

УДК 669.712

Є.О. ЗАЙЦЕВ ⁽¹⁾, провідний інженер відділу підготовки виробництва
В.М. ОЧИНСЬКИЙ ⁽²⁾, старший викладач

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСУ ДЕКОМПОЗИЦІЇ ГІДРОКСИДУ АЛЮМІНІЮ

⁽¹⁾ ПАТ «Миколаївський глиноземний завод»

⁽²⁾ Запорізька державна інженерна академія

Розглянуто головні напрями вдосконалення технологічного процесу декомпозиції гідроксиду алюмінію. Виконано огляд нових публікацій з підвищення ступеня розкладання алюмінатного розчину й одержання грубозернистого продукційного гідроксиду алюмінію.

Ключові слова: декомпозиція, гідроксид алюмінію, алюмінатний розчин, активізація затравки, модифікатори зростання, гранулометричний склад

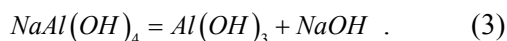
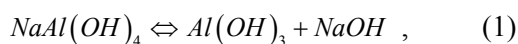
У всьому світі постійно підвищуються вимоги до якості одержаного алюмінію, збільшення продуктивності виробництва, поліпшення умов праці. Посилення екологічних вимог, що призвели як до розвитку нових технологій електролізу, так і нових електролізерів, потребують певних типів глинозему із заданими властивостями.

Глиноземні підприємства пострадянських країн до недавнього часу випускали глинозем переважно борошняного типу. Такий глинозем має середній розмір часточок менше ніж 50 мкм, а вміст фракції -45 мкм може сягати 50 %.

Більшість сучасних світових виробників глинозему орієнтована на виробництво «піщаного» чи комбінованого типів глинозему. В «піщаному» глиноземі вміст фракції -45 мкм не перевищує 15 %, а середній розмір часточок складає 90 мкм, а також глинозем має розвинену активну поверхню (40...60 м²/г).

Такий глинозем є активним уловлювачем перегонів сполук фтору, які виділяються з електролізерів під час електролітичного одержання алюмінію, що дозволяє повертати з таким глиноземом до процесу близько 95 % таких сполук, і тим самим значно поліпшити екологічне становище галузі в цілому [1,2].

У промисловому виробництві глинозему витягування гідроксиду алюмінію з алюмінатних розчинів виконують як шляхом декомпозиції, так і карбонізації відповідно за реакціями (1) і (2,3):



Технологічні параметри зазначених процесів у значній мірі визначають якість одержаної продукції, швидкість, а також повноту розкладання алюмінатних розчинів та, в цілому, техніко-економічні показники виробництва глинозему.

Загальновідомо, що крупність і хімічний склад продукційного глинозему безпосередньо залежать від складу та розміру часточок гідроксиду алюмінію, який одержують на стадії розкладання алюмінатних розчинів, що, в свою чергу, визначається способом розкладання.

Для підвищення продуктивності глиноземного виробництва вирішальне значення має збільшення ступеня розкладання алюмінатного розчину, яка знаходиться, зазвичай, у межах 46...52 %. Кожний додатковий процент збільшення ступеня розкладання алюмінатного розчину дозволяє підвищити продуктивність виробництва глинозему приблизно на 2 % [3,4].

Вирішення завдання одночасного одержання грубозернистого гідроксиду алюмінію та підвищення продуктивності є досить складним. Тому в деяких випадках під час одержання грубозернистого гідроксиду алюмінію здійснюють деяке зниження продуктивності (відсоток розкладання розчину під час декомпозиції), що робить його дещо дорожчим за звичайний. Проте застосування поєднання декількох технологічних прийомів може дозволити одночасно досягти підвищення продуктивності й одержання якісного гідроксиду алюмінію.

Головними напрямками у вдосконаленні технологічного процесу декомпозиції є:

– змінювання температурного режиму процесу декомпозиції та концентрації алюмінатних розчинів;

– виділення гідроксиду алюмінію з пульпи із проміжних декомпозицій батареї та його класифікацію;

– активація затравки.

Встановлено, що грубозернистий гідроксид алюмінію, значно легше одержувати із слабких алюмінатних розчинів ($90...100 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$), ніж з більш міцних ($120...150 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$) [4]. Окрім того, такий процес помітно покращується з підвищенням його температури до початкового рівня ($70...85 \text{ }^\circ\text{C}$), кінцевого рівня ($50...60 \text{ }^\circ\text{C}$) із затравковим відношенням менше ніж 1,5, хоча при цьому дещо знижується ступінь розкладання алюмінатного розчину. На ряді підприємств використовують інший температурний режим з початковою температурою $50...65 \text{ }^\circ\text{C}$, кінцевою температурою $45...50 \text{ }^\circ\text{C}$. За таким режимом теж можна одержувати грубозернистий гідроксид алюмінію, але здійснити це значно складніше.

Велике значення має змінювання швидкості зниження температури процесу декомпозиції за часом. Доведена ефективність різкого зниження температури суспензії у головних апаратах батареї декомпозерів [5].

Покращує гранулометричний склад гідроксиду алюмінію й поділення потоку затравки на дві частини з наступним розподілом між першим і другим декомпозерами, при цьому активніше відбувається процес агломерації часточок [4].

Реалізацію способу різкого зниження температури та поділення потоку затравки може дослідити на прикладі розробок фірми «Алкан» (Канада) [5]. Алюмінатний розчин із вмістом $115...140 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ за температури $77...88 \text{ }^\circ\text{C}$ подають у перші два декомпозера першої стадії процесу декомпозиції. Сюди ж спрямовують подавання затравки, причому її дрібнозернисту частину подають тільки на перший декомпозер, а грубозернисту частину – розподіляють між першим і другим декомпозерами. У зазначених декомпозерах алюмінатний розчин знаходиться протягом $8...12$ годин і температуру в них поступово знижують до $71...80 \text{ }^\circ\text{C}$. Надалі розчин піддають швидкому охолодженню, не менше чим на $17 \text{ }^\circ\text{C}$ у дві стадії. Першу стадію охолодження у теплообмінниках виконують маточним розчином, а другу стадію – водою або повітрям. Потім охолоджену пульпу направляють у декомпозери другої стадії, де її повільно охолоджують протягом $24...48$ годин. За таким процесом на першій стадії виділяється близько 65% від усього одержаного гідроксиду алюмінію та вміст луку знижується до $0,30...0,35 \%$ Na_2O .

На одному із підприємств Австралії [6] впроваджено очищення від оксалатів дрібної фракції гідроксиду алюмінію та комбінований процес викручування у дві стадії з подаванням на першу стадію потоку дрібної затравки, а на другу стадію – потоку крупної затравки. У результаті потужність підприємства, за рахунок зазначених удосконалень процесу, зросла порівняно з проектною ве-

личиною, на $10...15 \%$ з одержанням грубозернистого продукційного глинозему.

Відомою є ціла низка розробок, що передбачають класифікацію гідроксиду алюмінію під час виведення пульпи з проміжних декомпозерів батареї. В цьому разі можливими є найрізноманітніші варіанти. Наприклад, виведення найбільш крупної фракції як готового продукційного гідроксиду алюмінію та повернення найбільш дрібної фракції знову на той же декомпозер або попередній, або ж крупну фракцію направляти далі в наступні декомпозери для подальшого зростання, а дрібну фракцію повертати як затравку.

В останні роки значну увагу приділяють розробкам, спрямованим не на розподіл затравки за всім потоком алюмінатного розчину в декомпозерах батареї, а на попереднє введення затравкового гідроксиду алюмінію у частину цього розчину.

Так, за патентом України [7] алюмінатний розчин розподіляють на два потоки. В перший потік вводять затравковий гідроксид алюмінію із затравковим відношенням $0,05...0,50$ і виконують його розкладання за температури $70...95 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж $5...15$ годин і відділяють тверду фазу як продукційний гідроксид алюмінію. У другому потоці до алюмінатного розчину або суміші алюмінатного розчину та рідкої фази, одержаної в результаті розкладання у першому потоці, вводять затравковий гідроксид алюмінію із затравковим відношенням $1,0...5,0$ і після розкладання пульпи за температури $30...70 \text{ }^\circ\text{C}$ тверду фазу розподіляють на затравковий гідроксид алюмінію для першої та другої стадій.

Запропонований спосіб розкладання алюмінатних розчинів дозволяє одержати продукційний гідроксид алюмінію «піщаного» типу із вмістом класу крупності $<45 \text{ мкм}$ менше ніж 15% , при цьому загальний ступінь розкладання розчинів сягає $60,8 \%$.

Фірмою «Алкан» (Канада) раніше було запатентовано три способи декомпозиції для одержання грубозернистого гідроксиду алюмінію, які включають введення затравки до частини алюмінатного розчину [8]. Згідно з одним з них, затравку вводять тільки до частини алюмінатного розчину, що складає 25% від загального потоку, та витримують протягом $4...12$ годин. Середній розмір часточок, які утворюються при цьому, складає $30...60 \text{ мкм}$. Потім таку пульпу вводять до головного потоку алюмінатного розчину та піддають декомпозиції. Загальна тривалість процесу складає $35...60$ годин, середній розмір одержаних часточок становить $90...100 \text{ мкм}$.

У другому патенті [9], що доповнює вищезазначений, пропонують до частини алюмінатного розчину, яка складає 25% від його загального потоку, вводити часточки з переважною величиною $\geq 45 \text{ мкм}$, а після об'єднання потоків алюмінатного

розчину, для ініціації осадження та зростання часточок, додати затравку, що містить переважно часточки розміром 90 мкм. Виділену після декомпозиції тверду фазу класифікують на три фракції: велику, проміжну та тонку – з використанням великої як кінцевої продукції, тонкої (і можливо частини проміжної) – для введення до частини розчину та проміжної – для уведення до загального потоку.

Третій патент [10] також передбачає розподіл потоку алюмінатного розчину на дві нерівні частини. До його меншої частини вводять дрібну затравку, а до більшої частини – крупну затравку. У меншій частині розчину відбувається інтенсивне виділення нових часточок на дрібній затравці із збільшенням загальної кількості зерен гідроксиду алюмінію. У більшій частині алюмінатного розчину, яку потім змішують з його меншою частиною, з великою кількістю центрів кристалізації створюються сприятливі умови для зростання часточок гідроксиду алюмінію.

Значну роль у підвищенні продуктивності декомпозиції й одержанні грубозернистого гідроксиду алюмінію відіграє активація затравки. Використання активного гідроксиду алюмінію як затравки скорочує тривалість процесу як мінімум у три рази, а затравкове відношення – у 10...20 разів.

Для активізації затравки розроблено багато різних методів. Так, на ВАТ «Богословський алюмінієвий завод» розроблено спосіб, що полягає у безперервному подаванні спеціально приготовленої затравки (розміром ≤ 10 мкм), яку дозують у кількості приблизно 1:2000 до маси звичайної затравки [11]. Для приготування дрібних часточок затравки використовують дуже малу частину алюмінатного розчину глиноземного цеху. Такий захід дозволяє стабілізувати дисперсійний склад одержаного крупного продукційного гідроксиду алюмінію [12].

На ВАТ «Уральський алюмінієвий завод» багаторазово застосовували різні варіанти використання пилу кальцинації як затравки [13]. Показано, що їх додавання у кількості ~ 10 % до головної маси затравки підвищують швидкість розкладання алюмінатного розчину. Активізація затравкового гідроксиду алюмінію додаванням пилу кальцинації пояснюється зокрема наявністю в ній γ - Al_2O_3 з неупорядкованою структурою, що має підвищену активність порівняно з гібситом.

Запропоновано також використовувати як затравку гідроксид алюмінію, одержаний кислотними способами, при цьому ступінь розкладання алюмінатного розчину підвищується на 1,5 % без помітного змінювання величини затравки.

Відомо різні варіанти активації затравки шляхом їхнього мокрого помелу в алюмінатному розчині. При цьому збільшується однорідність продук-

ту та є можливість зниження кількості затравки, але помітно зростає витрата електроенергії [14].

Механохімічна активація гібситу в барабані відцентрового планетарного млина сприяє переходу його в аморфний гідратований стан, що відрізняється підвищеною хімічною активністю. Під час розкладання протягом 12 годин досягають таку глибину розкладання алюмінатного розчину, яка зазвичай буває протягом 48 годин обробки [15].

Під час приготування високодисперсної затравки здійснюють турбулізацію її пульпи у циклонно-плівкових апаратах з циркуляцією суспензії гідроксиду алюмінію за лінійної швидкості потоку 6...7 м/с. При цьому відбувається механічне руйнування часточок затравки з утворенням активних високодисперсних часточок. До того ж частина гібситу переходить з кристалічного стану на аморфний [16]. Запропоновано разом із затравкою додавати незначну кількість карбонату кальцію та фториду амонію, що дозволяє збільшити ступінь розкладання алюмінатного розчину, а також кількість крупного гідроксиду алюмінію [17]. Встановлено, що вже незначна кількість іонів кальцію призводить до посилення злипання часточок гідроксиду алюмінію під час кристалізації, а розміри часточок, що утворюються, помітно зростають. Виконано додавання у кількості від 20 до 150 мг/л $CaCO_3$ у перерахунку на CaO ; за одержаних оптимальних умов вміст кальцію у кінцевому продукті складає 0,048...0,087 %.

На процес декомпозиції позитивно впливає попередня витримка затравки з частиною алюмінатного розчину за температури 90...100 °С. При цьому структурна стійкість кристалічної решітки гідраргіліту знижується та починається формування структури беміту з одночасним видаленням з поверхні різноманітних домішок (органічних сполук, гідроалюмосилікату натрію та ін). Як результат одержують якісніший грубозернистий гідроксид алюмінію із підвищеною глибиною розкладання алюмінатного розчину [3].

Промислово випробувано спосіб обробки алюмінатного розчину насиченою водною парою з температурою 110...170 °С протягом 15 хвилин перед декомпозицією, при цьому ступінь розкладання алюмінатного розчину підвищується на 0,6...1,5 % [18].

Встановлено, що фосфорна кислота та деякі сполуки, які містять фосфор, не лише прискорюють і поглиблюють розкладання алюмінатних розчинів, але і сприяють одержанню активного гідроксиду алюмінію, при цьому крупність одержаного гідроксиду алюмінію також підвищується [19].

Використовують способи із заморожуванням затравки з частиною алюмінатного розчину за температури $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ і нижче, при цьому в сильно пересиченому розчині відбувається активне спонтанне осадження гідроксиду алюмінію.

За кордоном вивчено можливість підвищення продуктивності декомпозиції шляхом виділення дрібної фракції ($< 45\text{ мкм}$) гідроксиду алюмінію та наступного його вилуговування за температури $165\text{...}170\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом $10\text{...}20\text{ с}$ з одержанням перенасиченого алюмінатного розчину. Це дозволяє під час підвищення швидкості декомпозиції одержувати більші та міцніші агломерати гідроксиду алюмінію. Незважаючи на додаткове споживання теплової енергії на вилуговування дрібного гідроксиду алюмінію питома витрата пари в цілому під час процесу знижується приблизно на 10% [21].

Останнім часом під час декомпозиції досить широко почали використовувати модифікатори зростання кристалів (МЗК), наприклад, «МЗК-

Налко 7832» [21]. Дія модифікатора зростання проявляється у впливі на процеси зародження й агломерації. Так, промислове дослідження «Налко 7832» на ВАТ «Богословський алюмінієвий завод» дозволило понизити максимальний рівень фракції -20 мкм від $15\text{...}18$ до $7\text{...}8\%$. Зниження у два рази вмісту дрібних фракцій у продукційному гідроксиді алюмінію під час дозування модифікатора в межах $15\text{...}25\text{ г/м}^3$ призводить до зниження втрат глинозему на $1,0\%$ та більше.

Висновки. Для одночасного одержання грубозернистого продукційного гідроксиду алюмінію та підвищення продуктивності глиноземного виробництва слід застосовувати поєднання декількох технологічних прийомів одночасно. До таких прийомів можна віднести розподіл алюмінатного розчину на два потоки з різним затравковим відношенням та температурами розкладання, а також попередню активізацію затравки.

Бібліографічний список

1. **Крыловский, А. В.** Требования к качеству глинозема и его поведение в алюминиевом электролизере [Текст] / А. В. Крыловский, В. М. Можаяев, П. В. Поляков // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1989. – № 3. – С. 50-53.
2. **Ляпунов, А. Н.** Об оптимальном температурном режиме декомпозиции алюминатного раствора [Текст] / А. Н. Ляпунов, И. В. Давыдов // Цветные металлы. – 1983. – № 1. – С. 35-39.
3. **Иванов, А. И.** Производство глинозема [Текст] / А. И. Иванов. – Николаев : НГЗ, 1998. – 139 с.
4. **Иванов, А. И.** Технология производства глинозема [Текст] / А. И. Иванов, Ю. П. Насекан, Л. П. Иванова ; монография. – Запорожье : РИО ЗДИА, 2005. – ISBN 966-7101-73-8. – 262 с.
5. **Сандлер, Е. М.** Совершенствование процесса Байера [Текст] / Е. М. Сандлер, И. Л. Алова // Экспресс-информация ЦИИИЦветмет. Производство легких цветных металлов и электродной продукции. – М. : ЦИИИЦветмет, 1990. – № 5. – С. 12-18.
6. **Боровой, В. А.** Алюминиевая промышленность Австралийского Союза и ее сырьевая база [Текст] / В. А. Боровой, А. В. Зильберминц, А. А. Лапин, В. И. Лебедев. – М. : ЦИИИЦветмет, 1985. – 124 с.
7. **Пат. України № 85518.** Спосіб декомпозиції алюмінатних розчинів циклу Байера / Ю. П. Насекан, П. В. Жмурков. – Заявл. 30.04.2013. Опубл. 25.11.2013. Бюл. № 22.
8. **Pat. USA № 5102426.** Process for precipitating alumina from Bayer process / В. А. Hiscox, D. G. Ellis, J.E.Larocgue, D. R. Andei. – Pat. 14.02.1990. Publish. 07.04.92.
9. **Pat. USA № 5158577.** Process for precipitating alumina from Bayer process lignor / В. А. Hiscox, D. G. Ellis, J. E. Larocgue, D. R. Andei. – Pat. 6.03.1991. Publish. 27.10.92.
10. **Pat. USA № 5163993.** Process for producing low soga alumina / D. G. Ellis. – Pat. 26.11.91. Publish. 17.11.92.
11. **Савченко, А. И.** Разработка технологии получения гидроксида алюминия повышенной крупности [Текст] / А. И. Савченко, К. Н. Савченко, Л. И. Скробнева // Цветные металлы. – 1989. – № 6. – С. 42-45/
12. **Савченко, А. И.** Эффективность регулирования крупности $\text{Al}(\text{OH})_3$ искусственным вводом зародышей [Текст] / А. И. Савченко, К. Н. Савченко // Металлургия легких металлов (Труды УПИ). – Екатеринбург, УПИ, 1993. – С. 78-84.
13. **Грачев, А. В.** Интенсификация декомпозиции и стабилизация дисперсного состава гидроксида алюминия [Текст] / А. В. Грачев, В. С. Анашкин, Ю. А. Волохов, В. Г. Тесля // Цветные металлы. – 1986. – № 12. – С. 26-29.
14. **Лукьянова, Л. Г.** Исследование продуктов механической активизации гидраргиллита [Текст] / Л. Г. Лукьянова, Н. М. Демина, Г. М. Гусев // Совершенствование технологии производства глинозема, анодной массы, фтористых солей и алюминия. – Свердловск: НТО ЦМ, 1975. – С. 51-54.

15. **Калистратов, А. А.** Влияние продолжительности перемешивания и затравочного отношения на активизацию процесса декомпозиции [Текст] / А. А. Калистратов // Комплексное использование минерального сырья. – 1987. – № 5. – С. 32-36.
16. **Калистратов А. А.** Влияние турбулизации на скорость осаждения гидроксида алюминия [Текст] / А. А. Калистратов // Комплексное использование минерального сырья. – 1987. – № 8. – С. 44-48.
17. **Грачев, А. В.** Определение оптимальных условий декомпозиции алюминатных растворов при использовании добавок карбоната кальция [Текст] / А. В. Грачев, В.С.Анашкин, Тюрин Н.Г., Тесля В.Г. / Тезисы докл. научно-техн. конферен. Физико-химические процессы в глиноземном производстве. – Свердловск: НТО ЦМ, 1983. – С. 56-57.
18. **Чернабук, Ю. Н.** О направлениях развития передела декомпозиции и получении грубозернистого гидроксида алюминия на ОАО «БАЗ» [Текст] / Чернабук Ю.Н., Луцкая Л.П., Ковалев Б.Л., Еремеев Д.Н. // Цветные металлы. – 1998. – № 6. – С. 24-26.
19. **Масенов, К. Б.** Применение иницирующих добавок – один из способов интенсификации разложения алюминатных растворов [Текст] / Масенов К.Б., Ковзаленко В.А., Лучинов В.А., Иркитова А.Л. / Научные основы и практики разведки и переработки руд и техногенного сырья : материалы конф., 14-20.072003. – Екатеринбург : Изд-во УГГГА, 2003. – С. 112-114.
20. **Seng, J. V.** Fines digestion and agglomeration at high ratio in Bayer precipitation [Text] / J. V. Seng // Liht Metals 1989. Proc. Techn. Sess TMS Light Metals Comm. 118 TMG Annu. Meet. Las vegas, Nev. Febr. 27 – March 3, 1989 – warrenale (Pa), 1988 (1989).
21. **Давыдов, И. В.** Новые аппараты для разложения алюминатных растворов и разделения суспензий гидроксида алюминия [Текст] / И. В. Давыдов, В. П. Боровинский, Ю. И. Москаленко // Цветные металлы. – 1991. – № 9.- С. 56-60.

ЗАЙЦЕВ ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ, ведущий инженер отдела производственных систем и подготовки производства, ПАО «Николаевский глиноземный завод» (Николаев, Украина). E-mail: zaytsevea@gmail.com

ОЧИНСЬКИЙ ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ, старший преподаватель кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия. E-mail: vova-ochinskij@yandex.ua

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ДЕКОМПОЗИЦИИ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Рассмотрены основные направления совершенствования технологического процесса декомпозиции гидроксида алюминия. Выполнен обзор новых публикаций, относительно повышения степени разложения алюминатного раствора и получения крупнозернистого гидроксида алюминия.

Ключевые слова: декомпозиция, фракция, гидроксид алюминия, алюминатный раствор, активизация затравки, модификаторы роста, гранулометрический состав

ZAJTSEV EUGENIY, Chief Engineer of Production Systems of Development of Department of Preproduction, PAJ «Nikolaevskij aluminous plant» (Nikolaev, Ukraine). E-mail: E-mail: zaytsevea@gmail.com

OCHINSKIY VLADIMIR, Senior Teacher of Department of Metallurgy, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: vova-ochinskij@yandex.ua

DIRECTIONS OF INCREASE OF EFFECTIVENESS FOR PROCESS OF DECOMPOSITION OF ALUMINUM HYDROXIDE

The main directions of improvement of technological process of decomposition of aluminium hydroxide are considered. A review of new publications, concerning on increase of measure of decomposition for the aluminate solution and obtaining a coarse-grained aluminium hydroxide.

Keywords: decomposition, aluminate solution, activation of seeding agent, growth modifiers, particle size distribution

Стаття надійшла до редакції 08.04.2017 р.

Рецензент, проф. Г.О. Колобов