

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія



Ю.П.Насекан

ВИРОБНИЦТВО ГЛИНОЗЕМУ

Навчальний посібник

*для студентів ЗДІА
спеціальності 07.090402 “Металургія кольорових металів”*

**Запоріжжя
2005**

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія

ВИРОБНИЦТВО ГЛИНОЗЕМУ

Навчальний посібник

*для студентів ЗДІА
спеціальності 07.090402 “Металургія кольорових металів”*

*Рекомендовано до видання
на засіданні кафедри МКМ,
протокол № від 8 .12.2004 р.*

Виробництво глинозему. Навчальний посібник для студентів ЗДІА спеціальності 07.090402 “Металургія кольорових металів” / Укл.: Ю.П.Насекан. – Запоріжжя, 2004. – 152 с.

Укладач: *Ю.П.Насекан, доцент*

Відповідальний за випуск : *зав. кафедрою МКМ
професор В.Ф.Червоний*

Підписано до друку 8.12.2004р. Формат 60x84 1/32. Папір офсетний.
Умовн. друк. арк. 0,6. Наклад 100 прим.
Замовлення № 1285К.

Віддруковано друкарнею
Запорізької державної інженерної академії
з комп'ютерного оригінал-макету

69006, м. Запоріжжя, пр. Леніна, 226
РВВ ЗДІА, тел. 601-240

ЗМІСТ

СТАН СВІТОВОГО ВИРОБНИЦТВА АЛЮМІНІЮ Й ГЛИНОЗЕМУ	5
1 ВИРОБНИЦТВО ГЛИНОЗЕМУ	7
2 ОСНОВНІ МІНЕРАЛИ АЛЮМІНІЮ	10
3 КЛАСИФІКАЦІЯ СПОСОБІВ ОДЕРЖАННЯ ГЛИНОЗЕМУ. СПОСІБ БАЙЄРА.	18
4 ЗБЕРЕЖЕННЯ Й ЗБАГАЧЕННЯ БОКСИТІВ. ПІДГОТОВКА БОКСИТІВ ДО ВИЛУГОВУВАННЯ. ВИМОГИ ДО ДРОБЛЕННЯ Й ЗДРІБНЮВАННЯ БОКСИТІВ.	24
4.1 Збагачення бокситів	24
4.2 Складування, дроблення, здрібнювання бокситів	27
5 АЛЮМІНАТНІ РОЗЧИНИ	32
6 ВИМОГИ ДО ВИЛУГОВУВАННЯ БОКСИТІВ	43
6.1 Вибір умов вилуговування. Ефективність обороту луку.	43
6.2 Вплив різних факторів на показники вилуговування	51
6.2.1 Температура вилуговування	51
6.2.2 Концентрація і каустичний модуль оборотного й алюмінатного розчинів	54
6.2.3 Тонина помелу бокситу	59
6.2.4 Перемішування пульпи	59
7 ПОВОДЖЕННЯ СКЛАДОВИХ БОКСИТІВ ПРИ ВИЛУГОВУВАННІ. СПОСОБИ ОЧИЩЕННЯ РОЗЧИНІВ ВІД ДОМІШОК. ВПЛИВ ДОБАВОК ВАПНА НА ВИЛУГОВУВАННЯ.	60
7.1 Оксид алюмінію	60
7.2 Оксид кремнію	61
7.3 Сполуки заліза	67
7.4 Сполуки титану	68
7.5 Сполуки ванадію	69
7.6 Сполуки фосфору	69
7.7 Сполуки хрому	70
7.8 Карбонати	70
7.9 Органічні домішки	71
7.10 Роль добавок вапна при вилуговуванні	72
7.11 Основні показники вилуговування	73
8 ТЕХНОЛОГІЯ ВИЛУГОВУВАННЯ. АПАРАТНЕ ОФОРМЛЕННЯ ПЕРЕДЛІУ ВИЛУГОВУВАННЯ. ТИПИ УСТАТКУВАННЯ.	74
8.1 Технологія вилуговування	74
8.2 Вилуговування з нагріванням гострою парою	77
8.3 Вилуговування з нагріванням глухою парою і механічним перемішуванням	85
8.4 Двопоточна схема вилуговування	89
8.5 Високотемпературне вилуговування	90

9	ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЗГУЩЕННЯ Й ПРОМИВАННЯ ШЛАМУ. ОСНОВНЕ УСТАТКУВАННЯ Й ВИМОГИ ДО ПЕРЕДІЛУ. ВПЛИВ ФЛОКУЛЯНТІВ І КОАГУЛЯНТІВ НА ЗГУЩЕННЯ ШЛАМІВ. СКЛАД І ШЛЯХИ УТИЛІЗАЦІЇ ЧЕРВОНИХ ШЛАМІВ.	92
9.1	В'язкість і склад рідкої фази	93
9.2	Вплив розміру, природи й властивостей часток червоного шламу на їхнє осадження	96
9.3	Устаткування для згушення й промивання шламу	99
9.4	Контрольна фільтрація	108
9.5	Червоний шлам. Склад, структура, шляхи утилізації.	111
10	РОЗКЛАДАННЯ АЛЮМІНАТНИХ РОЗЧИНІВ (ДЕКОМПОЗИЦІЯ).	113
10.1	Загальні зведення	113
10.2	Основні показники декомпозиції	114
10.3	Структура й властивості гідроксидів алюмінію	117
10.4	Вплив різних факторів на розкладання алюмінатних розчинів	119
10.4.1	Вплив температури	121
10.4.2	Вплив концентрації розчину	122
10.4.3	Вплив каустичного модулю	123
10.4.4	Вплив в'язкості розчину	124
10.4.5	Вплив якості й кількості затравки	124
10.5	Вплив домішок	127
10.6	Вплив способу розкладання розчинів	129
10.7	Основні апарати декомпозиції	131
11	КАЛЬЦИНАЦІЯ	134
11.1	Вимоги до глинозему	134
11.2	Зневоднювання гідроксиду алюмінію	137
11.3	Зміна характеристик оксиду алюмінію при нагріванні	139
11.4	Апаратурно-технологічна схема кальцинації	141
12	ВИПАРЮВАННЯ РОЗЧИНІВ	143
12.1	Основи процесу випарювання	144
12.2	Поводження домішок при випарюванні	146
12.3	Апаратурно-технологічні схеми випарювання	148
	ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	151

СТАН СВІТОВОГО ВИРОБНИЦТВА АЛЮМІНІЮ Й ГЛИНОЗЕМУ

Обсяги виробництва глинозему й алюмінію тісно пов'язані між собою. 90% виробленого глинозему використовується для електролітичного одержання алюмінію.

Світові потужності по виробництву первинного електролітичного алюмінію складають понад 27 млн. тонн алюмінію на рік і продовжують зростати, збільшуючись у середньому на 500 тисяч тонн у рік. Знижується розбаланс між кількістю споживаного й виробленого алюмінію за рахунок випереджального росту споживання в середньому на 25% у рік. Наприклад, у 1998 р. з 25 млн. т встановлених потужностей по виробництву алюмінію приблизно 10% (2,52 млн. т.) були тимчасово законсервовані. Тільки на європейських підприємствах (53 підприємства сумарною потужністю 8,4 млн. т. алюмінію) законсервовані потужності склали 0,96 млн. т. алюмінію. В Америці – з встановленої сумарної потужності 8,8 млн. т. (46 заводів) у 1998 р. були законсервовані 0,64 млн. т.

У 2003 р. сумарний світовий надлишок виробленого алюмінію прогнозувався на рівні 0,1 млн. т., що складає менш 4% обсягу виробництва алюмінію.

Найбільші виробники алюмінію на початок століття (млн. т. алюмінію на рік): США – 3,3; Росія – 2,9; Канада – 2,8; Китай – 2,7; Австралія – 1,9.

Вартість 1 т алюмінію на світовому ринку в останнє десятиріччя (1993...2003 рік) зберігає стійку тенденцію до зниження з 1600 до 1300 доларів США, а вартість глинозему тільки в період 1999...2000 років зросла у два рази. Разом із тим витрати на виробництво постійно ростуть.

Частка витрат на глинозем у собівартості алюмінію збільшилася з 10% (1990 р.) до 35% (2003 р.) Частка енерговитрат складає в середньому 25% собівартості алюмінію і це при зниженні витрати електроенергії на виробництво 1 кг алюмінію з 21 кВт (50 роки ХХ століття) до 13 кВт у даний час. Багато в чому цей показник визначається ціною електроенергії, що складає, цент·кВт на годину: у Канаді – 0,5...1,0; Австралії – 0,7...1,5; США – 1,0...2,0; Україні – 2,8.

Виробників алюмінію за рівнем собівартості алюмінію можна умовно розбити на чотири групи. До першого відносяться алюмінієва промисловість Китаю й України із собівартістю продукції 1250...1300 доларів США за тонну.

Слід зазначити, що, незважаючи на відставання Китаю в технічних показниках (енерговитрати на 3...5%, витрата анодів на 60...80 кг/т. алюмінію перевищують показники західних підприємств, частка енерговитрат досягає 35%, а частка глинозему - 50% у виробництві алюмінію) алюмінієва промисловість Китаю швидко удосконалюється й розвивається. Загальна потужність заводів Китаю складає 5,1 млн. т/рік, хоча лише 17 з 130 підприємств мають продуктивність більш 100 тис. т. на рік.

До другої групи із собівартістю однієї тонни алюмінію 1100...1250 доларів США відносяться підприємства Росії, США, Бразилії.

До третього - алюмінієві виробництва Венесуели, Мозамбіку, Бахрейну, Об'єднаних Арабських Еміратів із собівартістю тонни алюмінію на рівні 1000...1100 доларів США.

До четвертої групи відносяться алюмінієві підприємства Канади, Австралії і Південно-Африканської республіки із собівартістю виробництва однієї тонни алюмінію 900...1000 доларів США за тонну.

В існуючій ситуації в найбільш вигідному положенні виявляються виробники, що відносяться до третьої й четвертої груп.

По обсягах і динаміці зростання виробництва за останні 25 років основних виробників алюмінію можна умовно розбити на дві категорії. Країни, що відносяться до першої категорії (Канада, США, Норвегія, ПАР, Німеччина), стабілізували обсяги виробництва алюмінію, глинозему і скорочують видобуток бокситів.

Навпаки, представники другої категорії (Австралія, Китай, Бразилія, Індія, Венесуела) постійно нарощують обсяги виробництва: алюмінію приблизно на 30% у рік (у 8,6 раз за 25 років); глинозему – на 38% у рік, бокситів – на 10% у рік.

Кон'юнктура на ринку алюмінію обумовлює розвиток процесів міжнародної інтеграції виробників алюмінію й глобалізації виробництв. При цьому вирішуються питання організації комплексних виробництв від видобутку сировини до одержання товарної продукції, активного впливу на цінову політику на ринку, скорочення витрат, вибору пріоритетів і стратегії розвитку, концентрації виробничого і наукового потенціалу.

Виробники вимушені робити вибір: або спільними зусиллями знайти механізми, що дозволяють регулювати ситуацію на ринку і попереджати розвиток кризових явищ, або скоритися з масштабними фінансовими втратами у виробництві.

У результаті стали народжуватися інтегровані виробничо-торгово-сировинні структури і великі холдинги з повним технологічним циклом від видобутку бокситу до одержання готового виробу.

Наприклад, відбулося злиття двох найбільших американських компаній Alcoa і Reynolds Metals. До злиття активи Alcoa оцінювалися в 23 млрд. доларів США. Компанія мала 178 підприємств у 28 країнах. Виробляла 2,25 млн. т. алюмінію і більш 7 млн. т. глинозему. Після злиття під контролем нової структури виявилось 23% світового ринку алюмінію.

У 2000...2001 роках відбулося також злиття компаній Alcan і Alsuise, BHP і Billiton.

На думку експертів очікується, що у світовому виробництві алюмінію будуть розвиватися наступні тенденції:

- подальша інтернаціоналізація й укрупнення алюмінієвого бізнесу; включення в нього енергетичних потужностей і створення в рамках великих компаній власних енергетичних джерел;

- розширення споживання алюмінію в таких галузях, як автомобільне й транспортне машинобудування, будівництво, побутова техніка, товари побуту;

- розвиток зв'язків між виробниками і споживачами металу, розширення ринку алюмінію з розробкою нових технологій одержання й напрямків використання алюмінію;

- подальший розвиток виробництва і споживання алюмінію в Китаї, Австралії, Росії, країнах Близькому Схід і ряді країн, що розвиваються.

1 ВИРОБНИЦТВО ГЛИНОЗЕМУ

Для одержання однієї тонни електролітичного алюмінію потрібно в середньому дві тонни глинозему. Глинозем виробляється в 33 країнах світу на 84 заводах із загальною проектною потужністю більш 66 млн. т/рік (із них 22 заводу з продуктивністю більш одного мільйона тонн глинозему на рік).

Завантаження виробничих потужностей склало в 2000 р. 74,8% і було зроблено 49,9 млн. т. товарного глинозему, у 2001 року вироблено 49,7 млн. т. Al_2O_3 .

Надлишок виробленого глинозему в 2001 р. склав 1,8 млн. т.

У 2003 р. прогнозовано виробництво 53,7 млн. т. глинозему при надлишку його не більш 0,3 млн. т (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 Найбільші країни виробники глинозему

Країна-виробник	Кількість глиноземних заводів	Проектна потужність, млн. т/рік
Австралія	6	14,6
Індія	10	7,4
США	7	7,0
Китай	8	4,9
Ямайка	5	4,5
Бразилія	5	3,7
Росія	6	3,0
Україна	2	1,5

Розширення глиноземних потужностей прогнозується в Австралії й Індії.

Ціна на глинозем у період 1998...2000 роках коливалася в межах 140...250 доларів США за тонну. У 2004 р. прогнозується зростання вартості однієї тонни глинозему до 350...400 доларів США.

Глиноземні заводи – великотоннажні енергоємні виробництва. На одну тонну глинозему витрачається в середньому 2,7 тонн бокситу і 15,3 ГДж теплової енергії. Сумарні витрати на сировину й енергію в собівартості глинозему складають 50...70%.

Одинична потужність діючих і споруджуваних заводів досягає 3...4 млн. т. у рік із тенденцією наближення їх до місця розташування бокситових родовищ.

Найбільш низька собівартість виробництва глинозему на заводах Австралії й Індії - на рівні 125...130 доларів США за тонну. Собівартість глинозему на заводах України досягає 200 доларів США за тонну.

З огляду на техніко-економічні показники глиноземні підприємства прагнуть використовувати у виробництві високоякісні боксити.

В даний час у Росії діє три вертикально-інтегровані алюмінієві компанії: ОАО «Російський алюміній», ОАО «Суал-холдинг» і ОАО «Металург».

Компанія ОАО «Російський алюміній», поєднує й керує активами найбільших у світі алюмінієвих заводів: Братського, Красноярського, Саянського, Новокузнецького, а також Ачинського глиноземного комбінату. Компанія керує також Миколаївським глиноземним заводом, Гвінейським бокситодобуваючим комплексом «Киндія» і акти-

вами підприємств: «Ростар», «Саянфольга», Білокалитвінське об'єднання «Самеко». По виробництву алюмінію компанія ВАТ «Російський алюміній» - друга у світі компанія після «Alcoa». У 2003 р. на заводах компанії вироблено 2,57 млн. т. первинного алюмінію.

Власні сировинні джерела – нефелінові сієніти Сибіру, на яких працює Ачинський глиноземний комбінат (АГК). Обсяг виробництва комбінату в 2003 році склав 1 млн. 52 тис. тонн глинозему. Постачальником глинозему є Миколаївський глиноземний завод, потужність якого досягла в 2003 р. 1,198 млн. т. глинозему на рік. Додатковий глинозем - компанія змушена закуповувати на світовому ринку.

Практично 80% алюмінієвої продукції компанії ВАТ «Російський алюміній» експортується, в основному, у Південно-Східну Азію, США і Європу.

Значні кошти, щорічно на рівні 150...200 млн. доларів США, компанія вкладає в модернізацію і розвиток виробництва, підвищення якості й асортименту продукції й виконання екологічних програм.

Компанія ВАТ «Суал-холдінг» поєднує активи Богословського, Уральського, Іркутського і Кандалакшського алюмінієвих, Полевського криолитового заводів і бокситових рудників Північного, Південного Уралу і «Боксити Тіману». У компанію входять підприємства по переробці алюмінію: КУМЗ, «Михалюм», Кіровський і Іркутський кабельні заводи. По виробництву алюмінію ВАТ «Суал-холдінг» входить у десятку найбільших виробників цього металу.

Компанія видобуває 90% російських бокситів, виробляє 60% російського глинозему і 20% російського алюмінію.

Перспективним власним сировинним джерелом бокситів компанії є освоєння Середне-Тіманського родовища. За підсумками 2003 року на родовищі Середнього Тіману (Республіка Комі) було видобуто 1 млн. т. бокситів. Компанія має намір разом із партнерами продовжити інвестування Тіманського проекту, передбачаючи створення промислового комплексу по видобутку 6,5 млн. т. бокситів у рік, виробництво 1,4 млн. т. глинозему на рік і 300...500 тис. т. алюмінію.

Компанія ВАТ «Металург», що поєднує активи Волховського алюмінієвого заводу і Пікалевського об'єднання «Глинозем». Сировинна база – нефелінові концентрати Кольського півострова й боксити Північно-Онезького родовища. Виробляє глинозем, соду, поташ, суперфосфат, галій, цемент, азбестоцементні вироби.

На Україні глинозем виробляє Миколаївський глиноземний завод (МГЗ). МГЗ був уведений у лад у 1980 р. з проектною потужністю 1 млн. т. глинозему на рік. Працює за способом Байєра. В даний час його продуктивність зросла до 1,3 млн. т у рік.

Запорізький алюмінієвий комбінат (ЗАЛК) побудований у 1933 р. Виробляє глинозем, алюміній і силумін. Глиноземний цех працює за способом Байєр-спікання. Продуктивність – 250 тис. т глинозему на рік. Потужність електролізного виробництва – 100 тис. т. алюмінію на рік.

Глиноземне виробництво МГЗ і ЗАЛК працює на імпортованих бокситах Австралії, Гвінеї, Індії, Ямайки і т. д.

Планувалося будівництво алюмінієвого заводу продуктивністю 100...120 тис. т. алюмінію на рік у м. Первомайськ (Харківська обл.), але проект у даний час законсервований.

По статистиці виробництво алюмінію в Європі на душу населення складає 25 кг у рік. При таких показниках тільки Україні для власних потреб необхідно виробляти понад 1 млн. т. алюмінію і 2 млн. т. глинозему щорічно.

2 ОСНОВНІ МІНЕРАЛИ АЛЮМІНІЮ

Алюміній, після кисню й кремнію, третій по поширеності елемент у земній корі. Його частка складає 8,7% (за масою).

У природі алюміній зустрічається тільки у зв'язаному вигляді і є однією з основних складових гірських порід первинного походження. У гірських вулканічних породах алюміній представлений мінералами алюмосилікатів (ортоклаз, альбіт, силіманіт, нефелін і т. д.), шпінелями (хімічні сполуки Al_2O_3 з оксидами інших металів - $Al_2O_3 \cdot MeO$) і корундом. Корунд, відомий також у вигляді безбарвних чи пофарбованих оксидами металів прозорих різновидів дорогоцінних каменів: лейкосапфір (безбарвний), рубін (червоний), сапфір (синій), топаз (жовтий), аметист (фіолетовий), смарагд (зелений).

Під впливом атмосфери, температури, природних вод відбувалося руйнування первинних алюмосилікатних порід і утворення вторинних порід. Алюміній зберігся в них у вигляді гідроксидів (гіббсит, беміт, діаспор), каолініту, алуніту й інших мінералів. З продуктів руйнування утворилися родовища алюмінієвої сировини (бокситові,

алунітові, давсонитові і т. д.). Найбільш розповсюджені мінерали алюмінію приведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 Основні мінерали алюмінію

Мінерал	Хімічна формула	Вміст Al_2O_3 , % (за масою)
Корунд	Al_2O_3	100
Беміт, діаспор	$AlO(OH)$ чи $(Al_2O_3 \cdot H_2O)$	85
Гіббсит (гідраргіліт)	$Al(OH)_3$ чи $(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$	65,4
Каолініт	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	39,5
Нефелін	$(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	33...36
Алуніт	$(Na,K)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$	-
Сіліманіт	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	63
Альбіт	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	19
Ортоклаз	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	18

Вміст кожного компоненту в мінералі можна розрахувати на підставі формули і молекулярної чи атомної ваги елементів.

Як сировина для виробництва глинозему найбільший інтерес представляють: боксити (основна складова вміщуюча алюміній, представлена гідроксидами алюмінію), нефеліни й алуніти.

Каолініти (основа родовищ глин і каолінів) і давсоніти становлять інтерес тільки як потенційна алюмінієва сировина.

У складі нефелінової сировини, крім алюмінію, містяться калієвий і натрієвий луги. Родовища нефелінів відомі в багатьох країнах світу. Переробляються тільки в Росії. На нефелінах Кольського півострова працює Пікалевське об'єднання «Глинозем». На нефелінах Сибіру (Кия-Шалтирське родовище) - Ачинський глиноземний комбінат.

Великі родовища алунітових руд відомі в Мексиці, США, Азербайджану, Україні. В даний час не переробляються.

Найбільш коштовною сировиною для виробництва глинозему є боксит. З нього одержують 95% виробленого у світі глинозему.

Боксити - це складна гірська порода, що складається з гідроксидів алюмінію, оксидів заліза, кремнію й інших мінеральних компонентів. Вміст оксиду алюмінію досягає 66,5%. Алюміній у бокситах знаходиться у вигляді трьохводного оксиду гібб-

ситу (гідраргіліту) чи одноводяних оксидів (беміт, діаспор), а також до 20% від загального вмісту присутнє у вигляді алюмоферритів, каолініту, алюмосилікатів різного складу.

Оксиди заліза в бокситах знаходяться у вигляді гематиту (Fe_2O_3), гетиту ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), алюмоферритів, сидериту FeCO_3 , піриту FeS_2 , шамозиту й інших з'єднань.

Загальний вміст оксидів заліза в різних бокситах може змінюватися від 5 до 40%, частіше на рівні 15...18%.

Наступним, по вмісту від 2 до 25%, у бокситах представлений оксид кремнію. Його вміст у високоякісних байєровських бокситах звичайно, не перевищує 8%. З'єднання кремнію присутні у вигляді різних модифікацій SiO_2 (кварц, опал, халцедон), каолініту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, шамозиту і деяких інших мінералів.

Сумарна частка інших мінералів звичайно, не перевищує в бокситах 10%. До них відносяться мінерали: титана (рутил і анатаз TiO_2 , ільменіт $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, перовськіт $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, кальцію (кальцит), магнію (магнезит MgCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), сірки (пірит FeS_2), а також з'єднання хрому, фосфору, ванадію й інші неорганічні й органічні домішки.

Колір бокситів – від білого до червоно-коричневого. Твердість – від 2 до 7 (по шкалі Мооса), щільність – від 1200 до 3500 кг/м^3 .

Боксити різних родовищ розрізняються за кольором, структурою, твердістю, мінералогічним і хімічним складами. Багато в чому ці відмінності обумовлені особливостями формування родовищ.

За походженням всі родовища бокситів відносяться до латеритного типу, тобто утворилися в результаті вивітрювання й розкладання материнських алюмосилікатних гірських порід. Родовища поділяють на залишкові (автохтонні) і осадові (аллохтонні).

Боксити залишкових родовищ утворилися в результаті вивітрювання й розкладання алюмосилікатів і розташовані на материнських породах. До них відноситься велика частина світових родовищ бокситів. Це родовища Африки, Австралії, Центральної й Південної Америки й Індії.

Осадові родовища бокситів утворилися в результаті переносу ґрунтовими водами й ріками продуктів розкладання алюмосилікатів на нові ділянки. Це родовища бокситів Ямайки, Китаю, В'єтнаму, Європи й Росії.

Основні вимоги, що висовуються глиноземною промисловістю до бокситів:

- гарне розкриття у лужних розчинах;
- високий Вміст і витяг оксиду алюмінію;
- мінімальний Вміст шкідливих домішок (SiO_2 , TiO_2 , карбонатів, сірки, фосфору, хрому, органічних сполук);
- низька твердість.

У більшій мірі цим вимогам відповідають боксити залишкових родовищ.

Розкриття бокситів залежить від того, у якій мінералогічній формі в них знаходяться гідроксиди алюмінію. За цим критерієм розрізняють гіббситові, бемітові і діаспорові боксити. З легкорозкриваємих гіббситових бокситів $\text{Al}(\text{OH})_3$ переходить у лужний розчин при температурі $100\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$. Для розкладання беміту необхідні температури вище $160\text{ }^\circ\text{C}$, діаспору – вище $210\text{ }^\circ\text{C}$. Часто в бокситах одночасно присутні дві форми гідроксиду алюмінію. Такі боксити по мінералогічному складі відносять до типу змішаних, наприклад, гіббсит-бемітові, беміт-діаспорові. Переважна мінералогічна форма вказується на першому місці.

Наявність труднорозкриваємої форми гідроксиду алюмінію вимагає створення більш жорстких режимів їхнього розкриття (підвищення температури й концентрації лужного розчину).

Частина Al_2O_3 у бокситі може бути зв'язана в труднорозкриваємі алюмоферрити, алюмогетит, алюмогематит.

Алюмогетит - продукт ізоморфного заміщення гетиту (FeOOH) і діаспора (AlOOH) складу $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{OOH}$, де $x \leq 0,33$. Для його розкладання при вилуговуванні необхідна температура вище $210\text{ }^\circ\text{C}$. Підвищений вміст алюмогетиту (до 17%) притаманний бокситам Гвінеї і Ямайки.

Алюмогематит - продукт заміщення Fe у гематиті (Fe_2O_3) на Al. Склад $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, де $x \leq 0,25$. По розкриваємості відповідає корунду і для витягу Al_2O_3 необхідна температура не нижче $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Пухкі, пористі боксити з розвитом поверхнею вилуговуються значно швидше й повніше, ніж щільні, мало пористі.

Великий вплив на якість бокситів робить вміст у них оксидів алюмінію й кремнію. Чим вище вміст Al_2O_3 і нижче вміст SiO_2 , тим якість бокситу вища. До високоякісних відносять боксити зі вмістом Al_2O_3 вище 50%, але при цьому необхідно враховувати і вміст у них SiO_2 . Причина полягає в тому, що кремнезем при вилуговуванні зв'язує частину Al_2O_3 у нерозчинний гідроалюмосилікат натрію (ГАСН) умовного складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Таким чином, у складі ГАСН кожен грам кремнезему зв'язує один грам оксиду алюмінію. Для характеристики якості використовують показник - кременевий модуль бокситу (μ_{Si}) – відношення вмісту Al_2O_3 у бокситі до вмісту SiO_2 (за масою):

$$\mu_{\text{Si}} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} \quad (2.1)$$

Чим більше величина даного показника, тим якість бокситу вища. Кременевий модуль якісних бокситів повинний бути вище 10.

Сумарний вміст шкідливих домішок у бокситі може досягати 10% і більш. До них відносяться SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , сірка, карбонати, хром, органічні сполуки і т. д. Ці домішки в процесі вилуговування взаємодіють із каустичним лугом і утворюють відповідні лужні з'єднання, що впливають на властивості розчинів і показники витягу глинозему.

За мінералогічною характеристикою і вмісту домішок боксити підрозділяють також на каолінітові (з високим вмістом каолініту), сидеритезованні, хлоритові, пиритизованні.

За фізичною (літологічною) характеристикою розрізняють кам'яністі, пухкі, глинисті, земляні, сухаристі боксити.

Кам'яністі, як правило, високозалізісті, що складаються з породоутворюючих мінералів гідроксидів алюмінію і заліза. Мають невисокий вміст оксиду кремнію. Їх якість висока.

У пухких бокситах більше каолініту і менше гідроксидів алюмінію.

Глинисті боксити мають підвищений вміст каолініту і низький вміст оксидів алюмінію. Характеризуються підвищеними втратами при вилуговуванні.

У загальному випадку для характеристики бокситів можуть служити два основних показники: вміст Al_2O_3 % (A_6) і SiO_2 (S_6) у бокситі, що зв'язано з витратою бокситу (Q_6) на одну тонну глинозему.

Теоретичний витяг глинозему (η_T)

$$\eta_T = \frac{A_6 - S_6}{A_6} \cdot 100 ; \quad (2.2)$$

де η_T – теоретичний витяг глинозему з бокситу, %;

A_6, S_6 – відповідно вміст у бокситі Al_2O_3 і SiO_2 , %;

$$Q_6 = \frac{99 \cdot 100}{A_6 \cdot \eta_T} = \frac{99}{A_6 - S_6} , \quad (2.3)$$

де Q_6 – витрата бокситу на одну тонну глинозему, т;

99 – вміст Al_2O_3 у глиноземі, %.

Ці показники можуть бути використані для розрахунку прогнозованої ціни однієї тонни різних бокситів. Наприклад, на основі аналізу динаміки зміни якості і ціни бокситу була запропонована емпірична формула для ціни бокситів Бразилії ($C_{\text{Браз}}$), дол.:

$$C_{\text{Браз}} = 1,02 \mu_{\text{Si}} + 1,802 (A_6 - 44,0) , \quad (2.4)$$

де 1,02; 1,802; 44,0 – розрахункові коефіцієнти;

μ_{Si} і A_6 – кремневий модуль і вміст Al_2O_3 у комерційному бокситі з умовною вологістю 8%.

Твердість бокситів залежить від їхнього мінералогічного складу. Боксити діаспорового типу характеризуються високою твердістю (твердість діаспора 7 по шкалі Мооса). Боксити гіббситового типу мають твердість 2...3.

З огляду на високі витрати на здрібнювання діаспорових бокситів, більш економічно переробляти менш тверді, легко розкриваємі гіббситові і гіббсит-бемітові боксити.

В даний час за кордоном відсутні однакові вимоги до якісних бокситів, за винятком вмісту в них Al_2O_3 і SiO_2 . Вміст Al_2O_3 повинний бути вище 50%, а SiO_2 – не перевищувати 5%.

За даними Geological Survey (США) світові розвідані і оцінені запаси бокситів складають 23,3 млрд. т, з яких більш 70% приходить на 4 регіони: Австралія й Гвінея (по 24%), Бразилія – 12%, Ямайка – 8,5%. На частку Європи (Франція, Греція, Югославія, Угорщина) – 1,6%.

Щорічний видобуток бокситів знаходиться на рівні 125 млн. т у рік, у тому числі, млн. т/рік: Австралія – 60, Гвінея – 20, Бразилія – 14, Китай – 8.

Прості розрахунки показують, що розвіданих запасів бокситів вистачить на 200 років.

Хімічні й мінералогічні характеристики складів різних бокситів приведені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 Хімічний склад бокситів різних родовищ

Країна	Вміст основних компонентів, %							Мінералогічний тип бокситу
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Ca	п.п.в.	μ_{Si}	
Ямайка	44,3	1,5	18,2	-	-	25,0	29,5	гідраргілітовий
Гвінея	56,7	2,7	7,4	3,6	0,2	26,4	21,0	гідраргілітовий
Румунія	63,7	3,6	9,7	-	-	-	17,7	діаспоровий
Індія	49,2	2,8	16,1	6,4	0,1	25,1	17,6	гідраргілітовий
Греція	56,6	3,8	21,6	2,5	0,8	12,6	14,9	діаспоровий
Росія	53,5	3,7	22,5	2,0	3,8	12,5	14,5	діаспоровий
Сурінам	54,5	3,8	8,7	2,6	-	26,0	14,2	гідраргілітовий
Австралія	43,7	3,6	16,4	1,9	-	21,3	12,1	гідраргілітовий + беміт
Угорщина	53,1	4,8	18,8	2,8	-	19,5	11,1	беміт + гіббсит
Бразилія	49,4	4,5	14,6	1,4	0,3	24,0	11,0	гідраргілітовий
Югославія (до 1990 р.)	50,9	4,9	22,0	2,9	0,6	18,5	10,4	бемітовий
Китай	66,1	7,9	5,5	3,3	0,4	13,8	8,4	діаспоровий
Туреччина	57,4	7,0	18,1	-	-	12,0	8,2	діаспоровий
Росія (Урал)	45,5	8,8	19,4	2,2	7,0	-	5,2	
Казахстан	42,6	11,6	18,4	2,3	0,8	20,5	3,7	гіббсит + каолініт
Росія (Тихвін)	45,4	15,9	13,4	0,32	1,3	15,0	2,9	беміт + каолініт

Основна маса бокситів, що переробляються, відноситься до категорії легкокорозквиваємих гідраргілітових бокситів з низьким вмістом двооксиду кремнію. Це, у пе-

ршу чергу, боксити Ямайки, Гвінеї, Індії, Сурінаму з кремінним модулем вище 14, а також боксити Австралії, Бразилії з кремнієвим модулем 10...15. У бокситах Гвінеї і Ямайки мається домішка беміту (до 4%), а в австралійських бокситах частка беміту може досягати 20% основного мінерального складу.

Грецькі боксити за хімічним складом знаходяться на рівні кращих показників, але оксид алюмінію в них представлений труднорозкриваємим діаспором, що знижує їхню технологічну цінність. До діаспорного типу відносяться боксити Китаю, Росії, Туреччини й Румунії.

У залежності від якості бокситу ціна на ринку може коливатися від 10 до 50 доларів за тонну. У найбільш вигідному положенні виявляються країни, що мають у достатній кількості власні боксити: Австралія і Індія де вартість видобутку бокситів знаходиться на рівні 5...10 доларів за тонну.

Слід зазначити, що, крім переробки в глиноземному виробництві, боксити використовують для одержання електрокорунду (ЕБ), цементу (ЦБ), вогнетривів (ПРО), мартенівського виробництва (МБ).

Україна не має великих родовищ бокситів. Найбільш значимими є Високопольське, Південно-Нікопольське (Дніпропетровська обл.) і Смілянське (Черкаська обл.) Боксити невисокої якості. Вміст оксиду алюмінію – 35...45%, кременевий модуль 3...6. Потужність рудних шарів невелика, у середньому – 1,5...3,0 м.

Крім цих родовищ, прояви бокситових порід виявлені в Криму, Донецькій області й у Західній Україні.

Із сировини, що містить алюміній в Україні інтерес представляють нефелінові масиви (маріуполіти) Приазов'я, розташовані в Донецькій області (Волноваський, Старобешевський райони). Запаси оцінюються в один мільярд тонн. Маріуполіти містять приблизно 22% Al_2O_3 , до 13% лугів і підвищений вміст кількості рідких металів (цирконій, ніобій, тантал, галій і т. д.)

Великі родовища алунітових порід відомі в Закарпатті (Беганське й Береговське родовища) із запасами до 300 мільйонів тонн.

3 КЛАСИФІКАЦІЯ СПОСОБІВ ОДЕРЖАННЯ ГЛИНОЗЕМУ. СПОСІБ БАЙЄРА.

Оксид алюмінію має амфотерні властивості. Його можна переводити в розчин, обробляючи як лугами, так і кислотами. Крім того, оксиди алюмінію при спіканні досить легко взаємодіють з оксидами лужних і лужноземельних металів з утворенням подвійних з'єднань лугів, що розчиняються у водяних розчинах.

Історично першими відомими варіантами одержання глинозему були способи спікання. У 1858 р. Ле-Шательє запропонував спосіб спікання бокситів із содою, із наступним вилуговуванням спека оборотним лужним розчином і розкладанням отриманих алюмінатних розчинів карбонізацією при пропущенні через них газів, що містять CO_2 . Спосіб був придатний, в основному, для переробки низькокремністих бокситів. У 1880 р. Мюллер запропонував у шихту спікання, крім соди, вводити вапняк, чи магнезит для зв'язування кремнезему в нерозчинні у воді силікати лужноземельних металів. Але дозування були прив'язані до маси вихідного бокситу і завищені. Паккард у 1902 р. вперше вказав на необхідність дозування вапняку в шихту з розрахунку зв'язування двооксиду кремнію у двокальцієвий силікат ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Це молярне відношення застосовується і в даний час. У цей період вже починає одержувати визнання спосіб вилуговування бокситів, запатентований Байєром.

Розвиток варіантів переробки алюмінієвої сировини спіканням було продовжено російськими й радянськими вченими. Пеняков у 1916 р. запропонував спосіб спікання алюмінієвих руд з одним вапняком. Теорія й практика спікання алюмосилікатів, нефелінів, висококремністих бокситів були розроблені в 20...30 року минулого століття радянськими вченими Лилеєвим, Уразовим, Строковим, Яковкіним і ін.

Надалі, в удосконалюванні технології, як способу Байєра, так і інших варіантів одержання глинозему великий внесок внесли Мазель В.А., Вольф Ф.Ф., Кузнєцов С.І., Смирнов М.Н., Ерьомін Н.І., Лайнер А.І., Деревянкін В.А., Ні Л.П., Пономарів В.Д., Сизяков В.М. і ін.

Можна запропонувати кілька варіантів класифікації відомих способів одержання глинозему із сировини, що містить алюміній. Один із варіантів класифікації – поділ способів на лужні, термічні, кислотні й комбіновані. Лужні, у свою чергу, можна розділити на гідрохімічні і спікательні (див. рис. 3.1).

Високоякісні боксити переробляють способом Байєра. Це найбільш економічний спосіб одержання глинозему, але вимагає використання бокситів із низьким Вмістом SiO_2 , S, CO_2 і ряди інших домішок.

Гідрохімічні способи дозволяють переробляти вилуговуванням низькоякісну сировину що містить алюміній, але вимагають використання висококонцентрованих лужноалюмінатних розчинів, високих тисків і температур (спосіб Пономарева-Сажина) чи обмежуються тільки зниженням вмісту двооксиду кремнію у вихідній сировині до кремнієвого модуля 1,0 (спосіб Манвеляна).

Спикательні лужні способи найбільш універсальні. Дозволяють переробляти на глинозем із досить високим витягом Al_2O_3 практично будь-яку сировину, що містить алюміній, у тому числі відходи, що містить глинозем. Основа спикательних способів: утворення при нагріванні із содою алюмінатів натрію й зв'язування двооксиду кремнію при його взаємодії з вапняком у двокальцієвий силікат. Таким чином, у результаті термообробки при $1100\text{...}1300^\circ\text{C}$ утвориться спік, що складається з алюмінату натрію і двокальцієвого силікату. Різновиди спикательних способів відрізняються дозуванням компонентів спикательної шихти, видом і складом вихідної сировини. Необхідність проведення спікання при температурах вище 1100°C обумовлює високі енергетичні витрати на переробку, що веде до підвищення собівартості глинозему. Сполучення способів Байєра і спікання викликано необхідністю переробляти низькоякісні боксити (послідовний спосіб Байєр-спікання) чи одночасне на одному підприємстві переробляти високоякісні й низькоякісні боксити (рівнобіжний варіант Байєр-спікання).

Кислотні способи не знайшли широкого практичного використання в даний час. Вони вимагають наявності дорогої кислотостійкої апаратури, складної технології очищення кислих розчинів від домішок, значних капітальних витрат, характеризуються високою собівартістю глинозему і невисокою його якістю.

Цілком можливі великі удосконалення відомих кислотних способів, а також розробка нових. З алюмосилікатів за допомогою кислот можна одержувати додатково рідкісні метали. От чому цими способами займаються посилено в усьому світі.

Останнім часом розробляли кисло-лужні способи виробництва глинозему. Суть їх полягає в тому, що руду спочатку обробляють кислотами, одержуючи глинозем із домішками оксидів заліза, титана й ін. Такий глинозем, свого роду концентрат, далі переробляють лужним способом.

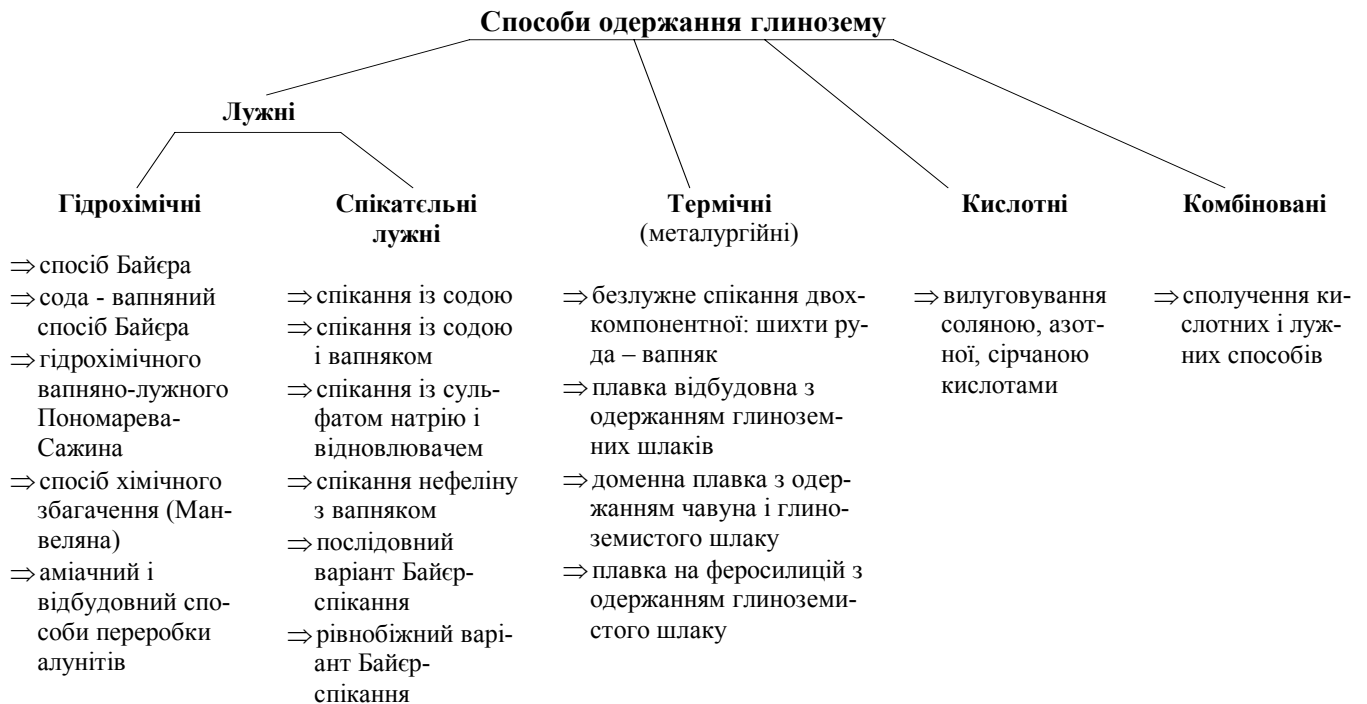


Рисунок 3.1 Способи одержання глинозему

Термічні способи, для яких звичайно, використовуються електропечі, засновані на відбудовній плавці з видачею з печі більш-менш багатого кремнієм феросплаву й шлаку, із якого глинозем витягається лужними способами. Промислове застосування цього способу виправдано лише за достатку дешевої електроенергії.

Світове виробництво глинозему базується на переробці високоякісних бокситів із використанням способу Байера.

Фізико-хімічні основи цього способу були розроблені більш 100 років тому і не перетерпіли дотепер істотних змін. Разом із тим апаратурне й технологічне оформлення процесу значно удосконалені.

В основу способу були покладені запатентовані в 1889-1892 роках хіміком Карлом Йосипом Байєром два переділи:

- вилуговування бокситів міцними оборотними лужно-алюмінатними розчинами, що одержують у результаті випарювання маточних розчинів;
- розкладання алюмінатних розчинів із виділенням гідроксиду алюмінію.

У своєму першому патенті (німецький патент № 43977 від 03.08.1889 р.) Байєр писав «Відкритий автором спосіб... заснований на тім спостереженні, що отриманий

уже відомим способом розчин алюмінату починає розкладатися, якщо при безупинному русі рідини додати до неї гідрат глинозему... і що це розкладання продовжується протягом визначеного часу доти, поки молекулярні кількості глинозему й окису натрію не будуть відноситися друг до друга як 1 : 6. По досягненні цього співвідношення розкладання припиняється...».

У другому винаході (німецький патент № 65604 від 03.09.1892 р.) Байєр вказував, що оборотні лужні «розчини можуть, якщо їх упарити... розчиняти глинозем безпосередньо з бокситу. Для цього треба обробляти боксит протягом 1,5...2,0 години випареними розчинами при постійному перемішуванні, при тиску 3...4 атм і відповідній температурі (160...172 °С)».

Основна ідея способу полягала в тому, що розкласти боксити можна лужно-алюмінатними розчинами, із яких виділяти витягнутий з бокситів оксид алюмінію. При цьому витрачений на вилуговування каустичний луг звільняється й у складі розчину, отриманого після відокремлення оксиду алюмінію, знову повертається на вилуговування.

Запропонований Байєром спосіб у найпростішому вигляді можна представити схемою зображеної на рис. 3.2.

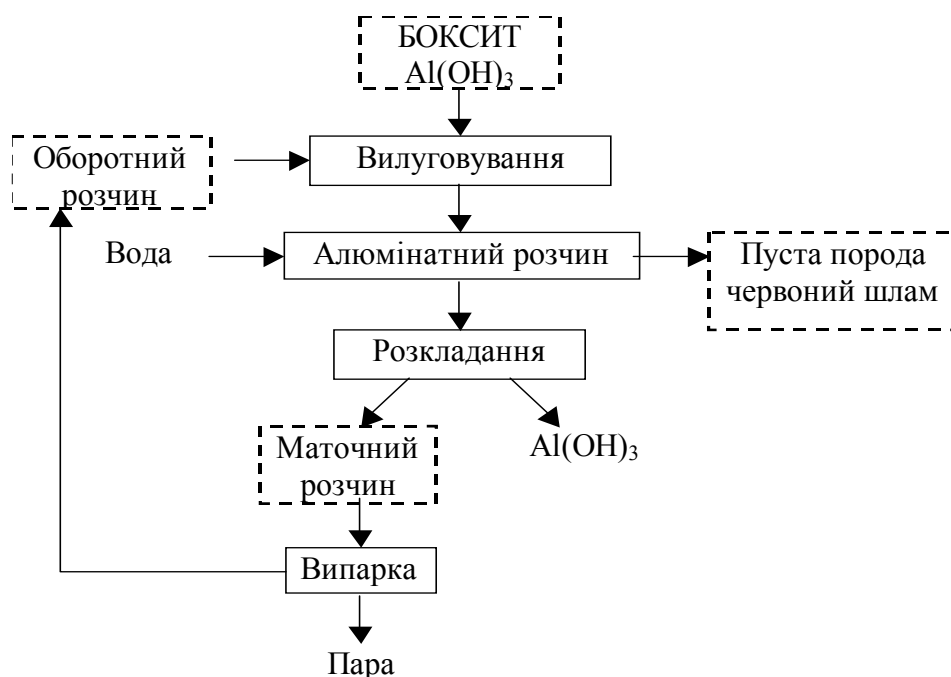


Рисунок 3.2 Принципова схема способу Байєра

Гідроксид алюмінію з бокситу витягають обробкою оборотним лужно-алюмінатним розчином, що містить вільний каустик. У результаті розведення алюмінатної пульпи й відокремлення порожньої породи одержують алюмінатний розчин, у якому луг, зв'язаний в алюмінат натрію. При розкладанні алюмінатного розчину виділяють гідроксид алюмінію, а в розчині залишається вільний каустик. Такий розчин називають матковим. Після випарювання з нього води, одержують концентрований розчин (оборотний), що використовують знову для вилуговування бокситу.

Загальна схема способу Байєра приведена на рис. 3.3.

Основні задачі, що вирішуються в способі Байєра:

- 1) забезпечити оптимальні умови для селективного (виборчого) переведення в лужний розчин гідроксиду алюмінію з бокситу;
- 2) відокремити нерозчинний залишок (червоний шлам) від отриманого алюмінатного розчину;
- 3) створити умови для найбільш повного виділення з алюмінатного розчину гідроксиду алюмінію, що після прожарювання повинний відповідати вимогам до продукційного глинозему.

Боксити, що переробляються за способом Байєра, повинні мати низький вміст оксиду кремнію (кремневий модуль вище 7), мінімальні кількості сірки, карбонатів і інших шкідливих домішок, що ускладнюють переробку бокситів.

Боксит піддають дробленню і мокрому розмелу до заданого розміру часток. На розмел подають частина оборотного лужного розчину і вводять добавки вапна в кількості до 3% від маси бокситу. Пульпу, що складається зі здрібненого бокситу й оборотного розчину, вилуговують у батареях автоклавів в умовах, що забезпечують максимальний перехід у розчин гідроксидів алюмінію. Отриману варену пульпу розбавляють промводой і відокремлюють від неї червоний шлам. Червоний шлам промивають водою в системі пробивачів для найбільш повного відокремлення від алюмінатного розчину. Отримана промвода служить для розведення вареної пульпи. Червоний шлам направляють у відвал або на утилізацію. Отриманий очищений і розведений розчин називають алюмінатним. У нього переходить 85...95% оксиду алюмінію з бокситу. Весь оксид алюмінію, що перейшов, виділяють з алюмінатного розчину на переділі декомпозиції, що називають також викруткою чи розкладанням.

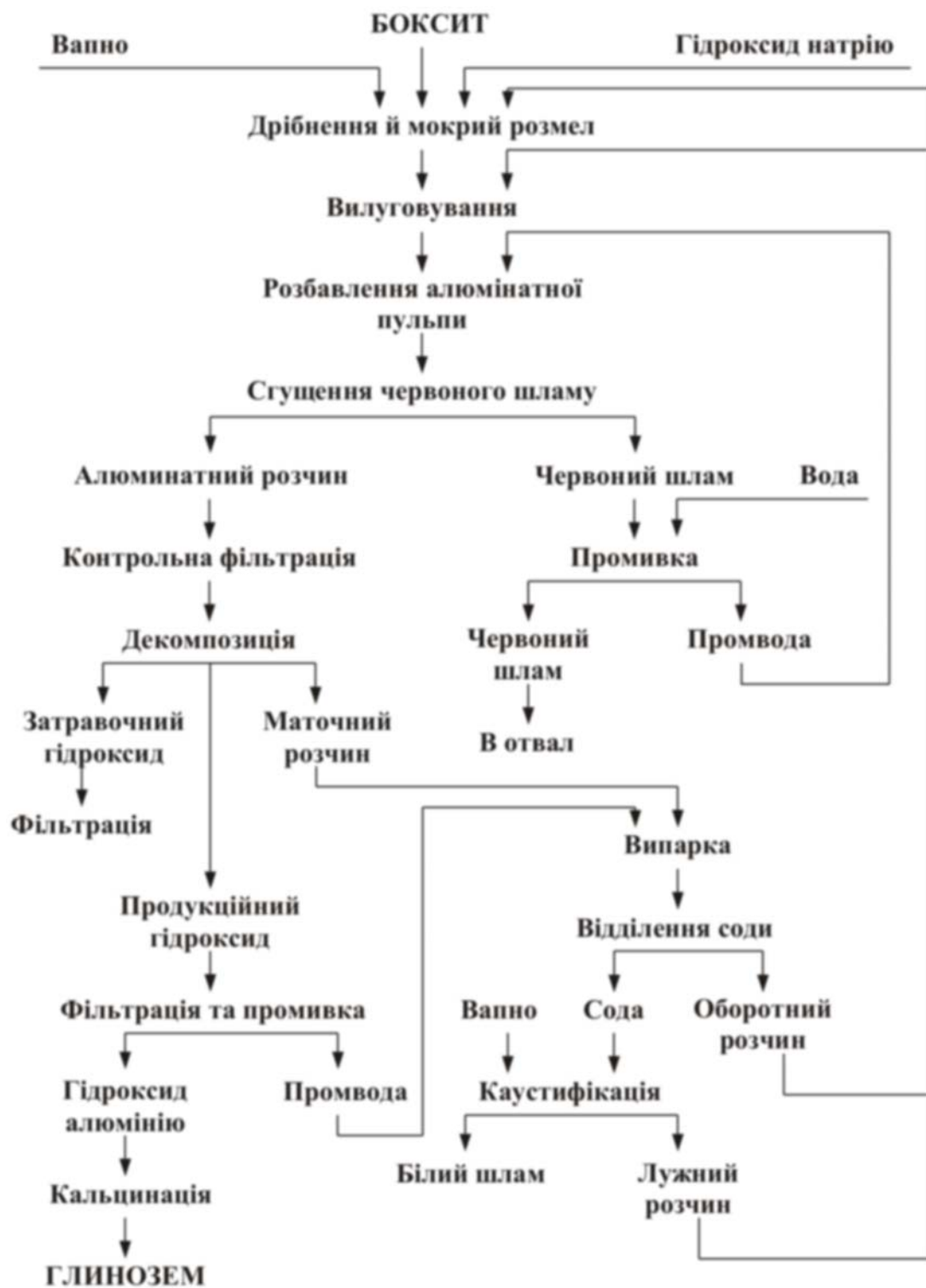


Рисунок 3.3 Загальна схема способу Байєра

На цьому переділі, завдяки охолодженню алюмінатного розчину й уведенню центрів кристалізації (затравочний гідроксид алюмінію) відбувається виділення з алюмінатного розчину гідроксиду алюмінію (тверда фаза $Al(OH)_3$ у вигляді гіббситу).

Розчин, отриманий після декомпозиції називають матковим. Матковий розчин випарюють для видалення води, уведеної на попередніх переділах і, одержують концентрований, так називаний оборотний розчин. Оборотний розчин повертають у голову процесу на вилуговування й розмел бокситу.

Виділений на декомпозиції гідроксид алюмінію направляють на кальцинацію, тобто прожарюють, для видалення зв'язаної води, і одержують глинозем. Велику частину гідроксиду алюмінію тримають в обороті, використовуючи в якості затравочного гідроксиду.

Для компенсації втрат лугу в циклі Байєра в оборотний розчин уводять свіжий каустик.

Під час випарки може виділитися з оборотного розчину деяка кількість соди (так називана «руда» сода). Цю соду каустифікують у розчині з добавками вапна.

Для якісної й ефективної переробки бокситів за способом Байєра необхідно, у першу чергу, знати хімізм і механізм процесів, що відбуваються при вилуговуванні бокситів, при розведенні, розпарюванні й розкладанні розчинів, а також при кальцинації гідроксидів алюмінію.

Сучасні схеми способу Байєра передбачають відмінності й варіанти реалізації стосовно до використовуваної сировини, технологічним і економічним вимогам.

4 ЗБЕРЕЖЕННЯ Й ЗБАГАЧЕННЯ БОКСИТІВ. ПІДГОТОВКА БОКСИТІВ ДО ВИЛУГОВУВАННЯ. ВИМОГИ ДО ДРОБЛЕННЯ Й ЗДРІБНЮВАННЯ БОКСИТІВ.

4.1 Збагачення бокситів

Підготовка алюмінієвої сировини до переробки може включати операції: збагачення, сушіння, дроблення, здрібнювання, усереднення і т. д.

Частина цих операцій може бути виключена чи проводитися безпосередньо на рудниках. На рудниках звичайно обмежуються дробленням сировини, але в деяких випадках проводять кондиціонування й збагачення.

Задачі кондиціонування й збагачення:

- поліпшити якість сировини, тобто одержати концентрат із високими споживчими характеристиками: збільшити вміст оксиду алюмінію і зменшити вміст домішок (двооксид кремнію, карбонати, сірка, органічні домішки);

- активізувати реакційну здатність гідроксидів алюмінію;

- одержати хвости, придатні для подальшої переробки.

Рішення про необхідність збагачення й кондиціонування приймається в економічно прийнятних межах (на основі зіставлення витрат на збагачення, вартості і якості сировини). Витрати на збагачення повинні виправдовуватись в результаті поліпшення технологічних і економічних показників при подальшій переробці бокситів.

Збагачення алюмінієвих руд не одержало широкого поширення, тому що в світі маються родовища якісних бокситів. Разом із тим відомо багато прикладів вдалого застосування збагачення, особливо для висококремністих низькоякісних бокситів. Для збагачення використовують різні методи: гравітаційні, механічні, термічні, магнітні, флотаційні, хімічні, бактеріальне збагачення і т. д. чи комбінації цих методів.

Відомий досвід збагачення гіббситових бокситів на грохотах із виділенням дрібних фракцій, збагачених SiO_2 . Для окремих сортів бокситів цей метод має свої особливості в залежності від того, у вигляді якого мінералу присутній SiO_2 у бокситах. При наявності в бокситі кристалічного кварцу він може бути відділений з найбільш великими фракціями бокситу.

Висококремністі глинисті домішки й органічні речовини з бокситів відмивають водою в коритних мийках, вібраційних грохотах, концентраторах, на гравітаційних столах. Метод дозволяє видалити до 70% SiO_2 глинистих фракцій і до 50% органічних сполук. При промиванні бокситів одного з родовищ Австралії вміст SiO_2 знижується в 4...8 разів, а кременевий модуль зростає до 15. Є приклади зниження вмісту SiO_2 у бокситах з 20...30% до 2...4% після промивання.

Магнітну сепарацію застосовують для відокремлення залізистої магнітної фракції. Такі методи вимагають глибокого попереднього здрібнювання бокситів (наприклад до 10 мкм) у сполученні з сушінням чи випалом. Дозволяють одержувати, крім збагаченого бокситу зі вмістом Al_2O_3 до 60% магнітний залозистий концентрат, що направляється на виробництво заліза.

Випал бокситів роблять для видалення домішок сірки, карбонатів, органічних сполук. Температура випалу може бути від 450 до 1100 °С, тривалість: від декількох

хвилин до 1 години. Чим вище температура, тим більше ступінь розкладання домішок. У більшості випадків рекомендується випал не вище 1000 °С, тому що при наступному вилуговуванні знижується витяг глинозему. Навпроти, при температурах випалу 500...800 °С відбувається розкладання гідроксидів алюмінію, у тому числі труднорозкриваємого діаспора, з утворенням форм Al_2O_3 що легко розкладаються в лугах. Збільшується швидкість і повнота вилуговування бокситу, поліпшуються процеси знекремнювання. Крім того, при випалі необоротно збезводнюються гідрати заліза, що поліпшує їх седиментаційні властивості (легше відстоюються при відділенні червоного шламу).

Істотний недолік випалу – високі енерго- і експлуатаційні витрати.

Флотаційні методи застосовують для відокремлення домішок сірки й карбонатів, витяг яких у піритний і карбонатний концентрати може досягати 70...85%. З бокситу зі вмістом сірки 0,9...1,0% і CO_2 – 30% може бути отриманий продукт зі вмістом сірки 0,05% і CO_2 – 0,3%. Збільшується швидкість і повнота вилуговування бокситу, поліпшуються процеси знекремнювання.

Боксити можуть бути піддані хімічному збагаченню з метою видалення частини SiO_2 . Для цього застосовують їхню обробку лужними розчинами низьких і середніх концентрацій 50...200 г/дм³ Na_2O при температурах до 100 °С. У цих умовах у розчин переважно переходить двооксид кремнію, а оксид алюмінію практично не розчиняється. Витяг SiO_2 у розчин може досягати 90%.

У деяких випадках боксити сушать при температурі 100...150 °С на місці видобутку для видалення зовнішньої вологи. Сушіння дозволяє знизити транспортні витрати і попередити змерзання бокситу під час перевезення й збереження.

Таке сушіння іноді сполучають із випалом при температурі 400...600 °С для видалення хімічно зв'язаної вологи. Досвід роботи закордонних глиноземних заводів показав, що при транспортуванні такі боксити практично не гідратуються. Разом із тим є дослідження, що свідчать, що при збереженні на повітрі збезводнені боксити здатні поглинати до 18% вологи.

Здатність деяких мікроорганізмів вибірково впливати на окислювання з'єднань сірки й заліза. Однак випробувані методи бактеріального збагачення бокситів не знайшли широкого застосування.

4.2 Складування, дроблення, здрібнювання бокситів

На підприємства глиноземної промисловості, звичайно, надходить середньо чи крупноподрібнений боксит. Дроблення може бути велике до розміру часток (100...300 мм), середнє (до 10...60 мм) і дрібне (до 2...20 мм). Велике дроблення проводять у щєкових і конусних дробарках, середнє – у щєкових конусних чи молоткових, дрібне – у конусних дробарках. Тверді, кам'янисті боксити дроблять у дві стадії, м'які і тендітні – в одну стадію, звичайно, в молоткових дробарках.

Боксит на глиноземних заводах зберігають у штабелях, які формують на відкритих площадках або на складах. Необхідна ємність складів і штабелів визначається потужністю заводу і прийнятим запасом сировини.

В умовах доставки сировини вагонами, боксит з вагона за допомогою вагоноперекидача вивантажують у прийомний бункер, із якого системою транспортерів подають у склад. У склад боксит може надходити також у саморозвантажних вагонах-думпкарах.

В умовах постачання водяним шляхом, розвантаження здійснюють грейферними судноперевантажувачами в штабелі в прикордонний склад. Подачу бокситу з прикордонного складу на видатковий здійснюють реклаймерами, стакер-реклаймерами, стрічковими конвеєрами.

Реклаймери і стакер-реклаймери пересуваються уздовж прикордонного складу по рейковому шляху. Вони обладнані роторним колесом, при обертанні якого захоплюється вантаж. На роторному колесі, діаметр якого до 6 м, розташовані вісім ковшів ємністю до 0,5 т бокситу. Боксит по стрічковим конвеєрам подають на подовжній конвеєр, розташований над завантажувальним столом.

Стакер-реклаймер служить для завантаження й розвантаження бокситу у відвал. Для формування відвала служить стакер, для розвантаження – реклаймер.

Партії руди, що надходять на склад, мають різний склад. Тим часом дуже важливо, щоб руда, що направляється у виробництво, мала постійний склад. Тому необхідно змішувати партії руди різного складу, одержуючи середній і, отже, більш постійний склад. Ця операція називається усередненням руди. Усереднення здійснюється на складі і полягає в наступному: партії руди, що надходять, рівномірно горизонтальними шарами розвантажують по довжині складу в штабелі, а для подальшої пере-

робки беруть руду з торця штабеля, тобто вертикальними шарами, у результаті чого у виробництво одночасно надходить руда не однієї, а багатьох партій.

Порядок формування штабеля показаний на рис. 4.1. Цифрами позначені номери горизонтальних шарів. Довжина штабеля може досягати 150...200 м.

У кожному штабелі зберігається до 30 тис. т бокситу. Кількість штабелів визначається необхідним запасом, ритмічністю постачань, потужністю заводу. При необхідності на заводі створюють базисний і резервний склад бокситів, на яких може зберігатися запас бокситів на кілька років роботи.

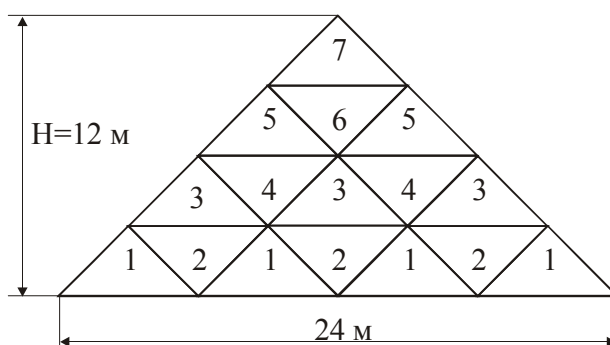


Рисунок 4.1 Поперечний розріз штабеля бокситів і порядок формування шарів

Кожен штабель повинний бути сформований з бокситів, що мають близький мінералогічний і хімічний склад, тобто з урахуванням специфіки їхнього речовинного хімічного складу і фізико-механічних властивостей, що характеризуються однаковим розкриттям при вилуговуванні. У період формування штабеля складається його паспорт.

Для одержання даних про середній хімічний склад, безупинно через визначений час (20 чи 30 хв.) відбирають проби бокситів, що закладаються. Середне-змінні проби усереднюють і аналізують. На підставі таких аналізів визначають усереднений склад штабеля.

Крім бокситів, створюють склади інших матеріалів, що витрачаються: вапняку, лугу, соди і т. д. Витрата цих матеріалів значно менше, ніж бокситу. Доставку здійснюють залізничним чи автотранспортом.

Вапняк складують у спеціальних складах, соду – у баштах - силосах, каустичний луг у рідкому вигляді – у баках-сховищах.

Для підвищення продуктивності устаткування, поліпшення рівномірності і якості дроблення й помелу, застосовують багатостадійне подрібнення з просіванням і здрібнювання з класифікацією.

Просіванням і класифікацією відокремлюють великі шматки чи фракції, що вимагають додаткового подрібнення. Кожна стадія подрібнення (здрібнювання) характеризується ступенем подрібнення, під якою розуміють відношення розмірів найбільших шматків перед дробленням до розміру найбільших шматків після подрібнення на кожній стадії. Гуркоти використовують колосникові (рухливі і нерухомі), самобалансові, інерційні і т. д. Для класифікації застосовують гідроциклони, спіральні й рейкові класифікатори.

Для здрібнювання сировини в глиноземному виробництві застосовують кульові, рідше стрижневі млини. Млини можуть працювати в сухому й у мокрому режимі. Сухий розмел сутужніше в практичному здійсненні, але в результаті одержують матеріал (боксит), реакційна здатність якого при вилуговуванні вище, ніж у продукті, отриманого в результаті мокрого розмелу.

Здрібнювання бокситу в кульових млинах відбувається за рахунок ударної та істераючої дії тіл (куль), що мелють. При обертанні барабана млина кулі за рахунок відцентрової сили й тертя піднімаються на деяку висоту, падають і подрібнюють боксит.

На потужність млина впливають:

- розміри млина (довжина, діаметр);
- швидкість обертання млина, (об/хв.);
- характеристика кульового завантаження млина (вага кульового завантаження, розмір куль, співвідношення діаметрів куль, якість куль);
- механічні властивості бокситу;
- задана тонина помелу;
- співвідношення рідкої й твердої фаз у пульпі млина (P:T);
- конструктивні особливості млина й класифікаторів пульпи (гідроциклонів).

Продуктивність млина (Q) визначається кількістю бокситу, переробленим до заданих характеристик за одну годину (виміряється в тоннах сухого бокситу на годину (т/година) чи кубометрах пульпи в годину ($\text{м}^3/\text{година}$). Продуктивність млина, віднесена до її обсягу, називається питомою продуктивністю ($\text{т}/\text{м}^3$).

Продуктивність млина (Q) зв'язана з розмірами млина залежністю:

$$Q = k \cdot L \cdot D^{2,6}, \quad (4.1)$$

де k - коефіцієнт пропорційності;

L - довжина млина, м;

D - діаметр млина, м.

Продуктивність млина зростає пропорційно збільшенню її довжини і діаметру в ступені 2,6.

Зі збільшенням швидкості обертання млина її продуктивність зростає до деякої оптимальної величини і при подальшому збільшенні числа оборотів продуктивність млина знижується. При числі оборотів вище критичної величини, кулі, що мелють, відцентровою силою й силами тертя утримуються біля футерівки, обертаючи разом із млином, і процес здрібнювання погіршується.

Критична швидкість обертання ($n_{кр}$) може бути визначена по формулі (4.2)

$$n_{кр} = \frac{k}{\sqrt{D}} \text{ (об/хв)} \quad (4.2)$$

де k – коефіцієнт, що залежить від конструкції млина і її діаметра (чим більше діаметр, тим величина «к» менше).

Наприклад, для млина діаметром $D_1 = 3$ м, $k_1 = 32$, а діаметром $D_2 = 2$ м, $k_2 = 42,4$.

Оптимальна швидкість обертання на 20...25% нижче критичної швидкості обертання. Оптимальна швидкість обертання млинів діаметром до 3 м не більш 22 об/хв.

У практиці роботи глиноземних підприємств найбільш широке поширення одержали кульові млини мокрого розмелу з центральним розвантаженням що працюють разом із класифікаторами. На класифікаторах продукт поділяють на два класи: великий (піски) і дрібний (злив). Злив направляють на вилуговування. Для класифікації використовують батареї гідроциклонів. Робота млина може здійснюватися в закритому чи у відкритому циклі з класифікаторами. Якщо велику фракцію матеріалу, що подрібнюється, відділену на класифікаторі (піски) повертають на домел у той же млин, то млин працює в закритому циклі з класифікатором. Якщо піски направляють на домел у наступний млин, встановлений послідовно, то здійснюють режим відкритого

циклу роботи з класифікатором. Таким чином, частина матеріалу, що подрібнюється, повертається на домел (циркулює) і знаходиться в оберті. Величина циркуляційного навантаження може в 4...6 разів перевищувати величину потоку пульпи.

У залежності від характеристик сировини встановлюють вимоги до гранулометричного складу пульпи після розмелу. Чим нижче реакційна здатність гідроксиду алюмінію бокситу, чим менше його пористість, тим потрібний більш високий ступінь здрібнювання. Навпаки, пористі, легкорозкриваємі гіббситові боксити не вимагають глибокого розмелу. Дисперсність матеріалу після розмелу контролюють по вмісту великих і дрібних фракцій. Критерії встановлюються експериментально. Наприклад, при переробці гіббситових бокситів Гвінеї й Гайани вміст великих фракцій (+315 мкм) може досягати 4...12%, при вмісті дрібних фракцій у пульпі (-63 мкм) не більш 70%. При здрібнюванні діаспорових труднорозкриваємих бокситів потрібно більш тонкий помел: Вміст великої фракції (+150 мкм) не більш 2%, а дрібної (-63 мкм) на рівні 90%.

Мокрий розмел проводять у середовищі оборотного лужного розчину. Пульпа – це суміш твердої й рідкої фаз, що характеризується відношенням рідкого до твердого (Р:Т) (мас.), чи вмістом твердого в (кг/м³). Від співвідношення Р:Т в пульпі при здрібнюванні залежить продуктивність млина, якість одержуваного продукту, питомі потоки і т. д. Це співвідношення визначають на підставі експериментальних даних і розв'язуваних задач і витримують звичайно на рівні Р:Т = 0,4...1,5.

Зі зниженням відносини Р:Т зростає щільність і в'язкість пульпи, погіршуються умови здрібнювання, при підвищенні – збільшується винос часток, знижується якість помелу.

Мінерали, що утворюють бокситову руду, мають різну твердість і крихкість, по-різному дробляться й подрібнюються. У цілому якість сировини визначається наступними факторами:

- ступенем цементації мінералів у структурних і текстурних елементах породи (особливо на дробленні);
- кількісними співвідношеннями мінералів, що утворюють руду;
- розмірами зерен цих мінералів;
- фізико-механічними властивостями цих мінералів.

Мінерали які містять глинозем складають основний обсяг бокситової породи, є основними цементуючими мінералами і, у цілому, визначають тип бокситу і його фізико-механічні характеристики. Гіббсит і беміт (твердість по шкалі Мооса 2 і 4) дробляться легше, ніж діаспор (твердість 6,5...7).

Переділи подрібнення енерго- і матеріалоємні, а при перездрібнюванні різко знижується продуктивність дробильно-розмеленого устаткування. Крім того, перездрібнювання погіршує відстоювання червоного шламу, а недоздрібнювання бокситу погіршує показники витягу глинозему при вилюговуванні.

Чим твердіше й крупніше боксит, тим більшого розміру кулі, потрібні для його здрібнювання. Чим дрібніше повинний бути отриманий продукт, тим дрібніше повинні бути кулі. Кулі використовують ковані, сталеві діаметром від 40 до 100 мм. Співвідношення між кулями різних розмірів і загальна величина кульового завантаження (т/м^3) можуть мінятися в залежності від вимог до тонини помелу. Зайве кульове завантаження й подача надлишку матеріалу на здрібнювання погіршують показники розмелу.

У процесі роботи млина відбувається абразивний і корозійний знос куль. Для збереження заданого кульового навантаження і якості здрібнювання, кулі вивантажують із млина, сортують, видаляють негідні, довантажують нові кулі, необхідних розмірів.

Для розмелу сировини застосовують також трубні млини, що працюють, як правило, у відкритому циклі. Трубний млин розділений ґратами на ряд камер. Кожна камера заповнена кулями визначеного діаметра. Самі великі кулі – у перших камерах, дрібні кулі – в останніх.

Використовуються також варіанти самоздрібнювання руд у безкульових млинах великої потужності, наприклад типу «каскад», що працюють у замкнутому циклі з гідроциклонами й грохотами.

5 АЛЮМІНАТНІ РОЗЧИНИ

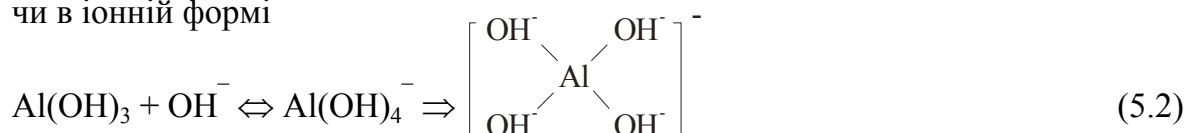
Гідрохімічна частина способу Байєра зв'язана з використанням лужно-алюмінатних розчинів, тобто розчинів алюмінату натрію в лужному розчині.

Основою цих розчинів є їдкий натр - NaOH. Твердий NaOH має температуру плавлення $327\text{ }^{\circ}\text{C}$. Розчинність його у воді при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ складає 1070 кг/м^3 .

У розчинах їдкого натру добре розчиняються оксиди алюмінію і практично не розчиняються оксиди заліза і деякі інші оксиди металів. Гідроксиди (оксиди) алюмінію при взаємодії з лугами утворюють алюмінати натрію по реакції



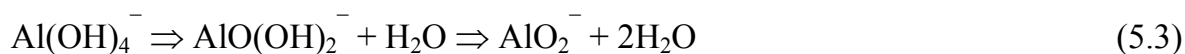
чи в іонній формі



Реакція (5.1) оборотна. Повнота і напрямок її протікання залежить від умов проведення вилуговування (концентрації лугу, температури, співвідношення реагентів, наявності домішок і т. д.). При вилуговуванні бокситів необхідно забезпечити протікання реакції праворуч, при розкладанні (декомпозиції) розчинів – у зворотному напрямку.

Відповідно до сучасних представлень алюмінатні розчини мають іонну будівлю і складаються з іонів Na^+ , OH^- і алюмінатних іонів. У залежності від концентрації і температури будівля й склад алюмінатних іонів міняється.

У розчинах слабких і середніх концентрацій (до $100 \dots 150 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$) алюмінатні іони представлені аніонами Al(OH)_4^- . З ростом концентрації й температури відбувається їхня дегідратація, (тобто процес, спрямований на збереження концентрації) за схемою (5.3) з утворенням іонів AlO(OH)_2^- і AlO_2^- :



Дегідратація може супроводжуватися полімеризацією, з утворенням іонів складу $\text{Al}_2\text{O(OH)}_6^{2-}$ і $\text{Al}_2(\text{OH})_7^-$ по схемах (5.4):



Більшість дослідників вважають, що в інтервалі концентрацій $100 \dots 170 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ можуть одночасно існувати іони Al(OH)_4^- і $\text{Al}_2\text{O(OH)}_6^{2-}$. При концентрації Al_2O_3 вище 170 г/дм^3 існують димери $\text{Al}_2\text{O(OH)}_6^{2-}$.

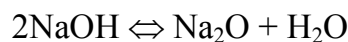
При зниженні температури й концентрації лугу відбуваються процеси полімеризації, що супроводжуються виділенням гідроксильних іонів $(\text{OH})^-$ (процес, спрямований на збереження вихідного стану) і виділенням $\text{Al}(\text{OH})_3$ за схемою (5.5):



Полімерні молекули поєднуються в асоціати виду $[\text{Al}_n(\text{OH})_{3n+1}]_m$ з утворенням, в остаточному підсумку, твердого $\text{Al}(\text{OH})_3$, що випадає при декомпозиції в осад.

Найважливішою характеристикою алюмінатних розчинів є їх каустичний і загальний лужний модулі.

Вміст лугу (NaOH) у розчині на практиці прийнято виражати через величину Na_2O :



Кількісні співвідношення:

$$\text{Na}_2\text{O} = \frac{62}{80} \text{NaOH} = 0,775 \text{NaOH},$$

де 62 і 80 - відповідно молекулярні маси Na_2O і 2NaOH .

Каустичний модуль представляє молярне відношення каустичного лугу Na_2O_k до оксиду алюмінію Al_2O_3 , що містяться в розчині:

$$\alpha_k = \frac{102 \text{Na}_2\text{O}_k}{62 \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1,645 \text{Na}_2\text{O}_k}{\text{Al}_2\text{O}_3}, \quad (5.6)$$

де Na_2O_k , Al_2O_3 – відповідно вміст у розчині каустичного лугу й оксиду алюмінію, (у г/дм^3 чи %);

102, 62 – молекулярна маса Al_2O_3 і Na_2O_k .

Загальний лужний модуль (α_3) – це молярне відношення вмісту загального лугу до оксиду алюмінію в розчині.

$$\alpha_3 = \frac{1,645 \text{Na}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (5.7)$$

Розходження у величинах загального й каустичного модулів полягає в тім, що алюмінатні розчини крім каустичного лугу (NaOH чи Na₂O_к) містять різні лужні солі: карбонати (Na₂O_{кб}), сульфати (Na₂O), сульфіді, тіосульфати, силікати і т. д.).

Загальний вміст лугу в розчині визначають титруванням соляною кислотою.

У практиці прийнято, що загальний луг складається з каустичного й карбонатного лугів



Карбонатний луг (Na₂O_{кб}) іноді позначають Na₂O_в чи Na₂O_{вуг} (вуглекислий луг). Карбонатний (вуглекислий) луг, по суті, є содою (Na₂CO₃), що міститься в розчині і представленої у вигляді $\text{Na}_2\text{CO}_3 \Leftrightarrow \text{Na}_2\text{O}_{кб} + \text{CO}_2$.

Співвідношення між кількістю Na₂O_{кб} і CO₂ у розчинах постійно і відповідає

$$\text{Na}_2\text{O}_{кб} = \frac{62}{44} \text{CO}_2 = 1,41 \text{CO}_2, \quad (62, 44 - \text{молекулярні маси Na}_2\text{O}_{кб} \text{ і CO}_2).$$

Поряд з натрієвим лугом в алюмінатних розчинах може бути присутнім калієвий луг (KOH чи K₂O). Суму концентрацій Na₂O і K₂O прийнято позначати R₂O, причому K₂O в цій сумі прийнято перераховувати по молекулярних масах на Na₂O.

Каустичний луг в алюмінатних розчинах представлений каустиком (NaOH) і алюмінатом натрію Na₂O·Al₂O₃. У процесах вилугування алюмінієвої сировини бере участь тільки каустик, так називаний активний луг (Na₂O_{акт}). Луг, зв'язаний в алюмінат натрію, вважають інертним (Na₂O_{ін}).

Кількість інертного лугу можна визначити, знаючи вміст Al₂O₃ в оборотному розчині (Al₂O_{3об}).

$$\text{Al}_2\text{O}_{3об} = \frac{1,645 \text{Na}_2\text{O}_{3об.к}}{\alpha_{об}} \quad (5.8)$$

Тоді кількість інертного лугу (Na₂O_{ін}), що зв'язана в алюмінатну складову при зміні каустичного модуля розчину від α_{об} до α_а складе

$$\text{Na}_2\text{O}_{ін} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_{об.к} \cdot \alpha_a}{1,645} = \frac{1,645 \text{Na}_2\text{O}_{об.к} \cdot \alpha_a}{1,645 \alpha_{об}} = \text{Na}_2\text{O}_{об.к} \frac{\alpha_a}{\alpha_{об}} \quad (5.9)$$

де α_а, α₃ - відповідно каустичний модуль алюмінатного й оборотного розчинів.

$\text{Na}_2\text{O}_{\text{об}}$ - вміст каустичного лугу в оборотному розчині, % або г/дм^3 .

Весь інший каустичний луг оборотного розчину буде активною ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{акт}}$)

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{акт}} = \text{Na}_2\text{O}_{\text{об.к}} - \text{Na}_2\text{O}_{\text{ин}} = \text{Na}_2\text{O}_{\text{об.к}} \left(1 - \frac{\alpha_a}{\alpha_o} \right) = \frac{\text{Na}_2\text{O}_{\text{об.к}} (\alpha_{\text{об}} - \alpha_{\text{ал}})}{\alpha_o} \quad (5.10)$$

Розчинність гідроксидів алюмінію в лужних чи алюмінатних розчинах визначається, в основному, температурою, концентрацією і каустичним модулем кінцевого розчину. Ці залежності представляють у вигляді діаграм рівноважних станів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, що будують на підставі експериментальних даних. У результаті тривалого вилуговування гідроксидів алюмінію (десятьки годин) при визначених температурі і концентрації лугу визначають граничну розчинність Al_2O_3 (рівноважну концентрацію) у заданих умовах. На підставі цих експериментів будують рівноважні криві розчинності при визначеній температурі, які ще називають ізотерми розчинності, у системі координат $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5.1).

Для побудови діаграм розчинності Al_2O_3 у Na_2O концентрації компонентів розчину виражають у відсотках. Перехід від звичайно прийнятих концентрацій у г/дм^3 до % здійснюють по формулі

$$C(\%) = \frac{C(\text{г/дм}^3)}{d \cdot 10} \quad \text{чи} \quad C(\text{г/дм}^3) = 10d \cdot C(\%), \quad (5.11)$$

де d - щільність розчину, г/дм^3 ;

$C(\%)$, $C(\text{г/дм}^3)$ – відповідно концентрація компонентів.

Щільність розчину (d) визначають експериментально чи розраховують на підставі даних хімічного складу розчину. Для визначення щільності можна користатися номограмами щільності розчинів або розраховувати по емпіричних формулах. Наприклад:

$$d = \frac{d_{\text{Na}_2\text{O}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{d_{\text{Na}_2\text{O}}}{2} \right)^2 + 0,0009\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,000425\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}} \quad (5.12)$$

де $d_{\text{Na}_2\text{O}}$ - щільність розчину їдкого натру з концентрацією Na_2O у NaOH , рівної вмісту $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ у розчині;

$\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$, Al_2O_3 - відповідно концентрації $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ і Al_2O_3 , г/дм^3 .

На осі ординат (Al_2O_3) діаграми відзначають крапки, що відповідають складу гіббситу (вміст Al_2O_3 у гіббситі - 65,4%), діаспорі і беміті (85% Al_2O_3).

Склади розчинів з однаковими каустичними відносинами $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ відображаються на діаграмах прямими лініями – лініями ізокаустичних відносин, що виходять із крапки початку координат. При розведенні або концентруванні (випарюванні) розчинів пропорційно змінюються тільки концентрації Na_2O і Al_2O_3 у них, а каустичний модуль зберігається постійним.

Склад будь-якого лужноалюмінатного розчину на діаграмі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ відображається фігуративною крапкою, що відповідає вмісту в ньому Na_2O і Al_2O_3 .

Ізотерми розчинності відповідають складам рівноважних розчинів при даній температурі, тобто умовам, при яких процеси розчинення Al_2O_3 і розкладання з виділенням Al_2O_3 мають однакову швидкість. Підвищення концентрації лугу приводить до збільшення розчинності в ній оксиду алюмінію.

Ізотерми розчинності мають ліву (висхідну) гілку OA і праву (спадну) гілку AC . Наявність правої галузі зв'язане з тим, що при визначених концентраціях Na_2O і температурі (т. А) алюмінатні розчини стають пересиченими стосовно моногідроалюмінату натрію ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(2,5\dots3,0)\text{H}_2\text{O}$), і підвищення концентрації Na_2O і Al_2O_3 у них приводить до кристалізації гідроалюмінату зазначеного складу. Подальше підвищення концентрації розчинів приводить до виділення з них гідроалюмінату натрію складу $3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ й каустичного лугу, (на рис. не показані).

Розташування й вид ізотерм дозволяють прогнозувати процеси, що відбуваються в алюмінатних розчинах. Для зручності користування поле діаграми поділяють на ряд областей.

Область I, розташована нижче ізотерм розчинності, відповідає складам розчинів, ненасичених як стосовно гідроксиду алюмінію, так і стосовно гідроалюмінатів натрію.

В області II (ОАГО) алюмінатні розчини пересичені стосовно гіббситу (якщо температура процесу нижче 120°C) чи беміту (якщо температура вище 120°C).

В області III, права гілка AC (ANCA) розчини пересичені стосовно $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(2,5\dots3)\text{H}_2\text{O}$.

В області IV (вище ГАН) – пересичені одночасно стосовно гіббситу і гідроалюмінату натрію, що одночасно виділяються при їхньому розкладанні. Склад розчинів, що розклалися в цій області, буде відповідати т. А.

Для способу Байєра найбільше значення мають склади розчинів і процеси, що реалізуються в областях I і II.

При введенні в ненасичений розчин складу 1 (рис. 3.1) гідроксиду алюмінію (гіббсит) останній буде переходити в розчин.

Склад розчину буде змінюватися по промені, що з'єднує т.1 (вихідний розчин) із крапкою, що відповідає складу компонента, що розчиняється, (т. Г, гіббсит). Якщо в розчин був уведений беміт чи діаспор, то його склад буде мінятися по промені т.1-т.Б. Розчинення буде відбуватися до досягнення складу рівноважного розчину, т.2 (при розчиненні гіббситу) чи т.3 (при розчиненні беміту, діаспору). З пересичених розчинів, склади яких розташовані в області II, наприклад т.4, виділяється гідроксид алюмінію (гіббсит, при температурі менше 120 °С), а склад розчинів буде змінюватися по промені 4-Г до рівноважного складу 5. Кількість оксиду алюмінію, що виділилася, складе величину 4'-5'.

У глиноземному виробництві велике значення має стійкість алюмінатних розчинів. Розрізняють теоретично стійкі і практично стійкі розчини. Склади теоретично стійких розчинів знаходяться в області I, тобто концентрація глинозему в них не перевищує рівноважну. Але навіть пересичені алюмінатні розчини можуть існувати без видимих ознак розкладання десятки годин чи доби в так названому метастабільному стані. Для прискорення процесів із розкладання необхідно забезпечити ряд додаткових умов, наприклад, наявність центрів кристалізації. Для характеристики стійкості пересичених алюмінатних розчинів користаються ступенем пересичення (η), що відповідає відношенню вмісту Al_2O_3 у пересиченому ($Al_2O_{3,пер}$) до вмісту Al_2O_3 у рівноважному розчині ($Al_2O_{3,рівн}$)

$$\eta = \frac{Al_2O_{3,пер}}{Al_2O_{3,рівн}} \quad (5.13)$$

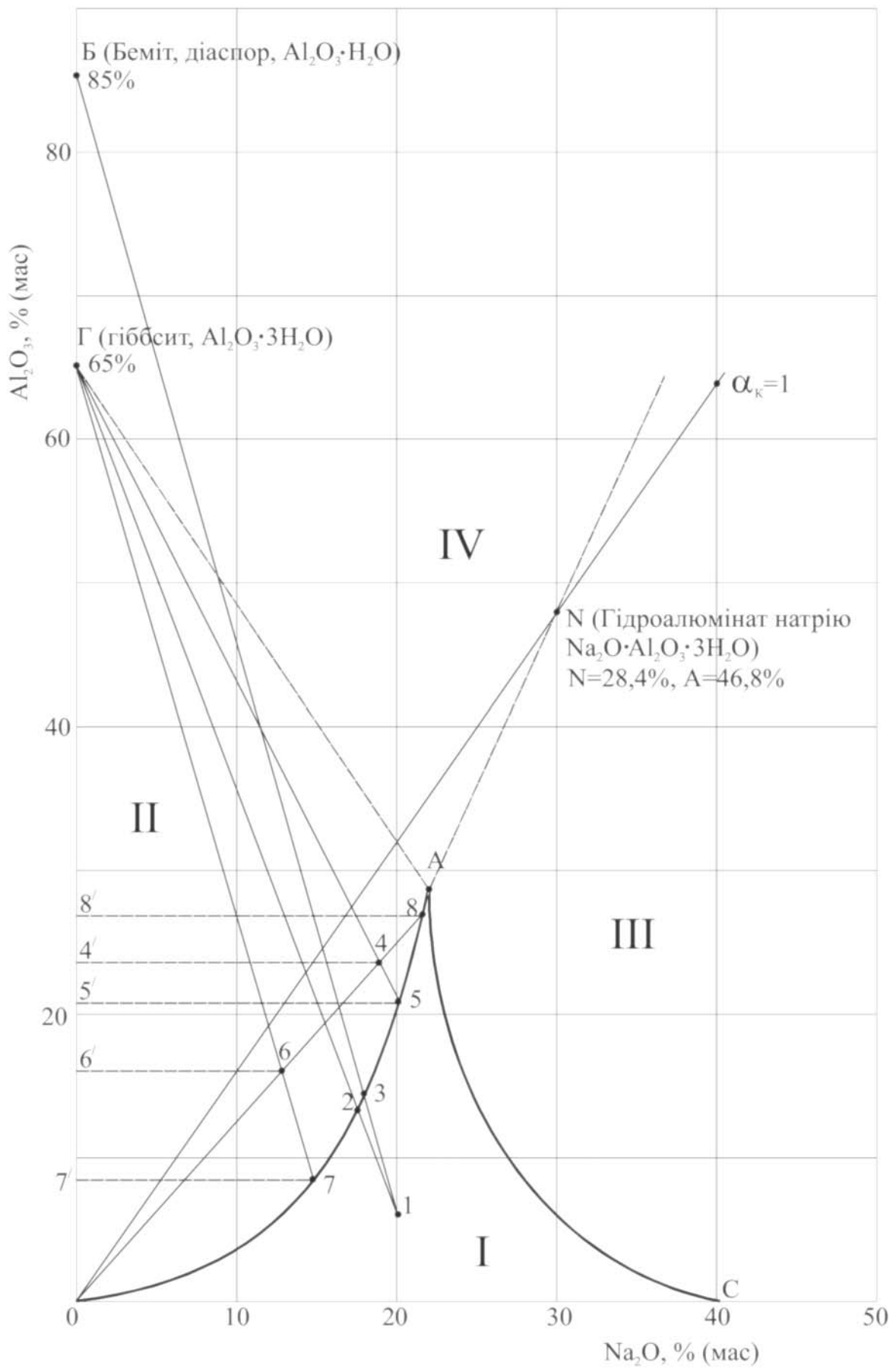


Рисунок 5.1 Діаграма рівноважних станів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при $30\text{ }^\circ\text{C}$

З огляду що $\alpha = 1,645 \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$

Для розчину складу 4 (рис. 5.1) $\eta = \frac{0-4'}{0-5'}$ і приймаючи, що вміст Na_2O при розкладанні розчину майже не змінюється

$$\eta = \frac{1,645\text{Na}_2\text{O}_{\text{пер}} \cdot \alpha_{\text{рівн}}}{\alpha_{\text{пер}} \cdot 1,645\text{Na}_2\text{O}_{\text{рівн}}} = \frac{\alpha_{\text{рівн}}}{\alpha_{\text{пер}}} \quad (5.14)$$

Чим більше величина ступеню пересичення розчину, тим він менш стійок і тем більше вміст надлишкового оксиду алюмінію.

У практиці використовують також показник стійкості розчину (N) – зворотну величину ступеня пересичення (η)

$$N = \frac{\text{Al}_2\text{O}_{3\text{рівн}}}{\text{Al}_2\text{O}_{3\text{пер}}} = \frac{\alpha_{\text{пер}}}{\alpha_{\text{рівн}}} \quad (5.15)$$

Чим більше склад розчину в області II від рівноважної кривої (ізотерми), тим більше пересичений даний розчин оксидом алюмінію і тим він менш стійок.

Легко побачити, що при зниженні концентрації Na_2O у розчині (ліва галузь ізотерми) ступінь пересичення розчину зростає. Наприклад, розчин складу т. 8 із каустичним модулем 1 є рівноважним, тому що крапка 8 знаходиться на ізотермі.

$$\text{Ступінь пересичення } \eta_1 = \frac{0-8'}{0-8'} = 1.$$

При розведенні розчину 1 фігуративна крапка його складу переміститься до початку координат у т. 4 по лінії ізокаустичних відносин, тому що співвідношення Na_2O і Al_2O_3 не змінюються при розведенні, а зменшуються тільки їхні концентрації т. 4 знаходиться в області пересичених розчинів і ступінь пересичення такого розчину буде

$$\text{більше 1 і дорівнює } \eta_2 = \frac{0-4'}{0-5'}$$

Подальше розведення (т.6) забезпечує підвищення ступеня пересичення розчину. Ця залежність, обумовлена значним скривленням ізотерм алюмінатних розчинів в області низьких і середніх концентрацій (20...160 г/дм³ Na_2O).

Більшість домішок, що присутні в алюмінатних розчинах, не робить істотного впливу на стійкість розчинів. Виключенням є ряд розчинних домішок, що збільшують стійкість алюмінатних розчинів: сода, двооксид кремнію, органічні сполуки, фосфор, сульфід й ряд інших. Навпаки, присутність металевого алюмінію його оксидів і гідроксидів, а також солей алюмінію, оксидів і солей заліза (α - Fe_2O_3 , FeSO_4) прискорюють розкладання алюмінатних розчинів.

Найбільш істотний вплив на стійкість розчинів і хід ізотерм розчинності робить температура.

З підвищенням температури різко зростає розчинність Al_2O_3 , знижується каустичний модуль рівноважних розчинів, зменшується кривизна ізотерм. Зазначені властивості дозволяють одержати міцні низькомодульні насичені алюмінатні розчини при вилуговуванні і створити сприятливі умови для розкладання розчинів при їхньому розведенні й охолодженні в циклі Байєра.

Вилуговування бокситів проводять звичайно при температурах вище 140°C й концентрації Na_2O вище 200 г/дм^3 , що забезпечує можливість одержувати алюмінатні розчини з каустичним модулем $\alpha_k = 1,4\dots 1,7$. При високотемпературному вилуговуванні можуть бути отримані розчини з модулем $\alpha_k = 1,3$ і нижче.

При розведенні до концентрації Na_2O $100\dots 160\text{ г/дм}^3$ і охолодженні до $40\dots 60^\circ\text{C}$ алюмінатні розчини стають нестійкими, пересиченими гідроксидом алюмінію і розкладаються. Для приклада приймемо, що вилуговування при температурі 200°C , а розкладаємо при температурі 60°C . У цьому випадку цикл Байєра в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ буде виглядати в такий спосіб (рис. 5.2).

Вилуговування бокситів проводять оборотним лужним розчином складу А. Склад розчину при розкритті бокситу змінюється по промені АГ до крапки Б с одержанням алюмінатної пульпи із заданим каустичним модулем α_a ($\alpha_a = 1,45\dots 1,75$). Температуру, концентрацію розчину й дозування бокситу підбирають таким чином, щоб α_k алюмінатної пульпи був на $0,1\dots 0,3$ одиниці нижче модуля рівноважного розчину. Унаслідок вторинних утрат Al_2O_3 і Na_2O склад пульпи переміщається з крапки Б в крапку Б₁. При розведенні алюмінатної пульпи і промиванні червоного шламу склад розчину змінюється по лінії ізокаустичних відносин Б₁О до крапки В алюмінатного

розчину. В умовах промивання при температурі 95...100 °С розчин залишається досить стійким.

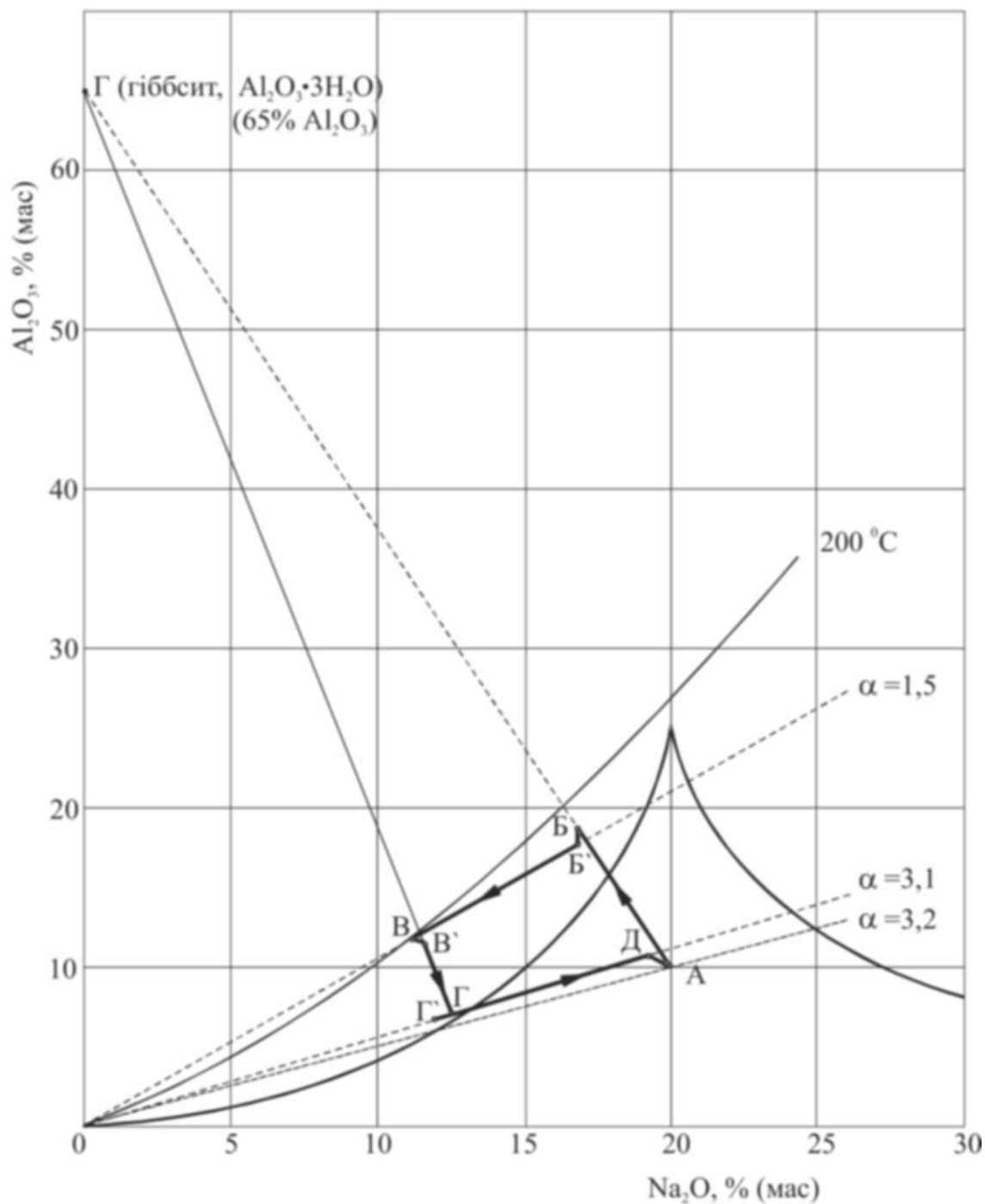


Рисунок 5.2 Цикл Байєра в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

Після відокремлення червоного шламу алюмінатний розчин прохолоджують і змішують із затравочним гідроксидом алюмінію. Унаслідок того, що запал містить частину маткового розчину при її введенні α_k алюмінатного розчину збільшується, а склад переходить у крапку В'. Склад алюмінатного розчину розташовується при тем-

пературах декомпозиції в області пересичених розчинів, унаслідок чого він розкладається до рівноважного стану з виділенням гідроксиду алюмінію і маткового розчину складу крапки Г. При цьому склад розчину міняється по промені ВГ декомпозиції розчину до крапки Г.

Матковий розчин після відокремлення гідроксиду алюмінію змішують із промивною водою від промивання гідроксиду і за рахунок розведення склад переміщується в Г'. Випарювання води супроводжується зміною складу маткового розчину по лінії ізокаустичних відносин ОГ до крапки Д. Каустичний модуль маткового розчину при цьому зберігається. Лінія ТАК відповідає введенню свіжого каустику.

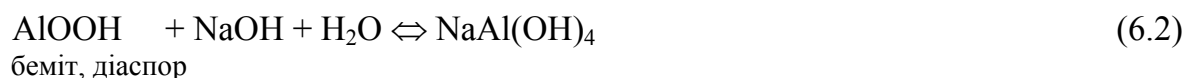
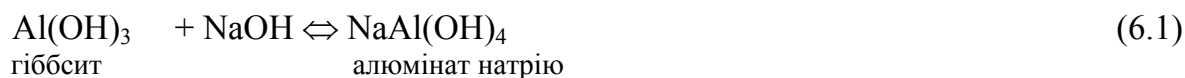
Ефективність вилуговування і розкладання, що характеризують спосіб Байера, визначається відстанню між А і В та між В і Г. Чим ця відстань більше, тим вище ефективність процесу.

Водяний баланс способу Байера визначають лінії БВ і ГД. Чим коротші ці лінії, тим менше кількість води що вводиться і води, що випарюється, у процесі.

6 ВИМОГИ ДО ВИЛУГОВУВАННЯ БОКСИТІВ

6.1 Вибір умов вилуговування. Ефективність обороту лугу.

Мета вилуговування – перехід оксиду алюмінію з бокситів у розчин у вигляді алюмінату натрію. У результаті обробки бокситу оборотним лужним розчином відбуваються реакції розкладання гідроксидів алюмінію:



Ізотерми рівноважних станів у системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ дозволяють вибрати умови вилуговування (концентрацію розчину, температуру і планований каустичний модуль алюмінатного розчину). На практиці не прагнуть до одержання рівноважних розчинів, тому що для цього потрібно тривалий час.

Задача:

- створити умови для повного витягу Al_2O_3 із бокситів за обмежений проміжок часу;

- одержати в результаті вилуговування алюмінатний розчин, стійкий в умовах промивання червоного шламу і який добре розкладається в умовах декомпозиції, тобто розчин з оптимальним каустичним модулем.

Вилуговування бокситу процес гетерогенний, тому що протікає на границі розділу рідкої й твердої фаз. Швидкість його визначається кінетичними особливостями безпосередньо хімічних реакцій і дифузійних процесів. Останні складаються з зовні дифузійних, обумовлених підведенням реагенту і відводом продуктів реакції від поверхні матеріалу, що розчиняється, і всередині дифузійних, обумовлених швидкістю дифузії реагенту й продуктів реакції через прикордонний шар, що оточує частки матеріалу. Швидкість взаємодії визначається швидкістю протікання самого повільного процесу.

Швидкість хімічної взаємодії Al_2O_3 із розчином залежить від хімічної активності мінералу, тобто його мінералогічного складу. Найбільш легко розкриваються боксити гіббситового типу (вище $100\text{ }^{\circ}C$), суцужніше бемітові (вище $150\text{ }^{\circ}C$) і найбільше важко діаспорові (вище $200\text{ }^{\circ}C$). Швидкість хімічної реакції різко зростає при збільшенні температури і практично не залежить від швидкості перемішування.

На швидкість дифузійних процесів значний вплив робить перемішування й в'язкість розчину. Температура впливає в меншому ступені.

Інші параметри процесу (концентрація і кількість розчину, гранулометричний склад, величина поверхні і форма зерен твердої речовини) впливають на хід процесів, як у кінетичному, так і в дифузійному режимах.

Дослідженнями встановлено, що при низьких температурах і початкових стадіях вилуговування кінетика розкладання визначається, в основному, швидкістю хімічної реакції. Потім процеси переходять у змішану і далі в дифузійну область.

У найбільш загальному вигляді швидкість гетерогенного процесу може бути представлена рівнянням Нернста-Щукарьова

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{D \cdot S}{\delta} (C_{\text{нас}} - C) = K \cdot S(C_{\text{нас}} - C) \quad (6.3)$$

де $dc/d\tau$ - швидкість переходу в розчин компонента, що витягається, (Al_2O_3) у момент часу;

S – площа поверхні твердого компонента, що розчиняється;

$C_{нас}$ – концентрація компонента, що розчиняється, (Al_2O_3), що відповідає стану рівноваги;

C - концентрація компонента, що розчиняється, у момент часу;

D - коефіцієнт дифузії, що залежить від температури, фізико-механічних характеристик розчину і розміру часток розчиненої речовини;

δ - товщина дифузійного (прикордонного) шару;

K - коефіцієнт, $K = D/\delta$.

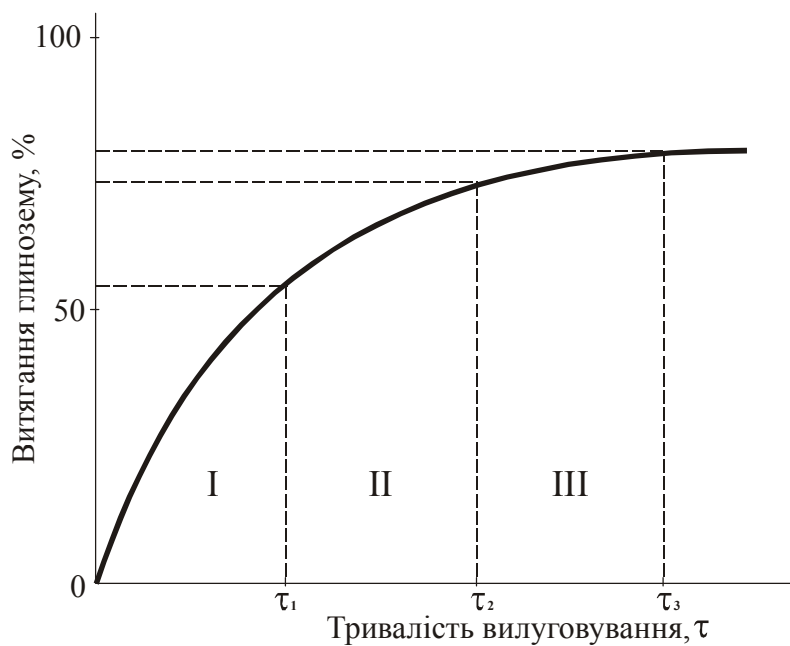
Аналіз рівняння (6.3) показує, що найбільш висока швидкість вилуговування повинна спостерігатися в початковий період, коли концентрація компонента, що розчиняється, у розчині низька, тобто значення ($C_{нас} - C$) максимальні, коли мінімальна товщина дифузійного шару.

У цей період $0-\tau_1$ (див. рис. 6.1) у розчин переходить до 60% оксиду алюмінію. Швидкість розкладання бокситу визначається, як правило, процесами хімічної взаємодії, особливо при низьких температурах вилуговування чи при розкладанні трудно-розкриваємих бокситів бемітового й діаспорового типу. Розчинення мінералів відбувається з поверхні. Надалі, період $\tau_1-\tau_2$, у міру переміщення фронту реакції всередину речовини, що розчиняється, по мікротріщинах і порах, збільшення товщини дифузійного шару навколо часток і т. д. швидкість реакції зменшується. Процес переміщується в змішану область II, де швидкості хімічних реакцій порівнянні зі швидкостями дифузійних процесів.

В міру насичення розчину оксидом алюмінію до рівноважного стану (область III, $\tau_2-\tau_3$) переважають дифузійні процеси.

З огляду на, що значення D , S і ($C_{нас} - C$) у цей період знижуються, а величина δ навпаки максимальна (рівняння 6.3), то швидкість реакції у дифузійній області мінімальна.

Швидкість вилуговування на цій стадії може бути в десятки разів нижче, ніж на початку процесу.



I - область хімічної взаємодії;
 II - змішана область;
 III - дифузійна область

Рисунок 6.1 Кінетика витягу глинозему при вилуговуванні

Вигляд кінетичної кривої вилуговування значною мірою визначається мінералогічним складом бокситу й температурою вилуговування. При вилуговуванні легко-розкриваємих бокситів гіббситового типу, коли власне хімічна взаємодія здійснюється швидко, що визначає роль, що лімітує, уже на перших етапах починають грати дифузійні процеси. Завдяки тому, що склади розчинів ненасичені по оксиду алюмінію, тобто величина $(C_{\text{нас}} - C)$ – максимальна; низької в'язкості розчинів, великому коефіцієнту дифузії, швидкості дифузійних процесів, а, отже, і швидкість вилуговування, може бути значною. Але надалі, у міру наближення складів розчинів до рівноважного швидкість дифузійних процесів поступово зменшується.

Хімічне розчинення беміту й діаспора відбувається тільки при температурах відповідно вище 150 і 210 °С. Незважаючи на те що фізико-хімічні характеристики лужних розчинів при цих температурах забезпечують можливість активного протікання дифузійних процесів, найбільш повільної, що лімітує швидкість вилуговування, буде стадія хімічної взаємодії. Тільки на наступних етапах швидкість вилуговування почнуть визначати дифузійні процеси.

Найбільш несприятливі умови розкриття діаспора будуть складатися в умовах переробки змішаних гіббсит-діаспорових чи беміт-діаспорових бокситів. Легкорозк-

риваєма частина мінералів, яка містить глинозем, перейде в розчин, у першу чергу, ще на етапах нагрівання пульпи в умовах надлишку активного лугу. Трудно розчинна діаспорова частина бокситу буде вилуговуватись в умовах, коли склад розчину близький до насичення, каустичний модуль близький до рівноважного, концентрація активного лугу знижена. Швидкість вилуговування будуть визначати повільно протікаючи дифузійні процеси.

Знання хімізму й механізму процесів вилуговування бокситів і впливу різних факторів на витяг глинозему дозволяє вибрати оптимальну технологію вилуговування. Найбільш важливі з них: концентрація лужних розчинів, їхній каустичний модуль, температура вилуговування, тонина помелу, мінералогічний склад бокситу, режими перемішування, наявність домішок у сировину й активуючих добавок.

Для оцінки впливу цих факторів використовують ряд основних критеріїв, що характеризують ефективність вилуговування.

Хімічний вихід глинозему при вилуговуванні чи ступінь витягу – це відношення кількості глинозему, що перейшов за визначений проміжок часу в розчин до його кількості у вихідній сировині. Розрізняють теоретичний вихід ($\eta_{\text{теор}}$) і практичний ($\eta_{\text{ін}}$) вихід глинозему при вилуговуванні.

Розрахунок теоретичного виходу обумовлений тим, що в процесі вилуговування, крім основних реакцій розчинення оксидів алюмінію, протікають вторинні, зв'язані з недовитягом оксиду алюмінію. Основна з них – утворення гідроалюмосилікатів натрію (ГАСН) умовного складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,7\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. У ГАСН зазначеного складу відношення Al_2O_3 до SiO_2 (за масою) складає $102 / 1,7 \cdot 60 = 102 / 102 = 1$, тобто кожен кілограм SiO_2 у бокситі зв'язує один кілограм Al_2O_3 (відповідно на кожен відсоток SiO_2 бокситу буде губитися відсоток Al_2O_3). Отже (див. рівняння 2.2; 6.4 і 6.5)

$$\eta_{\text{теор}} = \frac{(\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta - (\text{SiO}_2)_\delta}{(\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta} \cdot 100 = \left(1 - \frac{(\text{SiO}_2)_\delta}{(\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta} \right) \cdot 100 \quad (6.4)$$

Цю залежність іноді представляють у виді

$$\eta_{\text{теор}} = \left(1 - \frac{1}{\mu_{\text{Si}}} \right) \cdot 100 \quad (6.5)$$

де $\eta_{\text{теор}}$ – теоретичний витяг глинозему при вилуговуванні, %;

$(\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta, (\text{SiO}_2)_\delta$ - вміст Al_2O_3 і SiO_2 у бокситі відповідно, %;

μ_{Si} – кремнієвий модуль бокситу, $\mu_{\text{Si}} = (\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta / (\text{SiO}_2)_\delta$.

Величина $\eta_{\text{теор}}$ дозволяє оцінити можливу (очікувану) ступінь витягу глинозему при вилуговуванні і зіставити з нею досягнуті практично показники. Практичний вихід глинозему звичайно, нижче теоретичного на кілька відсотків за рахунок неповного переходу в розчин частини Al_2O_3 і утворення інших, крім ГАСН малорозчинних з'єднань алюмінію. Але в деяких випадках практичний вихід глинозему може бути вище теоретичного. Наприклад, якщо SiO_2 в бокситі знаходиться в труднорозчинній формі, розкладається лише частково і, отже, величина втрат Al_2O_3 у складі ГАСН менше розрахункової.

У складі ГАСН крім оксиду алюмінію, є присутнім луг у молекулярному відношенні $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1,0:1,7$ що складає $62/102 = 0,608$ (за масою), де 62 - молекулярна маса Na_2O ; 102 – маса 1,7 моль SiO_2 .

Тоді хімічні втрати лугу в складі гідроалюмосилікату натрію $(\text{Na}_2\text{O})_{\text{зв}}$ складуть $0,608 (\text{SiO}_2)_\delta$.

З огляду на це, при вилуговуванні в розчин перейде оксид алюмінію $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{раст}} = (\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta - (\text{SiO}_2)_\delta$.

Можна визначити теоретичні питомі втрати лугу при вилуговуванні $(\text{Na}_2\text{O})_{\text{п}}$ на 1000 кг оксиду алюмінію:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{п}} = \frac{0,608 (\text{SiO}_2)_\delta}{(\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta - (\text{SiO}_2)_\delta} \cdot 1000 = \frac{608}{\mu_{\text{Si}} - 1} \quad (\text{кг}) \quad (6.6)$$

чи, знаючи, що кількість теоретично витягнутого глинозему

$$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ізв}} = \frac{(\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta \cdot \eta_{\text{теор}}}{100}$$

формулу (6.6) можна представити у виді

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{п}} = \frac{0,608 (\text{SiO}_2)_\delta \cdot 100}{(\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta \cdot \eta_{\text{теор}}} \cdot 100 = \frac{608}{\mu_{\text{Si}} \cdot \eta_{\text{теор}}} \cdot 100 \quad (6.7)$$

З огляду на, що в 1000 кг товарного глинозему міститься 990 кг Al_2O_3 цю залежність часто представляють у виді

$$\text{Na}_2\text{O}_\Pi = \frac{990 \cdot 0,608}{\mu_{\text{Si}} \cdot \eta_{\text{теор}}} \cdot 100 \quad (6.8)$$

де $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta$, $(\text{SiO}_2)_\delta$ - вміст Al_2O_3 / SiO_2 у бокситі відповідно, %;

0,608 – відношення (мас);

$\eta_{\text{теор}}$ – теоретичний витяг глинозему, %.

Вилуговування бокситу за способом Байера ведуть оборотним лужним розчином із каустичним модулем (α_3), що містить каустичний луг, г/дм^3 (Na_2O_3) і оксид алюмінію, г/дм^3 ($\text{Al}_2\text{O}_{3,3}$). У результаті вилуговування необхідно одержати алюмінатний розчин із заданим каустичним модулем $\alpha_{\text{ал}}$.

Для забезпечення цієї умови в оборотний розчин необхідно ввести таку кількість бокситу, щоб з урахуванням можливих утрат Al_2O_3 і Na_2O за рахунок утворення ГАСН, каустичний модуль алюмінатного розчину відповідав розрахунковому значенню ($\alpha_{\text{ал}}$).

Варто врахувати, що з бокситу, який містить, % $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta$ і $(\text{SiO}_2)_\delta$ у розчин перейде тільки $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{р} = (\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta - (\text{SiO}_2)_\delta$,

Для одержання алюмінатного розчину з каустичним модулем $\alpha_{\text{ал}}$ буде потрібно каустичного лугу ($\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$)

$$\text{Na}_2\text{O}_\text{к} = 0,608\alpha_{\text{ал}} \cdot [(\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta - (\text{SiO}_2)_\delta] \quad (6.9)$$

Крім того, частина лугу $\text{Na}_2\text{O}_\text{св}$ буде загублена в складі ГАСН

$$\text{Na}_2\text{O}_\text{св} = 0,608\alpha_{\text{ал}} \cdot (\text{SiO}_2)_\delta \quad (6.10)$$

Таким чином, необхідна кількість активного каустичного лугу ($\text{Na}_2\text{O}_\text{н}$) складе

$$\begin{aligned} (\text{Na}_2\text{O})_\text{н} &= (\text{Na}_2\text{O})_\text{к} + (\text{Na}_2\text{O})_\text{св} = \\ &= 0,608 \cdot \alpha_{\text{ал}} \cdot [(\text{Al}_2\text{O}_3)_\delta - (\text{SiO}_2)_\delta] + 0,608 \cdot (\text{SiO}_2)_\delta \end{aligned} \quad (6.11)$$

Величину $(\text{Na}_2\text{O})_\text{н}$ називають лужним числом. Лужне число (N) показує, скільки необхідно активного лугу (кг) для вилуговування 100 кг бокситу, щоб одержати алюмінатний розчин із заданим каустичним модулем ($\alpha_\text{к}$).

Кількість активного луку в оборотному розчині відповідно до формули (6.10) складає

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{акт}} = \frac{\text{Na}_2\text{O}_k \cdot (\alpha_3 - \alpha_{\text{ал}})}{\alpha_3} \quad (6.12)$$

Отже, необхідна кількість оборотного розчину (V), яких необхідно для вилугування 1000 кг бокситу складе, м³

$$\begin{aligned} V &= \frac{N}{\text{Na}_2\text{O}_{\text{акт}}} = \frac{N}{\text{Na}_2\text{O}_{\text{акт}}} \frac{N \cdot \alpha_3}{\text{Na}_2\text{O}_k \cdot (\alpha_3 - \alpha_{\text{ал}})} = \\ &= \frac{0,608 \cdot \alpha_3 \cdot \alpha_{\text{ал}} \cdot [(Al_2O_3)_\delta - (SiO_2)_\delta] + 0,608 \cdot \alpha_3 \cdot (SiO_2)_\delta}{\text{Na}_2\text{O}_k \cdot (\alpha_3 - \alpha_a)}, \end{aligned} \quad (6.13)$$

У більш зручній формі величину V можна визначити, виражаючи вміст каустичного луку в оборотному розчині (Na₂O_к) через вміст у ньому оксиду алюмінію (Al₂O₃)_{об}, що зв'язані співвідношенням

$$\text{Na}_2\text{O}_k = \frac{(Al_2O_3)_3 \cdot \alpha_3}{1,645} = 0,608(Al_2O_3)_3 \cdot \alpha_3 \quad (6.14)$$

Тоді

$$V = \frac{\alpha_{\text{ал}} \cdot [(Al_2O_3)_\delta - (SiO_2)_\delta] + (SiO_2)_\delta}{(Al_2O_3)_3 \cdot (\alpha_3 - \alpha_{\text{ал}})} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{т боксита}} \right) \quad (6.15)$$

З урахуванням вологості бокситу, що надходить на вилугування, формулу (6.16) представляють у виді

$$V = \frac{1,645N \cdot (1 - w)}{(Al_2O_3)_3 \cdot (\alpha_3 - \alpha_{\text{ал}})} \text{ м}^3/\text{т} \quad (6.16)$$

де V – обсяг оборотного розчину на 1 т бокситу, м³/т;

N – кількість Na₂O, необхідної для вилугування 1 т бокситу з одержанням алюмінатного розчину з каустичним модулем α_{ал}, кг;

w – волога бокситу в частках одиниці; (Al₂O₃)_δ і (SiO₂)_δ - Вміст відповідно Al₂O₃ і SiO₂ в оборотному розчині, г/дм³;

$\alpha_{об}$, $\alpha_{ал}$ – каустичний модуль оборотного й алюмінатного розчинів відповідно.

Ці формули вірні за умови повного витягу оксиду алюмінію з бокситу з урахуванням хімічних втрат лугу і глинозему в складі ГАСН.

На практиці використовують для розрахунків формули, що більш повно враховують втрати лугів і глинозему в складі інших з'єднань, крім ГАСН.

Для контролю відповідності розрахункових даних фактичним показникам проводять технологічне вилуговування бокситів при заданих співвідношеннях і прийнятих температурних режимах у лабораторних умовах. Основний показник вилуговування – каустичний модуль отриманого розчину. Він повинний відповідати розрахунковому $\alpha_{ал}$.

У випадку відхилення величини $\alpha_{ал}$ від заданого значення необхідний аналіз причин. Враховуючи особливості поведінки при вилуговуванні конкретних бокситів, температуру і концентрацію використовуваних оборотних розчинів із наступним внесенням коректив в обрані умови вилуговування.

В окремих випадках виникає необхідність використання в розрахунках відкоректованого значення лужного числа (N_k), що приймають рівним

$$N_k = \frac{\alpha_{ал}}{\alpha_{ал,факт}} \cdot N \quad (6.17)$$

де $\alpha_{ал,факт}$ – фактичне, найбільш близьке до розрахункового по абсолютній величині значення каустичного модуля алюмінатного розчину.

6.2 Вплив різних факторів на показники вилуговування

6.2.1 Температура вилуговування

На практиці вилуговують боксити при температурах від 100 до 300 °С.

Підвищення температури вилуговування дозволяє значно розширити область ненасичених алюмінатних розчинів, а, отже, збільшити кількість оксиду алюмінію, що може міститися в розчині, і, тим самим, забезпечити стабільність показників вилуговування навіть при одержанні алюмінатних розчинів із низькими каустичними модулями.

З підвищенням температури збільшується швидкість хімічної взаємодії лугу з мінералами бокситу, зменшується тривалість вилуговування, забезпечуються умови для розкриття труднорозчинних форм мінералів що містять алюміній.

З кривих рівноважних станів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5.2 і 6.1) випливає, що з підвищенням температури:

- збільшується кут нахилу ізотерм розчинності Al_2O_3 до осі абсцис, що вказує на збільшення рівноважної концентрації оксиду алюмінію в розчинах;

- ізотерми розчинності беміту й діаспора наближаються до ізотерм гіббситу, що свідчить про можливість розкладання цих мінералів.

Ізотерми в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ дозволяють судити лише про склади рівноважних розчинів при різних температурах і умовах їхнього досягнення (рис. 6.2). У виробничій практиці велике значення має тривалість процесу, що обмежений хвилинами й годинами. Тому на практиці не прагнуть до одержання рівноважних розчинів, а створюють умови для повного витягу глинозему в розчин за можливо короткий проміжок часу. Крім того, розчин після вилуговування повинний бути насичений оксидом алюмінію, що сприятливо позначиться на переділі декомпозиції, але в той же час досить стійкий в умовах відстоювання й промивання червоного шламу.

У значній мірі зазначені задачі дозволяє вирішувати температурний режим вилуговування.

З підвищенням температури росте розчинність оксиду алюмінію, зростає різниця ($C_{\text{нас}} - C$). З'являється можливість одержання ненасичених алюмінатних розчинів із низьким каустичним модулем. У цьому випадку забезпечується повний витяг глинозему при вилуговуванні з мінімальною тривалістю процесу.

З підвищенням температури вилуговування може бути знижена концентрація оборотних розчинів, що, у свою чергу, приведе до зниження їхньої в'язкості, прискоренню дифузійних процесів вилуговування, зниженню кількості води, що випарюється.

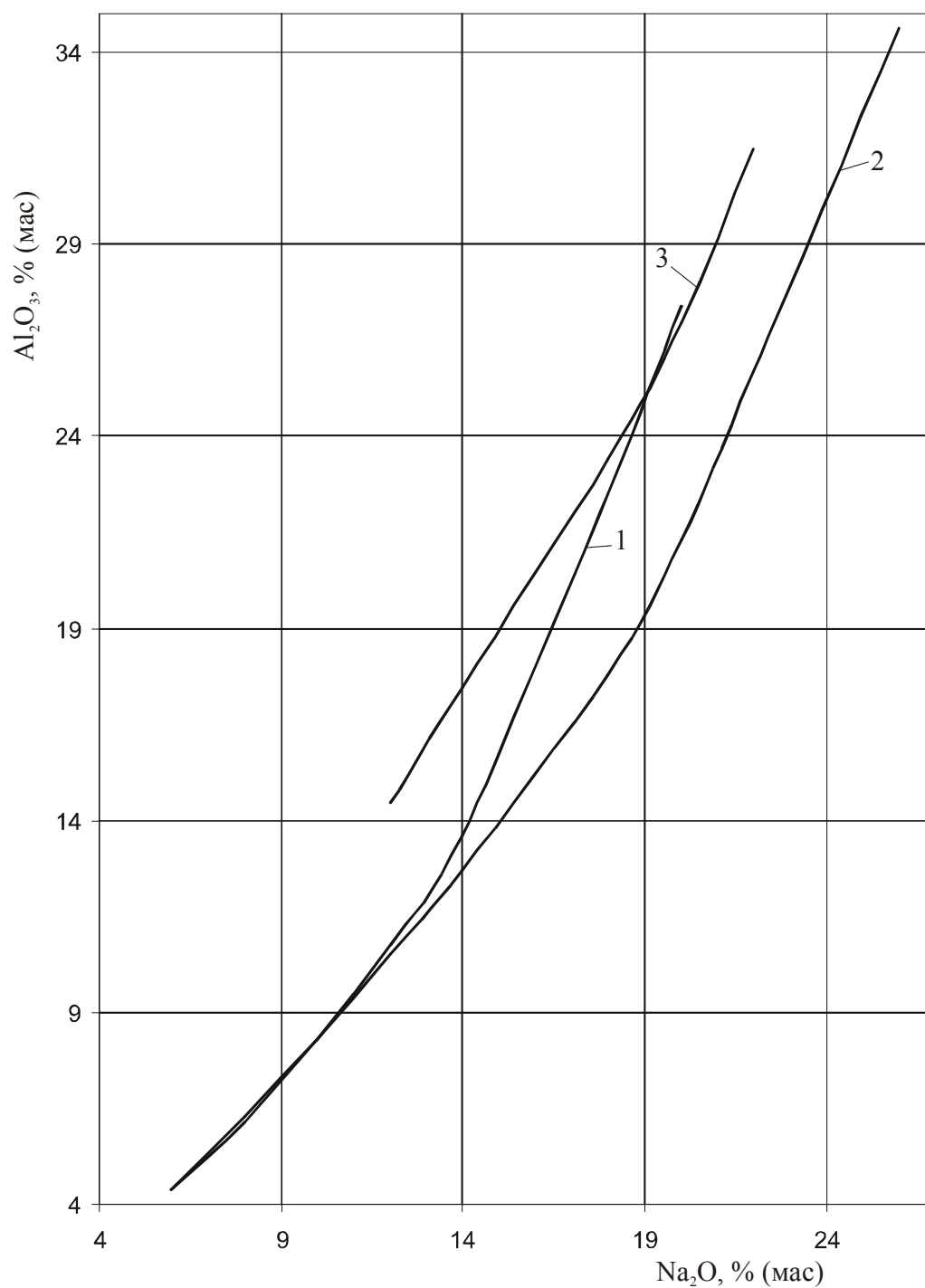
З підвищенням температури прискорюється хімічна взаємодія при вилуговуванні. Ця залежність виражена рівнянням Арреніуса

$$\ln K = \frac{A}{T} + B, \quad (6.18)$$

де K - константа швидкості хімічної реакції;

T - температура;

A, Y - постійні, характерні для даної реакції.



1- гіббсит, ($95\text{ }^{\circ}\text{C}$); 2 – беміт, ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$); 3 – діаспор, ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Рисунок 6.2 Ізотерми розчинності гіббситу, беміту й діаспору в лужних алюмінієвих розчинах

Постійна А характеризує енергію активації реакції, що є негативною величиною.

З ростом величини Т зменшується абсолютна величина першої частки в рівнянні (6.18). З огляду на то, що постійна “А” має негативну величину, значення константи швидкості реакції зростають.

Особливий вплив підвищення температури робить на показники вилуговуванні труднорозкриваємих діаспорових бокситів.

Температура вилуговування яка застосовується на практиці в основному, залежить від мінералогічної форми оксиду алюмінію в бокситі. При низькотемпературному вилуговуванні (95...160 °С) можна досить повно переробляти тільки гіббситові боксити. У цих умовах бемітова і діаспорова складова бокситу вилуговуватися не буде, що може привести до недовитягу глинозему. Низька температура вилуговування в той же час зменшить імовірність переходу в розчин ряду шкідливих домішок, і, у першу чергу, SiO₂ присутнього у вигляді кварцу.

Для вилуговування бемітових і діаспорових бокситів на практиці використовують температури вище 230 °С.

6.2.2 Концентрація і каустичний модуль оборотного й алюмінатного розчинів

Склади оборотних лужних розчинів розташовані в області ненасичених розчинів. Відповідно до ізотерм розчинності, чим вище каустичний модуль і концентрація оборотних розчинів, тим менш вони насичені оксидом алюмінію. У практиці способу Байєра використовують оборотні розчини зі вмістом Na₂O_к від 95 до 350 г/дм³ і каустичним модулем від 2,9 до 3,5.

Розчини низьких і середніх концентрацій (до 250 г/дм³ Na₂O) застосовують для вилуговування бокситів гіббситового типу які легко розкриваються. При цьому, у міру зниження концентрації розчину пропорційно зменшується кількість води на розведення й промивання червоного шламу і, відповідно, скорочуються витрати пари на випарювання. Наявність у гіббситових бокситах труднорозкриваємих мінералів алюмінію (беміт, діаспор, алюмогетит і т. д.) не є перешкодою використання розчинів низьких і середніх концентрацій, за умови використання високих температур вилуговування. Низькі концентрації оборотних розчинів природно обумовлюють збільшення

потоків розчинів і кількості реакційної апаратури, тобто зниження ефективності обороту лугу.

Ефективність обороту лугу Ξ_o це одна з найважливіших характеристик способу Байера, що показує, скільки оксиду алюмінію витягається з бокситу активним лугом при вилуговуванні

$$\Xi_o = (Al_2O_3)_{ал} - (Al_2O_3)_{об} \quad (6.19)$$

де $(Al_2O_3)_{ал}$, $(Al_2O_3)_{об}$ – вміст оксиду алюмінію в алюмінатному (до розведення) і оборотному розчинах.

З огляду на то, що

$$(Al_2O_3)_{ал} = \frac{1,645(Na_2O)_{ал}}{\alpha_{ал}} ; (Al_2O_3)_{об} = \frac{1,645(Na_2O)_{об}}{\alpha_{об}}, \quad (6.20)$$

а вміст $(Na_2O)_{ал}$ після вилуговування до розведення алюмінатного розчину практично не відрізняється від $(Na_2O)_{об}$ одержимо

$$\Xi_o = 1,645(Na_2O)_{об} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{ал}} - \frac{1}{\alpha_{об}} \right) = 1,645 \frac{(Na_2O)_{об} \cdot \alpha_{об} - \alpha_{ал}}{\alpha_{об} \cdot \alpha_{ал}} \quad (6.21)$$

Рівняння (6.21) показує, що підвищенню ефективності обороту лугу сприяє збільшення вмісту $(Na_2O)_{об}$, каустичного модуля оборотного розчину ($\alpha_{об}$) і зменшення каустичного модуля алюмінатного розчину ($\alpha_{ал}$). Причому зменшення $\alpha_{ал}$ відіграє більш велику роль для збільшення показника Ξ_o , порівняно з роллю $\alpha_{об}$.

При вилуговуванні прагнуть одержувати алюмінатні розчини з найбільш низьким для даних умов каустичним модулем, що більш ефективно, чим підвищення каустичного модуля оборотного розчину. Розрахунки показують, що зниження каустичного модуля алюмінатного розчину з 1,7 до 1,5 дозволяє скоротити питомі потоки розчинів на 20%.

Більшість глиноземних заводів уже зараз працюють на гранично низьких каустичних модулях алюмінатних розчинів ($\alpha_{ал} = 1,45...1,55$). У цих умовах склад алюмінатних розчинів при вилуговуванні близький рівноважному, знижується швидкість переходу оксиду алюмінію в розчин, процеси на кінцевих стадіях йдуть повільно в

зв'язку з підвищенням в'язкості розчинів і низьким вмістом у них активного лугу. Крім того, при низьких $\alpha_{ал}$ знижується стійкість розчинів, можливі втрати оксиду алюмінію з алюмінатного розчину за рахунок його часткового гідролізу в процесі промивання червоного шламу.

Розрахунковий каустичний модуль алюмінатного розчину повинний бути на 0,1...0,3 одиниці вище рівноважного. Чим більше $\alpha_{ал}$ відрізняється від рівноважного, тим повніше й швидше можна витягти оксид алюмінію з бокситу, що особливо важливо для вилуговування труднорозкриваємих діаспор-бемітових бокситів.

Підвищення концентрації Na_2O в оборотних розчинах відповідно до діаграм рівноважних станів системи $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ супроводжується зниженням їх рівноважного каустичного модуля. Таким чином, при використанні більш концентрованих оборотних розчинів забезпечується можливість одержати при вилуговуванні низькомодульний алюмінатний розчин, зберігаючи при цьому необхідний запас у 0,1...0,3 одиниці стосовно рівноважного розчину. Цією обставиною обумовлене використання на заводах Уралу (БАЗ, УАЗ), що переробляють труднорозкриваємі діаспор-бемітові боксити, оборотних розчинів концентрацією вище 300 г/дм^3 з одержанням алюмінатних розчинів на рівні $\alpha_a = 1,6...1,7$.

Як приклад зіставимо ефективність обороту лугу для двох умов вилуговування з використанням оборотних розчинів різних концентрацій.

Перший варіант: $Na_2O_3 = 300 \text{ г/дм}^3$; $\alpha_{об} = 3$; $\alpha_{ал} = 1,5$.

$$\mathcal{E}_o^I = 1,645 \frac{300 \cdot (3,0 - 1,5)}{3,0 \cdot 1,5} = 164,5$$

Другий варіант: $Na_2O_3 = 220 \text{ г/дм}^3$; $\alpha_{об} = 3$; $\alpha_{ал} = 1,5$.

$$\mathcal{E}_o^{II} = 1,645 \frac{220 \cdot (3,0 - 1,5)}{3,0 \cdot 1,5} = 120,6$$

Із зіставлення варіантів видно, що ефективність обороту лугу у варіанті I у 1,36 раза вище, і, відповідно, менше питомі потоки розчинів. Але у варіанті II з'являється можливість зменшити витрату води на промивання червоного шламу, а значить і кількість води, що випарюється. Було показано, що зниження концентрації $Na_2O_{об}$ оборотного розчину з 220 г/дм^3 до 190 г/дм^3 забезпечує скорочення енергетичних витрат на випарку на 35...40%.

Один із резервів збереження високих показників \mathcal{E}_o при зниженні концентрації оборотного розчину – це підвищення його каустичного модуля.

Розрахунки показують, що для збереження у варіанті II ефективності обороту лугу при переході на використання оборотних розчинів із концентрацією $\text{Na}_2\text{O} = 190 \text{ г/дм}^3$ необхідно забезпечити підвищення каустичного модуля оборотного розчину до $\alpha_{\text{об}} = 3,56$ (варіант III).

$$120,6 = 1,645 \frac{190 \cdot (X - 15)}{1,5X}; X = 3,56.$$

Використання низькоконцентрованих оборотних розчинів за умови підвищення їхнього каустичного модуля і температури вилуговування – істотний резерв збільшення ефективності оборотного лугу й зниження теплотрат у способі Байєра.

У розглянутих прикладах можна кількісно оцінити зміни потоків оборотних розчинів при зменшенні їхніх концентрацій. Для таких розрахунків використовують критерій – питомий лужний потік (N). Питомий лужний потік визначає кількість лугу, який необхідно мати в обороті для одержання однієї тонни глинозему

$$N = 0,608 \frac{\alpha_{\text{об}} \cdot \alpha_{\text{ал}}}{\alpha_{\text{об}} - \alpha_{\text{ал}}} \quad (6.22)$$

Знаючи величину N, обсяги оборотного й алюмінатного розчинів на одну тонну глинозему можна визначити по формулах

$$V_{\text{об}} = 1000 \frac{N}{(\text{Na}_2\text{O})_{\text{об}}} \quad (6.23)$$

$$V_{\text{ал}} = 1000 \frac{N}{(\text{Na}_2\text{O})_{\text{ал}}} \quad (6.24)$$

де $V_{\text{об}}$, $V_{\text{ал}}$ – обсяг оборотного й алюмінатного розчину в способі Байєра на одну тонну глинозему ($\text{м}^3/\text{т}$).

При роботі в умовах варіанта II ($\text{Na}_2\text{O} = 220 \text{ г/дм}^3$, $\alpha_{\text{об}} = 3$; $\alpha_{\text{ал}} = 1,5$) величина питомого лужного потоку складе $N_{\text{II}} = 0,608 \frac{3,0 \cdot 1,5}{3,0 - 1,5} = 1,824$. Відповідно обсяг оборотного розчину на одну тонну

$$\text{глинозему } V_{\text{об}}^{\text{II}} = 1000 \frac{1,824}{220} = 8,29 \text{ м}^3/\text{т}.$$

Перехід на використання оборотного розчину концентрацією $\text{Na}_2\text{O}_3 = 190 \text{ г/дм}^3$ і $\alpha_{\text{об}} = 3$ привела б до необхідності збільшення його обсягу до $9,6 \text{ м}^3/\text{т}$ чи на 15,8%.

$$V_{\text{об}} = \frac{1,824}{190} = 9,6 \text{ м}^3/\text{т}$$

При збереженні обсягів реакційної апаратури зміни приведуть до зменшення продуктивності переділу. Збільшення каустичного модуля оборотного розчину до $\alpha_3 = 3,56$ при зменшенні його кон-

центрації до 190 г/дм^3 (варіант 3) не приведе до необхідності збільшення обсягів розчину на одну тону глинозему:

$$V_{об} = 0,608 \frac{3,56 \cdot 1,5 \cdot 1000}{(3,56 - 1,5) \cdot 190} = 8,29 \text{ м}^3/\text{т}.$$

Тобто продуктивність переділу залишиться на колишньому рівні. Якщо зберегти концентрацію оборотного розчину $\text{Na}_2\text{O}_3 = 220 \text{ г/дм}^3$ і збільшити каустичний модуль його до $\alpha_3 = 3,56$, то обсяг розчину на одну тону глинозему навіть зменшиться до $7,17 \text{ м}^3/\text{т}$, а продуктивність збільшиться відповідно на 15,7%

$$V_{об} = \frac{608 \cdot 3,56 \cdot 1,5}{(3,56 - 1,5) \cdot 220} = 7,17 \text{ м}^3/\text{т}.$$

Зниження концентрації оборотного розчину при збереженні без зміни концентрації алюмінатного розчину приводить до зменшення витрати води на промивання червоного шламу і, отже, до зменшення навантаження на переділ випарювання.

З огляду на, що при промиванні продукційного гідроксиду алюмінію вводиться приблизно стільки ж води, скільки випаровується при кальцинації, із невеликою погрішністю можна прийняти, що кількість води, що випарюється, (ΔV) складе:

$$\Delta V = V_{ал} - V_3$$

Якщо прийняти, що параметри одержуваних у всіх варіантах алюмінатних розчинів $\text{Na}_2\text{O}_{ал} = 150 \text{ г/дм}^3$; $\alpha_{ал} = 1,5$, то обсяг алюмінатного розчину ($V_{ал}$) й кількості випарованої води (ΔV) складе:

$$\text{варіант I - } V_{ал} = \frac{1824}{150} = 12,16 \text{ м}^3/\text{т}; V_{об} = 6,08 \text{ м}^3/\text{т}; \Delta V = 6,08 \text{ м}^3/\text{т}$$

$$\text{варіант II - } V_{ал} = \frac{1824}{150} = 12,16 \text{ м}^3/\text{т}; V_{об} = 8,29 \text{ м}^3/\text{т}; \Delta V = 3,87 \text{ м}^3/\text{т}$$

$$\text{варіант III - } V_{ал} = \frac{1576}{150} = 10,51 \text{ м}^3/\text{т}; V_{об} = 9,60 \text{ м}^3/\text{т}; \Delta V = 0,91 \text{ м}^3/\text{т}.$$

Як видно з приведених орієнтованих розрахунків, у варіантах II і III витрати на випарювання знижуються.

Обмеженням може бути кількість води, яка необхідна для забезпечення якості промивання червоного шламу. Треба врахувати також, що при переході на зниження концентрації алюмінатного розчину ($80 \dots 160 \text{ г/дм}^3$) забезпечується одержання піщаного глинозему.

Варто звернути увагу на необхідність обробки на всіх переділах способу Байєра значних потоків лужних розчинів і баластових компонентів, що містяться в них. Раніше відзначалося, що процес вилуговування забезпечує активний луг, кількість якого визначається формулою (5.10). Інші компоненти лужних розчинів умовно можна віднести до інертних, котрі необхідно нагрівати, прохолоджу-

вати, фільтрувати, перемішувати і т. д. Розрахунки свідчать, що частка цих з'єднань перевищує 50% у потоці розчину.

6.2.3 Тонина помелу бокситу

Мінерали гідроксидів алюмінію присутні у вигляді вкраплень у бокситовій руді. Для забезпечення доступу до них лужного розчину необхідний розмел руди. З підвищенням ступеня здрібнювання бокситу збільшується поверхня зіткнення реагуючих часток із лужним розчином, можливість доступу розчину до гідроксиду алюмінію, розташованому усередині часток бокситу, зменшується вплив дифузійних процесів на вилуговування, що, в остаточному підсумку, веде до збільшення швидкості вилуговування. Для поліпшення вилуговування потрібен тонкий помел, але при цьому збільшуються витрати на здрібнювання, збільшується імовірність переходу в розчин ряду небажаних домішок, але, головне, різко погіршується відстоювання й відмивання червоного шламу на наступному переділі способу Байєра. При недостатній тонині помелу може значно знизитися витяг глинозему.

Практика роботи глиноземних виробництв показала, що для кожного виду бокситової руди необхідно експериментально встановлювати оптимальну тонину помелу. Пухкі пористі боксити, наприклад, каолинитового типу не вимагають тонкого помелу. Вони мають багато пір і тріщин, через які лужний розчин проникає усередину часток руди. При вилуговуванні таких бокситів може спостерігатися їхнє самоздрібнювання внаслідок хімічного руйнування часток. Крупність таких бокситів можна обмежити розміром до 1 мм.

Кам'янисті щільні боксити діаспор-бемітового типу вимагають тонкого помелу. Звичайно після здрібнювання частка фракції +0,053 мм у них не повинна перевищувати 30%.

6.2.4 Перемішування пульпи

Перемішування пульпи при вилуговуванні необхідно для запобігання осадження бокситу в реакційній апаратурі й інтенсифікації вилуговування. Інтенсифікація вилуговування відбувається за рахунок створення сприятливих умов для взаємодії розчину з частками бокситу.

У процесі взаємодії між мінералами алюмінію й лугом поверхневий шар розчину, що оточує частку бокситу, насичується продуктами реакції. Доступ лугу до пове-

рхні частки, і відвід продуктів реакції здійснюється через цей шар за рахунок дифузійних процесів. Перемішування пульпи зменшує товщину шаруючи дифузійного шару, сприяє збільшенню швидкості дифузійних процесів і, отже, швидкості вилуговування. Руйнуванню дифузійних шарів сприяє також зіткнення часток у процесі перемішування.

Вплив перемішування позначається на збільшенні швидкості вилуговування до визначених швидкостей, при яких забезпечується рух розчину щодо часток бокситу. Такий режим спостерігається при перемішуванні зі швидкістю оборотів мішалки до 100 об/хв. При більш високих швидкостях частки бокситу починають рухатися разом з розчином як єдине ціле й вплив перемішування зменшується.

7 ПОВОДЖЕННЯ СКЛАДОВИХ БОКСИТІВ ПРИ ВИЛУГОВУВАННІ. СПОСОБИ ОЧИЩЕННЯ РОЗЧИНІВ ВІД ДОМШОК. ВПЛИВ ДОБАВОК ВАПНА НА ВИЛУГОВУВАННЯ.

7.1 Оксид алюмінію

Оксид алюмінію входить до складу гіббситу, беміту, діаспору, корунду мінералів групи каолініту, гідрослюду, галлуазиту хлориту, алюмогетиту, алюмогематиту й ін. Головною складовою частиною бокситів є вільний гідроксид алюмінію у вигляді трьохводного оксиду алюмінію (гіббситу) і одноводяного (беміт, діаспор). Гіббсит може знаходитися в бокситах у вигляді аморфної, скритокристалічної і кристалічної модифікацій. Беміт і діаспор звичайно знаходяться у вигляді скритокристалічної і кристалічної модифікацій. Чим більш високий ступінь кристалічності мінералу, тим нижче його реакційна здатність. Крім того, мінерали можуть знаходитися у вигляді окремих зерен, зростків і агрегатів. Від переваги тієї чи іншої мінералогічної форми оксиду алюмінію, ступеня їх кристалічності, розміру зерен, стану й величини їхньої активної поверхні залежить кінетика їх розчинення, тривалість і температура вилуговування. Принципово при вилуговуванні гіббситових бокситів можна обмежитися температурами 100...110 °С, тобто вилуговувати при атмосферному тиску. Для вилуговування бемітових бокситів потрібно 160...170 °С, діаспорових – вище 200 °С. Але з метою збільшення швидкості реакції, у тому числі і дифузійних процесах, більш повного витягу глинозему з труднорозкриваємих форм гідроксидів алюмінію, з метою

зниження каустичного модуля алюмінатного розчину і зниження концентрації оборотного, вилуговування навіть гіббситових бокситів проводять, звичайно, при підвищених температурах, тобто при 220...240 °С. У більшості випадків цей підхід виправданий і при наявності ефективної системи рекуперації тепла дозволяє досягти поставлених цілей.

Особливо важливе використання підвищених температур при наявності в бокситах беміт-діаспорової і корундової складових, а також труднорозкриваємих алюмоферритів типу алюмогетиту.

Навпаки, при відсутності чи незначному вмісті труднорозкриваємих форм оксидів алюмінію, підвищення температури вилуговування буде сприяти збільшенню швидкості й повноти переходу в розчин ряду небажаних домішок, що може позначитися на показниках витягу глинозему. Вибір умов вилуговування вимагає обліку багатьох взаємозалежних факторів, у тому числі наявності й поводження домішок. Переважна більшість домішок бокситу при вилуговуванні взаємодіє, у першу чергу, із найбільше хімічно активним компонентом розчину – каустичним лугом.

7.2 Оксид кремнію

Вміст SiO_2 у бокситах може бути від 1...6,5% (якісні низькокремністі байеровські боксити) до 25% і вище (спікательні боксити).

Оксид кремнію звичайно присутній у виді:

- опалу ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) і його різновидів – гейзерит, трепел, кізельгур;
- каолініту ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- шамозиту ($4\text{Fe} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$);
- кварцу (SiO_2).

Кварц, каолініт і шамозит можуть знаходитися в аморфному й кристалічному виді.

Опал – найбільш активна домішка. Він починає реагувати з лугом при температурі 30 °С. Каолініт починає взаємодіяти при температурі 50...70 °С, шамозит – вище 100 °С, а кварц при температурах вище 150 °С, але активно розчиняється при температурах вище 200 °С. З підвищенням ступеня кристалізації мінералу і збільшенням розміру кристала взаємодія їх із розчином утруднюється і для розкладання потрібна більш висока температура. У результаті взаємодії двооксид кремнію переходить у

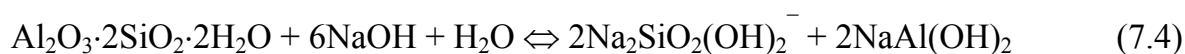
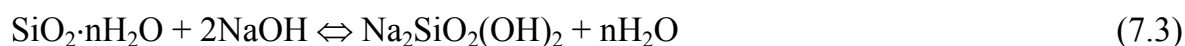
розчин у вигляді силікатів натрію. У спрощеному вигляді реакція утворення силікату натрію



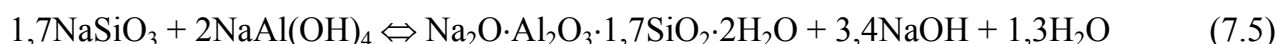
З огляду на іонну будівлю, силікатні іони мають склад



Тоді реакція розкладання опалу й каолініту відповідно



Швидкість розчинення SiO_2 збільшується з підвищенням температури й концентрації лугу в розчині. У слабких лужних розчинах, окрім іонів $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$, присутні силікати-іони складу $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, у міцних розчинах – іони складу $\text{SiO}_3(\text{OH})^{3-}$. У чисто лужних розчинах, що не містять алюмінатних іонів, розчинність силікату натрію дуже висока. Ці розчини силікату натрію називають у побуті рідким склом, або силікатним клеєм. У присутності алюмінатних іонів у розчині відбуваються вторинні реакції взаємодії силікатних і алюмінатних іонів з утворенням малорозчинного гідроалюмосилікату натрію (скорочено ГАСН) умовного складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по реакції

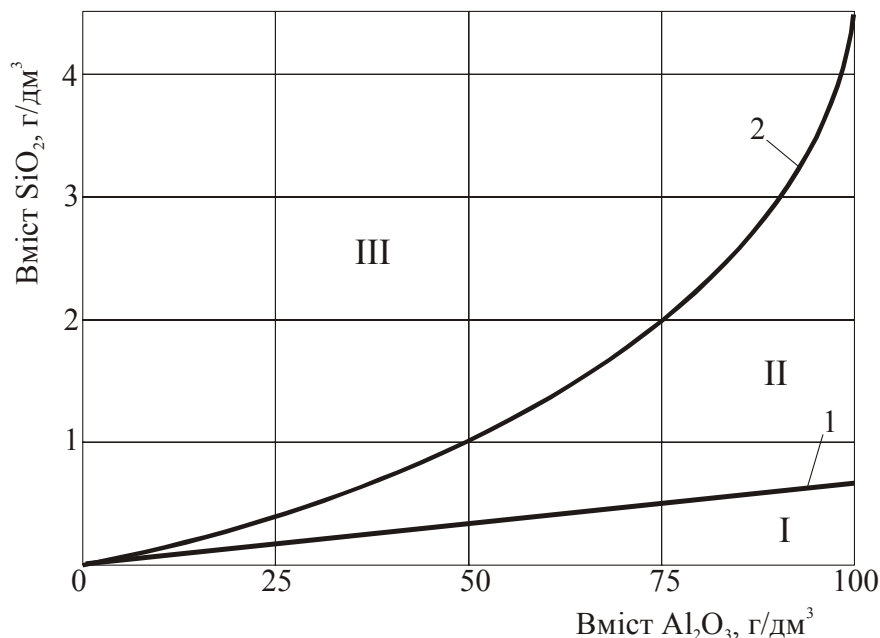


Дослідники вважають, що крім ГАСН зазначеного складу, у алюмінатних розчинах з низьким модулем може бути присутнім більш розчинний силікатний комплекс складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Завдяки присутності цього комплексу вміст SiO_2 у розчині може тривалий час зберігатися на рівні 3...10 г/дм³.

Однієї з особливостей силікатних іонів в алюмінатних розчинах є їхня здатність зберігатися в метастабільному стані при значеннях $\alpha_k = 1,5...1,7$ (рис. 7.1).

Рівноважний вміст SiO_2 у розчинах встановлюється через 5-6 діб. Метастабільна концентрація (крива 2, рис. 7.1) може зберігатися від декількох годин до декількох діб. Відповідно в області I розчини ненасичені SiO_2 , в області II – розчини пересичені SiO_2 , але можуть зберігати ці концентрації з поступовим виділенням ГАСН. В облас-

ті III, так названого псевдолабільного стану, із розчинів, пересичених SiO_2 , виділяється кремнієва кислота. Експериментальні дані свідчать, що рівноважна розчинність SiO_2 в алюмінатних розчинах в інтервалі температур $50\text{...}250\text{ }^\circ\text{C}$ невисока і складає $0,2\text{...}0,5\text{ г/дм}^3$ ($\mu_{\text{Si}} = 200\text{...}500$).



- 1 - рівноважна крива розчинності;
- 2 - крива метастабільного вмісту SiO_2

Рисунок 7.1 Криві зміни вмісту двооксиду кремнію в алюмінатних розчинах при $70\text{ }^\circ\text{C}$

Кінетика зміни вмісту SiO_2 у розчині при вилуговуванні показана на рис. 7.2.

Концентрація SiO_2 може піднятися до 10 г/дм^3 і вище. Надалі в розчині починає переважати реакція (7.5) утворення ГАСН і вміст SiO_2 знижується до $0,5\text{...}2,5\text{ г/дм}^3$, а через 4-5 годин – знижується до $0,3\text{...}0,5\text{ г/дм}^3$. Підвищенню швидкості й глибини обезкремнювання сприяє наявність у розчині затравочних кристалів ГАСН чи червоного шламу, що містить ГАСН. Крім того, розчинність ГАСН, а отже, і вміст SiO_2 у розчині, зменшується з ростом температури зі зниженням концентрації лугу в розчині.

У перші 30...40 хвилин вилуговування в розчин активно переходить SiO_2 по реакціях (7.1-7.4). Розчин стає пересиченим стосовно SiO_2 . Наприклад, каолінит в оборотному розчині з $\alpha_k = 3$ і концентрації $\text{Na}_2\text{O}_k = 300\text{ г/дм}^3$ розчиняється за 10 хвилин.

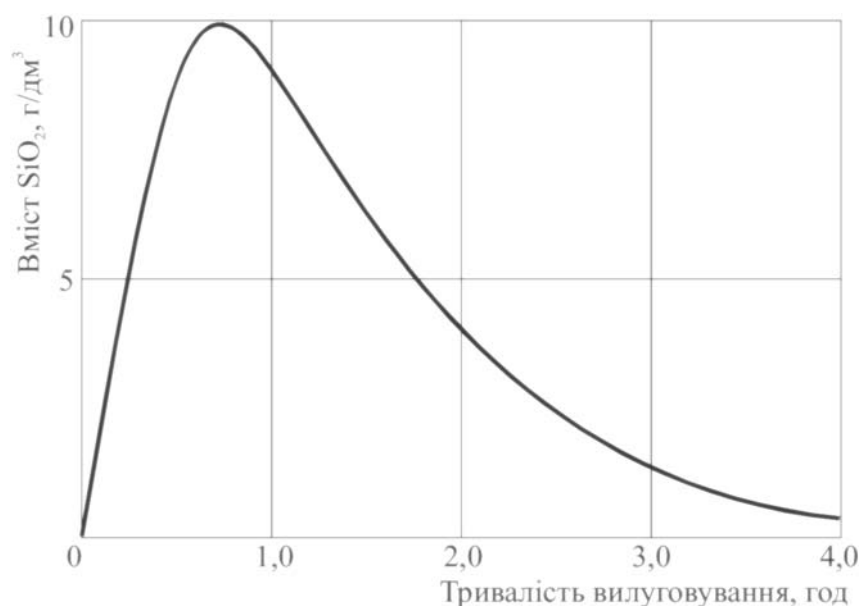


Рисунок 7.2 Кінетика зміни концентрації SiO₂ у розчині

Склад ГАСН, що виділяються при обезкремнюванні розчинів непостійний і може бути виражений формулою - $(0,8...1,2)Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (1,7...2,2)SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Існують визначені закономірності формування структури ГАСН.

Чим вище концентрація Na₂O у розчині (у межах 100...500 г/дм³), тим менше молекулярне відношення SiO₂ : Al₂O₃, тобто ближче до 1,7.

З підвищенням концентрації Na₂O і температури вміст Na₂O у структурі ГАСН зростає.

На склад і структуру ГАСН впливають домішки, що є присутніми у розчині. Лужні гідроалюмосилікати мають каркасну будівлю. Каркас складається з алюмокремнієкислородних тетраедрів, що з'єднуються в кільця. У середині кілець утворюються канали, а при їхньому перетинанні – порожнини. Склад каркаса відповідає формулі $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ і має назву нормальний пермутит. У каналах і порожнинах каркаса нормального пермутиту адсорбуються катіони й аніони домішок, які присутні у розчині, а також молекули води. Домішки і вода зв'язані з каркасом слабкими адсорбційними силами і при нагріванні можуть бути вилучені без руйнування основного каркаса. У залежності від складу домішок, концентрації лужних розчинів і температури в розчинах глиноземного виробництва може утворюватися ГАСН різної структури. $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot NaAl(OH)_4 \cdot H_2O$ – алюмінатний содаліт (C₁). У природі існує його аналог – мінерал содаліт - $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot 2NaCl$. Якщо склад нормаль-

ного пермутиту позначити «П», то склад алюмінатного содаліту можна представити у вигляді $(3П) \cdot NaAl(OH)_4 \cdot H_2O$.

Якщо пермутитом адсорбован каустичний луг, то утвориться лужний содаліт складу $(3П) \cdot NaOH \cdot H_2O$ чи $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot NaOH \cdot H_2O$. Адсорбція силікатних іонів приводить до утворення канкриніту $(3П) \cdot 0,5Na_2SiO_3 \cdot H_2O$, що у літературі називають також «цеоліт NaX». Його природний аналог – мінерал канкриніт - $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot 2NaCO_3 \cdot (3П) \cdot NaSO_4$ можуть утворюватися також:

$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ - анальнім

$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 6H_2O$ - мордент

$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ - нефелін + гідрат.

З підвищенням температури розчинність ГАСН зменшується, то опади гідроалюмосилікатів натрію утворюються переважно на поверхнях реакційної апаратури, що гріють. Найбільш сприятливі умови для утворення ГАСН типу содалітів (алюмінатний і лужний), у меншій мірі нозеану й канкриніту. Усі ГАСН розчинні в соляній кислоті.

За рахунок утворення ГАСН здійснюється обезкремнювання розчинів. Концентрація SiO_2 у них може бути знижена до $0,2 \dots 0,5$ г/дм³, а кремeneвий модуль розчинів підвищений до $300 \dots 600$ одиниць.

Подальше обезкремнювання розчинів може бути забезпечене за рахунок зв'язування SiO_2 у менш розчинні, ніж ГАСН з'єднання, наприклад, у гідрогранати. Гідрогранати алюмінію – це з'єднання ряду $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$. Особливістю їхнього утворення є здатність утворювати кристалічні структури з перемінним вмістом SiO_2 , причому кожна молекула SiO_2 заміняє дві молекули H_2O . Таким чином, загальна формула алюмінієвого гідрограната буде $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot (6-2n)H_2O$.

В умовах глиноземного виробництва утворюються гідрогранати, у яких вміст SiO_2 не перевищує одного моля. Численними дослідженнями встановлено, що з підвищенням температури й концентрації лугу в алюмінатному розчині ступінь насичення гідрограната по SiO_2 зростає. Якщо температура складає $50 \dots 100$ °C то вміст SiO_2 не перевищує $0,1$ і $0,2$ моль. При 220 °C і концентрації 100 г/дм³ Na_2O - досягає $0,6$

моля, а при 220 °С і концентрації Na₂O 100 г/дм³ гідрогранат має склад 3Ca·Al₂O₃·0,75SiO₂·4,5H₂O. Підвищення температури до 280 °С дозволяє одержувати гідрогранати з вмістом один моль SiO₂ - (3Ca·Al₂O₃·SiO₂·4H₂O). Для глибокого збезкремнювання розчинів з одержанням гідрогранатів у розчини необхідно вводити розрахункову кількість CaO в перерахуванні на розчинений SiO₂ і витримати при перемішуванні в умовах, що забезпечують утворення гідрогранатів заданого складу. Звичайно, глибоке збезкремнювання (друга стадія збезкремнювання) проводять при температурах 95...100 °С и атмосферному тиску з одержанням гідрогранатів складу 3Ca·Al₂O₃·0,3SiO₂·5,6H₂O. Рідше – в автоклавах при температурах 150...200 °С.

У результаті такої операції вміст SiO₂ у розчині може бути знижено до 0,01...0,1 г/дм³ і отримано розчин із кремневим модулем вище 1500 одиниць. При проведенні глибокого збезкремнювання з введенням CaO необхідно враховувати наступні вимоги:

1. Розчини перед збезкремнюванням повинні бути очищені від опадів утримуючих ГАСН чи інших більш розчинних, в порівнянні з гідрогранатом, силікатів. У протилежному випадку збезкремнювання буде супроводжуватися розкладанням ГАСН і переходом у розчин SiO₂.

2. Надлишок вапна понад необхідного на утворення гідрогранатів, може привести до додаткової втрати глинозему за рахунок утворення осаду трьохкальцієвого гідроалюмінату (3CaO·Al₂O₃·6H₂O).

3. Очищення від SiO₂ із використанням вапна зв'язано з додатковими втратами глинозему і його використовують у випадках, коли досягнутий рівень збезкремнювання за рахунок утворення ГАСН недостатній. При утворенні ГАСН складу Na₂O·Al₂O₃·1,7SiO₂·2H₂O в осад на кожен грам двооксиду кремнію, в середньому губиться один грам оксиду алюмінію. У випадку очищення з утворенням гідрогранатів втрати глинозему зростають у кілька разів. Наприклад, з гідрогранатом складу 3CaO·Al₂O₃·0,2SiO₂·5,6H₂O із кожним граммом SiO₂ губиться: $102/60 \cdot 0,2 = 8,5$ г Al₂O₃, (102 і 60 – молекулярні маси Al₂O₃ і SiO₂).

В алюмінатних розчинах при введенні CaO можуть утворюватися, крім алюмінієвих, залізисті, титанисті гідрогранати, а також гідрогранати змішаного складу. Склад залізистого гідрограната, за аналогією з алюмінієвим, виражається формулою

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot(6-2x)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Встановлено, що при збезкремнюванні вміст залізистих гідрогранатів може досягати 5...10% від загальної кількості алюмінієвого гідрограната.

Склад змішаних гідрогранатів виражається загальною формулою: $3\text{CaO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2)\cdot n(\text{SiO}_2, \text{TiO}_2)\cdot(6-2n)\cdot\text{H}_2\text{O}$

7.3 Сполуки заліза

Вміст оксидів заліза в бокситах може бути від 5 до 40%. Сполуки заліза представлені оксидами і гідроксидами й у невеликих кількостях карбонатами й сульфідами.

Розчинність сполук заліза в лужних розчинах мала і складає для тривалентного заліза приблизно 10 мг/дм^3 , двовалентного заліза (гідроксиди, сульфіди, оксисульфідиди) – до 30 мг/дм^3 і росте з підвищенням концентрації лугу в розчинах. Присутність у розчинах іонів двовалентного заліза сприятливо впливає на швидкість і повноту витягу глинозему.

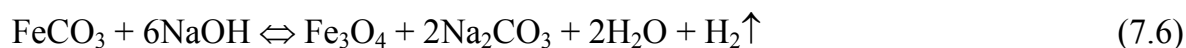
У лужних розчинах залізо може бути присутнім у вигляді катіонів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, і у вигляді аніонів $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

Оксиди заліза – гематит (Fe_2O_3) і магнетит (Fe_3O_4) не реагують із лугом і переходять у червоний шлам.

Гідроксиди заліза: гетит (FeOOH), гідрогематит $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, гідрогетит, лімоніт ($\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) в умовах вилуговування в автоклаві збезводнюються, втрачаючи кристалогідратну воду. При промиванні червоного шламу знову гідратуються і набухають, що значно погіршує відстоювання шламів. Вище 260°C дегідратація гідроксидів заліза при вилуговуванні стає зворотною.

Шамозит ($4\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) може мати ромбічну і моноклінну структуру. Шамозит з ромбічною структурою при вилуговуванні не розкладається, а з моноклінною – розкладається з утворенням ГАСН магнетиту й виділенням водню.

Сидерит (FeCO_3) в умовах вилуговування розкладається з утворенням соди, дрібнодисперсного магнетиту чи гідроксиду заліза:





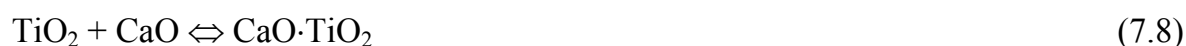
Пірит (FeS_2) інтенсивно розкладається вже при 180°C за схемою: пірит \Rightarrow гематит \Rightarrow магнетит. Реакція супроводжується перетворенням каустичного лугу в сульфід натрію, далі в сульфід і сульфат натрію. У результаті зростає в'язкість і щільність розчинів, збільшується їхня стійкість, збільшується корозія апаратури.

7.4 Сполуки титану

Вміст TiO_2 у бокситах може коливатися від часток відсотка до 5%. Основні мінерали титана: анатаз, рутил (TiO_2), ільменіт ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$), сфен ($\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$). Розчинність двооксиду титану в алюмінатних розчинах невисока: від 10 до 80 мг/дм³. Мінерали титана взаємодіють із лугом повільно з утворенням малорозчинних метатитанатів натрію складу NaHTiO_3 , $(\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O})$ і $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Титанати натрію у вигляді дрібних кристалів покривають поверхню діаспору і беміту, утворюючи плівку «повстяного» типу товщиною до 30 мкм. Плівка екранує поверхню алюмінієвих мінералів від лужного розчину і їхнє розчинення припиняється. В основному, негативну дію роблять титанати натрію на розчинення діаспору, тому що більш легко розчинні гіббсит і беміт до моменту утворення плівки вже перейдуть в розчин. У присутності в бокситі сполук титану витяг глинозему з діаспорових бокситів без добавок вапна не перевищує 30...50%. Титанати натрію при наступному промиванні червоного шламу гідролізуються з утворенням дрібнодисперсного $\text{Ti}(\text{OH})_4$.

Шкідливий вплив TiO_2 нейтралізують добавкою на вилуговування 3...5% CaO до маси бокситу. У результаті взаємодії CaO і TiO_2 утвориться кристалічний титанат кальцію ($\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$) що має структуру перовскіту.



Кристали титанату кальцію більш великі, ніж кристали титанату натрію, мають велику питому щільність і тому не утворюють суцільного покриття на частках гідроксиду алюмінію і не перешкоджають їхньому подальшому вилуговуванню. Утворення титанату кальцію сприяє також зниженню втрат лугу.

7.5 Сполуки ванадію

Вміст ванадію в бокситах – від 0,001 до 0,2% (угорські боксити).

Ванадій у бокситах не утворює самостійних мінералів. Катіони ванадію входять у грати гетиту й гематиту, частково асоціюються з органічними домішками бокситу. У розчин переходить п'ятивалентний ванадій у вигляді ванадату натрію Na_3VO_4 . Тривалентний ванадій з лугом практично не взаємодіє. У залежності від співвідношення трьох і п'ятивалентного ванадію в бокситі ступінь його переходу в розчин може бути від 20 до 80%, звичайно – на рівні 40%.

Ванадат натрію здатний накопичуватися в розчині і вміст V_2O_5 може досягати $1,5 \text{ г/дм}^3$. Вважають, що до вмісту $\text{V}_2\text{O}_5 = 0,5 \text{ г/дм}^3$ сполуки ванадію не мають істотно-го негативного впливу на процеси глиноземного виробництва, але частина ванадію виділяється на декомпозиції з $\text{Al}(\text{OH})_3$, далі попадає в продукційний глинозем, погіршуючи його якість. Сумарний вміст V_2O_5 , TiO_2 , оксидів Cr і Mn у глиноземі не повинний перевищувати 0,01%.

Введення в лужні розчини вапна помітно знижує перехід у розчин ванадію, що супроводжується утворенням малорозчинного ванадату кальцію $[\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2]$.

Розчинність Na_3VO_4 знижується при підвищенні концентрації Na_2O у розчині і його охолодженні. Цю властивість використовують для виведення ванадію з циклу Байєра при охолодженні оборотних розчинів середніх концентрацій до $20\text{...}30 \text{ }^\circ\text{C}$.

7.6 Сполуки фосфору

Вміст фосфору в бокситах – у середньому 0,3%, але може сягати 8%. Фосфор активно взаємодіє при вилуговуванні з лугом і переходить у розчин у вигляді фосфату натрію Na_3PO_4 . Вміст P_2O_5 в алюмінатних розчинах сягає $0,5\text{...}0,7 \text{ г/дм}^3$.

Сполуки фосфору виділяються на елементах реакційної апаратури, що гріють, утворюючи щільні опади.

При декомпозиції частина фосфору переходить у продукційний гідроксид.

Очищають розчини від фосфору введенням добавок вапна з одержанням шламу фосфату кальцію $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$. Виводять фосфор при охолодженні оборотних розчинів до $20\text{...}30 \text{ }^\circ\text{C}$. У шлам при цьому разом із содою й ванадієм випадає фосфат натрію.

7.7 Сполуки хрому

Вміст хрому в бокситах звичайно, знаходиться на рівні 0,1...0,3%, але може сягати 3%. У бокситах хром може ізоморфно входити в кристалічні ґрати беміту, алюмогетиту, каолініту або бути присутнім у вигляді мінералу хромпікотіта $[\text{Fe}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4]$ чи самостійної фази CrOOH ; Cr_2O_3 .

З лугом взаємодіє, в основному, шестивалентний хром, що утворює хромат натрію (Na_2Cr_4). Тривалентний хром реагує з лугом слабо. Концентрація Cr_2O_3 у розчинах може досягати 0,1...0,4 г/дм³.

Хром стабілізує діє на алюмінатні розчини, утруднюючи декомпозицію, частково переходить у продукційний гідроксид алюмінію й глинозем.

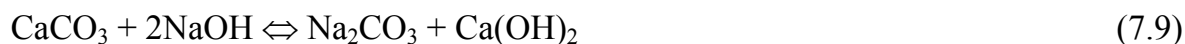
При введенні на вилуговування вапна в розчині утвориться погано розчинний хромат кальцію (CaCrO_4). Крім того, частково від 0,1 до 0,7 молей на моль Al_2O_3 оксиди хрому можуть входити до складу ГАСН і виводитися з червоним шламом або в результаті при збездкремнюванні розчинів.

7.8 Карбонати

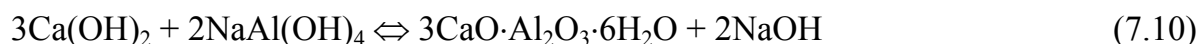
Вміст карбонатів (у перерахуванні на CO_2) може бути від 0,1 до 4,0%, але звичайно, не перевищує 0,5%.

Карбонати представлені сидеритом (FeCO_3), кальцитом (CaCO_3), доломітом ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), магнезитом (MgCO_3).

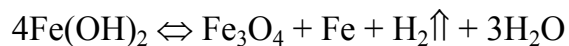
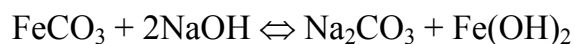
Усі карбонатні мінерали легко розкладаються лугом вже при 90 °С з утворенням соди за загальною схемою



При цьому частина активного каустичного лугу переходить у баластову – карбонатну. Крім того, надлишкова кількість високоактивних гідроксидів кальцію й магнію взаємодіє з алюмінатом натрію.



Сидерит розкладається з утворенням соди, гідроксиду, закису заліза й магнетиту



Високодисперсні оксиди заліза, що виділяються, погіршують відстоювання червоного шламу.

Концентрація соди в лужних розчинах поступово зростає, сягаючи рівноважних значень і визначається вмістом загального лугу в оборотному розчині. З ростом концентрації Na_2O в оборотному розчині вміст $\text{Na}_2\text{O}_{\text{вугл}}$ зменшується. Наприклад, в оборотних розчинах $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}} = 300 \text{ г/дм}^3$ вміст $\text{Na}_2\text{O}_{\text{вугл}} = 25 \text{ г/дм}^3$, а в розчинах із концентрацією $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}} = 200 \text{ г/дм}^3$ вміст $\text{Na}_2\text{O}_{\text{вугл}}$ складає 35 г/дм^3 .

Присутність $\text{Na}_2\text{O}_{\text{вугл}}$ у розчинах помітно підвищує їхню щільність і в'язкість, погіршує вилуговування, збільшує стійкість розчинів до розкладання, погіршує декомпозицію, сприяючи Perezdrіbnюванню гідроксиду алюмінію.

Соду, що накопичується в розчинах, при необхідності виводять на етапі випарювання. Карбонатний осад, що виділяється при випарюванні оборотних розчинів, називають «рудною» содою.

7.9 Органічні домішки

Органічні домішки, в основному, представлені бітумами і гумінами. Їхній вміст звичайно, не перевищує 0,5%, рідко сягаючи 2...3%. Бітуми практично не розчиняються в лужних розчинах. Гуміни містять, %: до 60 - C, до 40 - O_2 , 4...5 - H_2 і представлені фульвокислотами, гиматомелановими і гумусовими кислотами. Вони добре реагують із лугом з утворенням лужних гуматов, що поступово окислюються до оксалату натрію ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) і далі перетворюються на соду (Na_2CO_3). Перетворення відбувається повільно, за кілька циклів Байєра, тому у виробничих розчинах відбувається нагромадження органічних домішок і продуктів їхнього окислювання. Присутність деяких органічних сполук сприяє підвищенню витягу глинозему при вилуговуванні. Але основна частина органічних сполук різко погіршує процеси глиноземного виробництва: приводить до підвищення в'язкості розчинів, знижує витяг глинозему при вилуговуванні, збільшує газо- і піностворення в автоклавах, сприяє збільшенню втрат лугу, погіршує умови відстоювання червоного шламу і росту гідроксиду алюмінію на декомпозиції, приводить до зниження міцності гідроксиду і його здрібнюванню, погіршує

умови виділення домішок. Багато в чому цей вплив зв'язан із здатністю органічних речовин адсорбуватися на поверхні часток і кристалів, утворюючи плівки, гальмувати процеси розчинення і росту часток.

Особлива увага приділяється видаленню органічних домішок із розчинів і зниженню їхнього впливу на техніко-економічні показники способу Байєра.

Використовуються окисні способи, що забезпечують прискорення переходу органічних сполук у карбонатну форму. До них відносяться: продувка розчинів повітрям, озоном, добавки перекису водню (H_2O_2), перекису натрію (Na_2O_2) чи марганцевої руди, введення гіпохлоритів натрію й кальцію ($NaClO$ і $Ca(ClO)_2$), хлорату кальцію $Ca(ClO_3)_2$, електрохімічне окислювання і т. д.

Використовують адсорбційну здатність хімічних речовин і з'єднань. Органічні сполуки частково віддаляються на випарюванні, адсорбуючись на поверхні створюваних содових, ванадієвих і опадів, які містять фосфор. Використовують адсорбенти органіки: трьохкальцієвий гідроалюмінат ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$), технічний кізерит ($MgSO_4 \cdot H_2O$), синтетичні полімери (поліакрилові кислоти, сульфати полістиролу), деревне вугілля і т. д.

Застосовують варіанти хімічного очищення розчинів від органічних домішок із використанням з'єднань лужноземельних металів. У слабких лужних розчинах застосовують оксид і гідроксид кальцію. У розчинах середніх концентрацій застосовують оксид, гідроксид барію й алюмінати барію, розчинні навіть у міцних лужних середовищах.

7.10 Роль добавок вапна при вилуговуванні

Найбільш активним і універсальним реагентом, що використовується для очищення розчинів глиноземного виробництва від ряду домішок і інтенсифікації витягу глинозему є вапно і його з'єднання. Оксид кальцію вводять у кількості 2...5% від маси сухого бокситу на розмелі бокситу. Очищення від домішок (Ti, V, P, Cr, SiO_2) забезпечується за рахунок утворення при вилуговуванні важкорозчинних з'єднань $CaO \cdot TiO_2$; $Ca_3(PO_4)_2$; $Ca_3(VO_4)_2$; $CaCrO_4$, залізистих, титанистих і алюмінієвих гідрогранатів. Використання оксиду кальцію супроводжується частковою втратою оксиду алюмінію за рахунок утворення $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ і гідрогранатів різного складу, але, з огляду його активуючої дії, введення вапна в кількості до 5% вважається виправда-

ним. Замість вапна вводять $3\text{Ca}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що знижує втрати глинозему і забезпечує очищення від заліза й фосфору, ванадію на 90%, від титана – на 100%.

Особливе значення мають добавки вапна для розкриття бемітових і діаспорових бокситів. При вилуговуванні без добавок вапна розчинення цих мінералів значно погіршується.

В пересичених розчинах ГАСН виділяється переважно на поверхні кристалів беміту й діаспору, утворюючи щільну плівку, що перешкоджає їхній взаємодії з лужним розчином. Крім того, на діаспорі й беміті виділяються кристали титанату натрію, що також утворюють плівку, що екранує поверхню бокситу.

У присутності вапна в пульпі утвориться кристалічний гідрогранат, менш розчинний, ніж ГАСН. Концентрація SiO_2 у розчині знижується і ГАСН, що виділився на зернах діаспору, частково чи цілком розчиняється, забезпечуючи доступ розчину до поверхні гідроксиду алюмінію.

Оксид кальцію взаємодіє з TiO_2 , утворюючи кристалічний титанат кальцію, що запобігає формуванню плівки титанату натрію. До аналогічних результатів приводять добавки з'єднань інших лужноземельних металів - барію й стронцію.

7.11 Основні показники вилуговування

Результати вилуговування контролюють за двома головними показниками:

- фактичному каустичному модулю алюмінатного розчину ($\alpha_{\text{ал}}$), що повинний відповідати розрахунковому значенню каустичного модуля;
- фактичному хімічному витягу глинозему при вилуговуванні ($\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3}$).

Хімічний витяг визначають на підставі аналізів хімічних складів бокситу, що переробляється, і отриманого червоного шламу по формулі

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{A_6 - A_{\text{ш}} \cdot x}{A_6} \cdot 100 \quad (7.11)$$

де A_6 , $A_{\text{ш}}$ – вміст оксиду алюмінію в бокситі і червоному шламі, %;

x – вихід червоного шламу на одну тону бокситу, т/т.

Вихід червоного шламу визначають розрахунковим шляхом, приймаючи, що при вилуговуванні оксиди заліза з бокситу цілком переходять у шлам.

У такому випадку

$$F_6 = x \cdot F_{ш} \text{ отже } x = F_6 / F_{ш} \quad (7.12)$$

де $F_6, F_{ш}$ – відповідно вміст Fe_2O_3 у бокситі і червоному шламi.

Тоді формулу (7.11) можна представити у вигляді

$$\eta_{Al_2O_3} = \frac{A_6 - A_{ш} \cdot F_6 / F_{ш}}{A_6} \cdot 100 = \frac{A_6 \cdot F_{ш} - A_{ш} \cdot F_6}{A_6 \cdot F_{ш}} = 1 - \frac{A_{ш} \cdot F_6}{A_6 \cdot F_{ш}} \quad (7.13)$$

Для маложелезистих бокситів при визначенні виходу шламу можна використовувати дані про вміст у бокситі і шламi SiO_2, TiO_2 .

8 ТЕХНОЛОГІЯ ВИЛУГОВУВАННЯ. АПАРАТНЕ ОФОРМЛЕННЯ ПЕРЕДІЛУ ВИЛУГОВУВАННЯ. ТИПИ УСТАТКУВАННЯ.

8.1 Технологія вилуговування

Мета вилуговування – створити найбільш сприятливі умови для переведення оксиду алюмінію в розчин, забезпечивши максимальний витяг глинозему з бокситу при мінімальних витратах.

Вибір умов і технології вилуговування в першу чергу визначаються якістю бокситу. На показники вилуговування в найбільшій мірі впливають температура процесу й концентрація розчину. Різні сполучення цих параметрів визначають різноманіття варіантів технологій і схем вилуговування, використовуваних у практиці роботи глиноземних підприємств.

Чим нижче температура вилуговування, тим менші витрати на нагрівання, але гірші умови розкриття бокситів.

Чим нижче концентрація розчинів, тим менше витрати на випарювання, нижче витрата тепла, але гірші умови витягу глинозему і більші питомі потоки розчинів.

З підвищенням температури і концентрації розчинів ростуть енерговитрати на нагрівання, росте тиск в апаратах, ускладнюється конструкція і матеріалоемність реакційної і запірної апаратури й системи рекуперації тепла і т. д.

Температурний режим вилуговування може мінатися в широкому діапазоні – від 100 до 300 °С. Наприклад, низькотемпературне агітаційне вилуговування при 100...110 °С застосовують для вилуговування легкорозкриваємих гіббситових бокси-

тів на п'ятьох заводах, що працюють в Індії, Гвінеї, Казахстану і Ямайці. На більшості заводів звичайно використовують один із трьох температурних режимів, °С: 130...150, 230...255 і 260...280.

Концентрація оборотних лужних розчинів може бути від 80 до 350 г/дм³ Na₂O, наприклад, на деяких заводах США для вилуговування застосовують розчини 80...100 г/дм³ Na₂O с введенням на вилуговування для відшкодування втрат лугу, добавок соди і вапна. Вивчені варіанти використання розчинів 450...550 г/дм³ Na₂O (спосіб Байєра в сполученні зі способом Пономарьова-Сажина).

Доцільність вибору режиму вилуговування, апаратури й схеми визначається при остаточному підсумку економічних показників.

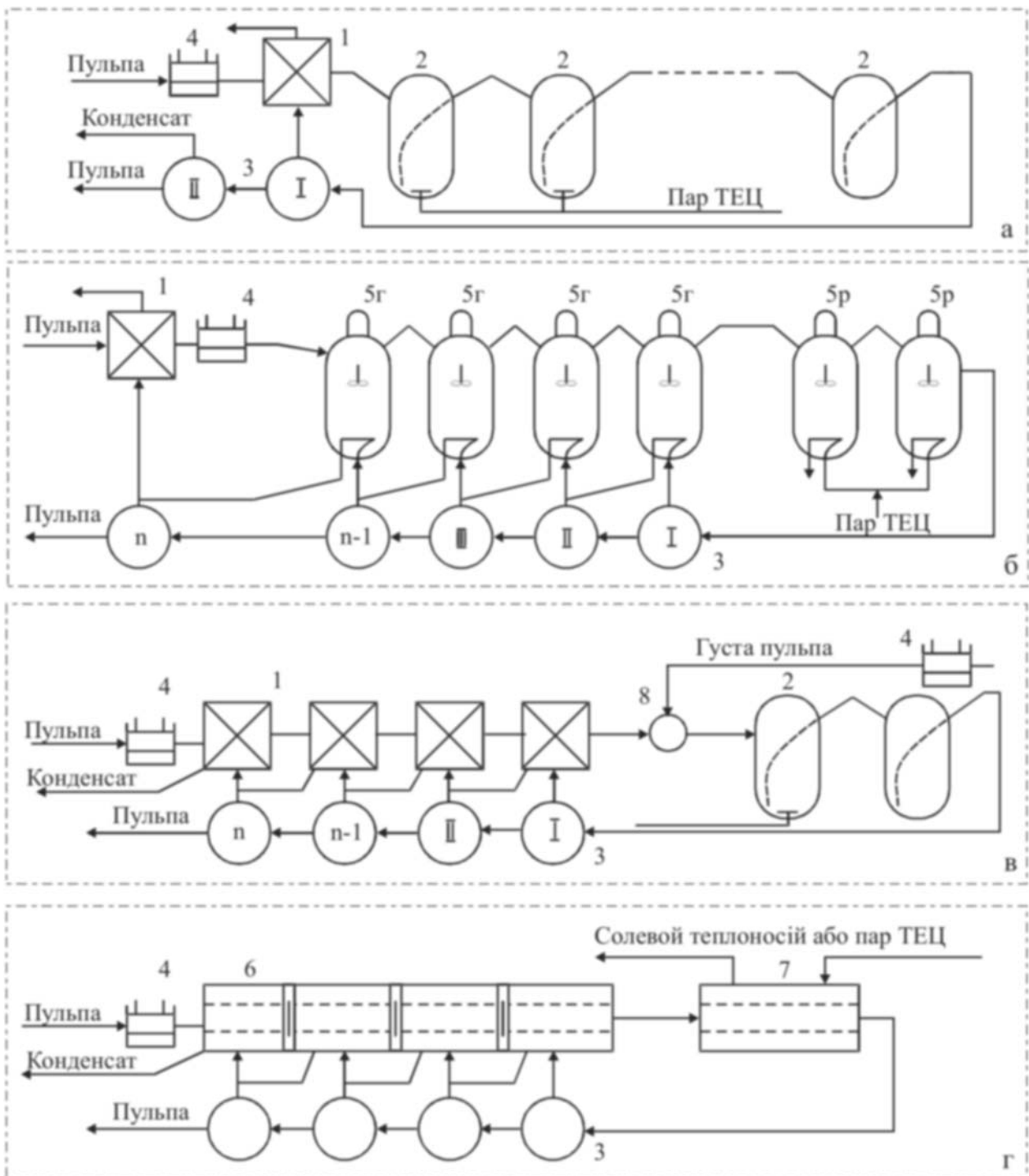
Основні підходи до апаратного й технологічного оформлення процесу вилуговування бокситів сформувалися у світі в 30-х роках минулого сторіччя.

У вітчизняній глиноземній промисловості у зв'язку з необхідністю роботи з діа-спор-бемітовими важкорозкриваємими бокситами, розроблялися й удосконалювалися варіанти, що передбачають використання концентрованих розчинів і високих температур вилуговування. В апаратному оформленні упор був зроблений на простоту конструкції й надійність роботи реакційних апаратів, що гріють.

У закордонній практиці (європейський варіант), орієнтованої на переробку в основному легкорозкриваємої гіббситової сировини, розвиток йшов по шляху зниження концентрації розчинів і температури вилуговування, удосконалювання системи рекуперації тепла і використання автоклавів із механічним перемішуванням і нагріванням глухою парою.

В останнє десятиліття розвиток одержали схеми й апарати, що забезпечують високотемпературне вилуговування пульпи (260...280 °С) з використанням розчинів слабких і середніх концентрацій.

Принципові блок-схеми варіантів апаратурно-технологічного оформлення безупинного вилуговування бокситів приведені на рис. 8.1.



- | | |
|--|---|
| 1. кожухотрубний підігрівник; | 6. підігрівники-теплообмінники; |
| 2. автоклав; | 7. реактор; |
| 3. сепаратор вилуженої пульпи; | 8. змішувач густої пульпи і гарячого розчину. |
| 4. насос високого тиску; | |
| 5. автоклав із пристроєм, що перемішує, і теплообмінною поверхнею; | |

Рисунок 8.1 Принципові блок-схеми апаратурно-технологічного оформлення безупинного вилуговування бокситів: а – варіант із нагріванням гострою паром; б – європейський варіант; в – двухпоточний варіант; г – варіант високотемпературного трубчастого вилуговування.

8.2 Вилуговування з нагріванням гострою парою

Для вилуговування використовують автоклави, нагріванням бокситової пульпи гострою парою (рис. 8.1 а). Гостру пару вводять безпосередньо в бокситову пульпу. Пара забезпечує перемішування пульпи, запобігаючи осадженню шламу, тобто відсутні механічні пристрої, що перемішують.

Передбачена двох, чи трьохступінчаста сепарація пульпи (двох, чи триразовий самовипар).

Отриману у відділенні мокрого розмелу пульпу протягом 4...8 годин витримують у мішалках сирої пульпи. Тут відбувається усереднення пульпи і часткове збезкремнювання розчину за рахунок утворення нерозчинного алюмосилікату натрію. При переробці бокситів із високим вмістом сірки в мішалки сирої пульпи подається повітря для окислювання сульфідних з'єднань, що містяться в пульпі. Збезкремнювання розчину в мішалках необхідно для зменшення заростання (інкрустації) трубок підігрівників гідроалюмосилікатом натрію яке в основному відбувається на перших стадіях нагрівання пульпи (до 150...160 °С). З видаткової мішалки 1 пульпу поршне-вими насосами високого тиску 4 нагнітають у трубчасті чи кожухотрубні підігрівники, де нагрівають до 140...160 °С. Нагрівають пульпу в підігрівниках так названою сепараторною парою. У залежності від прийнятого варіанта для нагрівання використовують сепараторну пару тільки першого сепаратора (першої ступіні) чи сепараторну пару першої і другої ступіней.

Підігріта пульпа надходить у батарею послідовно з'єднаних автоклавів 2. До потрібної температури пульпа нагрівається гострою парою, що подається у два перших автоклави. Ці автоклави батареї називають автоклавами що гріють, інші – реакційними. Пульпа, перетікаючи по переточних трубах з одного автоклава в інший, послідовно проходить всі автоклави. З останнього автоклава батареї пульпа через голчастий регулятор безупинно розвантажується в сепаратор першої ступіні 3, у якому підтримується більш низький тиск, чим тиск пульпи, що надходить. Внаслідок різкого зниження тиску пульпа в сепараторі скипає; пара, що утвориться при цьому, називається сепараторною.

Самовипар пульпи здійснюється у дві ступені. Високотемпературна пара, що утворюється в сепараторі першої ступіні, використовується для підігріву пульпи в пі-

дігрівниках. У сепараторі другої ступіні 3 (III) утворюється низькотемпературна пара, що використовується для підігріву води в конденсаційних (полочних) чи струминних підігрівниках. Гаряча вода надходить у бак, а з нього на промивання шламу. Для підігріву води використовується також вторинна пара, що утворюється в сепараторах конденсату, що відбирається також від баків гарячої води й агітаторів.

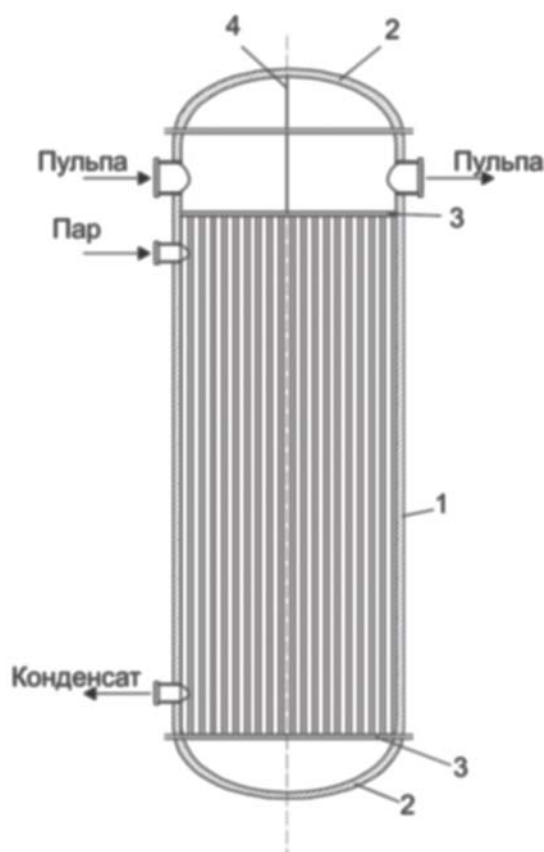
Із сепаратора другої ступіні так називана варена пульпа, що складається з алюмініатного розчину і червоного шламу, надходить у змішувач розведення, встановлений на мішалці розведення (агітаторі). Розведена промивною водою (промводой) пульпа надходить у відокремлення згущення й промивання червоного шламу.

Зразкові показники роботи автоклавної батареї з дворазовим самовипаром пульпи при вилуговуванні бокситів: нагрів пульпи в підігрівниках до 140...160 °С; в автоклавах, що гріють – до 230...240 °С (тиск 2,5...3 МПа); тиск у сепараторі першої ступіні 0,6...0,8 МПа; у сепараторі другої ступіні 0,06...0,08 МПа; час витримки пульпи в автоклавах 2 ч.

Для підігріву бокситової пульпи широко застосовують трубчасті (кожухотрубні) підігрівники з голівкою, що плаває. На рисунку 8.2 показано такий підігрівник. Сталевий корпус 1 підігрівника закритий зверху й знизу кришками 2; усередині кожуха в трубних ґратах 3 закріплені труби. Одні з трубних ґрат жорстко з'єднані з кожухом, інші спроможні переміщатися у вертикальній площині («плавати»), що попереджає деформацію трубок при їхньому подовженні під впливом високої температури. Вільний простір між верхніми трубними ґратами й кришкою розділено перегородкою 4 на дві частини, завдяки чому пульпа в підігрівнику робить два ходи: спочатку вона опускається трубками підігрівника, потім піднімається.

Сепараторна пара подається в межтрубний простір підігрівника, де конденсується. Тепло, що виділяється при конденсації, через стінки трубок передається пульпі. Конденсат, що утворюється, необхідно безупинно відводити з підігрівника, не допускаючи втрат пари, що несконденсувалася

Встановлені на заводах кожухотрубні підігрівники мають поверхні нагрівання, м²: 38, 100, 220, 540, 450. Наприклад, підігрівник із площиною нагрівання 38 м² має наступні розміри: діаметр кожуха 600 мм; у кожусі розміщено 56 трубок діаметром 32 мм і довжиною 6,9 м. Швидкість пульпи в трубках складає 1...1,5 м/с, що забезпечує коефіцієнт теплопередачі між парою і пульпою 25...33 МДж/(м²·ч·°С).



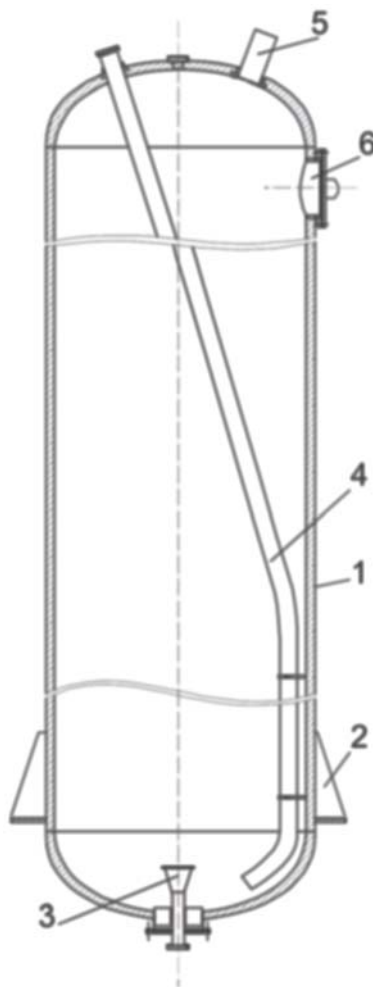
- 1 – корпус;
- 2 – кришки;
- 3 – трубні ґрати;
- 4 – перегородка

Рисунок 8.2 Трубчастий підігрівник

У випадку інтенсивного заростання трубок опадами замість кожухотрубних підігрівників встановлюють контактні теплообмінники, у яких пульпа нагрівається паром, що вводиться безпосередньо в пульпу.

Для вилуговування застосовують вертикальні автоклави з обігрівом гострою парою. Такий автоклав (рис. 8.3) являє собою суцільнозварну циліндричну судину 1 із сферичним днищем. До корпуса автоклава приварені лапи 2, якими він спирається на підтримуючу конструкцію. Для зменшення втрат тепла поверхня автоклава зовні, крім швів, покрита теплоізоляцією. Вгорі автоклава передбачені отвори для введення і вивантаження пульпи, відводу газів, підключення термометра й манометра. В автоклави, що гріють, у днище вмонтоване сопло 3 для подачі в автоклави пари, що гріє. Для вивантаження пульпи служить розвантажувальна труба 4. у верхній циліндричній

частині автоклава. У нижнім днищі передбачені люки для проведення ремонтних робіт і чищення автоклава. Число автоклавів у батареї - 6...10.



- 1 – циліндрична судина;
- 2 – лапи;
- 3 – сопло;
- 4 – розвантажувальна труба;
- 5 – завантажувальна труба;
- 6 – ремонтний люк

Рисунок 8.3 Автоклав із нагріванням пульпи гострою парою

Основні розміри автоклавів для вилуговування бокситів нагріванням пульпи гострою парою:

Ємність, м ³	25	50	72
Діаметр, мм	1600	2000	2600
Висота, мм	13500	17500	14600
Тиск робочий, МПа	4,0	3,5	1,2

Автоклави з нагріванням пульпи гострою парою відрізняються простотою конструкції й обслуговування. Недолік такого нагрівання – розведення пульпи конденсатом пари, що гріє, у результаті чого знижується концентрація лугу в розчині, яким боксит вилуговуються. Крім того, з пором у процес вводиться додаткова кількість води, яку надалі необхідно випарювати.

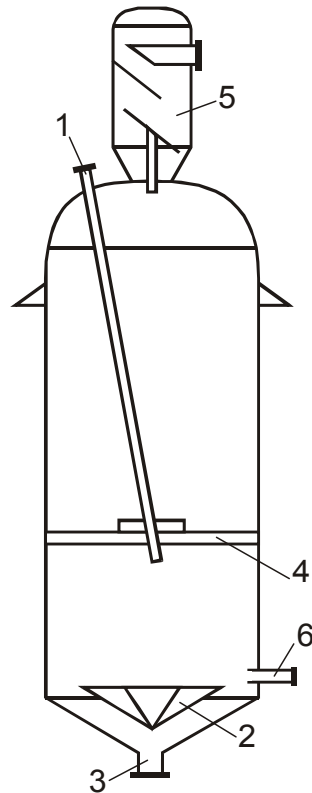
Такі автоклави, характеризуються великим відношенням висоти до діаметру ($h/d \geq 6$). Гідравлічний режим руху пульпи в них наближається до режиму ідеального витиснення. Пульпа, тобто боксит і розчин, рухається в автоклаві зверху вниз, при цьому практично не відбувається перемішування верхніх і нижніх шарів, тобто немає усереднення концентрації Al_2O_3 в обсязі всього автоклава, немає стрибків концентрацій і каустичного модуля $\alpha_{ал}$ при переході від одного автоклава до іншого. Вилуговування в такому режимі супроводжується рівномірним підвищенням концентрації Al_2O_3 , зниженням каустичного модуля пульпи й збереженням високих швидкостей реакції вилуговування.

Запобігання відкладенню шламу в нижній частині автоклава забезпечується високими вертикальними швидкостями потоку пульпи, що піднімається в розвантажувальній трубі.

У процесі вилуговування бокситу автоклави дуже інтенсивно обростають кіркою; до моменту чищення обсяг кірки й шламу в автоклаві заповнює 10% його обсягу. Міцна кірка, що утвориться на внутрішній поверхні автоклава, хоча і скорочує корисний обсяг автоклава, однак захищає його від впливу лужного середовища. Тому звичайна вуглецева сталь практично цілком стійка в умовах автоклавного вилуговування бокситу. Про це свідчать тривалий досвід промислової експлуатації автоклавів, механічні іпспити і металографічні дослідження зразків, вирізаних із стінки автоклава, що проробив тривалий час. Дослідження показали відсутність, як корозії, так і структурних змін (лужної крихкості) металу. В автоклавах також істотно знижується активність лугу в присутності бокситу.

Сепаратор (самовипарник) – апарат для зниження тиску (температури) і відокремлення водяної пари від пульпи. Сепаратор першої ступіні має форму й розміри автоклава. Другої ступіні – менше по розмірах. Сепаратор являє собою порожню циліндричну судину (рис. 8.4).

Пульпа надходить по завантажувальній трубі 1. Для захисту днища від дії струменя пульпи що надходить у сепаратор із великою швидкістю, мається відбійний броньовий пристрій 2. Охолоджена пульпа випускається із сепаратора через патрубок 3. Пара самовипару проходить через відбійну металеву сітку 4 для запобігання виносу крапель з апарата. Для уловлювання крапель пульпи, захоплених пором, служить пастка (інерційний розділитель крапель) 5.



1. завантажувальна труба;
2. відбійний пристрій;
3. патрубок;
4. металева сітка;
5. пастка;
6. розвантажувальна труба

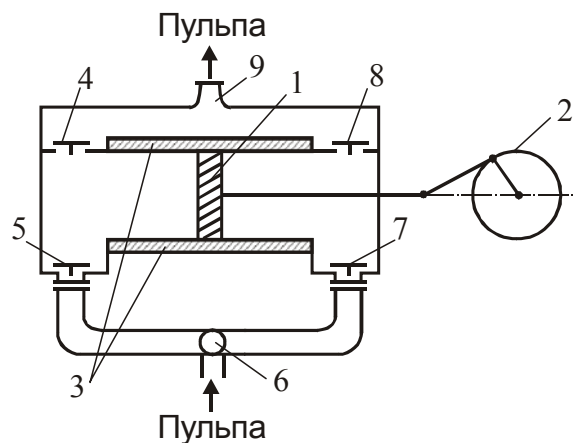
Рисунок 8.4 Сепаратор

У верхній частині сепаратора може бути додатково розташована спіраль і зливальна труба для стоку конденсату.

Рівень пульпи в сепараторі в процесі роботи підтримують постійним, що забезпечує стабільність роботи й одержання чистої сепараторної пари.

Для безупинної подачі сирої пульпи в автоклавні батареї використовують поршневі і мембранні високонапірні насоси, що забезпечують тиск 3,0...4,5 МПа (30...45 ат.). Схема поршневого насоса показана на рис. 8.5.

Поршень 1 за допомогою кривошипно-шатунного механізму 2 безупинно робить зворотно-поступальні рухи в циліндрі 3. При русі поршня вправо в лівій частині робочої камери насоса створюється розрідження, а в правій - тиск. Нагнітальний клапан 4 при цьому закритий, а всмоктувальний клапан 5 відкритий, і пульпа через усмоктувальний трубопровід 6 надходить у ліву частину робочої камери. Одночасно з правої частини камери, де клапан 7 закритий, а клапан 8 відкритий, пульпа під дією створюваного поршнем тиску через нагнітальний штуцер 9 надходить у повітряний компенсатор.



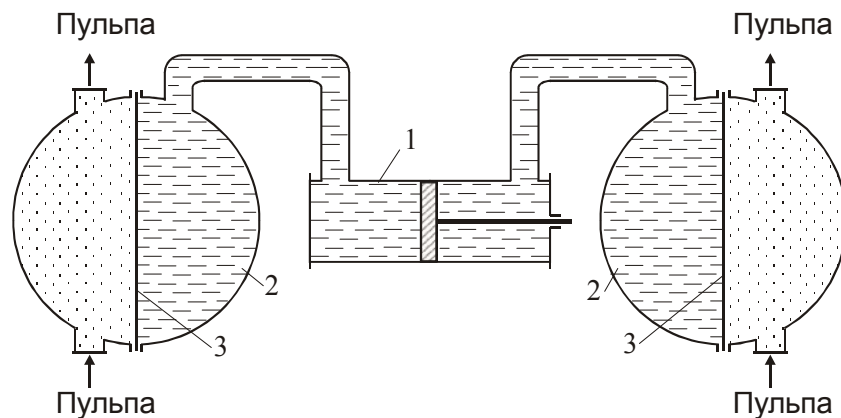
- | | |
|----------------------------------|------------------------------|
| 1. поршень; | 5, 7. клапани що всмоктують; |
| 2. кривошипно-шатунний механізм; | 6. трубопровід що всмоктує; |
| 3. циліндр; | 9. штуцер для нагнітання. |
| 4, 8. клапани що нагнітають; | |

Рисунок 8.5 Схема поршневого насоса

Компенсатор заповнений стисненим повітрям і служить для вирівнювання потоку пульпи в нагнітальному трубопроводі. Продуктивність насоса регулюють зміною числа оборотів електродвигуна, яким приводяться в рух кривошипно-шатунний механізм і поршень насоса. Продуктивність насоса 60...120 м³/година.

Основний недолік поршневих насосів – швидке зношення деталей (поршнів, штоків, клапанів), що безпосередньо зітхаються з абразивною й лужною пульпою. Цей недолік в значній мірі усунутий в мембранних насосах, поршні й штоки яких працюють у нейтральному середовищі (у воді).

Мембранний насос (рис. 8.6) складається з циліндра і двох корпусів. Кожен корпус гумовою мембраною розділений на дві камери, одна з яких заповнена водою і сполучена з циліндром. Інша камера заповнена пульпою і поєднується з трубопроводами що всмоктують і нагнітають. Мембраною служить автомобільна покришка. Зворотно-поступальні рухи поршня в циліндрі викликають поперемінно зміну тиску на мембрану і її коливання. Пульпа при цьому також поперемінно засмоктується в камеру і виштовхується з неї. Продуктивність насоса 180 м³/ч.



1. циліндр із поршнем;
2. корпус;
3. мембрана.

Рисунок 8.6 Схема мембранного насоса

Сучасна автоклавна батарея являє собою автоматизовану установку безупинної дії. Керування технологічним режимом такої батареї складається в автоматичній і дистанційній підтримці заданих тисків у батареї, температури вилуговування, рівня пульпи в сепараторах. Реєструються й контролюються також витрата, тиск і температура пари, що гріє, тиск у сепараторах, температура нагрівання пульпи в підігрівниках, лужність конденсату і деякі інші показники.

Температура вилуговування регулюється зміною витрати пари, тиск – зміною гідравлічного опору батареї за допомогою голчастого регулюючого вентиля, встановленого на виході в сепаратор першої ступіні.

При сепарації автоклавної пульпи тепло, витрачене на її нагрівання, регенерується й використовується для нагрівання свіжої пульпи в теплообмінниках.

Апаратурно-технологічні рішення представленої схеми (рис. 8.1 а) мають достоїнства і недоліки. Достоїнства:

- простота технологічного оформлення й конструкції апаратури;
- відсутність механізмів, що перемішують, і складної запірної арматури;
- низька металоємність, немає сильного заростання опадами поверхонь, що гріють, при вилуговуванні;
- забезпечення гідравлічного руху пульпи при вилуговуванні близького до режиму ідеального витиснення;
- забезпечення тривалої й безпечної експлуатації автоклавів.

Недоліки:

- розведення автоклавної пульпи при нагріванні гострою парою;
- високі теплотрати (16...17 ГДж/(1т Al_2O_3));
- низький коефіцієнт (30...35 %) використання тепла при двосторонній сепарації.

8.3 Вилуговування з нагріванням глухою парою і механічним перемішуванням

В основі апаратно-технологічної схеми безупинного вилуговування європейського варіанта (рис. 8.1 б) лежить використання автоклавів з механічним перемішуванням із нагріванням глухою парою і багатоступінчастою сепарацією.

Автоклавна батарея складається із з'єднаних послідовно ланцюгів автоклавів і сепараторів. Сепарація пульпи після вилуговування здійснюється в 7...10 сепараторах з використанням сепараторної пари для нагрівання пульпи в автоклавах, що гріють, і підігрівниках.

Сиру пульпу, після витримки протягом 4...8 годин у мішалках сирої пульпи, подають у кожухотрубний підігрівник 1. Для нагрівання використовують сепараторну пару останніх ступіней самовипару (сепарації). Високонапірним насосом 4, що може розташовуватися як до, так і після підігрівника, пульпу накачують у послідовно встановлені автоклави-підігрівники (5 г), що обігріваються сепараторною парою, і реакційні автоклави (5 р), що обігріваються парою ТЭЦ. Всередині автоклавів знаходиться система трубок, що гріють, у які подають пару і через стінки яких відбувається нагрівання пульпи.

Конденсат, що утвориться при конденсації пари, виділяється з автоклавів у самовипарники конденсату. Конденсат свіжої пари після самовипару повертається на ТЭЦ, конденсат вторинної (сепараторної) пари використовується для промивання шламу. Пару самовипару конденсату свіжої пари використовують для обігріву випарних апаратів на переділі випарки.

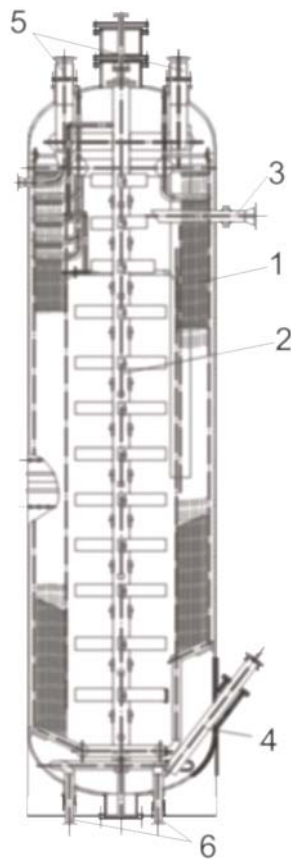
Зразкові технологічні показники роботи батареї при переробці бокситів: температура нагрівання пульпи в підігрівниках від 60 до 75 °С, в автоклавах-підігрівниках – до 165...180 °С, в автоклавах, що гріють до 240 °С. Час витримки пульпи в автоклавах 1 година.

Конструкція автоклава з нагріванням глухою парою і механічним перемішуванням пульпи зображені на рис. 8.7. Такі автоклави мають більш складну конструкцію. Пару подають в елементи, що гріють, де вона контактує безпосередньо з пульпою (глуха пара). Обсяг таких автоклавів встановлених на одному із заводів України – 80 м³. Корисний обсяг – 71 м³. Два розігрівуючих елементи автоклава можуть бути представлені пучками труб чи змієвиковими гірляндами, з'єднаними в єдину систему.

Площа зовнішньої поверхні труб, що гріють, 440 м² і більш. Матеріаломісткість таких автоклавів у 4 – 5 разів більше, ніж в автоклавів із нагріванням гострою парою. Теплообмін між парою і пульпою відбувається при мінімальній різниці температур через стінки трубок, що вимагає розвиненої теплообмінної поверхні й використання пристроїв, що перемішують. Інкрустація (виділення опадів) на поверхні трубок різко знижує теплопередачу. Наприклад, шар осаду товщиною 1...1,5 мм знижує теплопровідність майже вдвічі. Коефіцієнт теплопередачі в автоклавів-підігрівників практично в 2 рази нижче, ніж у трубчастих підігрівників.

Перемішування пульпи при високих температурах і тиску приводить до необхідності створення надійної запірної й ущільнювальної апаратури.

Вилуговування пульпи протікає в режимі близькому до режиму ідеального перемішування. З однієї сторони такий режим сприятливий для прискорення дифузійних процесів нагрівання й взаємодії. З іншої сторони за рахунок перемішування відбувається усереднення складів менш насичених оксидом алюмінію пульпи, що надійшла з попереднього автоклава з більш насиченою пульпою, що в цілому погіршує швидкість вилуговування.



- | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1. нагрівальні трубки; | 4. штуцер для вивантаження пульпи; |
| 2. мішалка; | 5. паровий штуцер; |
| 3. штуцер, для завантаження пульпи; | 6. штуцер для конденсату. |

Рисунок 8.7 Автоклав із нагріванням пульпи глухою парою

Основними перевагами автоклавів із нагріванням глухою парою є:

- мала швидкість відкладень, що інкрустують, на поверхнях, що гріють;
- відсутність розведення пульпи парою.

Схема вилуговування з використанням автоклавів, що нагріваються глухою парою, енергетично більш досконала. Вона забезпечує, за рахунок багатоступінчастої сепарації, тепловитрати на рівні 8,4 ГДж/т Al_2O_3 (тобто у два рази нижче, ніж у варіанті з використанням гострої пари). Коефіцієнт використання тепла досягає при цьому 80 %.

У процесі вилуговування в результаті взаємодії мінералів бокситу з лужно-алюмінатним розчином утвориться ряд нерозчинних з'єднань. Кристали цих з'єднань виділяються на поверхні часток бокситу і на поверхнях що гріє і реакційної апаратури. Найбільше активно вони виділяються на поверхнях, що гріють: усередині трубок підігрівників, на елементах автоклавів, що гріють, і т. д., екрануючи ці поверхні, по-

гіршуючи теплопередачу через них, зменшуючи корисний обсяг реакційної апаратури. У результаті збільшується витрата тепла на нагрівання, знижується продуктивність вилуговування. Привертає увагу те, що у визначених температурних інтервалах інтенсивність утворення опадів збільшується і їхній склад характеризується переважним вмістом тих чи інших з'єднань.

В інтервалі 100...140 °С опади в основному складаються з ГАСН, гематиту і частково беміту.

В інтервалі 170...210 °С утворюються титанати кальцію, частково ГАСН типу канкрититу, гематиту, магнетиту. Вміст TiO_2 у них досягає 37 %, а CaO – 25 %.

При 250...280 °С виділяються опади фосфатів кальцію з високим вмістом CaO (до 35 %) P_2O_5 (до 25 %), з домішкою гематиту.

Очищення від опадів трудомісткий процес. Застосовують:

- механічне очищення з використанням пневмодрелі чи фрез;
- промивання кожухотрубних підігрівників пароконденсатною сумішшю;
- хімічне очищення з промиванням розчином каустичного лугу, сірковою або соляною кислотою, сумішшю 10 % розчину соляної і щавлевої кислот, 3% розчином фтористоводневої кислоти;
- термічне очищення з нагріванням елементів, що гріють, за допомогою форсунок з наступним промиванням водою.

Для зменшення чи запобігання інтенсивності утворення опадів, що інкрустують, запропоновано:

- приміняють тривалу (до 10 годин) попередню витримку сирової пульпи, бажано при підвищених температурах (60...90 °С), для її попереднього обезкремнювання. ГАСН що створюється при цьому виділяється в обсязі пульпи і на поверхні часток бокситу;
- при можливості, знизити дозування вапна на вилуговування, що зменшить імовірність утворення малорозчинних титанатів, фосфатів, ванадатів кальцію;
- забезпечити мінімальний температурний перепад між температурою нагрівача й пульпи, щоб зменшити концентраційне пересичення пульпи в зоні на-

- грівання. Такий само результат забезпечує нетривала витримка нагрітої пульпи в температурних інтервалах найменш активного утворення опадів;
- використання попередньої магнітної чи електромагнітної обробки пульпи;
 - застосування низькотемпературного вилуговування;
 - використання двопоточної схеми вилуговування бокситів.

8.4 Двопоточна схема вилуговування

Сутність двопоточної схеми вилуговування, що використовується на деяких заводах США, (див. рис. 8.1 в) полягає в тому, що оборотний розчин поділяють на дві нерівні частини. Основну частину розчину нагрівають у теплообмінниках сепараторною парою і свіжою парою до заданої температури і змішують у спеціальному апараті з густою пульпою, приготовленою на основі бокситу і другої частини оборотного розчину. Догрів до температури вилуговування здійснюється гострою парою. У такому варіанті нагрівання виключається контакт бокситової пульпи з поверхнями, що гріють, і, отже, запобігається ймовірність виділення опадів на них. Недолік схеми полягає в необхідності захисту апаратури від лужної корозії при нагріванні оборотних високомодульних лужних розчинів. Крім того, рівень тепловитрати в такій схемі вище, ніж в однопоточній. Схема зарекомендувала себе при вилуговуванні гіббситових високоякісних бокситів при порівняно низьких температурах вилуговування і слабких оборотних розчинів. Зіставлення основних показників переробки бокситів із використанням оборотних розчинів середніх (I) і слабких (II) концентрацій приведені в табл. 8.1.

Таблиця 8.1 Основні показники вилуговування бокситів розчинами середніх (I) і слабких (II) концентрацій

Найменування показників	Варіант	
	I	II
1	2	3
Концентрація Na_2O_K в сфері вилуговування, г/дм ³ .	170...250	80...130
Температура після рекупераційного підігріву, °С.	135...185	110
Температура вилуговування, °С.	200...250	140...145
Тиск в автоклавах, МПа.	1,2...5,0	0,4

1	2	3
Каустичний модуль алюмінатного розчину.	1,5...1,75	1,5...1,6
Відношення $\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$ до $\text{Na}_2\text{O}_\text{об}$, %	7...10	20...40
Кількість Al_2O_3 , одержуваного з 1 м ³ лугу, кг	90...150	50...80
Витяг глинозему, % від практично можливого	95...96	96...98
Кількість червоного шламу на 1 т Al_2O_3 , т	1,0...1,4	0,35...0,45

Показники свідчать, що навіть при низьких температурах і застосуванні слабких оборотних розчинів може бути забезпечений високий витяг глинозему з гіббситових бокситів.

8.5 Високотемпературне вилуговування

Одним з найбільш істотних факторів інтенсифікації й підвищення ефективності вилуговування є підвищення температури процесу. При рості температури:

- створюються умови для підвищення розчинності оксиду алюмінію в розчині;
- забезпечується розкладання важкорозчинних форм оксидів алюмінію (діаспор, беміт, алюмоферити); тобто універсальність переробки будь-якого виду алюмінієвої сировини;
- прискорюються процеси вилуговування;
- забезпечується можливість зниження концентрації оборотного розчину;
- утвориться червоний шлам, що добре відстоюється і добре відмивається.

Усі ці переваги забезпечують у свою чергу:

- зниження питомих потоків на 1т продукційного глинозему на 30...40% і підвищення ефективності обороту лугу;
- зниження витрати тепла на випарці за рахунок використання слабких оборотних розчинів.

Підвищення температури вилуговування неминуче приводить до збільшення витрат тепла на нагрівання пульпи й необхідності використання апаратури, що забезпечує надійну роботу при високих тисках. Таким чином, з підвищенням температури вилуговування необхідно забезпечити ефективну систему теплообміну й регенерації тепла.

Дослідженнями було показано, що при нагріванні вище 250 °С використання автоклавів стає проблематичним у зв'язку з підвищенням тиску в системі вилуговування, необхідністю одержання пари з високими параметрами, ускладненням конструкції й вартості автоклавних батарей. Для високотемпературного вилуговування знайшла застосування технологія трубчастого вилуговування з використанням апаратів типу «труба в трубі» що складається з декількох секцій.

Блок-схема високотемпературного вилуговування показана на рис. 8.1 р. Схема передбачає нагрівання пульпи в трубчастих теплообмінниках із використанням для нагрівання вторинної пари отриманої при багатоступінчастій сепарації. Кожну секцію теплообмінника (6) обігрівають сепараторною парою відповідного сепаратора (3). Пару подають у кільцевий простір між внутрішньою й зовнішньою трубою теплообмінника. Бокситову пульпу, що нагрівається, подають по внутрішній трубці зі швидкістю 1...1,5 м/с, накачуючи в систему високонапірним насосом (4). Характер руху пульпи відповідає умовам ідеального витиснення. В міру підвищення температури в пульпі зберігається висока швидкість розчинення гідроксидів алюмінію за рахунок збільшення рівноважної концентрації Al_2O_3 , зниження в'язкості розчину, прискорення хімічної взаємодії і дифузійних процесів: збільшення концентрації глинозему в розчині супроводжується ростом його температури й інтенсифікацією вилуговування.

Для остаточного нагрівання пульпи в реакторі 7 до температури вилуговування замість пари використовують висококипучий органічний чи сольовий теплоносій, нагрітий у спеціальній котельні. Після короткочасної витримки при реакційній температурі вилужена пульпа проходить через батарею сепараторів (3). Сепараторну пару направляють у відповідні секції теплообмінника, а конденсат, що утвориться, відводять у самовипарники конденсату. Для підігріву пульпи можуть бути використані пульпові теплообмінники типу «труба в трубі» у який здійснюється прямий протиточний теплообмін між гарячою пульпою й пульпою, що надходить на вилуговування.

Тепловитрати при використанні високотемпературного вилуговування знаходяться на рівні 6 ГДж/т Al_2O_3 .

9 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЗГУЩЕННЯ Й ПРОМИВАННЯ ШЛАМУ. ОСНОВНЕ УСТАТКУВАННЯ Й ВИМОГИ ДО ПЕРЕДІЛУ. ВПЛИВ ФЛОКУЛЯНТІВ І КОАГУЛЯНТІВ НА ЗГУЩЕННЯ ШЛАМІВ. СКЛАД І ШЛЯХИ УТИЛІЗАЦІЇ ЧЕРВОНИХ ШЛАМІВ.

У результаті вилуговування бокситу утвориться алюмінатна пульпа, що складається з концентрованого, насиченого оксидом алюмінію, алюмінатного розчину і нерозчинних у лужному розчині складових бокситу (червоний шлам). Пульпою чи суспензією називають гетерогенні системи, що складаються з рідини і зважених твердих часток. Розчин алюмінатної пульпи має каустичний модуль 1,4...1,7. Вміст луку в ньому практично такий же, як і в оборотному розчині (200...300 г/дм³), за винятком частини Na₂O, зв'язаної в гідроалюмосилікати натрію які перейшли в шлам. Такі алюмінатні розчини мають високу щільність і в'язкість.

Вміст твердого (червоного шламу) в автоклавній пульпі складає звичайно 80...100 г/дм³, хоча, у залежності від складу бокситу й концентрації розчину, може досягати 250 г/дм³. Основна маса часток твердої фази має розмір менш 0,01 мм і осідає надзвичайно повільно.

Задачі переділу:

1. Найбільш повно й ефективно відокремити алюмінатний розчин від червоного шламу;
2. Одержати чистий алюмінатний розчин заданої концентрації з мінімальним вмістом суспензій і домішок;
3. Одержати червоний шлам із низькою вологістю, придатний до утилізації.

Ефективність поділу пульпи визначається її фізико-механічними характеристиками (розмір часток твердої фази, щільність твердої й рідкої фаз, в'язкість середовища і т. д.) і методом поділу який використовується.

З відомих промислових методів поділу суспензій (фільтрування, центрифугування, згушення) практичне застосування для відокремлення червоного шламу знайшов метод згушення в сполученні з промиванням. Згушення засноване на осадженні твердих часток пульпи під дією сили ваги.

При стаціонарному сталому процесі осадження, при низьких концентраціях твердої фази, кожна тверда частка осідає з визначеною швидкістю, що залежить від

щільності частки, її розміру й сили опору рідкого середовища. Ця швидкість, швидкість вільного осадження (V), із достатнім ступенем точності, для часток розміром 1...100 мкм, може бути визначена по формулі Стокса (9.1).

$$v = \frac{d^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2)}{18 \cdot \mu}, \quad (9.1)$$

де v – швидкість вільного осадження, м/с;

μ – в'язкість середовища, кг·с/м²;

d – умовний діаметр частки, м;

ρ_1 і ρ_2 – щільність (питома маса) відповідно частки і середовища, кг/м³.

Частки діаметром менш 0,1 мкм в умовах згущення практично не осаджуються.

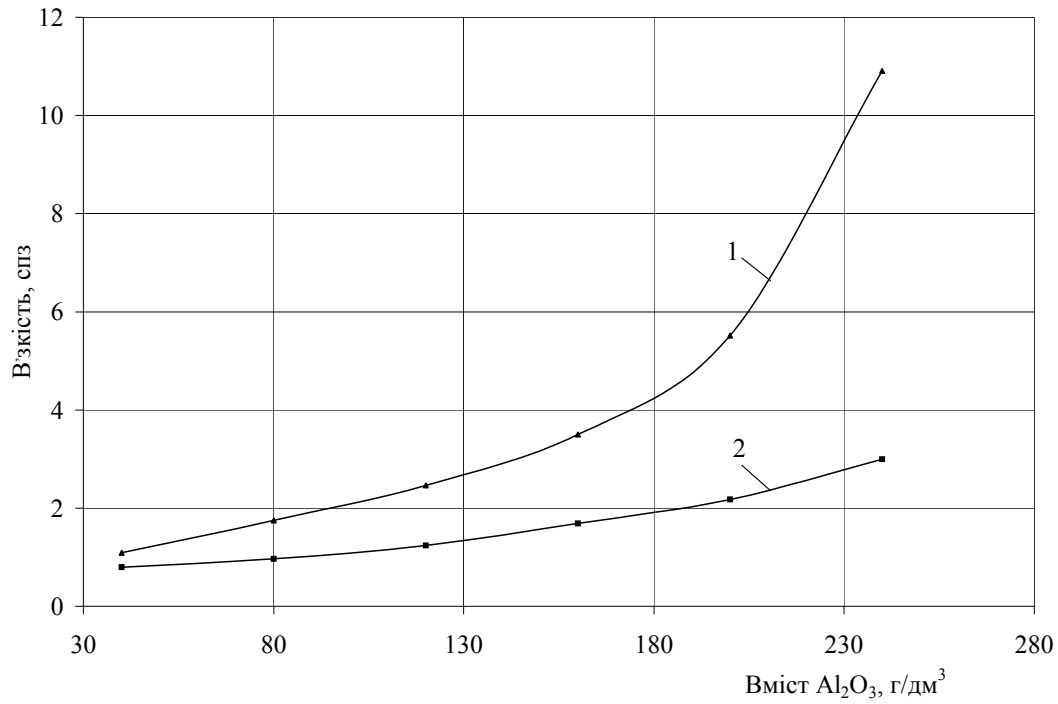
У реальних умовах осадження при застосуванні формули Стокса варто додатково враховувати вплив на швидкість руху частки її форми, взаємодія частки з рідким середовищем, взаємний вплив часток одна на одну, наявність додаткових потоків у рідині і т. д.

Вплив цих факторів враховують уведенням відповідних коефіцієнтів і виправлень. З підвищенням концентрації твердої фази в пульпі істотну роль починає грати процес взаємного впливу часток один на одного, включаючи механічне, хімічне, електростатичне і т. д. Швидкість осадження часток сповільнюється, наближаючи в цілому до швидкості найбільше повільно осідаючих часток. Цей режим називають стиснутим чи солідарним осадженням. Надалі концентрація твердих часток в обложеному шарі зростає настільки, що процес осадження переходить у стадію ущільнення осаду, що супроводжується витисненням рідини з простору між частками.

Таким чином, швидкість і ефективність осадження визначається багатьма взаємозалежними факторами, серед яких основну роль грають в'язкість, щільність і склад рідкого середовища; розмір, природа й властивості твердих часток; використання добавок, що інтенсифікують процес.

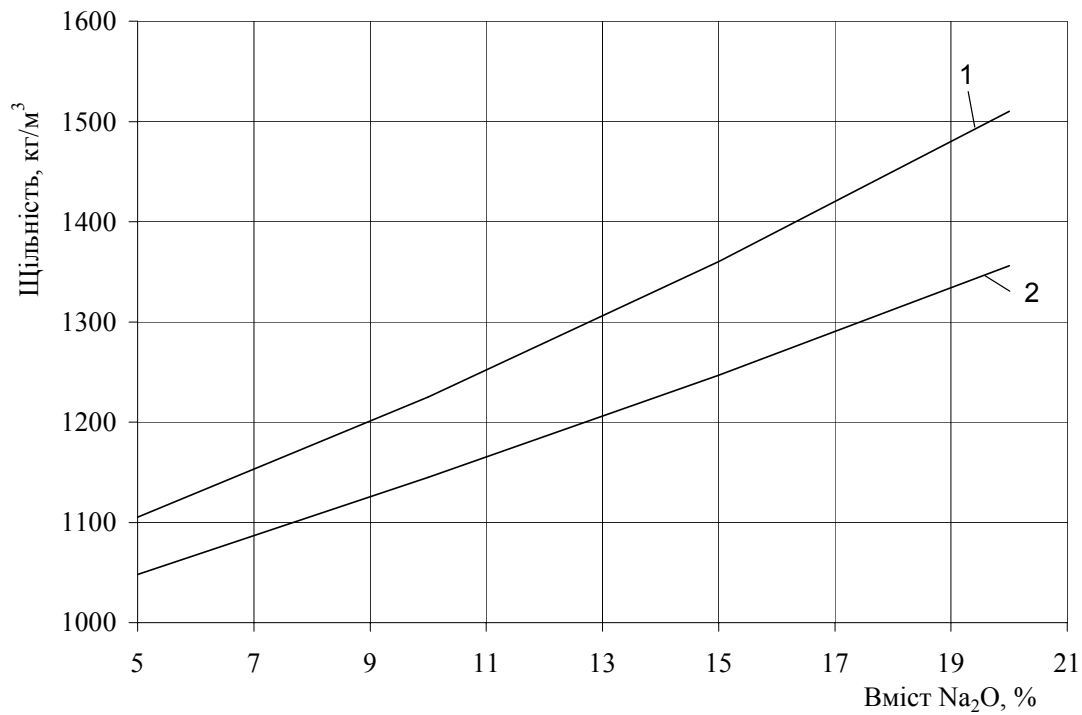
9.1 В'язкість і склад рідкої фази

В умовах глиноземного виробництва відстоювання часток червоного шламу відбувається в середовищі алюмінатного розчину. В'язкість і щільність алюмінатного розчину в значній мірі залежать від його концентрації й температури (рис. 9.1 і 9.2).



1 - при температурі 40 °С; 2 - при температурі 80 °С

Рисунок 9.1 В'язкість алюмінатних розчинів при $\alpha_{\text{ал}} = 1,48$



1 - при температурі 20 °С; 2 - при температурі 100 °С

Рисунок 9.2 Щільність алюмінатних розчинів

Зі зменшенням концентрації алюмінатного розчину в'язкість і щільність розчину зменшуються. Зниженню в'язкості й щільності розчину сприяє також підвищення температури. Наприклад, (рис. 9.1), підвищення температури з 40 °С до 80 °С приводить до зниження в'язкості розчину в 2,1 рази.

При виборі умов відстоювання і промивання червоних шламів варто враховувати також вплив цих параметрів на показники наступних переділів: декомпозиції й випарки.

Розведення алюмінатних пульп з однієї сторони приводить до інтенсифікації процесів відстоювання й поліпшенню відмивання шламу. З іншої сторони при розведенні знижується стійкість розчинів, починається їхній гідроліз у системі промивання. Крім того, введення води на розведення й промивання приводить до необхідності її наступного випарювання, що підвищує енерговитрати. Алюмінатні розчини після розведення повинні залишатися досить стійкими в період промивання, пересиченими оксидом алюмінію в умовах декомпозиції. При цьому в них повинно бути введене мінімально необхідна кількість води, що забезпечує якісне промивання.

Таким вимогам відповідають алюмінатні розчини концентрацією 100...160 г/дм³ Na₂O при температурі 95...100 °С. На практиці промивання ведуть з одержанням алюмінатних розчинів утримуючих 140...160 г/дм³ Na₂O.

Негативний вплив на процеси осадження роблять домішки SiO₂, соди, сульфідів, сульфатів, хлоридів, органічних і інших з'єднань, що є присутнім у розчинах. Крім того, що вони підвищують в'язкість і щільність розчинів, тим самим, погіршуючи відстоювання червоних шламів, іони домішок взаємодіють із частками червоного шламу, утворюючи сольватні і гідратні оболонки. Встановлено, що в алюмінатних розчинах із концентрацією більш 80 г/дм³ Al₂O₃ більшість часток червоного шламу мають позитивний заряд. Заряджені частки в умовах відстоювання і промивання притягають із розчину іони протилежного заряду. Частки, оточені аніонами OH⁻ (гідратна оболонка) чи аніонами Al(OH)₄⁻; CO₃²⁻; Cl⁻ (сольватна оболонка) утворюють великі малорухомі структури, що погано осідають у розчинах. Крім того, аніони OH⁻ можуть розряджатися на поверхні позитивно заряджених часток шламу з утворенням води і виділенням кисню. Газова плівка кисню, що виділилася, адсорбується на поверхні часток, погіршує її змочування і перешкоджає осадженню.

9.2 Вплив розміру, природи й властивостей часток червоного шламу на їхнє осадження

Алюмінатна пульпа є полідисперсною суспензією, що містить частини різного розміру. По дисперсному складі суспензії поділяють на:

1. грубі – розмір часток більш 100 мкм, ($>10^{-4}$ м);
2. тонкі – розмір часток 0,5...100 мкм, ($5 \cdot 10^{-8}$... $5 \cdot 10^{-4}$ м);
3. каламуть – розмір часток 0,1...0,5 мкм, ($1 \cdot 10^{-8}$... $5 \cdot 10^{-8}$ м);
4. золі – розмір часток менш 0,1 мкм, ($<1 \cdot 10^{-8}$).

Дослідження показали, що переважно частки червоного шламу мають розміри менш 10 мкм і за дисперсною характеристикою пульпи відносяться до категорії тонких, що важко осаджуються суспензій. При цьому вміст фракцій розміром 100 мкм у шламах може досягати 10...15 %. Величина часток червоного шламу залежить від ступеня здрібнювання бокситу перед вилуговуванням, мінералогічного складу бокситу й умов вилуговування. У процесі вилуговування відбувається додаткове самоздрібнювання часток за рахунок хімічної взаємодії з розчином і механічною взаємодією часток один з одним.

У цьому відношенні найбільш примітне поведження з'єднань заліза. При вилуговуванні пірит (FeS_2) і сидерит (FeCO_3) розкладаються з утворенням колоїдних часток закису заліза і дисперсних часток оксиду заліза (див. гл. 7.3). Гетит (FeO(OH)) і лимонит ($\text{FeO(OH)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) при вилуговуванні втрачають воду утворюючи дисперсний оксид заліза. В умовах промивання шламу оксид заліза знову гідратується, що супроводжується його набряканням і різким погіршенням осадження.

Крім того, у результаті вторинних хімічних взаємодій, у процесі вилуговування шлам збагачується високодисперсними продуктами реакцій: гідроалюмосилікатами натрію, титанатами натрію, гідроалюмінатами кальцію й гідрогранатами. Усі вони гідратовані і погано осаджуються.

Найбільш помітну негативну дію на відстоювання шламу мають сполуки титану, легкорозчинні форми кремнію і високодисперсні кристали титанатів натрію, які мають розміри до 1 мкм і в умовах промивання гідролізуються з виділенням оксиду титану.

Підвищення вмісту в бокситах легкорозчинного каолініту також приводить до різкого погіршення відстоювання шламу. Розкладання каолініту відбувається за низькою температурою. Кристали ГАСН мають велику дисперсність (розмір часток до 1 мкм), погано кристалізовані і погано відстоюється. Навпроти кристали ГАСН, що утворюються при розчиненні кварцу звичайно великі, добре кристалізовані і легко відстоюються.

Одним з варіантів підвищення кристалічності ГАСН, збільшення швидкості їхнього утворення й розмірів кристалів є введення на вилуговування затравочних кристалів ГАСН, наприклад, у вигляді добавок до бокситу частини червоного шламу в кількості 1...5 % від маси бокситу.

Загальна закономірність полягає в тім, що з підвищенням температури вилуговування створюються умови утворення великих, добре кристалізованих кристалів, що сприятливо позначається на відстоюванні червоних шламів. З ростом температури вилуговування гідроксиди заліза збезводнюються і не гідратуються в умовах промивання.

Щільність шламів погіршується при наявності в ньому гідратованих форм заліза й алюмосилікатів натрію, що володіють гідрофільними властивостями. Вони слабо агрегуються і погано ущільнюються при відстоюванні. Негативний вплив на щільність шламів робить також присутність у сировині піриту й сидериту.

В умовах відстоювання й промивання червоних шламів, при розведенні алюмінатних розчинів, протікають вторинні реакції, що супроводжуються втратами лугу й оксиду алюмінію. Розведені алюмінатні розчини пересичені оксидом алюмінію метастабільні, нестійкі, і при промиванні можуть частково піддаватися гідролізу. Що виділяється в результаті гідролізу гідроксид алюмінію безповоротно губиться з червоним шламом. Крім того, у розведених алюмінатних розчинах виділяються високодисперсний ГАСН і гідрогранати, що сприяє їх знекремнюванню, але також супроводжується втратами лугу й глинозему. Для зниження втрат корисних компонентів промивання необхідно проводити при максимально високих температурах (95...100 °С) при мінімальній тривалості. Наявність у пульпі великих кількостей дисперсних часток, що осідають надзвичайно повільно, вимагає використання методів інтенсифікації процесів їхнього осадження.

Поліпшенню седиментаційних властивостей червоних шламів сприяє, значною мірою, уведення на вилуговання добавок вапна й підвищення температури вилуговання. Інтенсифікацію процесів відстоювання забезпечує використання коагулянтів і флокулянтів.

Однієї з особливостей поведінки дисперсних часток червоного шламу при відстоюванні є їхня здатність утворювати агрегати різної структури. При цьому виділяють три основних типи структур: моноагрегатна, цепочна і поліагрегатна.

Моноагрегатна структура складається з окремих чи невеликих груп часток, що осідають у загальній масі пульпи незалежно друг від друга. Такі структури відстоюються повільно й погано ущільнюються.

Ланцюгова структура утвориться з часток зв'язаних в агрегати з перевагою цепочної вертикального орієнтування. Такі структури відстоюються швидко і добре ущільнюються.

Поліагрегатна структура складається з агрегатів різної величини і щільності, утворених із часток різних розмірів. По швидкості осадження поліагрегатна структура займає проміжне положення між двома попередніми.

Здатність утворювати ту чи іншу структуру значною мірою залежить від мінералогічного складу часток шламу. Присутність у бокситах магнетиту і рутилу сприяє утворенню агрегатів ланцюгової структури.

Гідрофільні частки (добре змочуються водою) утворюють агрегати тим легше, ніж крупніше частки. Гідрофобні (не змочуються розчином) агрегуються тим краще, ніж частки дрібніше, тобто чим більше їхня поверхнева енергія. Для прискорення утворення агрегатів і поліпшення відстоювання шламу застосовують коагулянти й флокулянти, що дозволяють прискорити осадження шламу в десятки разів.

Коагуляція – це процес утворення агрегатів за рахунок речовин, що знімають чи значно зменшують заряд часток і тим самим сприяють їх об'єднанню в пластівкоподібні структури. Як коагулянти в глиноземному виробництві використовують житнє борошно, ячмінне борошно, вівсюг, крохмаль. У розчині коагулянту його молекули мають негативний заряд. Уведення їх у пульпу забезпечує зняття заряду з позитивно заряджених часток шламу. Витрата коагулянту 1–2 кг на 1 т шламу.

Флокулянти – це високомолекулярні органічні речовини, що володіють високою хімічною спорідненістю до дисперсних і колоїдних часток. Для флокулянтів ха-

рактерна ланцюгова форма макромолекул. При використанні флокулянтів утворюються більш міцні пластівці, ніж у випадку використання коагулянтів. У лужних розчинах використовують переважно флокулянти аніонного й неіонного типів. Як флокулянти використовують поліакриламід, пурифлок, алклар, сепаран, престол, поліетиленамін і ін. Витрата синтетичних флокулянтів від 10 до 100 м на 1 т шламу.

У технічній літературі є приклади, що свідчать про те, що спільне застосування коагулянтів і флокулянтів підсилює їхня загальна дія.

9.3 Устаткування для згущення й промивання шламу

Для відокремлення й відмивання червоного шламу від алюмінатного розчину використовують у світовій практиці згущувачі і промивачі. Їх називають також апаратами Дорра чи відстійниками. За принципом дії згущувачі і промивачі однакові. Пристрої бувають однокамерні й багатоканерні. Однокамерні, у свою чергу, підрозділяються на згущувачі з центральним розвантаженням і периферичним розвантаженням. Багатоканерні – на згущувачі (промивачі) рівнобіжної й послідовної дії.

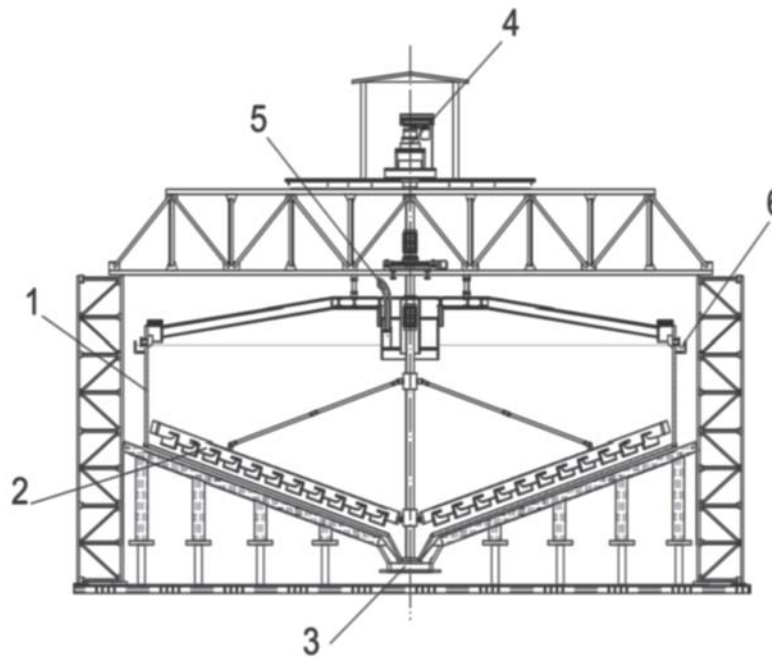
Згущувач (рис. 9.3) являє собою металевий чи бетонний циліндричний чан (1) з конічним чи плоским днищем. У центрі чана змонтований гребківний механізм (2), за допомогою якого осілий шлам переміщують до розвантажувального отвору (3). Розвантажувальний отвір розташовують у центрі чана (центральне розвантаження) чи розташовують кілька розвантажувальних отворів (звичайно 6 - 12) по периферії чана (периферичне розвантаження).

Гребківний механізм складається з вертикального гребного вала, підвішеного на чи фермі спирається на центральну колону. В обертання вал приводять за допомогою двигуна (4) із редуктором, що можуть бути розташовані в центральній верхній чи на верхній периферичній частині згущувача.

Гребківний пристрій складається з граблин із гребками. Граблини кріплять до вала чи жорстко на шарнірах. Замість гребків використовують також волокуші, що являють собою рейки, прикріплені за допомогою тросів до граблин.

У центральній верхній частині згущувача встановлена живильна труба (5), що прикріплена до кришки. По периферії чан згущувача оперізує змивний жолоб.

Для зменшення втрат тепла в навколишнє середовище стінки згущувача зовні закриті теплоізоляцією, а верхня площа – спеціальними кришками.



- | | |
|-----------------------------|--|
| 1. чан згущувача; | 4. двигун із редуктором; |
| 2. гребківний механізм; | 5. живильна (завантажувальна) лійка (труба); |
| 3. розвантажувальний отвір; | 6. зливальний жолоб. |

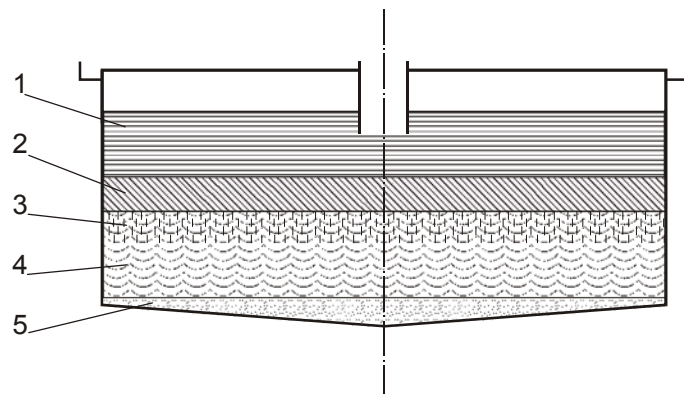
Рисунок 9.3 Схема однокамерного згущувача з центральним розвантаженням

Пульпи безупинно подають у живильну трубу (5). Пульпа поширюється по площі згущувача. Тверда фаза пульпи під дією сили ваги осідає на дно згущувача і гребківним механізмом (2) переміщається до розвантажувального отвору (3). Прояснений розчин розуміється нагору, перетікає через борт (гребінку) згущувача в кільцевий жолоб (6) і далі попадає в збірну трубу.

При відстоюванні пульпи в згущувачі формується кілька зон, що розрізняються умовами осадження твердої фази. Умовно можна виділити такі зони (рис. 9.4): зона проясненого розчину (1), зона вільного осідання часток (2), зона стиснутого осадження часток (3), зона чи стиску ущільнення (4) і нижня зона дії гребків (5).

Живильну трубу розташовують у зоні вільного осідання (2), що перешкоджає її змішуванню з проясненим розчином і підвищує чистоту зливу. Опускаючи рівень розташування живильних труб у зону 3 чи зону 4 можна істотно змінювати режими відстоювання шламу. Чим нижче опущена живильна труба, тим сильніше виявляються висхідні потоки розчину в згущувачі. Через різницю щільності подавану пульпу й пульпу нижніх зон, розчин витісняється у верхні зони. При цьому відбувається його додаткова фільтрація через шар зважених часток у зонах 3 і 4. Чистота зливу підви-

щується. Продуктивність згущувача може бути збільшена в 2 – 3 рази в порівнянні із звичайним методом, коли пульпа подається в зону освітлення.



- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| 1. зона освітленого розчину. | 4. зона стиску чи ущільнення. |
| 2. зона вільного осідання часток. | 5. зона дії гребків. |
| 3. зона стиснутого осадження часток | |

Рисунок 9.4 Зони згущення шламу

Продуктивність згущувача залежить в основному від площі згущення й швидкості осадження часток. Висота згущувача не впливає на швидкість осадження (формула 9.1), а забезпечує в основному чистоту зливу. Згущувачі і промивачі будують великих діаметрів від 30 до 50 м (велика площа осадження) при висоті до 5,5 м.

Практичні швидкості осадження червоного шламу 0,1...0,4 м/ч. Відношення Р:Т в ущільненому шламі 2,3...3,2.

Ступінь ущільнення шламу зростає зі збільшенням тривалості ущільнення. Використання гребківних пристроїв також сприяє підвищенню ступеня ущільнення, тому що при їхньому русі руйнуються осілі великі пластівці шламу, що містять у своїй структурі багато розчину, що супроводжується зниженням відносини Р:Т в шламі. Оптимальний час одного обороту гребків за даними практики 10...20 мін, кут нахилу граблин 8...10⁰.

Продуктивність згущувача розраховують по формулі (9.2):

$$W = F_{\text{ср}} \cdot v \tag{9.2}$$

де W – продуктивність згущувача, м³/год;

$F_{\text{ср}}$ – площа згущення, м²;

v – швидкість осадження твердих часток, м/ч.

Площа згущення зв'язана з обсягом (масою) зливу співвідношенням:

$$F_{\text{cr}} = \frac{V}{v} = \frac{g_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}} \cdot v_{\text{ж}}}, \quad (9.3)$$

де F_{cr} – площа згущення, м²;

V – обсяг зливу, м³;

$g_{\text{ж}}$ – маса зливу, кг;

$\rho_{\text{ж}}$ – щільність розчину, що зливається, кг/м³.

Маса зливу зв'язана з масою пульпи, що надходить на відстоювання співвідношенням 9.4:

$$g_{\text{ж}} = g_{\text{п}} \cdot \left(1 - \frac{c_1}{c_2}\right), \quad (9.4)$$

де $g_{\text{п}}$ – маса пульпи, що надходить у відстійник в одиницю часу;

c_1 і c_2 – відповідно вміст сухої речовини у вихідній пульпі й осаді червоного шламу, частки одиниць.

Тоді, підставляючи значення $g_{\text{ж}}$ (9.4) у формулу (9.3) можна визначити необхідну площу згущення пульпи масою $g_{\text{п}}$:

$$F_{\text{cr}} = \frac{g_{\text{п}} \cdot \left(1 - \frac{c_1}{c_2}\right)}{\rho_{\text{ж}} \cdot v}, \quad (9.5)$$

На практиці необхідно збільшувати значення F , розраховане по формулі (9.5) на 30% чи вводити у формулу (9.5) коефіцієнт 1,3.

Площа згущення може бути визначена також по формулі (9.6):

$$F_{\text{cr}} = \frac{0,0417 \cdot g_{\text{ж}} \cdot (k_1 - k_2)}{v \cdot \rho_{\text{ж}}}, \quad (9.6)$$

де $g_{ж}$ – маса сухого червоного шламу, кг;

k_1, k_2 – відносини Р:Т в розведеній й згущеній пульпах.

Одноярусні згущувачі мають продуктивність 25...45 кг/м²·годину у перерахуванні на сухий чи шлам 0,3...0,5 м³/м²·година по проясненому розчині.

Однокамерні згущувачі встановлюють у м'якому й помірному кліматі на відкритих площадках (поза будинками), що забезпечує зменшення капітальних витрат на будівництво. Завдяки високим техніко-економічним показникам роботи однокамерних згущувачів вони використовуються на більшості глиноземних заводів.

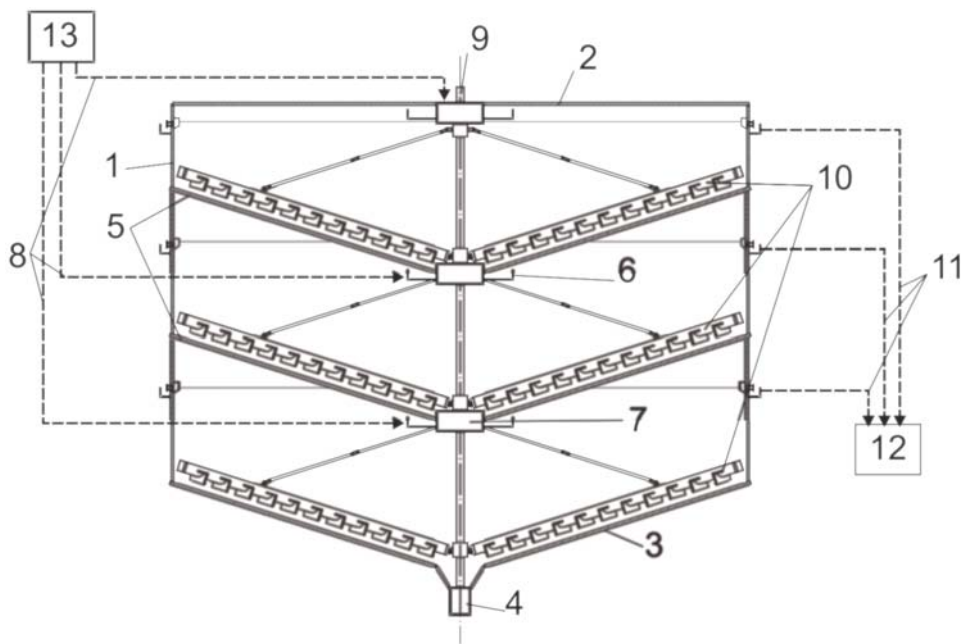
Такі згущувачі характеризуються:

- простотою конструкції;
- високою продуктивністю;
- надійністю в роботі, обслуговуванні й контролі процесу. Добре автоматизуються;
- забезпечують ефективне ущільнення з одержанням шламу з низьким відношенням Р:Т.

Багатокамерні згущувачі складаються з двох, трьох чи п'яти відстійних камер, розташованих одна над іншою. У рівнобіжному варіанті роботи в усі камери подають і ущільнюють однакову пульпу. У послідовному варіанті пульпу подають у верхню камеру. Червоний шлам відстоюється, ущільнюється й збагачується, проходячи послідовно з верхньої камери в нижні. При цьому в кожній камері розчин змінюється за принципом протитока. Один багатокамерний згущувач може одночасно служити згущувачем і промивачем, якщо в нижню камеру подавати гарячу воду.

На рис. 9.5 показана схема трьохкамерного згущувача рівнобіжної дії.

Згущувач являє собою сталевий чан (1) із плоскою кришкою (2), конічним днищем (3) і розвантажувальним конусом (4). Усередині згущувач розділений двома конічними подами (діафрагмами) (5) на три камери рівної висоти. Ухил пода і дна 8...10°. У центральній частині кожна діафрагма має переточну склянку (6), що нижньою частиною опущена в шар згущеного шламу й утворює гідравлічний затвор. Кожна переточна склянка оточена коміром (7), у кільцевий простір, між якими подають пульпу по живильних трубах (8). У центрі згущувача знаходиться загальний вал (9) із гребківним пристроєм.



- | | |
|-----------------------------|------------------------------|
| 1. чан; | 8. труба; |
| 2. кришка; | 9. вал; |
| 3. днище; | 10. гребківний пристрій; |
| 4. розвантажувальний конус; | 11. труба зливальна; |
| 5. під (діафрагма); | 12. зливальна коробка; |
| 6. переточна склянка; | 13. завантажувальна коробка. |
| 7. комір; | |

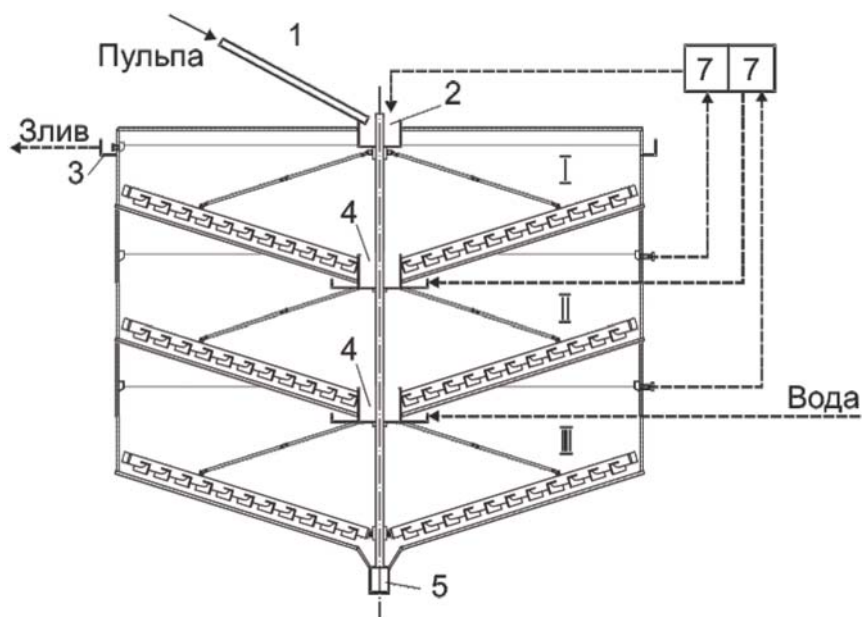
Рисунок 9.5 Схема трикамерного згущувача рівнобіжної дії

Живлення пульпою й добір проясненого розчину здійснюється в кожній камері незалежно. Злив проясненого розчину відбирають по трубах (11) у зливальні коробки (12).

Пульпу в згущувач подають через живильну розподільну коробку (13) по трубах (8) у кожену камеру в кільцевий простір між переточною склянкою (6) і коміром (7). Згущений шлам переміщують гребками (10) від периферії до центра в переточні склянки (6), а внизу – у розвантажувальний конус (4), через який вивантажують шлам.

Прояснений розчин кожної камери згущувача виводять по трубах (11) до зливальних коробок (12). У згущувачі звичайно чотири зливальні коробки, розташовані на рівній відстані друг від друга по периферії згущувача. Рівень зливу в окремих камерах регулюється висотою підняття труб (11) і щільністю пульпи.

Згущувач послідовної дії показаний схематично на рис. 9.6.



- | | |
|-----------------------|-----------------------------|
| 1. живильна труба; | 5. розвантажувальний конус; |
| 2. живильний склянка; | 6. труби промивних вод; |
| 3. зливальний жолоб; | 7. зливальна коробка. |
| 4. переточна склянка; | |

Рисунок 9.6 Схема трикамерного згущувача послідовної дії

Пульпу подають безупинним потоком по живильній трубці (1) у живильну склянку (2) верхньої камери. Прояснений розчин через гребінку збирають у кільцевому жолобі (3) і направляють у збірної бак. Згущена пульпа перетікає через міжкамерний затвор у нижню камеру II. У нижній частині переточної склянки (4) міжкамерного затвора згущена пульпа змішується з другою промивною водою, що надходить із камери III. Злив камери II, чи перша промивна вода, надходить на розведення міцної пульпи. Згущений червоний шлам камери II розбавляють гарячою водою. З камери III згущений червоний шлам вивантажують через розвантажувальний конус (5).

Перетік промивної води з однієї камери в іншу, розташовану на більш високому рівні, можливо тому, що щільність проясненого розчину менше щільності пульпи, отже, висота стовпа проясненого розчину вище, ніж висота стовпа пульпи.

Сполучення згущення і промивання в одному апараті стає виправданим при використанні п'ятикамерних згущувачів за умови, коли необхідна площа згущення й промивання мало відрізняються. Частіше такі апарати використовують як багатоступінчасті промивачі, проводячи згущення в одноярусних згущувачах.

Використання багатоярусних згущувачів і промивачів забезпечує економію виробничих площ, зниження теплових втрат і може бути доцільним у районах із холод-

ним кліматом, коли згущувачі встановлюють у будинках. Діаметр таких апаратів 10...20 м, висота 11...18 м, площа згущення від 300 до 1600 м².

Багатокамерні згущувачі в порівнянні з однокамерними мають у 3 – 4 рази нижче продуктивність (знімання по твердому на рівні 8...12 кг/м³·ч, по рідкій фазі 0,1 м³/м²·ч) при високому відношенні Р:Т = 3...5 в ущільненому шламi. Характеризуються високими експлуатаційними витратами; складністю конструкції й експлуатації; громіздкістю; інерційністю; нестабільністю в роботі; погано піддаються автоматизації. У багатокамерних згущувачах висота камер нижче, ніж в однокамерних, що приводить до погіршення, як чистоти зливу, так і ступеня ущільнення шламу.

На нових заводах встановлюють однокамерні згущувачі і промивачі діаметром 30...40 м.

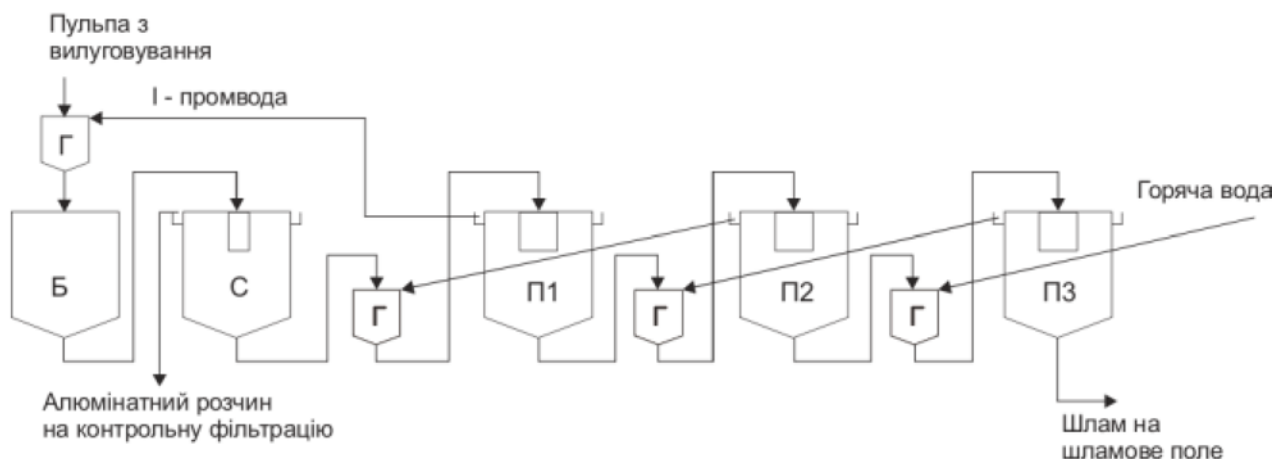
Обслуговування згущувачів зводиться в основному до підтримки заданих технологічних параметрів:

- вміст твердого в зливi не більш 0,1 г/дм³;
- відношення Р:Т в згущеному шламi не більш 3,5;
- температура процесу і води, що надходить на промивання, 95...100 °С;
- вміст луку в першій промивній воді 50...60 г/дм³;
- витрата води на промивання 1 т червоного шламу – 5...7 м³;
- швидкість зливу 0,2...0,3 м³/(м²·ч);
- витрата флокулянта й коагулянту.

Для забезпечення якісного згущення і промивання шламу згущувачі і промивачі встановлюють послідовно з організацією схеми протиточного промивання шламу. Зразкова схема згущення й промивання шламу приведена на рис. 9.7.

Сутність схеми полягає в тім, що промвода, отримана після промивання червоного шламу (перша промвода) використовується для розведення алюмінатної пульпи, що надходить із вилуговування. Розведену пульпу направляють у згущувачі (с). У результаті згущення одержують прояснений алюмінатний розчин (злив) і згущений червоний шлам. Прояснений алюмінатний розчин додатково очищають від малодисперсної суспензії, проводячи його контрольну фільтрацію. Згущений червоний шлам змішують у змішувачу рідини з промивною водою другого промивача і подають у перший промивач, де знову піддають згущенню. Згущений червоний шлам із першого промивача (П1) подають у другий промивач (П2), попередньо змішавши його в гідро-

змішувачі (Г) із промводою третього промивача і т. д. В останній промивач подають червоний шлам із передостаннього промивача, попередньо змішаний з гарячою водою в гідрозмішувачі. Промитий шлам з останнього промивача відкачують у відвал.



- Б – бак, збірник розведеної пульпи;
- С – згущувач;
- П1, П2, П3 – промивачі першої, другої і третьої ступіні;
- Г – гідрозмішувач.

Рисунок 9.7 Схема згущення й промивання червоного шламу

Противоточна схема промивання дозволяє найбільш повно відмити червоний шлам від алюмінатного розчину й одержати промводу з більш високою концентрацією Na_2O і Al_2O_3 . В міру руху червоного шламу від першого до останнього промивача він обробляється усе більш слабкими промивними водами.

Гідрозмішувачі (репульпатори) (Г) червоного шламу і промивної води являють собою сталеві баки з конічним днищем. Діаметр гідрозмішувача 2...3 м, висота 6 м. Згущений шлам подають у гідрозмішувач зверху. Промивну воду – у верхню частину тангенціально (по дотичній) до поверхні корпуса зі швидкістю більш 5 м/сек, що забезпечує якісне змішання. Змішану пульпу відводять із конуса гідрозмішувача.

На практиці застосовують різні схеми згущення і промивання червоного шламу, що відрізняються конструкцією і розмірами згущувачів і промивачів, розташуванням устаткування й кратністю промивання. З підвищенням кратності промивання підвищується ступінь відмивання шламу, але збільшується сумарна тривалість проце-

су й матеріалоемність переділу. Найбільш часто використовують 5–6 кратне промивання червоного шламу.

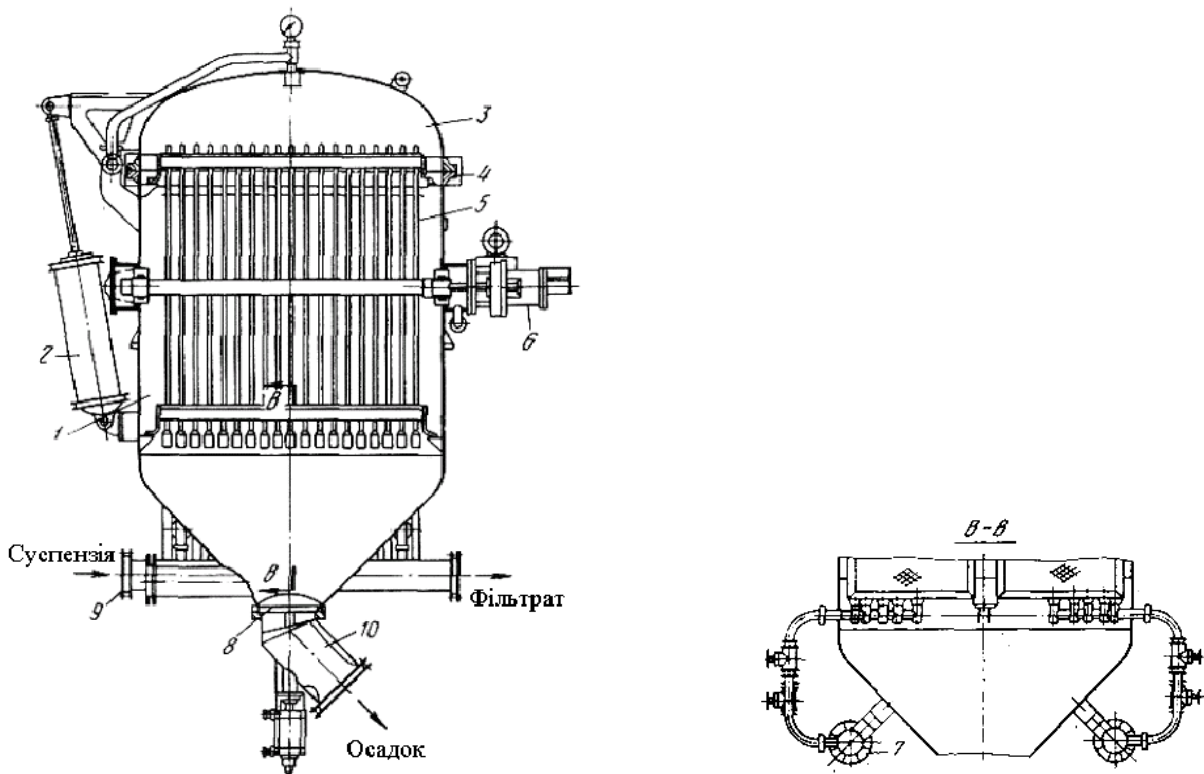
9.4 Контрольна фільтрація

Дрібні частки червоного шламу, що містяться в зливні згущувачів, відокремлюють фільтрацією. Інші методи освітлення алюмінатних розчинів, наприклад флотація чи центрифугування, не знайшли промислового застосування.

Для контрольної фільтрації алюмінатних розчинів застосовують горизонтальні рамні фільтри Келлі, барабанні фільтри, віброфільтри, фільтри, що працюють під тиском, листові вертикальні фільтри типу ЛВАЖ і наливні піскові фільтри. Чистоту фільтрату контролюють по вмісту в ньому Fe_2O_3 , вміст якого не повинний перевищувати 15 мг/дм^3 . Фільтри Келлі являють собою набір рам, обладнаних стійками. Рами збирають у блоки, що стягають спеціальними гвинтовими затисками. На сітку рам наносять спеціально підготовлену целюлозно-паперову масу (ЦПМ), що і є фільтруючим шаром фільтра. Алюмінатний розчин пропускають через шар ЦПМ, що затримує тверді суспензії. По закінченні фільтрації пакет рам розбирають, ЦПМ змивають водою й процес підготовки фільтра до роботи повторюється знову. Продуктивність фільтрів Келлі невисока – $0,7 \dots 0,8 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Площа фільтрації $100 \dots 250 \text{ м}^2$. Фільтри громіздкі, вимагають великих витрат ручної праці і практично не використовуються.

За кордоном широке поширення одержали однобарабанні листові фільтри з нерухомими твердими рамами й відкатним барабаном із площею фільтрації більш 250 м^2 ; фільтри що працюють під тиском із реверсивним потоком суспензії; віброфільтри; наливні фільтри. У глиноземному виробництві країн СНД використовують листові вертикальні фільтри ЛВАЖ (рис. 9.9).

Циліндричний корпус фільтра 1 має конічне днище і відкидну кришку 3. необхідна герметичність між корпусом і кришкою досягається байонетним кільцем 4 з ущільнювальним шлангом. Відкривається кришка за допомогою пневмоциліндра 2. у корпусі фільтра встановлені фільтрувальні плити 5, кожна з яких являє собою металеву рамку з натягнутою дренажною сіткою. По обох сторонах дренажної сітки розміщена фільтрувальна тканина чи сітка.



- | | |
|-------------------------|--------------------------------------|
| 1. корпус; | 6. механізм гідрозмиву; |
| 2. пневмомашинна; | 7. колектор фільтрату; |
| 3. кришка; | 8. донний клапан; |
| 4. байонетне кільце; | 9. патрубок для подачі суспензії; |
| 5. фільтрувальні плити; | 10. патрубок для вивантаження осаду. |

Рисунок 9.8 Листовий вертикальний фільтр

Підлягаючий фільтрації алюмінатний розчин під тиском, через патрубок 9, подається в корпус фільтра. Через фільтрувальну тканину чистий розчин виводиться з фільтруючих плит у колектор фільтрату 7, а осілий на плитах шлам промивається водою. Після закінчення промивання шлам змивають із плит за допомогою механізму гідрозмиву 6. Вода для гідрозмиву подається у форсунки, встановлені на трубі цього механізму. Труба гідрозмиву обертається, а також робить зворотно-поступальний рух, що необхідно для змиву осаду з усієї поверхні плит. Змитий осад вивантажується з фільтра через донний клапан 8 і патрубок 10. Керування роботою фільтра автоматизовано.

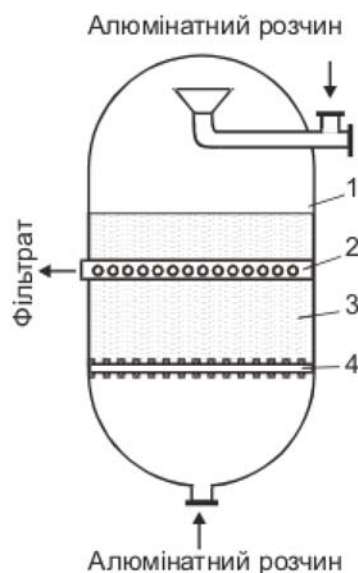
Фільтр із поверхнею фільтрації 125 м^2 має 38 фільтрувальних плит, розташованих у корпусі діаметром 3,2 м висотою 5,4 м. Робочий тиск при фільтрації й промиванні до 0,4 МПа, тиск води в трубі гідрозмиву 0,6...1 МПа.

Як фільтруючий шар використовується щільна фільтрувальна тканина чи шар целюлозно-паперової маси. Для готування ЦПБ целюлозу і папір (макулатуру) змішують з алюмінатним розчином і розмелюють у спеціальному апараті – (барaban, усередині якого знаходиться подрібнюючий пристрій – вал із робочим колесом).

Замість ЦПБ використовують також шар гідроалюмінату кальцію ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), що готують вводючи в алюмінатний розчин оксид кальцію. Гідроалюмінат кальцію складається з дисперсних кристалів із розміром менш 10 мкм, які мають високу питому поверхню і забезпечують гарне очищення розчинів від суспензій і домішок SiO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , P_2O_5 , органічних сполук.

Випускаються фільтри ЛАВЖ із поверхнею фільтрації 125 і 225 м². Продуктивність таких фільтрів складає 0,7 – 1,5 м³/(м²·ч) по фільтраті.

На рис. 9.10 показана схема піскового (бокситового) фільтра для фільтрації алюмінатного розчину.



- | | |
|------------------------|---------------------------|
| 1. корпус; | 3. шар бокситу; |
| 2. дренажний пристрій; | 4. розподільчий пристрій. |

Рисунок 9.9 Схема піскового фільтра

Такий фільтр являє собою циліндричну судину зі сферичними кришками і хвилястим дном. Алюмінатний розчин фільтрується через шар дробленого бокситу, завантаженого на хвилясте дно. Для забезпечення рівномірного розподілу розчину по перетині фільтра в помилковому дні передбачений розподільчий пристрій. Чистий фільтрат відбирається за допомогою дренажних пристроїв, розташованих у верхній частині шару бокситу.

Підлягаючий фільтрації алюмінатний розчин надходить на фільтр самопливом із напірних баків, рівень у яких підтримується постійним. Основна кількість розчину надходить знизу через розподільчий пристрій у хибному дні. Інша частина розчину надходить зверху і створює протитиск, необхідний для утримання шару бокситу на місці.

Фільтруючий шар складається з двох-трьох фракцій бокситу різних за розміром фільтруючих часток. Шари що завантажуються у фільтр по черзі: більша за розміром фракція утворить нижню частину шаруючи, сама дрібна – верхню частину. Загальна висота фільтруючого шару 3,4 м. Для одержання бокситу необхідного розміру передбачена спеціальна установка, що включає молоткову дробарку і трьохситний гуркіт.

Для видалення часток шламу, затриманих шаром бокситу, проводять його регенерацію, яка складається з періодичного промивання бокситу промводою і розчином каустичного лугу. Періодично боксит із фільтра вивантажують і заміняють свіжим.

Піскові фільтри мають: діаметр 3,6 м; висоту 7,7...9,5 м; продуктивність – понад 100 м³/год, (10 м³/(м²·ч)).

9.5 Червоний шлам. Склад, структура, шляхи утилізації.

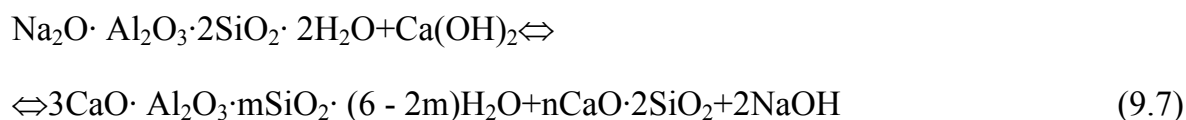
Хімічний склад червоного шламу залежить від складу бокситу, що переробляється. Середній склад байєровського шламу, %: Fe₂O₃ – 45...60; SiO₂ – 5...12; Al₂O₃ – 10...18; CaO – 6...12; Na₂O – 3...5; MgO – 2...3; TiO₂ – 3...6; ппп – 6...12. У червоних шламах сумарний вміст рідких і рідкоземельних металів досягає 0,1 %.

Червоні шлами, отримані при переробці бокситів способом Байєр-спікання, відрізняються підвищеним вмістом оксиду кальцію (до 15%). Оксиди заліза представлені в основному гематитом, гетитом і гідрогетитом; оксиди алюмінію – гідроалюмосилікатом (ГАСН), гідроксидом алюмінію, трьохкальцієвим гідроалюмінатом і гідрогранатами; оксиди титана – титанатами кальцію. Основна маса лугу й двооксиду кремнію входить до складу ГАСН.

Шлами містять 2...10 % часток крупніше 0,315 мм і 70...90 % с розміром менш 0,063 мм. Кількість часток з розміром менш 0,01 мм може досягати 80%.

З огляду на високий вміст у червоних шламах ГАСН практичний інтерес представляють методи довилучення із нього лужної складової.

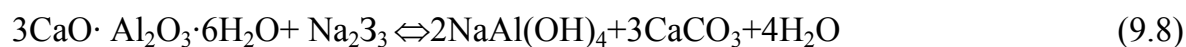
Обробка червоного шламу вапном при дозуванні останнього 3 – 3,5 моля CaO на 1 моль Na₂O протягом 5...8 годин дозволяє, за даними угорської глиноземної промисловості, витягати в розчин до 40 % Na₂O по реакції 9.7:



Повнота взаємодії залежить від температури, структури ГАСН, дозування вапна й тривалості обробки.

За даними досліджень Н.И. Ерьоміна витяг Na₂O із твердої фази червоного шламу може досягати 70 % при обробці його здрібненим вапном, температурі 90 °С, молярному дозуванню CaO/Na₂O=3 і Р:Т=2...5. Концентрація Na₂O у розчині в цьому варіанті досягає 10 г/дм³.

Для розкладання трьохкальцієвого гідроалюмінату, що міститься в червоному шламі, запропоновано обробляти шлам содою (9.8):



Промитий червоний шлам направляють у змішувачі шламовидалення, з яких перекачують на шламові, поля. Шламові поле звичайне складається з відстійних ставків (карт).

На шламовому полі шлам осаджується і поступово ущільнюється. Відстояну рідку частину відвального шламу називають підшламовою водою. Вона містить до 5 г/дм³ алюмінату натрію. Підшламову воду повертають у глиноземне виробництво, що дозволяє скоротити втрати глинозему й луку і запобігає забрудненню лугом ґрунтових вод. На 1 т сухого червоного шламу повертають 1,0...2,5 м³ підшламової води.

З огляду на кількість і склад червоного шламу, запропоновані й досліджені наступні основні напрямки його утилізації:

Використання червоного шламу в чорній металургії. Наприклад, введення добавок шламу в аглошихту доменного виробництва. Наявність у червоному шламі лужної домішки може при цьому служити сприятливою обставиною, тому що лужні

домішки стабілізують форму $\beta - 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, і сприяють підвищенню міцності агломерату, на 5...10 % збільшують вихід придатного продукту.

Червоний шлам запропонований використовувати для одержання феросиліція. У цементній промисловості червоний шлам успішно заміняє пірит чи боксит, що вводять для нормалізації фазового складу клінкера й зниження температури випалу.

У будівельній індустрії червоний шлам запропонований використовувати для виготовлення будматеріалів (цегла, плитка, черепиця, будівельні блоки), у дорожнім будівництві і як пігмент.

У результаті кислотної обробки червоного шламу можуть бути отримані залізо-алюмінієві коагулянти для очищення стічних вод.

Проведені дослідження, які показують можливість використання червоних шламів для підвищення родючості сільськогосподарських угідь.

Розроблені і продовжують розроблятися технології збагачення й витягу з червоних шламів таких коштовних компонентів як скандій, германій і інших рідких і рідкоземельних металів.

Широкому використанню методів утилізації червоних шламів перешкоджає їхня висока вологість, погана фільтруємість і труднощі зневоднювання. Необхідність сушіння шламів пов'язана з великими витратами, що негативно позначається на собівартості одержуваних продуктів.

10 РОЗКЛАДАННЯ АЛЮМІНАТНИХ РОЗЧИНІВ (ДЕКОМПОЗИЦІЯ)

10.1 Загальні зведення

Алюмінатні розчини після контрольної фільтрації мають каустичний модуль 1,45...1,75 і містять 140...160 г/дм³ Al_2O_3 . У способі Байєра гідроксид алюмінію з таких розчинів виділяють методом декомпозиції, що у промисловості називають також викручуванням. Суть методу полягає в створенні умов для протікання реакції розкладання розчинів (10.1) із виділенням $\text{Al}(\text{OH})_3$.

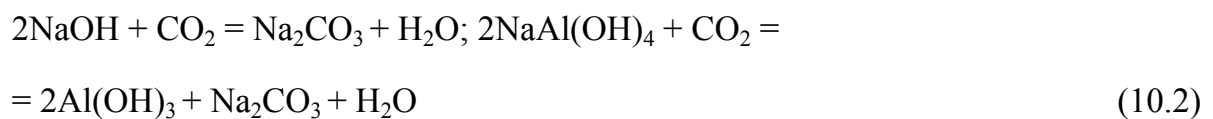


У результаті протікання реакції (10.1) алюмінат натрію розкладається. В осад випадає гідроксид алюмінію, а в розчині підвищується вміст вільного каустичного

лугу і, відповідно, зростає каустичний модуль розчину. У промислових умовах обмежуються виділенням приблизно 50% оксиду алюмінію, тому що при підвищенні вмісту NaOH реакція розкладання сповільнюється. Отримана пульпа складається з маткового розчину з каустичним модулем 2,9...3,5 і гідроксиду алюмінію. Гідроксид алюмінію відокремлюють від розчину і прожарюють з одержанням товарного глинозему. Матковий розчин випаровують, одержуючи оборотний розчин заданої концентрації, який далі використовують для вилуговування бокситу.

Безсумнівною перевагою процесу декомпозиції є можливість збереження дорогого каустичного лугу. Недоліком – велика тривалість процесу (40...60 годин) і виділення в промислових умовах тільки 50...55% Al_2O_3 , що містився в алюмінатному розчині.

Існують і інші методи розкладання алюмінатних розчинів. З них слід зазначити карбонізацію. Метод карбонізації заснований на нейтралізації каустичного лугу продуванням вуглекислим газом за реакцією:



Каустичний луг перетворюється в карбонатний (соду). Каустичний модуль розчину знижується, розчин стає нестійким і розкладається за реакцією (10.2). Такий метод використовують для розкладання алюмінатних розчинів, отриманих при переробці алюмінієвої сировини методом спікання.

У якості CO_2 вміщуючих газів використовують димові гази переділу спікання, що містять до 15% CO_2 . Перевага карбонізації - висока швидкість і повнота розкладання розчинів. Недолік - перетворення каустичного лугу в карбонатний, що може бути економічно доцільним тільки при наявності переділу спікання.

10.2 Основні показники декомпозиції

Основною метою викручування є одержання якісного гідроксиду алюмінію (виробничий термін – гідрату) при оптимальній швидкості і глибині розкладання розчину.

Якість гідроксиду повинна відповідати технічним вимогам, що визначають вміст у ньому домішок і його дисперсійний склад (зернистість).

Глибина розкладання розчину чи вихід гідроксиду визначається вмістом оксиду алюмінію в розчині до і після викручування.

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ал})} - \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{мат})}}{\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ал})}} \cdot 100\% \quad (10.3)$$

З огляду на те, що вміст загального лугу в розчині в процесі розкладання практично не змінюється, формулу (10.3) звичайно представляють у вигляді (10.4):

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} - \text{Na}_2\text{O}}{\alpha_{\text{ал}}} \cdot \alpha_{(\text{ал})}}{\frac{\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}}{\alpha_{\text{ал}}}} \cdot 100 = \frac{\alpha_{\text{мат}} - \alpha_{\text{ал}}}{\alpha_{\text{мат}}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{\alpha_{\text{ал}}}{\alpha_{\text{мат}}}\right) \cdot 100 \quad (10.4)$$

де $\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – вихід гідроксиду чи алюмінію, глибина розкладання, %;

Na_2O , Al_2O_3 – вміст загального лугу й оксиду алюмінію в алюмінатному чи матковому розчині, г/м³ чи %;

$\alpha_{\text{ал}}$, $\alpha_{\text{мат}}$ – загальний каустичний модуль відповідно алюмінатного і маткового розчинів.

Глибина розкладання розчину повинна бути не менш 50%.

Продуктивність декомпозерів чи середній обсяг Al_2O_3 з 1 м³ розчину при декомпозиції (Q кг/(м³·добу)) зв'язані з виходом гідроксиду залежністю (10.5):

$$Q = \frac{24 \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ал})} \cdot \eta_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{100 \cdot \tau} \cdot K = \frac{24 \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ал})} \cdot (\alpha_{\text{м}} - \alpha_{\text{а}})}{\alpha_{\text{м}} \cdot \tau} \cdot K \quad (10.5)$$

де τ – тривалість декомпозиції, година;

Al_2O_3 – концентрація Al_2O_3 в алюмінатнім розчині, г/дм³;

K – коефіцієнт, що враховує використання обсягу декомпозера і частку алюмінатного розчину в пульпі, яка надходить на декомпозицію (0,9...0,92)

Величина (Q) повинна бути не менш 20...25 кг/м³·добу.

Вимоги до продукційного гідроксиду алюмінію визначаються ТУ В 14-10-008-99. Відповідно до них гідроксид алюмінію на Україні випускають трьох марок ГД00, ГД0, ГД1, що за своїми фізико-хімічних показниками повинні відповідати наступним вимогам (табл. 10.1).

Таблиця 10.1 Технічні вимоги до товарного гідроксиду алюмінію (ТУ В 14-10-008-99)

Масова частка домішок у прожареному продукті	Значення показника, %		
	ГД 00	ГД 0	ГД 1
Оксид заліза	0,03	0,04	0,06
Двооксид кремнію	0,15	0,20	0,25
Сума оксидів натрію и калію	0,50	0,60	0,70

Масова доля вологи в гідроксиді любого сорту не повинна перевищувати 12%, а масова доля втрат при прожарюванні в сухому продукті 34,0...38,0 %.

Вимоги до вмісту домішок у гідроксиді алюмінію, що випускається на закордонних заводах, обумовлені замовниками і знаходяться на рівні, %: SiO₂ – 0,01...0,2; Fe₂O₃ – 0,01...0,02; Na₂O – 0,2...0,4; CaO – 0,02.

Особливі вимоги застосовуються до гранулометричного складу і питомої поверхні гідроксиду алюмінію. Розмір часток гідроксиду визначає, в остаточному підсумку, розмір часток продукційного глинозему. Прагнення одержувати грубозернистий гідроксид зв'язаний з бажанням одержати із нього глинозему піщаного (candy) типу. Досить сказати, що з 84 відомих глиноземних заводів світу 60 підприємств орієнтовані на випуск гідроксиду і глинозему піщаного чи комбінованих із піщаним типів.

Для грубозернистого гідроксиду вміст фракцій -45 мкм не перевищує 10...15%, а середній розмір зерна складає 90 мкм. Гідроксид звичайного борошністого типу має середній розмір зерна 50 мкм, а вміст фракцій 45 мкм може досягати в ньому 50 %.

Одержання піщаного гідроксиду алюмінію має багато переваг. Такий гідроксид легше відокремити й відмити від маткового розчину; менше витрата води на промивання; у нього вище споживча цінність і товарна ціна; тільки з нього можна одержати глинозем піщаного типу.

Навпроти, зростання дисперсності гідроксиду алюмінію сприяє:

- зниженню швидкості відстоювання часток і зменшенню продуктивності відстоюючого, промивного й фільтрувального устаткування;
- збільшенню витрати води на промивання, і, як наслідок, підвищенню навантаження на переділ випарки;
- збільшенню пиловиносу при кальцинації, транспортуванні глинозему і електролізі.

Одержання піщаного гідроксиду – це складний технологічний процес, що має багато особливостей і вимагає високої культури виробництва. Фактори, що сприяють підвищенню продуктивності переділу декомпозиції і глибини викрутки обумовлюють зростання дисперсності гідроксиду алюмінію.

10.3 Структура й властивості гідроксидів алюмінію

Гідроксиди алюмінію існують у вигляді трьохводного (гіббситу, байериту, нордстрандиту), одноводного оксиду (беміту, діаспору) і алюмогелю. Кожне з цих сполук може виділятися з розчинів за певних умов, а також перетворюватися одне в інше.

Гіббсит (гідраргіліт) - $Al_2O_3 \cdot 3H_2O = 2Al(OH)_3$ утворюється як кінцевий продукт розкладання алюмінатних розчинів. Кристалооптичні дослідження показують, що гіббсит виділяється у вигляді зерен листувато-пластинкової і сферолітоподібної структури. Ці зерна утворюються із деформованих кристалів, розташованих навколо початкових центрів кристалізації. Крім того, у процесі розкладання розчинів, у результаті часткового руйнування зерен гідроксиду і гідролітичного розкладання алюмінату натрію, можуть з'являтися нові дрібні частки гідроксиду, які надалі є центрами кристалізації. У кристалічних ґратах гіббситу міститься звичайно до 0,2 % іонів лужних металів (K, Na). Питома маса 2,30...2,43 г/см³, твердість – 2,50...3,75.

Гіббсит кристалізується в моноклінній системі. Кристалічна структура його шарувата, і складається із шарів гідроксильних іонів $(OH)^-$. Іони $(OH)^-$ утворюють октаедри в центрі яких розташовані катіони Al^{3+} . Гідроксильні іони в шарі утворюють трохи перевернуте щільне гексагональне упакування. Схематично структура гіббситу показана на рисунку 10.1.

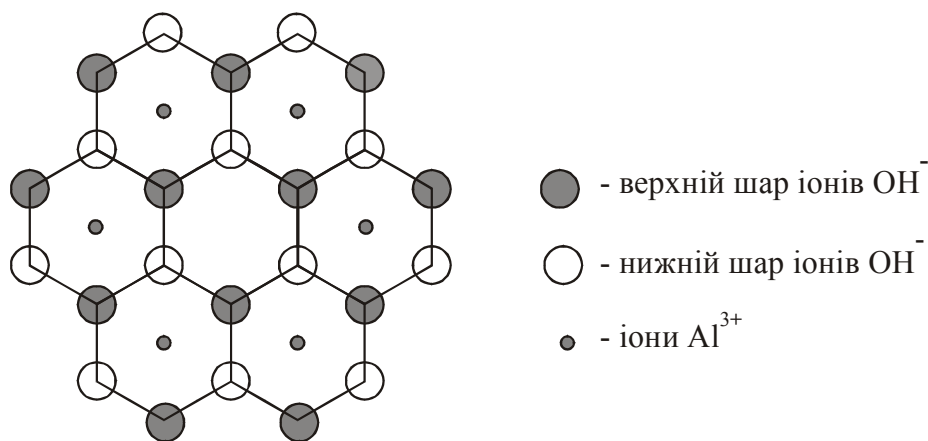


Рисунок 10.1 Схематичне зображення структури гіббситу. Проекція на площину (001).

Якщо верхньому шару іонів $(\text{OH})^-$ в октаедрах привласнити індекс А, а нижньому шару індекс В, то об'єднання подвійних шарів гіббситу в пакети може бути представлено послідовністю АВВААВВА і т. д. Подвійні шари утримуються разом водневими зв'язками між іонами $(\text{OH})^-$. Відстань між шарами А і В – $2,03 \text{ \AA}$.

Байерит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) може бути отриманий штучним шляхом. Байерит виділяється в основному при розкладанні алюмінатних розчинів при кімнатній температурі; при старінні колоїдного гідроксиду алюмінію; при гідротермальній обробці гіббситу в автоклавах під тиском; при карбонізації алюмінатних розчинів. Існують дані про первинне виділення байериту з наступним переходом у гіббсит у процесі декомпозиції.

Хімічний склад байериту такий само, як і гіббситу. Питома маса $2,48 \dots 2,53 \text{ г/см}^3$, твердість 2,50. Кристалічна структура байериту багато в чому подібна структурі гіббситу.

Подвійні шари гідроксильних іонів з'єднуються один з одним у пакеті, вірогідно, у послідовності АВАВАВ і т. д. Відстань усередині подвійного шару АВ дорівнює $2,07 \text{ \AA}$. Відстань між двома подвійними шарами складає $2,64 \text{ \AA}$. Завдяки такому сполученню подвійних шарів мінімальна відстань OH^- - OH^- між двома сусідніми подвійними шарами в байериті більше ($3,13 \text{ \AA}$), ніж у гіббситі ($2,81 \text{ \AA}$).

Нордстрандит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Зустрічається в природі, але в основному одержують штучним шляхом. На відміну від гіббситу для нордстрандиту характерна відсутність у кристалічних ґратах іонів лужних металів. На відміну від байериту навіть при старінні в лужних розчинах не перетворюється у гіббсит.

Питома маса 2,42...2,51 г/см³. Твердість – 3,00. Нордстрандит, як гіббсит і байерит має шарувату структуру. Припускають, що подвійні шари гідроксильних іонів розташовані в послідовності АВВВВАВА і т. д., що являє собою комбінацію пакетів гіббситу і байериту.

З одноводяних гідроксидів алюмінію для декомпозиції особливе значення має беміт (Al₂O₃·H₂O чи AlOOH). Штучно може бути отриманий при нагріванні гіббситу чи байериту з водою при температурах вище 100 °С. У лужних розчинах перекристалізація цих сполук у беміт спостерігається при більш низьких температурах, але підвищений вміст лужних металів у кристалічних ґратах гіббситу сповільнює процес перетворення в беміт.

Питома маса 3,00...3,20 г/см³, твердість 3,01...4,0.

Дослідження показують, що при кристалізації гелю гідроксиду алюмінію у воді утворюються спочатку продукти, що мають кристалічну структуру беміту, який поступово переходить у байерит, і далі в гіббсит.

Механізм і послідовність процесів утворення і росту кристалів гідроксиду алюмінію при декомпозиції остаточно не з'ясовані.

Деякі дослідники розглядають декомпозицію як гідроліз алюмінату натрію із наступною кристалізацією гідроксиду алюмінію. Інші вважають, що при декомпозиції відбувається розпад комплексних аніонів Al(OH)₄⁻, чи Al(OH)₆³⁻, чи AlO(OH)₂⁻ що містяться в розчині з наступною полімеризацією продуктів і утворенням гідроксиду алюмінію.

10.4 Вплив різних факторів на розкладання алюмінатних розчинів

Алюмінатні розчини можуть бути розкладені, якщо їх перевести в нерівновагий стан, тобто створити умови, коли вони стають пересиченими оксидом алюмінію. На практиці це досягається:

- розведенням розчинів, тому що при цьому рівноважний вміст Al₂O₃ у розчині знижується набагато швидше, ніж концентрація лугу;
- охолодженням, тому що при зниженні температури розчинність Al₂O₃ зменшується;
- введенням центрів кристалізації, що значно полегшує протікання процесів виділення і росту кристалів із розчину.

Крім того, на процеси декомпозиції активно впливають безліч взаємозалежних між собою факторів:

- каустичний модуль розчинів до і після викручування ($\alpha_{ал}$, $\alpha_{мат}$);
- в'язкість розчину;
- режим охолодження;
- кількість, вид і якість затравки;
- тривалість викручування й режим перемішування;
- вміст у розчині домішок;
- спосіб і технологія декомпозиції.

Для оцінки стійкості розчину й визначення кількості глинозему, що теоретично можна виділити при декомпозиції, служить показник ступеню і пересичення.

$$\eta = \frac{Al_2O_{3(ал)}}{Al_2O_{3(равн)}} = \frac{\alpha_{равн}}{\alpha_{ал}} \quad (10.6)$$

де $Al_2O_{3(ал)}$, $Al_2O_{3(равн)}$ – вміст Al_2O_3 в алюмінатнім розчині і розчині, рівноважному при заданій температурі й концентрації, г/дм³ чи % (мас);

$\alpha_{равн}$, $\alpha_{ал}$ – відповідно каустичний модуль рівноважного й алюмінатного розчинів.

Щоб визначити вміст Al_2O_3 і каустичний модуль рівноважного розчину необхідно на діаграмі рівноважних станів системи $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ з'єднати крапку, що характеризує склад алюмінатного розчину (В) із крапкою складу $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (к) на осі ординат (рис. 10.1) і продовжити лінію до перетинання з кривою розчинності при заданій кінцевій температурі декомпозиції (С). Вміст $Al_2O_{3(ал)}$ відповідає т.В₁, $Al_2O_{3(равн)}$ – т.С₁.

Каустичний модуль

$$\alpha_{ал} = 1,645 \cdot \frac{OB_2}{OB_1}; \quad \alpha_{равн} = 1,645 \cdot \frac{OC_2}{OC_1}.$$

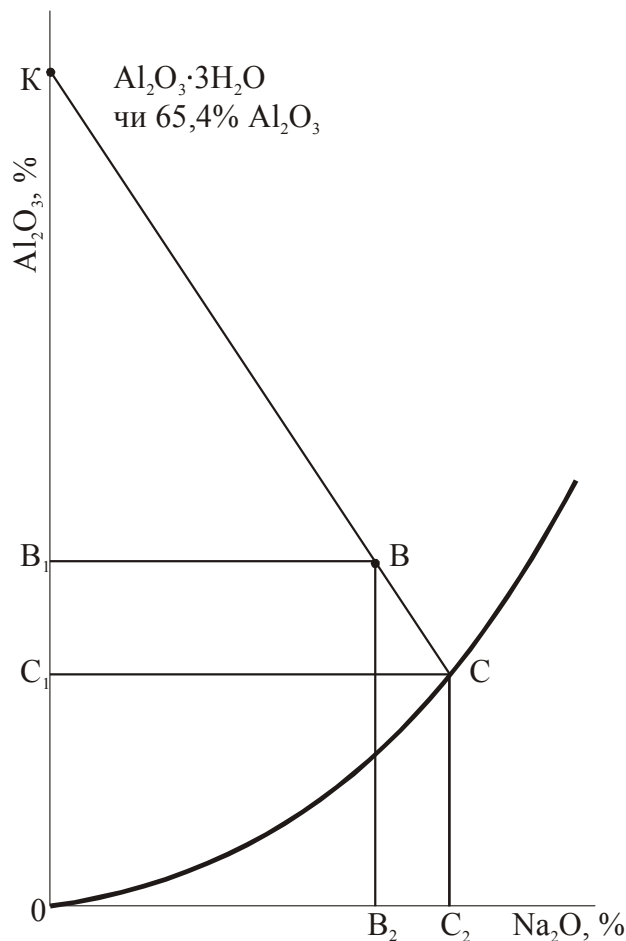


Рисунок 10.2 Графічне визначення складу рівноважного розчину і ступеня пересичення

10.4.1 Вплив температури

Зі зниженням температури ступінь пересичення алюмінатного розчину оксидом алюмінію зростає, зростає також швидкість і глибина розкладання розчину. Але при цьому утворюється дисперсний гідроксид алюмінію. Розкладання при підвищених температурах сприяє розвитку процесів агломерації і росту гідроксиду алюмінію, але при цьому знижується швидкість і повнота розкладання розчину. Ці залежності зберігаються в інтервалі температур 30...95 °С. Нижче 30 °С стійкість алюмінатних розчинів зростає, імовірно, у зв'язку з підвищенням їхньої в'язкості. Вище 95 °С помітно підвищується рівноважна концентрація Al_2O_3 у розчині і, отже, знижується глибина викруткі. На практиці декомпозицію проводять в інтервалі 80...40 °С, переважно від 70 до 45 °С, використовуючи політермічний процес охолодження. Режим поступового зниження температури дає можливість одержати гідроксид необхідного розміру час-

ток при високої ступені викрутки розчину і заданої тривалості (звичайно 45...60 годин).

Різкі перепади температури збільшують імовірність підвищення частки дрібних фракцій гідроксиду.

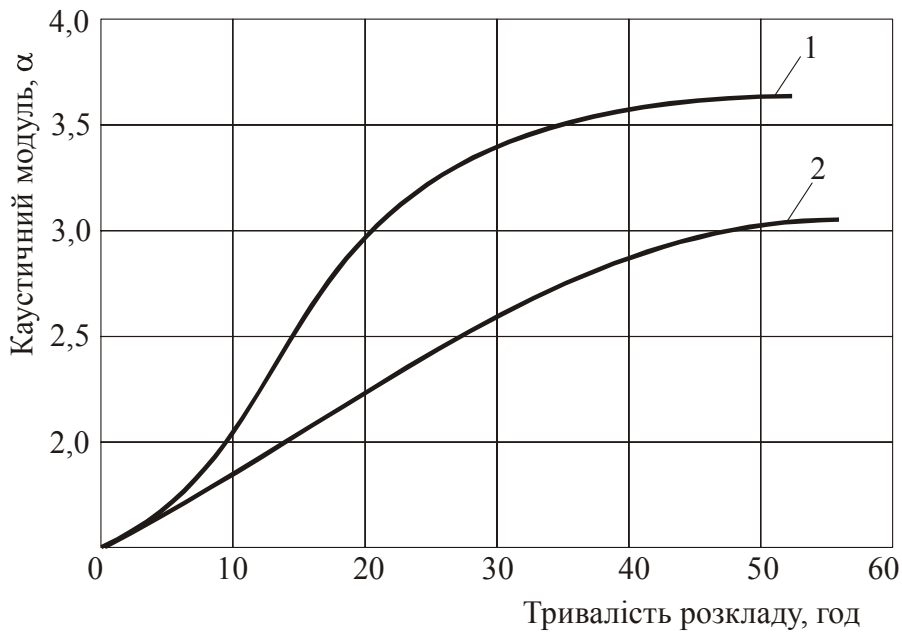
Розкладання алюмінатного розчину – реакція екзотермічна, тобто супроводжується виділенням 23,4 кДж/моль $\text{Al}(\text{OH})_3$. Нескладні розрахунки показують, що в процесі розкладання розчину його температура може підвищуватися на кілька градусів, що, з урахуванням температурного режиму декомпозиції, вимагає заходів для додаткового охолодження розчину.

Температурні режими охолодження відрізняються на різних заводах і в різних країнах. На підприємствах СНД практикують низькотемпературні режими декомпозиції. За кордоном – як низько-, так і високотемпературні режими з одержанням гідрату піщаного типу.

10.4.2 Вплив концентрації розчину

Зі зниженням концентрації алюмінатного розчину ступінь його пересичення Al_2O_3 зростає, стійкість відповідно знижується і, отже, збільшується швидкість і повнота розкладання (рис. 10.3). Однак, при зниженні концентрації розчину збільшуються потоки розчинів; зростає кількість води, тобто збільшується витрата тепла на випарювання; зменшується продуктивність основної апаратури.

На більшості глиноземних заводів концентрацію Na_2O в алюмінатних розчинах підтримують на рівні 140...160 г/дм³, тому що цій межі відповідає найбільше викривлення низькотемпературних ізотерм розчинності Al_2O_3 на діаграмі рівноважних станів $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, і забезпечується необхідне пересичення розчинів. Використання розчинів концентрацією 140...160 г/дм³ Na_2O обумовлено необхідністю скорочення обсягів води, що випарюється на подальших переділах. На деяких глиноземних заводах, де застосовуються для вилуговування розчини низьких концентрацій, що містять до 110 г/дм³ Na_2O . Зі зниженням концентрації помітно зменшується в'язкість розчинів, що приводить до прискорення процесів агломерації і росту затравки.



1. $\text{Na}_2\text{O} = 100 \text{ г/дм}^3$; 2. $\text{Na}_2\text{O} = 150 \text{ г/дм}^3$.

Рисунок 10.3 Принципова залежність швидкості і повноти розкладання алюмінатного розчину від його концентрації ($\alpha = 1,5$)

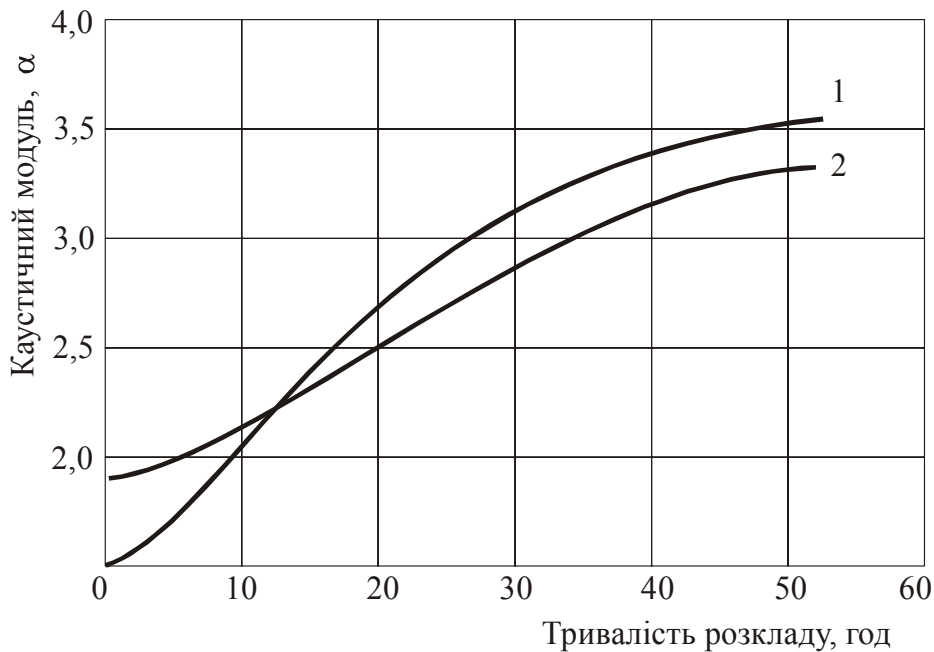
Зниження концентрації Na_2O в алюмінатних розчинах нижче 60 г/дм^3 , як і підвищення понад 170 г/дм^3 приводить до підвищення стійкості розчинів. Наприклад, при вмісті Na_2O - 30 г/дм^3 алюмінатні розчини навіть із каустичним модулем $\alpha = 1,5$ можуть зберігатися без розкладання тижнями.

10.4.3 Вплив каустичного модулю

Зі зменшенням $\alpha_{\text{ал}}$ зростає ступінь пересичення алюмінатних розчинів, росте повнота і швидкість їхнього розкладання, збільшується продуктивність декомпозерів (рис. 10.4).

Зі збільшенням швидкості розкладання розчинів випадає більш дрібний гідроксид, тому починати розкладання низькомодульних розчинів доцільно при підвищених температурах, при яких іде активний ріст кристалів.

Підвищення каустичного модуля маткового розчину забезпечує збільшення глибини викрутки, але зв'язано з необхідністю збільшення тривалості (часу) декомпозиції, що зменшить ефективність використання устаткування. Крім того, варто враховувати, що зі збільшенням тривалості декомпозиції може зростати частка дрібних фракцій гідроксиду алюмінію.



1. $\alpha_k = 1,5$; 2. $\alpha_k = 1,8$.

Рисунок 10.4 Принципова залежність швидкості і повноти розкладання алюмінатного розчину від його каустичного модуля

10.4.4 Вплив в'язкості розчину

Зниження в'язкості розчину сприяє прискоренню росту часток гідроксиду алюмінію, а підвищення в'язкості сповільнює їхній ріст і сприяє утворенню нових дрібних зародків дрібної фази.

Фактори, що сприяють зниженню в'язкості розчину:

- зниження загальної концентрації розчину й вмісту Al_2O_3 у ньому;
- підвищення температури;
- видалення домішок, що підвищують в'язкість (органічні речовини, сода);
- введення поверхнево-активних речовин і т. д.

10.4.5 Вплив якості й кількості затравки

Введення затравочних кристалів – необхідна умова підвищення швидкості розкладання розчинів і збільшення величини гідроксиду алюмінію. Відомо, що ретельно очищені від механічних домішок (наприклад, центрифугуванням чи ультрафільтрацією) навіть пересичені Al_2O_3 алюмінатні розчини можуть тривалий час (місяцями) зберігатися без розкладання. Затравочну активність мають багато твердих речовин (оксиди і гідроксиди алюмінію й заліза, боксит, пил і т. д.), але найбільшу активність мають гіббсит і алюмогелі. Для виробничих цілей використовують гіббситову затрав-

ку, тому що застосування гелів оксиду алюмінію приводить до виділення високодисперсного гідроксиду алюмінію.

Кількість затравки, що вводиться на декомпозицію, характеризують затравочним відношенням, під яким розуміють відношення (за масою) кількості оксиду алюмінію, що вводиться у вигляді затравки до кількості Al_2O_3 в алюмінатній розчині. Затравочні відносини, у залежності від поставлених задач і технологічних режимів декомпозиції, на різних заводах можуть змінюватися від 0,5 до 4,5. На практиці затравкою служить оборотний гідроксид алюмінію.

Якість затравки характеризується, насамперед, питомою поверхнею затравочного гідроксиду, яка залежить від величини і форми його часток.

Зі збільшенням затравочного відношення, а також питомої поверхні затравки зростає число центрів кристалізації і їхня сумарна поверхня, при цьому швидкість розкладання розчину підвищується. Однак із ростом затравочного відношення зростає навантаження на устаткування – декомпозери, згущувачі, фільтри. При високих затравочних відношеннях знижується корисна ємність декомпозерів. Крім того, разом із затравкою на декомпозицію надходить деяка кількість маткового розчину, що має високий каустичний модуль. При змішанні з останнім каустичний модуль алюмінатного розчину підвищується, що приводить до зниження швидкості декомпозиції і зменшення ступені розкладання розчину.

Щойновисаджений гідроксид алюмінію, як затравка, значно активніший, ніж старий. Імовірна причина – блокування активних центрів домішками і більш високий ступінь відкрісталізованості старої затравки. У заводській затравці поряд із щойновисадженим є присутнім гідроксид, отриманий у попередніх циклах з меншою активністю. На більшості заводів застосовують високі затравочні відношення, які сягають 4...4,5, що поряд з досить високою швидкістю декомпозиції сприяє стабілізації якості гідроксиду алюмінію. Високі затравочні відношення найбільш доцільні при розкладанні розчинів підвищених концентрацій.

Велике значення мають якість і активність затравки. При декомпозиції в розчині одночасно йдуть процеси утворення мікрокристалів $Al(OH)_3$ на основі алюмінатних іонів, розчинення частини дрібних кристалів, ріст затравочних кристалів за рахунок виділення на їхній активній поверхні гідроксиду алюмінію з розчину (щирий ріст) і за рахунок приєднання більш дрібних кристалів (агломерація). В залежності від

умов декомпозиції може бути забезпечене переважне протікання одного з цих процесів.

Наявність активних центрів обумовлено порушеннями кристалічних ґрат затравочних кристалів (кути, ребра, дислокації на гранях і т. д.) і залежить від сумарної питомої поверхні затравки.

Підвищити активність затравки можна шляхом її додаткового здрібнювання, що збільшить її питому поверхню, або класифікацією, із виділенням дрібних фракцій. Цей напрямок достатньо відомий і забезпечує можливість активації процесу декомпозиції.

Істотний недолік – технологічні труднощі у відділенні дисперсного гідроксиду алюмінію від розчинів.

Інший шлях – активація затравки зі збільшенням числа активних центрів і питомої поверхні кристалів за рахунок хімічної обробки поверхні. При цьому важливо забезпечити розпушення і деструктуризацією поверхневого шару затравки, наприклад обробкою алюмінатним розчином або лугами. Швидкість агломерації, імовірно, визначається швидкістю вторинного утворення зародків на поверхні затравки. При збільшенні температури від 60 до 70 °С швидкість агломерації зростає в 4...5 раз.

Аналіз даних, отриманих при вивченні впливу температури, складу розчину, кількості і величини затравки на процеси утворення зародків, росту й агломерації гідроксиду алюмінію показав, що замість параметра затравочного відношення зручніше користатися відношенням вихідного пересичення розчину до величини затравочної поверхні ($\Delta Z/S$), який рекомендується підтримувати в межах 7...25 г/м².

Із збільшенням затравочного відношення частка алюмінатного розчину в обсязі пульпи знижується. Наприклад, при затравочному відношенні 1,5 частка алюмінатного розчину складає приблизно 85%, а при затравочному відношенні 3 – тільки 74%. Є численні приклади, коли з використанням свіжої активної затравки були досягнуті високі показники викрутки розчинів (52...55%) при затравочному відношенні менше 1,0. Приблизно питома поверхня гідроксиду алюмінію може бути оцінена за формулою:

$$S = \frac{2480}{\delta}, \text{ м}^2/\text{кг}$$

де δ - умовний діаметр часток затравки, мкм.

Із збільшенням дисперсності запалу її активність зростає. Розкладання алюмініатних розчинів відбувається швидше й повніше, але середній розмір часток продукційного гідроксиду алюмінію зменшується. З цього погляду, найбільш активною затравкою є гель гідроксиду алюмінію. Однак його застосування сприяє виділенню високодисперсного гідроксиду. Великі і добре викристалізовані частки гідроксиду алюмінію як затравка практично інертні.

Підвищення активності затравки забезпечує можливість зниження затравочних відношень водночас з збереженням високих показників декомпозиції і якості продукційного гідроксиду алюмінію. Збільшення активності затравки і затравочного відношення дозволяє зменшити тривалість декомпозиції.

10.5 Вплив домішок

В алюмініатних розчинах можуть бути присутні розчинені домішки кремнію, фосфору, сірки, ванадію, цинку, хлористих і фтористих сполук, сода й органічні домішки..

У цілому домішки тією чи іншою мірою впливають на процеси декомпозиції, вони підвищують в'язкість й стійкість алюмініатного розчину, знижують активність затравки, забруднюють продукційний гідроксид алюмінію.

Присутність фтористих сполук, (NaF, KF) сприяє підвищенню дисперсності гідроксиду алюмінію.

Хлориди, в основному NaCl, що надходять у розчин разом із каустичним лугом, підвищують рівноважну концентрацію Al_2O_3 і стійкість розчинів. При вмісті до 10 г/дм³ NaCl не має помітного впливу. При 20 г/дм³ NaCl - ступінь розкладання розчинів зменшується на 1,5...2,0%, при 40 г/дм³ - ступінь викрутки може знизитися на 7%. Є приклади коли каустичний модуль (α_k) маткових розчинів знижувався до 2,91 при вмісті в них 7,8 г/дм³ Cl^- , тоді як каустичний модуль маткових розчинів що не мали хлору в тих же умовах розкладання дорівнював 3,23.

На думку японських дослідників, кожні 10 г/дм³ Cl^- у розчині обумовлюють зниження ступеня розкладання на 1%. Вміст Cl^- у розчинах звичайно нижче 10 г/дм³, хоча на деяких заводах періодично може досягати 50 г/дм³ Cl^- .

Домішки кремнію здатні виділятися у вигляді ГАСН на активних центрах затравки, блокуючи їх і забруднюючи продукційний $Al(OH)_3$.

Збільшення вмісту ванадату натрію особливо вище $0,5 \text{ г/дм}^3 \text{ V}_2\text{O}_5$ сприяє росту кількості дрібних фракцій.

Сполуки цинку в розчині присутні у вигляді $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$. У процесі декомпозиції цинкат натрію розкладається з виділенням у тверду фазу гідроксиду й оксиду цинку, що знижує активність затравки і приводить до забруднення глинозему оксидом цинку.

Карбонати, сульфіді і сульфати збільшують стійкість алюмінатних розчинів, підвищують їхню в'язкість і знижують швидкість розкладання.

За деякими публікаціями, кожні додаткові 10 г/дм^3 соди (що відповідає $5,8 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}_y$) у розчинах на декомпозиції приводять до зниження ступеню розкладання в середньому на 1%. У ще більшій мірі виявляється вплив органічних сполук. До зниження розкладання на 1% приводять кожні $2 \text{ г/дм}^3 \text{ C}_{\text{орг}}$ у розчинах. Крім того, органічні сполуки збільшують розчинність соди. Особливо помітне зниження розкладання в перші години викручування. Наприклад, якщо протягом першої години з розчинів що не мали $\text{C}_{\text{орг}}$ було виділено 30% оксиду алюмінію, то розчини з 1% $\text{C}_{\text{орг}}$ за той же час розклалися на 2%, що супроводжувалося зниженням міцності гідроксиду. Присутність органічних сполук приводить до швидкої пасивації затравки, викликає спінювання розчинів. Як наслідок, знижується швидкість розкладання, збільшується вихід дрібних фракцій. Забезпечити очищення алюмінатних розчинів від органічних домішок бажано до декомпозиції. Для цих цілей запропоновані варіанти обробки розчинів сильними окислювачами з перетворенням органічних домішок в оксалати і карбонати (озон, кисень, перекис водню, електролітичне окислювання і т. д.), використання адсорбентів (березове вугілля), обробка оксидом чи алюмінатом барію.

У меншій мірі позначається присутність у розчинах P_2O_5 . Наприклад, вміст до $1 \text{ г/дм}^3 \text{ P}_2\text{O}_5$ навіть сприяє розвитку процесів агломерації й підвищенню ступеня викрутки. Але, при цьому продукційний гідроксид алюмінію забруднюється фосфором, що неприпустимо за вимогами електролізного виробництва.

10.6 Вплив способу розкладання розчинів

Технологічна схема безупинного процесу розкладання починається з процесу охолодження алюмінатного розчину до заданої температури. Охолодження проводять у скруберах – охолоджувачах і пластинчастих теплообмінниках. Охолоджений алюмінатний розчин змішують із затравочним гідроксидом алюмінію і подають у головний декомпозер. Послідовно розташовані декомпозери утворюють батарею декомпозерів, що поєднують у технологічні нитки. В наслідок руху від основного декомпозера до хвостового (розвантажувального) розчин розкладається з виділенням гідроксиду алюмінію. Розкладання супроводжується виділенням тепла. Для забезпечення заданого температурного режиму декомпозиції пульпу додатково охолоджують. Охолодження досягається за допомогою повітряних чи водяних теплообмінників, вакуумних охолоджувальних установок чи інших охолоджувальних пристроїв. Частина тепла губиться через стінки декомпозерів. З хвостового декомпозера батареї пульпу вивантажують у гідросепаратори, в яких гідроксид алюмінію класифікують. Нижній продукт є продукційним гідроксидом алюмінію. Його фільтрують, промивають і направляють у відділення кальцинації. Верхній продукт, збагачений дрібними частками, служить затравочним гідроксидом алюмінію. Його відокремлюють від маткового розчину в згущувачах, додатково класифікують, фільтрують, промивають водою і направляють на змішування з алюмінатним розчином.

Матковий розчин змішують з промисловою водою від промивання гідроксиду алюмінію і направляють на випарку. Попередньо цей матковий розчин пропускають через систему пластинкових холодильників у який він використовується для охолодження алюмінатного розчину. При цьому сам матковий розчин нагрівається за рахунок тепла алюмінатного розчину.

Така технологічна схема має визначені переваги: безперервність і замкнутість потоків; простота конструкції і надійність роботи апаратури; високий рівень автоматизації й використання устаткування.

Істотним недоліком безупинної схеми декомпозиції є стрибкоподібний режим зміни каустичного модулю алюмінатного розчину, що пов'язано із змішуванням потоку розчину з розчином, що знаходиться в декомпозері і має більш високий каустичний модуль. При цьому погіршуються умови і знижується швидкість розкладання

розчину. Для часткового усунення цього недоліку рекомендовано збільшувати кількість декомпозерів, зменшувати розміри головного декомпозера або встановлювати загальний головний декомпозер на дві і більше серій.

У практиці роботи деяких закордонних заводів розкладання алюмінатних розчинів проводять у декомпозерах періодичної дії.

Технологічні особливості декомпозиції на різних заводах можуть значно розрізнятися. Це обумовлено складом алюмінатних розчинів, вимогами до якості одержуваного гідроксиду алюмінію і планованих показників швидкості і глибини викручування. Технологічні заходи спрямовані на підвищення швидкості й глибини розкладання розчинів зазвичай приводять до збільшення дисперсності гідроксиду алюмінію.

Навіть з огляду на порівняно велику тривалість процесу декомпозиції (40...60 годин) ступінь розкладання розчинів не перевищує 55% (звичайно складає 45...52%), а каустичний модуль маткового розчину $\alpha_m = 2,9...3,4$

Кожен відсоток підвищення ступеня розкладання алюмінатного розчину забезпечує приріст продуктивності заводу приблизно на 2%. Підвищення продуктивності в сполученні з одержанням піщаного глинозему – складна технологічна задача. З основних напрямків удосконалювання технологічного процесу декомпозиції можна виділити наступні:

1. Підвищення активності затравки.
2. Очищення розчинів від домішок, і, у першу чергу, від органічних.
3. Оптимізація температурного режиму декомпозиції й концентрації алюмінатних розчинів.

Одержанню піщаного гідроксиду сприяє зниження концентрації Na_2O розчину до 90...110 г/дм³ (звичайно використовують 140...160 г/дм³) і підвищення початкової температури декомпозиції до 85 °С при кінцевій 50...60 °С. Використовуються варіанти додаткового промивання і класифікації затравочного гідроксиду алюмінію з виділенням двох чи трьох фракцій і з введенням самої дрібнозернової фракції у головний декомпозер, а більш великих – у наступні. Передбачаються також варіанти виведення пульпи з проміжних декомпозерів, класифікації гідроксиду алюмінію з поверненням у перші декомпозери дисперсного продукту і довикручування в наступних декомпозерах більш грубозернистого.

Відомі варіанти введення затравки тільки в частину алюмінатного розчину і після часткового його розкладання об'єднання цієї пульпи з іншим алюмінатним розчином.

Позитивні результати були отримані при введенні в загальний потік затравки частини спеціально отриманого активного гідроксиду алюмінію в кількості від 0,1 до 10%.

Активізацію затравки запропоновано здійснювати розмелом її в алюмінатному розчині; очищенням при інтенсивному перемішуванні у воді з механічним руйнуванням часток гідроксиду алюмінію; розчиненням в алюмінатному розчині при температурах вище 150 °С з одержанням понадпересичених низькомодульних розчинів, що при охолодженні швидко розкладаються.

Деякі сполуки, що вводять в розчини у невеликих кількостях, здатні різко інтенсифікувати процеси агломерації і підвищити розмір часток продукційного гідроксиду алюмінію. До них відносяться сполуки кальцію (CaO , CaCO_3), фтористий амоній, іонообмінні смоли (іоніти) і ін.

Лужна складова, присутня в гідроксиді алюмінію складається з:

- лугу, що входить у кристалічну структуру гіббситу;
- лугу в складі ГАСН;
- каустичного лугу і соди, що міститься в механічно захопленому матковому розчині.

Найбільшу частку (від 60 до 80% від загального вмісту Na_2O) складає луг, захоплений з матковим розчином. Частина її розташована всередині зростків кристалів, а частина адсорбується на поверхні зерен гіббситу. Ця частина лугу може бути відмита водою практично цілком (на 80...90%) за умови додаткового здрібнювання гідроксиду алюмінію або його гідротермальної перекристалізації при 160...220 °С. Цей луг називають лугом, що відмивається.

Частка лугу в складі ГАСН і в кристалічних ґратах $\text{Al}(\text{OH})_3$ може складати до 30% від загального вмісту Na_2O . Водою не відмивається.

10.7 Основні апарати декомпозиції

Пластинковий теплообмінник забезпечує охолодження алюмінатного розчину за рахунок теплообміну з більш холодними розчинами (матковим, промвода гідро-

кисиду алюмінію і червоного шламу, подшлямові води і т. д.). Теплообмін здійснюється за рахунок протиточного руху алюмінатного розчину і зазначених холодних розчинів через розділові металеві пластини. Пластини мають прямокутну форму і гофровану поверхню для збільшення їхньої площини. Пластини зібрані в герметичний пакет і розташовані між стискаючими рухливою й нерухомою плитами. Площина кожної пластини більш 1 м^2 . Кількість пластин і загальна площа теплообмінника визначається конструкцією теплообмінника. Наприклад, на одному із заводів України встановлені пластинкові теплообмінники площиною 318 м^2 що забезпечує 255 пластин. Алюмінатний і матковий розчини рухаються по межпластинковим каналам і відділені одне від одного стінками пластин (рис. 10.5).

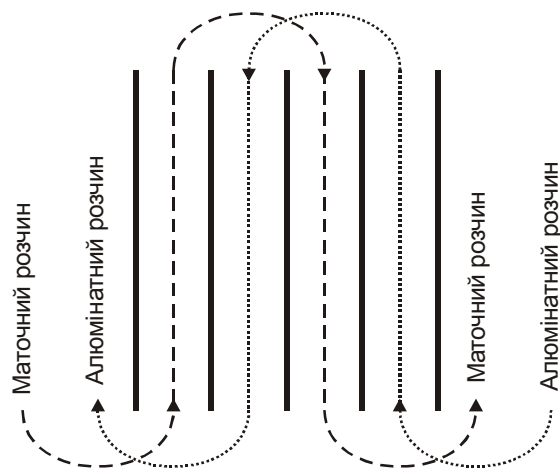


Рисунок 10.5 Схема елемента конструкції пластинкового теплообмінника

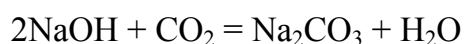
Періодично теплообмінник розбирають і пластини очищають. Пластинкові теплообмінники компактні, мають високий коефіцієнт теплопередачі.

Скрубер–охолоджувач являє собою бак висотою до 30 м і діаметром до 7 м. Алюмінатний розчин за допомогою розприскувачів, що розташовані у верхній частині скрубера, рівномірно розподіляється. Знизу продувають повітря, що рухається назустріч розчину. Охолодження відбувається при безпосередньому контакті розчину й повітря.

Декомпозер являє собою сталевий бак із конічним, овальним чи плоским дном і обсягом від 1000 до 5000 м^3 , висотою до 30 м і діаметром до 10 м. Декомпозери застосовують із повітряним і механічним перемішуванням.

Для перемішування пульпи і циркуляції затравки в декомпозерах з повітряним перемішуванням встановлений аэроліфт (повітряний підйомник). Аэроліфт складається з двох труб, розташованих коаксиально. По внутрішній трубі подають стиснене повітря, що, утворює з пульпою повітряно-пульпову суміш зі зниженою щільністю. Ця суміш піднімається нагору по міжтрубному простору і виходить у верхній частині аэроліфту через розподільні трубки. Додатково, для перекачування пульпи в наступний декомпозер, встановлюють транспортний аэроліфт, чи створюють умови для руху пульпи самопливом по жолобах. Для цього встановлюють декомпозери на різній висоті.

В декомпозерах з механічним перемішуванням встановлений вертикальний вал - змішувач. Такі декомпозери характеризуються меншою витратою електроенергії і більш надійні в роботі. Крім того, значно знижується надходження в пульпу вуглекислого газу з повітрям і, отже, зменшується декаустифікація лугу по реакції



Для додаткового охолодження пульпи в батареї декомпозерів використовують:

- охолодження за допомогою водяних трубчастих теплообмінників, занурених у верхній шар пульпи декомпозера;
- охолодження за допомогою водяних кожухів на аэроліфтах;
- охолодження у вакуум – охолоджувальних установках;
- охолодження пульпи у трубчастих чи спіральних теплообмінниках.

Для відокремлення гідроксиду алюмінію від маткового розчину і його поділ на продукційний і затравочний використовують гідросепаратори і згущувачі. Промивання гідроксиду алюмінію проводять на барабанних чи дискових вакуум – фільтрах.

Необхідний обсяг алюмінатного розчину на 1 т продукційного глинозему можна визначити за формулою

$$V_{\text{ал}} = \frac{1000 \cdot 100}{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{ал}} \cdot \eta_{\text{д}}} \quad (10.7)$$

де $V_{\text{ал}}$ - обсяг алюмінатного розчину, м³/т Al_2O_3 ;

$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{ал}}$ – вміст Al_2O_3 в алюмінатнім розчині, г/дм³;

η_d – вихід Al_2O_3 при декомпозиції, %.

$V_{ал}$ можна обчислити також за формулою (10.8)

$$V_{ал} = \frac{1000}{1,645 \cdot (Na_2O)_{ал} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_a} - \frac{1}{\alpha_m}\right)} = \frac{608 \cdot (\alpha_a \cdot \alpha_m)}{(Na_2O)_{ал} \cdot (\alpha_m - \alpha_a)} \quad (10.8)$$

Обсяг маткового розчину з достатньою для практичних цілей точністю визначають за формулою

$$V_m = V_{ал} \frac{(Na_2O)_{ал}}{(Na_2O)_m} \quad (10.9)$$

де V_m - обсяг маткового розчину, м³/т Al_2O_3 ;

$(Na_2O)_{ал}$, $(Na_2O)_m$ - вміст Na_2O в алюмінатному і матковому розчині, г/дм³.

11 КАЛЬЦИНАЦІЯ

Призначення кальцинації - зневоднювання гідроксиду алюмінію з одержанням глинозему з характеристиками, що відповідають встановленим вимогам. Досягається нагріванням гідроксиду алюмінію до температур 1150 °С і вище.

11.1 Вимоги до глинозему

Глиноземна промисловість випускає в основному металургійний глинозем. Вимоги до глинозему і деяких фізичних характеристик приведені в таблицях 11.1 і 11.2.

Таблиця 11.1 Вимоги до металургійного глинозему (ДСТ 30558 – 98)

Марки	Частка домішок, %					п.п.в.
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂ , V ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ , MnO	P ₂ O ₅	R ₂ O	
Г 000	0,02	0,01	0,01	0,001	0,3	0,6
Г 00	0,02	0,03	0,01	0,002	0,4	1,2
Г 0	0,03	0,05	0,02	0,002	0,5	1,2
Г 1	0,05	0,04	0,02	0,002	0,4	1,2
Г 2	0,08	0,05	0,02	0,002	0,5	1,2

Таблиця 11.2 Деякі фізичні характеристики металургійного глинозему

Властивості	Борошнистий	Пісковий	Слабопрокалений
Вміст фракцій:			
+100 мкм	10	90	-
<45 мкм	20...50	10	10...20
Середній розмір, мкм	50	90	60...80
Питома поверхня, S, м ² /г	0,2...5	≥35...50	≥35
Щільність: d, г/см ³	3,9	≤3,7	≤3,7
Насипна щільність, г/см ³	0,75	≥0,85	≥0,85

Металургійний глинозем застосовують для електролізу алюмінію в розплаві кріоліту, (Na₃AlF₆). У зв'язку з цим такий глинозем повинний швидко розчинятися в електроліті, легко транспортуватися, забезпечувати мінімальні хімічні і механічні (пилові) втрати при електролізі, містити мінімальну кількість шкідливих домішок.

Розчинність глинозему в електроліті залежить від розміру його часток і вмісту модифікації α-Al₂O₃. Але із зменшенням розміру глинозему різко зростає пилоутворення. Краще мати непильний і легко розчинний глинозем. Цим умовам відповідає так званий глинозем піскового типу (табл. 11.2).

Із збільшенням вмісту α-Al₂O₃ більш ніж 40%, розчинність глинозему в розплаві різко знижується. Частки глинозему, що не розчинилися, потрапляють у розплавлений алюміній, що приводить до механічного забруднення металу і зниженню виходу за струмом. Високий вміст α-Al₂O₃ (30...40%) обумовлено необхідністю одержати негігроскопічний глинозем, тому що відомо, що зі збільшенням ступеня прожарювання і ростом частки α-Al₂O₃ гігроскопічні властивості, у т.ч. здатність до вологовбирання, знижуються.

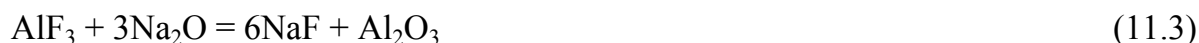
При електролізі кріоліт-глиноземних розплавів вода взаємодіє з AlF₃, що приводить до втрат дорогого фтористого алюмінію і виділення HF.



Нескладні розрахунки показують, що в результаті реакцій (11.1, 11.2) при вмісті в глиноземі 1,0% води буде губитися при електролізі 70 кг AlF_3 і виділятися при цьому 50 кг HF на кожну тонну глинозему. При продуктивності електролізного цеху 100 тис. тонн Al річні втрати за рахунок вологи глинозему можуть скласти 7 тис. тонн AlF_3 і 5 тис. тонн HF.

Гігроскопічність глинозему може бути зменшена за рахунок тривалої (більше 0,5 години) витримки його при 1150...1200 °C. Такий глинозем навіть при зниженому вмісту $\alpha-Al_2O_3$, малогігроскопічний і легко розчиняється в електроліті.

У глиноземі присутні домішки більш електропозитивних елементів (Si, Ti, V, P, Fe, Ga) і більш електронегативних елементів (Na, K, Ca) ніж алюміній. Їхній вміст строго обмежується. Електропозитивні домішки переходять в алюміній, забруднюють його і зменшують вихід за струмом. Більш електронегативні, чим алюміній, домішки взаємодіють з компонентами розплаву й електродами. Наприклад, лужна складова глинозему реагує з AlF_3 по реакції (11.3):



Це приводить до втрати AlF_3 і необхідності коректування криолітового відношення в електроліті. Втрати AlF_3 при електролізі можуть скласти до 3,6 кг на 1 тонну Al_2O_3 .

У більшій ступені основним вимогам до структури і властивостям відповідає глинозем піщого типу (табл. 11.2). Крім іншого, такий глинозем має високорозвинену поверхню і здатність до високоефективного очищення електролізних газів від фтористих возгонів. На закордонних заводах переважно виробляють піщавий глинозем. За хімічним складом вітчизняний глинозем знаходиться на рівні кращих закордонних зразків і за деякими характеристиками наближається до якості піщого.

Слід зазначити, що, на думку деяких фахівців, для електролізерів з анодами, що самообпікаються, може бути застосовано борошністий глинозем нарівні з піщавим, при наявності мокрої газоочистки.

Найбільш істотним є сталість властивостей глинозему, що в значній мірі залежить від умов кальцинації.

11.2 Зневоднювання гідроксиду алюмінію

Гідроксид алюмінію, одержуваний при розкладанні алюмінатних розчинів декомпозицією або карбонізацією, представлений гіббситом (гідраргілітом).

Продукти декомпозиції мають листувато-пластинчасту форму агрегатів. При карбонізації утворюють радіально-променисті сфероліти.

На термограмах нагрівання гіббситу добре виявляються характерні три ендотермічні ефекти дегідратації й один слабкий екзотермічний ефект утворення $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 11.1)

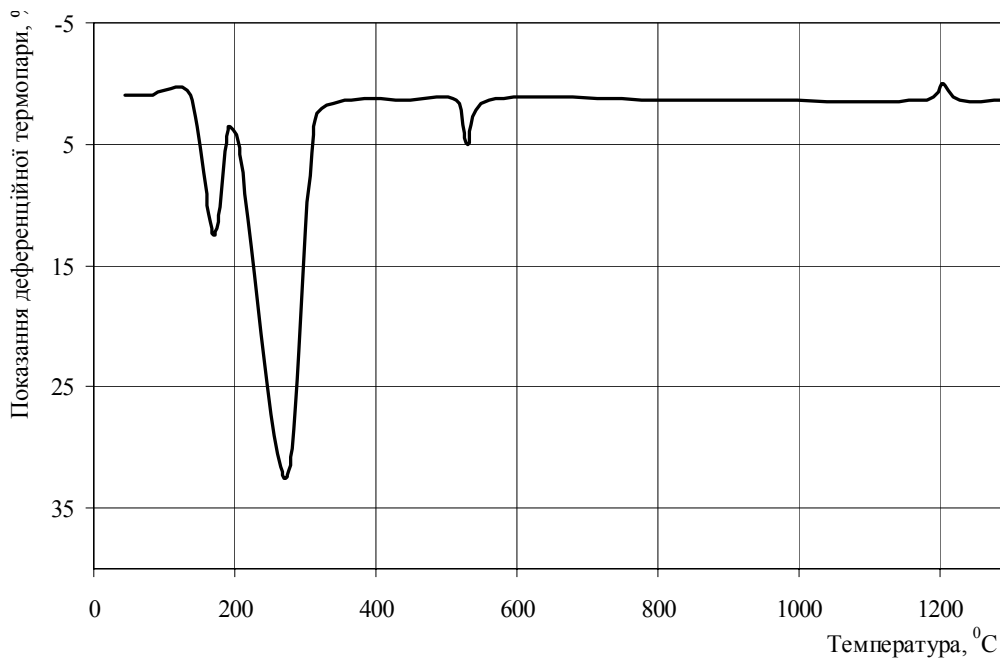
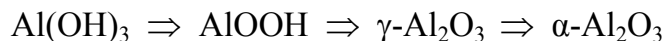


Рисунок 11.1 Термограма нагрівання гіббситу

Температурні інтервали протікання термо ефектів і відповідні їм зміни маси зразків свідчать, що на першій стадії дегідратації (180...220 °С) виділяється 0,4...0,5 молей води; на другій (220...420 °С) – 1,8...2,1 моля і на третій стадії (420...580 °С) – 0,3...0,5 молей води. Навіть при температурі до 1050 °С в структурі прожареного продукту зберігається до 0,2% води, що, знаходиться у вигляді гідроксильних груп $(\text{OH})^-$.

У процесі зневоднювання і прожарювання структура гідроксидів алюмінію перетерплює складні перетворення. Відбувається триразова перебудова кристалічних

грат з виділенням води, ущільненням і зменшенням кількості формульних одиниць (Z) на елементарний осередок за схемою:



З трьохводневих сполук гідроксиду алюмінію при нагріванні до 180...220 °С утворюється беміт. Діаспор при атмосферному тиску не утворюється навіть при більш високих температурах. При подальшому нагріванні можуть бути отримані наступні модифікації Al_2O_3 : χ (хі), ρ (ро), γ (гама), η (ню), δ (дельта), \varkappa (каппа), θ (тета), α (альфа).

Крім того, існує модифікація $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, яку вірніше назвати хімічною сполукою з лужними чи лужноземельними оксидами. Модифікація $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ має склад $\text{R}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (де R – Na, K) чи $\text{MO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (де M – Ca, Mg).

Температурні інтервали існування кожної з модифікацій залежать від швидкості нагрівання, розмірів часток, атмосфери і тиску при нагріванні, наявності домішок і т. д.

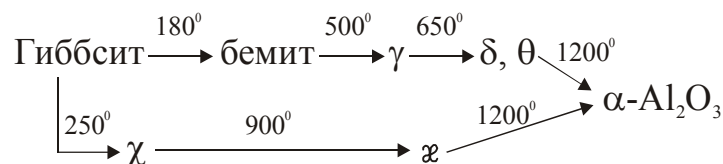
З огляду на температурні інтервали існування ці модифікації запропоновано об'єднати в низькотемпературні (область існування нижче 600 °С) і високотемпературні (вище 600 °С) ряди:

Низькотемпературний (γ - ряд): $\chi, \rho, \gamma, \eta - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Високотемпературний (δ - ряд): $\delta, \varkappa, \theta, \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Модифікація $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – кінцева стійка високотемпературна форма оксиду алюмінію, що утворюється при прожарюванні вище 1200 °С.

В умовах глиноземного виробництва термічні перетворення гідроксиду алюмінію можуть одночасно відбуватися за двома напрямками:



Найбільш важливе значення при кальцинації мають γ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ модифікації, що, в основному, і формують фазовий склад глинозему.

γ - Al_2O_3 модифікація може бути отримана тільки штучним шляхом. У природних умовах вона не виявлена. Має щільність від $3,2 \text{ г/см}^3$ (при $500 \text{ }^\circ\text{C}$) до $3,7 \text{ г/см}^3$ (при $950 \text{ }^\circ\text{C}$).

Кристали мають кубічну сингонію. У кристалічній структурі γ - Al_2O_3 завжди міститься кристалізаційна вода, у кількості більш $0,2\%$ (мас.), яка є стабілізатором ґрат γ - Al_2O_3 . Крім води стабілізують структуру γ - Al_2O_3 катіони Na, Li, K, Cs, Rb, Ca, P, Sn.

Перехід $\gamma \Rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 може спостерігатися в широкому інтервалі температур з областю існування γ - Al_2O_3 від 600 до $1700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Гама- Al_2O_3 активний, має гігроскопічні і каталітичні властивості. З підвищенням температури і тривалості високотемпературної витримки активність γ - Al_2O_3 знижується. Наприклад, при збільшенні температури прожарювання від 500 до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, водопоглинення гама глинозему знижується з 21% до 4% .

Корунд, α - Al_2O_3 . Щільність $3,9\text{...}4,0 \text{ г/см}^3$, температура плавлення – $2050 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння $3530 \text{ }^\circ\text{C}$, кристалізується в гексагональній системі. Вид симетрії кристалів – дітригонально-скаленоедричний. Існують природні родовища корунду а також природні прозорі дорогоцінні різновиди корунду: лейкосапфір (безбарвний), рубін (червоний), сапфір (синій), топаз (жовтий), аметист (фіолетовий), смарагд (зелений) і інші.

Одержують корунд глибокою прокалкою ($1800 \text{ }^\circ\text{C}$), плавленням ($>2050 \text{ }^\circ\text{C}$) чи перекристалізацією глинозему в гідротермальних умовах і температурах більш $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

11.3 Зміна характеристик оксиду алюмінію при нагріванні

Нагрівання гідроксиду алюмінію супроводжується зміною ряду його основних фізико-механічних і хімічних характеристик: механічної міцності, дисперсного складу і питомої поверхні, щирої щільності матеріалу, його фазового складу, гігроскопічності, абразивних властивостей і хімічної активності.

Крупність і чистота глинозему визначається розмірами часток вихідного гідроксиду алюмінію і вмістом домішок у ньому.

В умовах повільного рівномірного нагрівання (до 8 град/хв) і відсутності механічних навантажень оксид алюмінію, що утворюється, ізоморфний стосовно вихідного гідроксиду, тобто продукти випалу здатні зберігати форму вихідних кристалів. У

результаті багаторазової перебудови кристалічних ґрат змінюється механічна міцність і питома поверхня глинозему (рис. 11.2).

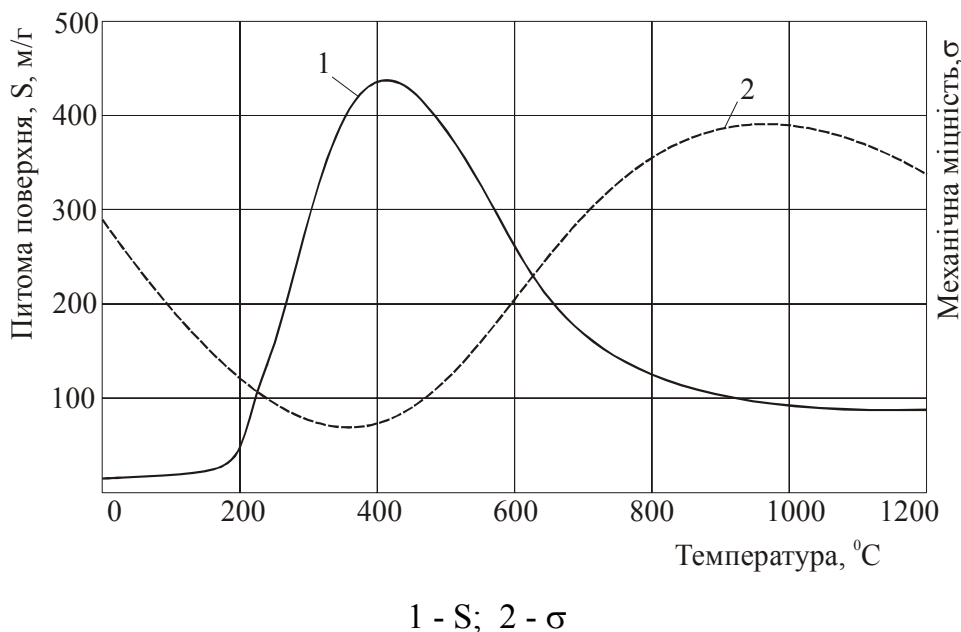


Рисунок 11.2 Зміна питомої поверхні (S) і міцності (σ) зерен Al_2O_3 у процесі випалу

Різке зростання питомої поверхні починається при $250^{\circ}C$, у період інтенсивного виділення основної частки гідратної вологи і початку утворення метастабільних γ і $\chi-Al_2O_3$. Ці явища приводять до зниження механічної міцності часток оксиду і супроводжуються появою деякої кількості дрібних фракцій. При завершенні дегідратації ($500^{\circ}C$) питома поверхня зразків знижується, а міцність зростає. Особливий вплив в низькотемпературній області має швидкість нагрівання. При її збільшенні може спостерігатися руйнування і диспергування часток гідроксиду алюмінію аж до повного руйнування за рахунок тиску пар води в обсязі кристала.

Наступний етап зниження міцності глинозему спостерігається вище $1100^{\circ}C$, у період кристалізації $\alpha-Al_2O_3$.

Велике значення має гігроскопічність глинозему. За даними Т.А. Арлюк, вміст кристалогідратної води в глиноземі, отриманому при $1150...1250^{\circ}C$ і його гігроскопічність зворотно-пропорційні вмісту $\alpha-Al_2O_3$ у зразках, але, в основному, залежать від відкрystalізованості проміжних модифікацій оксиду алюмінію (α , θ , $\gamma-Al_2O_3$). Наприклад, кількість гігроскопічної води в глиноземі, отриманому при $1250^{\circ}C$, може зростати через 3...15 діб на 0...4,0% (абс.).

Домішки, що є присутніми у гідроксиді алюмінію, зберігаються при кальцинації. Домішка оксиду натрію гальмує утворення $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, сприяє зниженню механічної міцності часток і їхньому перездрібнюванню.

Для попереднього очищення гідроксиду алюмінію від Na_2O запропоновано застосовувати:

- багаторазове промивання;
- автоклавну перекристалізацію гідроксиду алюмінію при $200\text{...}250\text{ }^\circ\text{C}$ з одержанням беміту;
- промивання слабкими розчинами мінеральних кислот.

Використання цих методів дозволяє знизити вміст Na_2O у гідроксиді з 0,5 до 0,1%.

До зниження механічної міцності і перездрібнювання при кальцинації приводять органічні домішки, що присутні у гідроксиді алюмінію.

Присутність мінералізаторів, до яких відносять фтористі і хлористі сполуки алюмінію, HF , оксид бора, навпаки сприяють зниженню температури, збільшенню повноти і швидкості утворення фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у глиноземі, або, при збереженні заданого вмісту $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ знизити температуру кальцинації на $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Введення V_2O_5 сприяє видаленню при кальцинації Na_2O у вигляді легколетучої бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) і прискорити фазові переходи. Недолік використання мінералізаторів полягає в тому, що різко зростає абразивна дія глинозему, збільшується схильність його до злипання, перездрібнювання, знижується розчинність глинозему в криоліті.

11.4 Апаратурно-технологічна схема кальцинації

Кальцинацію глинозему здійснюють:

- у трубчастих обертових печах з охолодженням прожареного продукту в барабанних холодильниках;
- у печах киплячого чи зваженого шару.

Схема:

Промитий гідроксид алюмінію подають у змішувач, де змішують з пилом уловленої в системі пилегазоочистки, і направляють у завантажувальну голівку печі. Після з гарячої голівки печі продукт прохолоджують у холодильнику і транспортують у бункер готової продукції.

Трубчасті обертові печі кальцинації мають довжину від 50 до 110 м і діаметр 2,5...4,5 м. Піч являє собою сталевий барабан, футерований зсередини вогнетривкою цеглою. Ухил печі до обрїю складає 2...2,5%. Швидкість обертання барабана – 1...2 об/хв. Нижнім, гарячим кінцем грубний барабан входить у паливну голівку печі, а верхнім холодним кінцем – у завантажувальну голівку.

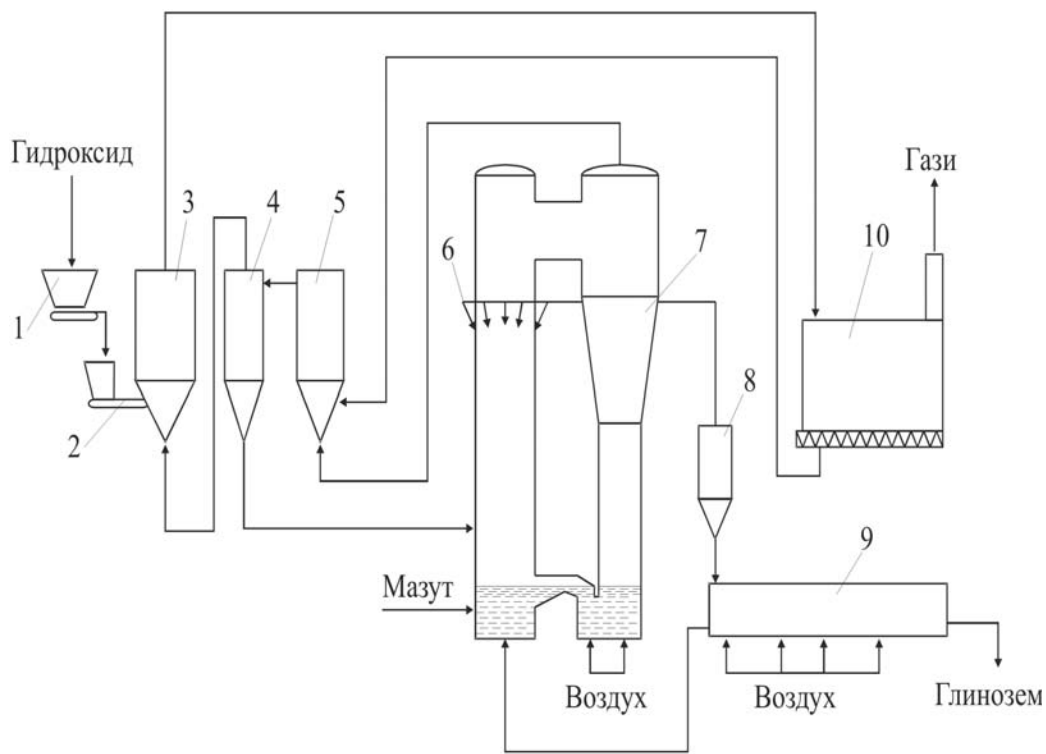
Печі кальцинації працюють за принципом протитечії. Нагрітий матеріал за рахунок обертання і нахилу печі рухається назустріч топковим газам. Умовно в печі розрізняють чотири температурні зони. В зоні сушіння (I зона) при температурах 100...250 °С з гідроксиду алюмінію віддаляється гігроскопічна волога. У зоні кальцинації (II зона) – до 600 °С віддаляється хімічно зв'язана волога і утворюється безводний $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Зона пропалювання (III зона) до 1250 °С відбувається утворення $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і формування фазового складу глинозему. У зоні охолодження (IV зоні) температура глинозему знижується до 1000 °С. Остаточню глинозем проохолоджують до 100 °С в холодильнику.

Коефіцієнт корисної дії печі не перевищує 45%. Витрата палива складає 5300 кДж на 1 кг Al_2O_3 , питома знімання 0,6 т $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{м}^3\cdot\text{сут}$. Заповнення матеріалом – на рівні 5% обсягу печі.

Недоліки кальцинації в обертових печах: високий пилевинос, складна і громіздка система пилегазоочистки, механічне забруднення глинозему печі інертні і в них важко регулювати фазовий склад глинозему.

Для зниження тепловитрат і підвищення КПД печі їх обладнують системами, що дозволяють використовувати тепло пилегазоочищення й охолодження глинозему. Для цього додатково встановлюють багатоступінчасті циклонні теплообмінники, у яких за рахунок тепла гарячих газів, що відходять, забезпечується сушіння і видалення кристалогідратної води з гідроксиду алюмінію з нагріванням матеріалу до 600...700 °С. Ці заходи дозволяють знизити витрата тепла на 4000 кДж/кг Al_2O_3 (тобто на 25%) і підвищити термічний ККД до 52%.

Більш високі техніко-економічні показники мають печі киплячого шару (КШ). Питомий обсяг у них складає 1...1,2 т/ $\text{м}^3\cdot\text{добу}$. Витрата палива нижче на 30...40%, чим в обертових печах кальцинації і складає 3300...3600 кДж/кг Al_2O_3 . Термічний ККД досягає 75%. Схема установки кальцинації в киплячому шарі приведена на рис. 11.3.



- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1. бункер; | 6. піч киплячого шару; |
| 2. живильник; | 7. циклон рециркуляції; |
| 3. сушарка Вентурі; | 8. циклон холодильника; |
| 4. циклон підігрівача; | 9. холодильник; |
| 5. підігрівач Вентурі; | 10. електрофільтр. |

Рисунок 11.3 Схема установки кальцинації в киплячому шарі

Уваги заслуговує запропонований фірмою Alcoa (США) варіант двохстадійної кальцинації глинозему. У ньому передбачене нагрівання гідроксиду алюмінію до 500 °С при надлишковому тиску 8 атм. З видаленням 85% води й утворенням беміту. Дегідратацію роблять в апараті типу «труба в трубі» в умовах пневмозрідженого шару. Кальцинацію проводять при 800 °С з одержанням γ - α -Al₂O₃ глинозему. За розрахунками фірми витрати палива можуть бути знижені у 2 рази в порівнянні з існуючими показниками.

12 ВИПАРЮВАННЯ РОЗЧИНІВ

Спосіб Байера передбачає створення замкнутого циклу використання лужних алюмінатних розчинів. Для вилугування необхідні концентровані оборотні розчини. Воду, введена на переділах промивання червоного шламу і гідроксиду алюмінію, а також воду, що надійшла з бокситом, необхідно виводити з циклу.

Ціль випарювання – зведення балансу циклу Байєра по воді й одержання оборотного розчину заданої концентрації. Попутно, при вилуговуванні вирішуються задачі видалення ряду домішок (карбонати, органічні домішки, кремній, фосфор, ванадій, сірка і ряд інших).

12.1 Основи процесу випарювання

Кількість води, яка що підлягає випарюванню, залежить від концентрації розчинів, що надходять на випарку і концентрації упарених розчинів. На основі рівності (12.1) можна визначити масу кінцевого розчину

$$m_B \cdot C_B = m_K \cdot C_K \quad (12.1)$$

де m_B , m_K – маса розчину що випарюється і кінцевого розчину, кг;

C_B , C_K – концентрація розчину що випарюється і кінцевого розчину, %.

$$m_K = m_B \cdot \frac{C_B}{C_K} \quad (12.2)$$

Маса води, що випарюється, складе:

$$m_{H_2O} = m_B - m_K = m_B \cdot \left(1 - \frac{C_B}{C_K}\right) \quad (12.3)$$

Приблизно можливо оцінити кількість води, що підлягає розпарюванню на 1 т товарного глинозему по різниці між обсягами алюмінатного й оборотного розчинів. Нескладні розрахунки показують, що в залежності від прийнятої концентрації оборотного й алюмінатного розчинів на 1 т глинозему необхідно випарювати від 3,5 до 7 т води при концентрації Na_2O в оборотних розчинах від 200 г/дм^3 до 300 г/дм^3 . З огляду на те, що на випарювання 1 кг води з маткового розчину необхідно затратити приблизно 2200 кДж тепла, то енерговитрати тільки на випарювання для одержання 1 т глинозему складуть від $7 \cdot 10^6$ до $15 \cdot 10^6$ кДж.

З цих цифр видно, яке значення мають технічні заходи, спрямовані на зниження тепловитрат на випарювання розчинів.

Для нагрівання і випарювання розчинів у глиноземному виробництві застосовують пару, що гріє. Випарювання роблять у спеціальних апаратах, що називають ви-

парний корпус, чи просто корпус. Корпуса поєднують у випарне устаткування чи батареї (ВУ), що можуть бути однокорпусні (ОВУ) чи багатокорпусні (БВУ).

Принцип багатоступінчастого випарювання полягає в тому, що пара з випарного апарата конденсується, а вивільнювана при цьому теплота випару служить для нагрівання і випарювання рідини в іншому апараті, температура кипіння в якому нижче, ніж у першому.

Зі збільшенням числа корпусів в устаткуванні витрата пари, що гріє, на 1 кг води, що випарюється, скорочується і складає (кг пари / кг води):

В однокорпусної ВУ	- 1,1
У двокорпусній ВУ	- 0,57...0,65
У трикорпусній ВУ	- 0,40...0,50
У чотирьокорпусній ВУ	- 0,30...0,42
У п'ятикорпусній ВУ	- 0,27...0,42

З огляду на відносне зменшення показників витрати пари і подальшу практичну стабілізацію показників витрати пари, число корпусів у батареї обмежують п'ятьма-шістьма.

Випарювання розчинів можна здійснити при надлишковому тиску, при атмосферному тиску або під вакуумом.

Випарювання під вакуумом застосовується у випадках, коли розчин має високу температуру кипіння при атмосферному тиску і при цьому виділяються опади на поверхнях, що гріють. В умовах вакууму температура кипіння знижується і, отже, збільшується різниця температур між парою, що гріє, і киплячим розчином. Це дозволяє використовувати пару самовипару для нагрівання розчину в корпусах, що працюють при більш низьких тисках. У БВУ, що працюють під вакуумом, теплові втрати в навколишнє середовище нижче, за рахунок роботи при більш низьких тисках.

Випарювання під тиском вимагає використання для нагрівання пари високих параметрів, але не вимагає витрат на підтримку вакууму в системі.

Випарювання при атмосферному тиску використовують рідко.

Вибір умов випарювання залежить від фізико-хімічних характеристик розчину.

Температура пари, що гріє, повинна забезпечувати кипіння розчину при заданому тиску.

Повний температурний перепад ($\Delta t_{\text{повн}}$) випарної установки:

$$\Delta t_{\text{повн}} = t_{\text{гр}} - t_{\text{вт}}$$

де $t_{\text{гр}} - t_{\text{вт}}$ – температура пари, що гріє, на вході і вторинного - на виході з останнього корпусу, $^{\circ}\text{C}$.

Вторинну пару, що утворюється при кипінні розчину, називають також соковою чи екстрапарою.

Корисний температурний перепад (Δt) менше повного на величину температурних втрат. Температурні втрати складаються з фізико-хімічної температурної депресії, гідравлічної і гідростатичної депресій.

Фізико-хімічна температурна депресія (θ) – це різниця між температурою кипіння розчину і температурою його пари. Так як з підвищенням концентрації розчинів їхня температура кипіння збільшується, а температура розчинника (води) залежить від тиску, то для визначення величини температурної депресії користаються наслідком із закону Рауля: співвідношення між різницями температур кипіння розчину і розчинника зберігається при будь-яких тисках.

Гідравлічна депресія (Δi) – температурні втрати в паропроводах між корпусами. Залежить від якості теплоізоляції і складає приблизно 1...1,5 $^{\circ}\text{C}$ на один корпус.

Гідростатична депресія (Δh) – обумовлена збільшенням температури кипіння нижче лежачих шарів розчину за рахунок тиску на них вище розташованих шарів.

Звичайно корисний температурний перепад менше повного ($\Delta t_{\text{повн}}$) на 30...50 $^{\circ}\text{C}$ і ця різниця росте зі збільшенням числа корпусів БВУ.

12.2 Поводження домішок при випарюванні

У маткових розчинах, що надходять на випарювання, крім алюмінату натрію і лугу містяться домішки кремнію, соди, сульфату і сульфиду натрію, ванадію, фосфору, органічних сполук.

З підвищенням концентрації розчину при випарюванні розчинність деяких домішок росте (SiO_2), інших – знижується (Na_2O , P_2O_5 , V_2O_5 , Na_2SO_4). Зниження розчинності сполук при випарюванні приводить до їхнього виділення й утворення опадів на трубках, що гріють, і стінках апаратури. Утворення опадів різко погіршує умови теплопередачі, приводять до порушень режимів роботи апаратів. Наприклад, відкла-

дення шару осаду товщиною 1 мм у 2 рази знижує показники теплопередачі. Органічні домішки викликають спінювання розчину при випарюванні.

З іншого боку, використовуючи зниження розчинності деяких домішок, можливо забезпечити часткове очищення оборотних розчинів.

При випарюванні варто запобігати можливості виділення опадів у випарних апаратах і забезпечити очищення розчинів від домішок поза ВУ.

Вміст SiO_2 у розчині визначається величиною рівноважної розчинності ГАСН. З підвищенням концентрації Na_2O розчинність ГАСН росте, а з підвищенням температури – знижується.

Швидке нагрівання слабokonцентрованих маткових розчинів ($\text{Na}_2\text{O} \sim 150 \text{ г/дм}^3$) приводить до виділення ГАСН на поверхнях випарних трубок, що гріють.

Погроза виділенню соди і ванадатів натрію виникає тільки в розчинах середніх і високих концентрацій ($\text{Na}_2\text{O} > 250 \text{ г/дм}^3$).

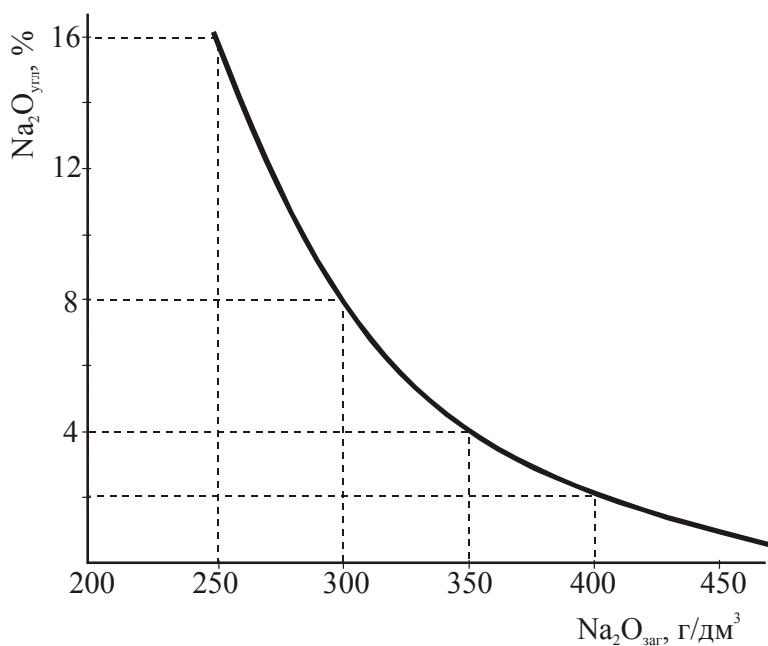
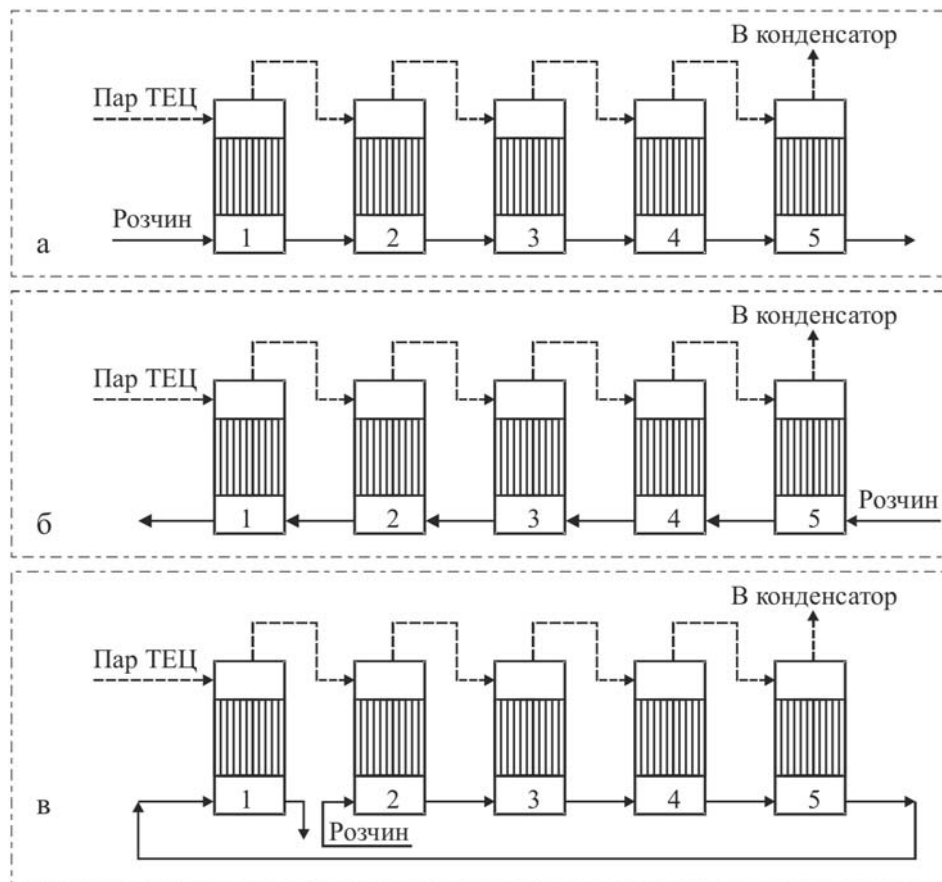


Рисунок 12.1 Розчинність соди в маткових розчинах при температурах кипіння

Універсальним способом, що дозволяє вивести з виробничих розчинів з'єднання ванадію, фосфору, соди й органічних домішок є кристалізаційний спосіб, що полягає в охолодженні розчинів з концентрацією $210 \dots 230 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ до $30 \dots 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

12.3 Апаратурно-технологічні схеми випарювання

У залежності від напрямку руху пари і розчину розрізняють БВУ прямоточні, протиточні і змішаного типу (рис. 12.2). Прийнято загальну форму (схему) представлення роботи БВУ в різних режимах. Кожному корпусу привласнений порядковий номер. Рахунок корпусів ведуть по ходу пари. Порядок цифр відповідає ходу розчину.



а – прямоточна ВУ
б – протиточна ВУ
в – ВУ змішаного типу

Рисунок 12.2 Технологічні схеми випарювання

У прямоточній БВУ розчин що випарюють і пара, що гріє, надходять у перший корпус. Тиск у батареї знижується від першого корпусу до останнього. Пропорційно тиску знижується і температура кипіння розчину. Вторинна пара кожного попереднього корпусу використовується для обігріву розчину в наступному корпусі.

Схема роботи прямоточної п'ятикорпусної ВУ 1-2-3-4-5 (рис. 12.2 а).

Недоліком такої схеми є підвищене виділення ГАСН у перших корпусах, де концентрація розчину низька, а температура висока. Переваги:

– менше витрати на перекачування розчину, що рухається по напрямку зниження тиску;

– зменшується імовірність корозії апаратури, тому що з підвищенням концентрації розчинів знижується їхня температура.

У протиточній батареї вихідний розчин надходить в останній корпус, що працює під розрядженням (рис. 12.2 б). Пару подають у перший корпус. Для перекачування розчину з останнього в перший корпус, де тиск вище, необхідні насоси. Схема роботи протиточної п'ятикорпусної ВУ: 5-4-3-2-1.

При такій схемі роботи знижена погроза виділення ГАСН. зменшується вплив в'язкості розчину, тому що з підвищенням його концентрації росте температура. Такі розчини нагріваються порой високих параметрів.

Недолік:

– необхідність застосування насосів для перекачування;

– зростає імовірність корозійного руйнування корпусів, у якому найбільш концентрований розчин знаходиться при максимальних температурах.

Схеми змішаного типу застосовуються в тих випадках, коли при випарюванні розчинів відбувається виділення значних кількостей опадів (в основному соди) і спінювання розчинів за рахунок органічних речовин, що містяться в них. У залежності від властивостей розчинів і умов випарювання змішані схеми можуть мати багато варіантів. Наприклад, 2-3-4-5-1 (рис. 12.2 в).

У практиці виробництва найбільше поширення одержали апарати плівкового типу з власною і примусовою циркуляцією розчину. Апарати плівкового типу бувають з падаючою плівкою і висхідною плівкою.

Принцип дії плівкових апаратів з висхідною плівкою полягає в тім, що розчином заповнюють нижню частину трубок. У результаті нагрівання міжтрубного простору парою плівка розчину піднімається по внутрішніх стінках труб, інтенсивно випарюється і потрапляє в сепаратор. Кип'ятильник може бути винесений чи розташований на одній осі із сепаратором.

Для зниження заростання трубок відкладеннями соди використовують сепаратори з власною чи примусовою циркуляцією.

Швидкість циркуляції: до 1,5 м/сек.

Довжина трубок, що гріють: 9 м.

Діаметр: 40...60 мм.

Поверхня трубок: до 2500 м².

На НГЗ використовують апарати з площею нагрівання 1700 м² кожний.

Апарати з падаючою плівкою характеризуються більш високим коефіцієнтом теплопередачі.

Розчин подають по стінках трубок, що гріють, у виді тонкої плівки. Важливо – рівномірно розподілити розчин (спеціальні розподільні насадки чи ґрати). З трубок пар і розчин попадають у сепаратор де відбувається їхній поділ.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Лайнер А.И., Еремін Н. И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. - М.: Металлургия, 1978. - 344 с.
2. Иванов А.И. Производство глинозема. – Николаев: НГЗ, 1998. - 141 с.
3. Абрамов В.Я., Стельмакова Г.Д., Николаев И.В. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы). - М.: Металлургия, 1985. - 238 с.
4. Ни Л.П., Халепина О.Б. Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства. - Недра, Алма-Ата, 1978. - 247 с.
5. Певзнер И., Миронов Н.А. Обескремнивание алюминатных растворов. – М.: Металлургия, М. 1974. - 112 с.
6. Троицкий И.А., Железнов В.А. Металлургия алюминия. - М.: Металлургия, 1984. - 400 с.
7. Сажин В.С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов. - М.: Металлургия. 1988. - 213 с.
8. Романов Л.Г. Разложение алюминатных растворов. -Алма-Ата: Наука, 1981. - 216 с.
9. Ни Л.П., Романов Л.Г. Физико-химия гидрощелочных спеков производства глинозема. - Алма-Ата: Наука, 1975. - 346 с.
10. Обогащение бокситов / Под ред. М.Л. Волевой. - Недра, 1978. - 277 с.
11. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема. - М.: Металлургия, 1970. - 320 с.
12. Ханамирова А.А. Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. – Ереван: Изд-во АН Армянской ССР, 1983. - 243 с.
13. Еремін Н.И., Волохов Ю.А., Миронов В.Е. Некоторые вопросы структуры и поведения алюминатных растворов // Успехи химии. – 1974. – Т.18. - № 2.
14. Кузнецов С.И. О строении алюминатных растворов / Сб. трудов по вопросу природы алюминатных растворов. – Ленинград: ВАМИ, 1959.
15. Бурков К.А., Сизяков В.М., Монд Л.О. О состоянии ионов в алюминатных растворах // ЖПХ. – 1979. - Т. 52. - № 1.
16. Очистка алюминатных растворов / Экспресс-информация ЦИИИЦветмет. Производство легких металлов и электродной продукции, 1980. - 8 с.

В посібнику використані також публікації періодичних видань з питань виробництва глинозему.