

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

Сельницын Роман Сергеевич

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТВАЛЬНЫХ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ
ЭЛЕКТРОЛИЗОМ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕДАХ

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
А.П. Лысенко

Москва 2016

Оглавление

Введение	5
Глава I Современное состояние базы отходов алюминиевого производства и способы их переработки	10
1.1 Состояние сырьевой базы отходов производства алюминия в Российской Федерации и за рубежом	10
1.2 Процесс образования солевых шлаков при переработке алюминиевого лома	13
1.3 Современные способы переработки солевых отходов алюминиевого производства	16
Выводы по главе I	27
Глава II Исследования по разработке технологии получения флюсов и сплава-раскислителя	28
2.1 Исследование вещественного состава отвального алюмосодержащего шлака и выбор направления исследований	28
2.2 Исследования по изучению технологических параметров процесса водного выщелачивания с получением покровного или покровно-рафинирующего флюсов	30
2.2.1 Влияние крупности исходного шлака на степень извлечения солей	31
2.2.2 Влияние скорости перемешивания на степень извлечения солей	32
2.2.3 Влияние температуры на степень извлечения солей	35
2.2.4 Влияние отношения жидкого к твердому на степень извлечения солей	37
2.2.5 Математическая обработка полученных данных в ходе водного выщелачивания	40
2.3 Предлагаемые технологические решения последующих процессов получения покровного или покровно-рафинирующего флюсов	49
2.4. Исследование и разработка технологии получения сплав-раскислителя электролитическим способом из твердого остатка процесса выщелачивания солевых алюмосодержащих шлаков	52
2.4.1 Изучение влияния оксидной части шлака на физико-химические свойства электролита	52
2.4.1.1 Влияние оксидной части шлака на плавкость электролита	53

2.4.1.2	Влияние оксидной части шлака на электропроводность электролита	57
2.4.1.3	Влияние оксидной части шлака на вязкость электролита	62
2.4.2	Поведение компонентов оксидной части солевых алюмосодержащих шлаков в процессе электролиза	66
2.4.3	Изучение электрохимической кинетики при электролизе оксидной части солевого алюмосодержащего шлака	72
2.4.4	Катодный выход сплава-раскислителя при электролизе оксидной части солевого алюмосодержащего шлака	86
	Выводы по главе II	90
	Глава III Разработка мер по эффективному удалению тетрафторида кремния из электролизной ванны	92
3.1	Изучение процесса образования тетрафторида кремния	92
3.2	Существующие технологические решения по удалению газов в процессе производства алюминия	95
3.3	Разработка новой конструкции анодного блока с газоотводящими каналами для более эффективного отвода газов	96
3.4	Лабораторные испытания процесса электролиза оксидной части солевого алюмосодержащего шлака с применением предложенной конструкции анодного устройства	101
	Выводы по главе III	105
	Глава IV Опытные-промышленные испытания предложенной технологии и промышленное опробование сплава-раскислителя	106
	Выводы по главе IV	111
	Заключение	112
	Список использованных источников	114
	Приложение А. «Акт проведения опытно-промышленных испытаний на ООО «Богаевский карьер»	123
	Приложение Б. «Акт наработки образцов алюминиевого сплава-раскислителя»	124
	Приложение В. «Акт проведения испытаний»	125

Приложение Г. «Патент на изобретение № 2491359 Способ переработки солевых алюмосодержащих шлаков с получением покровных флюсов и алюминиевых сплавов-раскислителей» 126

Приложение Д. «Патент на изобретение № 2485216 Электролизер для производства алюминия» 127

Введение

Актуальность работы. Одним из методов получения алюминия из вторичного сырья является плавка лома и отходов под слоем флюса. При этом образуются шлаки, содержащие алюминий и другие ценные компоненты, которые направляются в отвал. Такие шлаки относятся к 4 классу опасности.

Под действием осадков содержащиеся в шлаках хлориды выщелачиваются, засоляют почву, отравляют водоемы и грунтовые воды. В процессе разложения шлаков выделяются также такие вредные газы, как аммиак, сероводород, которые загрязняют атмосферу. Наибольшую опасность представляют мелкодисперсные пылевидные частицы, которые легко поднимаются ветром и переносятся на значительные расстояния, загрязняя атмосферу, почву и водоемы. Это наносит экологический вред окружающей среде и экономический ущерб народному хозяйству.

Актуальность проблемы переработки шлаков обусловлена возможностью вернуть в хозяйственный оборот тысячи тонн металла, теряемых в настоящее время с отвалами, а так же решить важнейшую экологическую проблему.

Разработано множество механических, гидрометаллургических, пирометаллургических способов переработки отвальных алюмосодержащих шлаков, однако они до сих пор не реализованы в промышленном объеме, так как не предусматривают комплексную переработку всех составляющих шлака.

Согласно стратегии развития цветной металлургии на 2014-2020 годы и на перспективу до 2030 года, принятой приказом Министерства промышленности и торговли РФ от 5 мая 2014 г. № 839, предполагается разработка и внедрение комплексных технологий переработки техногенных отходов горно-обогатительных и металлургических производств, вторичного металлического сырья, обеспечивающих высокий уровень извлечения ценных компонентов в высоколиквидные товарные продукты.

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в соответствии с тематическими планами университета на НИР по следующим проектам:

1. Государственный контракт № 14.516.11.0081 от «01» июля 2013 г. по теме «Проведение проблемно-ориентированных исследований по созданию новой конструкции анодного массива, обеспечивающего повышение производительности алюминиевых электролизеров» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы».

2. Соглашение о субсидии № 14.578.21.0072 от «23» октября 2014 г. по теме «Разработка технологии получения α -оксида алюминия высокой чистоты», выполняемому в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».

Цель работы - разработка способа утилизации отвальных алюмосодержащих шлаков электролизом с получением востребованных товарных продуктов, таких как алюминиевый сплав-раскислитель для стали, покровные и/или покровно-рафинирующие флюсы.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследовать фазовый состав отвальных алюмосодержащих шлаков, образующихся при плавке лома с получением алюминиево-кремниевых и алюминиево-магниевых сплавов;
- изучить влияние условий водного выщелачивания алюмосодержащих шлаков (крупность материала, скорость перемешивания, температура, отношение жидкого к твердому, продолжительность процесса) на степень их отмывки от солей;
- изучить влияние количества вводимого в электролит твердого остатка после выщелачивания на его физико-химические свойства (плавкость; электропроводность, вязкость);

- провести термодинамический анализ взаимодействия соединений, входящих в состав твердого остатка процесса выщелачивания, с компонентами электролита и электродами в интервале температур 920-1000 °С;
- изучить закономерности поведения компонентов шлака в процессе электролиза;
- предложить конструкционное решение по эффективному удалению газов из рабочей зоны электролиза;
- предложить принципиальную технологическую схему переработки отвалных алюмосодержащих шлаков, позволяющую решить экологическую проблему и обеспечить комплексное использование ценных компонентов с получением в качестве товарных продуктов сплава-раскислителя, покровных или покровно-рафинирующих флюсов, или солевого раствора для регенерации ионообменных смол на ТЭЦ;
- провести опытно-промышленные испытания предложенного способа для установления пригодности полученного продукта в качестве раскислителя для стали.

Методы исследований. Работа выполнена с применением современных физико-химических методов исследований: электродные процессы изучались гальваностатическим методом снятия поляризационных кривых с использованием двухэлектродной электрохимической ячейки и импульсного источника тока АКИП-1105 (ЗАО «ПриСТ», Тайвань); измерения вязкости расплавов выполнены ротационным способом с использованием ротационного вискозиметра марки DV-III+ (BROOKFIELD, США), модернизированного под высокотемпературные исследования; рентгенофазовый анализ выполнен на установке ARL 9900 Workstation IP3600 (Thermo Fisher Scientific, США); состав газовой фазы определялся методом газовой хроматографии с использованием хроматографа марки «Цвет-800» (ОАО Цвет, Россия).

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и результатов исследований, полученных в диссертационной работе, подтверждена

значительным объемом лабораторных экспериментов, статистической обработкой полученных результатов, сходимостью экспериментальных данных с расчетными.

Научная новизна работы:

1. Установлена зависимость физико-химических свойств электролита (электропроводность, вязкость) от содержания смеси оксидов (5-15 %) в электролите в интервале температур 950-1000 °С, проявляющаяся в увеличении его вязкости и снижении электропроводности.

2. Обнаружено смещение катодного потенциала в электроотрицательную сторону при электрохимическом растворении смеси оксидов по отношению к значениям равновесных потенциалов индивидуальных оксидов, что обусловлено образованием оксифторидных комплексов AlOF_3^{2-} , AlOF_5^{4-} , TiOF_4^{2-} и др.

Практическая значимость работы.

1. Разработан новый способ переработки отвалных алюмосодержащих шлаков, образующихся при получении алюминиево-кремниевых и алюминиево-магнелиевых сплавов, включающий водное выщелачивание солей, фильтрацию, выпарку осветленного раствора с получением покровных и/или покровно-рафинирующих флюсов на основе хлоридов натрия и калия, электролиз твердого остатка после выщелачивания в расплаве солей фторида натрия и фторида алюминия с получением сплава-раскислителя состава %: 95,90 Al, 2,58 Si, 0,43 Ti, 0,76 Fe, 0,12 Cu, 0,07 Zn, 0,06 Mn, 0,04 Pb, 0,03 Cr, 0,01 Ni. Опытные промышленные испытания предложенного способа на базе ООО «Богаевский карьер» и учебно-научной производственной базе «Теплый Стан» НИТУ «МИСиС» подтвердили эффективность его применения при переработке отвалных алюмосодержащих шлаков: извлечение солей составило 88,4 %, выход по току 87 %. Полученный сплав опробован в качестве раскислителя стали на ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения». Подтверждена применимость данного сплава в качестве раскислителя и его соответствие ГОСТу 295-98.

2. Разработана усовершенствованная конструкция анодного блока с вертикальными газоотводящими отверстиями в виде усеченного конуса,

позволяющая эффективно удалять газы, выделяющиеся в процессе электролиза, и снизить расход электроэнергии на 2 % за счет уменьшения толщины газопузырьковой прослойки на подошве анода.

На защиту выносятся:

- результаты изучения влияния условий водного выщелачивания солей из алюмосодержащих шлаков на степень их извлечения;
- результаты исследований свойств электролита на основе системы $\text{NaF-AlF}_3\text{-Me}_x\text{O}_y$ (плавокости, вязкости и электропроводности) в интервале температур 950-1000 °С;
- установленные закономерности поведения основных компонентов шлака в процессе электролиза;
- принципиальная технологическая схема переработки отвальных алюмосодержащих шлаков и конструкция анодного блока, обеспечивающая эффективный отвод газов;
- результаты опытно-промышленных испытаний предложенного способа переработки отвальных алюмосодержащих шлаков.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: 67-е дни науки студентов МИСиС конкурс У.М.Н.И.К., г. Москва (2012 г.), 11-я международная научная конференция «Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения» г. Липецк (2014 г.), Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы технических наук в России и за рубежом» г. Челябинск (2015 г.).

Публикации: Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 3, в прочих печатных изданиях – 1, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 3, получено 2 патента. Всего – 9 научных работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 101 библиографический источник, и содержит 127 страниц машинописного текста, включая 28 рисунков, 14 таблиц, 5 приложений.

ГЛАВА I Современное состояние базы отходов алюминиевого производства и способы их переработки

1.1 Состояние сырьевой базы отходов производства алюминия в Российской Федерации и за рубежом

В мире ежегодно образуется около четырех миллионов тонн «белых» алюминиевых шлаков (с низким содержанием солевых флюсов или полным их отсутствием) и около пяти миллионов тонн так называемых «черных», или солевых отвальных шлаков. Значительная часть солевых шлаков, которые содержат только металлического алюминия на общую сумму свыше 3 млрд. рублей, ежегодно попадает в отходы и захоранивается в отвалах [2].

Содержащие алюминий шлаки образуются при производстве первичного алюминия, при изготовлении алюминиевых сплавов и производстве изделий из них, а также при переработке лома и отходов алюминия. Получаемый в разных производствах и на разных предприятиях шлак имеет различное содержание алюминия, оксида алюминия и солевой части. В шлаках обычно содержится от 0,5 до 80 % по массе алюминия в различных формах - от свободного металла до оксидов. Кроме того, в них могут содержаться нитрид и карбид алюминия вместе с примесями из оксидов и других соединений прочих металлов [3].

Шлак имеет стоимость, и чем больше в нем содержится пригодного к извлечению металла, тем выше его цена. Действительно, в мировой металлургии шлак все больше и больше превращается в товар. Задача предприятий, на которых образуется шлак, состоит в том, чтобы сократить его количество.

Для переработки «белых» шлаков разработано множество экономически эффективных методов. Однако, в конечном счете, значительная часть продуктов их переработки, содержащих металлический алюминий, а также некоторых других видов лома и отходов подвергается плавке с добавлением солевого флюса.

Флюсовая плавка на сегодня является наиболее экономически эффективным способом извлечения алюминия из вторичных материалов, содержащих большое

количество неметаллических примесей или имеющих развитую поверхность, но этот способ имеет один большой недостаток: при флюсовой плавке образуется солевой алюмосодержащий шлак.

Флюс, применяемый в этом процессе, состоит из хлоридов натрия (NaCl) и калия (KCl), обычно с небольшой добавкой фторсодержащих соединений. В мире было проведено множество исследований, посвященных разработке оптимального состава флюса для плавки вторичного алюминиевого сырья, однако наиболее эффективным с технологической точки зрения является смесь хлоридов натрия и калия.

Плавка низкосортных алюминиевых отходов, фольги, лома банок из-под напитков, загрязненного мелкогабаритного скрапа, а также продуктов обогащения шлаков производится, как правило, во вращающихся печах двух типов – наклоняемых и не наклоняемых. Иногда для флюсовой плавки низкокачественных отходов применяются и отражательные печи. В зависимости от типа печей меняется количество добавляемого солевого флюса, состав и количество получаемого шлака, содержание металлического алюминия в нем. Однако получаемые в результате разных вариантов флюсовой плавки шлаки имеют одну общую черту – они всегда содержат значительное количество (от 20 до 80 % по массе) водорастворимых хлоридов и фторидов. Кроме того, как сказано выше, в них всегда присутствуют в тех или иных количествах нитриды и карбиды алюминия, магния и ряда других металлов. Солевой шлак аналогичного состава является опасным для экологии Российской Федерации и других стран. Это связано с тем, что при хранении на открытых площадках под воздействием атмосферных осадков из него выделяются токсичные и взрывоопасные газы (H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , C_2H_2 , HCN , HF). Количество газов в зависимости от применяемой технологии плавки может составлять от 12 до 40 м³/т. Кроме того, вымывание ливневыми или талыми водами растворимых хлоридов может привести к засолению почвы и загрязнению грунтовых вод [4].

Ранее солевые шлаки с содержанием металлического алюминия более 7-10 % по массе перерабатывались методами механического обогащения, которые

позволяли извлечь часть металлического алюминия. Оставшийся материал складировался в шлакоотвалах и специальных хранилищах. При этом объем отходов составляет от 85 до 90 % по массе от первоначального объема шлаков, а извлечь удастся не более 50-70 % по массе содержащегося в них алюминия. Применительно к солевым шлакам с меньшим содержанием металла такой метод переработки экономически неэффективен, поэтому в ряде стран их сразу направляют на полигоны твердых промышленных отходов.

Захоронение отходов от переработки солевых шлаков, а также бедных шлаков - очень затратный процесс. Как было сказано ранее, при хранении аналогичных отходов предотвратить воздействие на них атмосферных осадков и их непосредственный контакт с почвой. Однако стоимость захоронения в разных странах резко отличается. Так, например, в США стоимость захоронения отходов в землю в 2007 г. составляла 900-1800 руб./т, и при этом там до начала нового столетия ежегодно складировалось на полигонах до миллиона тонн солевых алюминиевых шлаков. В то же время в Германии и Японии, где стоимость захоронения токсичных промышленных отходов составляла 8000-9500 руб./т, уже много лет пытаются разработать методы переработки солевых алюминиевых шлаков [3]. В развитых странах предприятия, которые специализируются на комплексной переработке шлаков, получают дотации от государства, поскольку не существует экономически эффективных методов безотходной, комплексной переработки этих материалов и без дотаций такие предприятия не могут существовать.

Однако солевые алюминиевые шлаки имеют высокую ценность с точки зрения содержащихся в них веществ и представляют значительную сложность при обращении с ними. Захоронение алюминиевых солевых шлаков, а также отвальных продуктов их механического обогащения, является весьма затратным и экологически небезопасным делом и может рассматриваться как неумелое обращение с дорогими ресурсами. А полигоны, на которых шлаки складировались даже с применением самых современных методов предотвращения их вредного

воздействия на окружающую среду, можно сравнить с экологическими бомбами замедленного действия.

В России только в результате плавки лома и отходов алюминиевых сплавов ежегодно образуется более 180 тысяч тонн солевых шлаков. Стоимость захоронения отходов их переработки, образующихся после извлечения королек алюминия, до сих пор не превышает 1100 рублей за тонну, поэтому они практически в полном объеме складываются в отвалах [4].

Учитывая современный уровень науки, экономические и экологические аспекты можно утверждать, что в ближайшее время будет наблюдаться тенденция постепенного вытеснения природного сырья техногенным, получают развитие безотходные и комплексные технологии, позволяющие использовать отходы производства с получением ценных материалов, в том числе строительных, с высокими эксплуатационными свойствами и низкой себестоимостью.

1.2 Процесс образования солевых шлаков при переработке алюминиевого лома

Алюминий и некоторые другие компоненты алюминиевых расплавов химически очень активны и при взаимодействии с парами воды, с кислородом, оксидами, фторидами, хлоридами и другими веществами прочные соединения. При этом алюминиевые сплавы обогащаются водородом, твердыми и жидкими включениями (оксидами, интерметаллидами, шлаками, флюсами). Процессы взаимодействия алюминиевых сплавов с окружающей средой часто ведут к значительному ухудшению их свойств и существенным потерям металла со шлаком. При взаимодействии компонентов алюминиевых сплавов с флюсами сплавы обогащаются вредными примесями [5].

Основными окислителями газовой атмосферы, с которыми интенсивно взаимодействует алюминий, являются кислород и пары воды. В зависимости от температуры и давления этих реагентов, а также кинетических условий взаимодействия в результате окисления алюминия образуются оксид алюминия

Al_2O_3 и субоксид AlO . Оксид алюминия имеет ряд структурных модификаций, существование которых определяется температурой и составом окружающей среды [6].

Вероятность образования субоксидов алюминия возрастает с увеличением температуры и уменьшением парциального давления (концентрации) кислорода в системе.

В обычных условиях плавки алюминиевых сплавов термодинамически устойчивой фазой является оксид алюминия Al_2O_3 , стандартная свободная энергия образования которой составляет около 1680 кДж/моль Al_2O_3 . Оксид алюминия не растворяется в алюминии и не образует с ним легкоплавких соединений. Температура плавления Al_2O_3 равна 2303 К. Al_2O_3 и AlO не плавятся и при температурах выше 1773 К переходят в парообразное состояние (сублимируют) [7].

В природе оксид алюминия имеет следующие структурные модификации: γ , δ , χ , θ , α . Последовательный переход одной модификации в другую происходит при нагревании гидроксидов алюминия. Модификации γ , δ , χ , θ называются низкотемпературными, α - Al_2O_3 – высокотемпературной.

Окисление алюминиевых сплавов – процесс гетерогенный, кинетика которого определяется скоростью доставки реагентов через твердую фазу оксидной пленки. В процессе формирования оксидная пленка приобретает сложное строение, основу ее составляет в большинстве случаев Al_2O_3 .

Кинетика, или закон нарастания оксидной пленки, определяется не только особенностями массопереноса, но и морфологией пленки, особенности ее сплошностью и плотностью. Влияние компонентов алюминиевых сплавов на кинетику окисления и фазовый состав пленок разнообразно. Легирующие элементы медь, марганец, цинк, железо, кремний не влияют на процесс окисления [8].

Сплавы алюминия с магнием образуют оксидную пленку переменного состава. При малом содержании магния оксидная пленка имеет структуру, представляющую собой твердый раствор MgO в γ - Al_2O_3 . Если содержание магния

от 0,01 до 1,00 % по массе, то оксидная пленка состоит из шпинели ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) переменного состава и кристалликов оксида магния; при содержании свыше 1,5 % по массе Mg оксидная пленка почти полностью состоит из оксида магния (АЛ8; АК4; АМг6; АВ95 и др.). При введении в расплав элементов, более активных, чем магний, состав оксидной пленки может существенно измениться [9].

Оксиды натрия и калия в оксидной пленке не обнаруживаются, поскольку скорость их испарения через рыхлую пленку больше, чем скорость диффузии кислорода, и они окисляются в парообразном состоянии над поверхностью расплава.

Эффективно применение в составе атмосферы над расплавом фторидов SiF_4 , BF_3 , SF_6 и др., которые адсорбируются на поверхности оксидной пленки и уменьшают скорость проникновения кислорода к поверхности металла.

Процесс окисления жидких сплавов очень сложен и недостаточно изучен. Имеющиеся литературные данные показывают, что интенсивность окисления составляющих сплава является функцией давления кислорода (воздуха), давления диссоциации их оксидов, концентрации составляющих в сплаве, скорости диффузии атомов компонентов навстречу атомам кислорода, взаимодействия оксидов между собой. Кинетика окисления во многом определялась свойствами оксидной пленки, образующейся на поверхности расплавов, сплошностью, плотностью и её прочностью. При одинаковой концентрации, прежде всего, окисляются наиболее активные элементы, у которых образование оксида связано с наибольшим уменьшением изобарно-изотермического потенциала [10].

В результате окисления на поверхности расплава образуется пленка сложного состава из оксидов элементов, не растворяющих кислород в заметных количествах ни в жидком, ни в твердом состоянии, таких как алюминий, магний, цинк, олово, кадмий, бериллий, свинец. Оксидная пленка может быть обогащена оксидами поверхностно-активных элементов (лантана, лития, кальция, бериллия и др.).

Загрузка шихты и перемешивание расплава вызывают разрывы оксидной пленки на поверхности расплава и замешивание ее в расплав. Ввиду разницы в

плотности с основным расплавом обрывки пленки медленно всплывают или осаждаются, тем самым образуя шлак, который затем удаляется. В снятом шлаке остается ценный продукт – алюминий, содержание которого колеблется от 0,5 до 39 %. Следовательно, алюминий целесообразно извлекать.

1.3 Современные способы переработки солевых отходов алюминиевого производства

На данный момент существует множество способов переработки шлака, но основными в России являются: плавка шлака в роторной печи [11], переработка с использованием дезинтегратора-измельчителя (механический) [12].

Первый способ основан на расплавлении алюминиевого шлака в роторных печах с целью извлечения алюминия. Извлеченный алюминий возвращают в производство, а оставшийся шлак опять же направляют в отвал, что также не позволяет комплексно решить проблему переработки шлаков. Данный способ имеет еще один серьезный недостаток, он не позволяет с экономическим эффектом перерабатывать «бедные» по алюминию шлаки.

По второму способу извлечение алюминия производят в комбинированном дезинтеграторе - измельчителе. Комбинированный дезинтегратор-измельчитель (КДИ) состоит из нескольких взаимосвязанных узлов и агрегатов: непосредственно измельчитель, система воздухоочистки, рукавный фильтр тонкой очистки воздуха, центробежный вентилятор, разгрузочный конвейер, приемные бункеры, загрузочный конвейер, вид дезинтегратора-измельчителя представлен на рисунке 1. Шлак измельчается и разделяется по принципу дезинтеграции, на металлическую и минеральную составляющие. Этот принцип основан на разности прочностных характеристик металла и оксидной группы.



Рисунок 1 – Комбинированный дезинтегратор-измельчитель

Принципы работы, заложенные в установке, позволяют механическим путем раскладывать сырье на составляющие и извлекать металлические включения (фракции от 1,5-2,0 мм и выше, а также менее 1,5 мм при второй стадии переработки). Проектная производительность установки: 30-40 тонн шлака в сутки. Установленная энергетическая мощность 150 кВт.

Подготовка и подача сырья: перерабатываемый материал фракцией 50-250 мм при помощи автоматической, дозирующей линии (либоконвейера), подается в загрузочную горловину установки. Норма загрузки для одного цикла работы зависит от вида сырья и составляет в среднем 200 кг. Время рабочего цикла также варьируется и в среднем равно 5 мин.

Выход продукции:

а) металлическая составляющая (фракция более 1,5 мм) в виде корольковой массы через разгрузочный бункер и автоматический конвейер подается в контейнеры для готовой продукции.

б) металлическая составляющая (фракция менее 1,5 мм) в виде мелкодисперсной массы подается через систему циклонов и воздухоочистки в

контейнеры или мешки для готовой продукции. Также предусмотрен вариант брикетирования этой фракции.

в) минеральная составляющая в виде мелкодисперсной массы подается через систему циклонов и воздухоочистки в мешкотару для готовой продукции (до 1,5 тонн).

Отходы минимальны, т.к. шлаковая пыль, образующаяся в процессе переработки, удаляется из зоны переработки вентиляционной системой.

Принцип дезинтеграции, разделения шлака, на металлическую и минеральную составляющие основан на разности прочностных характеристик металла и оксидной группы. Металл, как более ковкий, скатывается в форме близкой к сфере. Оксидная (минеральная) часть шлака, как более напряженная, распадается до пылевидной фракции. Благодаря конструктивным особенностям ротора пылевидная фракция проходит сквозь него вместе с вентиляционными потоками воздуха, а металлические корольки (включения) остаются над рабочей поверхностью и выбрасываются центробежными силами через шибер в приемный бункер.

Некоторые виды шлака из-за своей высокой прочности не раскрываются до конца и по окончании цикла дробления в разгрузочный бункер попадают кусочки «недобитого» шлака. С этой целью над разгрузочным конвейером устанавливается сепарационный конвейер, одним из роликов которого является железоотделитель (по сути, являющийся электромагнитом).

Так, как в большинстве случаев «недобиваемость» шлака касается шлаков из сплавов железа (нержавеющей стали, ферросплавы), то «отобрать» металл от недобитой части позволяет магнитное поле железоотделителя. После чего отобранный металл поступает в сменный контейнер. Для того чтобы железоотделитель не притягивал кроме металла и шлак, сила магнитного поля регулируется пропорционально магнитной проницаемости конкретного металла.

Пыль измельченного шлака может быть тоже просепарирована на железоотделителе. Если металл поддается магнитному воздействию, так как в пылевидную фракцию уходит 8-15 % по массе металла в виде мелкодисперсных

частишек, часть из которых была заключена в шлаке именно в таком виде, а часть образовалась в процесс дробления в результате столкновений с лопатками ротора. Некоторые виды шлака из-за своих свойств, дробятся полностью (минеральная составляющая и металлические включения) до мелкой фракции. Металл частично выходит, в виде мелкодисперсных частиц с вентиляционным, воздушным потоком и осаждается в воздухоочистительной системе, остальная масса с недобитым шлаком в виде фракции 1,5-2,5 мм (металла и шлака) выходит в разгрузочный бункер.

Если металл поддается магнитному способу отделения он отмагничивается, если нет, разделение происходит с помощью сит. Рассеивание позволяет отделить металл от шлака благодаря тому, что в своей массе, металл и шлак дробятся все же до разных фракций, поэтому данный способ позволяет их разделять.

Переработка отходов предложенным методом открывает ряд возможностей по использованию неметаллических включений в производстве цемента, керамики, лакокрасочной продукции, производства стройматериалов и т.д.

Мелкодисперсная минеральная составляющая (фракция 25-75 мкм), после переработки шлаков является в свою очередь сырьем для извлечения из него благородных и редкоземельных металлов и т.д., так как во многих шлаках их присутствие обязательно.

Данный способ также включает в себя только отделение алюминия, остальные составляющие шлака не перерабатываются, следовательно, он не позволяет решить проблему комплексно.

Предпринималось множество попыток решить проблему безотходной переработки, так называемых, солевых шлаков. Еще в начале 70-х годов прошлого века на Подольском заводе цветных металлов работала опытно-промышленная установка получения флюса из солевых шлаков. Технологическая схема переработки шлаков на этой установке включала выщелачивание солевой части, фильтрацию водного раствора и последующее его выпаривание с получением оборотного флюса. Одновременно на этой установке получали чистые корольки алюминия, пригодные к плавке, и обезвреженные

неметаллические примеси, которые можно было без особых проблем складировать в отвал.

Опыт эксплуатации этой установки показал, что раствор флюсовых солей весьма агрессивен, и все оборудование, контактирующее с ним, должно изготавливаться из весьма дефицитной в то время нержавеющей стали. Кроме того, процесс выпаривания рассола за счет своей высокой энергоемкости делает такой метод переработки шлака экономически неэффективным, поскольку объем раствора, образующегося при выщелачивании, достигает 10 м³ на тонну шлака, также стоит отметить, что данная технология не решает проблему комплексно, оксидная часть шлака всё равно направляется в отвалы.

В 80-х годах на Мценском заводе Вторцветмет также попытались решить задачу комплексной переработки солевых алюминиевых шлаков методом выщелачивания с последующим выпариванием рассола. При этом было применено обезвоживание раствора в аппарате кипящего слоя. В результате этого процесса получался очень удобный для хранения и использования не слеживающийся и легкоплавкий гранулированный оборотный флюс. Однако экономическая эффективность переработки шлака осталась отрицательной.

В России в 90-х годах при участии института «ГосНИИХлорПроект» для Подольского завода цветных металлов был разработан еще один вариант цеха безотходной переработки вторичного алюминиевого лома, рассчитанного на утилизацию всего объема отходов данного предприятия. Этот проект предусматривал:

а) улавливание и нейтрализацию всех выделяющихся токсичных газов с выпуском товарного хлорида аммония;

б) использование конденсата от выпаривания рассола для выщелачивания новых порций шлака;

в) возврат в производство оборотного флюса и крупных корольков алюминиевого сплава;

г) получение товарного оксихлорида алюминия из мелкодисперсного металла и части содержащегося в шлаке глинозема;

д) использование нерастворимых неметаллических примесей в качестве глиноземсодержащих добавок при производстве стройматериалов.

Но, главная задача – обеспечение экономической эффективности процесса – так и не была решена. В результате разработки экономического раздела проекта стало очевидно, что энергоемкость выпаривания раствора солей сводит на нет все преимущества данной технологии, и преодолеть это препятствие можно только путем использования для этой цели тепла отходящих газов плавильных печей. Но конструктивно решить эту проблему в те годы не удалось.

Из доклада Ромберга следует, что технология ALSA, применяемая на заводах фирмы AGOR, также не является полностью самокупаемой.

В настоящее время разработан ряд новых, более эффективных вариантов выделения хлоридов калия и натрия или других товарных продуктов из растворов, полученных при выщелачивании солевых шлаков.

Так, германская фирма «Metallwarenfabrik Stokach» (MST) разработала совместно с фирмой «Sulze Escher Wiss» (SEW) и внедрила в эксплуатацию установку для переработки солевых шлаков, на которой происходит регенерация солевого флюса и конденсата вторичного пара. Отличительные особенности этой установки – четыре ступени испарения в вакууме и использование центрифуги для отделения солей. Полученные соли имеют влажность менее 2 % по массе и пригодны для повторного использования при переплавке алюминиевых отходов [13]. Необходимо отметить, что эффективность этой технологии обеспечивается дотациями государство.

С целью дальнейшего исследования возможных вариантов регенерации солей из растворов, полученных при выщелачивании алюминиевых шлаков, в Институте космических исследований университета штата Теннесси (University of Tennessee Space Institute – UTSI, USA) было изучено превращение растворов, насыщенных хлоридами, в продукт, содержащий карбонаты и бикарбонаты. Эта работа основана на идее рекарбонизации и дехлорирования широко известных и имеющихся в продаже слабоосновных анионообменных смол. Применяемая технология аналогична используемой для смягчения воды при удалении накипи в

бойлерах. Процесс регенерации солей из алюминиевых шлаков по этому методу позволяет получать товарные продукты (соду и поташ) в сухом виде и раствор хлорида кальция, продажа которых может обеспечить получение около 2500 рублей чистой прибыли на 1 т переработанного шлака [14]. Однако, в разрабатываемой технологии не рассматривается попутное извлечение алюминия из этих отходов.

Большой интерес вызывают также разработки американской компании «Alumitech», которая применила метод электродиализа для повышения концентрации солевого раствора перед кристаллизацией оборотного флюса.

Известен механический способ переработки шлаков, заключающийся в их измельчении с последующим отделением корольков алюминия. При этом соли и оксиды, содержащиеся в шлаке, легко дробятся и измельчаются. В результате механической переработки шлака получают следующие продукты: концентрат, содержащий не менее 80 % металлического алюминия (класс крупности более 3 мм) и мелкие фракции (класс менее 3 мм), содержащие (%): алюминий 5-20, оксиды алюминия 20-40, оксиды кремния 5-15, оксиды железа до 5, а также значительное количество хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов 15-60. Концентрат возвращается на переплавку, а извлечение металла из мелких фракций существующими способами является экономически нецелесообразным, поэтому они направляются в отвал. Недостатком способа является наличие мелкодисперсного экологически опасного отвального продукта, содержащего ценные компоненты (металлический алюминий, глинозем, кремнезем, хлористые соли) [15].

Известен способ переработки шлаков от плавки алюминиевых сплавов (размер зерна 0,6-1,0 мм) на газообразователь для ячеистого бетона путем совместного помола с песком.

К недостаткам данного способа относятся необходимость дополнительного фракционирования измельченного шлака и невозможность использования получаемого газообразователя в ряде случаев из-за высокого содержания водорастворимых солей натрия и калия [16].

Известна сырьевая смесь для ячеистого бетона, содержащая молотый солевой шлак вторичного производства алюминия в качестве газообразователя. Основным недостатком этого способа является возможность образования высолов из-за значительного содержания в ячеисто-бетонной смеси водорастворимых хлоридов [17].

Также существует способ переработки солевых шлаков вторичного алюминиевого производства путем отмывки его водой с последующей сушкой полученного осадка при температуре 100-110 °С, его измельчением до получения пудры, которую используют при приготовлении бетонной смеси в качестве газообразователя. Недостатком известного способа переработки является необходимость фракционирования и дополнительного измельчения выделенной фракции шлака для интенсификации выделения газа [18].

Существует способ переработки шлаков плавки алюминия и его сплавов путем отмывки шлаков водой для удаления растворимых солей металлов с добавлением соляной кислоты. Применение соляной кислоты в данном способе требует соблюдения повышенных требований техники безопасности и экологии. Отмытый от солей осадок не перерабатывается, а содержащийся в шлаке металлический алюминий в количестве до 25% не извлекается [19].

Разработан способ переработки шлаков плавки алюминия и его сплавов путем водной отмывки растворимых солей металлов с продувкой пульпы диоксидом углерода. При осуществлении данного способа также не перерабатывается твердая фаза пульпы и не извлекается металлический алюминий из шлака [20].

Предложен способ переработки бедного алюминиевого шлака, заключающийся в его измельчении, выщелачивании в воде, выпаривании рассола или обогащении рассола с помощью ионообменной или мембранной технологий с последующей сушкой выделяющихся солей и сушки нерастворимой в воде оксидной составляющей, из которой выделяют небольшое количество корольков алюминия. Остальная часть оксидной составляющей идет на дальнейшую переработку или на захоронение [21].

Опробован способ переработки алюминиевого шлака, при котором измельченный шлак после отделения металлического алюминия в виде корольков подвергают гранулированию с топливом, после чего осуществляют разделение оксидной и солевой частей шлака путем испарения солей в процессе спекания гранулированного материала при температуре выше температуры кипения солей. При этом солевая часть шлака конденсируется в пыleosадительном устройстве и рукавном фильтре [22].

Недостатком рассмотренного способа является невозможность извлечения дисперсного алюминия, который окисляется в процессе приготовления гранул и окатышей. Процесс проводится с добавлением воды или водных растворов или с использованием предварительной водной обработки. О последнем говорит наличие от 6 до 12 процентов воды, что приводится в примерах реализации способа. Этот способ также характеризуется высокой энергоемкостью и сложной предварительной подготовкой шлака.

Изучен способ обработки шлаков в стационарном тигле с мешалкой. При вращении мешалки происходил процесс разрушения оксидных и нитридных плёнок, и происходило слияние капелек металла, которые собирались на дне тигля. После обработки металл возвращается в печь. Данный способ не требует дополнительного расхода флюса и увеличивает извлечение металла, но при этом не решает проблемы дальнейшей утилизации образующихся после плавки шлаковых отходов [23].

В США разработан способ переработки шлака. Шлак подвергается дроблению до крупности 1,3 мм, смешивается с нитратами щелочных металлов. Полученную смесь, которая содержит 15-20 % нитрата, нагревают до температуры 350 °С, после нагрева к этой смеси добавляют измельченный до крупности 1,3 мм древесный уголь в количестве 5-6 % от массы смеси шлака с нитратом, с целью повышения температуры до точки плавления алюминия, вследствие, возникновения экзотермической реакции. Скорость реакции регулируют добавкой угля. В качестве замедлителя реакции, так же может быть использована добавка извести [24].

Описанный способ позволяет извлекать из шлака только металл, переработка же оксидной и солевой части шлака в данном способе не предусмотрена, следовательно, данный способ будет эффективен, для богатых по алюминию шлаков и не позволяет комплексно перерабатывать шлак в целом.

Разработан способ воздействия на расплавленный шлак скрещенных электрических и магнитных полей. В результате применения данного способа происходит отстаивание металлических частиц и всплывание оксидных [25-28].

Способ не позволяет перерабатывать оксидную и солевую части шлака.

Испытан способ вакуумтермической ликвации. При применении данного способа происходит укрупнение капель металла, и ускоренное осаждение их в донный слой с одновременным образованием верхнего слоя осветленной соли [29-31].

Приведенный способ имеет ряд существенных недостатков, таких как сложность, в выделении чистого металла и чистой соли, невозможность переработки оксидной части по данному способу, периодичность и энергоемкость процесса.

Так же заслуживают внимания способы извлечения алюминия из горячих шлаков с применением механического воздействия [32-34], но они имеют ряд существенных недостатков. Таких как: невозможность извлечь металл непосредственно из оксидной части шлака, необходимость приобретения дорогостоящего оборудования, а для полного извлечения металла обязательна последующая механическая переработка образовавшихся брикетов для получения концентрата и последующая переплавка концентрата.

Следовательно, описанные выше методы переработки солевых алюминиевых шлаков достаточно сложны. Для реализации любого из них необходимо построить целый завод со своей технологией, дорогостоящим оборудованием, автоматизированным управлением параметрами процесса и необходимо государственная поддержка в виде дотации, субсидии и т.д. Для небольших, отдельных предприятий, перерабатывающих лом и отходы алюминия, при относительно малых объемах шлакообразования (500-3000 тонн в год),

приобретение современных описанных выше установок по глубокой переработке шлаков вряд ли будет возможным, экономически и экологически целесообразным.

Выводы по главе I

Анализ литературных и патентных данных показал что:

- В процессе плавки алюминиевого лома образуются солевые алюмосодержащие шлаки, содержащие значительное количество алюминия и других ценных компонентов. Эти шлаки скопились и складировуются в отвалах в огромном количестве и наносят вред экологическому состоянию окружающей среды, так как, содержащиеся в них опасные фтор- и хлорсодержащие соединения под действием атмосферных осадков выщелачиваются и загрязняют почвы и грунтовые воды.

- Ни один из описанных в данной главе способов не решает существующих проблем, так как из шлаков извлекается только алюминий, а все остальные составляющие шлака продолжают складироваться. Следовательно, площадь, занимаемая полигонами, не только не становится меньше, но и увеличивается, что также является и большой экономической проблемой, а так же увеличивает себестоимость, получаемой продукции.

- Для решения сложившихся проблем требуется разработать технологию комплексной, малоотходной переработки солевого алюмосодержащего шлака, позволяющую перерабатывать как вновь образовавшиеся, так и хранящиеся в отвалах шлаки с экономической выгодой. Предполагается, что разработанная технология должна обеспечить получение востребованных товарных продуктов, и уменьшение объема отвалов.

Глава II Исследования по разработке технологии получения флюсов и сплава-раскислителя

2.1 Исследование вещественного состава отвального алюмосодержащего шлака и выбор направления исследований

Для разработки технологии необходимо было выбрать объект исследований с его обоснованием. Поэтому на предварительной стадии нами были проанализированы отвальные шлаки алюминиевого производства двух предприятий, на базе которых имеются значительные объемы аналогичных отходов: ООО НПП "Проминвест" (г. Владимир (проба 3)) и ЗАО "Втормет-Мценск" (проба 1 и 2). Отобранные пробы были подвергнуты химическому и фазовому анализу на рентгено-флуоресцентном спектрометре (модель ARL 9900 США). Управление спектрометром, контроль его работы и обработка измеренных данных осуществлялась в аналитической программе OXSAS™, работающей в среде Windows XP Professional. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1 –Фазовый анализ шлаков

№ пробы	Содержание элементов, %										
	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Пр. + Al*
1.	10,31	7,91	0,24	2,77	18,89	2,64	10,39	7,75	4,72	0,11	34,27
2.	14,24	6,46	0,12	0,28	18,80	2,70	13,86	9,40	3,88	0,12	30,14
3.	19,83	4,76	0,36	0,39	53,76	9,46	2,96	1,75	5,21	0,55	0,97

*в частности металлического Al в первой пробе 24,35 %, во второй 25,1 %, в третьей 0,53 %.

Как видно из таблицы, проба 1 и проба 2 имеют сходный состав, шлаки достаточно богаты по металлическому алюминию. Содержание солевой части

находится в районе 20 %. Содержание оксида магния невелико, так же в шлаке содержится достаточное количество оксида кремния и железа. Во всех исследуемых пробах обнаружен оксид кальция. Все тяжелые цветные металлы, такие как свинец, медь, цинк и никель находятся в оксидной форме и включены в графу прочие. В свою очередь, как видно из таблицы, проба 3 по своему вещественному составу существенно отличается от других проб и в нем кроме всего прочего также содержится оксид кальция. Данный шлак крайне беден по содержанию металлического алюминия. В нем содержание солевой части составляет порядка 25 %, кроме того присутствует значительное количества оксида алюминия, магния и кальция. Содержание оксидов кремния и железа невелико. Корольки алюминия, находящиеся в пробах, так же были подвергнуты анализу. Так как содержание металлического алюминия в шлаках ЗАО «Втормет-Мценск» является значительным, поэтому их целесообразнее всего отправлять на доизвлечение металлического алюминия. Учитывая вышесказанное объектом наших дальнейших исследований стали шлаки ООО НПП «Проминвест».

Проанализировав исследуемые пробы, следует отметить, что одним из наиболее, на наш взгляд, правильных технологических решений является предварительное извлечение солевой части шлака с последующим электролизом оксидного остатка с целью получения сплава-раскислителя направляемого на производство стали. Необходимо отметить, что извлечение солевых ионов предлагается проводить по общеизвестной и простой технологической операции называемой водное растворение (выщелачивание) с последующей фильтрацией для разделения твердой фазы от солевого раствора. Солевой раствор предлагается отправлять на выпаривание и корректировку для получения покровного или покровно-рафинирующего флюсов, широко используемых в алюминиевом производстве [35-37].

Для достижения поставленной цели по исследованию и разработке наиболее рентабельной технологии получения флюса и сплава-раскислителя следует решить следующие задачи:

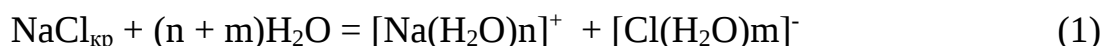
- исследовать и установить наиболее благоприятные условия растворения солей, содержащихся в исследуемом сырье, при которых возможно достичь максимальной степени извлечения целевого компонента (в данном случае целевым компонентом являются соли);

- изучить состав полученных остатков после выщелачивания солей и провести процесс электролитического получения сплава-раскислителя с установлением всех технологических параметров.

Учитывая изложенное, были проведены исследования по извлечению солей из солевых алюмосодержащих шлаков водным выщелачиванием.

2.2 Исследования по изучению технологических параметров процесса водного выщелачивания с получением покровного или покровно-рафинирующего флюсов

Из литературы известно, что хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов являются веществами немолекулярными. Кристаллы этих солей состоят из катионов и анионов. При водном выщелачивании такие кристаллы взаимодействия с молекулами воды и диссоциируют на ионы. В случае хлорид-ионов это взаимодействие ограничивается электростатическим притяжением дипольных молекул воды к аниону, а в случае катионов натрия оно приближается по своей природе к донорно-акцепторному. Так или иначе, ионы покрываются гидратной оболочкой (энергия гидратация) [38-40]. Процесс растворения можно представить в виде следующего уравнения (1):



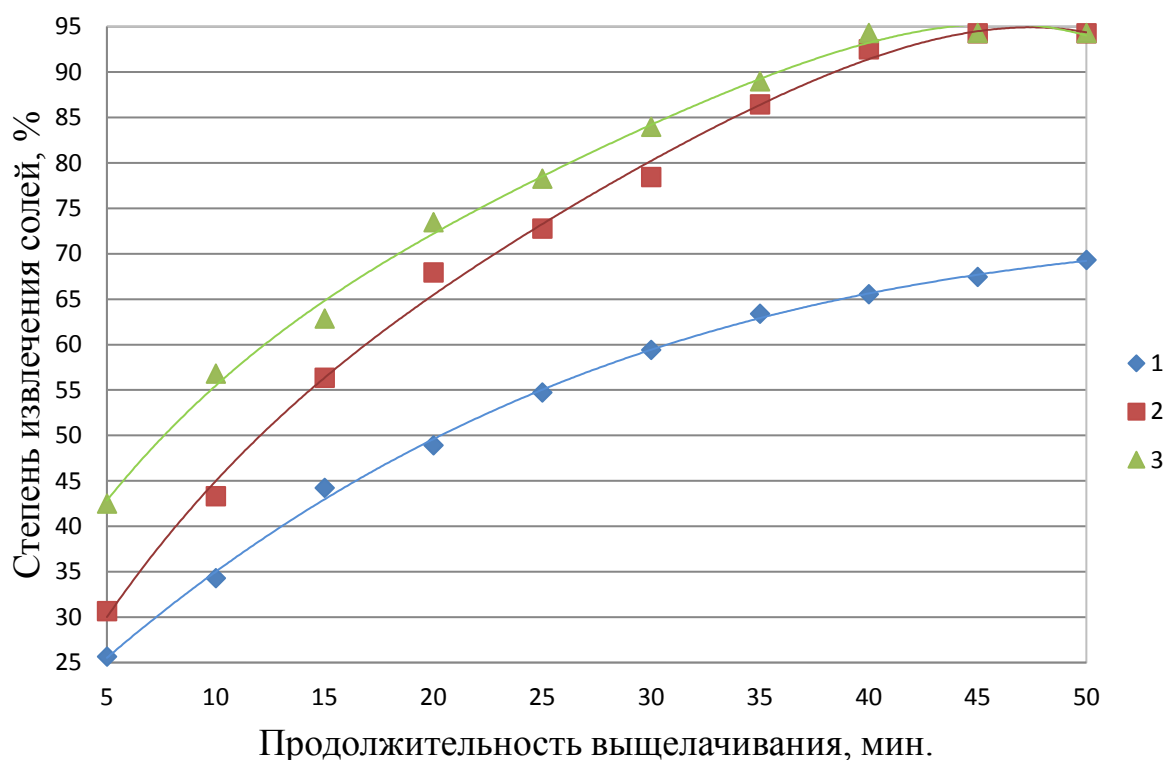
Учитывая изложенное, поставлена задача по определению в лабораторных исследованиях оптимальных условий, таких как крупность исходного шлака, отношение жидкого к твердому, продолжительность выщелачивания, скорость перемешивания и температура процесса.

2.2.1 Влияние крупности исходного шлака на степень извлечения солей

Крупность исходного сырья является одним из наиболее важных параметров технологического процесса. От неё зависит полнота извлечения солей. В связи с этим были проведены исследования по изучению влияния крупности исходного сырья на степень извлечения солей из солевого алюмосодержащего шлака. Условия проведения процесса следующие: масса исходного сырья – 100 г; температура - 75 °С; отношение Ж:Т – 4:1, скорость перемешивания 350 об./мин. Процесс вели при максимальных перечисленных технологических параметрах для исключения неблагоприятно влияющих факторов, чтобы установить оптимальные условия. Выщелачивание велось в термостате с мешалкой импеллерного типа. После выщелачивания пульпа направлялась на фильтрацию для отделения твердого от жидкого. Далее проводилось выпаривание осветленного раствора. Полученный солевой осадок взвешивался на лабораторных весах марки Shimadzu W220D (Япония) и тем самым определялась степень извлечения солей в раствор. Кроме того степень извлечения определяли по убыли массы твердого кека после выщелачивания. Результаты представлены на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2 с увеличением продолжительности выщелачивания до 45 минут максимальное извлечение солей в раствор составляет 94,3 %. Дальнейшее увеличение не влияет на степень извлечения солей в раствор. Это возможно связано с тем, что оставшийся целевой компонент в остатке находится в не вскрытом состоянии. Поэтому на степень извлечения солей также значительно влияет крупность исходного сырья подаваемого в процесс выщелачивания, что наглядно продемонстрировано на рисунке. С увеличением крупности материала до - 150 мкм, 85-90 % степень извлечения солей увеличивается, но при этом дальнейшее увеличение не влияет на степень их растворения. Это связано с тем, что не извлеченные соли в исследуемом сырье находятся в тонкодисперсном состоянии и требуют более тонкого измельчения для полного их вскрытия. Однако, в технологическом плане дальнейшее

измельчение нецелесообразно проводить, так как при фильтрации кек уплотняясь затрудняет процесс разделения твердого от жидкого.



1 – крупность - 200 мкм, 85-90 %; 2 - крупность - 150 мкм, 85-90 %;
3- крупность - 100 мкм, 85-90 %.

Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения солей от продолжительности выщелачивания при различной крупности материала

2.2.2 Влияние скорости перемешивания на степень извлечения солей

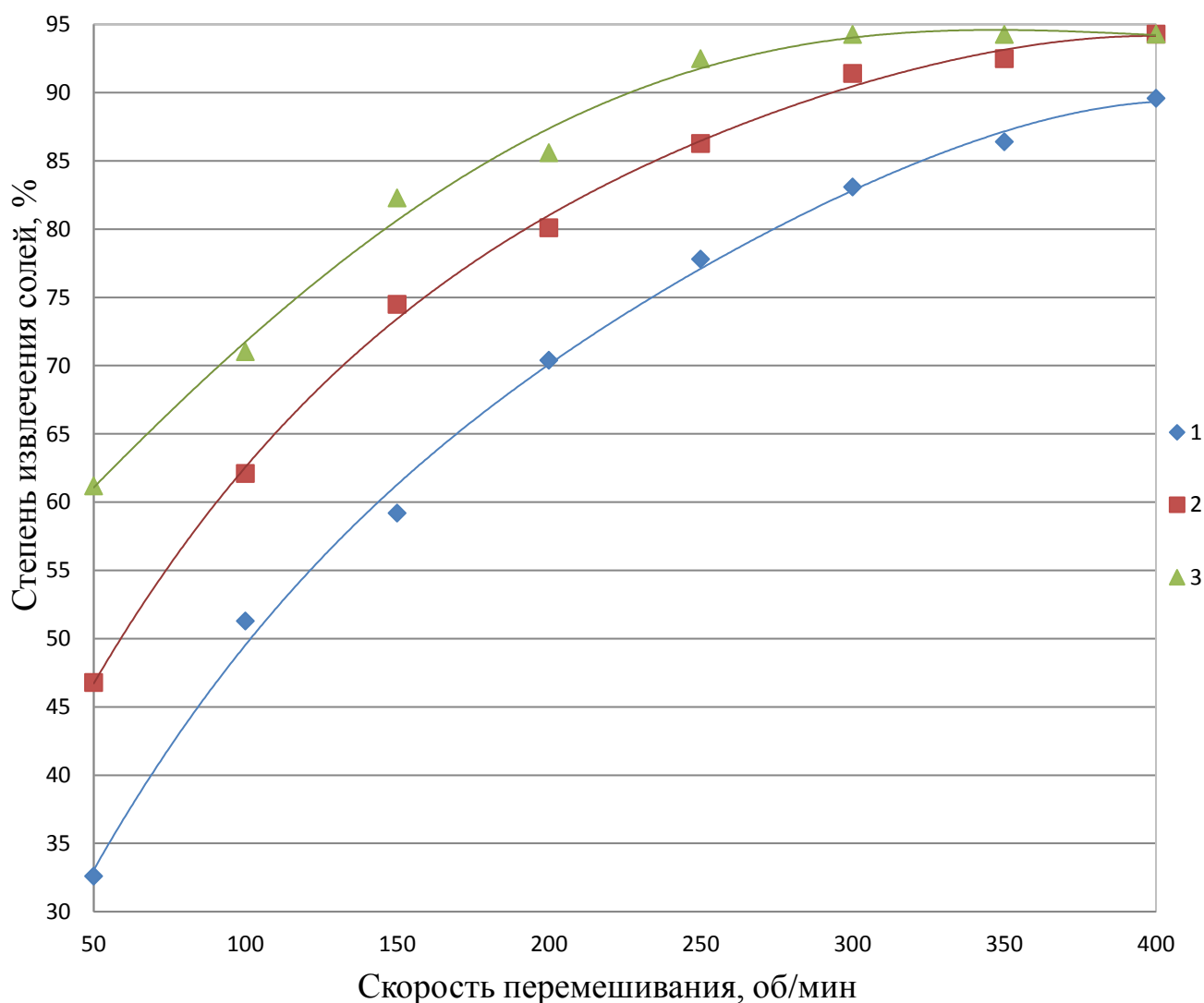
Известно, что в процессах выщелачивания солей поток жидкости движется относительно твердой поверхности [41]. Для изучения кинетики необходимо рассматривать факторы, влияющие на перенос растворителя к поверхности твердого тела и растворенного вещества в объем раствора. Поскольку в случае выщелачивания солей, растворителем является вода то его концентрация, как на поверхности растворяемого вещества, так и в объеме является одинаковой [42].

Поэтому следует поставить задачу, которая состоит в изучении закономерностей переноса растворенного вещества от поверхности твердого к движущейся жидкости. Необходимо отметить, что с увеличением скорости переноса возрастает скорость дальнейшего растворения, которая благоприятно влияет не только на продолжительность выщелачивания, но и на степень извлечения солей.

Из сказанного следует, что на перенос растворенного вещества от поверхности твердого к движущейся жидкости может повлиять только скорость продвижения раствора относительно поверхности твердого. Чем больше скорость продвижения, тем меньше пленка (толщина диффузионного слоя) растворимого вещества, образующегося на поверхности твердого, вследствие, химического взаимодействия между растворимым веществом и растворителем. Уменьшение толщины диффузионного слоя является одним из основных факторов устраняющих протекание процесса во внешнедиффузионной области. Таким образом, была поставлена задача, изучить влияние скорости перемешивания, которая пропорционально увеличивает градиент продвижения твердого вещества относительно жидкого, на степень растворения солей при различной продолжительности. Условия проведения экспериментов следующие: масса исходного сырья – 100 г; отношение Ж:Т – 4:1, крупность -150 мкм, 85-90 %. Процесс ввели при максимально возможной температуре – 75 °С, чтобы исключить возможность влияние вязкости на процесс выщелачивания. Выщелачивание велось в термостате с мешалкой импеллерного типа. Результаты представлены на рисунке 3.

Полученные результаты показывают, что с увеличением скорости перемешивания до 350 об/мин степень извлечения солей возрастает до 94,3%. Дальнейшее увеличение скорости перемешивания не влияет на степень извлечения солей. Это объясняется тем, что толщина диффузионного слоя растворенного вещества на поверхности твердого достигает минимума при 300 об/мин и процесс протекает во внешнедиффузионной области. Кроме того, как продемонстрировано на графике, максимальная степень извлечения солей достигается при продолжительности 45 минут, а увеличение ее выше не меняет

степень извлечения солей, так как дальнейшее растворение не зависит от этого фактора. Недоизвлечение солей возможно связано с неполным вскрытием поверхности шлака. Однако это не означает, что следует доизмельчить материал так как, ранее было отмечено, это может отрицательно повлиять на процесс фильтрации, кроме того процесс измельчение является дорогостоящим, что делает предложенную технологию экономически не приемлемой.

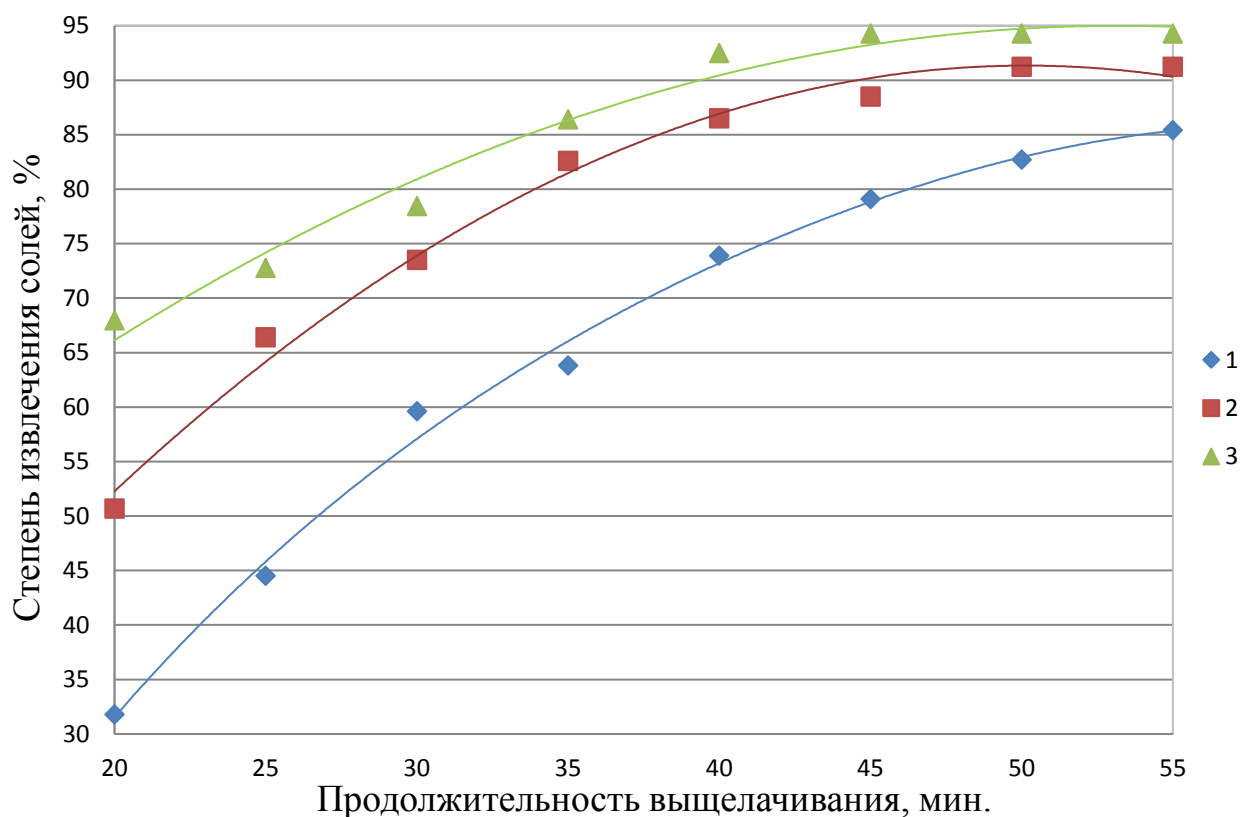


1 – продолжительность 35 мин; 2 – продолжительность 40 мин;
3 – продолжительность 45 мин.

Рисунок 3 – Влияние скорости перемешивания на степень извлечения солей при различной продолжительности

2.2.3 Влияние температуры на степень извлечения солей

Скорость слоев жидкости, расположенных вблизи поверхности, меньше, чем вдали от нее, причем уменьшение скорости тем сильнее, чем больше вязкость жидкости и чем больший путь проходит жидкость вдоль поверхности. Поэтому вязкость, особенно в солевых растворах, и путь торможения также влияют на толщину диффузионного слоя. На вязкость солевых растворов особое влияние оказывает температура. С увеличением последней, вязкость солевых растворов уменьшается. В связи с этим были проведены исследование по изучению влияния продолжительности процесса выщелачивания на степень извлечения солей при различных температурах. Условия проведения экспериментов следующие: масса исходного сырья – 100 г; отношение Ж:Т – 4:1, крупность 150 мкм, 85-90 %; скорость перемешивания – 350 об/мин. Результаты представлены на рисунке 4.



1 – температура 45 °C; 2 – температура 60 °C; 3 – температура 75 °C.

Рисунок 4 – Зависимость извлечения солей от продолжительности при различных температурах

Анализируя полученные результаты, следует отметить, что температура процесса оказывает значительное влияние на степень извлечения солей. С увеличением температуры продолжительность выщелачивания пропорционально сокращается. Это свидетельствует о том, что уменьшение вязкости способствует ускорению массопереноса растворенного вещества с поверхности твердых частиц шлака в объем раствора и растворителя к поверхности. Необходимо отметить, что повышение температуры и поддержание её на одном уровне в производственных условиях требует предварительного подогрева выщелачиваемого раствора. Это может значительно увеличить экономические расходы, которые отрицательно сказываются на себестоимости получаемых солей. В связи с этим, нами предлагается использовать воду из системы горячего водоснабжения. Известно, что эти воды согласно санитарным нормам и правилам в месте водозабора имеют температуру 60 ± 3 °C [43].

Однако использование этих вод, как видно из рисунка, увеличивает продолжительность процесса до 50 минут и при этом снижается степень извлечения солей. Последнее связано с тем, что со снижением температуры растворимость солей падает, о чём также свидетельствуют данные полученные по извлечению солей.

При температуре 60 °C извлечение солей достигает 91,2 %, и оно остается без изменений с увеличением продолжительности процесса свыше 50 мин..

С другой стороны, использование воды из системы горячего водоснабжения устраняет затраты на предварительный подогрев, но снижает извлечение солей на 4 % и увеличивает продолжительность процесса на 5 минут, что окажет не значительное влияние на себестоимость получаемых солей. Учитывая изложенное, было решено провести дальнейшие исследования при температуре 60 °C. Таким образом, данное значение температуры является оптимальным технологическим параметром [44].

2.2.4 Влияние отношения жидкого к твердому на степень извлечения солей

Учитывая количество содержащихся солей в исследуемом солевом алюмосодержащем шлаке и растворимость этих солей в водном растворе, нами было определено необходимое количество выщелачиваемого раствора для полного перевода солей в раствор. Расчеты показали, что для полного извлечения солей необходимо удержать отношение жидкого к твердому на уровне 0,96:1. Однако в случае солей необходимо учитывать такие факторы как насыщенность, перенасыщенность растворов, которые могут значительно повлиять на продолжительность процесса. Насыщенность раствора наступает в том случае, когда ионные частицы солей, перешедшие в раствор, присутствуют в таком количестве, что при данных условиях не происходит дальнейшего растворения вещества. Перенасыщенность раствора случается тогда когда количество растворенного вещества превосходит необходимый объем выщелачивающего раствора. Перенасыщенные растворы очень неустойчивы. Это связано с тем, что протекает обратный процесс перевода растворенного вещества в твердое. Поэтому отношение жидкого к твердому наряду с такими факторами как крупность, температура и скорость вращения мешалки является также важным технологическим фактором, влияющим на степень извлечения солей. Поэтому были проведены исследования по изучению влияния отношения жидкого к твердому на степень извлечения солей при различных температурах. Условия проведения исследований следующие: масса исходного сырья – 100 г; крупность 150 мкм, 85-90 %; температура – 60 °С. Поскольку при изменении отношения жидкого к твердому объем пульпы меняется то следует в данном случае учесть также изменения скорости оборота и определить для каждого параметра Ж:Т свою скорость перемешивания.

Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние отношения жидкого к твердому на извлечение солей

№ п/п	Отношение Ж:Т	Скорость перемешивания, об./мин	Продолжительность, мин	Извлечение солей, %
1.	1:1	450	70	73,7
2.		480	90	74,1
3.		520	110	74,2
4.	3:2	400	55	80,8
5.		450	60	81,7
6.		480	75	81,7
7.	2:1	380	45	89,4
8.		420	50	91,2
9.		430	55	91,2
10.	5:2	350	45	88,5
11.		400	50	91,2
12.		440	55	91,2
13.	3:1	330	45	87,3
14.		380	50	91,2
15.		410	55	91,2
16.	4:1	300	45	84,5
17.		350	50	91,2
18.		400	55	91,2

Как видно из таблицы 2, при отношении Ж:Т – 1:1, скорость перемешивания составляет 480 об/мин при которой достигается свойственная этим условиям максимальная степень извлечения солей. Причем такой уровень по извлечению по сравнению с последующими опытами является низким. Увеличение продолжительности до 110 минут приводит к незначительному повышению степени извлечения солей. Это как раз и связано с тем, что по мере накопления в растворе ионов солей происходит утомляемость раствора, т.е. скорость растворения снижается. Этот процесс усиливается по мере приближения

растворимости этих солей до уровня насыщенности. Отсюда следует, что с ростом утомляемости возрастает продолжительность процесса, т.е. скорость перехода ионов солей из твердого состояния в жидкое уменьшается пропорционально увеличению концентрации солей в растворе. Поэтому, увеличение извлечения солей при отношении Ж:Т до полного насыщения возможно, однако, это требует увеличения длительности процесса вследствие чего возрастают экономические расходы на ведение процесса. Именно поэтому данный фактор является таким же значимым и влияющим на извлечение солей как крупность материала и температура. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на определение значения отношения жидкого к твердому. Как видно из таблицы при соотношении жидкого к твердому 3:2 наблюдается такая же зависимость растворения от продолжительности. Однако, дальнейшее увеличение Ж:Т, как продемонстрировано в таблице 2, устраняет зависимость растворения солей от продолжительности. Таким образом, наиболее благоприятным условием проведения процесса водного выщелачивания является отношение Ж:Т = 1:2. Следует отметить, что для каждого отношения Ж:Т свойственна своя скорость перемешивания и с уменьшением этого параметра скорость увеличивается. Это связано с тем, что плотность пульпы уменьшается, что и приводит к возрастанию сопротивления в объеме пульпы. Вследствие этого происходит локальное уменьшение градиента скорости относительного перемешивания раствора вблизи поверхности твердой частицы. И это уменьшение можно наблюдать визуально на расстоянии 2-4 см от импеллера.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее оптимальными условиями проведения процесса являются отношение Ж:Т = 1:2, скорость вращения мешалки на уровне 420 об/мин, продолжительность 50 минут, температура процесса выщелачивания 60 °С и крупность материала 150 мкм при этих параметрах достигается максимальная степень извлечения солей 91,2 %.

Следует отметить, что при водном выщелачивании процесс растворения солей не является химической реакцией, в котором участвует тот или иной реагент. В данном случае молекулы воды являются лишь разрушителями связей

кристаллических решеток солей. Именно в их объеме эти ионы могут отдельно сосуществовать без взаимодействия друг с другом. Однако, о протекании реакции в кинетической области по полученным результатам, которые свидетельствуют как раз и об этом, говорить не следует. Хотя тот факт, что процесс является гетерогенным, не подлежит никаким сомнениям. Поэтому учитывая изложенное, следует отметить, что процесс может быть только внешнедиффузионным, т.е. зависит только от отвода растворенного вещества от поверхности твёрдого.

Если скорость процесса лимитируется внешней диффузией, то закономерности можно выразить следующим уравнением (2):

$$j = D/\delta_d C_0 \quad (2)$$

Анализируя данное выражение можно сформулировать основные признаки протекания процесса во внешнедиффузионном режиме:

- Скорость процесса зависит от скорости жидкости относительно поверхности твердого, так как $\delta_d = f(v)$. Этот признак является определяющим: влияние перемешивания на скорость выщелачивания свидетельствует либо о лимитировании процесса внешней диффузией, либо о переходном режиме, а отсутствие влияния говорит о том, что внешняя диффузия является более быстрой стадией, чем остальные;
- Диффузионное сопротивление не зависит от времени, если концентрация реагента, скорость перемешивания, толщина диффузионного слоя постоянны [41].

2.2.5 Математическая обработка полученных данных в ходе водного выщелачивания

Для математической обработки данных нами использовался метод полного факторного эксперимента. Метод ПФЭ позволяет получить зависимость параметров оптимизации от исследуемых факторов в виде уравнения полинома

некоторой степени «k», где «k» – число факторов [45]. Принципиальный вид уравнения представлен формулой (3):

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + \dots + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{12\dots k} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_k. \quad (3)$$

Число необходимых экспериментов определяется с помощью выражения (4)

$$N = 2^k. \quad (4)$$

Для моделирования процесса выщелачивания выбираем следующие исследуемые технологические факторы:

- а) температура процесса (X_1), °C;
- б) продолжительность процесса (X_2), мин
- в) скорость перемешивания (X_3), об/ мин.
- г) отношение твердого к жидкому (X_4), ед.

В качестве параметра оптимизации выступает степень извлечения солей в раствор. Выбираем основной уровень и интервал варьирования факторов: для фактора X_1 основной уровень составляет 60 °C, интервал варьирования 15 °C; для фактора X_2 основной уровень составляет 40 мин, интервал варьирования 5 мин; для фактора X_3 основной уровень составляет 300, а интервал варьирования 50 об/ мин., для фактора X_4 основной уровень составляет 3:1, а интервал варьирования 1,

Обоснование интервала варьирования заключается в следующем:

– фактор X_1 , температура: при температуре свыше 75 °C, начинается испарение воды, что приводит к перерасходу воды, при температуре ниже 45 °C, степень извлечения солей в раствор будет находиться на низком уровне, а это экономически не выгодно;

– фактор X_2 продолжительность процесса продолжительность процесса менее 35 минут не целесообразно, так как достигается низкое извлечение солей в раствор, значительное увеличение продолжительности приводит к увеличению

затрат на электроэнергию, что негативно сказывается на себестоимости продукции;

– фактор X_3 , скорость перемешивания обусловлен тем, что низкая скорость перемешивания не позволит снять диффузионное торможение.

– фактор X_4 , отношение твердого к жидкому (X_4) обусловлен тем, что для эффективного выщелачивания необходимо достаточное количество воды, чтобы все молекулы соли смогли раствориться. Если же объема воды недостаточно, раствор становится пересыщенным.

Определим с помощью выражения (4) число необходимых опытов (число строк матрицы), получим: $N = 2^4 = 16$.

Составим матрицу планирования экспериментов в таблице 3

Таблица 3 – Матрица планирования эксперимента (2^4)

Код опыта	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4
Опыт № 1	+	+	+	+	+
Опыт № 2	+	–	+	+	+
Опыт № 3	+	+	–	+	+
Опыт № 4	+	–	–	+	+
Опыт № 5	+	+	+	–	+
Опыт № 6	+	–	+	–	+
Опыт № 7	+	+	–	–	+
Опыт № 8	+	–	–	–	+
Опыт № 9	+	+	+	+	–
Опыт № 10	+	–	+	+	–
Опыт № 11	+	+	–	+	–
Опыт № 12	+	–	–	+	–
Опыт № 13	+	+	+	–	–
Опыт № 14	+	–	+	–	–
Опыт № 15	+	+	–	–	–
Опыт № 16	+	–	–	–	–

Для дальнейших расчетов необходимо построить таблицу из комбинаций знаков, соответствующих виду формулы (3) и числовых значений параметров оптимизации, полученных в ходе выполнения экспериментов.

Результаты расчетов представлены в таблице 4. Коэффициенты уравнения полинома рассчитываются по формуле (5)

$$b_i = \sum Y_i^{\text{столб.}} / 2^k, \quad (5)$$

где $\sum Y_i^{\text{столб.}}$ – сумма параметров оптимизации в каждом столбце матрицы.

Доверительный интервал для коэффициентов уравнения рассчитывается с помощью формулы (6)

$$\Delta b = \pm t \cdot S_{\{b_i\}}, \quad (6)$$

где t – критерий Стьюдента;

$S_{\{b_i\}}$ – стандартная ошибка оценки коэффициента.

Величина $S_{\{b_i\}}$ рассчитывается с помощью формулы (7)

$$S_{\{b_i\}} = S_{\{y\}} / (N)^{0,5}, \quad (7)$$

где $S_{\{y\}}$ – дисперсия (отклонение от среднего);

N – число опытов матрицы.

Величина $S_{\{y\}}$ в свою очередь рассчитывается по формуле (8)

$$S_{\{y\}} = (\sum (y_i - y_{\text{ср.}})^2 / (m - 1))^{0,5}, \quad (8)$$

где $y_{\text{ср.}}$ – среднее арифметическое значение параметров оптимизации из параллельных опытов;

m – число параллельных опытов;

y_i – значение параметра оптимизации в параллельных опытах

Таблица 4 – Расчет коэффициентов уравнения

Код опыта	$X_0 \cdot Y$	$X_1 \cdot Y$	$X_2 \cdot Y$	$X_3 \cdot Y$	$X_4 \cdot Y$	$X_1 \cdot X_2 \cdot Y$	$X_1 \cdot X_3 \cdot Y$	$X_2 \cdot X_3 \cdot Y$	$X_1 \cdot X_4 \cdot Y$	$X_2 \cdot X_4 \cdot Y$	$X_3 \cdot X_4 \cdot Y$	$X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot Y$	$X_1 \cdot X_2 \cdot X_4 \cdot Y$	$X_1 \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot Y$	$X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot Y$	$X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot Y$
Класс крупности 150 мкм,80-90%																
Опыт № 1	94,27	94,27	94,27	94,27	94,27	94,27	94,27	94,27	94,27	94,27	94,27	94,27	94,27	94,27	94,27	94,27
Опыт № 2	79,10	-79,10	79,10	79,10	79,10	-79,10	-79,10	79,10	-79,10	79,10	79,10	-79,01	-79,10	-79,10	79,10	-79,10
Опыт № 3	86,44	86,44	-86,44	86,44	86,44	-86,44	86,44	-86,44	86,44	-86,44	86,44	-86,44	-86,44	86,44	-86,44	-86,44
Опыт № 4	63,80	-63,80	-63,80	63,80	63,80	63,80	-63,80	-63,80	-63,80	-63,80	63,80	63,80	63,80	-63,80	-63,80	63,80
Опыт № 5	92,5	92,5	92,5	-92,5	92,5	92,5	-92,5	-92,5	92,5	92,5	-92,5	-92,5	92,5	-92,5	-92,5	-92,5
Опыт № 6	77,33	-77,33	77,33	-77,33	77,33	-77,33	77,33	-77,33	-77,33	77,33	-77,33	77,33	-77,33	77,33	-77,33	77,33
Опыт № 7	77,80	77,80	-77,80	-77,80	77,80	-77,80	-77,80	77,80	77,80	-77,80	-77,80	77,80	-77,80	-77,80	77,80	77,80
Опыт № 8	55,19	-55,19	-55,19	-55,19	55,19	55,19	55,19	55,19	-55,19	-55,19	-55,19	-55,19	55,19	55,19	55,19	-55,19
Опыт № 9	91,13	91,13	91,13	91,13	-91,13	91,13	91,13	91,13	-91,13	-91,13	-91,13	91,13	-91,13	-91,13	-91,13	-91,13
Опыт № 10	76,98	-76,98	76,98	76,98	-76,98	-76,98	-76,98	76,98	76,98	-76,98	-76,98	-76,98	76,98	76,98	-76,98	76,98
Опыт № 11	81,54	81,54	-81,54	81,54	-81,54	-81,54	81,54	-81,54	-81,54	81,54	-81,54	-81,54	81,54	-81,54	81,54	81,54
Опыт № 12	58,93	-58,93	-58,93	58,93	-58,93	58,93	-58,93	-58,93	58,93	58,93	-58,93	58,93	-58,93	58,93	58,93	-58,93
Опыт № 13	84,57	84,57	84,57	-84,57	-84,57	84,57	-84,57	-84,57	-84,57	-84,57	84,57	-84,57	-84,57	84,57	84,57	84,57
Опыт № 14	70,43	-70,43	70,43	-70,43	-70,43	-70,43	70,43	-70,43	70,43	-70,43	70,43	70,43	70,43	-70,43	70,43	-70,43
Опыт № 15	66,27	66,27	-66,27	-66,27	-66,27	-66,27	-66,27	66,27	-66,27	66,27	66,27	66,27	66,27	66,27	-66,27	-66,27
Опыт № 16	50,28	-50,28	-50,28	-50,28	-50,28	50,28	50,28	50,28	50,28	50,28	50,28	-50,28	-50,28	-50,28	-50,28	50,28
$\sum Y_i^{\text{столб.}}$	1206,56	142,48	126,06	57,82	46,3	-25,22	6,66	-24,52	8,7	-6,12	-16,24	-6,64	-4,60	-6,60	-2,90	6,58
b_i	75,41	8,91	7,88	3,61	2,89	-1,58	0,42	-1,53	0,54	-0,38	-1,02	-0,42	-0,29	-0,41	-0,18	0,41

Согласно таблице критических точек распределения Стьюдента, определим значение критерия Стьюдента для степени значимости равной 0,05 (α), получим: $k = 2,11$ [46]. Определим значение доверительных интервалов для коэффициентов уравнений с помощью выражений (6–8). Полученные значения представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Доверительные интервалы

Класс крупности, мм	Полученные значения		
	$S_{\{y\}}$	$S_{\{bi\}}$	Δb
150 мкм, 80-90 %	$7,09 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$3,74 \cdot 10^{-5}$

Согласно полученным доверительным интервалам уравнение полинома примет вид:

– для класса крупности частиц шлака 150 мкм, 80-90 % (9):

$$y = 75,41 + 8,91 \cdot x_1 + 7,88 \cdot x_2 + 3,61 \cdot x_3 + 2,89 \cdot x_4 - 1,58 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,42 \cdot x_1 \cdot x_3 - 1,53 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0,54 \cdot x_1 \cdot x_4 - 0,38 \cdot x_2 \cdot x_4 - 1,02 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0,42 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,29 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 - 0,41 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 - 0,18 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 + 0,41 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4; \quad (9)$$

в натуральном виде:

$$Y = -44,0295 + 0,5798 \cdot X_1 + 1,4585 \cdot X_2 + 0,0590 \cdot X_3 + 2,8744 \cdot X_4$$

Интервалы варьирования: температура [45-75°C], продолжительность процесса [35-50 мин.], скорость перемешивания [250-420 об/мин.], отношение жидкого к твердому [2:1-4:1].

Определим расчетное значение параметров оптимизации по полученному уравнению. Для удобства расчета необходимо для уравнения составить таблицу, число строк в которой равно числу опытов матрицы, а число столбцов – числу статистически значимых коэффициентов, т.е. больших по абсолютной величине « Δb ». В таблице необходимо перемножить знаки « X_i »; « $X_i \cdot X_j$ » и « $X_i \cdot X_j \cdot X_k$ » со знаками и числовыми значениями коэффициентов « B_i », « B_{ij} » и « B_{ijk} ». Результаты

приведены в таблице 6. Определим расчетное значение критерия Фишера с помощью формулы (10)

$$F_p = S^2_{ад} / S^2_{\{y\}}, \quad (10)$$

где $S_{ад}$ – дисперсия адекватности.

Величина $S^2_{ад}$ рассчитывается по формуле (11):

$$S^2_{ад} = \sum \Delta Y^2 / (N - k'), \quad (11)$$

где ΔY^2 – квадратичное отклонение расчетного параметра оптимизации от реального;

k' – число статистически значимых коэффициентов.

Таблица 6 – Расчет параметров оптимизации

Код опыта	$X_0 \cdot b_0$	$X_1 \cdot b_1$	$X_2 \cdot b_2$	$X_3 \cdot b_3$	$X_4 \cdot b_4$	$X_1 \cdot X_2 \cdot b_{12}$	$X_1 \cdot X_3 \cdot b_{13}$	$X_2 \cdot X_3 \cdot b_{23}$	$X_1 \cdot X_4 \cdot b_{14}$	$X_2 \cdot X_4 \cdot b_{24}$	$X_3 \cdot X_4 \cdot b_{34}$	$X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot b_{123}$	$X_1 \cdot X_2 \cdot X_4 \cdot b_{124}$	$X_1 \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot b_{134}$	$X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot b_{234}$	$X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 \cdot b_{1234}$
Опыт № 1	75,41	8,91	7,88	3,61	2,89	-1,58	0,42	-1,53	0,54	-0,38	-1,02	-0,42	-0,29	-0,41	-0,18	0,41
Опыт № 2	75,41	-8,91	7,88	3,61	2,89	1,58	-0,42	-1,53	-0,54	-0,38	-1,02	0,42	0,29	0,41	-0,18	-0,41
Опыт № 3	75,41	8,91	-7,88	3,61	2,89	1,58	0,42	1,53	0,54	0,38	-1,02	0,42	0,29	-0,41	0,18	-0,41
Опыт № 4	75,41	-8,91	-7,88	3,61	2,89	-1,58	-0,42	1,53	-0,54	0,38	-1,02	-0,42	-0,29	0,41	0,18	0,41
Опыт № 5	75,41	8,91	7,88	-3,61	2,89	-1,58	-0,42	1,53	0,54	-0,38	1,02	0,42	-0,29	0,41	0,181	-0,41
Опыт № 6	75,41	-8,91	7,88	-3,61	2,89	1,58	0,42	1,53	-0,54	-0,35	1,02	-0,42	0,29	-0,41	0,18	0,41
Опыт № 7	75,41	8,91	-7,88	-3,61	2,89	1,58	-0,42	-1,53	0,54	0,38	1,02	-0,42	0,29	0,41	-0,18	0,41
Опыт № 8	75,41	-8,91	-7,88	-3,61	2,89	-1,58	0,42	-1,53	-0,54	0,38	1,02	0,42	-0,29	-0,41	-0,18	-0,41
Опыт № 9	75,41	8,91	77,88	3,61	-2,89	-1,58	0,42	-1,53	-0,54	0,38	1,02	-0,42	0,29	0,41	0,18	-0,41
Опыт № 10	75,41	-8,91	7,88	33,61	-2,89	1,58	-0,42	-1,53	0,54	0,38	1,02	0,42	-0,29	-0,41	0,18	0,41
Опыт № 11	75,41	8,91	-7,88	3,61	-2,89	1,58	0,42	1,53	-0,54	-0,38	1,02	0,42	-0,29	0,41	-0,18	0,41
Опыт № 12	75,41	-8,91	-7,88	3,61	-2,89	-1,58	-0,42	1,53	0,54	-0,38	1,02	-0,42	0,29	-0,41	-0,181	-0,41
Опыт № 13	75,41	8,91	7,88	-3,61	-2,89	-1,58	-0,42	1,53	-0,54	0,38	-1,02	0,42	0,29	-0,41	-0,18	0,41
Опыт № 14	75,41	-8,91	7,88	-3,61	-2,89	1,58	0,42	1,53	0,54	0,38	-1,02	-0,42	-0,29	0,41	-0,18	-0,41
Опыт № 15	75,41	8,91	-7,88	-3,61	-2,89	1,58	-0,42	-1,53	-0,54	-0,38	-1,02	-0,42	-0,29	-0,41	0,18	-0,41
Опыт № 16	75,41	-8,91	-7,88	-3,61	-2,89	-1,58	0,42	-1,53	0,54	-0,38	-1,02	0,42	0,29	0,41	0,18	0,41
$\Sigma Y_{\text{строк}}$	94,27	79,10	86,44	63,08	92,50	77,33	77,80	55,19	91,13	76,98	81,54	58,93	84,57	70,43	66,27	50,28
ΔY	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

С помощью выражений (10–11) определим расчетное значение критерия Фишера для получившегося уравнения. равно 0, т.к. значения квадратичных отклонений параметров стремятся к нулю.

Адекватность уравнения определяется соблюдением неравенства (12)

$$F_p \leq F_T, \quad (12)$$

где F_T – табличное значение критерия Фишера.

С помощью таблицы значений критерия Фишера [46] выбираем значение критерия для степени значимости 0,05 (α), в итоге получим: $F_T = 3,18$. Следовательно, полученное уравнение адекватно.

Адекватность регрессионной модели еще не гарантирует ее пригодность к практическому использованию в задачах прогнозирования и поиска оптимальных решений. Модель может оказаться неработоспособной из-за низкой ее точности. Для проверки работоспособности модели используют коэффициент детерминации, представляющий собой числовую интегральную характеристику точности уравнения регрессии. Исходя из рассчитанного значения R^2 , можно сделать вывод, что модель качественная [47]. Если значение R-квадрата близко к единице, то построенная модель объясняет почти всю изменчивость соответствующих переменных. И наоборот, если значение R-квадрата близко к нулю, это означает плохое качество построенной модели. Считается, что при увеличении значения R-квадрата выше 0,75, вариация результативного признака Y обусловлена влиянием всех включенных в регрессионную модель факторов.

Так как значение всех квадратичных отклонений стремиться к нулю, а число коэффициентов в уравнении приближается к объему наблюдений, следовательно, множественный коэффициент детерминации R^2 стремиться к единице. Большая величина R^2 свидетельствует о том, что в модели учтены с достаточной точностью влияние всех факторов.

2.3 Предлагаемые технологические решения последующих процессов получения покровного или покровно-рафинирующего флюсов

Для разделения солевой и оксидной части пульпы после водного выщелачивания предлагается использование фильтра-сгустителя, так как по сравнению с обычными сгустителями преимущество фильтра-сгустителя заключается в ускорении самого процесса уплотнении (сокращение времени контакта раствора со шламом) и в получении шлама с более низким отношением Ж:Т. По сравнению же с вакуум-фильтрами преимущество аппарата заключается в меньшем расходе фильтровальной ткани и вакуума и относительно большей производительности.

После выщелачивания пульпа с помощью центробежного насоса по трубам поступает в бак фильтра-сгустителя. Процесс фильтрации с помощью фильтра-сгустителя происходит следующим образом. Под влиянием вакуума пульпа поступает во внутреннее пространство фильтрующего элемента и отсюда по сборной трубе и через распределительную головку в приемник для фильтрата. На фильтровальной ткани накапливается слой уплотненного шлама (оксидной и металлической части), который падает на дно бака после того, как работа данного сектора переключится с вакуума на сжатый воздух. Независимо от подвижной части распределительного устройства, а иногда и совместно с ней, вращается центральный вал с гребками, передвигающими уплотненный шлам к центральному разгрузочному отверстию, через которое он самостоятельно, передается для дальнейшей обработки. Каждый сектор представляет собой съемную часть аппарата и может, в случае надобности, например для смены фильтровальной ткани, отключаться от аппарата и переноситься на заправочную площадку без сколько-нибудь длительной остановки всего аппарата.

После процесса фильтрации получается два продукта кек (оксидная и металлическая часть) и солевой осветлённый раствор.

Нами предлагается направлять кек на сушку нагретым воздухом в сушильный барабан, а солевой раствор посредством транспортировки по

трубопроводу направлять в бак постоянного напора выпарного аппарата кипящего слоя. Выпаривание предлагается осуществлять при температуре кипящего слоя 160-200 °С, скорости потока 3-4 м/с, данный режим позволит получать смесь солей с влажностью не более 0,5 %.

Так же возможна отправка солевого раствора на ТЭЦ в качестве товарного продукта для регенерации ионообменных смол. Данный вариант возможен только при условии низкого содержания в растворе солей жесткости [48,49].

По рафинированию алюминиевых сплавов проведено множество разнообразных исследований, в результате которых было разработано много различных композиций флюсов. В Российской Федерации наиболее часто используемыми, являются флюсы на основе хлоридов натрия и калия для рафинирования алюминиевых сплавов с малым содержанием магния и на основе карналлита или отработанного электролита магниевое производство для рафинирования сплавов с высоким содержанием магния.

Применяемые флюсы на основе хлоридов натрия и калия, эквимольная смесь которых имеет невысокую температуру плавления (650-665 °С). Для изготовления флюсов этой группы применяют сильвинит и отработанный калиевый электролит магниевое производства.

Как покровный флюс смесь хлоридов натрия и калия (1:1) чаще всего используют без добавки фторидов.

Другой достаточно распространенный покровный флюс содержит криолит и фтористый кальций. Так же существуют флюсы с высоким содержанием фторидов или полностью состоящие из фторидов. Ввиду тугоплавкости эти составы не пригодны для обычных методов флюсового рафинирования.

Следует отметить, что как добавка в хлоридные флюсы калиевый криолит, видимо, очень перспективен, потому что, во-первых, это аналог натриевого криолита, и, во-вторых, калий, восстановление которого возможно из калиевого криолита, практически не усваивается алюминием и не оказывает отрицательного влияния на свойства алюминиевых сплавов [50]. Составы наиболее распространенных флюсов приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Составы некоторых рафинирующих флюсов [50], %

NaCl	KCl	MgCl ₂	Другие компоненты, %
55	45	–	–
39	50	–	6,6 Na ₃ AlF ₆ , 4,4CaF ₂
40– 55	25–50	–	4– 12 Na ₃ AlF ₆ , 4–10 NaF
25–42	35–55	–	5–25 Na ₃ AlF ₆
45	50	–	5AlF ₃
45	45	–	5NaF, 5AlF ₃
40 – 55	45–55	–	5– 10 K ₃ AlF ₆
–	33–57	43– 67	–
–	33–57	43– 67	10–15 CaF ₂
–	33–67	43– 67	10–15 MgF ₂
–	25–35	28– 36	5–15 CaF ₂ , 5–15 AlF ₃ , 4–8 BaCl ₂
–	35–55	35– 45	5– 20 K ₃ AlF ₆
–	10–50	–	5– 10AlF ₃ , 10– 50LiCl, 10– 50LiF
–	30–60	–	15–25AlF ₃ , 5–15K ₂ SiF ₆
52–57	30–35	–	10–15Na ₂ SiF ₆
42	12	–	39 NaF, 7SrF ₂

Неотъемлемой частью данной работы, является использование солевой части отвального шлака для получения флюса. По предложенным технологическим решениям были проведены испытания по получению порошка солевой смеси из осветленного раствора после водного выщелачивания путем сушки в сушильном шкафу. Масса полученного порошка составила 1,8 кг, она была отправлена на рентгенофазовый анализ. Результаты фазового анализа и количество основных соединений представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Состав полученной солевой смеси

Соединение	Количество, %
NaCl	72,352
KCl	20,750
CaCl ₂	4,944
MgCl ₂	1,435
Прочие	0,519
Итого	100,000

Как видно из таблицы в полученной смеси основную массу составляет хлорид натрия и хлорид калия. Сравнивая полученные данные с составом показанных флюсов в таблице 7, необходимо отметить, что для получения покровного флюса необходимо добавить хлорид калия. Изготовление покровного флюса предлагается проводить в барабанно-шаровой мельнице, которая позволяет не только произвести смешение, но и измельчить и усреднить флюс.

Получить покровно – рафинирующий флюс возможно простым смешением добавив к покровному флюсу криолит. Изготовление покровно-рафинирующего флюса так же предлагается проводить в барабанно-шаровой мельнице. Получение названных флюсов можно производить путем ведения в их состав технических по качеству солей.

2.4. Исследование и разработка технологии получения сплав-раскислителя электролитическим способом из твердого остатка процесса выщелачивания солевых алюмосодержащих шлаков

2.4.1 Изучение влияния оксидной части шлака на физико-химические свойства электролита

Данные о физико-химических свойствах электролитов являются необходимым и важнейшим условием, которыми необходимо руководствоваться при выборе того или иного состава электролита. Состав электролита оказывает существенное влияние на технологические показатели и режим работы электролизеров, условия их обслуживания и многое другое. Известно из практики, что различные нарушения нормальной работы электролизных ванн во многом связаны с изменением состава электролита.

Современные электролиты представляют собой сложные многокомпонентные системы, основными составляющими которых являются криолит, фторид алюминия, оксид алюминия, фторид кальция, фторид магния.

Особо следует отметить наличие в электролите углерода, что может привести к образованию карбидов.

Необходимо обратить внимание, что в настоящий момент влияние оксидной части шлака (кека после выщелачивания) на физико-химические свойства электролита не изучено.

Исследования в данной области, прежде всего, существенны для практики и необходимы для определения технологических режимов процесса электролиза, оксидной части солевого алюмосодержащего шлака. Данные о свойствах электролитов, очевидно, позволяют более конкретно подойти к объяснению тех или иных явлений возникающих в процессе электролиза.

Настоящий параграф посвящен изучению плавкости, вязкости и электропроводности электролитов, содержащих оксидную часть солевых алюмосодержащих шлаков.

2.4.1.1 Влияние оксидной части шлака на плавкость электролита

Плавкость электролитов, содержащих оксидную часть шлака, до сих пор не исследовалась, однако, при оценке работы электролизёра приходится уделять внимание температуре электролита, так как она в значительной мере полно характеризует состояние электролизёра. Такие нарушения, как изменение межполюсного расстояния, науглероживание и т.п. проявляются в изменении температуры электролита. Повышение температуры электролита приводит к увеличению потерь тепла, что в конечном итоге приведёт к снижению выхода по энергии. С повышением температуры так же возрастает растворимость алюминия в электролите, следовательно, возрастают потери, и снижается выход по току. Поэтому на практике стараются вести процесс при возможно низкой температуре электролита. Однако, стоит отметить, что значительное снижение температуры нецелесообразно, так как может привести к кристаллизации из электролита твердой фазы. Выбор температурного режима невозможно провести без определения точных значений температур кристаллизации электролита. Кроме

того знание температуры кристаллизации требуется при изучении остальных свойств электролита. Из вышесказанного следует, что исследование плавкости представляет значительный интерес для создания технологии переработки солевых алюмосодержащих шлаков.

Для исследований нами был использован искусственный криолит, который готовился из фторида натрия марки «чда», фторид алюминия марки «чда» (криолитовое отношение (КО) 2,1, 2,3 и 2,7), оксидная часть шлака (кек после выщелачивания). Выбор интервала исследований для криолитового отношения обусловлен, тем что, современные алюминиевые электролизёры с обожжёнными анодами работают на кислых электролитах со значением криолитового отношения 2,1-2,7 [51]. Работа на кислых электролитах ($КО < 2,7$) также обусловлена низкой растворимостью натрия в кислых электролитах, т.к. натрий, переходящий в алюминий, оказывает отрицательное влияние на качество металла. Использование кислых электролитов также снижает растворимость алюминия, следовательно, и его потери. Известно, что увеличение избыточного содержания AlF_3 (от 0,6 до 3,0 %) увеличивает выход алюминия по току на 1 %. Следовательно, выбор оптимального значения криолитового отношения важен для обеспечения стабильной работы электролизёра.

Названные выше исходные материалы перед использованием прокаливались в муфельной печи в корундовом тигле при температуре 500 °C в течение 1 часа, с целью удаления влаги.

На основе литературных данных для наших исследований был использован визуально-политермический метод. При применении метода снятия кривых охлаждения в некоторых случаях трудно отметить точки начала кристаллизации, что является предметом нашего исследования. Кроме того метод снятия кривых охлаждения очень медленный.

Для исследования мы брали навески массой 100 г. Готовые навески, тщательно смешанные, помещались в платиновый тигель. Тигель устанавливался в электрическую печь сопротивления. Твердый продукт, полученный после выщелачивания, представляет собой смесь оксидов и хлоридов состава, %:

69,92 Al_2O_3 , 12,3 MgO , 6,78 CaO , 3,85 SiO_2 , 2,28 Fe_2O_3 , 1,75 NaCl , 0,72 TiO_2 , 0,69 Al , 0,42 KCl , 0,03 MgCl_2 , 0,03 CaCl_2 , 1,23 прочие

Тигель со смесью солей, закрытый крышкой, нагревался до 1000-1100 °С. После расплавления солей крышка снималась, а расплав просвечивался электрической лампой. При полном расплавлении расплав был совершенно прозрачным. После расплавления содержимого тигля, расплав перемешивался, охлаждался в среднем со скоростью 8-10 °С в минуту. В отраженном свете мы наблюдали появление первых кристаллов. Температура, при которой появлялись первые кристаллы, фиксировалась. Температура измерялась Pt-PtRh термопарой. Ее незащищенный спай погружался на глубину 5 мм от поверхности расплава. Холодный конец термопары погружался в холодный сосуд Дьюара. ЭДС термопары измерялась при помощи высокоточного милливольтметра. Таким способом мы могли определить температуру начала кристаллизации с точностью до 3 °С. Данная методика была проверена многими опытами с солями, которые имеют хорошо известные температуры плавления, такими солями являются хлориды натрия и калия, а так же чистый фторид натрия. Все измерения имели ошибку меньше, чем ошибка отсчета милливольтметра. Полученные результаты приведены на рисунке 5 .

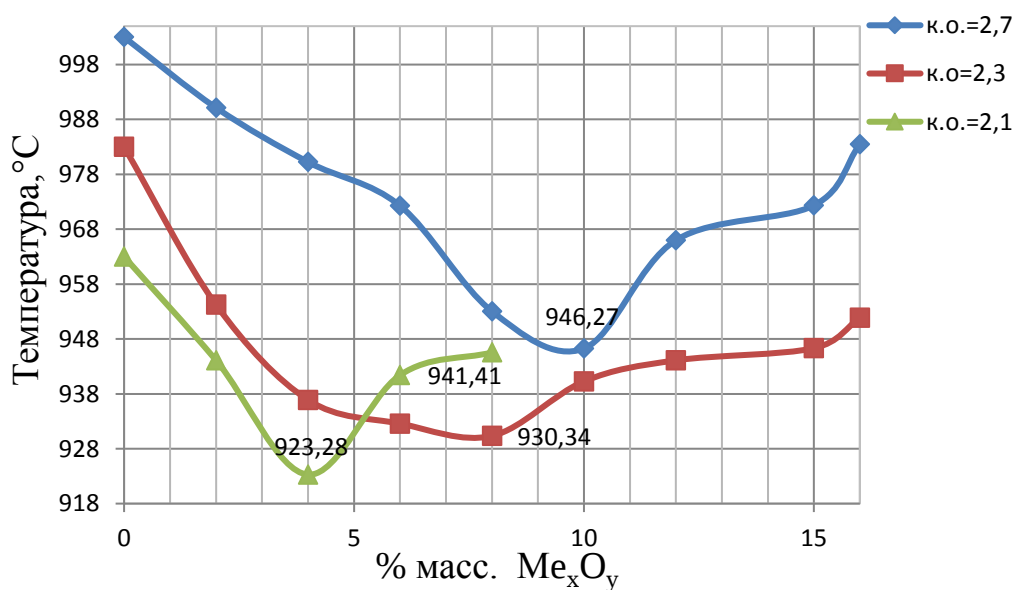


Рисунок 5 – Влияние содержания оксидов на температуру плавления электролита при различных криолитовых отношениях

Как видно из рисунка, в псевдобинарной системе криолит (криолитовое отношение равно 2,7) – «оксидная часть шлака» температура плавления понижается с повышением содержания оксидной части (твердого остатка после выщелачивания) до 10 % и составляет при этом содержании 946,3 °С. После этого температура быстро поднимается и уже при 12 % оксидной части достигает 966 °С, что типично для систем криолит-оксид металла.

В псевдобинарной системе криолит (криолитовое отношение равно 2,3)-оксидная часть шлака нами было определено, что температура плавления понижается с повышением содержания оксидной части до 8 % и составляет при этом содержании 930,3 °С. После этого температура быстро поднимается и уже при 10 % оксидной части достигает 940,3 °С, что типично для систем криолит-оксид металла. При дальнейшем увеличении содержания оксидной части, в расплаве нами были замечены не растворившиеся частицы шлака, дополнительное перемешивание расплава не устранило данную проблему, поэтому был сделан вывод, что при криолитовом отношении равном 2,3 предельная растворимость оксидной части составляет около 15 %.

В псевдобинарной системе криолит (криолитовое отношение равно 2,1)-оксидная часть шлака нами было определено, что температура плавления понижается с повышением содержания оксидной части до 4 % и составляет при этом содержании 923,28 °С. После этого температура быстро поднимается и уже при 10 % оксидной части достигает 941,41 °С, что типично для систем криолит-оксид металла. При дальнейшем увеличении содержания оксидной части, в расплаве нами были замечены не растворившиеся частицы шлака, дополнительное перемешивание расплава не устранило данную проблему, поэтому был сделан вывод, что при криолитовом отношении равном 2,1 предельная растворимость оксидной части составляет около 10 %.

Сравнивая полученные ликвидусы системы криолит-оксидная часть шлака с ликвидусом системы криолит-глинозем [52], можно сделать вывод, что они имеют схожий эвтектический характер.

Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что оптимальным криолитовым отношением является 2,3, так как это отношение обеспечивает значительно более низкую температуру процесса по сравнению с использованием электролитов с криолитовым отношением 2,7. Отказ от использования электролитов с криолитовым отношением 2,1 обусловлен тем, что температура процесса по сравнению с электролитом с криолитовым отношением равным 2,3 падает незначительно, но в свою очередь данное снижение криолитового отношения в значительной мере ухудшает растворимость, что может привести к увеличению количества анодных эффектов и повышению расхода электроэнергии. Повышение расхода электроэнергии окажет негативное влияние на себестоимость получаемого сплава. Так же известно, что увеличение содержания фтористого алюминия в электролите (снижение криолитового отношения) приводит к увеличению испарения расплава и снижению выхода по току, что приводит так же к увеличению себестоимости.

Следовательно, оптимальным интервалом температур процесса получения алюминия из оксидной части шлака, является интервал от 950 °С до 960 °С, несмотря на то, что эвтектическая точка 930,3 °С, нами рекомендуется перегрев 20-30 °С, с целью предотвращения аварийных ситуаций на производстве. Для дальнейших исследований выбираем интервал загрузки 5-15 % оксидной части шлака, так как он обеспечивает оптимальный температурный режим процесса электролиза.

2.4.1.2 Влияние оксидной части шлака на электропроводность электролита

Изучение электропроводности электролитов представляет, прежде всего, значительный интерес для практических целей. Удельное электрическое сопротивление при заданной плотности тока и межполюсном расстоянии определяет величину падения напряжения в электролите и, следовательно, количество выделяемого джоулевого тепла, которое необходимо для поддержания

требуемой температуры электролизера и компенсации (восполнения) тепловых потерь в окружающую среду.

Удельный расход электроэнергии, так же во многом зависит от электропроводности электролита. Данные о величине удельного сопротивления ванн необходимы так же для проектирования электролизеров.

Исследования электропроводности носят и значительный интерес и для теории электролиза. Данные об электропроводности, являющейся одной из характеристик свойств вещества, могут быть использованы для суждения о состоянии соли в расплаве.

Известные литературные данные об электропроводности расплавов, приготовленных на основе криолита, имеют значительные расхождения между собой и достаточно противоречивы, а данных по электропроводности криолитовых расплавов, содержащих оксидную часть шлака, не существует, что приводит к необходимости провести исследования в данной диссертационной работе.

Как правило, исследования по определению электропроводности расплавленных солей проводят методом Кольрауша. Как известно в измерительной схеме по данному методу при питании её переменным током возникает наряду с омическим сопротивлением также и реактивное сопротивление. Это приводит к возникновению индуктивностей, следовательно, возникнут отклонения от измеряемой величины, которые будут зависеть от качества измерительных приборов, частоты тока, сопротивления электролита и множества других факторах, что может внести значительную погрешность в измерения. Для устранения данной проблемы необходимо, чтобы самоиндукция и емкость были минимальными и постоянными. Для этого при измерении электропроводности необходимо добиться такого положения, при котором в измерительной схеме емкостные и индуктивные сопротивления становятся равными друг другу, а их сумма равна нулю.

Известно, что с увеличением частоты переменного тока сопротивление ячейки с электролитом уменьшается. Это уменьшение происходит вследствие

того, что с увеличением индуктивного сопротивления и уменьшается емкостное сопротивление. При этом их сумма постоянно уменьшается. При частоте тока 18000 Гц влияние реактивных сопротивлений нивелируется, однако, при дальнейшем увеличении частоты переменного тока индуктивное сопротивление возрастает, а емкостное продолжает уменьшаться, но теперь их сумма и общее сопротивление ячейки, должны возрасть.

Установка для измерения состояла из набора сопротивлений, позволяющих измерять точность от 0,1 до 10000 Ом, также были подключены два набора для уравнивания моста. В качестве индикатора баланса моста применялся катодный вольтметр. Он давал возможность измерять напряжение с точностью до 0,1 милливольт, данный прибор можно использовать без дополнительных усиливающих устройств.

В качестве источника переменного тока использовался генератор звуковой частоты, позволяющий плавно менять частоту тока от 10 до 20000 Гц. Применяемый генератор обеспечивал постоянство заданной частоты и сохранял строго синусоидальную форму тока. Для уменьшения влияния емкостных связей мост заземлялся. Основные токоподводящие провода экранировались.

Измерительная ячейка представляла собой платиновый сосуд с днищем в форме полусферы диаметром 26 мм и с цилиндрическим продолжением высотой 8 мм. Диаметр внутреннего электрода составлял 1 мм. К внешнему электроду нами были приварены три подвески диаметром 2,5 мм. Они с помощью латунных штанг приваренных к латунной подкове, крепились к столику, выполненному из негорючего материала. Внутренний электрод также с помощью штанги и пластины крепился к столику. Подвески и внутренний электрод заключались в алундовые трубочки, токоподводящие провода приваривались к подкове и пластине. Термопара так же помещалась в алундовую трубочку и с помощью втулки крепилась к столику. Столик с помощью держателя соединялся с микрометрическим винтом.

Данная конструкция установки обеспечивает надежные контакты и удобна в использовании.

Контроль уровня расплава в ячейке осуществлялся следующим образом. Наплавка электролита и растворение в нем оксидной части производилась в большом платиновом тигле. По окончании расплавления ячейка с помощью микрометрического винта, укрепленного на специальном металлическом штативе, погружалась в расплав. При этом заполнение ячейки электролитом производилось через отверстие в нижней части сосуда, который погружался до тех пор пока внутренний электрод не касался поверхности расплава. Момент касания весьма отчетливо наблюдался по положению стрелки вольтметра, встроенного в генератор. При этом стрелка вольтметра резко отклонялась от первоначального положения. После касания ячейка погружалась в расплав еще на 2 мм. Глубина погружения определялась с помощью микрометра с точностью до 0,01 мм. Расстояние от горизонтального уровня краев внешнего электрода до основания внутреннего электрода составляло около 1,5 мм.

Преимущество описанного способа контроля уровня расплава перед другими состоит в том, что он дает возможность значительно увеличить величину измеряемого сопротивления электролита. Кроме того, наличие отверстия в нижней части внешнего электрода значительно облегчает освобождение сосуда от электролита. При подъеме ячейки последний вытекает, оставляя на стенках весьма тонкий слой застывшего расплава.

Проведение опытов по измерению электропроводности заключалось в следующем. По наплавлению электролита и установление необходимой температуры в расплав погружалась ячейка. При этом внутренний электрод погружался на глубину 2 мм.

Мост уравнивался с помощью подбора сопротивления, далее двумя сопротивлениями достигался точный баланс моста.

Производились измерения. Когда измерения при одной температуре заканчивались, ячейка приподнималась, производилась добавка оксидной части и описанные операции повторялись вновь.

После снятия значений для чистого криолита ($K.O.=2,3$), 5 %, 10 %, 15 % оксидной части менялась температура, и последовательность действий повторялась. На рисунке 6 представлены результаты исследований.

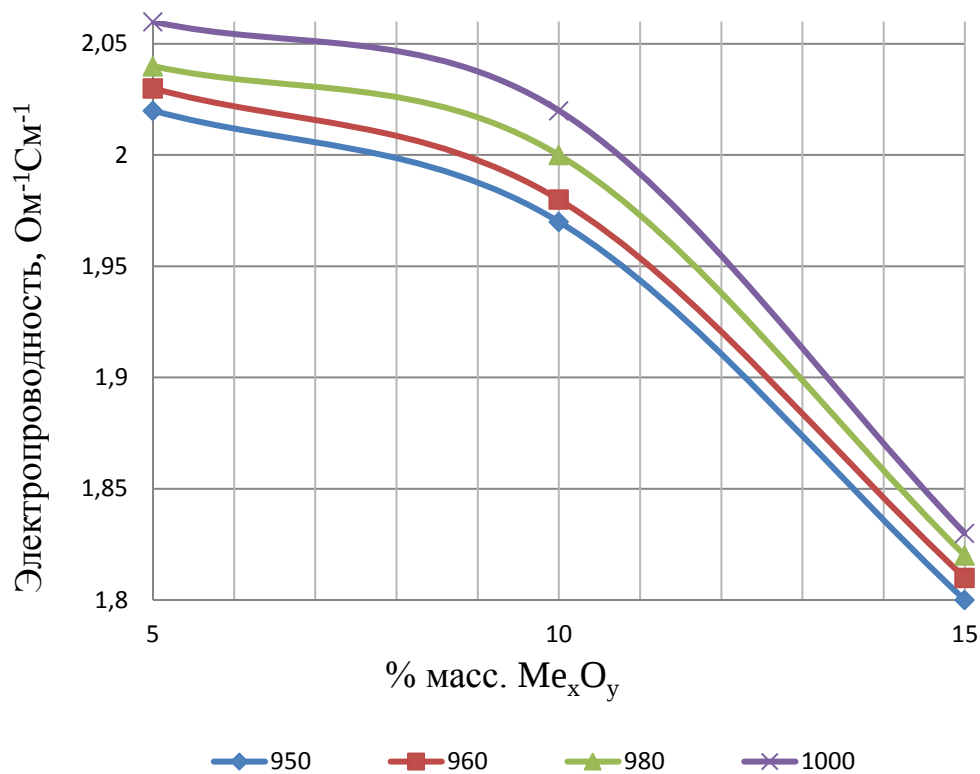


Рисунок 6 – Влияние содержания оксидов на электропроводность электролита при различных температурах

При добавлении оксидной части шлака к криолиту электропроводность снижается (для чистого криолита $K.O.=2,3$ электропроводность равна 2,22 Ом⁻¹См⁻¹ для температуры 986 °С, 990 °С и 1000 °С), так как компоненты шлака образуют оксифторидные комплексы, которые значительно медленнее, чем простые ионы, переносят ток.

Добавление к криолиту 5 % оксидной части шлака в среднем снижает электропроводность на 8-9 %. Однако, добавление в электролит 15 % оксидной части шлака значительно ухудшает электрическую проводимость, так как система переходит из гомогенного в гетерогенное состояние (см.рисунок 6). Сравнивая

полученные значения с электропроводностью промышленных электролитов для получения алюминия по технологии электролиза криолит-глиноземных расплавов, можно отметить, что во время электролиза катионы более электроположительные, чем алюминий, должны выделяться первыми, следовательно, разница между ними нивелируется.

2.4.1.3 Влияние оксидной части шлака на вязкость электролита

Исследование вязкости электролитов имеет крайне важное значение для практических целей. Вязкость расплавов электролитов в значительной мере определяет протекания тех или иных процессов, связанных с гидродинамическими явлениями. Улучшение циркуляции электролита в электролизёре помогает выравниванию состава электролита по всему объёму аппарата. Вязкие электролиты способствуют диспергированию и запутыванию металла в расплаве, что увеличивает тем самым потери. Вязкость электролитов оказывает влияние на движение пузырьков анодных газов, частичек шлака и угля в расплаве. Влияние вязкости на процесс электролиза выражается также тем что, интенсивность циркуляции расплава оказывает влияние на равномерность нагрева электролита по всему объёму ванны. Вязкость электролита зависит от температуры и его состава. Как известно, в процессе работы электролизёра температура и состав электролита изменяются, следовательно, необходимо изучить не единичные значения вязкости для конкретного состава и температуры, а провести исследования по определению вязкости в интервале температур от 950 °С до 1000 °С и интервале содержания оксидной части от 5 % до 15 %. Полученные значения вязкости могут быть использованы для совместного комплексного анализа с полученными данными по электропроводности.

Известно множество методов измерения вязкости жидких сред: метод капиллярного истечения, метод падающего шарика, ротационный и вибрационный метод. Для исследований вязкости криолитовых расплавов при высоких температурах широкое распространение получили последние два. Так

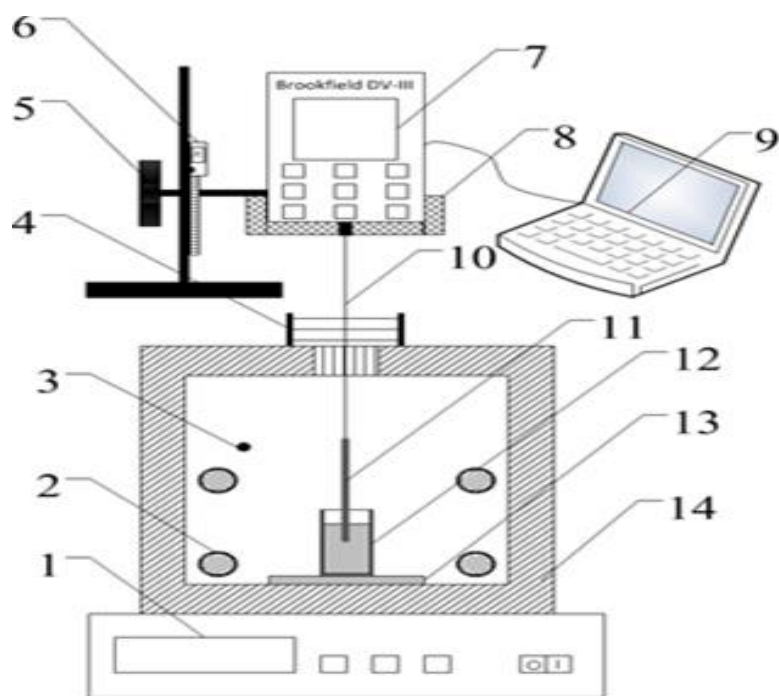
как они обладают большей универсальностью и относительной легкостью в аппаратном оформлении и сложностью проведения эксперимента при использовании первых двух методов, так же в капиллярном методе весьма трудно подобрать материал капилляра, который помимо всего прочего требует высокой точности исполнения. В данной диссертационной работе предпочтение было отдано ротационному методу определения вязкости расплавленных солей при высоких температурах.

Предложенный нами метод обладает большим количеством преимуществ: широкий диапазон измеряемых значений – от 10^{-3} до 10^3 Па·с, возможность использования различных по материалу и геометрическим размерам цилиндрических измерительных элементов, простота и надежность конструкции вискозиметра и удобство его использования, прямое получение значений измеряемых величин без выполнения вычислительных процедур по определению вязкости, относительная простота проведения эксперимента при высокой точности получаемых экспериментальных данных, а именно: точность ± 1 %, воспроизводимость результатов $\pm 0,2$ % [53].

Сущность ротационных методов заключается в том, что исследуемую жидкость (расплав) помещают между двумя поверхностями. Одна из поверхностей приводится во вращение с постоянной скоростью. При этом вращательное движение передается жидкостью к другой поверхности. Момент вращения, передаваемый от одной поверхности к другой, является мерой вязкости жидкости. Для измерения крутящего момента вторая поверхность соединяется с динамометрическим устройством. Вторая поверхность может быть неподвижной, в этом случае характеристикой вязкости является тормозящий момент, оказываемый жидкостью на первую вращающуюся поверхность.

В экспериментальных исследованиях использовался спеченный алунд, так как он обладает высокой коррозионной стойкостью. Так же важным аспектом является отсутствие «выталкивающего эффекта» за счет хорошей смачиваемости шпинделя криолитовым расплавом. Каждый шпиндель предварительно подвергался калибровке на стандартной жидкости с известной вязкостью.

Лабораторная установка по измерению динамической вязкости расплавов на основе серийного ротационного вискозиметра Brookfield марки DV-III+(США), модернизированного под высокотемпературные исследования, изображена на рисунке 7.



1 – блок управления лабораторной печи, 2 – нагревательный элемент печи, 3 – термопара, 4 – крышка, 5 – подъемный механизм вискозиметра, 6 – цифровой штангенциркуль, 7 – вискозиметр, 8 – дополнительный защитный кожух вискозиметра, 9 – портативный компьютер DELL 1501, 10 – удлинитель, 11 – шпindel, 12 – тигель с исследуемым расплавом, 13 – подставка, 14 – лабораторная печь.

Рисунок 7 – Лабораторная установка для измерения вязкости шлаковых расплавов

Тигель с навеской испытуемого электролита помещался в печь и нагревался до 1000 °С. Затем, при помощи подъёмного механизма вискозиметра, шпindel, закрепленный на специально изготовленном из жаропрочного сплава ERNiCr – 3 (международная классификация AWS) удлинителе [54], опускался в печь и

выдерживался в непосредственной близости от расплава (на расстоянии ~ 5 мм) в течение 5 минут для выравнивания температур тела шпинделя и криолитового расплава. После прогрева шпинделя на портативном компьютере включалась программа измерения вязкости, и уже вращающийся шпиндель опускался до момента его соприкосновения с расплавом. Момент касания фиксировался по резкому изменению показаний вискозиметра, далее шпиндель погружался в расплав на глубину 1 см, контролируемую электронным штангенциркулем в течение 1 – 2 минут. Измерения вязкости проводились с передачей показаний на жесткий диск компьютера. После выполнения измерений шпиндель медленно поднимался и устанавливался в 5 мм над уровнем шлакового расплава. Затем температура в печи понижалась до следующего исследуемого значения, и измерения повторялись. Результаты измерений приведены на рисунке 8.

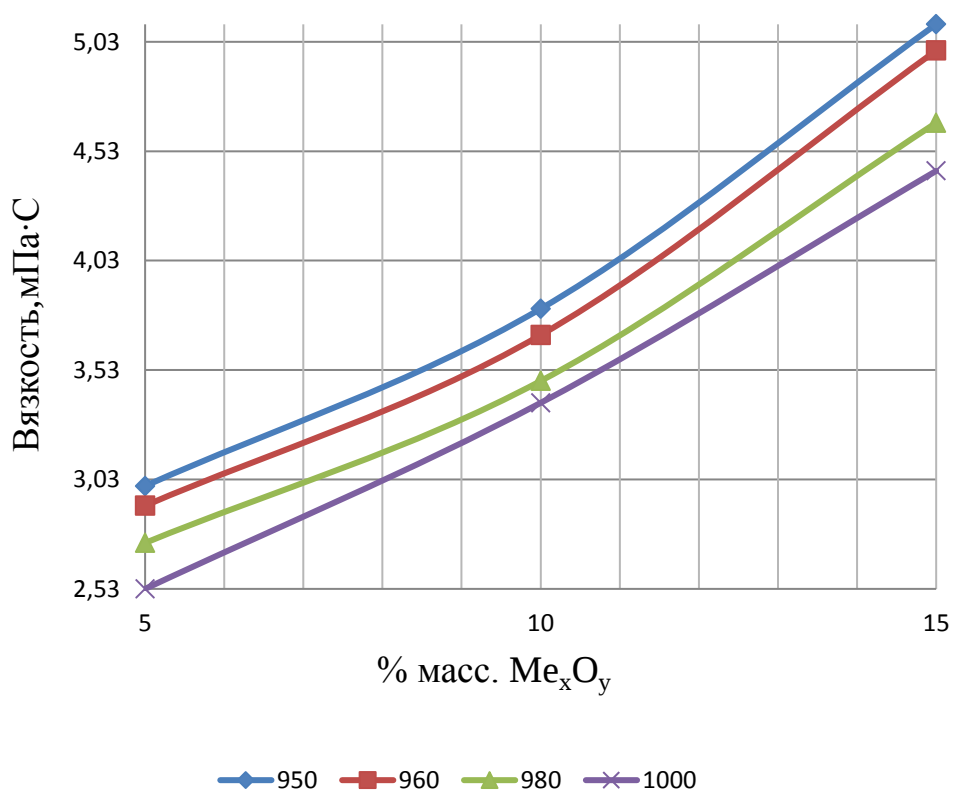


Рисунок 8 – Влияние содержания оксидов на вязкость электролита при различных температурах

Как видно из рисунка 8 у всех исследованных электролитов с понижением температуры вязкость повышается. Однако, добавка оксидной части до 5 % практически не изменяет вязкость электролита. Дальнейшее увеличение содержания оксидной части резко повышает вязкость расплава, так как образуются громоздкие комплексы, типа AlO^{2-} , AlO^+ , AlOF_3^{2-} , AlOF_5^{4-} , TiOF_4^{2-} и др.. В результате повышается внутреннее трение, а, следовательно, и вязкость расплава.

Анализируя зависимости, можно сделать вывод, что полученные нами значения вязкости, незначительно выше, чем значения вязкости промышленных электролитов для получения алюминия по технологии электролиза криолит-глиноземных расплавов, что в свою очередь позволяет с уверенностью утверждать, что это не окажет значительного влияния на процесс электролиза.

Сопоставив и проанализировав совместно данные по вязкости и электропроводности, нами рекомендуется загружать в электролизёр от 5 % до 10% оксидной части солевого алюмосодержащего шлака, это количество позволит минимизировать механические потери металла. Дальнейшие исследования будут посвящены изучению механизмов процессов протекающих в объеме электролита и на электродах.

2.4.2 Поведение компонентов оксидной части солевых алюмосодержащих шлаков в процессе электролиза

Следует отметить, что оценка взаимодействий в электролите, позволит всесторонне изучить процесс электролиза оксидной части шлака и дать необходимые технологические рекомендации.

Оксиды металлов, входящие в состав оксидной составляющей солевого алюмосодержащего шлака, можно разделить на оксиды более электроположительных элементов, чем алюминий – Si, Fe, Ti, Cu, Zn, Mn, Cr, Ni и на оксиды более электроотрицательных элементов – Mg, Ca.

В отсутствии металлической фазы, первые растворяются, подвергаются электролизу и, вместе с алюминием, образуют сплав-раскислитель для стали, а вторые вступают в реакцию взаимного обмена с AlF_3 и накапливаются в электролите в виде фторидов. Накапливание фторидов кальция и особенно фторидов магния значительно повышает межфазное натяжение расплава на границе с углеродистой поверхностью за счет влияния неактивных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , от чего уменьшается отрицательное воздействие от пропитки угольной футеровки. Однако, накапливание фторидов, окажет, так же отрицательное влияние, так как приведет к значительному снижению растворимости оксидной части шлака в электролите, что осложнит обслуживание электролизеров. Для поддержания стабильных условий работы содержание фторидов кальция и магния не должно превышать 10 %. Следовательно, возникает необходимость замены электролита, по этому, нами предлагается проводить регенерацию электролита с возможным использованием отработанного электролита, в качестве фторидной добавки к получаемому флюсу.

Металлический алюминий, содержащийся в исходном шлаке, попадает в электролит вместе с оксидной составляющей шлака (кека после выщелачивания), плавится и растворяется в криолитовом расплаве. Расплавленный металл сначала образует насыщенный атомно-молекулярный раствор и, взаимодействуя со своей солью, образует субсоединение. В системе устанавливаются следующие равновесия (13-14):



При взаимодействии алюминия с растворенным в расплаве оксидом другого более электроположительного металла происходит реакция замещения.

Для проверки высказанных предположений нами был сделан термодинамический анализ реакций взаимодействия между оксидами, входящими в состав шлака, и алюминием. Результаты расчета представлены в таблице 9.

Из таблицы следует, что все оксиды, входящие в состав солевого алюмосодержащего шлака, за исключением магнезия и кальция, восстанавливаются металлическим алюминием термическим способом.

Таблица 9 – Величины свободной энергии Гиббса и константы равновесия возможных реакций в расплаве между оксидами шлака и металлическим алюминием при температурах 920–1000°C.

№ п/п	Реакция	Величина свободной энергии реакции при различных температурах, кДж/моль			Константа равновесия реакции при различных температурах		
		920 °C	960 °C	1000 °C	920 °C	960 °C	1000 °C
(15)	$2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$	-803,623	-801,319	-799,003	$2,498 \cdot 10^{34}$	$1,397 \cdot 10^{33}$	$9,353 \cdot 10^{31}$
(16)	$4\text{Al} + 3\text{SiO}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$	-505,366	-498,612	-491,634	$1,077 \cdot 10^{22}$	$1,170 \cdot 10^{21}$	$1,146 \cdot 10^{20}$
(17)	$4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ti}$	-407,606	-402,199	-396,777	$7,506 \cdot 10^{17}$	$1,218 \cdot 10^{17}$	$2,211 \cdot 10^{16}$
(18)	$2\text{Al} + 3\text{FeO} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Fe}$	-756,555	-752,461	-748,351	$2,073 \cdot 10^{32}$	$1,120 \cdot 10^{31}$	$7,254 \cdot 10^{29}$
(19)	$2\text{Al} + 3\text{CuO} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}$	-1147,683	-1144,029	-1140,328	$1,562 \cdot 10^{50}$	$2,654 \cdot 10^{48}$	$5,817 \cdot 10^{46}$
(20)	$2\text{Al} + 3\text{ZnO} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Zn}$	-613,475	-612,837	-612,191	$9,786 \cdot 10^{26}$	$1,262 \cdot 10^{26}$	$1,851 \cdot 10^{25}$
(21)	$2\text{Al} + 3\text{MnO} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mn}$	-405,905	-401,511	-397,130	$5,987 \cdot 10^{17}$	$1,049 \cdot 10^{17}$	$2,055 \cdot 10^{16}$
(22)	$4\text{Al} + 3\text{MnO}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mn}$	-1684,690	-1679,524	-1674,356	$5,482 \cdot 10^{73}$	$1,379 \cdot 10^{71}$	$5,056 \cdot 10^{68}$
(23)	$2\text{Al} + 3\text{MgO} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg}$	114,873	114,332	113,785	$7,845 \cdot 10^{-6}$	$1,223 \cdot 10^{-5}$	$1,855 \cdot 10^{-5}$
(24)	$2\text{Al} + 3\text{CaO} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca}$	254,265	255,068	255,888	$7,283 \cdot 10^{-11}$	$1,603 \cdot 10^{-10}$	$3,364 \cdot 10^{-10}$

Образующийся по реакциям (15–22) оксид алюминия, вместе с содержащимся в шлаке Al_2O_3 , подвергаются электролизу. Восстановленные металлы (см. табл.9) смешиваются с катодным продуктом и образуют сплав–раскислитель.

Необходимо также отметить, что незначительное количество оксидов в соответствии с константами равновесий реакций 15–22 остаются в расплаве, подвергаются электролизу и выделяются на катоде, что в свою очередь приводит к увеличению выхода сплава-раскислителя.

Для правильной интерпретации результатов, прежде чем проводить электрохимические исследования, нами был сделан термодинамический анализ реакций взаимодействия между оксидами, входящими в состав шлака, компонентами электролита, а также графитовыми изделиями и угольной пеной.

Термодинамический расчет имеет большое значение, так как позволяет оценить вероятность протекания процесса получения металлического алюминия, титана и кремния, их взаимодействия между собой и с углеродом.

Хотя высокотемпературным электрохимическим реакциям посвящено большое количество работ, термодинамическим расчетам уделено недостаточно. В связи с этим, нами были проведены расчеты вероятностей протекания реакций в криолитовом расплаве, содержащем оксиды вышеуказанных металлов.

Расчет проводился с помощью программы, справочников и методической литературы [55-58].

Результаты расчета представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Равновесные потенциалы возможных реакций в расплаве, содержащем оксиды солевого алюмосодержащего шлака при температурах 920–1000°C

№ реакции	Реакция	Величина свободной энергии реакции при различных температурах, кДж/моль			Напряжение разложения при различных температурах, В		
		920 °C	960 °C	1000 °C	920 °C	960 °C	1000 °C
(25)	$2\text{AlF}_3 + 3\text{MgO} = 3\text{MgF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	-234,060	-234,591	-235,137	-	-	-
(26)	$2\text{AlF}_3 + 3\text{CaO} = 3\text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	-449,239	-450,291	-451,463	-	-	-
(27)	$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 4\text{Al} + 3\text{CO}_2$	1409,291	1382,692	1356,129	1,22	1,19	1,17
(28)	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Al} + 3\text{CO}$	647,588	623,875	600,199	1,12	1,08	1,04
(29)	$\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Si} + \text{CO}_2$	301,308	294,693	288,165	0,78	0,76	0,75
(30)	$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$	263,270	249,713	236,255	0,68	0,65	0,61
(31)	$\text{TiO}_2 + \text{C} = \text{Ti} + \text{CO}_2$	333,895	326,831	319,784	0,87	0,85	0,83
(32)	$\text{TiO}_2 + 2\text{C} = \text{Ti} + 2\text{CO}$	295,856	281,850	267,874	0,77	0,73	0,69
(33)	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$	-165,575	-185,673	-205,713	-	-	-
(34)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$	-140,410	-160,859	-181,259	-	-	-
(35)	$2\text{FeO} + \text{C} = 2\text{Fe} + \text{CO}_2$	-23,503	-28,905	-34,282	-	-	-
(36)	$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	-30,959	-37,127	-43,275	-	-	-
(37)	$\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$	-171,055	-170,444	-169,838	-	-	-
(38)	$\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$	-62,233	-61,908	-61,582	-	-	-
(39)	$4\text{Al} + 3\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3$	-142,217	-138,346	-134,466	-	-	-
(40)	$4\text{AlF}_3 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{SiF}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	-37,843	-56,027	-74,136	-	-	-
(41)	$\text{TiO}_2 + \text{Ti} = 2\text{TiO}$	-128,631	-128,281	-128,018	-	-	-
(42)	$2\text{AlF}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{FeF}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	119,847	117,617	115,379	-	-	-
(43)	$2\text{Al} + \text{AlF}_3 = 3\text{AlF}$	133,199	115,816	98,505	0,46	0,40	0,34
(44)	$\text{SiF}_4 + \text{Si} = 2\text{SiF}_2$	185,689	177,910	170,154	0,48	0,46	0,44

2.4.3 Изучение электрохимической кинетики при электролизе оксидной части солевого алюмосодержащего шлака

Изучение электрохимической кинетики, позволяет выяснить механизмы, протекающие на электродах, а так же и регулировать, совершенствовать и интенсифицировать электродные процессы, протекающие в электролизере.

Поляризационная кривая представляет собой графическую зависимость электродвижущей силы (ЭДС) поляризации электрода гальванической цепи от плотности тока.

В настоящее время, наиболее широко распространен метод снятия поляризационной кривой электрода относительно электрода сравнения. Однако, данный метод сложен в аппаратном оформлении процесса и требует наличия множества расходных материалов (электрод сравнения и пр.). Поэтому, в данной работе снятие поляризационных кривых нами производилось с помощью импульсного источника питания. Обычно, ЭДС поляризации определяют, как разницу потенциалов между исследуемым электродом и электродом сравнения. В нашем же случае изменение потенциала катода измеряется относительно графитового анода. Принципиально напряжение между электродами складывается из падения напряжения в электролите ($U_{эл-т}$), поляризации электродов (катода – $\Delta U_{кат.}$ и анода – $\Delta U_{анод.}$) и разницы стандартных электрохимических потенциалов материалов электродов $E_{н.р.}$, согласно формулы (45)

$$\Delta U_{эл.} = U_{эл-т} + \Delta U_{кат.} + \Delta U_{анод.} + E_{н.р.} \quad (45)$$

Электрохимическая ячейка, с помощью которой, проводят снятие поляризационных кривых, сконструирована таким образом, что площадь сечения анода в сотни раз больше площади сечения катода. Таким образом, выделение продуктов электролиза на аноде не будет смещать его потенциал, т.е. величина $\Delta U_{анод.}$ будет стремиться к нулю. Величина $E_{н.р.}$ рассчитывается с помощью

таблицы стандартных электрохимических величин, либо опытным путем при отсутствии силы тока в цепи. Из этого следует, что в уравнении (45) остаются неизвестными только две величины – $U_{\text{эл-т}}$ и $\Delta U_{\text{кат.}}$.

Основным методом снятия поляризационных кривых является планомерное увеличение силы тока с периодическим его отключением через определенные интервалы. Схематично закон изменения силы тока для снятия поляризационных кривых представлен на рисунке 9.

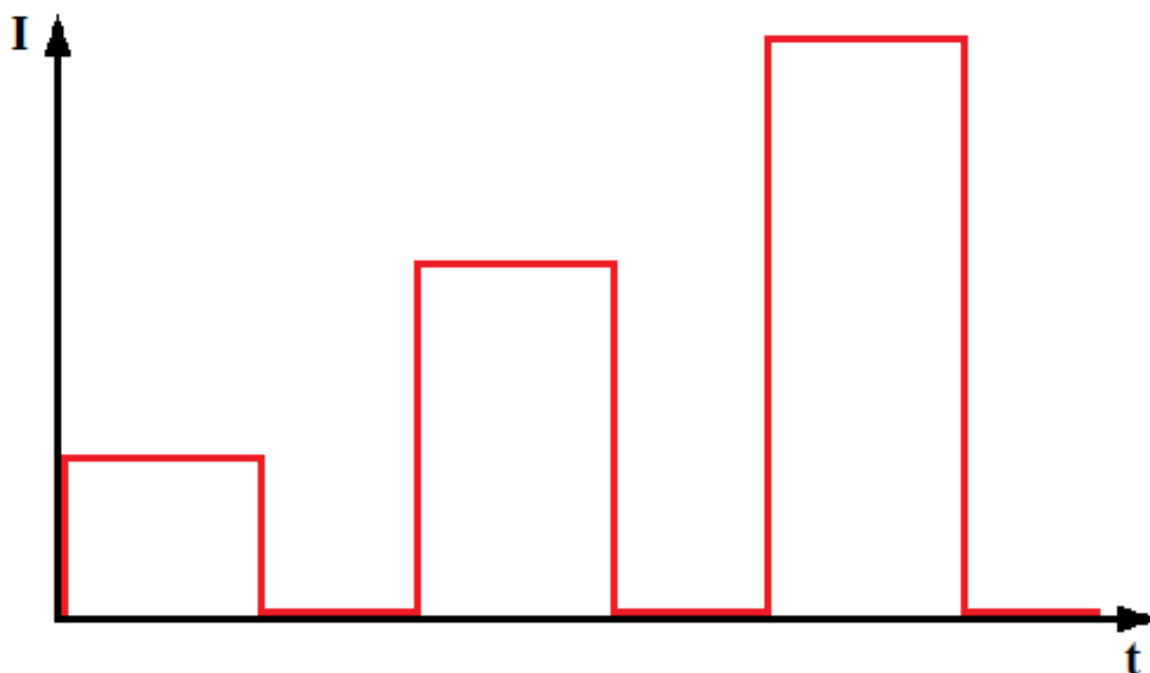


Рисунок 9 – Закон изменения силы тока для снятия поляризационных кривых

В момент отключения силы тока, напряжение резко уменьшается до определенной точки, графически это можно представить как перпендикулярную линию к оси абсцисс. Затем напряжение между электродами плавно понижается и выходит на горизонтальную линию. Графическое изменение напряжения, при заданном законе тока, представлено на рисунке 10. При этом, точка «а» соответствует моменту отключения силы тока. Отрезок «ab» соответствует падению напряжения в электролите, т.е фактически длина участка «ab» равна величине $U_{\text{эл-т}}$. Разность потенциалов между точками «b» и «с» соответствует

величине катодной поляризации, а расстояние между осью абсцисс и точкой «с» равно величине $E_{Н.Р.}$.

На практике, обработка регистрируемых данных источником питания производится с помощью программного обеспечения SSP Control Software, подменю Data Log. Вид изменения напряжения и выполнение заданного закона тока представлено на рисунке 11.

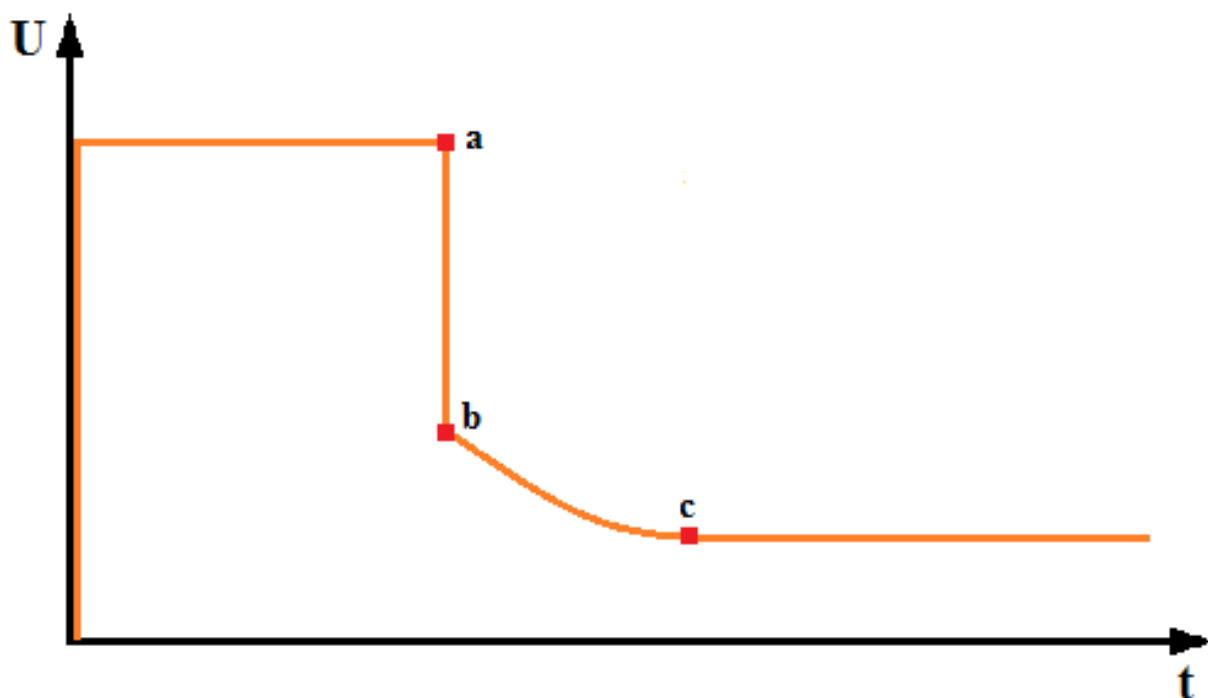


Рисунок 10 – Графическое изменение напряжения

Рассмотрим в качестве примера поляризационную кривую разряда ионов электролита на произвольном электроде, подлежащем изучению – рисунок 12. На рисунке отрезок «ab» соответствует разряду элемента «А»; точка «в» соответствует предельному току элемента «А», а отрезок «cd» отвечает такой плотности тока, при которой происходит разряд элемента «В». Кратчайшее расстояние между осью ординат (i) и точкой «a» соответствует величине $E_{Н.Р.}$.

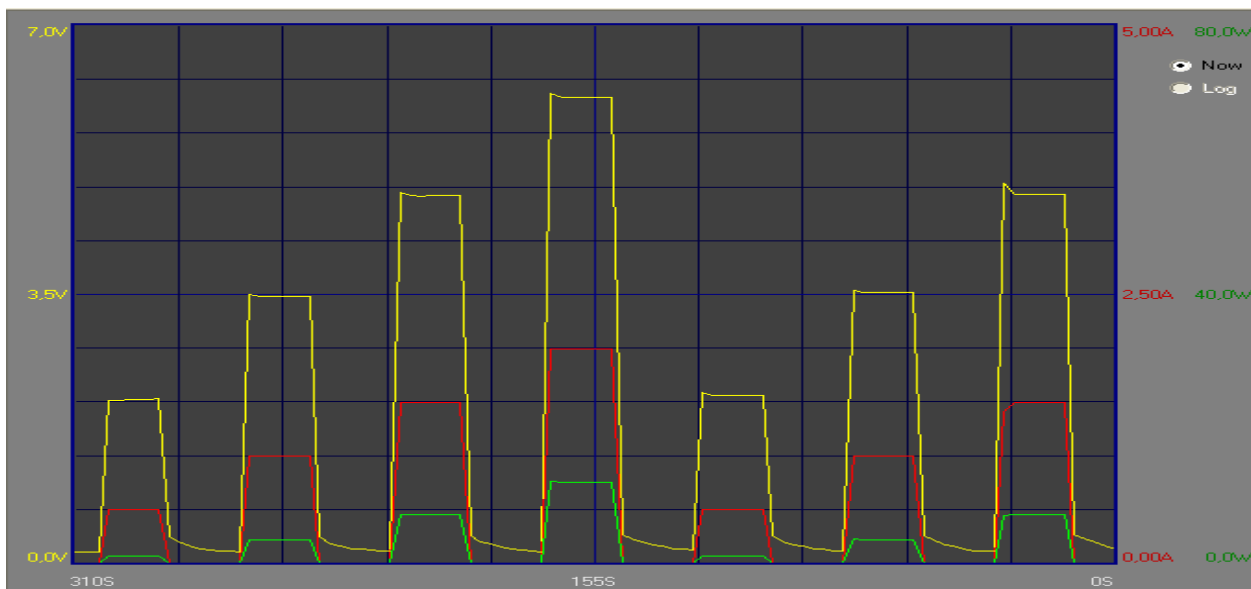


Рисунок 11 – Программа Control Software: графическое изображение регистрируемых данных

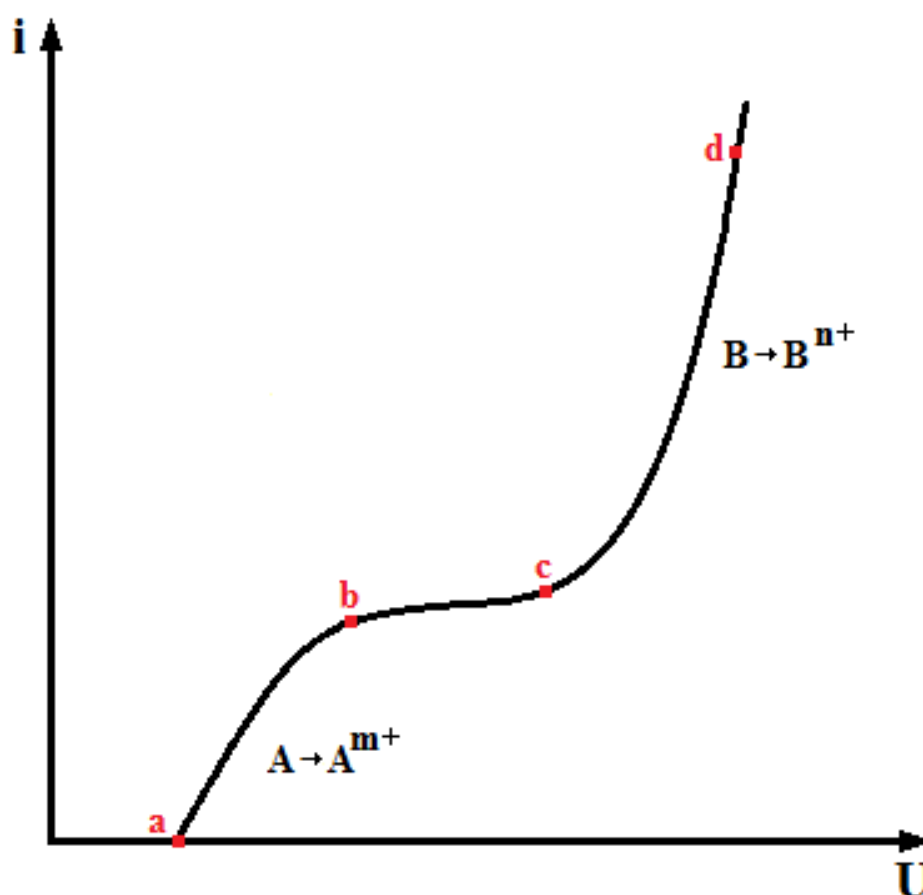


Рисунок 12 – Поляризационная кривая

Рассмотрим случай, когда заданное значение силы тока находится в пределах отрезка «ab». Падение напряжение в точках «a'» (вспомогательная) и

«b» фиксируется в диалоговом окне программы Control Software кривой вида представленной на рисунке 13. При этом, оранжевая линия отвечает падению напряжения в точке «a'», а зеленая линия отвечает падению напряжения в точке «b». Точки «1» и «1'» отвечают моменту отключения силы тока, а расстояние между точками «1–2» и «1'–2'» соответствует падению напряжению в электролите, при плотности тока в точках «a'» и «b» соответственно.

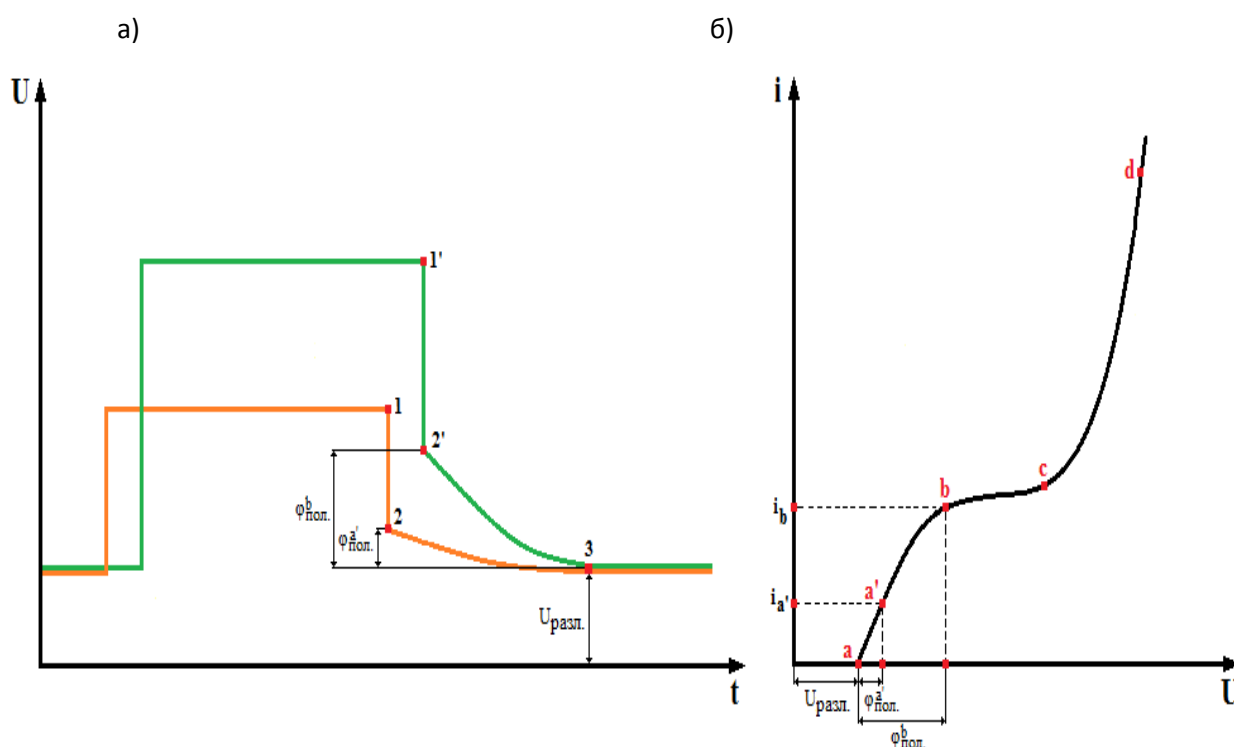
Поскольку в общем виде падение напряжения в электролите можно представить выражением (46),

$$\Delta U_{\text{эл.}} = \rho_{\text{эл.}} \cdot i \cdot l, \quad (46)$$

где $\rho_{\text{эл.}}$ – электросопротивление электролита, Ом·см;

i – плотность тока, А/см²;

l – межполюсное расстояние, см.



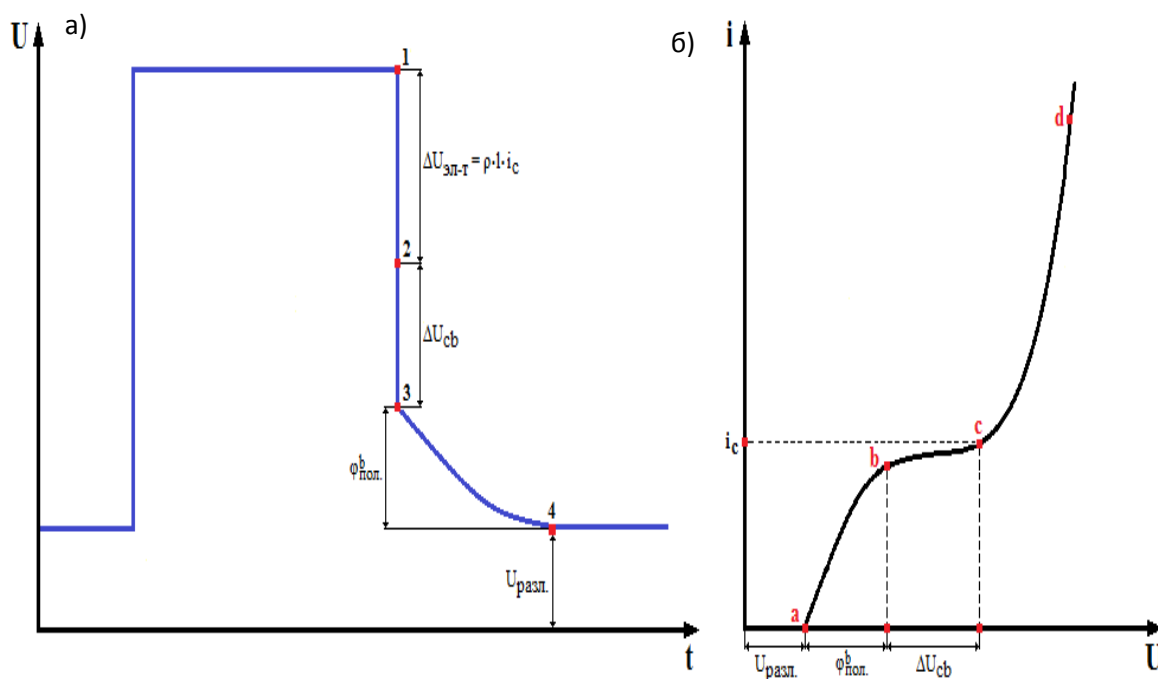
а – динамика изменения напряжения при отключении тока;

б – поляризационная кривая разряда ионов

Рисунок 13 – Падение напряжения (точки «a'» и «b»)

где электросопротивление электролита и межполюсное расстояние неизменные величины. А так как плотность тока в точке «b», больше плотности тока в точке «a», то расстояние между точками «1'» и «2'» будет больше расстояния между точками «1» и «2». Ординаты точек «2» и «2'» равны величине поляризации электрода в точках «a'» и «b», соответственно, а ордината точки «3» равна величине $U_{\text{разл.}}$, которая остается постоянной при любой плотности тока, так как не является ее функцией.

При нахождении величины силы тока в точке «с» (рисунок 12) поляризационной кривой, в диалоговом окне программы мы увидим изображение, которому соответствует рисунок 14.



а – динамика изменения напряжения при отключении тока;

б – поляризационная кривая разряда ионов

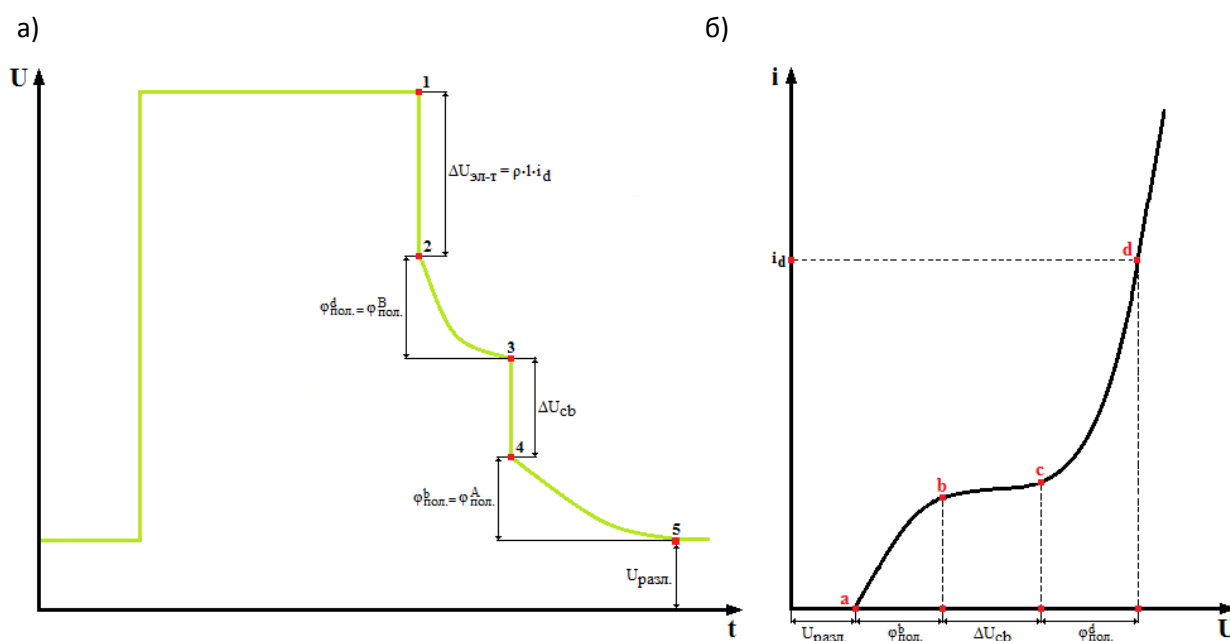
Рисунок 14 – Падение напряжения (точка «с»)

Аналогично рисунку 13, расстояние между точками «1» и «2» соответствует падению напряжению в электролите. Расстояние между точками «2» и «3» соответствует резкому изменению напряжения между точками «с» и «b». Как упоминалось выше, участок «bc» соответствует предельному току выделения

элемента «А». Данная площадка характеризуется незначительным изменением плотности тока, при резком увеличении напряжения, то есть $i_c \approx i_b$, а $U_c \gg U_b$. Ордината точки «3» равна величине поляризации электрода в точке «b». А наименьшее расстояние между точкой «4» и осью абсцисс равно величине $U_{разл.}$

Далее, рассмотрим падение напряжение в точке «d» (рисунок 12). В диалоговом окне программы Control Software мы увидим изображение, соответствующее рисунку 15.

Точка «1» соответствует моменту отключения силы тока. Расстояние между точками «1» и «2» соответствует величине $\Delta U_{эл-т} = \rho \cdot l \cdot i_d$. Разность между значениями ординат точек «2» и «3» равна разности между значениями абсцисс точек «d» и «с», данная величина соответствует ЭДС поляризации элемента «В» в точке «d». Расстояние между точками «3» и «4» соответствует резкому изменению напряжения между точками «с» и «b». Ордината точки «4» соответствует ЭДС поляризации элемента «А» в точке «b», а наименьшее расстояние между точкой «5» и осью абсцисс равно величине $U_{разл.}$



а – динамика изменения напряжения при отключении тока;

б – поляризационная кривая разряда ионов

Рисунок 15 – Падение напряжения (точка «d»)

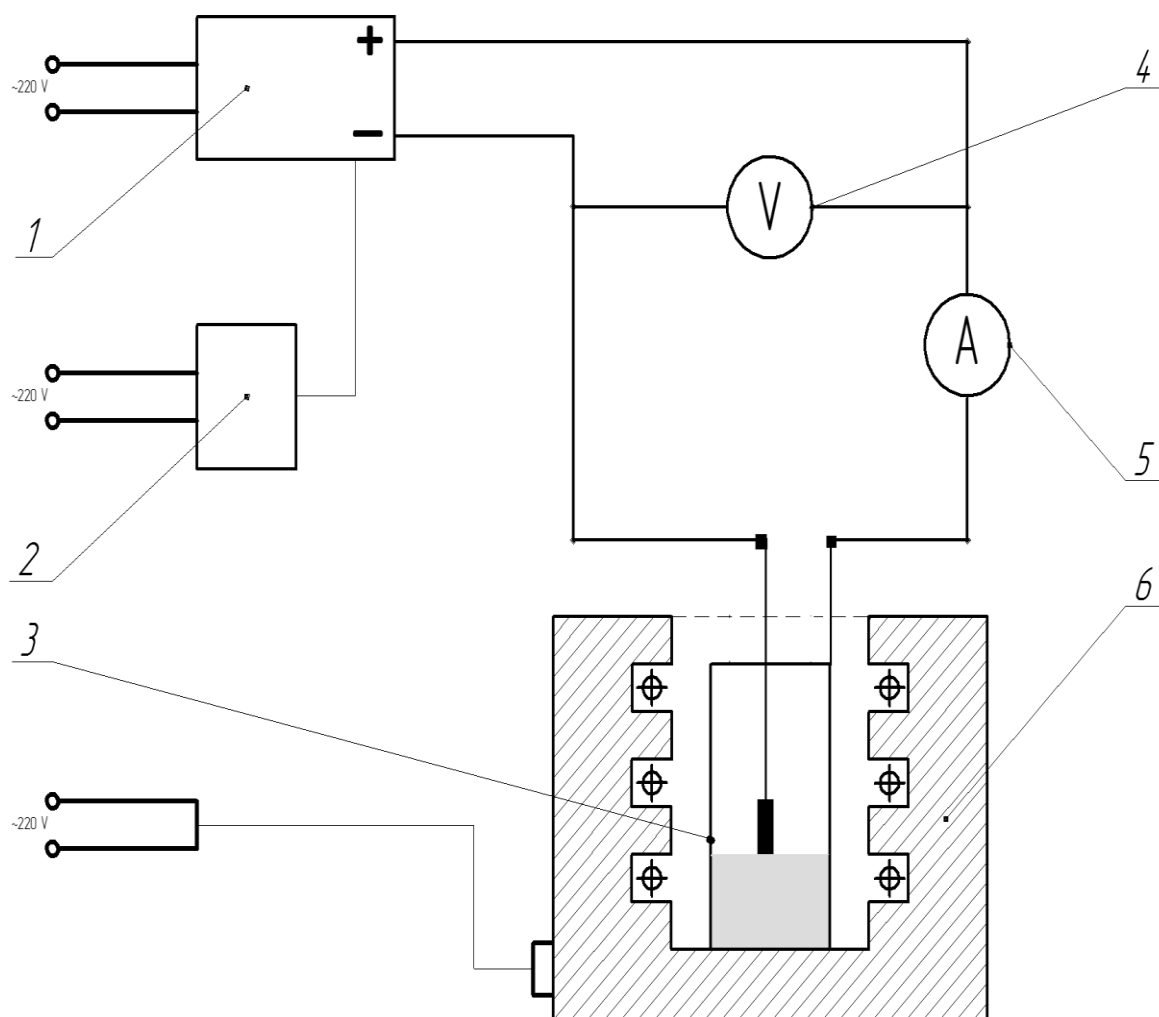
Высокая точность регулировки импульсного источника питания АКИП-1105 и функция масштабирования в программном обеспечении SSP Control Software дает возможность построения поляризационных кривых с точностью до 0,01 В.

Первоначально проводились эксперименты для индивидуальных оксидов, входящих в состав шлака. В электрохимических исследованиях нами использовались графитовые тигли, внутренняя поверхность которых составляла 240 см². Для снятия поляризационных кривых, как говорилось выше, использовалась двухэлектродная ячейка, в которой катодом служил графитовый стержень, заключенный в алундовую трубку, а анодом - графитовый тигель. Площадь катода – 1,8 см². Рабочая температура печи – 960 °С. По достижению этой температуры, в тигель загружали фторид натрия. В образовавшийся расплав добавляли фторид алюминия из расчета мольного отношения NaF к AlF₃ равного 2,3 и наплавляли криолит. В приготовленный электролит вводили вышеуказанные оксиды в избыточном количестве (кроме кривой 7, см. рисунок 17). Поэтому при электрохимических расчетах их активность принималась равной единице.

Принципиальная схема подключения приборов к электрохимической ячейке, устройство которой описано выше, представлена на рисунке 16.

На электрохимическую ячейку подавался постоянный ток (гальваностатический режим). Ток подавался по следующему принципу: поступательное увеличение значения силы тока от 0,1 до 3,0 А, что соответствует плотности тока от 0,05 до 1,7 А/см². Шаг составлял 0,2 А. Причем, после каждого шага производилось размыкание электрической цепи, с непрерывной регистрацией потенциала катода. Время поляризации - 60 секунд, время деполяризации – 120 секунд.

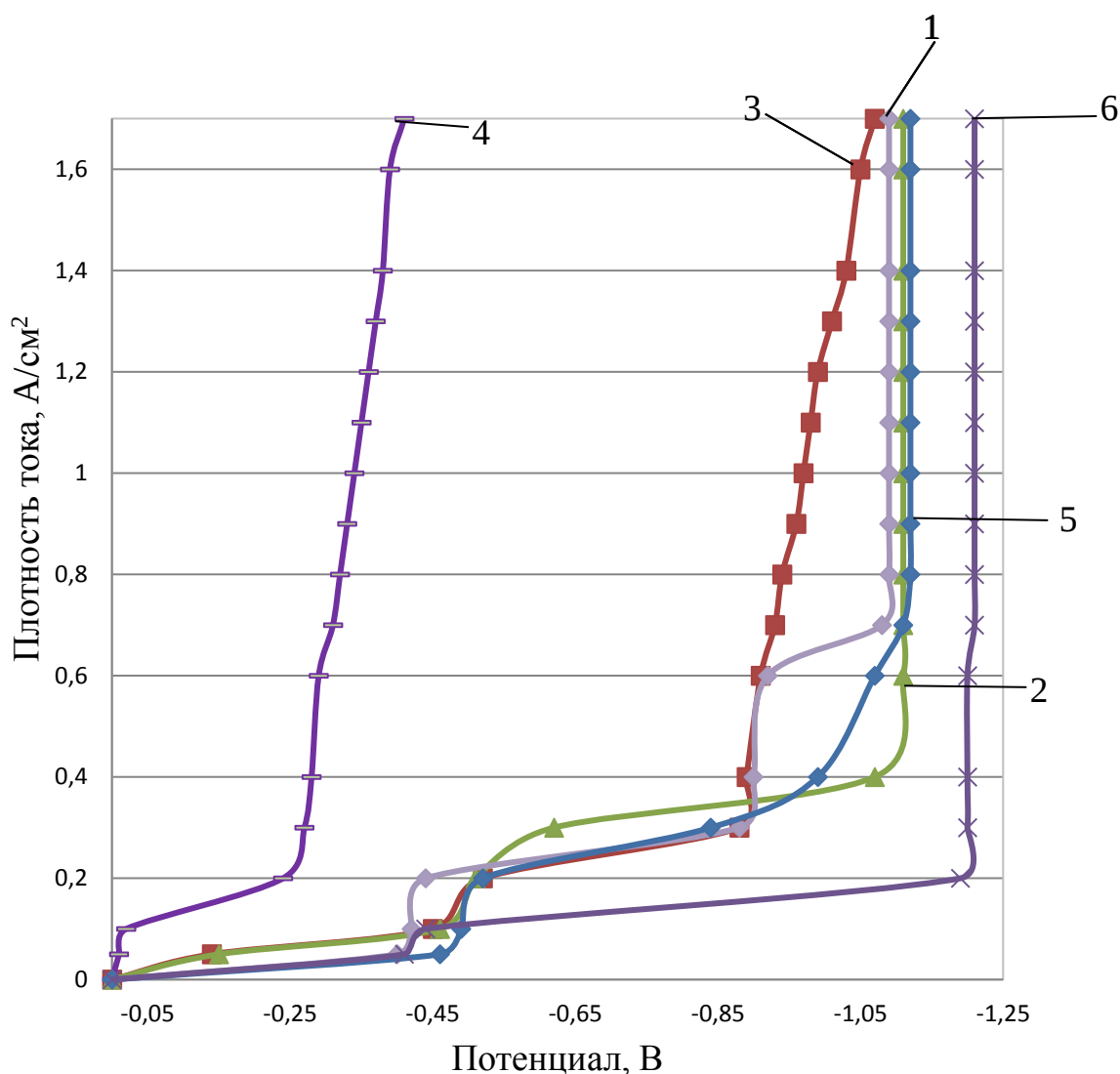
После снятия 16 точек, источник питания отключался от сети, графитовый катод извлекался из тигля, и производилась выливка расплава.



1 – импульсный источник питания АКИП–1105, 2 – портативный компьютер DELL 1501, 3 – электрохимическая ячейка, 4 – вольтметр М340, 5 – амперметр М367, 6 – лабораторную шахтную печь ПЛ-3

Рисунок 16 – Принципиальная схема подключения приборов к электрохимической ячейке

Полученные катодные поляризационные кривые представлены на рисунке 17.



1 – 5 % TiO_2 ; 2 – 15 % Al_2O_3 ; 3 – 15 % SiO_2 ; 4 – 15 % Fe_2O_3 ; 5 – 15 % MgO ;
6 – < 1,5 % Al_2O_3 .

Рисунок 17 – Катодные поляризационные кривые индивидуальных оксидов в криолитовом расплаве

Анализируя полученные результаты, рассмотрим каждую кривую в отдельности. На кривой 1 наблюдаются 3 участка, на первом участке при плотности тока от $0,05 \text{ A/cm}^2$ до $0,2 \text{ A/cm}^2$ и потенциале, который находится в интервале от $-0,40 \text{ В}$ до $-0,44 \text{ В}$, происходит перезаряд ионов титана это обусловлено протеканием реакции (41), которая способствует деполяризации величиной $0,33 \text{ В}$ ($0,73 - 0,33 = 0,40 \text{ В}$), на втором участке при потенциале от $-0,89 \text{ В}$ начинает выделяться титан по реакциям (31) и (32), на третьем участке не смотря на низкое значение константы равновесия $10^{-8} - 10^{-6}$ в температурном интервале

920 -1000 °С, тетрафторид титана образуется в газообразном состоянии. Поэтому появляющийся оксид алюминия участвует в электрохимическом процессе и проявляется на поляризационной кривой при потенциале - 1,09 В.

На кривой 2, наблюдается 2 участка, на первом при плотности тока 0,1 А/см² и потенциале, который находится в интервале от - 0,41 до - 0,46 В, наблюдается перезаряд трехвалентных ионов алюминия с образованием одновалентных по реакции (43), на втором участке при плотности тока 0,4 А/см² и потенциале минус 1,11 В происходит выделение металлического Al. Данный процесс описывается двумя реакциями (27) и (28). Поскольку реакции (27) и (28) идут одновременно, а отношение СО к СО₂ в анодном газе составляет 3 к 2, то $E_0 = 0,6 \cdot 1,077 + 0,4 \cdot 1,194 = 1,12$ В. Расчетное значение (1,12 В) практически соответствует экспериментальному (1,11 В) [59].

На кривой 3 показана зависимость потенциала угольного катода от плотности тока при добавлении в электролит оксида кремния. При попадании оксида кремния в криолитовый расплав он вступает во взаимодействие с AlF₃ по реакции (40), так как электролит кислый К.О.=2,3, следовательно, имеется избыток фторида алюминия, в результате реакции образуется легколетучий, ядовитый тетрафторид кремния (SiF₄), а часть кремния остается в электролите (образуя оксидно-фторидное соединение – SiOF₂). Учитывая вышесказанное, следует, что на первом участке кривой 3 при плотности тока от 0,1 А/см² до 0,2 А/см² происходит перезарядка ионов кремния по реакции (44), на втором участке при потенциале – 0,87 В происходит совместное выделение кремния по реакциям (29) и (30) и алюминия (образовавшегося по реакции (40)) по реакциям (27) и (28), по этому значение потенциала стремиться к потенциалу выделения алюминия и при плотности тока 1,7 А/см² достигает значения -1,07 В.

На кривой 4 при плотности тока 0,2 А/ см² и потенциале – 0,24 В совместно протекают реакции (33),(34) и (42), так как по этой реакции выделяется оксид алюминия кривая имеет наклон в сторону потенциала образования алюминия.

Стоит отметить, что выделение кремния происходит в смешенной области, а титана в диффузионной.

Рассмотрим кривую 5, как говорилось выше, оксид магния попадает в криолит и взаимодействует с фторидом алюминия, в процессе реакции образуются фторид магния и оксид алюминия по реакции (25), следовательно, такой электролит мало отличается по своим электрохимическим свойствам от криолит-глиноземного. Учитывая сказанное, можно сделать вывод, что и поляризационные кривые, снятые в этих расплавах практически не отличаются друг от друга (рисунок 13 кривые 2,5). Если обратная ЭДС в криолитоглиноземном расплаве составляет 1,11 В, то в системе $2,3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 - \text{MgO}$ – 1,12 В, аналогичным образом поведёт себя и CaO (см. реакцию 26).

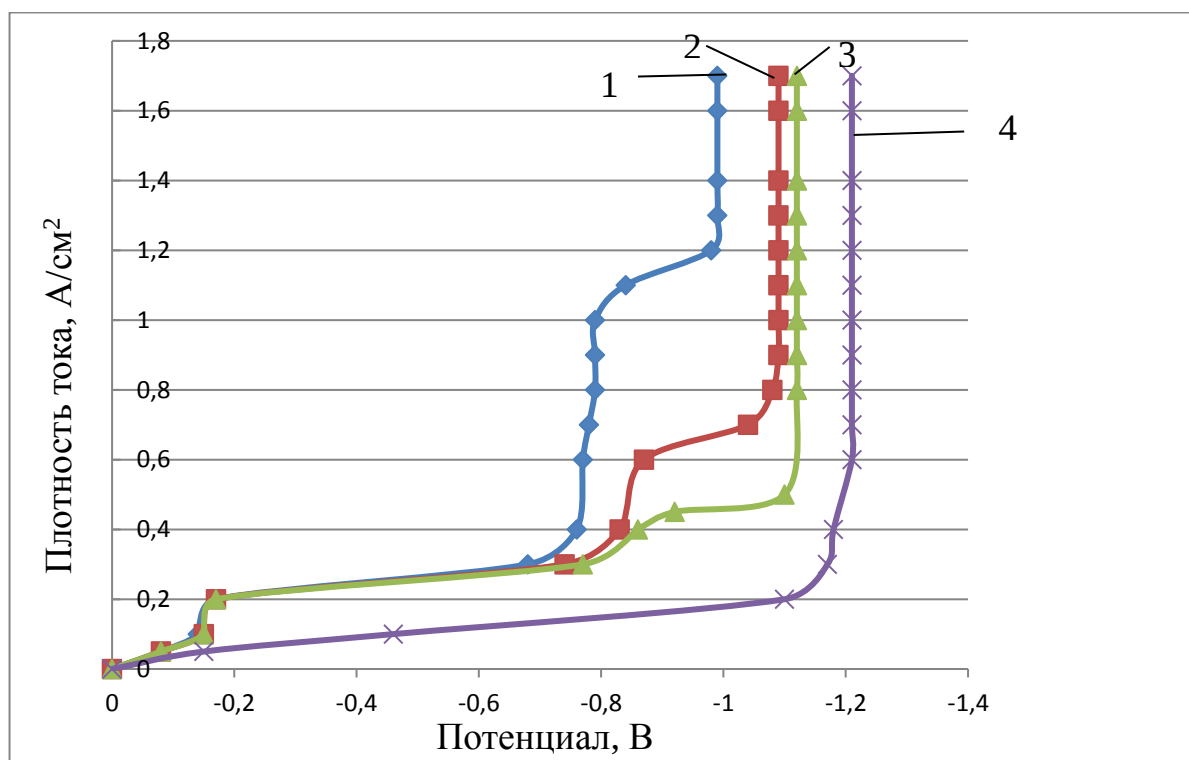
Особый интерес представляет кривая 6, так как возможно попадание оксида алюминия в электролит вместе с влагой. Имеется множество сведений о механизме диссоциации глинозема в расплавленном криолите [60-61]. М. Ролэном [62,63] предпринималась попытка использовать криоскопические данные для его объяснения. Авторы показали, что понижение температуры замерзания при предельном разбавлении Al_2O_3 в криолите отвечает образованию трех новых ионов, а при высоких концентрациях глинозема – двух новых ионов. Однако этих данных недостаточно, чтобы решить какие именно ионы образуются. Ими могут быть не простые, а комплексные ионы AlO^{2-} , AlO^+ , AlOF_3^{2-} , AlOF_5^{4-} и др. То есть при содержании оксида алюминия менее 1,5% разлагаться будет не Al_2O_3 , а сложные комплексы с выделением на аноде оксифторидных соединений, типа COF_2 . Поэтому и напряжение разложения электролита должно быть повышенное – не 1,11 В, а 1,21 В. В соответствии с полученными данными, были скорректированы равновесные значения потенциалов для температуры 960 °С. В соответствии с рисунком 17 они составляют: $E_{\text{Al}}^0 = 1,21 \text{ В}$, : $E_{\text{Si}}^0 = 0,87 \text{ В}$, : $E_{\text{Ti}}^0 = 0,89 \text{ В}$, $E_{\text{Fe}}^0 = 0,24 \text{ В}$.

Таким образом, на кривых для индивидуальных оксидов при плотности тока от 0,05 А/см² до 0,1 А/см² наблюдается перезаряд ионов, с образованием субсоединений, что оказывает негативное влияние на выход по току и увеличивает расход электроэнергии.

После завершения экспериментов по электролизу индивидуальных оксидов, нами были проведены эксперименты по электролизу, оксидной части солевого алюмосодержащего шлака.

Исследования проводились в электрохимической ячейке, которая представлена на рисунке 16, по методике, описанной выше. Оксидную часть шлака подвергали электролизу в течение 9 часов в криолитовом расплаве при температуре 960 °С и катодной плотности тока 0,7 А/см².

Поляризационные кривые снимались в начале эксперимента, через 3 часа, 6 часов и в конце опыта (9 часов). Полученные результаты представлены на рисунке 18.



Состав электролита:

2,3NaF·AlF₃ – основа, Оксидная часть шлака – 15 %;

1– в начале эксперимента;

2 – после 3 часов электролиза;

3 – после 6 часов электролиза;

4 – после 9 часов электролиза.

Рисунок 18 – Катодные поляризационные кривые при разной продолжительности электролиза

На первой, второй и третьей кривой на первом участке при потенциале 0,17-0,23 В выделяется железо, что подтверждается кривой 4 (рисунок 17). Во время электролиза приэлектродный слой обедняется катионами железа и насыщается более электроотрицательными катионами Si^{+4} , следовательно, на втором участке всех кривых при потенциале 0,66-0,73 В выделяется кремний по реакциям (29) и (30). На кривой 1 (рисунок 18) на третьем участке происходит выделение титана, а потенциал выделения сдвигается в отрицательную сторону на 0,2 В.

На третьем участке кривых 2 и 3 (рисунок 18), происходит совместное выделение титана и алюминия. На кривой 4 (рисунок 18) происходит выделение алюминия по реакциям (27) и (28).

Количество оставшегося в электролите металла определяется константой равновесия реакции и ничтожно мало. Дальнейшее продолжение эксперимента приводит к уменьшению концентрации компонентов и достижению равновесного состояния. Причем активности компонентов шлака в равновесном состоянии составляют $a_{\text{Fe}+2} = 7,33 \cdot 10^{-47}$; $a_{\text{Si}+4} = 9,31 \cdot 10^{-8}$; $a_{\text{Ti}+4} = 2,73 \cdot 10^{-6}$; $a_{\text{Al}+3} = 1$.

Так же большой интерес представляет изучение анодной поляризации, с целью определения процессов протекающих на аноде.

Исследование анодной поляризации проводились на установке, изображенной на рисунке 16, по методике, описанной выше, с той лишь разницей, что в качестве катода выступал графитовый тигель, а в качестве анода графитовый стержень. На рисунке 19 представлены результаты исследований.

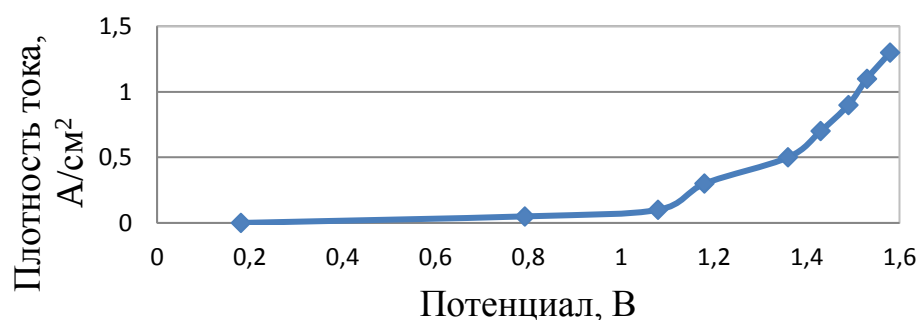
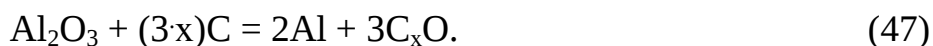


Рисунок 19 – Анодная поляризационная кривая

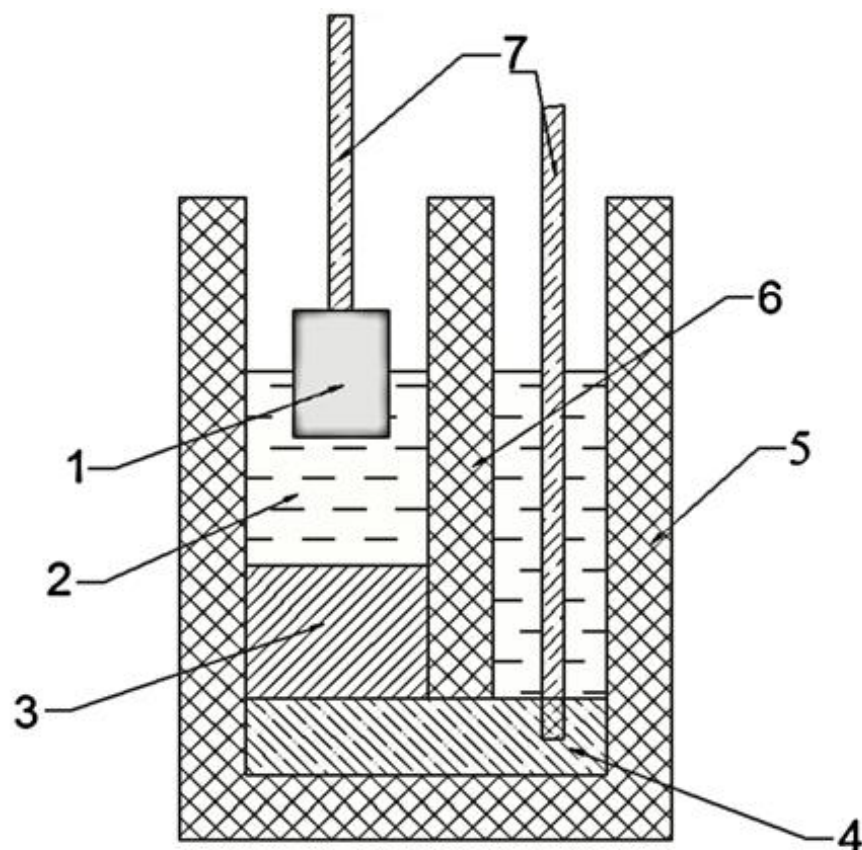
Анодная поляризационная кривая имеет форму экспоненциальной зависимости для любого состава электролита. Принципиально данную кривую можно разбить на три участка. На первом участке выделяется нестехиометрическое соединение C_xO по реакции (47) [64-68]:



На втором протекает реакция, в результате которой выделяется газ CO_2 , который взаимодействует с AlF , что приводит к снижению выхода по току, на третьем участке происходит совместное выделение CO и CO_2 , далее возможно выделение фтора. Высокое содержание CO_2 в анодном газе и реакция диспропорционирования приводят к уменьшению содержания в электролите AlF .

2.4.4 Катодный выход сплава-раскислителя при электролизе оксидной части солевого алюмосодержащего шлака

Для изучения катодного выхода сплава-раскислителя нами была создана электрохимическая ячейка, представленная на рисунке 20. Ячейка помещалась в шахтную печь с электрическими нагревателями. Сначала наплавлялся фторид натрия, затем производилась загрузка фторида алюминия. Криолитовое отношение составляло 2,3. Далее выполнялась загрузка в расплавленный криолит оксидной части солевого алюмосодержащего шлака в количестве 33,7 г, что составляло 10 % от массы расплава. В качестве жидкого катода использовался алюминий АВЧ марки А99, состав которого представлен в таблице 11. Температура процесса составляла 960 °С. Температура в печи регулировалась с помощью высокоточного регулятора ВРТ-3 и контролировалась при помощи платино-платинородиевой термопары, опущенной в расплав, и потенциометра ПП-63. Было проведено три эксперимента продолжительность каждого, составляла 8 часов, сила тока 4,5 А.



1 – графитовый анод; 2 – электролит; 3 – катодный сплав; 4 – графитовый катод; 5 – тигель; 6 – перегородка из алюмонитрида бора; 7 – токоподводы

Рисунок 20 – Схема электрохимической ячейки

Таблица 11 – Элементный состав жидкого катода

Алюминий и примеси	Состав алюминия до электролиза, %*
Al	99,9900
Si	0,0030
Ti	0,0010
Fe	0,0030
Cu	0,0030
Zn	0,0010
Mn	0,0020
Cr	0,0001
Итого:	100,0000

*Используемый металл соответствует алюминию АВЧ марки А99 по ГОСТ11069-2001[69].

После проведения электролиза в течение 8 часов, производилась выливка электролита, ячейка разбивалась, и полученный королек сплава очищался от остатков электролита, взвешивался и отправлялся на спектральный анализ.

Результаты экспериментов представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты экспериментов по электролизу оксидной части шлака

Анализируемые элементы	Содержание, % Эксперимент 1	Содержание, % Эксперимент 2	Содержание, % Эксперимент 3
Al	95,89	95,89	95,86
Si	2,57	2,57	2,60
Ti	0,44	0,43	0,44
Fe	0,76	0,76	0,77
Cu	0,13	0,13	0,12
Zn	0,07	0,07	0,07
Mn	0,06	0,06	0,06
Pb	0,04	0,04	0,04
Cr	0,03	0,03	0,03
Ni	0,01	0,02	0,01
Итого:	100,00	100,00	100,00

Средний состав сплава по результатам трех экспериментов: Al – 95,88 %, Si – 2,58 %, Ti – 0,44 %, Fe – 0,76 %, Cu – 0,13 %, Zn – 0,07 %, Mn – 0,06 %, Pb – 0,04 %, Cr – 0,03 %, Ni – 0,01 %. Средний состав полученного сплава соответствует сплаву АВ91Ф [70] и пригоден для раскисления стали. Масса полученного сплава без учета первоначального катодного металла составила $((10,95 + 10,97 + 10,89)/3 = 10,94 \text{ г})$.

Сплав не содержит в своем составе фосфора, который снижает пластичность и ударную вязкость стали и делает ее хладноломкой, то есть хрупкой при отрицательных температурах, так же сплав не содержит серу, которая снижает прочностные характеристики и делает сталь красноломкой, хрупкой и склонной к образованию трещин. Полученный раскислитель имеет в

своем составе медь, которая при содержании свыше 1 % может вызывать старение стали, следовательно, нами рекомендуется использовать данный сплав для раскисления стали, содержащей минимальное количество меди [71-73].

Так же проводились эксперименты по определению выхода по току. Суммарный выход по току практически не менялся и колебался от 88 и до 90 %.

Выводы по главе II

1. Установлено, что оптимальными условиями процесса выщелачивания солевых алюмосодержащих шлаков являются: продолжительность – 50 мин., скорость вращения мешалки – 420 об/мин., температура – 60 °С, отношение Ж:Т равное 2:1 и крупность 150 мкм. При соблюдении этих условий достигается максимальное извлечение солей на уровне 91,2 %.

2. Экспериментально установлено, что процесс выщелачивания солевого алюмосодержащего шлака протекает во внешнедиффузионной области и сильно зависит от скорости перемешивания.

3. На основе экспериментальных данных по выщелачиванию солевых алюмосодержащих шлаков разработана математическая модель процесса выщелачивания солевого алюмосодержащего шлака, которая описывается уравнением линейной регрессии. Рассчитанные коэффициент детерминации R^2 и критерий Фишера показали адекватность модели, следовательно, математическая модель процесса позволяет в реальной режиме времени прогнозировать и управлять процессом, в целом.

4. Выявлено, что в результате электролиза оксидной части шлаков происходит разделение оксидов металлов на более положительные элементы, чем алюминий - Si, Fe, Ti, Cu, Zn, Mn, Cr, Ni и на более отрицательных элементов – Mg и Ca. Установлено, что первые растворяются и подвергаются электролизу с образованием сплав-раскислителя широко используемого в черной металлургии. Более отрицательные элементы, полученные в процессе электролиза (Mg и Ca), вступая в реакцию взаимного обмена, накапливаются в электролите в виде фторидов щелочноземельных металлов. В свою очередь, образующиеся фториды оказывают положительное влияние на ведение процесса электролиза.

5. Установлено, что процесс образования сплав-раскислителя протекает одновременно по двум механизмам: термическому и электрохимическому. Это в свою очередь приводит к увеличению выхода сплав-раскислителя и снижению удельных затрат на электроэнергию.

6. Экспериментально установлены оптимальные параметры ведения процесса электролиза оксидной части солевого алюмосодержащего шлака при которых достигается максимальный выход по току при минимальном расходе электроэнергии: криолитовое отношение 2,3, температура ведения процесса 950-960 °С, загрузка оксидной части 5-10 % от массы электролита, плотность тока 0,7 А/см².

7. Базируясь на термодинамической оценке возможных реакций и полученных поляризационных данных, выдвинута гипотеза об образовании тетрафторида кремния, в процессе электролиза, при взаимодействии диоксида кремния, содержащегося в солевых алюмосодержащих шлаках, с фторидом алюминия, являющимся составной частью электролита. Тетрафторид кремния, являясь ядовитым и легколетучим, возгоняется в рабочее пространство и пагубно влияет на экологическую обстановку, что с точки зрения «безопасности жизнедеятельности в производственных условиях» недопустимо.

ГЛАВА III Разработка мер по эффективному удалению тетрафторида кремния из электролизной ванны

Следует отметить, что помимо газов, выделяющихся при производстве алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов, по предлагаемой нами технологии вероятнее всего будет наблюдаться повышенное содержание SiF_4 за счет повышенного содержания диоксида кремния в исследуемом сырье.

Тетрафторид кремния - это токсичное вещество, которое относится ко второму классу опасности. Его ПДК составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$ [74-76].

Тетрафторид кремния проникает в жизненно важные центры организма с опасной легкостью. Возникает флюороз, разрушение костей, хромота, нарушение выработки важных ферментов, остеосклероз, заболевание почек, нарушение репродуктивной функций, глазные и нервные болезни [77,78]. Поэтому попадание тетрафторида кремния в атмосферу электролизного цеха недопустимо.

Следовательно, дальнейшим направлением данной диссертационной работы, будет исследование, образующихся газов и разработка мер по нивелированию их вредного воздействия путем изменения конструкции существующей электролизной ванны.

3.1 Изучение процесса образования тетрафторида кремния

Для подтверждения гипотезы об образовании тетрафторида кремния нами были проведены исследования, направленные на выявление SiF_4 , в отходящих газах и определение количества переходящего в газовую фазу диоксида кремния.

В тигле, помещенным в электропечь, наплавлялся криолит с криолитовым отношением 2,3, масса расплава составляла 300 г. После наплавления в него загружалось 45 г оксидной части шлака, что составляло 15 % от массы расплава. В ходе эксперимента температура процесса составляла 960°C . В момент растворения оксидной части отбиралась первая проба электролита, далее последовательно отбирались пробы через 15, 30, 60, 90 минут. Так же в ходе

эксперимента отбирались пробы отходящих газов. Пробы электролита направлялись на рентгено-фазовый анализ, а отобранные пробы газа отправлялись на газохроматографический анализ, на газовый хроматограф («Цвет-800», Россия). Газохроматограмма приведена на рисунке 21.

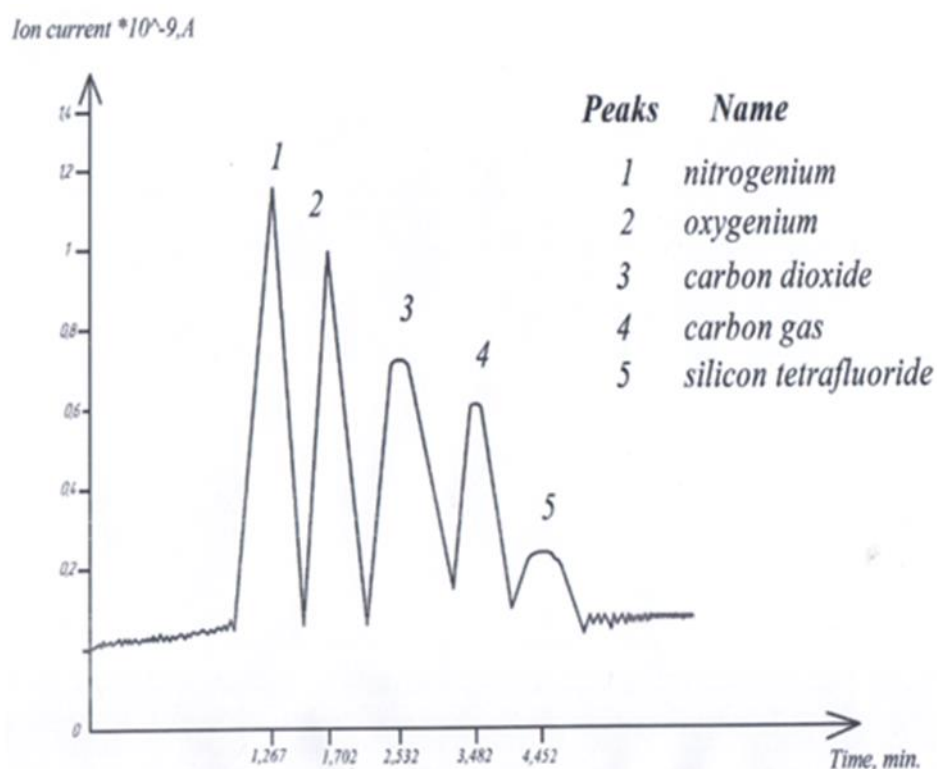


Рисунок 21 – Газохроматограмма отходящих газов

Хроматографом в составе газа обнаружен тетрафторид кремния, однако, этот аппарат не позволяет определить количество переходящего в газовую фазу тетрафторида кремния, поэтому наблюдения вели по убыли массы кремния в расплаве. Результаты рентгено-фазового анализа приведены на рисунке 22.

Как видно из рисунка 22 содержание кремния в расплаве снижается, что обусловлено его переходом в газовую фазу в виде тетрафторида кремния, что в свою очередь подтверждается газохроматографическими исследованиями. Количество кремния значительно убывает впервые 30 минут эксперимента, что указывает на явное протекание химической реакции (см. табл. 10 и реакция 40).

Так же стоит отметить, что диоксид кремния во фторидной ванне растворяется по двум возможным механизмам:

- а) обменная реакция между оксидом и фторидом;
- б) образование оксидно-фторидного комплекса

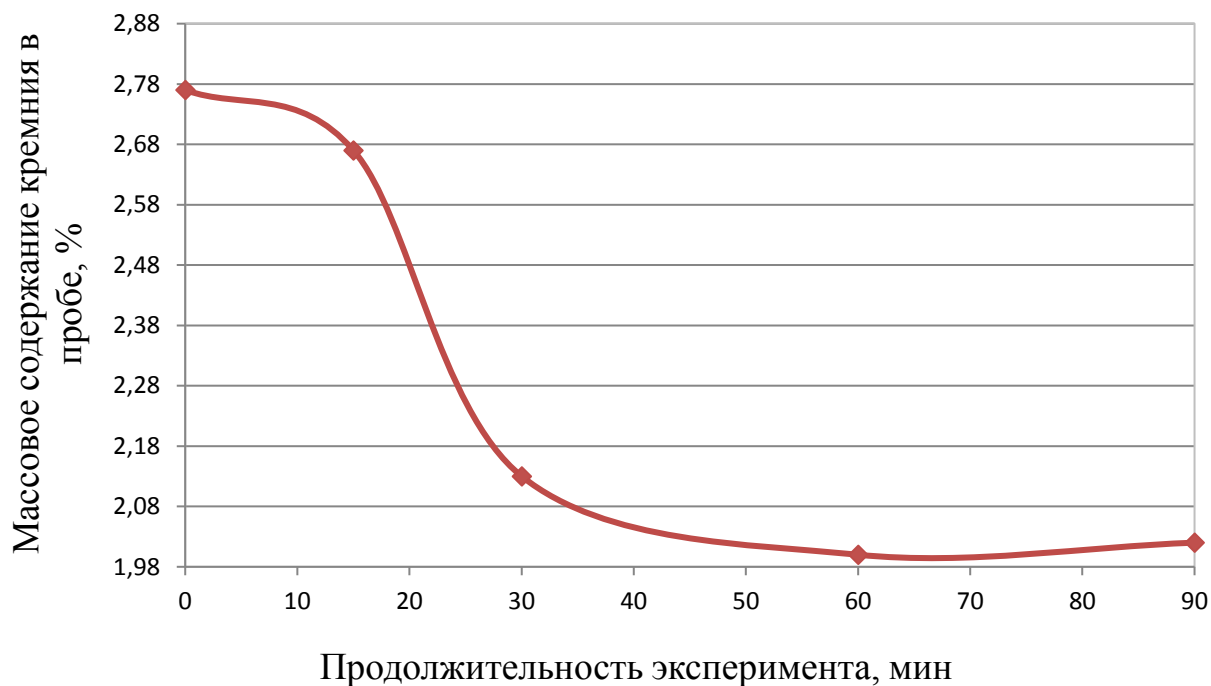


Рисунок 22 – Зависимость изменения содержания кремния в расплаве от продолжительности процесса

Исходя из этого, можно сделать вывод, что не полное удаление связано с тем, что часть оксида кремния, взаимодействуя с фторидом алюминия, образует оксидно-фторидный комплекс. В свою очередь кинетика протекания данной реакции, как показывают проведенные исследования, значительно ниже чем образование тетрафторида кремния.

Из проведенных исследований следует, что действительно образуется ядовитый тетрафторид кремния, который необходимо удалять из рабочей зоны.

3.2 Существующие технологические решения по удалению газов в процессе производства алюминия

Очевидно, что изготовление полностью герметичного электролизера не целесообразно, так как это приведет к дополнительным капитальным вложениям и к невозможности текущего обслуживания электролизера (замена анодов, корректировка электролита и т.д.). Следовательно, необходимо вносить изменения в систему газоотсоса или в конструкцию анодного массива.

Известно изобретение норвежской фирмы «НОРСК ХЮДРО АСА», оно заключается в установке дополнительного вытяжного вентилятора. Наличие дополнительного вентилятора позволяет улучшить отвод газов [79], но данный способ имеет ряд серьезных недостатков. Наличие дополнительного вытяжного вентилятора усложняет конструкцию коллекторного канала, а также требует установки системы АСУТП или при ее отсутствии дополнительной нагрузки на технологический персонал. Так же значительным недостатком является трудность совмещения дополнительного вентилятора с автоматическим устройством подачи сырья в электролизер, необходимо отметить, что установка дополнительного вентилятора увеличит расход электроэнергии.

Специалистами ОАО «ВАМИ» разработано устройство, включающее в себя балку-коллектор с вертикальными стенками, верхним и нижним поясами жесткости и каналами для сбора и удаления газов с всасывающими окнами. Вертикальные стенки балки-коллектора выполнены двойными и образуют два канала для сбора и удаления газов, размещенных в верхней части балки-коллектора, при этом в каждом из каналов наклонно установлены ограничители, образующие всасывающую щель постоянной ширины и переменной высоты, причем высота каналов возрастает к торцу балки-коллектора, соединенному с системой газоотсоса. Данное устройство имеет значительные недостатки. Такие как, сложная в изготовлении и монтаже конструкция, требующая значительных капитальных затрат, в процессе

эксплуатации электролизера высока вероятность зарастания всасывающих щелей, что нивелирует все достоинства данной конструкции [80].

В ОАО «СибВАМИ» создано устройство, состоящее из грузонесущей балки с верхним силовым поясом и нижним силовым поясом, состоящим из двух газоотводящих труб, установленных симметрично относительно продольной оси электролизера. Газоотводящие трубы жестко соединены соединительными элементами и снабжены газозаборными окнами разного размера. Газоотводящие трубы соединены с общей системой газоотвода газоходом. Грузонесущая балка снабжена окнами для установки перемычек анодной шины, на которой закреплены обожженные аноды. Для очистки газоотводящих труб от осевшей пыли они могут быть снабжены устройством, работающим, на сжатом воздухе [81]. Данное устройство требует дополнительных капитальных вложений, сложно в изготовлении и монтаже, увеличит расход сжатого воздуха и электроэнергии, следовательно, его использование в нашем случае нецелесообразно[82].

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что перечисленные меры с технико-экономической точки зрения не являются эффективными. В связи с этим необходима разработка конструктивного решения по отводу тетрафторида кремния.

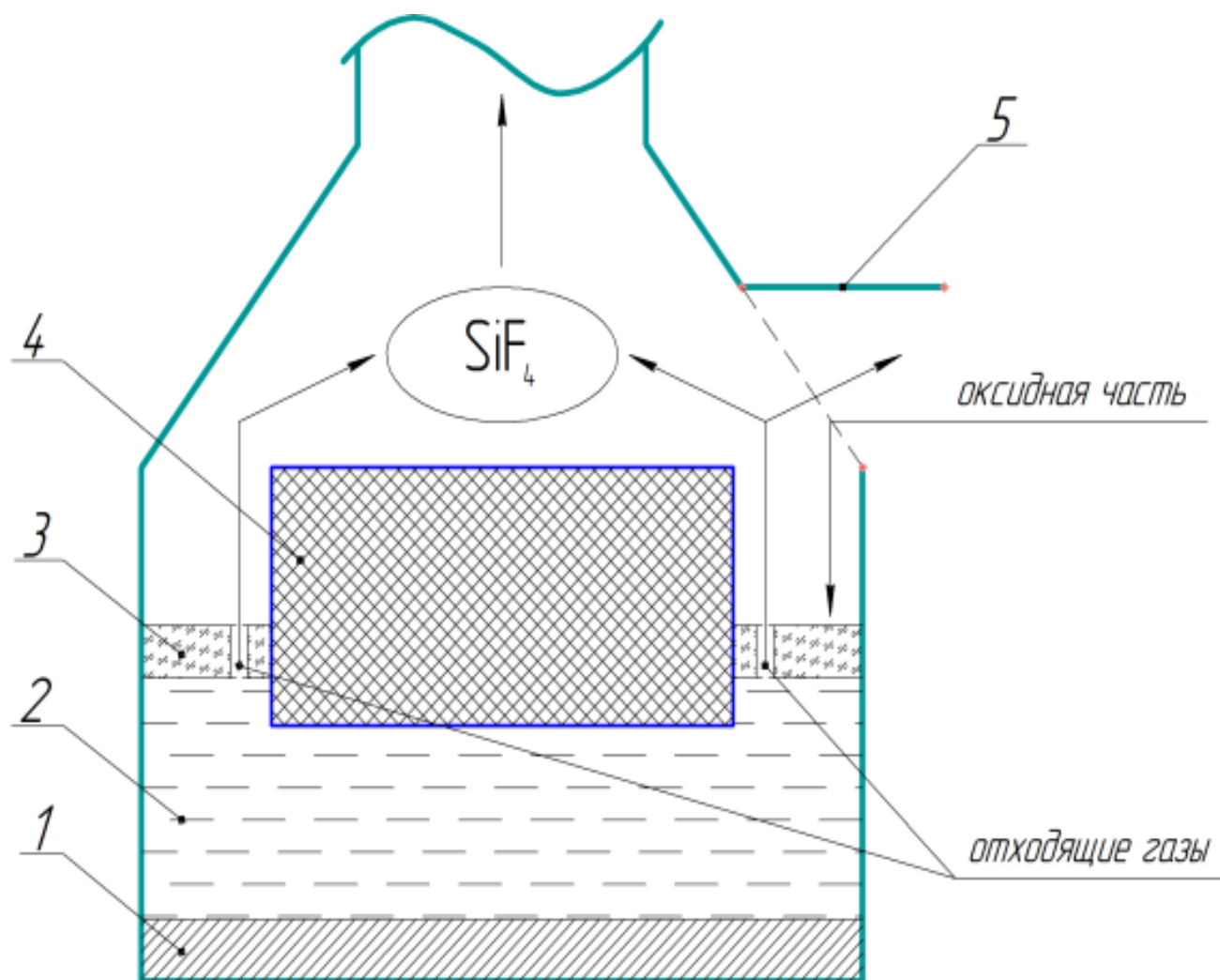
3.3 Разработка новой конструкции анодного блока с газоотводящими каналами для более эффективного отвода газов

Для разрешения проблемы удаления тетрафторида кремния нами предлагается изменить существующую конструкцию анодного узла алюминиевого электролизера. За последние годы в России произведено большое количество исследований и накоплен большой опыт применения анодов с продольными пазами. В результате промышленных испытаний было достигнуто незначительное снижение рабочего напряжения и удельного расхода электроэнергии, что, к сожалению, пока не окупает расходы на

создание пазов в анодах. Следует также отметить, что по мере срабатывания анода в процессе электролиза глубина пазов постепенно уменьшается и в итоге они оказываются полностью погруженными в расплав. При этом прекращается быстрый отвод газов из-под анода. Пазы либо просто утопают полностью в электролите, либо надо извлекать аноды и каждый раз дотачивать высоту пазов, что нецелесообразно. Кроме того, пазы часто забиваются застывшим электролитом, а их прочистка крайне затруднена. Со временем все достоинства данных анодов пропадают [83,84]. Поэтому нами предлагается, использовать аноды с вертикальными газоотводящими отверстиями. По сравнению с пазами предлагаемые отверстия позволяют дополнительно сократить путь отходящих газов и толщину газовой прослойки. Сопротивление электролита и напряжение на ванне при этом должно уменьшиться больше, чем в случае применения анодов с пазами. Применение отверстий полностью убирает еще одну проблему, возникшую при производстве анодов с каналами. Отверстия в анодах имеют форму усеченного конуса. Это обеспечивает не только удаление угольной пены из отверстий, но и беспрепятственное извлечение анодов из формо-пресса на стадии образования блока. При отводе газов возникает сильный барботаж расплава. Это должно оказать положительное влияние на скорость растворения Al_2O_3 в электролите. Гомогенизация электролита снижает омическое сопротивление расплава в межполюсном пространстве.

Рассмотрим подробно предлагаемое нами конструкционное решение, в сравнении с анодами, применяемыми при классическом производстве алюминия.

На рисунке 23 приведен эскиз существующего алюминиевого электролизера с обожженными анодами.



1 - катод, 2-электролит, 3- корочка электролита с загруженной на нее оксидной частью шлака, 4-обоженный анод существующей конструкции, 5- створки укрытия электролизера.

Рисунок 23 – Классическая конструкция алюминиевого электролизера

Из эскиза видно, что в ходе обслуживания электролизера анодные газы могут удаляться из электролита через щели между отдельными кусками раздробленной корки и направляются в открытые створки укрытия ванны, а затем в атмосферу цеха.

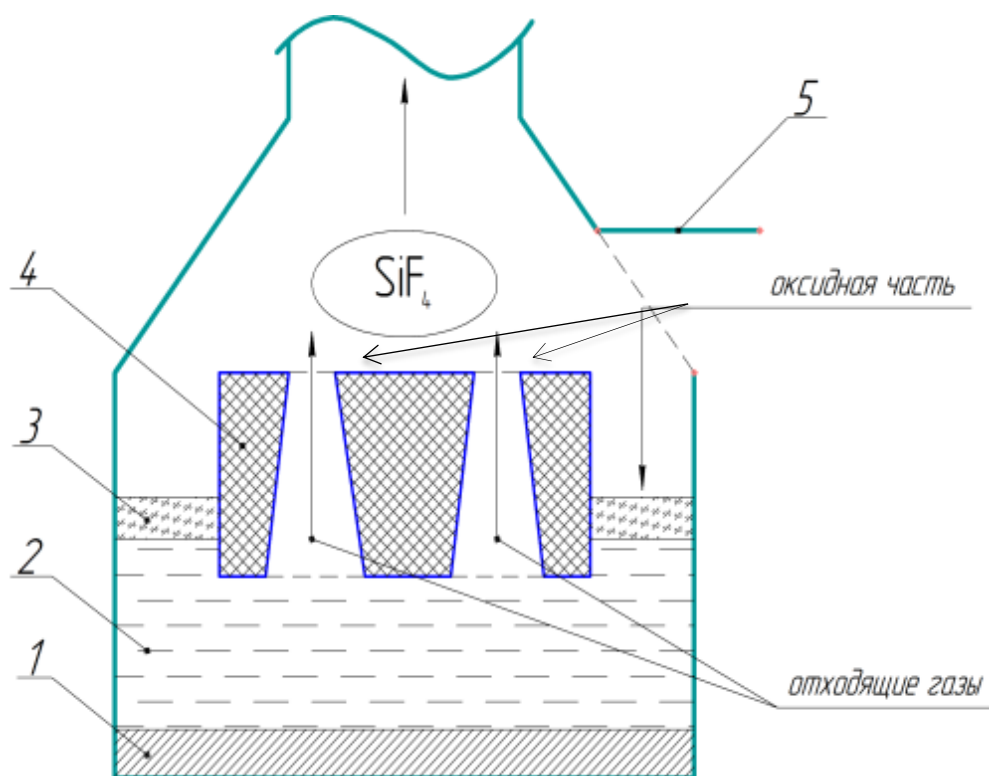
Для устранения данной проблемы предлагается выполнить отверстия в виде усеченного конуса, отношение верхнего диаметра к нижнему диаметру 1,9-2,1, нижний диаметр конуса 80-100 мм, количество отверстий в аноде 8-12.

Данное технологическое решение приводит к росту скорости газа в отверстиях по направлению снизу вверх и удалению угольной пены на поверхность анода.

Количество отверстий в аноде объясняется тем, что если отверстий будет менее 8, то уменьшение газовой прослойки будет незначительным, что не позволит решить поставленные задачи [85]. Предлагается изменить не только конструкцию анода, но и способ загрузки сырья в электролизер. Оксидное сырье рекомендуется загружать через газоотводящие отверстия.

Изменение способа загрузки позволит снизить отток газов из-под корки электролита в атмосферу цеха. Усовершенствованная конструкция электролизера приведена на рисунках 24 и 25.

Следует отметить, что изменение конструкции анода позволит удалять газы не в атмосферу корпуса, а в газоочистительную систему цеха. Предложенная форма отверстий позволит создать тягу для анодного газа и улучшить отток не только вредного тетрафторида кремния, но и образующих во время электролиза диоксида углерода и угарного газа. При этом газовая прослойка на подошве анода и расход электроэнергии будут уменьшаться [86].



1 - катод, 2-электролит, 3- корочка электролита с загруженной на нее оксидной частью шлака, 4-обоженный анод предлагаемой конструкции, 5-створки укрытия электролизера.

Рисунок 24 – Усовершенствованная конструкция алюминиевого электролизера

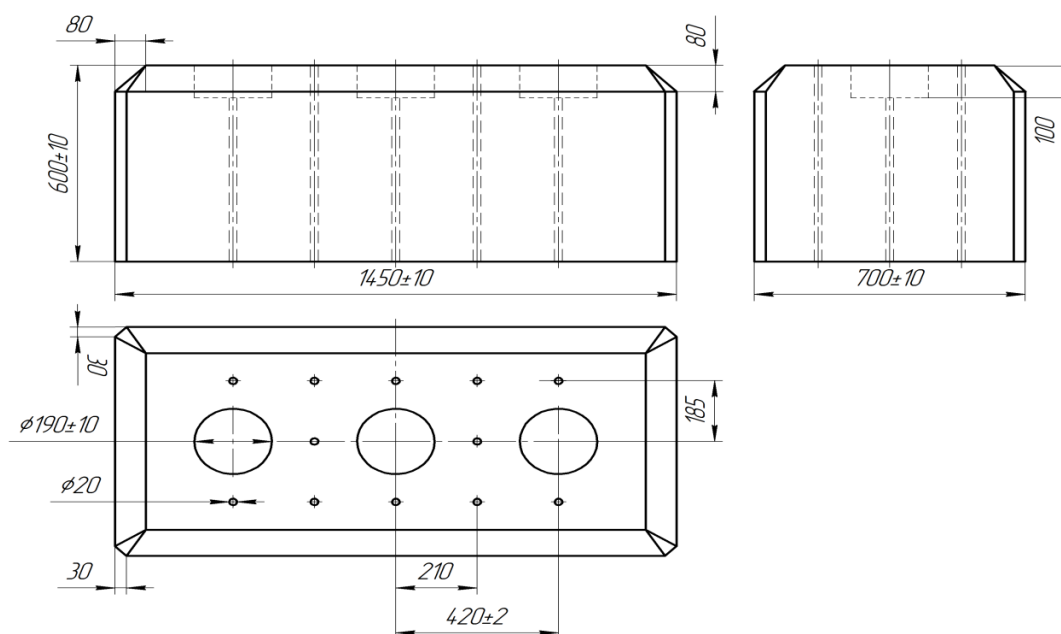


Рисунок 25 – Схема анода новой конструкции

Изменение технологии загрузки сырья положительно скажется и на тепловом балансе алюминиевого электролизера, так как при этом пропадает необходимость периодического открывания и закрывания створок укрытия. Создание данной конструкции просто в исполнении и не требует значительных капитальных затрат, так как не приведет к изменению газоочистных сооружений [87].

Таким образом, экологическая обстановка в цехе не меняется, а новая конструкция анода может и улучшить её, так же снизив расход электроэнергии.

Следовательно, данную технологию и конструкцию, возможно, применить для заводов Российской Федерации, работающих на обожженных анодах. Для проверки выдвинутой гипотезы были проведены лабораторные испытания новой конструкции анодного массива.

3.4 Лабораторные испытания процесса электролиза оксидной части солевого алюмосодержащего шлака с применением предложенной конструкции анодного устройства

Для определения эффективности предложенной конструкции были проведены сравнительные исследования процессов электролиза с классическим сплошным анодом и с разработанной нами конструкцией анодного блока с вертикальными газоотводящими каналами.

Эксперименты проводились в шахтной печи с электрическими нагревателями. Температура в печи регулировалась с помощью высокоточного регулятора марки ВРТ-3 и контролировалась при помощи платино-платинородиевой термопары, опущенной в расплав. Сначала фторид натрия помещался в графитовый тигель с алундовой вставкой и включался нагрев лабораторной шахтной печи до 960 °С. Затем производилась загрузка фторида алюминия в расплавленный фторид натрия. Время экспозиции составляло 10 минут. Криолитовое отношение составляло 2,3. Далее выполнялась загрузка в расплавленный криолит оксидной части солевого алюмосодержащего шлака в

количестве 10 % от массы расплава. В полученный расплав загружался металлический алюминий. После процесса подготовки электролита в электрохимическую ячейку опускался графитовый анод (классической или предложенной нами конструкции). Межполюсное расстояние регулировалось на уровне 6 см, подключить ячейку к источнику питания. С помощью программного обеспечения SSP Control Software подавалось напряжение 6,2 А. Затем проводилась регистрация напряжения на ячейке. Продолжительность эксперимента составляла 10 часов. После окончания эксперимента электрическая цепь размыкалась, с помощью программного обеспечения SSP Control Software. Графитовый анод извлекался. Производился демонтаж токоподвода, подключенного к графитовому тиглю, электрохимическая ячейка извлекалась из лабораторной печи и производилась выливка расплава. Металлический сплав отделялся от оксидно-солевой смеси, производилась промывка сплава в дистиллированной воде. На лабораторных весах определялась масса выделившегося в процессе электролиза металла, по разнице между полученной массой сплава и массой алюминия загружаемой в расплав. Схемы лабораторных ячеек приведены на рисунке 26



1-лабораторная ячейка с классическим анодом; 2-лабораторная ячейка с анодом предложенной нами конструкции

Рисунок 26 – Схемы лабораторных ячеек

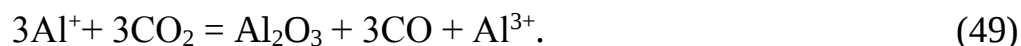
Полученные результаты экспериментов приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты лабораторных испытаний

Номер опыта	U, В	МПП, см	S _{ан} , см ²	I, А	η, %
Опыт 1	3,95	6	10	6,2	86
Опыт 2	3,92	6	10	6,2	87

Полученные результаты показывают, что при использовании анода с газоотводящими элементами удельное сопротивление в электролите снижается за счет уменьшения толщины газовой прослойки.

Уменьшение толщины газовой прослойки положительно скажется не только на расходе электроэнергии, но и на выходе по току [88,89]. Основная причина снижения выхода по току является последовательное протекание реакций [90-92]:



Чем толще газовая прослойка на подошве анода, тем больше количества CO₂ будет увлечено циркулирующим электролитом, а следовательно увеличится количество прореагировавшего по реакции (реакция 49) субиона алюминия с CO₂. Тем самым, интенсификация удаления газа из-под анода снижает потери металла на растворение, и выход по току растет [93-95]. Если в первом опыте выход по току составил 86 % при напряжении на ячейке 3,95 В, то удельный расход электроэнергии равен 13710,52 кВт·ч/т. При уменьшении же газовой прослойки напряжение на ванне снижается до 3,92 В, а выход по току растет до 87 % по причинам сказанным выше. Тогда расход электроэнергии снижается до 13449,99 кВт·ч/т.

Следовательно, разработанная конструкция лучше отводит газы и способна решить проблему отвода тетрафторида кремния.

Таким образом, следует отметить тенденцию, как в мировом масштабе, так и в России в частности [96,97], направленную на разработку мер по оптимизации технологии производства алюминия в области снижения энергетических затрат и модернизации конструкции алюминиевого электролизера [98,99]. Проведенные исследования показали эффективность предлагаемых мероприятий по использованию обожженных анодов с газоотводящими отверстиями, что позволит сэкономить 260,53 кВт·ч/т, а так же решить проблему отвода тетрафторида кремния.

Выводы по главе III

1. Для решения проблемы отвода тетрафторида кремния произведена оценка существующих технологических решений отвода газов в процессе производства алюминия, которая показала нецелесообразность применения их для решения вышеуказанной проблемы. Следовательно, выявлена необходимость разработки новой конструкции анодного блока, позволяющей эффективно удалять газы при минимальных экономических затратах на её реализацию.

2. Использование анодов классической конструкции приводит к образованию сплошной газо-пузырьковой прослойки между анодной подошвой и электролитом, что в свою очередь приводит к возрастанию омического сопротивления. Это повлечёт за собой увеличение напряжения на ванне и расхода электроэнергии.

3. Разработана новая конструкция анодного блока с вертикальными газоотводящими отверстиями в виде усеченного конуса, которая позволяет создать тягу вследствие возникновения архимедовой силы, что позволяет значительно увеличить отток газов. Данная конструкция прошла лабораторные испытания, которые показали ее пригодность для удаления газов.

4. Предложенная конструкция позволяет не только эффективно отводить газы, но и экономить электроэнергию на 260,53 кВт·ч/т, что в свою очередь позволит значительно снизить себестоимость получаемого сплава-раскислителя.

Из вышесказанного следует, что разработанная конструкция позволяет решить поставленную в этой главе задачу, а именно эффективно удалять тетрафторид кремния, что решает экологическую проблему.

Глава IV Опытнo-промышленные испытания предложенной технологии и промышленное опробование полученного сплава-раскислителя

На ООО «Богаевский карьер» были проведены опытнo-промышленные испытания технологии по принципиальной технологической схеме, включающей дробление в замкнутом и открытом цикле с грохочением, измельчение, выщелачивание измельченных солевых алюмосодержащих шлаков, фильтрацию с целью разделения твердого остатка от солевого раствора, выпаривание раствора с последующей сушкой и получением хлоридной основы для покровного и покровно-рафинирующего флюса. Технологическая схема проведения полупромышленных испытаний выщелачивания солевых алюмосодержащих шлаков с получением основы для изготовления покровного и покровно-рафинирующего флюса на ООО «Богаевский карьер» представлена на рисунке 27.

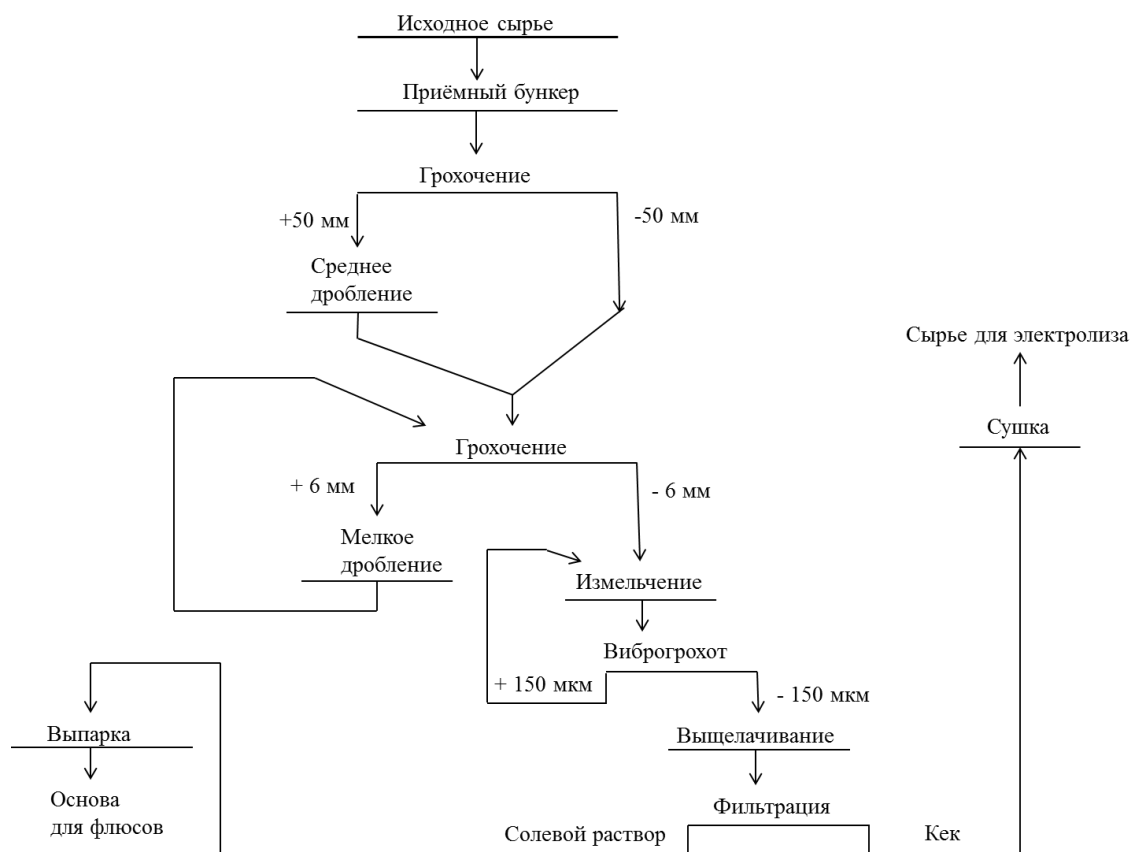


Рисунок 27 – Технологическая схема проведения полупромышленных испытаний

Исходя из вышеизложенного, были проведены опытно-промышленные испытания процесса выщелачивания солевых алюмосодержащих шлаков при следующих технологических условиях: температура – 60 °С и крупность 150 мкм. Меняющимися факторами в ходе испытаний были продолжительность процесса и отношение Ж:Т. После выщелачивания раствор и кека были проанализированы для определения степени извлечения солей. Результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты опытно-промышленных испытаний процесса выщелачивания отвальных алюмосодержащих шлаков

№ п/п	Продолжительность, мин	Отношение Ж:Т	Выход кека, %	Извлечение солей, %
1.	40	3:2	81,7	72,1
2.	40	2:1	80,9	74,5
3.	60	3:2	80,5	75,7
4.	60	2:1	80,4	76,3
5.	80	3:2	76,9	83,8
6.	80	2:1	77,3	88,4
7.	100	3:2	78,4	87,5
8.	100	2:1	77,2	89,2

Полученные данные свидетельствуют о том, что при проведении опытно-промышленных испытаний можно достичь максимальную степень извлечения солей на уровне 88,4 % при соблюдении следующих оптимальных условий: температура – 60 °С, крупность 150 мкм, продолжительность 80 мин и отношение Ж:Т равное 2:1.

В ходе исследования, как видно из таблицы, наблюдалось существенное увеличение продолжительности процесса. Предполагается, что это связано с низкой скоростью перемешивания пульпы, так как в зависимости от объема

пачука для выщелачивания, в производственных условиях, скорость оборота меняется. Чем больше объем пачука тем ниже скорость перемешивания.

Таким образом, в результате опытно-промышленных испытаний процесса выщелачивания были получены два продукта: солевой продукт и кек, называемый оксидной частью солевых алюмосодержащих шлаков. Полученные продукты были проанализированы на содержание основных компонентов. По результатам анализа был установлен следующий состав солевой части, %: 72,35 NaCl, 20,75 KCl, 4,94 CaCl₂, 1,44 MgCl₂, 0,52 прочие. Состав, полученного кека, следующий, %: 72,01 Al₂O₃, 12,67 MgO, 3,96 SiO₂, 2,34 Fe₂O₃, 6,98 CaO, 0,74 TiO₂, 1,30 прочие (в том числе алюминия 0,71 %).

Следует отметить, что полупромышленные испытания по получению сплав-раскислителя из твердого остатка процесса выщелачивания из-за отсутствия необходимых для проведения электролиза основных и вспомогательных оборудования на базе ООО «Богаевский карьер» не были проведены. Были сделаны попытки опробования процесса электролиза на базе нескольких предприятий по производству алюминия. Однако, в связи с тем, что данный процесс требует остановки действующих электролизеров, отключение ванн от серии, которое приводит к снижению производительности завода в целом, и что немаловажно обратный запуск этих ванн для производства первичного алюминия не возможен из-за засорения самой ванны примесями. В связи с этим, были проведены укрупненно-лабораторные испытания на площадке УНПБ «Теплый Стан» НИТУ «МИСиС» с целью получения сплав-раскислителя на собранной установке предложенной конструкции, представленной во второй главе данной диссертационной работы.

Процесс электролиза вели следующим образом. Полученный твердый остаток, после выщелачивания солевого алюмосодержащего шлака на базе ООО «Богаевский карьер» по предложенной выше схеме, подвергали электролизу при температуре 960 °C, плотности тока 0,7 А/см², силе тока 1 кА. В процессе электролитического получения сплав-раскислителя в качестве источника постоянного тока использовали тиристорный выпрямитель марки KGHS-

6DD(12DD)-PLC (КНР). В качестве электролита использовался криолитовый расплав с криолитовым отношением 2,3 и добавкой 10 % оксидной части шлака. Была получена опытная партия продукта в количестве 10,123 кг. Полученный материал был подвергнут анализу с целью определения его состава, %: 95,90 Al, 2,58 Si, 0,43 Ti, 0,76 Fe, 0,12 Cu, 0,07 Zn, 0,06 Mn, 0,04 Pb, 0,03 Cr, 0,01 Ni. Таким образом полученный продукт по составу соответствует сплав-раскислителю.

Как было ранее отмечено, сплав-раскислитель широко используется в черной металлургии. Для подтверждения его пригодности полученные образцы сплава в количестве 10 кг были направлены на ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения» для удаления кислорода в процессе раскисления. В результате была получена сталь марки Ст30Л-II и Ст35ХМФЛ-III, которая соответствовала ГОСТ 977-88 [100].

По результатам работы, предложена предполагаемая технологическая схема переработки солевых алюмосодержащих шлаков с получением покровных и покровно-рафинирующих флюсов и сплав-раскислителя, которая представлена на рисунке 28.

Таким образом, разработанная и предложенная технологическая схема является эффективной и экономически рентабельной и позволяет вовлечь в переработку солевые алюмосодержащие шлаки, что решает важнейшую экологическую задачу.

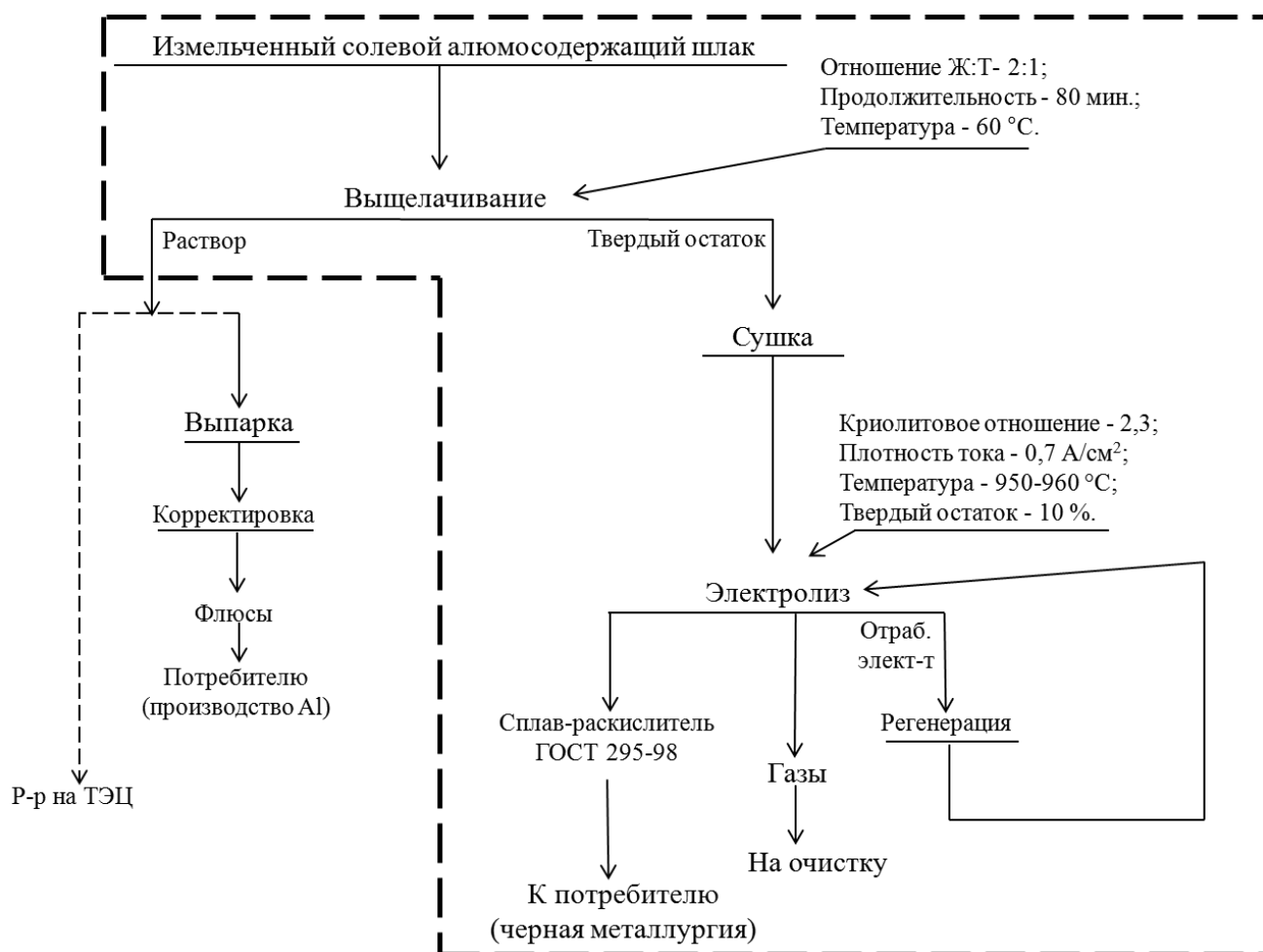


Рисунок 28 – Предложенная технологическая схема переработки отвальных алюмосодержащих шлаков

Выводы по главе IV

1. Предложена и испытана технологическая схема переработки солевых алюмосодержащих шлаков, позволяющая получать два товарных продукта - покровный или покровно-рафинирующий флюс и сплав-раскислитель.

2. Установлены оптимальные параметры процесса выщелачивания солевых алюмосодержащих шлаков при которых достигается максимальная степень извлечения солей на уровне 88,4 %: температура – 60 °С; крупность 150 мкм; продолжительность 80 мин; отношение Ж:Т равное 2:1. Полученная солевая часть пригодна для использования в качестве хлоридной основы покровного или покровно-рафинирующего флюсов и возможно его использования без дополнительной обработки для регенерации ионообменных смол на ТЭЦ, что позволит исключить такой дорогостоящий передел, как выпарка.

3. На базе НИТУ «МИСиС» при соблюдении следующих оптимальных условиях получен сплав-раскислитель в количестве 10,123 кг:

Полученный сплав опробован в качестве раскислителя стали на ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения» и испытания показали его пригодность.

Заключение

1. Анализ литературных и патентных данных возможных способов переработки отвальных алюмосодержащих шлаков показал, что известные решения не позволяют комплексно перерабатывать отвальные алюмосодержащие шлаки и дальнейшее их накопление осложняет экологическую обстановку.

2. Найдены оптимальные условия процесса выщелачивания отвальных алюмосодержащих шлаков: продолжительность – 50 мин., скорость вращения мешалки – 420 об/мин., температура – 60 °С, отношение Ж:Т равное 2:1 и крупность минус 150 мкм. Соблюдение приведенных условий способствует достижению максимального извлечения солей в раствор – 91,2 %.

3. Установлено, что промышленные условия получения алюминия - криолитовое отношение 2,3, температура ведения процесса 950-960 °С, загрузка твердого остатка после выщелачивания 5-10 % от массы электролита, плотность тока 0,7 А/см² подходят и для получения нового продукта – алюминиевого раскислителя стали.

4. Разработана и опробована в ходе лабораторных испытаний усовершенствованная конструкция анодного блока с вертикальными газоотводящими отверстиями в виде усеченного конуса, позволяющая эффективно удалять газы и снизить толщину газопузырьковой прослойки на подошве анода, что позволит снизить расход электроэнергии на 260,53 кВт·ч/т., а также увеличить выход по току ~1%. Применение предложенной конструкции позволит решить экологическую проблему, связанную с пагубным влиянием тетрафторида кремния.

5. Предложена технологическая схема переработки отвальных алюмосодержащих шлаков и проведены опытно-промышленные испытания по отмывке солей на ООО «Богаевский карьер» в ходе испытаний, была подтверждена эффективность предложенной технологии, при которой достигнуто извлечение солей на уровне 88,4 %.

6. На базе НИТУ «МИСиС» проведен электролиз твердого остатка после выщелачивания с получением сплава в количестве 10 кг, который успешно прошёл испытания в качестве раскислителя сталей марки Ст30Л-II и Ст35ХМФЛ-III на ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения» и получены отливки, которые соответствуют по качеству ГОСТ 977-88 .

Таким образом, предложенная технология позволит комплексно перерабатывать солевые алюмосодержащие шлаки, которые накопились в большом объеме, занимают огромные территории и пагубно влияют на экологическую обстановку. В связи с этим многие зарубежные предприятия получают дотации от государств, так как существующие технологии нерентабельны. Это связано с тем, что многие исследователи разрабатывают технологию для получения определенного компонента, представляющего наибольший интерес с экономической точки зрения, в то время как это не снижает объем этих отходов и не приводит к решению экологической задачи.

Учитывая вышеизложенное, достигнуты поставленные задачи по разработке наиболее рентабельной комплексной технологии позволяющей получить в виде готовой продукции сплав-раскислитель и хлоридную основу для получения покровных или покровно-рафинирующих флюсов, которые реализуемы на рынке [101] и являются востребованными продуктами, потребляемыми в частности как черной, так и цветной металлургией. Предложенная технология является безотходной и полностью решает экологическую задачу.

Список использованных источников

1. Лысенко А.П., Пузанов Д.С. Задачи и перспективы переработки оксидно-солевых отходов вторичной металлургии алюминия. Вестник МГОУ. Москва, серия «Техника и технология».-2011. -№3. – С.10-14.
2. Шаруда А.Н., Павлов С.В. Флюс для раскисления, рафинирования модифицирования и легирования стали // Патент РФ № 2396364; заявл. 15.04.2009, опубл. 10.08.2010, Бюл. № 22.
3. Ворожцов В.П., Пузанов Д.С. Солевые алюминиевые шлаки и возможности решения проблемы их утилизации в условиях России. Доклад на 3-й международной конференции "Рециклинг алюминия". URL: <http://www.metalunion.ru/current.html> дата обращения 20.09.2013
4. Окунев В.М. Исследование и разработка технологии гидрометаллургической переработки солевых алюминиевых шлаков. Дис.кан. тех. наук. –Москва, 1979. – 171 с.
5. Москвитин В.И., Николаев И.В., Фомин Б.А. Металлургия легких металлов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2005.416 с.
6. Беляев А.И. Металлургия легких металлов. – М.: Металлургия, 1970.
7. Фомин Б.А., Москвитин В.И., Махов С.В. Металлургия вторичного алюминия. – М.: «ЭКОМЕТ», 2004.
8. Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Металлургия вторичного алюминия. – Н.: Наука, 1998.
9. Цыганов А.С. Производство вторичных цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургиздат, 1960.
10. Ларионов Г.В. Вторичный алюминий. М., "Металлургия", 1967.271 с.
11. Архипов Е.А., Елкин С.Б., Жолнин А.Г., Лучков В.А., Магаев М.В., Новичков С.Б. Способ обеднения горячего алюминиевого шлака // Патент РФ № 2194778; заявл. 11.07.2001, опубл. 20.12.2002.

12. Урванцев И.А., Урванцев А.И., Дианов А.О., Хохлов А.М., Способ переработки высокоглиноземистых шлаков алюмотермического производства ферросплавов // Патент РФ № 2511556; заявл. 22.10.2012, опубл. 10.04.2014.

13. Businger A. Neues Verfahren fur die Aufarbeitung von Aluminium Kratzen. "Metall", 1961, N 10, S. 1014.

14. Материалы 138 международной конференции TMS 2009. Февраль 2009 года, Сан-Франциско.

15. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов. Учебник для вузов/Колобов Г. А., Бредихин В.Н., Чернобаев В.М. - М.: Metallurgia, 1992. - с.192-197.

16. А.с. СССР 316321, С 04 В 38/02, 1967.

17. Бирюков А. И., Дайч Ю. А., Колесниченко С. Н. и др. Сырьевая смесь для ячеистого бетона // Патент РФ № 2074844; заявл. 11.07.1994, опубл. 10.03.1997, Бюл. № 16.

18. Патент США 4119476, С 04 В 21/02, 1978.

19. Куценко С.А., Бурцева Н.В., Спиридонов А.А., Курдюмова Л.Н. Способ переработки алюмосодержащих шлаков // Патент РФ № 2149845; заявл. 28.07.1998, опубл. 27.05.2000, Бюл. № 6.

20. Куценко С.А., Курдюмова Л. Н., Цымай Д. В. Способ переработки алюмосодержащих шлаков // Патент РФ № 2362819; заявл. 04.06.2008, опубл. 27.07.2009, Бюл. № 21.

21. Куценко, С.А. Комплексная переработка солевых алюмосодержащих шлаков: монография / С.А. Куценко, Л.Н. Курдюмова, Н.В. Кубаткина. - Орел: ОрелГТУ, 2007. — 171 с.

22. Шмотьев С. Ф. Способ переработки алюминиевого шлака // Патент РФ № 2132398; заявл. 23.07.1998, опубл. 27.06.1999.

23. Процесс извлечения алюминия из шлаков. Патент Франции, кл. С22в, М 1324712, заявл. 07.06.1962, опубл. 02.03.1963.

24. Способ получения чистого алюминия из алюминиевого шлака. Патент США, кл. 75-68, № 3155494, заявл. 8.05.62, опубл. 3.11.1964.

25. Фишер А.Я., Алферьева С.А. Вакуумная разгонка солевых алюминиевых шлаков. Труды института "Гипроцветметобработка", вып. 36. М., "Металлургия", 1972, с. 56-59.

26. Повх И.Л., Базилевский В.М., Окунев В.М. и др. Способ извлечения металлического алюминия из расплавленных солевых шлаков. Авторское свидетельство СССР, кл. C22в 21/00 (C22 в 7/04), 353990. "Бюллетень изобретений", 1972, № 30, с. 64.

27. . Повх И.Л., Базилевский В.М., Окунев В.М. и др. Извлечение алюминия и окислов из солевых шлаков с помощью электромагнитных сил. "Известия вузов", сер. "Цветная металлургия", 1971, № 1, с. 65-68.

28. Повх И.Л., Базилевский В.М., Окунев В.М. и др. Исследование возможности обеднения расплавленных солевых шлаков алюминиевой плавки путем электромагнитного утяжеления. Труды института "Донничермет", вып. 20, Донецк, 1970, с. 21-25.

29. Освоение технологии извлечения алюминия электромагнитной обработкой отвальных шлаков алюминиевого производства с обратным использованием флюсов (отчет). Тема 9-008-70, Гипроцветметобработка и ПЗЦМ. Рук. Окунев В.М. М., 1972. 54 с.

30. Сладкова И.А. и др. Вакуумная дистилляция расплавов $MgCl_2$ - KCl - $NaCl$ Труды научно-технического семинара молодых научных работников и специалистов. Красноярск, Красноярский институт цветных металлов, 1972, с. 49-52.

31. Сладкова И.А. и др. Исследование вакуумной дистилляции некоторых бинарных хлоридных расплавов. В сб. "Вакуумные процессы в цветной металлургии". Алма-Ата, "Наука", 1971, с. 229-231.

32. Горбунов Ю.А., Спичак М.Г., Клейменов Ю.А., Фурсов М.В. Способ извлечения металла из шлаков Патент РФ № 2159295; заявл. 23.03.1999, опубл. 20.11.2000.

33. Патент США 5882580

34. Жолнин А.Г., Новичков С.Б. Способ переработки алюминиевого шлака // Патент РФ № 2179591; заявл. 29.03.2001, опубл. 20.02.2002.

35. Лысенко А.П., Серёдкин Ю.Г. Способ переработки солевых алюмосодержащих шлаков с получением покровных флюсов и алюминиевых сплавов-раскислителей // Патент РФ № 2449032; заявл. 21.04.2011, опубл. 27.04.2012, Бюл. № 12.

36. Лысенко А.П., Сельницын Р.С. Способ переработки солевых алюмосодержащих шлаков с получением покровных флюсов и алюминиевых сплавов-раскислителей // Патент РФ № 2491359; заявл. 26.01.2012, опубл. 27.08.2013, Бюл. № 24.

37. Окунев В.М., Базилевский В.М. и др. Выщелачивание шлака в трубчатом аппарате. Труды института "Гипроцветметобработка", вып. 36. М., "Металлургия", 1972, с. 29-32.

38. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 2001.

39. Ерёмина Е. А., Рыжова О. Н. Глава 14. Щелочные металлы // Справочник школьника по химии. — М.: Экзамен, 2009. — С. 224-231.

40. Кузьменко Н. Е. , Ерёмин В. В., Попков В. А. Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы. — М.: Экзамен, 1997-2001.

41. Вольдман Г.М, Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. Москва «Металлургия». 1993. - 384 с.

42. Каковский И.А., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. - М.: Metallurgy, 1975. С. 224.

43. СанПин 2.1.4.2496-09 "Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения"

44. Лысенко А. П., Сельницын Р. С. Переработка отвальных шлаков вторичной алюминиевой промышленности - Вестник Московского государственного открытого университета. Серия Техника и Технология.2013. №1. С. 11-18.

45. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. . Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. Москва. Изд. Наука. 1971.
46. К. Дерффель Статистика в аналитической химии Москва, "Мир", 1994
47. Кобзарь А. И. Прикладная математическая статистика. М.: Физматлит, 2006. — 816 с.
48. Правила технической эксплуатации тепловых энергоустановок утв. приказом Минэнерго РФ от 24 марта 2003 г. № 115.
49. Копылов А.С., Лавыгин В.М., Очков В.Ф. Водоподготовка в энергетике. М.: Изд-во МЭИ, 2003 г.
50. Курдюмов А. В., Инкин С. В., Чулков В. С., Графас Н. И. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов.-М.: Metallurgia, 1980.
51. Бойков А.В. Автоматизированная система мониторинга и управления процессом производства алюминия в электролизерах с обожженными анодами Канд. диссертация. СПб., 2015, 125 стр. с илл.
52. Костюков А.А., Киль И.Г, Никифоров В.П. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия /.-М.: Metallurgia, 1971.– 560 с.
53. Лукавый С.Л. Совершенствование процесса Ванюкова применительно к непрерывному конвертированию медных штейнов. Канд. диссертация. М., МИСиС, 2013, 139 стр. с илл.
54. ANSI/AWS стандарты Американского общества по сварке (American Welding Society), утвержденные Национальным институтом стандартизации США (American National Standards Institute),
URL: <http://pubs.aws.org/> дата обращения 25.12.2015
55. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. –М.: Metallurgia. 1975.
56. Справочник по термодинамике. TBASE. КоМет. Москва. 1992.
57. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник. –М.: Metallurgia. 1985.
58. Программа для расчета термодинамики HSC Chemistry 5.11, Outokumpu Финляндия 2002.

59. Лысенко А.П., Сельницын Р.С. Переработка низкосортного глинозема для получения раскислителей стали в алюминиевых электролизерах// Цветные металлы. 2015. № 3. С. 14–20.
60. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. Москва. Металлургия. 1978 стр.107-112.
61. Лысенко А.П. Исследование и разработка новой технологии подготовки и регенерации электролита для электролитического рафинирования алюминия. Канд. диссертация. М., МИСиС, 1982, 130 стр. с илл.
62. Rolin M. Revue de metallurgie, 1951, №3, p.182.
63. Rolin M. Bull. Soc. France Electr. 1952, №13, p.33.
64. Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я., Сиразутдинов Г.А. Учебное пособие. — Новосибирск: Наука, 1999. — 438 с.: ил.
65. Ремпель С.И. Анодный процесс при электрохимическом производстве алюминия.-Свердловск: Metallurgizdat, 1961. — 144 с.
66. Ремпель С.И., Ходак Л.П. Разряд анионов на аноде при электролизе криолит-глинозёмного расплава. ДАН СССР, 1951, т. 76, №3 с. 411-414.
67. Ходак Л.П. Перенапряжение на угольном аноде при электролизе криолито-глиноземных расплавов. Канд. Диссертация Ин-т физики металлов УФАН СССР. - Свердловск, 1950. - 132 л.
68. Пряхин Г.С. Исследование анодного процесса при электролизе алюминия стационарным и импульсным методами. . —Л.:ЛПИ, 1970
69. ГОСТ 11069-2001 Алюминий первичный. Марки
70. ГОСТ 295-98 Алюминий для раскисления, производства ферросплавов и алюминотермии. Технические условия
71. Хан Б.Х., Ищук Н.Я. Раскисление, дегазация и легирование стали, М.: Металлургия, 1965. – 255 с.
72. Поволоцкий Д.Я. Раскисление стали Учебник. - М.: Металлургия, 1972. - 208 с.
73. Куликов И.С. Раскисление металлов. - М.: Металлургия, 1975. с. 504.

74. Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др.— М.: Советская энциклопедия, 1990. — Т. 2. — 671 с.
75. Справочник химика / Редкол.: Никольский Б.П. и др.. — 3-е изд., испр.— Л.: Химия, 1971. — Т. 2. — 1168 с.
76. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. — 3-е изд., испр. — М.: Химия, 2000. — 480 с.
77. Величковский Б.Т. и др. // Сборник работ по силикозу. Свердловск: Изд. УФАН СССР. 1960. Вып. 2. С. 171–184.
78. Куликов В.Г. и др. // Профессиональные болезни пылевой этиологии. Москва: Изд. НИИ гигиены им. Эрисмана. 1988. Т. 2. С. 10–14.
79. Вестре С.Б., Карльсен М. Способ и устройство для функционирования электролизера // Патент РФ № 2251593; заявл. 15.11.2000, опубл. 10.05.2005, Бюл. № 13.
80. Спиридонов А.П., Колосов Ю.Н., Толкачева Т.Ю. Устройство для сбора и удаления газов алюминиевого электролизера // Патент РФ № 2218453; заявл. 06.05.2002, опубл. 10.12.2003, Бюл. № 12.
81. Веселков В.В., Шемет Ю.В., Ефремов Б.С., Ермаков А.В. Анодное устройство алюминиевого электролизера с обожженными анодами // Патент РФ № 2218453; заявл. 20.09.2005, опубл. 27.02.2007, Бюл. № 6.
82. Ладыгичев, М.Г. Зарубежное и отечественное оборудование для очистки газов: справочное издание: ЭБ / М.Г. Ладыгичев, Г.Я. Бернер.-М: Теплотехник, 2004.-696 с.
83. Радионов Е.Ю., Богданов Ю.В., Книжник А.В., Жердев А.С. Применение предварительно обожженных анодов с пазами в алюминиевых электролизёрах для улучшения их технико-экономических показателей. // Алюминий Сибири. 2007. С. 41– 42.
84. Внедрение технологии щелевых обожженных анодов на Саяногорском алюминиевом заводе. // Отчет МИСиС. Институт металлургии экологии и качества. Москва. 2009 г.

85. Лысенко А.П., Сельницын Р.С. Электролизер для производства алюминия. // Патент РФ № 2485216; заявл. 21.02.2012, опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.

86. А. П. Лысенко, С. С. Киров, Р. С. Сельницын, А. Ю. Наливайко Влияние конструкции обожженных анодных блоков на эффективность газоотвода и технические показатели процесса электролиза алюминия // Цветные металлы 2013. – № 9. – С. 114-117.

87. Мурсалимов М.М. Усовершенствование технологии электролиза и повышение экологической безопасности производства алюминия на электролизерах с обожженными анодами. Дис.кан. тех. наук. – Санкт-Петербург, 2004. – 126 с.

88. Ветюков М.М., Цыплаков А.М., Школьников С.Н. Электрометаллургия алюминия и магния. –М.: Metallurgia, 1987. –319 с.

89. Laszlo1 Kiss, Sandor Poncsak, Jacques Antille. Simulation of the bubble layer in aluminum electrolysis cells. Light Metals. 2005. p. 559

90. Лысенко А.П., Хайрулина Р.Т. Metallurgia алюминия. –М: МИСиС Издательский дом. 2012.

91. Баймаков Ю.В., Ветюков М.М. Электролиз расплавленных солей. –М: Metallurgia. 1966. с. 401.

92. Беляев А.И., Рапопорт К.М., Фирсанова А.И. Электрометаллургия алюминия. –М.: Metallurgizdat. 1953. 230 с.

93. Федотьев П.П. Сборник исследовательских работ. –М: Metallurgia. 1936 г.

94. Федотьев П.П. Электролиз в металлургии. Часть 2. –М: Госхимтехиздат. 1934 г.

95. Троицкий И. А., Железнов В. А. Metallurgia алюминия. . –М: Metallurgia. 1984. с. 400.

96. Федеральный закон от 23.11.2009 N 261-ФЗ (ред. от 13.07.2015) "Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации"

97. Распоряжение Правительства от 27 декабря 2010г. №2446-р об утверждении госпрограммы по энергосбережению и повышению энергоэффективности на период до 2020г.

98. Крюковский В.А., Зайков Ю.П., Антипов Е.В. Электролизер для производства алюминия // Патент РФ 2282680. заявл. 05.04.2005, опубл. 27.08.2006, Бюл. № 27.

99. Попов Ю.Н., Поляков П.В. Электролизер для производства алюминия // Патент РФ 2499085. заявл. 16.03.2012, опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32.

100. ГОСТ 977-88, Отливки стальные. Общие технические условия

101. Сельницын Р.С., Лысенко А.П. Принципы комплексной переработки отвалов окисно-солевых алюмосодержащих шлаков с образованием нового техногенного сырья для алюминиевой промышленности // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. Материалы 11-й международной дистанционной научной конференции.– Липецк (Россия) 25-26сентябрь.– 2014.– С.12-14.

Приложение А. «Акт проведения опытно-промышленных испытаний на ООО «Богаевский карьер»

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «Богаевский карьер»
А.Е. Шкуратов
2015 .



АКТ
проведения опытно-промышленных испытаний

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт в том, что в период с 02.03.2015 по 16.03.2015 г. на ООО «Богаевский карьер» (Московская обл.) были проведены опытно-промышленные испытания технологии разделения солевого алюмосодержащего шлака на оксидную и солевую части.

В соответствии со схемой предложенной и подробно описанной в диссертационной работе Сельницына Р.С. солевой алюмосодержащий шлак подвергался двух стадийному дроблению, грохочению, измельчению, выщелачиванию, фильтрации и последующей сушкой полученных продуктов. Переработано 20 т шлака. Получено 5,06 т солевой части и 14,84 т оксидной. Потери составили – 0,5 %. Отобранные пробы произведенных продуктов направлялись на рентгенофазовый анализ в НИТУ «МИСиС».

В результате анализа было установлено, что в состав солевой части входят: NaCl-72,35 %, KCl-20,75 %, CaCl₂-4,94 %, MgCl₂-1,44 %, Прочие – 0,52 %; Состав оксидной части: Al₂O₃-72,01 %, MgO-12,67 %, SiO₂-3,96 %, Fe₂O₃-2,34 %, CaO-6,98 %, TiO₂-0,74 %, Прочие-1,30 % (в том числе Al-0,71 %).

Выводы испытаний: Предложенная в диссертационной работе Сельницыным Р.С. и испытанная в ходе испытаний технология позволяет эффективно разделять составляющие части шлака с получением двух товарных продуктов: оксидной составляющей (пригодной как в промышленности строительных материалов, так и для дальнейшей реализации на металлургические заводы) и солевой части, пригодной для изготовления покровного флюса.

От НИТУ «МИСиС»

Исполнители:

От ООО «Богаевский карьер»


доц. Лысенко А.П.


инженер Сельницын Р.С.


Начальник горного цеха


Некрасов Д.С.

Приложение Б. «Акт наработки образцов алюминиевого сплав- раскислителя»

 УТВЕРЖДАЮ
проректор по науке и инновациям
НИТУ «МИСиС»
М.Р. Филонов
«20» июня 2015 г.

АКТ наработки образцов алюминиевого сплав-раскислителя

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт в том, что на площадке УНПБ «Теплый Стан» НИТУ «МИСиС» была проведена наработка образцов алюминиевого сплав-раскислителя электролитическим способом по оптимальным, ранее в ходе лабораторных исследований установленным, технологическим параметрам.

1. В ходе работы получено 10,123 кг алюминиевого сплав-раскислителя
2. Средний химический состав образцов по результатам спектрального анализа следующий: Al-95,90 %, Si-2,58 %, Ti-0,43 %, Fe-0,76 %, Cu-0,12 %, Zn-0,07 %, Mn-0,06 %, Pb-0,04 %, Cr-0,03 %, Ni-0,01 %.
3. Полученные образцы направлены на ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения» для дальнейших испытаний.

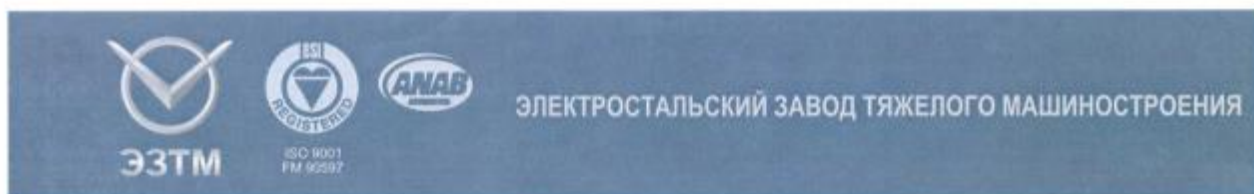
Исполнители:

 доцент кафедры ЦМиЗ Лысенко А.П.

 инженер ЦИПТ Сельницын Р.С.

 ведущий инженер-электроник кафедры ЦМиЗ Наливайко А.Ю.

Приложение В. «Акт проведения испытаний»



ОАО «ЭЗТМ»
144000 Россия, Московская обл.,
г. Электросталь, ул. Красная 19
Тел.: (495)702-97-57, (496)577-72-42
Канцелярия: тел. (496)577-73-20
Факс: (496)577-73-04, (496)577-73-42
e-mail: eztm@eztm.ru website: www.eztm.ru
Регистрационный №346326, «Берега»
Расчетный счет: № 40702810606100540246
В «Ф» Банк «Возрождение» г. Электросталь
к/с 30101810900000000181, БИК 044525181
ОАО Банк «Возрождение» г. Москва
ИНН 5053000564, КПП 509950001
ОКПО 05744403, ОКВЭД 29.51

От 30.03.15 № 99/24
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор
ОАО «Электростальский завод
тяжелого машиностроения»

Степанов А.В.

2015 г.



АКТ проведения испытаний

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт в том, что в период с 23.03.2015 г. по 30.03.2015 г. на ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения» (Московская обл., г. Электросталь) были проведены испытания раскислителя, полученного электролизом оксидной части шлака в НИТУ «МИСиС», следующего состава:
Al-95,90%; Si-2,58%; Ti-0,43%; Fe-0,76%; Cu-0,12%; Zn-0,07%; Mn-0,06%; Pb-0,04%; Cr-0,03%; Ni-0,01%.

На испытание поступило 10 кг раскислителя. В ходе испытаний было проведено две плавки (№5150135 Ст30Л-II, №5150136 Ст35ХМФЛ-III), в качестве раскислителя использовался сплав, поступивший из НИТУ «МИСиС». Полученные в результате проведенных плавки стали, соответствовали ГОСТ 977-88.

Выводы испытаний: Испытанный сплав пригоден для раскисления стали.

Исполнители:

от НИТУ «МИСиС»

От ОАО «Электростальский завод
тяжелого машиностроения»

 Доцент Лысенко А.П.

Главный металлург

 Инженер Сельницын Р.С.

 Кузьмин А.С.

Приложение Г. «Патент на изобретение № 2491359 Способ переработки солевых алюмосодержащих шлаков с получением покровных флюсов и алюминиевых сплавов-раскислителей»



Приложение Д. «Патент на изобретение № 2485216 Электролизер для производства алюминия»

