных аппаратах, в которые тепло подводится от внешнего источника. В процессе выпаривания концентрация раствора повышается, каустический модуль не меняет значения. Производится в целях ускорения выпадения осадка (например, «рыжей» соды).

Выпарной аппарат — аппарат для выпаривания воды из растворов в целях увеличения их концентрации. Обычно состоит из подогревательной и испарительной части. В первой раствор подогревается либо внешним источником тепла, либо паром от других испарительных аппаратов. В испарительной части, имеющей большую площадь зеркала раствора, происходит испарение подогретого раствора. Для ускорения испарения часто используется понижение давления в испарительной части (работа под вакуумом).

Высокотемпературное выщелачивание — выщелачивание сырой пульпы при температуре, намного более высокой, чем температура, при которой начинается растворение гидроксида алюминия в щелочи. Позволяет на 1–5% увеличить вскрываемость боксита, извлечение, резко снижает время выщелачивания до 15–40 мин. Обычное выщелачивание диаспоровой пульпы, например, производится при 235 °С, высокотемпературное — при 300 °С.

Выщелачивание (сырой бокситовой пульпы) — растворение, перевод из боксита в раствор щелочи гидроксидов алюминия. Происходит при высоких температуре и концентрации раствора щелочи. В процессе растворения образуется алюминат натрия.

Вязкость (раствора, жидкости) — сопротивление движению одного слоя жидкости при перемещении его вдоль другого слоя. Обуславливает сопротивление перемещению тела в жидкости или жидкости в трубе. Характеризуется величинами динамической и кинематической вязкости. Зависит от рода жидкости, раствора и температуры.

ГАСН — гидроалюмосиликат натрия — твердое химическое вещество переменного состава, образующееся при растворении кремнезема боксита в щелочно-алюминатном растворе. Общая химическая формула: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1,4-2,0)\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; средний состав: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,75\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Гетерогенное (вещество) — т. е. «разнородное» или «неоднородное» вещество — вещество, состоящее из нескольких фаз, например жидкой и твердой, как пульпа.

Гиббсит — см. боксит.

Гидравлическая температурная депрессия — разность температур пара, раствора в начале и конце трубопровода, обусловленная разностью гидравлического давления.

Гидрагилит — то же, что гиббсит.

Гидрат окиси (гидрокись), гидрат алюминия; по хим. номенклатуре — гидроксид алюминия — химическое вещество с основными и кислотными свойствами, имеет несколько модификаций: $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOОН и др. Является основным носителем алюминия в боксите. $\text{Al}(\text{OH})_3$ — гидроксид алюминия, цвет — белый, кристаллы ромбические, плотность — $3,01\text{ г/см}^3$, в воде нерастворим; AlOОН — гидроксид алюминия, цвет белый, кристаллы моноклинные, плотность $2,42\text{ г/см}^3$, в воде нерастворим.

Гидросепаратор (частиц) — аппарат, осуществляющий отделение или разделение частиц по крупности (форме, плотности) в потоках жидкости. Один из типов классификаторов частиц.

Гидростатическая температурная депрессия — разность температур в верхнем и нижнем слоях раствора, обусловленная разностью статического давления.

Глинозем — техническое название оксида алюминия Al_2O_3 — продукта глиноземного производства. Al_2O_3 — оксид алюминия, мол. масса 101,96, бесцветный, кристаллы гексагональные или кубические, плотность 3,5–3,9 г/см, температура плавления 2050 °С, в воде не растворим.

Гомогенное (вещество) — т. е. «однородное» вещество, состоящее из одной фазы.

Гранулометрический состав (кристаллов, частиц) — процентное относительное содержание частиц того или иного размера в навеске.

Декантáция, декантíрование — в химической терминологии: отделение твердой фазы системы от жидкой путем механического сливания раствора с осадка. Жидкость, отделенная от осадка методом декантации, называется декантáт (слив).

Декомпози́р — аппарат, предназначенный для кристаллизации гидроксида алюминия из щелочного раствора алюмината натрия. Представляет собой сосуд большого объема с мешалкой. Для достаточно полной кристаллизации используется несколько декомпози́ров, через которые поток перетекает последовательно.

Декомпози́ция (алюминатного раствора) (то же, что разложение, уст. выкручивание) — изменение, происходящее в алюминатном растворе при температуре 40–70 °С и концентрации щелочи менее 150 г/л, сопровождающееся разделением алюмината натрия на гидроксид алюминия $Al(OH)_3$, который кристаллизуется и выпадает в осадок, и едкий натр $NaOH$, остающийся в растворенном виде.

Депрессия температурная — потери температурного напора в цикле нагрев-охлаждение на выпарных установках и установках выщелачивания. Различают (см.) физико-химическую, гидростатическую и гидравлическую температурные депрессии.

Диаспор — см. боксит.

Дисперсионный состав — см. гранулометрический состав

Дробление — превращение больших кусков, обломков горной породы в мелкие и достаточно однородные по размеру и форме (не более 5 мм). Производится обычно ударами металлических орудий по породе или благодаря соударению кусков породы. Получение зерен менее 5 мм обычно называют измельчением, размолом.

Едкий натр — др. названия: сода каустическая, натриевая щелочь, иногда просто — щелочь — техническое название гидроксида натрия

NaOH. Плотность 2,13 г/см³, температура плавления 327,6 °С, растворимость — при 20 °С — 107 г, при 100 °С — 337 г на 100 г растворителя (воды).

Ж:Т-отношение — сокращенное название весового отношения жидкой и твердой фаз в пульпе или суспензии.

Жидкая фаза — часть вещества, находящаяся в жидком состоянии.

Затравка — кристаллы, вводимые в пересыщенный раствор для ускорения кристаллизации и получения более крупных кристаллов. В частности, для получения более крупных и в большем количестве кристаллов гидроксида алюминия Al(OH)₃ в начале процесса декомпозиции вводится затравка в виде мелких кристаллов гидроксида алюминия.

Затравочное отношение (на декомпозиции) — отношение массы Al₂O₃ в затравке к массе Al₂O₃ в растворе. При равномерном распределении достаточно говорить об отношении концентраций. Существенно определяет скорость кристаллизации.

Игольчатый регулятор — специальный вентиль с запирающим клапаном, выполненным в виде конуса (иглы), и седлом (дроссельной шайбой) соответствующей формы, изготовленными из абразивоустойчивых сплавов. Предназначен для регулирования потока горячей вареной пульпы из автоклавной батареи в самоиспаритель (или из одного самоиспарителя в другой) при большом перепаде давлений. Производит дросселирование потока, т. е. резкое снижение давления.

Известковый шлам — твердый осадок, полученный после каустификации соды Na₂CO₃, содержащий в основном карбонат кальция CaCO₃, а также соду и некоторые другие примеси.

Известь — техническое название гидроксида кальция Ca(OH)₂. При растворении в воде называется известковым молоком из-за молочного цвета. Ca(OH)₂ — гидроксид кальция, кристаллы гексагональные, плотность 2,24 г/см³, растворимость в воде — при 25 °С — 0,148 г, при 100 °С — 0,077 г на 100 г растворителя.

Извлечение глинозема (из боксита) — отношение количества глинозема, полученного из единицы массы боксита в процессе полного цикла глиноземного производства, к количеству глинозема, содержащегося в единице массы боксита. Существует понятие теоретического (химического) извлечения — максимально возможного

извлечения с учетом потерь только на связывание кремнезема с образованием ГАСН.

Измельчение, размол — механическое превращение крупных частиц в мелкие — диаметром не более 5 мкм, путем истирания и дробления более крупных частиц породы.

Инкрустация подогревателей — отложение на теплообменных поверхностях твердых осадков, образующихся в процессе нагрева (выщелачивания) сырой пульпы. Осадки снижают теплообмен и диктуют необходимость периодической очистки аппаратов. Осадки состоят из соединений кремния, титана, фосфора, кальция, железа и прочих элементов.

Кальцинация (гидроксида алюминия) — прокаливание, обжиг при нагреве до температуры 1100–1200 °С гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ с целью отделить связанную воду и получить глинозем Al_2O_3 .

Карбонаты — общее название солей углекислоты входящих в состав бокситов: в основном углекислого кальция (карбоната кальция) CaCO_3 (известняка), углекислого магния (карбоната магния) MgCO_3 (магнезита) и углекислого железа (карбоната железа) FeCO_3 . Содержатся в минералах сидерите, кальците и доломите. Являются вредными примесями (в способе Байера), так как переводят каустическую щелочь в карбонатную.

Каустический модуль, каустическое отношение — отношение молярного содержания Na_2O_k к молярному содержанию Al_2O_3 . При разбавлении водой или упаривании значение не изменяется.

Каустическая щелочь (Na_2O_k) — принятое в глиноземной промышленности обозначение содержания оксида натрия, входящего в состав едкого натрия (NaOH), по которому судят о содержании едкого натра в растворе или пульпе.

Каустификация (соды известью) — химическая реакция и процесс получения едкого натра NaOH из соды Na_2CO_3 при воздействии с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , CaCO_3 в определенных условиях.

Кипящего слоя печь — см. печь кипящего слоя.

Классификация (кристаллов) — разделение кристаллов на классы (группы, части) по размерам или форме. Практически то же, что гранулометрический или дисперсионный анализ, но производимый не в целях измерения, а в производственных условиях в целях отбора частиц определенной крупности для последующей обработки.

Коагулянт — вещество, способствующее коагуляции твердого вещества в жидкости, т. е. способствующее слиянию мелких частичек твердого вещества в более крупные.

Коагулят — осадок твердой фазы, появляющийся в процессе коагуляции.

Коагуляция (дисперсной среды) — разделение дисперсной среды на осадок дисперсной фазы (твердую фазу) и дисперсионную среду (жидкость).

Конденсатор (пара) — устройство, аппарат для конденсации пара. Принцип действия основан на охлаждении пара при расширении объема.

Конденсат — вода (жидкость), полученная от конденсации паров этой жидкости при охлаждении ниже определенной температуры — температуры конденсации, равной температуре кипения этой жидкости при данном давлении.

Конденсация — переход вещества из парообразного состояния (газовая фаза) в жидкое (жидкая фаза) при температуре ниже точки кипения этой жидкости при данном давлении.

Концентрация (вещества) — количество одного вещества в единице другого вещества или в единице их смеси (например, количество вещества, растворенного в единице массы или объема или содержащегося в газе). Измеряется в разных единицах в зависимости от удобства расчетов — %, г/л, моль/л, моль/г и т. д.

Красный шлам — осадок, твердая составляющая пульпы, полученной после выщелачивания, состоящий из гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) (см.), оксида железа Fe_2O_3 , оксида титана и других оксидов и их соединений. Красный цвет шламу придает оксид железа.

Кремнезем — техническое название оксида кремния SiO_2 — твердое кристаллическое вещество (основная составляющая обычного песка), загрязняющее боксит и сокращающее выход глинозема из боксита. Бесцветный, гексагональной формы, плотность $2,65 \text{ г/см}^3$, температура плавления $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, в воде не растворим.

Кремниевый модуль, кремниевое отношение — отношение содержания оксида алюминия к оксиду кремния (кремнезему) в боксите, растворе или в пульпе. Обозначается μ_{Si} .

Кремниевое отношение — см. кремниевый модуль.

Кристаллическая фаза — твердая фаза, состоящая из вещества, находящегося в кристаллическом состоянии.

Магнетит — оксид железа Fe_3O_4 ; твердое вещество, обладающее магнитными свойствами.

Малые примеси (в боксите) — примеси, загрязняющие боксит, содержание которых не превышает долей процента. К ним относятся оксиды хрома, ванадия, фосфора, галия и некоторых других элементов.

Маточный раствор — раствор едкого натра (NaOH), содержащий остатки алюмината натрия, полученный после отделения кристаллов гидроксида алюминия от суспензии на выходе передела декомпозиции.

Мембранный насос — устройство для перемещения пульпы в автоклавной батарее по трубопроводу из одного сосуда в другой, принцип действия которого основан на вытеснении жидкости мембраной, колеблющейся в замкнутой камере. Предназначен для работы в жестких условиях. Развивает высокие давления (до 60–80 атм). Имеет сложное устройство, но абразивоустойчив.

Мешалка — устройство для перемешивания раствора или пульпы в сосуде (часто мешалкой называют сам сосуд в совокупности с перемешивающим устройством). Конструкции — самые разнообразные в зависимости от назначения: лопастные, якорные, турбинные и др.

Мокрый помол, размол — измельчение руды после дробления до технологической готовности, производимое в растворе едкого натра (оборотном) при $ж : т = (0,8-1,0):1$, обычно в шаровой мельнице.

Обескремнивание (пульпы) — удаление оксида кремния (кремнезема) SiO_2 из щелочно-алюминатного раствора кристаллизацией гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) и выпадением его в осадок.

Общая щелочь $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ или $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ}}$ — наименование суммарного содержания (концентрации) оксида натрия и оксида калия, принятое в глиноземной промышленности, по которому судят о суммарном содержании натриевой и калиевой щелочи.

Оксид титана — твердое химическое вещество TiO_2 , выпадающее в осадок при обескремнивании и выщелачивании. Также образует твердые осадки в соединении с алюминатом натрия.

Органические примеси — так называемая органика, органические вещества, содержащиеся в бокситах в форме гуминов и битумов. Яв-

ляются остатками древних животных и растений. Замедляют кристаллизацию гидроксида алюминия на декомпозиции. Частично выводятся с красным шламом, «рыжей» содой и известковым шламом при каустификации соды.

Осаждение, сгущение (твердого вещества из пульпы или суспензии, например осаждение красного шлама) — падение твердых частиц в жидкости и их концентрация в нижней части сосуда. Производится в целях отделения жидкости от твердых частиц. (Другими словами, разделение твердой и жидкой фаз суспензии.)

Отстрый пар — пар, подаваемый для нагрева пульпы или раствора непосредственно в пульпу или раствор. Конденсируясь, пар отдает полностью свою энергию в виде тепла, но разбавляет при этом пульпу конденсатом.

Отмывка — см. промывка.

Отношение ж : т (жидкого к твердому) — см. ж : т — отношение.

Отношение затравочное — см. затравочное отношение.

Отстойник — см. стуститель.

Передел (глиноземного производства) — участок производства глинозема, на котором обрабатываемое вещество подвергается определенной физико-химической обработке и который определенным образом аппаратурно оформлен. Можно выделить переделы: 1) измельчения боксита, 2) обескремнивания, 3) выщелачивания, 4) осаждения и промывки красного шлама, 5) контрольной фильтрации, 6) декомпозиции, 7) отделения гидроксида алюминия от маточного раствора, 8) выпарки и осаждения «рыжей» соды, 9) кальцинации гидроксида алюминия.

Перемешивание (пульпы, раствора) — смещение частей, слоев жидкости (пульпы, раствора) друг относительно друга посредством механического устройства — мешалки. Необходимо для интенсификации химических и физических процессов (теплообмена, растворения, осаждения и т. п.).

Печь кипящего слоя (для кальцинации гидроксида алюминия) — печь, в которой нагрев и перемешивание вещества производятся топочными газами, проходящими снизу вверх через слой кальцинируемого (обжигаемого) вещества.

Подогреватель — см. теплообменник.

Поршиевой насос — устройство для перемещения жидкости по трубопроводу из одного сосуда в другой, основанное на вытеснении жидкости поршнем, движущемся возвратно-поступательно в замкнутом цилиндре. Направление всасывания жидкости и выталкивания ее задается клапанами. Плохо приспособлен для работы с пульпой, содержащей абразивные частицы, из-за износа поршня и цилиндра. Развивает высокие давления (до 100 атм и выше).

Промвода, т. е. промывная вода — неконцентрированный раствор алюмината натрия в растворе едкого натрия, полученный при промывке красного шлама водой.

Промыватель — см. сгуститель.

Промывка, отмывка шлама (кристаллической массы частиц) — пропускание воды или неконцентрированного раствора через шлам или кристаллическую массу частиц в целях растворения и отбора растворимых веществ, адсорбированных твердыми частицами.

Противоток — способ движения потоков рабочего вещества (раствора, пульпы) и теплоносителя (пара и др.) в теплообменных аппаратах, при котором рабочее вещество движется в сторону повышения температуры, а теплоноситель — в противоположном направлении.

Пульпа — смесь жидкости (раствора) и измельченных твердых частиц, по происхождению и составу не связанных с жидкостью, например смесь раствора едкого натра с измельченной бокситовой рудой.

П.П.П. (читается «пэ-пэ-пэ») — аббревиатура слов «потери при прокаливании». Процентное содержание в боксите, шламе, кристаллической массе веществ, сгорающих и возгоняющихся при прокаливании при лабораторном анализе (например, при $t = 900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа). В состав этих веществ в основном входит связанная (гидратированная) вода, органические соединения и разлагаемые соли.

Разбавление пульпы (суспензии) — разбавление водой пульпы или суспензии с целью улучшить их оседание в сгустителях и одновременно отмыть от щелочи.

Разбавление растворов — понижение концентрации растворов при добавлении в них воды или слабоконцентрированного раствора щелочи. В глиноземном производстве производится в целях изменения (уменьшения) концентрации щелочи и сдвига процесса кристаллизации в сторону увеличения ее скорости.

Разложение (алюминатного раствора) — см. декомпозиция.

Регенерация тепла — практически то же, что (см.) рекуперация тепла.

Рекуперация тепла — повторное использование тепла нагретого тела для нагрева холодного тела, например тепла вареной пульпы для нагрева сырой пульпы.

Репульпатор (т. е. разбавитель пульпы) — мешалка, в которой производят разбавление пульпы водой или промводой до нужного уровня отношения ж : т.

«*Рыжая*» сода — сода Na_2CO_3 , полученная после выпаривания маточного раствора, содержит остатки оксида железа и органические вещества, придающие соде рыжеватый оттенок.

Самоиспаритель — аппарат, предназначенный для отделения пара от нагретого раствора. Отделение производится в процессе вскипания жидкости при понижении давления ниже значения, при котором эта жидкость кипит. Самоиспаритель содержит сепаратор для отделения пара от жидкости (см. сепарация). Часто эти названия употребляются взаимозаменяемо.

Сгуститель (отстойник, аппарат Дора) — аппарат, предназначенный для осаждения твердого вещества из пульпы (например, красного шлама из вареной пульпы) или из суспензии и его отбора. Сгущение часто совмещают с промывкой; в этом случае сгустители называют промывателями. Оборудован медленно вращающейся мешалкой для ускорения оседания и выгрузки осадка.

Сгущение — см. осаждение.

Седиментометрический анализ — один из методов гранулометрического анализа состава частиц, основанный на их различии в скорости оседания в зависимости от их крупности.

Сепарация (пара) — отделение пара, вскипающего при понижении давления нагретого раствора, без подведения тепла в аппарат (сепаратор) извне.

Слив (раствора) — осветленная, т. е. отделенная от твердых частиц жидкая часть (фаза) пульпы или суспензии после сгущения (т. е. на выходе сгустителя).

Сода безводная (иногда: карбонатная щелочь) — технические названия углекислого натрия Na_2CO_3 . Образуется в основном при взаимодействии едкого натра с карбонатами, содержащимися в боксите.

Сода каустическая — см. едкий натр.

Сульфиды — общее название солей сероводородной кислоты, содержащихся в боксите чаще всего в виде сульфидов железа FeS_2 и т. п. В промышленных бокситах не должно быть более 1 % серы.

Суспензия — взвесь мелких твердых частиц в жидкости.

Сухой пар — пар, используемый для нагрева пульпы или суспензии через теплообменные поверхности (в подогревателях). Не разбавляет пульпы по сравнению с острым паром, но передача тепла осуществляется не полностью.

Сырая пульпа — бокситовая пульпа, не прошедшая выщелачивания, т. е. пульпа, в которой гидроксид алюминия еще не перешел в раствор едкого натра.

Твердая фаза — часть вещества, находящаяся в твердом состоянии (аморфном, кристаллическом, поликристаллическом и т. п.).

Температурный режим — распределение температуры либо в данной точке во времени (нестационарный процесс), либо в данный момент времени в различных точках процесса (стационарный процесс).

Теплообменник — аппарат, в котором происходит обмен теплом между двумя жидкостями, разделенными металлическими перегородками, стенками. Теплообменники служат как для подогрева жидкостей (подогреватели), так и для их охлаждения (холодильники).

Тонина помола — т. е. тонкость помола, средняя величина, размер частиц размолотого твердого вещества, например боксита. Для каждого вида боксита существует тонина помола, оптимальная для дальнейшей его обработки.

Трубчатый выщелачиватель — аппарат для выщелачивания пульпы, представляющий собой подогреватель «труба-в-трубе» достаточной длины (до 1 км) для завершения выщелачивания при прохождении пульпы по внутренней трубе. Обычно используется при температурах не ниже 280–300 °С (давлении 60–80 атм).

Улекислая щелочь (или карбонатная — $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ или Na_2O_y) — принятое в глиноземной промышленности обозначение содержания оксида натрия, входящего в состав карбоната натрия (сода) Na_2CO_3 , по которому судят о содержании карбоната натрия в растворе или пульпе.

Упаренный раствор — раствор, из которого вывариванием удалена часть воды, в результате этого увеличивается концентрация раствора.

Устойчивость раствора, стойкость раствора (алюмината натрия) — свойство раствора сохранять свое состояние без изменения в течение длительного времени, в частности, не кристаллизуясь, т. е. не разлагаясь на щелочь и гидроксид алюминия.

Фаза физическая (вещества) — состояние вещества, характеризующееся определенными связями или взаимодействиями между атомами и молекулами, например см. «жидкая», «твердая» фаза. Фаза определяется как часть вещества системы веществ, отделенная от других частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком.

Физико-химическая температурная депрессия — есть разность между температурами кипения раствора и чистого растворителя при постоянном давлении. Увеличивается с повышением концентрации раствора и давления. Различна для разных растворов.

Фильтр — аппарат, предназначенный для отделения твердого вещества от жидкости при прохождении пульпы или суспензии через пористую перегородку. Разделение может происходить как под действием силы тяжести, так и под действием искусственно созданного перепада давления. Конструкции разнообразны: барабанные, ленточные, вакуумные фильтры и др.

Фильтрация (пульпы, суспензии) — разделение твердой и жидкой фаз пульпы или суспензии на пористом слое (фильтровальной ткани и т. п.).

Флокулянт — вещество, способствующее флокуляции (комкованию твердого вещества) шлама. В качестве флокулянта для флокуляции красного шлама используется ржаная мука, овсюг, полиакриламид и другие искусственные вещества.

Флокуляция (шлама) — укрупнение агрегатов в виде флокул (скоплений частиц) шлама, ускоряющее оседание твердого вещества. Для ускорения флокуляции в пульпу добавляется флокулянт.

Фракция (навески, пробы частиц) — часть навески, содержащая частицы с размерами, лежащими в определенном диапазоне значений. Вся навеска делится на определенное число фракций. Отношение частиц (по числу или по массе) в данной фракции к общему числу частиц в навеске определяет процентное содержание частиц данной фракции в навеске.

Центробежный насос — устройство для перемещения жидкости по трубопроводу из одного сосуда в другой, основанное на вытеснении жидкости крыльчаткой, вращающейся в камере, под действием центробежных сил. Способен работать на разнообразной пульпе (мягкой, жесткой, с различным отношением ж : т), но развивает относительно малые давления (20-30 атм). Сравнительно прост по конструкции и имеет большую производительность.

Электролиз — электролитическая реакция разложения глинозема под действием электрического тока на алюминий и кислород. При этом алюминий осаждается на одном из электродов. Производится в футерованных ваннах в присутствии криолита Na_3AlF_6 при температуре около 950°C . Является основным способом получения металлического алюминия.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

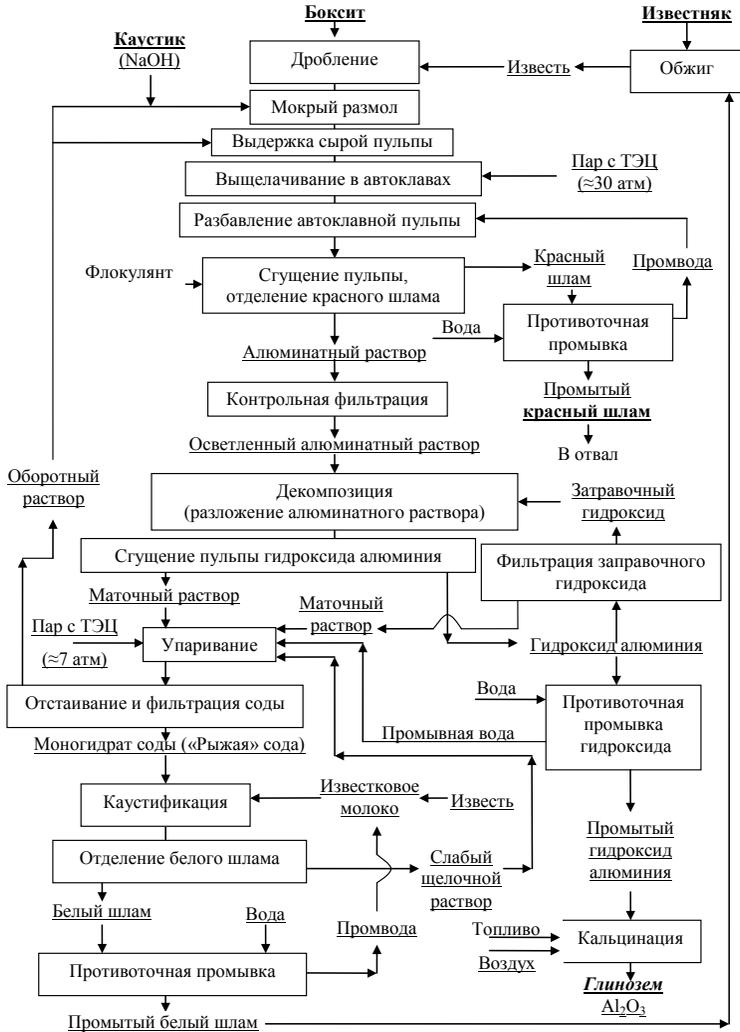
Задачи глиноземного производства

Совершенствование и модернизация аппаратов и схем производства глинозема осуществляются быстрыми темпами. Перед наукой в настоящий момент стоят следующие приоритетные задачи:

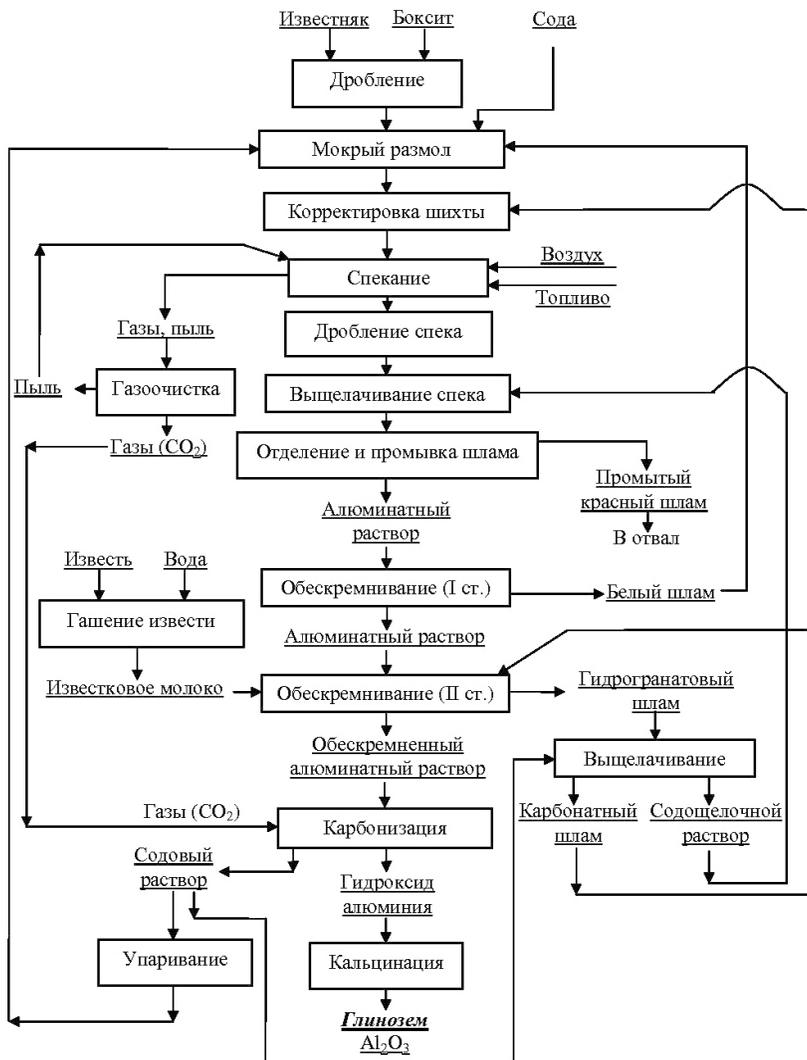
- ✓ получение крупнокристаллического глинозема в процессе декомпозиции;
- ✓ создание таких схем и аппаратов для приготовления и спекания сухих и гранулированных шихт (включая вращающиеся и стационарные печи), при эксплуатации которых значительно уменьшается расход топлива;
- ✓ создание и внедрение в производство стационарных печей для кальцинации — циклонных, кипящего слоя;
- ✓ усовершенствование систем охлаждения глинозема в кипящем и взвешенном состоянии;
- ✓ создание высокопроизводительных экономичных аппаратов для разделения суспензий (однокамерные закрытые сгустители больших диаметров, новые типы фильтров и др.);
- ✓ разработка принципиально новой аппаратуры для выщелачивания алюминатных спеков, обеспечивающей химически возможное максимальное извлечение полезных компонентов;
- ✓ разработка специального экономичного и безопасного оборудования для высокотемпературного выщелачивания;
- ✓ создание высоконадежных однолинейных технологических систем (без внутренних буферных емкостей и резервных механизмов) с автоматическим управлением;
- ✓ создание систем комплексной автоматизации переделов глиноземного производства, внедрение информационных технологий в металлургии;

- ✓ решение проблемы зарастания теплообменных поверхностей осадками;
- ✓ создание и/или внедрение способа безотходного, комплексного использования сырья в глиноземном производстве, с получением редких металлов и других продуктов;
- ✓ сокращение затрат на дорогостоящие затрачиваемые компоненты — газ (спекание), едкий натр, электроэнергия, высокотемпературный пар;
- ✓ минимизация негативного экологического воздействия на окружающую среду.

Технологическая схема производства глинозема из бокситов по способу Байера

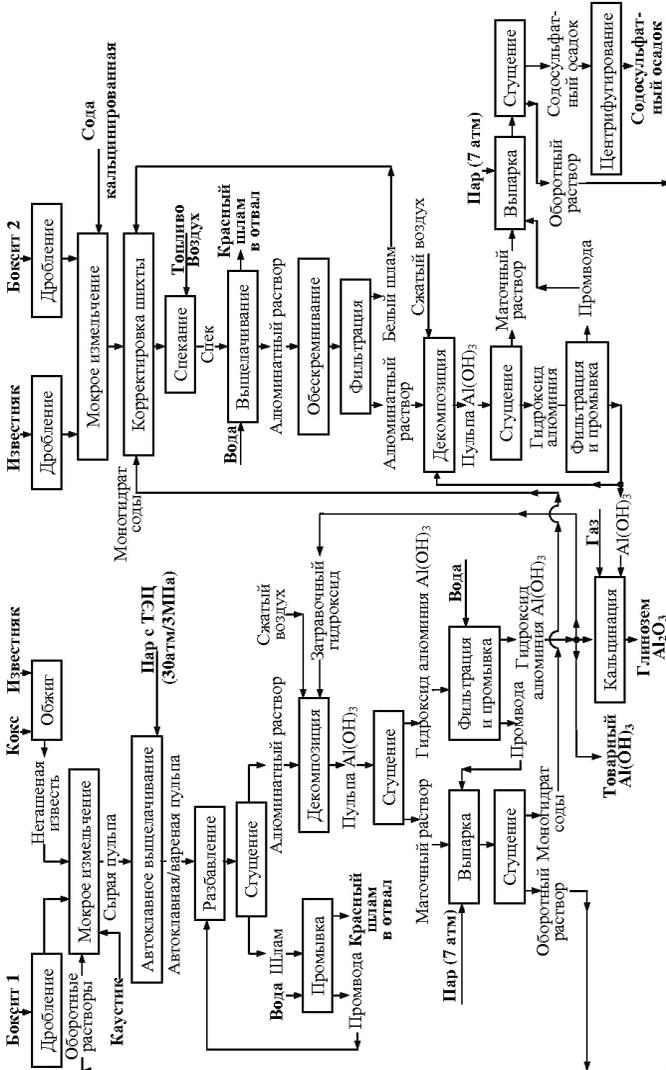


Технологическая схема производства глинозема из бокситов по способу спекания



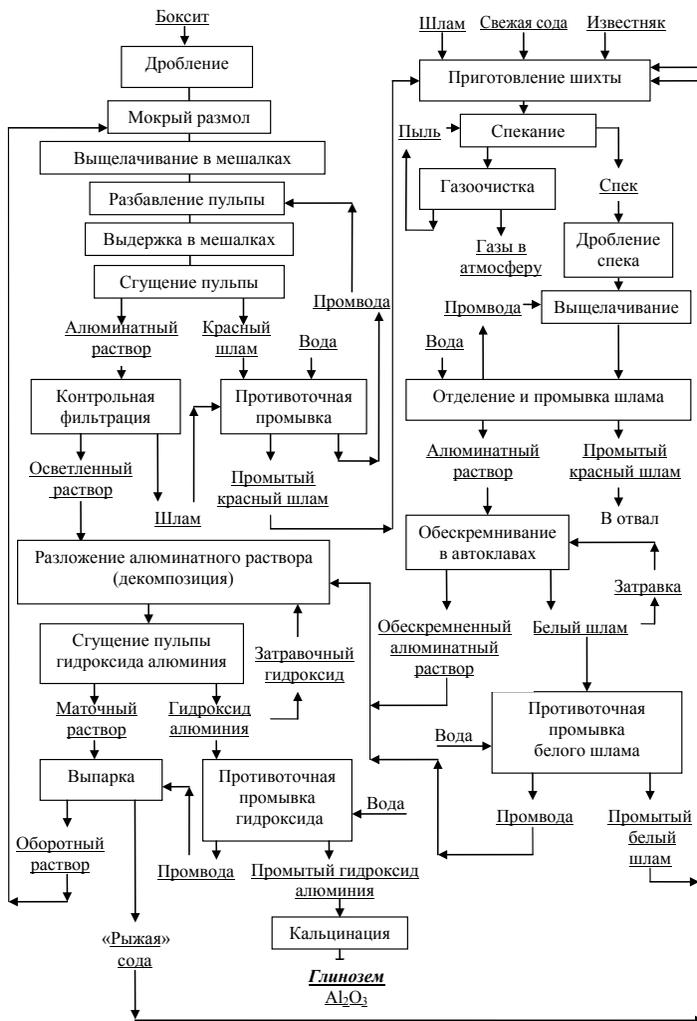
ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Технологическая схема производства глинозема по способу Байер-спекание (параллельный вариант)



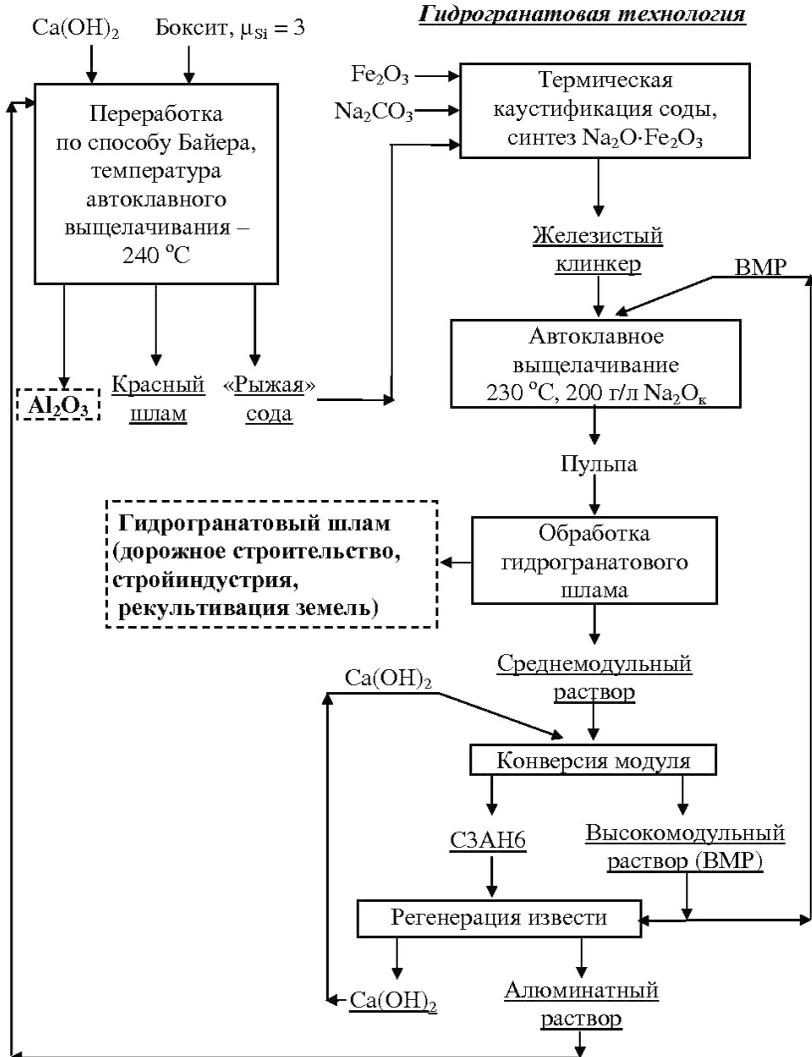
ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Технологическая схема производства глинозема из бокситов по способу Байер-спекание (последовательный вариант)



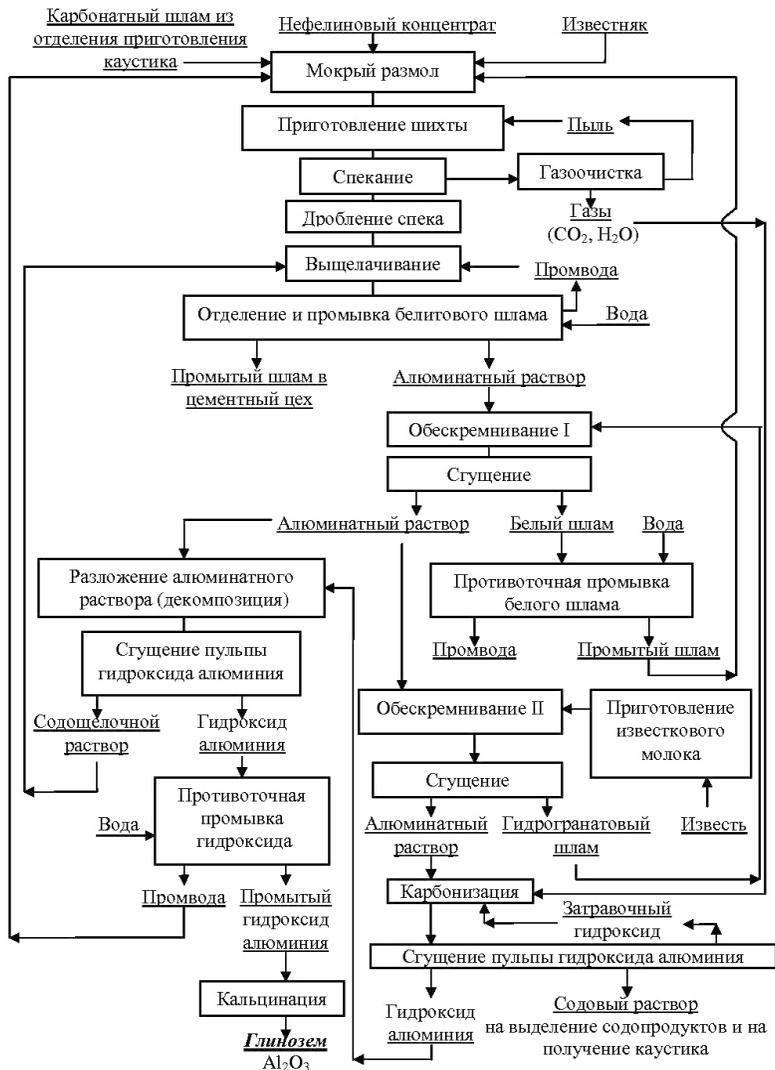
ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Блок-схема производства глинозема из бокситов по способу Байера-гидрогранатовая технология



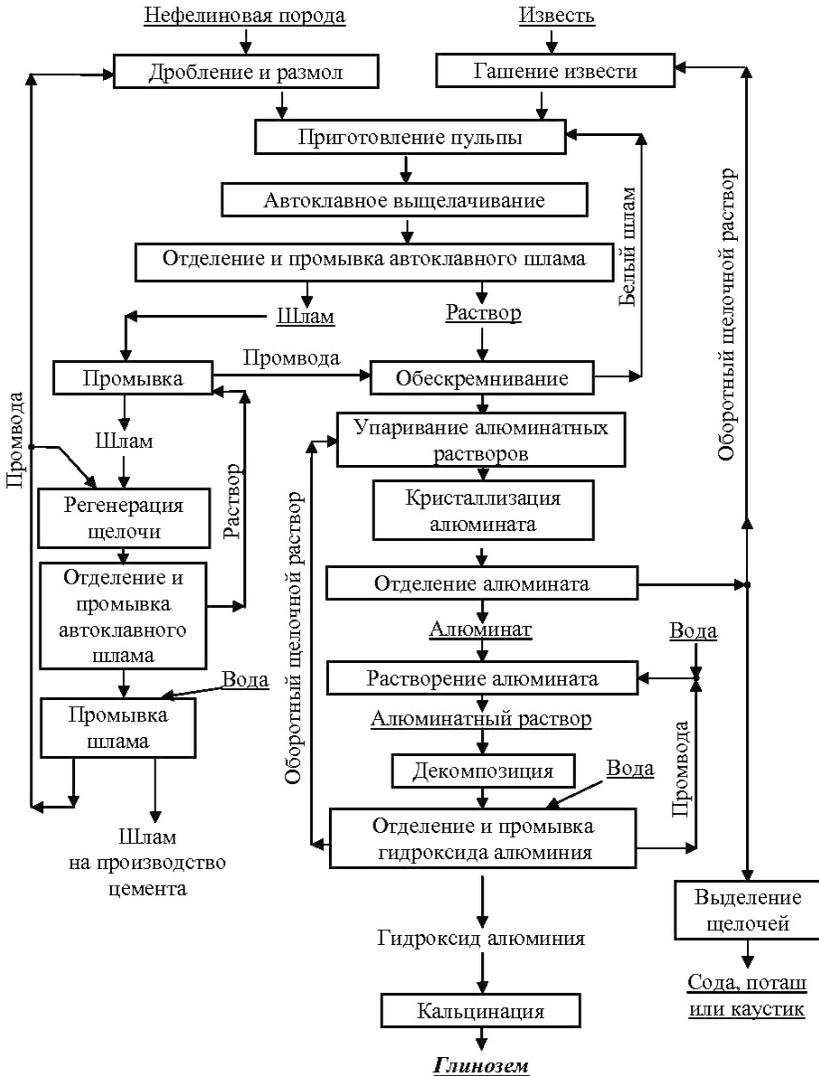
ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Технологическая схема производства глинозема по способу спекания нефелина с известняком

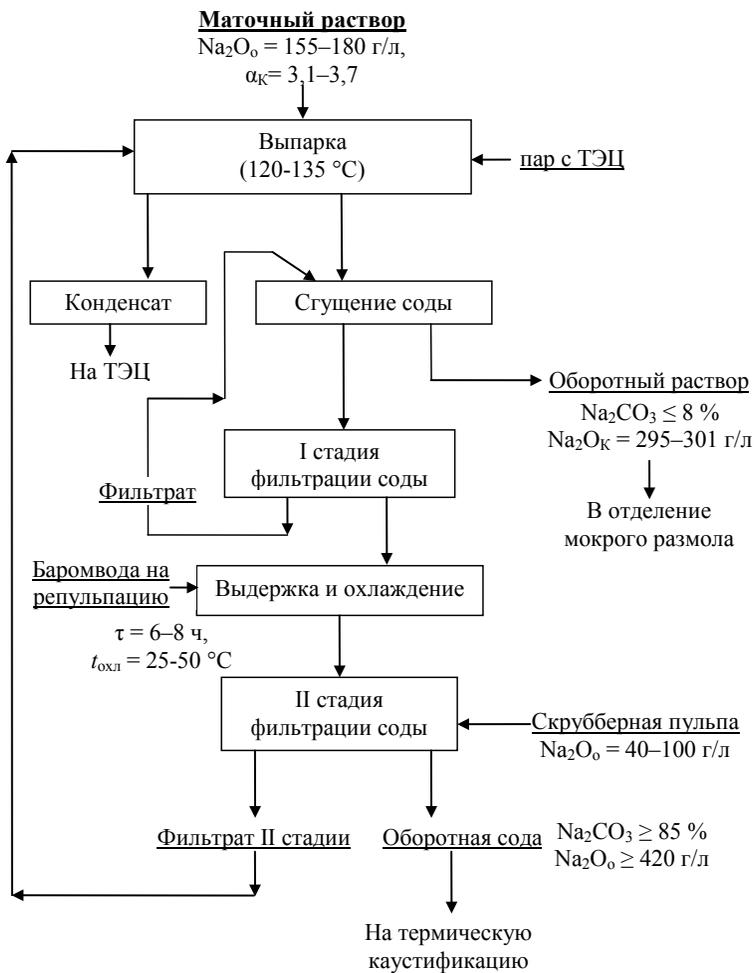


ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Принципиальная схема гидрохимического способа Пономарева-Сажина

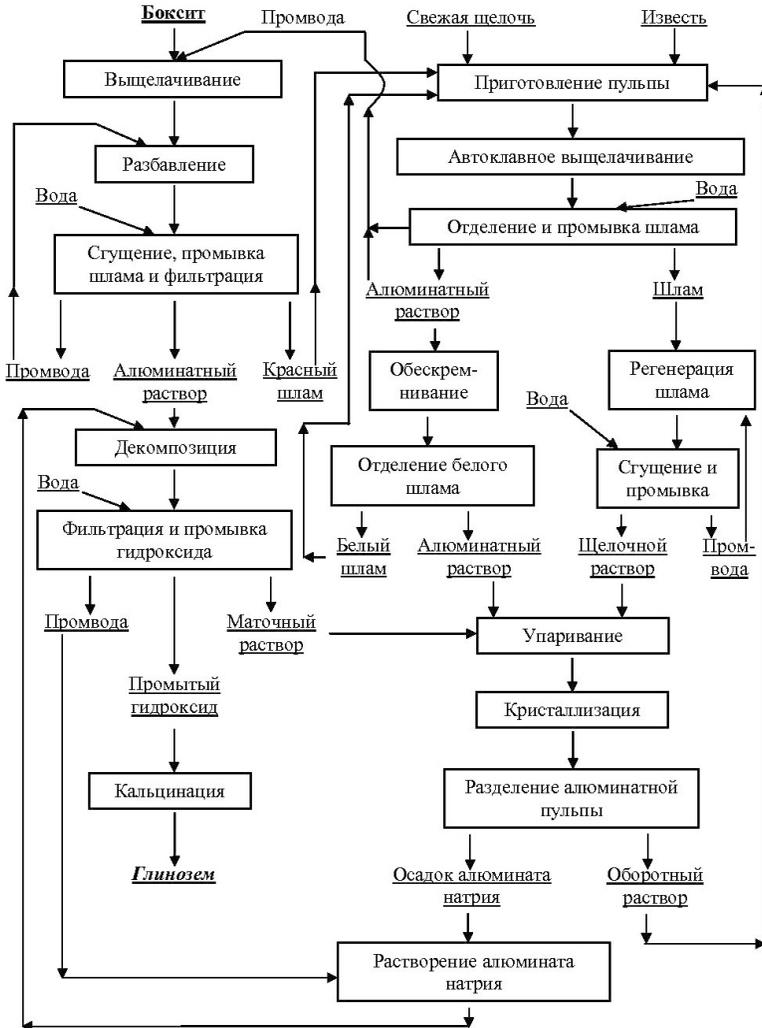


Принципиальная технологическая схема выпарки

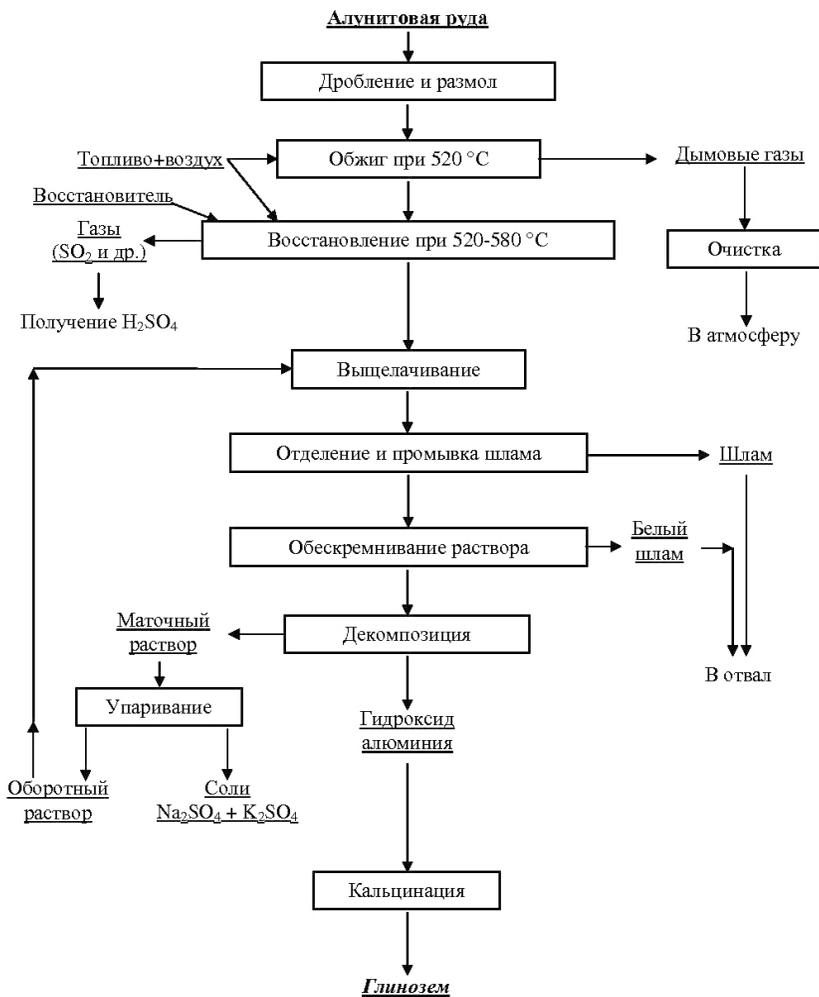


ПРИЛОЖЕНИЕ 10

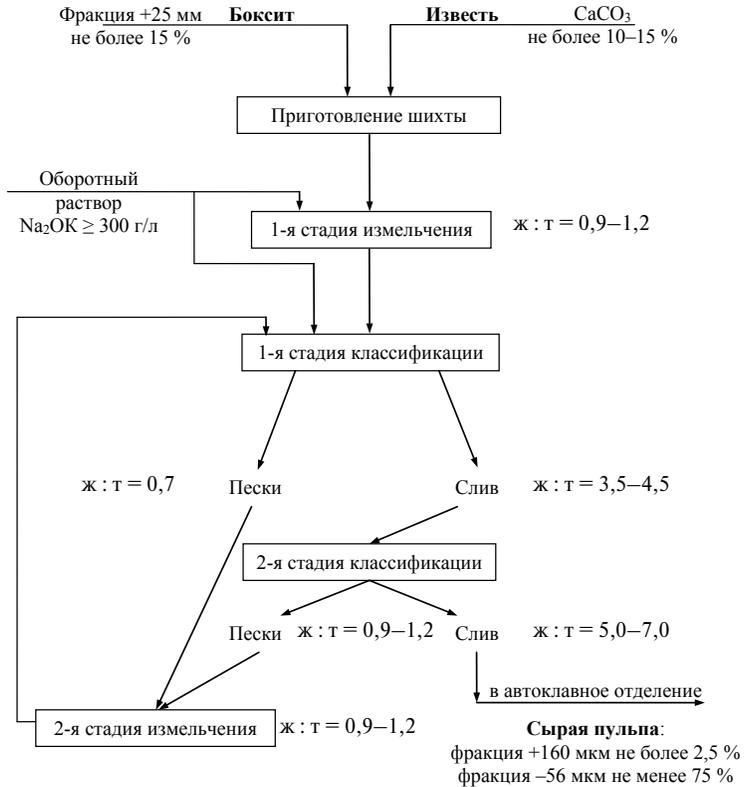
Принципиальная технологическая схема комбинированного гидрохимического способа переработки бокситов на глинозем (способ Байер-гидрохимия)



Технологическая схема производства глинозема из алунитов



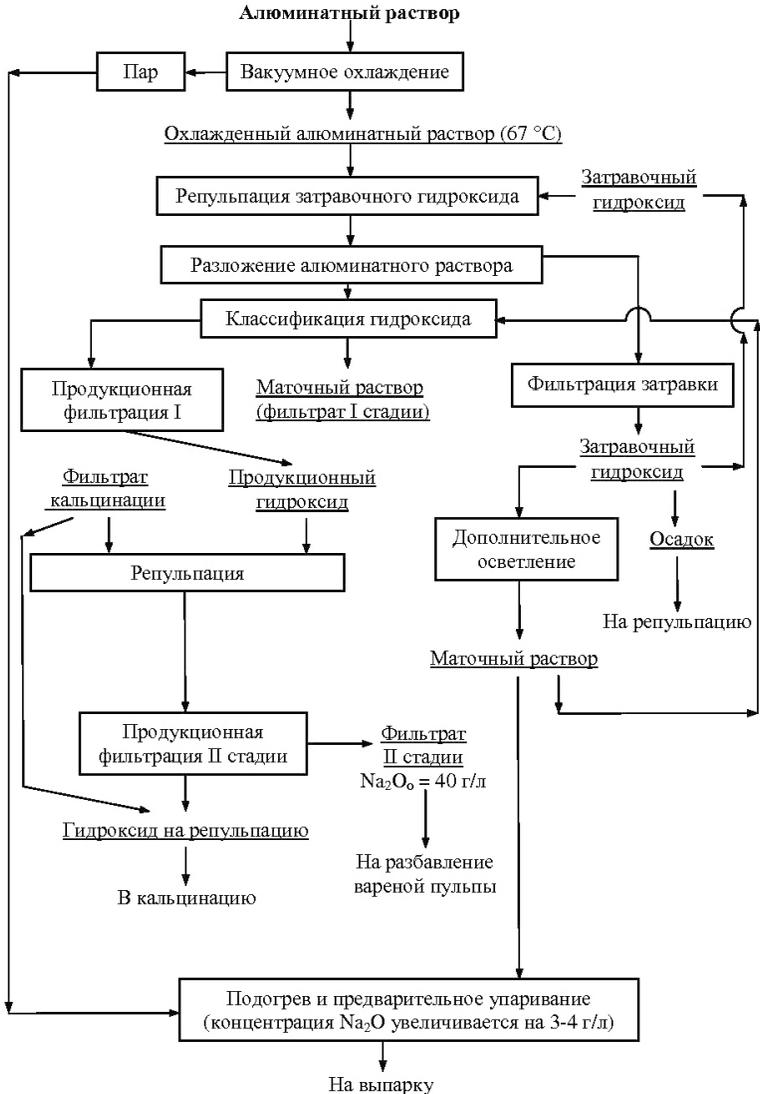
Технологическая схема размола



Технологическая схема выщелачивания, сгущения и промывки красного шлама



Технологическая схема декомпозиции



Сравнение различных типов реакторов для осуществления автоклавных процессов

Работа автоклавных переделов глиноземных заводов практически повсеместно переведена с периодической на непрерывную схему.

В основу разработанной схемы были положены следующие основные принципы:

- 1) выщелачивание в непрерывном потоке позволяет применять для нагрева сырой пульпы высокоэффективные трубчатые теплообменники;
- 2) использование полых автоклавов колонного типа приводит к исключению значительных конструктивных и эксплуатационных трудностей, связанных с необходимостью перемешивания пульпы;
- 3) устраняется отрицательное влияние смещения объемов пульпы с различной степенью выщелоченности на скорость извлечения;
- 4) ликвидируются применяемые в периодическом процессе непроизводительные операции загрузки, разгрузки, разогрева и охлаждения пульпы в автоклавах;
- 5) появляется возможность полной автоматизации автоклавных батарей.

Трубчатые (колонные) автоклавы непрерывного действия могут рассматриваться как реакторы идеального вытеснения. Автоклавы с перемешивающими устройствами близки к реакторам полного смешения.

Дифференциальные уравнения материального баланса, составленные по основному веществу А для реакции типа $A \rightarrow D$ или $A + B \rightarrow D + E$ в трубчатом реакторе непрерывного действия при нестационарном режиме, имеют вид

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau_{\text{нак}}} = -\omega \cdot \frac{\partial C_A}{\partial H} - u_A, \quad (\text{П.15.1})$$

где $\partial C_A / \partial \tau_{\text{нак}}$ — скорость накопления вещества А в бесконечно малом элементе реактора; $\tau_{\text{нак}}$ — время накопления вещества А; Н — высота (длина) реактора; ω — линейная скорость потока; u_A — скорость расщепления вещества А в результате реакции.

Для стационарного режима в непрерывно действующем реакторе ($\partial C_A / \partial \tau_{\text{нак}} = 0$) уравнение материального баланса принимает вид

$$\omega \cdot \frac{\partial C_A}{\partial H} = -u_A \cdot \quad (\text{П.15.2})$$

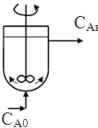
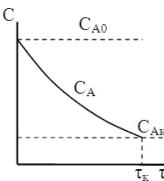
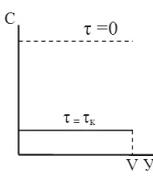
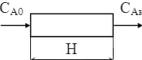
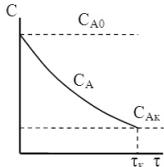
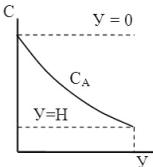
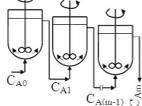
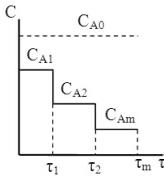
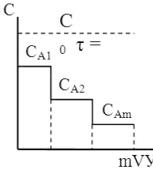
Для реактора периодического действия, работающего в нестационарном режиме, $\omega \cdot (\partial C_A / \partial \tau_{\text{нак}}) = 0$; следовательно, $-(\partial C_A / \partial \tau_{\text{нак}}) = u_A$.

Для этого реактора время накопления совпадает со временем протекания процесса.

В табл. П.15.1 представлены три типа реакторов, соответствующие автоклавам периодического действия (1), отечественным аппаратам трубчатого типа (2) и каскадам автоклавов с перемешивающими устройствами (3), в основном применяемым за рубежом.

Таблица П.15.1

Сравнение различных типов реакторов для осуществления автоклавных процессов

Реактор	Распределение концентраций		Характеристическое уравнение
	по времени	в пространстве реактора	
<p>1. Полного смешения периодического действия (нестационарный)</p> 			$\tau = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{U_A}$
<p>2. Идеального вытеснения (стационарный)</p> 			$\tau = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{U_A}$
<p>3. Каскад реакторов полного смешивания</p> 			$\tau_m = \frac{C_{A(m-1)} - C_{A_m}}{U_m} \cdot m$

Средние концентрации исходных веществ, а следовательно, и средняя движущая сила процесса для реакторов первого и второго типов определяются логарифмической формулой

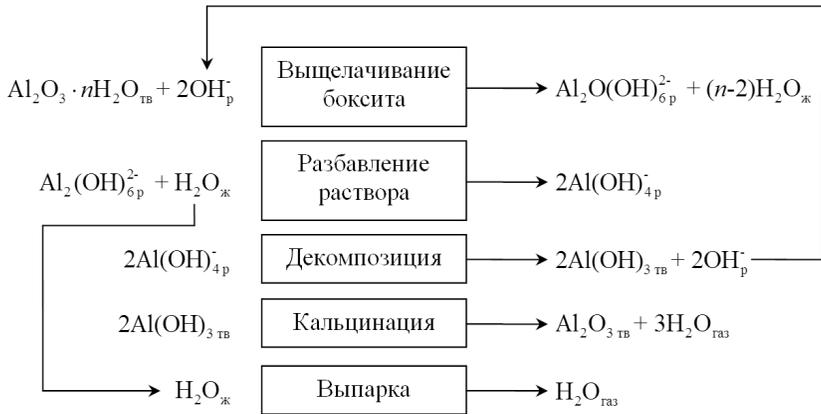
$$C_{\text{cp}} = \frac{C_{A_0} - C_{A_K}}{2,3 \lg(C_{A_0} / C_{A_K})}. \quad (\text{П.15.3})$$

При прохождении реагентов через реактор полного смешения $C_{A_0} = C_A$. Следовательно, средняя движущая сила процесса в проточных реакторах смешения всегда меньше, чем в реакторах периодического действия и в проточных реакторах вытеснения.

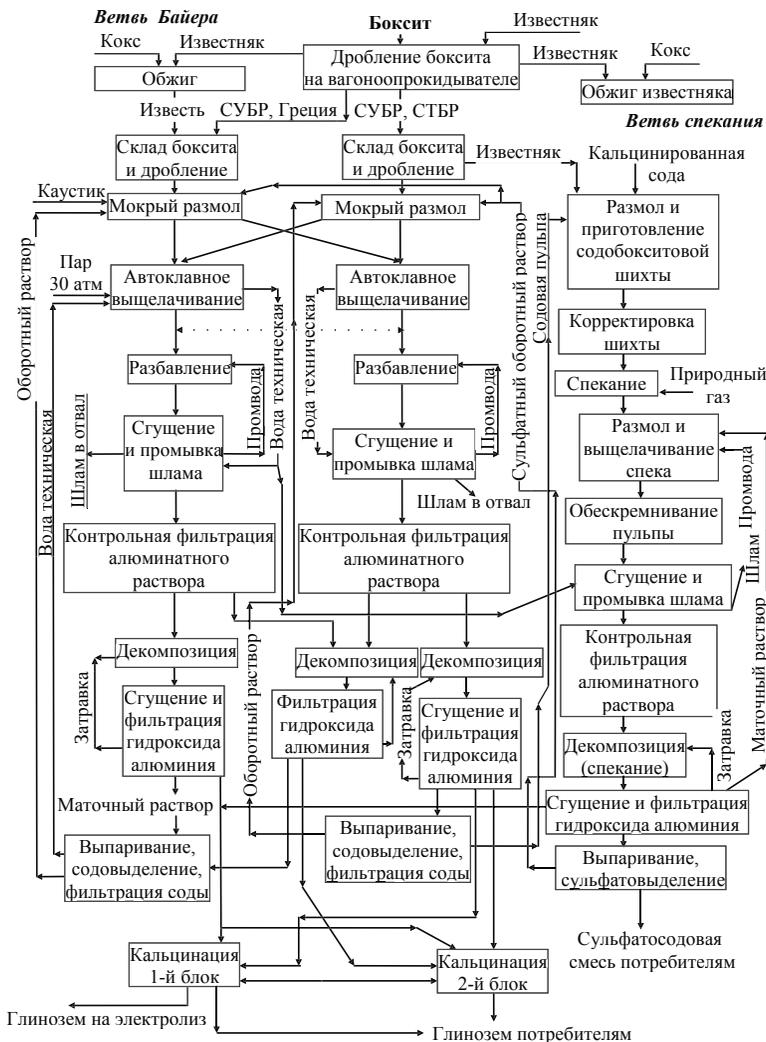
Сравнение реакторов только по движущей силе или скорости процесса недостаточно. Энергетические затраты в реакторах полного смешения могут быть в несколько раз выше, чем в реакторах вытеснения. Однако в аппаратах смешения по всему объему постоянны состав реагентов и температура, благодаря чему облегчается управление процессом. Кроме того, в реакторах полного смешения процессы нагрева и выщелачивания могут быть совмещены.

Таким образом, для выбора модели реактора необходимо сопоставить все положительные и отрицательные стороны предполагаемых типов аппаратов и остановиться на той модели, которая обеспечит наиболее экономичное осуществление процесса.

Схема процесса Байера в ионной форме

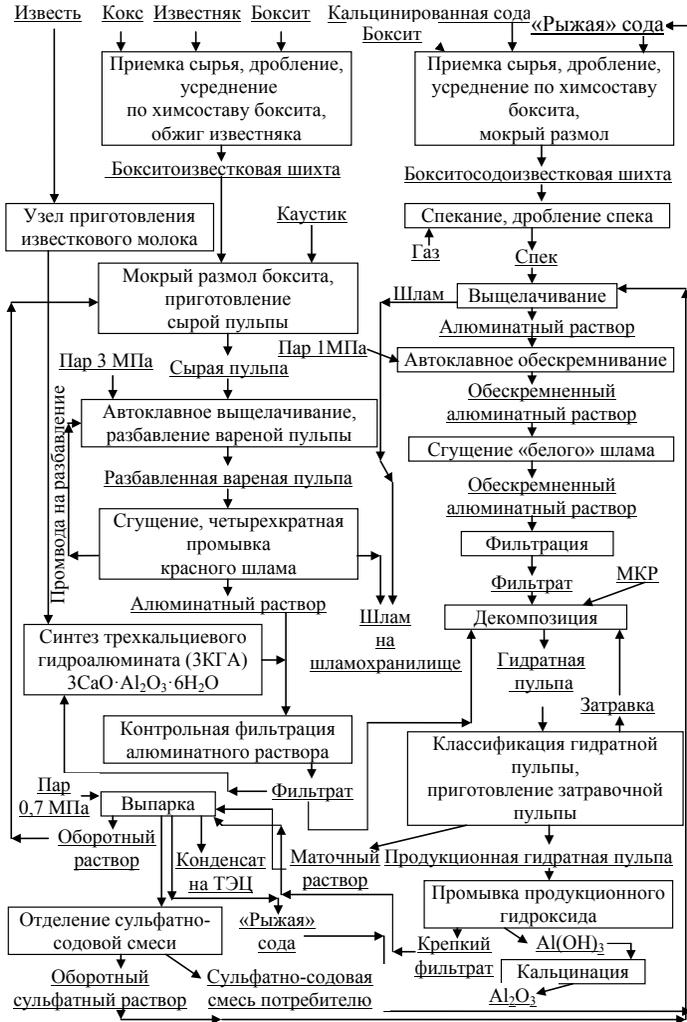


Принципиальная схема производства глинозема на Уральском алюминиевом заводе



ПРИЛОЖЕНИЕ 18

Принципиальная схема производства глинозема на Богословском алюминиевом заводе (параллельный способ Байер-спекание)



ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ИСХОДНОЕ АЛЮМИНИЕВОЕ СЫРЬЕ. БОКСИТЫ.....	4
1.1. Бокситы месторождений России и Казахстана	10
1.2. Мировые запасы бокситового сырья и темпы роста добычи бокситов.....	12
1.3. Оксиды и гидроксиды алюминия.....	15
1.4. Классификация щелочных способов производства глинозема.....	28
2. ПОДГОТОВКА БОКСИТА К ПЕРЕРАБОТКЕ.....	31
2.1. Измельчение боксита: дробление и размол	33
2.1.1. Оборудование для дробления: дробилки.....	35
2.1.2. Грохочение боксита.....	36
2.1.3. Оборудование для размола: мельницы	38
2.1.4. Классификация бокситовой пульпы	41
3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПОСОБА БАЙЕРА	43
3.1. Диаграмма равновесных состояний системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	43
3.2. Принципиальная схема производства глинозема по способу Байера	47
3.3. Цикл Байера в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	49
3.4. Технология способа Байера. Практика уральских заводов	52
4. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ БОКСИТОВ	58
4.1. Способ Байера. Отечественный опыт.....	59
4.1.1. Принцип работы автоклавной батареи (на примере батареи с 2-стадийной сепарацией пульпы).....	60
4.2. Способ Байера. Зарубежный опыт	64
4.3. Влияние различных факторов на процесс выщелачивания бокситов.....	66
4.3.1. Минералогический и химический состав боксита. Вскрываемость боксита	67
4.3.2. Тонина помола боксита	69

4.3.3. Интенсивность перемешивания.....	72
4.3.4. Влияния концентрации Na_2O_k , каустического модуля раствора и температуры на процесс выщелачивания на примере системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	74
4.3.5. Концентрация активной щелочи в оборотном растворе ...	75
4.3.6. Температура и продолжительность выщелачивания	76
4.3.7. Каустический модуль оборотного и алюминатного растворов.....	78
4.3.8. Роль извести при автоклавном выщелачивании	81
4.3.9. Примеси в боксите	83
4.3.10. Роль солей в процессе выщелачивания бокситов	109
4.4. Расчет основных количественных характеристик при выщелачивании.....	111
4.5. Основная аппаратура при выщелачивании сырой пульпы и ее характеристики.....	115
4.5.1. Автоклавы	115
4.5.2. Теплообменное оборудование	117
4.5.3. Сепараторы самоиспарения.....	121
4.5.4. Насосы	123
4.5.5. Теплоизоляция	130
5. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БОКСИТОВ	132
5.1. Способ высокотемпературного выщелачивания бокситов.....	132
6. СГУЩЕНИЕ И ПРОМЫВКА КРАСНОГО ШЛАМА.....	136
6.1. Факторы, влияющие на процесс сгущения	137
6.2. Расчет основных количественных характеристик при сгущении красного шлама	141
6.3. Основная аппаратура при сгущении шламовой пульпы	142
6.4. Принцип работы схемы непрерывного сгущения и противоточной промывки красного шлама	148
6.5. Расчет степени отмывки красного шлама.....	150
6.6. Красный шлам — комплексное сырье	155
7. СТРОЕНИЕ ЩЕЛОЧНО-АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ	158
8. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ДЕКОМПОЗИЦИИ	169
8.1. Факторы, влияющие на эффективность процесса декомпозиции.....	172

8.1.1. Температурный режим декомпозиции.....	174
8.1.2. Каустические модули исходного алюминатного и конечного маточного растворов.....	176
8.1.3. Продолжительность декомпозиции	178
8.1.4. Концентрация алюминатного раствора	179
8.1.5. Количество и качество затравки.....	181
8.1.6. Вторичное зародышеобразование («переизмельчение»)...	183
8.1.7. Агломерация	184
8.1.8. Влияние примесей.....	185
8.1.9. Эффект модификатора роста кристаллов (МРК)	186
8.1.10. Перемешивание.....	186
8.2. Технологическое оформление передела декомпозиции	187
8.3. Основная аппаратура участка декомпозиции.....	193
9. УПАРИВАНИЕ МАТОЧНОГО РАСТВОРА.....	204
9.1. Факторы, влияющие на процесс упаривания маточных щелочно-алюминатных растворов	207
9.2. Схемы многоступенчатых выпарных установок.....	208
9.3. Конструкции выпарных аппаратов.....	210
10. КАЛЬЦИНАЦИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ	216
10.1. Физико-химические свойства глинозема	218
10.2. Аппаратурное оформление передела кальцинации (ТВП+БХ).....	221
10.3. Трубчатые вращающиеся печи (ТВП).....	222
10.4. Печь кальцинации с циркулирующим кипящим слоем (КС)	229
10.5. Аппаратурное оформление передела кальцинации (во взвешенном слое)	231
10.6. Трубчатый холодильник	233
10.7. Холодильник кипящего слоя (КС).....	234
10.8. Циклонные теплообменники (ЦТ)	235
11. СПОСОБ СПЕКАНИЯ БОКСИТОВ.....	238
11.1. Спекание бокситовой шихты с получением спека.....	241
11.2. Влияние различных факторов на качество спека	243
11.3. Аппаратурное оформление передела спекания	244
11.4. Температурный режим процесса спекания бокситов	246
11.5. Пути совершенствования способа спекания	248
11.6. Химизм процесса спекания	250

11.7. Физико-химические характеристики алюминатных спеков.....	259
11.8. Физико-химические основы выщелачивания алюминатных спеков.....	262
11.9. Аппаратурное оформление передела выщелачивания бокситового спека	265
12. ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ.....	272
13. КАРБОНИЗАЦИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ	276
14. КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА	280
14.1. Схема параллельного варианта способа Байер-спекание ...	281
15. ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БОКСИТОВ.....	283
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	292
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	295
ПРИЛОЖЕНИЯ	309
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	309
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	311
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	312
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	313
ПРИЛОЖЕНИЕ 5.....	314
ПРИЛОЖЕНИЕ 6.....	315
ПРИЛОЖЕНИЕ 7.....	316
ПРИЛОЖЕНИЕ 8.....	317
ПРИЛОЖЕНИЕ 9.....	318
ПРИЛОЖЕНИЕ 10.....	319
ПРИЛОЖЕНИЕ 11.....	320
ПРИЛОЖЕНИЕ 12.....	321
ПРИЛОЖЕНИЕ 13.....	322
ПРИЛОЖЕНИЕ 14.....	323
ПРИЛОЖЕНИЕ 15.....	324
ПРИЛОЖЕНИЕ 16.....	327
ПРИЛОЖЕНИЕ 17.....	328
ПРИЛОЖЕНИЕ 18.....	329

Учебное издание

Логинова Ирина Викторовна
Кырчиков Алексей Владимирович
Пенюгалова Нелли Павловна

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА

Редактор *Н. П. Кубыщенко*
Компьютерная верстка *Е. В. Суховой*

Подписано в печать 26.06.2015. Формат 60×84 1/16.
Бумага писчая. Плоская печать. Усл. печ. л. 19,53.
Уч.-изд. л. 17,4. Тираж 50 экз. Заказ 163.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: 8 (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс: 8 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru

Для заметок



ЛОГИНОВА ИРИНА ВИКТОРОВНА

Кандидат технических наук, профессор кафедры «Металлургия тяжелых цветных металлов» УрФУ. Специалист в области комплексной переработки бокситового сырья. Автор 40 статей в центральной печати и 15 патентов.



КЫРЧИКОВ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

Старший преподаватель кафедры «Металлургия тяжелых цветных металлов» УрФУ. Инженер-металлург цветных металлов, магистр по направлению «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биологии». Профессиональные интересы связаны с технологией получения глинозема и легких металлов.



ПЕНЮГАЛОВА НЕЛЛИ ПАВЛОВНА

Кандидат экономических наук. Специалист в области технико-экономических расчетов в цветной металлургии.