



Юшкова (Белоногова) О. В., Поляков П. В., Крюков А. Ф.

**ПРОЦЕССЫ РАСТВОРЕНИЯ
ГЛИНОЗЕМА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ
МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ В
КРИОЛИТОВОМ РАСПЛАВЕ**

МОНОГРАФИЯ

*материалы были также представлены на международном
научном Конгрессе «Передовые научные исследования
и разработки, как неотъемлемая часть современной жизни»
www.sworld.com.ua 2013 г.*

УДК 661
ББК 24
Ю 963

Рецензенты:

Таюрский А. И. - доктор экономических наук, профессор, Академик РАО

Павлов В.Ф. - доктор химических наук, заведующий лаборатории №2
СКТБ "Наука" КНЦ СО РАН

Юшкова (Белоногова) О. В., Поляков П. В., Крюков А. Ф.

Ю 963 Процессы растворения глинозема с предварительной механической активацией в криолитовом расплаве: монография / О.В. Юшкова (Белоногова), П.В. Поляков, А.Ф. Крюков. – Одесса: КУПРИЕНКО СВ, 2013 – 182 с. : ил., табл.
ISBN 978-966-2769-14-2

Монография предназначена инженерам технологам цветной металлургии, проектантам электролизеров, менеджерам алюминиевой промышленности, студентам ВУЗов и магистрантам

УДК 661
ББК 24

ISBN 978-966-2769-14-2

© Юшкова(Белоногова)О. В., Поляков П. В.,
Крюков А. Ф., 2013
© Издательство КУПРИЕНКО СВ, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ	14
1.1. Некоторые общие представления о механохимических эффектах.....	14
1.1.1. Виды активации.....	15
1.1.2. Повышение реакционной способности твердых веществ.....	15
1.1.3. Образование дефектов в результате механохимического воздействия.....	16
1.1.4. Модель дефектной структуры для оценки степени дефектности порошков после МА.....	18
1.2. Влияние механической активации на оксидные материалы.....	21
1.2.1 Оксиды титана.....	22
1.2.2 Оксиды железа.....	23
1.2.3 Вольфрамит и шеелит.....	25
1.2.4 Оксид олова.....	25
1.2.5 Оксиды кобальта.....	27
1.2.6 Оксид цинка.....	28
1.2.7 Оксиды циркония.....	28
1.2.8 Триоксид молибдена.....	29
1.2.9 Оксид хрома.....	29
1.2.10 Оксиды свинца.....	30
1.2.11 Оксиды висмута и железа.....	30
1.2.12 Оксид магния.....	31
1.2.13 Оксид лития.....	31
1.2.14 Оксид кремния.....	31
1.2.15 Оксиды алюминия (глинозем, корунд и другие).....	32
1.3. Составы электролитов и растворение в них глинозема.....	37
1.3.1 Структура криолитоглиноземного расплава.....	37
1.3.2 Смачивание.....	39
1.3.3 Растворимость глинозема.....	39
1.3.4 Скорость растворения глинозема.....	41

ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИНОЗЕМА	47
2.1. Объекты и методы исследований, оборудование и подготовка материалов	47
2.2. Влияние механической активация глинозема на его физические характеристики	57
2.2.1 Влияние длительности МА на изменение физико-механических свойств (ФМС) глинозема.....	58
2.2.2. Влияние свободного пространства в барабане М-3 на изменение гранулометрического состава при МА глинозема.....	62
2.2.3. Влияние добавок воды при МА на ФМС глинозема.....	62
2.2.4 Изменение УЕО и насыпной плотности после МА.....	64
2.2.5 Влияние режимов МА на ФМС фторированного глинозема.....	65
2.3. Изучение влияния активации нефторированного глинозема на его рентгенографические и термические характеристики.....	67
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА РАСТВОРЕНИЕ ГЛИНОЗЕМА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ	79
3.1. Подготовка и аттестация образцов состава электролита.....	80
3.1.1. О криолитовом отношении.....	80
3.1.2. Подготовка образцов электролита.....	81
3.1.3. Метрологические характеристики и методы исследования.....	82
3.1.4. Результаты аттестации.....	83
3.2. Исследование влияния МА на смачивание нефторированного глинозема (МА-сухой режим).....	87
3.3. Исследование влияния длительности МА нефторированного и фторированного глинозема на скорость его растворения в электролите (сухой режим).....	88
3.3.1 Влияние длительности МА нефторированного глинозема (сухой режим) на скорость его растворения в электролите.....	88
3.3.2 Влияние длительности МА фторированного глинозема на скорость его растворения в электролите (сухой режим).....	91
3.4. Влияние длительности МА нефторированного глинозема с добавлением воды на скорость его растворения в электролите.....	102
3.5 Влияние МА нефторированного глинозема на его растворение в электролите.....	106
3.6 Механизм растворения.....	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	111
СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	113
ПРИЛОЖЕНИЯ	129

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АСВ** – автоклавно-содовое выщелачивание;
- БЭТ** - метод Брунауэра, Эммета и Теллера (метод тепловой адсорбции аргона);
- ГАФРЛ** - гармонический анализ формы рентгеновской линии;
- ГФ** – глинозем фторированный (после газоочистки);
- ДТА** - дифференциально-термический анализ;
- ДТА** - кривая – дифференциальная кривая нагревания;
- ИКС** - инфракрасная спектроскопия;
- КО** – криолитовое отношение;
- М-3** – планетарная мельница периодического действия;
- МА** - механическая активация;
- МПР** – межполюсное расстояние;
- МСА** - механосорбционное активирование;
- ОКР** – область когерентного рассеяния;
- ПАВ** – поверхностно активное вещество;
- ПАЦ** – поверхностно активные центры;
- ПМЦ** – парамагнитные центры;
- ППП** - потери массы при прокаливании;
- РФА** – рентгенофазовый анализ;
- СВУ-2** - вибрационная мельница периодического действия;
- СКТБ «Дезинтегратор»** - специальное конструкторско-технологическое бюро;
- ТПО «Пигмент»** - (Тамбовское производственное) объединение;
- УДА** – универсальный дезинтегратор-активатор;
- УЕО** - угол естественного откоса;
- ФМС** - физико-механические свойства;
- ЦПМ** – центробежная противоточная мельница;
- ЭПР** – электронный парамагнитный резонанс;
- g** – единица измерения центробежного усилия в активирующих аппаратах. За эталон принимается энергия, выделяемая при падении тела с высоты 9,8 м (в обычной шаровой мельнице этот показатель равен 1 g).

*Посвящается светлой памяти
Кулебакина Виктора Григорьевича*

ВВЕДЕНИЕ

Из более чем 200 минералов, в состав которых входит алюминий, включающих гидроксиды, алюмосиликаты, а также известные на сегодня оксиды, как природные, так и синтетические. На долю последних приходится почти четвертая часть минералов. Синтетические соединения представлены в приложении 1.

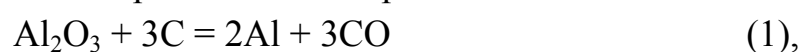
Оксид алюминия - Al_2O_3 (глинозем), несмотря на обилие кристаллографических форм, преимущественно встречается в виде двух – низкотемпературной ($\gamma-Al_2O_3$) и высокотемпературной ($\alpha-Al_2O_3$). Фаза $\gamma - Al_2O_3$ при нагревании необратимо переходит в $\alpha-Al_2O_3$ - корунд, сохраняющий структуру после охлаждения.

В изделиях на основе Al_2O_3 используется только $\alpha-Al_2O_3$ - тугоплавкий оксид, с температурой плавления $2050^\circ C$. Он обладает высокой химической стойкостью, твердостью (по шкале Мооса около 9) и прочностью [1]. Технический глинозем производится из боксита, содержащего различные гидратные формы. Получаемый из бокситов гидроксид алюминия прокаливанием при $1027 - 1127^\circ C$ превращается в $\gamma-Al_2O_3$. Природный Al_2O_3 (корунд) и полученный искусственно и затем сильно прокаленный, не растворяются в кислотах. Их можно перевести в растворимое состояние после сплавления со щелочами [1].

Изучено много способов получения алюминия. Некоторые из них:

- прямое восстановление из оксида в присутствии углерода при $\sim 2100^\circ C$. При этом для повышения энthalпии используется лишь $\sim 1/3$ энергии, что экономически нецелесообразно [2];

- карботермическое восстановление алюминия с использованием принципа электрошлакового переплава, при котором шлак играет роль электросопротивления. Карботермическая реакция протекает при температуре, превышающей $2000^\circ C$, по уравнению (1) с образованием промежуточных продуктов Al_4O_4C и Al_4C_3 . Реакция сопровождается обратным окислением.



Процесс интенсивно исследуется на полупромышленном уровне [3-4];

- способ получения алюминия из его соединений, заключающийся в восстановлении ионов алюминия гидроксильным и водородным радикалами в

результате реакции метана и смеси Al_2O_3 и H_2O , разогретых в реакционной камере от трения вращающихся устройств [5];

- способ восстановления алюминия и кремния из их оксидов. В необходимой пропорции оксиды Al и Si смешиваются в шихту и сплавляются. В расплавленной шихте кремний окисляется с выделением энергии, которая расходуется на восстановление алюминия. После удаления алюминия, оксид кремния используется для последующего расплавления очередной порции шихты [6];

- получение алюминия электролизом хлоридных расплавов. Хлорид алюминия получается хлорированием Si-содержащего алюминиевого сырья, например, каолиновой глины или силлиманита [7].

- электролитические способы получения алюминия при низких температурах:

- получение из трихлорида алюминия во фторидно-хлоридном электролите $\text{NaCl-NaF-Na}_3\text{AlF}_6$ [8]. По способу [9] алюминий получается из растворенного в бутил-метилимидазолине AlCl_3 при температуре всего $100-150^\circ\text{C}$;

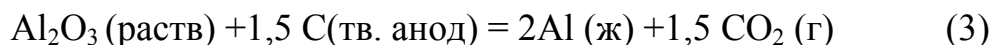
- получение алюминия из глинозема, бокситов и каолинов с использованием трибромидов алюминия (AlBr_3) [10]. Трибромид алюминия получается в результате реакции (2):



Способ экономически эффективен из-за малых потерь Br_2 в цикле, а также в связи со значительными запасами брома в природе;

- получение алюминия в режиме низкотемпературного электролиза в оксидно-фторидном расплаве с выходом по току более 90 %, при удельном расходе энергии менее $13 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$. Недостатком этого способа является низкая (1-1,5 масс. %) растворимость глинозема в электролите, но это можно устранить, применяя активный оксид алюминия [11].

По [1, 12, 13] алюминий получают электролизом глинозема, растворенного в расплаве криолита и фторидов при $950-970^\circ\text{C}$ (3, 4 и 5).



Как известно из законов сохранения вещества и заряда имеем:



То есть количество зарядов при переходе системы из одного состояния в другое одинаково.

$$m_{\Gamma} = k_3 \cdot I \cdot \tau, [\text{Кл}], [\text{А}\cdot\text{ч}], \quad (5)$$

где I – ток, А; τ – время, ч; k_3 – электрохимический эквивалент, равен количеству вещества, выделившегося при прохождении единицы количества

электричества.

На практике вследствие вторичных процессов (растворения алюминия в электролите) и утечек тока количество алюминия, фактически выделенное определенным количеством электричества, всегда меньше расчетного. Важнейший технико-экономический показатель – выход по току (η) показывает, насколько эффективно используется ток (электроны). Это одна из двух величин, определяющих удельный расход электроэнергии (W). Согласно уравнению (6):

$$W = V / k_3 \eta, \quad (6)$$

при среднем напряжении $V = 4,5$ В, можно рассчитать, что повышение выхода по току на 1 % снижает расход энергии на 154 кВт ч/ т Al.

Величина η определяется по формуле (7):

$$\eta = (m_n / m_T) \cdot (100 \%), \quad (7)$$

где m_n – масса реально выделившегося на катоде металла.

Из уравнений (3) и (4) видно, что увеличение массы металла m_n можно достичь двумя путями: - увеличением силы тока - m_T и выходом по току [4].

Выход по току зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются: температура электролита, плотность тока, расстояние между электродами (МПП) и состав электролита. При повышении температуры расплава на 10 К η уменьшается на 2 % [12].

На η влияют также: концентрация примесей (P, Fe, V, Ti, Ga, Si), толщина настыви и тепловой баланс ванны, объем электролита и образование пены, количество осадков и коржей и т. д.

Одной из причин образования осадков является попадание в расплав при разрушении корки настолько большого количества глинозема, что он не успевает полностью раствориться и уходит под металл, осложняя работу ванны. «Осадки» нарушают распределение тока I , приводят к увеличению его составляющих I_x и I_y и, как следствие, к турбулизации металла. При этом поток растворяющегося алюминия возрастает [13].

Важно своевременно обнаружить отклонения в работе электролизера, вызванные нарушением режима питания и сократить время его пребывания в расстроенном состоянии.

Интенсификация растворения глинозема в криолито-глиноземном расплаве позволит предотвратить образование осадков.

Перегрев электролита (ΔT) и волны на поверхности металла приводят к снижению выхода по току [14].

В расход электроэнергии включаются затраты энергии на нагрев и растворение глинозема, электрохимический процесс его разложения, нагрев и плавление криолита и фторида алюминия, потери в окружающую среду [15].

Высокая температура в электролизере - недостаток процесса, поэтому продолжается поиск новых способов повышения скорости растворения глинозема с одновременным снижением температуры [16, 17].

Основу криолит-глиноземных электролитов составляет криолит - Na_3AlF_6 .

При электролитическом способе получения алюминия происходит электрохимическое разложение глинозема, растворенного в криолитовом расплаве. Знание величины напряжения разложения Al_2O_3 очень важно, так как эта величина позволяет судить о коэффициенте использования энергии при электролизе.

Дополнительная информация по электролизу приведена в разделе 1.3.

Представленная монография актуальна, так как работа направлена на решение важной задачи для алюминиевой промышленности – все бóльшего перехода на усовершенствованные энерго- и ресурсосберегающие технологии и улучшение экологии.

Актуальность работы. Основным способом получения алюминия является электролитический, основанный на электрохимическом разложении глинозема, растворенного в криолитовом расплаве. Растворение глинозема – результат химических реакций с образованием оксифторидных комплексов ($\text{AlO}_x\text{F}_y^{n-}$). Реакции эти - эндотермические с тепловым эффектом около 200 кДж на 1 моль глинозема. Дефицит глинозема в России составляет более 50 % [17]. Глинозем сильно пылит при загрузке его в алюминиевые ванны; хорошо прокаленный глинозем плохо растворяется в электролите и способствует образованию осадков на подине электролизеров. Образование осадков способствует разрушению подины, локальным перегревам электролита и изменению сопротивления, что вызывает значительные колебания падения напряжения в подине и существенно затрудняет контроль автоматического питания ванны глиноземом. По [18] анодные эффекты (АЭ), используемые для контроля работы электролизеров приносят вред: потери металла; потери фтора (в пересчете на AlF_3); расход электроэнергии, расход углерода и, следовательно, экономический ущерб. Если осадки и «коржи» занимают 45 % площади подины, то это вызывает увеличение падения напряжения в катоде на 30 мВ, а при полном «закоржевании» подины этот показатель достигает 400 мВ [19].

Скорость растворения Al_2O_3 зависит от тепло - и массопереноса, которые

определяются структурой расплава, его составом, степенью упорядоченности решетки, структурой частиц, количеством дислокаций в них.

Экономически целесообразно использовать способы повышения качества глинозема путем его механической активации (МА).

Роль механической активации в повышении реакционной способности глинозема очевидна, однако в доступной нам литературе отсутствуют данные о влиянии этого способа (высокоэнергонапряженного воздействия) на скорость растворения глинозема в электролите. Комплекс вопросов, связанных со свойствами механоактивированного глинозема и его поведением в криолитовом расплаве и явился предметом работы Института цветных металлов и материаловедения СибФУ по теме «Интенсификация растворения глинозема в криолитовом расплаве с использованием предварительной механической активации».

Степень разработанности исследуемой проблемы.

- Эти вопросы рассматривались в трудах российских и зарубежных ученых: развитие представлений о МА и механохимических реакциях, как твердофазных процессах - в интерпретации основоположника этого направления в СО РАН академика Болдырева В.В., представителей его школы Аввакумова Е.Г., Юсупова Т.С., Молчанова В.И., Кулебакина В.Г., Бутягина П.Ю., информация о составах электролитов и растворении в них глинозема - по результатам исследований Беляева А.И., Баймакова Ю.В., Ветюкова М.М., Sharma R. A., Welch B., Thonstad J. Полякова П.В. и др., что обеспечило развитие научного потенциала значительного количества технологических решений и формирование современной научной школы в области производства алюминия.

Цель работы. Научное обоснование и разработка технических решений, обеспечивающих активацию растворения глинозема при электролитическом получении алюминия.

Идея работы. Использование механической активации глинозема, которая позволит путем агрегации измельченных частиц снизить пыление, за счет сколов кристаллов, образования и введения дефектов в кристаллах повысить реакционную способность глинозема, и повысить скорость растворения его в криолитовом расплаве, что дает возможность для непрерывного питания ванн глиноземом и снижения температуры электролита в электролизерах.

Основные задачи исследования:

- Выбор наиболее эффективных высокоэнергонапряженных мельниц и режимов МА.

- Методическая проработка и экспериментальное исследование влияния механической активации на ФМС нефторированного (первичного) и фторированного (после газоочистки) глиноземов при растворении в промышленных электролитах.
- Выбор промышленных электролитов для образцов состава криолитоглиноземных расплавов, разработка и аттестация образцов для контроля состава электролита при определении влияния режимов МА на скорость растворения глинозема.
- Определение оптимальной продолжительности МА для интенсификации растворения глинозема в промышленных электролитах при 950-970°С и повышения скорости (уменьшения времени) растворения глинозема в расплавленных фторидах по результатам фотографически фиксируемых наблюдений и количественных определений.

Основное сырье при электролизе алюминия - глинозем. Его свойства, влияют на технологические, экономические и экологические показатели электролиза. К ним относятся: фазовый и гранулометрический составы, влияющие на скорость растворения Al_2O_3 в электролите, пыление глинозема; угол естественного откоса (УЕО), характеризующий поведение глинозема при свободном падении (транспортировка, загрузка в электролизеры); насыпная плотность, показывающая возможность пыления глинозема при насыпании; удельная поверхность и текучесть; теплопроводность, индекс пыления и индекс истирания.

Объектом исследования является глинозем Николаевского глиноземного комбината марки «Г-00 к» - первичный (нефторированный – НГ - до газоочистки), и после газоочистки - фторированный глинозем - ГФ.

Предметом исследования являются процессы: механической активации глинозема и электролиз криолитоглиноземного расплава, с целью повышения скорости растворения глинозема в нем.

Методологической и теоретической основой монографии послужили труды отечественных и зарубежных ученых по проблемам МА и электролизу алюминия, методические материалы, используемые в практике работы промышленных предприятий.

Информационную базу работы составили публикации в периодической печати; материалы информационных ресурсов сети Интернет, работы отечественных и зарубежных авторов по исследуемой тематике.

Научная новизна работы:

- ✓ Установлены различия путей фазовых переходов глинозема до и после

механической активации в планетарной и вибромельнице. После МА глинозема в планетарной мельнице М-3 с энерговооруженностью - 50 г, фазовый переход ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) осуществляется через аморфный глинозем. После МА в вибрационной мельнице с энерговооруженностью - 15 г, образуется низкотемпературная модификация $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, близкая по свойствам к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (при фазовом переходе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

✓ Удельная поверхность после МА уменьшается в 10 раз (с 69 до 6 м²/г), хотя количество мелкой фракции (<10 мкм) возрастает с 1,7 до 50 – 70 %, полученные микрофотографии показывают, что частицы плотно собраны в агрегаты и пыление таких агрегатов подавлено. Доказано отсутствие пыления глинозема после МА. Индекс пыления равен нулю.

✓ Текучесть глинозема после МА уменьшается, но, при малых временах МА (5-10 с), сохраняется удовлетворительной для транспортировки по трубам, гигроскопичность глинозема после МА не изменяется.

✓ Повышение скорости растворения глинозема в электролите зависит от продолжительности МА. Для увеличения скорости растворения глинозема в 1,5-2 раза достаточно 5-10 с МА в планетарной мельнице М-3. Для повышения качества контроля состава электролита впервые разработаны и аттестованы образцы состава электролитов.

✓ Скорости растворения в электролите нефторированного и фторированного глиноземов после МА приблизительно одинаковы.

✓ Механизм растворения изменяется под действием МА. Это изменение заключается в повышении скорости отрыва и замены ионов кислорода на ионы фтора при повышении числа дефектов в кристаллической решетке. Увеличение скорости растворения (S_p) глинозема подтверждает тот факт, что стадией, контролирующей S_p (наряду с массопереносом) является гетерогенная химическая реакция.

Практическая значимость работы:

Предложено конкурентоспособное технологическое решение по применению процесса механической активации, которое позволяет уменьшить (исключить) пыление глинозема, образование осадков и количество анодных эффектов, обеспечить непрерывное питание и улучшить контроль автоматического питания ванн глиноземом, когда скорость подачи соответствует скорости растворения и скорости протекания электрохимического процесса с учетом выхода по току. Это подтверждается уменьшением времени растворения глинозема в электролите с использованием кратковременной (5-10 с) МА. Приоритет разработки защищен патентом РФ;

- Использование активированного и агрегированного глинозема позволяет улучшить экологическую ситуацию при электролитическом производстве алюминия.

- Для повышения качества **контроля состава** электролита, при определении влияния различных режимов механоактивации (МА) на скорость растворения глинозема разработаны образцы промышленных электролитов.

- Расчетный экономический эффект при длительности МА, равной 5-10 с, составит 2073,5 руб. на 1 т алюминия. При годовом расходе глинозема на одном из заводов 14350694,4 тыс. т он составит 272 млн. рублей.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в монографии подтверждается всесторонним анализом объекта исследования, использованием современных методов исследований и обработки данных, а также соответствием полученных экспериментальных результатов теории и практике растворения глинозема в промышленных электролитах.

ПРОЦЕССЫ РАСТВОРЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ В КРИОЛИТОВОМ РАСПЛАВЕ

МОНОГРАФИЯ

Издано:

КУПРИЕНКО СВ

А/Я 38, Одесса, 65001

e-mail: orgcom@sworld.com.ua

site: www.sworld.com.ua

Издатель не несет ответственности за достоверность информации и научные результаты, представленные в монографии

Компьютерный набор и
разработка оригинал-макета - Куприенко С.В.

Подписано к печати 10.04.2013г.

Формат 60x84 1/16.

Заказ №572. Тираж 100.

Отпечатано на полиграфической базе ФЛП Жмай О.В.

г.Одесса, пер.Канатный 5, оф.1

Тел.(048)728-62-52