

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Допущен к защите:

Зав.кафедрой теплоэнергетики и металлургии.

_____ А.К. Кинжибекова
(подпись)

Магистерская диссертация
КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА С
ПОПУТНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ
(ПРОИЗВОДСТВО ГАЛЛИЯ)

Специальность 6М070900 – МЕТАЛЛУРГИЯ

Магистрант _____ Н.К. Сыдыков
(подпись)

Научный руководитель:
Директор НИИ, докт. техн. наук, профессор _____ Г.М. Никитин
(подпись)

ПАВЛОДАР 2013

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 546.681

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА С
ПОПУТНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ
(ПРОИЗВОДСТВО ГАЛЛИЯ)

Магистерская диссертация на соискание академической степени магистра
металлургии по специальности 6М070900 – МЕТАЛЛУРГИЯ

ПАВЛОДАР 2013

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Производство галлия	7
1.1 Качество и технологический уровень продукции	7
1.2 Комплексность использования сырья	9
1.3 Сырьевая база и характеристика сырья	10
1.4 Распределение галлия при переработке глиноземсодержащего сырья	13
2 Опытно-технологические исследования	17
2.1 Опытно-технологические испытания по приготовлению хлор-галлатной пульпы с добавлением NaCl	17
2.2 Результаты опытно-технологических испытаний по приготовлению хлор-галлатной пульпы с добавлением водного раствора технической соли	20
3 Основные технологические процессы производства галлия	22
3.1 Первая стадия упаривания оборотного раствора	22
3.2 Фильтрация слива сгустителя	24
3.3 Вторая стадия упаривания раствора	26
3.3.1 Откачка конденсата, горячей воды и промывки	27
3.4 Кристаллизация и фильтрация ГАН	28
3.5 Приготовление алюминатного раствора ГАН	30
3.6 Кристаллизация и фильтрация концентрата галлия	30
3.7 Приготовление богатого раствора	33
3.8 Кристаллизация солей ванадия	34
3.9 Отстой и фильтрация солей ванадия	35
3.10 Отстой и фильтрация богатого раствора	36
3.11 Проведение цементации галлия и растворов	37
3.11.1 Пуск цементаторов в работу	38
4 Расчеты материальных, тепловых, электрических балансов	42
4.1 Материальный баланс процессов охлаждения, кристаллизации и фильтрации	42
4.1.1 Материальный баланс процесса смешения	42
4.2 Материальный баланс процесса охлаждения кристаллизации и фильтрации	43
4.3 Материальный баланс процесса отстаивания и фильтрации	43
4.4 Материальный баланс процесса цементации	44
4.5 Материальный баланс процесса кислотной - щелочной обработки	44
4.6 Материальный баланс процесса направленной кристаллизации	45
4.7 Материальный баланс процесса электролитического рафинирования	46
4.8 Материальный баланс вакуумной дистилляции	48
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	49
АВТОРЕФЕРАТ	50
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	56

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В АО «АК» впервые в мировой практике решена важная технологическая проблема вовлечения в сферу крупномасштабного промышленного производства высококремнистых и высоко железистых бокситов Казахстана.

Разработка и промышленное освоение с высокими технико-экономическими показателями на заводе последовательной технологической схемы Байер-спекание для руды, которая за рубежом классифицируется не как бокситы, а как бокситоподобные глины, оказались возможными благодаря радикальному изменению химико-технологических основ производства, применению и совершенствованию новых технологических процессов и высоко производительных аппаратов, ранее не применявшихся в глиноземной промышленности.

Химико-металлургический цех является одним из основных цехов АО «Алюминий Казахстана», основной продукцией, которого является галлий высокой чистоты.

Проектное задание по производству галлия на Павлодарском алюминиевом заводе было утверждено Министерством цветной металлургии СССР протоколом № 93 – эк от 5 июля 1974 года.

Проект был разработан институтом «Казмеханобр» (г. Алма-Ата).

Мощности по производству галлия были введены в действие 1 января 1979 года.

Галлий относится к группе рассеянных редких металлов. Редкая распространенность и отсутствие собственных минералов этого металла создает специфическую характеристику технологии получения галлия, связанную с его попутным извлечением из полупродуктов и отходов при переработке галлия.

Соединения галлия широко используются в электронной технике, в основном для производства светоэмиссионных диодов. Галлий также используется для получения низкотемпературных припоев, специальных жидкометаллических смазок и клеев. Исследуются возможности его применения в качестве теплоносителя в контурах ядерных реакторов и в составе электроаккумулирующих сплавов. Большая часть отводится галлию при строительстве сложного научного оборудования для решения фундаментальных проблем физики.

За последние годы на мировом рынке возрастает спрос на галлий, связанный с освоением ведущими производителями электронной техники в США, Японии, Германии и других стран новейшей технологии производства интегральных схем на подложках из арсенида галлия. Эта технология позволяет примерно на порядок увеличить плотность размещения элементов по сравнению с микросхемами на кремневых пластинках и повысить надежность работы компьютеров в условиях воздействия повышенной радиации. Кроме того, все более реальной становится перспектива широкомасштабного

применения галлия в принципиально новых устройствах памяти ЭВМ, в волоконно-оптических линиях связи, а также в высокоэффективных фотоэлектрических преобразователях и полупроводниковых лазерах.

Галлий содержится в минералах алюминия (бокситов, алунитах, нефелинах). Обычно в алюминиевых рудах содержится от 0,04 до 0,001% галлия. Среднее содержание галлия в бокситах Казахских месторождений составляет 0,005÷0,007%.

Исходным сырьем для получения металлического галлия на заводе являются оборотные щелочные растворы глиноземного производства.

С увеличением подшихтовки бокситов Красногорского месторождения, изменился примесный состав производственных алюминатно - щелочных растворов, отрицательно влияющих на цементацию галлия, снизилось содержание галлия и содержание хлора в исходных растворах.

Научная новизна работы. Из-за снижения содержания хлоридов в растворной системе завода произошло снижение хлоридов в затравке для приготовления хлор-галлатного концентрата. Снижение хлоридов в затравке влечет за собой повышение количества примесей поступающих на кристаллизацию ХГК, что негативно влияет на процесс кристаллизации ХГК и в дальнейшем на цементацию галлия.

На узле кристаллизации хлор-галлатного концентрата участка №2 ХМЦ проводились опытно-промышленные испытания по приготовлению хлор-галлатной пульпы с добавлением водного раствора технической соли.

Цель работы:

1. Увеличение процента выхода галлия в хлор-галлатный концентрат.
2. Снижение количества примесей отрицательно влияющих на процесс производства галлия.
3. Снижение расхода гранулированного алюминия.

Практическая значимость. При дозировании раствора технической соли на узел кристаллизации хлор-галлатного концентрата взамен сгущенной пульпы произошло увеличение извлечения галлия в ХГК, в растворах наблюдалось значительное снижение процента соды, концентрации общей серы и увеличение концентрации галлия в «богатых» растворах схемы получения галлия.

В результате опытно-промышленных испытаний по приготовлению хлор-галлатной пульпы с добавлением водного раствора технической соли содержание примесей отрицательно влияющих на процесс цементации галлия в «богатых» растворах схемы ГАН уменьшилось. Извлечение галлия в ХГК увеличилось с 64,8 до 65,8%. По узлу цементации богатого раствора: съём галлия остался на прежнем уровне, шламирование галламы снизилось с 57,6 до 50,8%, удельный расход гранулированного алюминия снизился на 10,9%.

Рекомендовано использование водного раствора технической соли в качестве затравки на узле кристаллизации хлор-галлатного концентрата.

1 ПРОИЗВОДСТВО ГАЛЛИЯ

1.1 Качество и технологический уровень продукции

Глинозем встречается в природе в небольших количествах в виде минерала корунд. Существует несколько разновидностей глинозема, которые имеют одну и ту же формулу, но разное структурное строение и свойства. Наиболее распространенные и часто встречающиеся: $\alpha - Al_2O_3$; $\gamma - Al_2O_3$.

Технические требования на глинозем представлены в таблице 1.

Сырьем для завода являются Тургайские бокситы. Бокситы представляют собой горную породу, состоящую в основном из гидроксида алюминия, оксида железа, оксида минеральных компонентов. Боксит получил свое название от французского города, где впервые он был обнаружен.

Основные составляющие бокситов – гиббсит (гидраргиллит), бемит и диаспор. Кроме того, в бокситах содержатся минералы железа (гематит, гидрогематит, сидерит); кремнезем в виде кварца, гидроксида (опал и др.). В меньших количествах в бокситах содержится карбонаты кальция и магния, а также примеси органических веществ и редких металлов.

В зависимости от содержания Al_2O_3 и кремневого модуля, бокситы Казахстанских месторождений, расположенных в северной и северо-западной частях республики, являются сырьевой базой Павлодарского алюминиевого завода. Бокситы Казахстана являются низкосортными, отличаются повышенным содержанием вредных примесей: кремнезема, карбонатов, органических соединений, содержащих вредные вещества, хлор, которые осложняют работу основных технологических переделов и вызывают повышенный расход энергии, трудозатрат и капитальных вложений. Рациональное их использование требует изыскания и реализацию нетрадиционных решений.

В зависимости от содержания Al_2O_3 и кремневого модуля бокситы подразделяют на марки и сорта, приведенные в таблице 2.

Таблица 1

Технические требования на глинозем ГОСТ 3058-98

Марка	Содержание примесей, не более: %						ППП
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂ +V ₂ O ₅ Cr ₂ O ₅ +MnO	ZnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O + K ₂ O	
Г-000	0,02	0,01	0,01	0,01	0,001	0,3	0,6
Г-00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,002	0,4	1,2
Г-0	0,03	0,05	0,02	0,02	0,002	0,5	1,2
Г-1	0,05	0,04*	0,02	0,03	0,002	0,4	1,2
Г-2	0,08	0,05	0,02	0,03	0,002	0,5	1,2

Таблица 2
Стандарт на боксит ГОСТ 972-74

Марка	Сорт	Содерж. Al_2O_3 , %	Кремневый модуль	Область использования
Б-00	-	50	12,0	Глинозем, электрокорунд
Б-0	-	50	10	Глинозем, электрокорунд
Б-1	-	48	8	Глинозем, электрокорунд
Б-2	-	43	6	Глинозем, электрокорунд
Б-3	1	45	5	Глинозем
-	2	35	5	Глинозем
Б-4	1	43	3,9	Глинозем
-	2	42	3,0	Глинозем
-	3	40	3,0	Глинозем
Б-5	-	48	2,6	Глинозем, огнеупоры
Б-6	1	45	2,0	Глинозем, огнеупоры
-	2	37	2,0	Мартеновское производ.

Исходным сырьем для получения галлия являются слив содоотстойников, чушковой алюминий, каустик. Слив содоотстойников поступает с участка выпарки гидрометаллургического цеха.

Характеристика сырья представлена в таблице 3.

Таблица 3
Характеристика сырья

Наименование сырья	Химический состав							
	$Na_2O_{об}$ г/дм ³	$Na_2O_{ку}$ г/дм ³	$Na_2O_{кб.}$ г/дм ³	сода %	уд.вес г/см ³	Al_2O_3 г/дм ³	$\alpha_{общ.}$	$\alpha_{ку}$
Слив содоотстойников	~236	~216	~20	~9,0	~1,405	~120	~3,3	~3,0
Алюминий чушковой ГОСТ 11069-74	Al %	Fe %	Si %	Cu %	Zn %	Ti %	Прочие примеси каждой в отдельности	Сумма %
	99,995	0,0015	0,0015	0,001	0,001	0,001		

Также в качестве вспомогательных материалов используются:

- Капрон, ГОСТ 16428-89, артикул 56003;
- Ткань полипропиленовая, артикул 931509;
- Сетка проволочная тканая фильтровая П52, ГОСТ 3187-76;
- Сетка проволочная тканая фильтровая СД56, ГОСТ 3187-76.

1.2 Комплексность использования сырья

В настоящее время на отечественных и зарубежных глиноземных заводах, перерабатывающих бокситы, помимо основного продукта – глинозема, извлекают из сырья также редкие металлы – галлий и ванадий. Кроме того, бокситы содержат значительные количества железа, кремния, титана и малые количества таких редких металлов, как скандий, германий и др. Следовательно, бокситы являются ценным сырьем.

За последние годы в разных странах проведено много научно-исследовательских работ, направленных на комплексное извлечение, исключая отходы производства. Эти исследования касаются извлечения из алюминатных растворов галлия и ванадия и переработки красных шламов (отходов существующего производства) на глинозем, щелочь, чугун, цемент и другие строительные материалы.

Из различных алюминиевых руд глинозем можно получать щелочными и кислотными способами вследствие наличия у него амфотерных свойств. В промышленности применяются пока только щелочные способы; чисто кислотные и кислотно-щелочные способы находятся в стадии лабораторных и полужаводских исследований.

Промышленные щелочные способы производства глинозема из бокситов, нефелинов и алунитов подразделяются на:

- 1) гидрохимический (способ Байера);
- 2) способ спекания и
- 3) комбинированный способ – сочетание способа Байера со способом спекания в параллельном или последовательном варианте.

Выбор способа переработки бокситов определяется следующими основными факторами:

- 1) кремневым модулем;
- 2) содержанием Fe_2O_3 ;
- 3) содержанием вредных примесей: карбонатов, сульфидов и органических веществ и
- 4) минералогическим составом сырья.

При прочих благоприятных условиях бокситы с кремневым модулем $> 6-7$ целесообразно перерабатывать по способу Байера, бокситы с кремневым модулем < 6 и с умеренным содержанием окиси железа (не более 20 % Fe_2O_3) – по последовательному варианту комбинированного способа Байер-спекание и, наконец, бокситы с модулем < 6 , но с повышенным содержанием Fe_2O_3 – по способу спекания. Под благоприятными условиями имеется в виду малое содержание в бокситах карбонатов и сульфидов (особенно Fe_2CO_3 и FeS_2). Из-за повышенного содержания этих примесей может оказаться невыгодным способ Байера для бокситов с кремневым модулем $> 6-7$ вследствие больших потерь каустической щелочи (переход ее в соду и сульфат натрия), плохого отстаивания красного шлама и загрязнения алюминатных растворов двухвалентным железом.

Способ Байера – самый дешевый и самый распространенный, однако для его существования требуются высококачественные бокситы. Способ спекания – наиболее дорогой, но более универсальный и может применяться к любому высококремнистому алюминиевому сырью. В последнее время с большим успехом применяются комбинированные щелочные способы.

Параллельный вариант используют для термической каустификации соды и компенсации потерь дорогой каустической щелочи более дешевой содой: для спекательной ветви этого варианта может применяться как высококачественный байеровский боксит, так и спекательный.

Последовательный вариант комбинированного способа, по технико-экономическим показателям занимает первое место среди вышеперечисленных, и применяется для высококремнистых бокситов для максимального извлечения из них глинозема.

1.3 Сырьевая база и характеристика сырья

Бокситы – это горная порода, содержащая оксид алюминия, кремний, оксиды железа и другие металлы.

Среди стран мира Казахстан по запасам занимает 15 место. Месторождения бокситов, учитываемые Госбалансом запасов в Северном Казахстане, сосредоточены в трех основных бокситовых районах: Западно-Тургайском, Центрально-Тургайском и Восточно-Тургайском.

Восточно-Тургайский бокситовый район расположен в Тургайской области. В районе учитывается балансом 6 месторождений бокситов: Аркалыкское, Северное, Нижне-Ашутское, Верхне-Ашутское, Уштобинское и Актасское. В рудах месторождений за исключением Актасского, учитываются также запасы галлия и огнеупорных глин.

Западно-Тургайский район включает в себя месторождения: Аятское, Краснооктябрьское, Белинское, Зимнее, Восточно-Аятское, Таунсорское, Карабайтальское, Клубное, Восточно-Козыревское, Варваринское, Покровское, Северо-Ливанское; Центрально-Тургайский район: Приозерное, Кушмурунское, Западно-Убаганское и разведываемое Коктальское.

Все отработываемые месторождения Западно-Тургайского бокситоносного района имеют сходное геологическое строение: продуктивная толщина – бокситы каменистые, глинистые, рыхлые. Пестроцветные глины заполняют эрозионно-карстовые впадины в палеозойском фундаменте пород, перекрытых чехлом песчано-глинистых отложений. Мощность покровных месторождений от 5 до 60 метров, мощность рудных тел от 2,5 до 100 м. Все комплексы пород обводнены. Покров и продуктивная толща содержат безнапорные и слабонапорные воды, известняки содержат напорные воды. Все месторождения отработываются открытым способом.

Бокситы даже в пределах одного месторождения характеризуются значительным разнообразием химического и минералогического состава.

Оксид алюминия входит в состав минералов диаспора, бемита, гидраргилита, корунда. Часто эти минералы свободного глинозема генетически тесно связаны с каолинитом и галлуазитом и через них – с группой гидрослюдов и другими алюмосиликатами. Основными железосодержащими минералами бокситов являются гематит, гетит, гидрогематит и гидрогетит. Кроме них могут присутствовать в незначительных количествах магнетит, сидерит и др. Минерологический двуоксид титана в бокситах представлен в виде рутила и, отчасти, анатаза, брукита и др. В состав бокситов входят также минералосодержащие кальций, магний, фосфор и сера.

Наибольший интерес представлен Краснооктябрьским место-рождением бокситов, расположенным в центральной части Западно-Тургайского района. По литологическим особенностям и возрасту бокситоносные осадки месторождения разделяют на два горизонта: нижний подрудный и верхний рудный.

Подрудный горизонт представлен пестроцветными (красновато-коричневыми, бурыми, желтым, иногда серыми) глинами часто с оболочной структурой. Краснооктябрьское месторождение представлено двумя рудными полями: Северным (15 залежей бокситов) и Южным (9 залежей бокситов). Рудные тела и залежи бокситов обладают изменчивым химическим и литологическим составом бокситовых руд. Среди литологических разновидностей месторождений выделяются (каменистые 35 %, рыхлые (57 %) и глинистые (8 %). Основными порообразующими минералами бокситов являются гиббсит, гидрогематит и каолинит.

Аятское месторождение бокситов расположено в северной части Западно-Тургайского района, в котором находится около 10 рудных участков. Бокситовые залежи сложены тремя литологическими разновидностями, среди которых выделяются: каменистые (49,1 %), рыхлые (15,5 %), глинистые (33,3 %), а также аллиты (2,2 %). По минералогическому составу бокситы Аятского месторождения относятся к гиббситовому типу. Порообразующими минералами бокситов являются гиббсит, каолинит, гетит, гематит, минералы, титана, сидерит.

Белинское месторождение расположено в северной части Западно-Тургайского бокситового района.

Рудный горизонт образован глинистыми, рыхлыми, каменистыми бокситами, аллитами и бокситовыми глинами. Бокситовые запасы месторождения сгруппированы в четыре обособленных участка: Южный, Северный, Западный и Карасорский. Бокситы представлены каменистыми (30,2 %), рыхлыми (30,42 %) и глинистыми (36,5 %) литологическими разновидностями. По минералогическому составу бокситы относятся к трехгидратному (гиббситовому) типу. Основными порообразующими являются гиббсит, каолинит, гематит и гидрогематит. В небольших количествах присутствует корунд, кварц, кальцит, сидерит и рутил.

Бокситы Краснооктябрьского, Аятского и Белинского месторождений относятся к Краснооктябрьскому рудоуправлению и отличаются от широко

известных тургайских (запасы которых практически исчерпаны) по химическому и вещественному составу, поэтому особенно важно всесторонне их изучение в связи с промышленным использованием.

В таблице 4 приведен химический состав литологических разновидностей бокситов с указанием месторождения.

Таблица 4

Состав литологических разновидностей бокситов

Разновидности бокситов	Химический состав боксита, %			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	M _{s1}
Аятский				
глинистый	39,5	13,6	24,6	2,13
рыхлый	36,7	15,2	25,2	2,41
каменистый	55,3	5,2	5,6	10,63
Белинский				
глинистый	40,1	8,7	22,8	4,61
рыхлый	43,1	4,7	23,5	9,17
каменистый	43,1	3,4	22,8	12,67
Краснооктябрьский				
глинистый	41,1	4,4	21,5	9,34
рыхлый	41,9	10,2	14,4	4,11
каменистый	48,9	3,2	14,4	15,28

Из таблицы следует, что бокситы имеют различный химический состав. Содержание глинозема колеблется в пределах от 39,5 до 55,3 %, а SiO₂ – от 3,2 до 13,6 %. В широком диапазоне изменяется содержание железа от 5,6 до 24,6 %, присутствуют органические вещества.

По данным кристаллооптического анализа проба представлена тонкодисперсным агрегатированным материалом, пропитанным тонко распыленными минералами железа. Гиббсит присутствует в тонкозернистом состоянии в виде зерен неправильной формы размерами до 20 мкм с показателями преломления N_q – 1,591; N_p – 1,570. Гиббсит тесно связан с каолинитом, который присутствует в скрыто кристаллической и аморфной форме с показателями преломления N_q – 1,560; N_p – 1,553. Кроме того, отмечается гематит в составе небольших агрегатированных скоплений и отдельных бесцветных кристаллов неправильной формы размерами 8-10 мкм. Бесцветные кристаллы кварца имеют неправильную форму размерами от 15 до 20 мкм, отмечаются единичные зерна анатаза. [1]

Таким образом, вещественный состав представлен в основном минералами гиббсит, каолинит, сидерит, гематит, гетит.

1.4 Распределение галлия при переработке глиноземсодержащего сырья

Основным источником получения галлия и его соединений в настоящее время остаются алюминиевые руды - бокситы, нефелины. Галлий при этом извлекают в качестве попутной продукции из алюминатных растворов, где он накапливается вследствие их многократного оборота в цикле производства глинозема.

Основная форма существования галлия в щелочной среде — галлат натрия



Для объективной оценки поведения галлия в глиноземном производстве, выбора сырьевого источника для попутного извлечения галлия и определения возможных масштабов его производства авторами проведены работы по снятию балансов распределения галлия по полупродуктам, продуктам и отходам технологических схем переработки бокситов и нефелинов на различных предприятиях глиноземной подотрасли. Полученный материал позволяет оценить степень накопления галлия в растворах при переработке различного вида сырья, а также определить места и количество его потерь с различными продуктами технологии глиноземного производства.

Поведение галлия при переработке высококремнистых бокситов по технологической схеме Байер-спекание (последовательный вариант) рассмотрим на примере работы Павлодарского алюминиевого завода (АО «АК»).

Вовлечение в сферу производства глинозема на заводе других видов бокситового сырья (боксит Аятского месторождения, гвинейские бокситы), а также изменения в технологии их переработки на заводе и организация производства галлия на опытно-промышленной установке привело к некоторому перераспределению галлия в технологическом цикле производства. Степень извлечения галлия из бокситов в товарную продукцию при этом составляла от 0,5 до 0,9%. Основным источником ввода галлия в технологический цикл остаются боксит и известняк (соответственно 87 и 112,9%). Однако наблюдается некоторое перераспределение галлия между продуктами технологической схемы.

Наибольшее количество галлия выводится из процесса с товарным глиноземом, с которым теряется 52 % галлия вследствие соосаждения его с гидр оксидом алюминия. Доля вывода галлия из цикла с отвальным шламом повысилась до 44 % от всего поступающего в процесс галлия. Это связано с увеличением количества образующегося отвального шлама, так как возросли мощности по спеканию красного шлама.

Анализ баланса распределения галлия позволяет сделать вывод о некотором накоплении галлия в системе. Так, несмотря на увеличение количества

растворов в технологическом цикле по сравнению с данными, наблюдается увеличение концентрации галлия в них: в алюминатном и маточном растворах ветви Байера содержание галлия составляет $0,25 \text{ г/дм}^3$, в аналогичных растворах ветви спекания $0,074$ и $0,07$, в упаренных до концентрации Na_2O $260-270 \text{ г/л}$, $0,42-0,44 \text{ г/дм}^3$. Количество галлия в растворах байеровской ветви значительно превышает его ввод с бокситом: в алюминатных растворах в $18,7$ раза, в маточных - $19,1$, в упаренных - $18,6$. [2]

Таблица 5

Состав алюминатных растворов Павлодарского алюминиевого завода

Наименование раствора	Содержание компонентов, г/дм^3									
	Al_2O_3	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$	V_2O_5	Ga	CO_2	SiO_2	SO_3	F	P_2O_5	M
1. Оборотный	119,0	262,4	0,75	0,4	21,3	0,45	5,0	1,9	0,6	0,1
2. Маточный	59,9	140,5	0,37	0,21	13,1	0,2	2,2	1,3	0,2	0,0

Извлечение галлия в технологическом цикле осуществляют в цехе специального назначения из смеси упаренного и маточного растворов ветви Байера. На момент снятия баланса распределения галлия извлечение последнего в товарный металл достигало $3,7 \%$ от общего поступления в систему (или $4,2\%$ от его поступления с бокситом). В дальнейшем с увеличением мощности производства галлия эта величина может возрастать.

Влияние некоторых физико-химических факторов на процесс цементации ионов галлия галламой алюминия.

Цементацию галлия галламой алюминия из щелочного раствора осуществляют путем периодического введения металлического алюминия в виде гранул при перемешивании раствора в реакторцементатор, содержащий алюминатный раствор и на дне - жидкий галлий. Под действием силы тяжести алюминий проходит столб раствора, способствующий снятию с алюминия оксидной пленки, что обеспечивает смачивание алюминия при контакте его гранул с галлием и образованием галламы.

Перемешивание раствора и увлекаемой им в движение галламы благоприятно сказывается на ходе цементации, так как приводит не только к ускорению межфазного обмена, но и к изменению, соотношения скоростей конкурирующих процессов восстановления ионов галлия и водорода в пользу выхода целевого продукта.

Главной причиной, препятствующей интенсификации перемешивания, является диспергирование жидкого цементирующего сплава в растворе. Мелкие изолированные частицы галламы не подпитываются алюминием, что приводит к их растворению. [3]

Установлено, что дисперсная металлическая фаза образуется при возникновении турбулентных пульсаций скорости течения раствора, омывающего галламу, в результате чего участки поверхности жидкого сплава

испытывают различные касательные напряжения сдвига. Это приводит к разрыву галламы на отдельные микросферы. Процессу диспергирования противодействуют силы пограничного натяжения металлов в растворе. Определяющим фактором в процессах межфазного обмена и образования дисперсного металла является гидродинамический режим.

Оптимальный гидродинамический режим процесса цементации галлия галламой алюминия включает интенсивное перемешивание раствора и галламы, способствующее развитию и обновлению межфазной поверхности; предупреждение образования гидроксида алюминия на стенках и днище аппарата, соприкасающихся с цементирующим сплавом; эффективную доставку гранулированного алюминия в галламу при ее периодической подпитке.

Другой причиной диспергирования галламы может быть наличие или образование в растворе определенных веществ, к которым относятся поверхностно-активные, способные адсорбироваться на поверхности галлия и галламы, вещества-окислители, взаимодействующие с галламой (галлием) с образованием труднорастворимых соединений. Присутствие в растворе указанных веществ приводит к понижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз галлий (галлама) - раствор, а также к образованию на капельках дисперсной фазы своеобразной защитной пленки. В этом случае для эффективного протекания цементации галлия галламой алюминия необходима очистка алюминатных растворов от соответствующих элементов-примесей.[4]

Технологическая схема получения галлия цементацией на галламе алюминия через выделение гидроалюмината натрия представлена на рисунке 1.

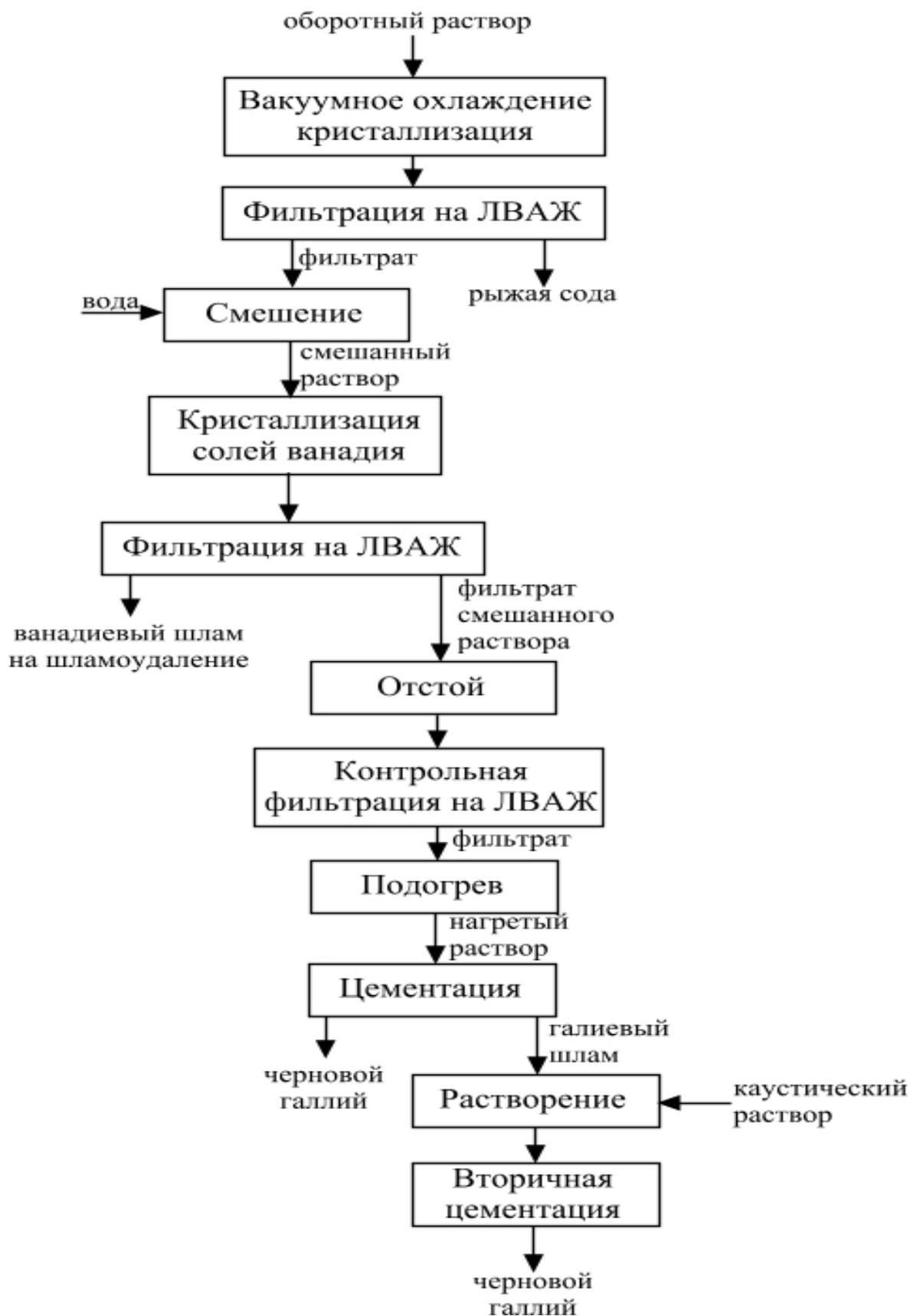


Рисунок 1
Технологическая схема получения галлия цементацией на галламе алюминия через выделение гидроалюмината натрия

2 ОПЫТНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Опытнo-технологические испытания по приготовлению хлор-галлатной пульпы с добавлением NaCl

С увеличением подшихтовки бокситов Красногорского месторождения, изменился примесный состав производственных алюминатно - щелочных растворов, отрицательно влияющих на цементацию галлия, снизилось содержание галлия и содержание хлора в исходных растворах.

Из-за снижения содержания хлоридов в растворяющей системе завода произошло снижение хлоридов в затравке для приготовления хлор-галлатного концентрата. Снижение хлоридов в затравке влечет за собой повышение количества примесей поступающих на кристаллизацию ХГК, что негативно влияет на процесс кристаллизации ХГК и в дальнейшем на цементацию галлия.

В процессе испытаний корректировку хлор-галлатной пульпы производили водным раствором NaCl, что позволило минимизировать вредное влияние примесей на процесс кристаллизации ХГК и цементацию галлия.

На узле кристаллизации хлор-галлатного концентрата участка №2 ХМЦ проводились опытно-промышленные испытания по приготовлению хлор-галлатной пульпы с добавлением водного раствора технической соли.

Описание технологической схемы проведения испытаний

NaCl в сухом виде в количестве 60 тонн завозится машинами на второй участок ХМЦ. Далее кубелями подается в мешалку №278 объемом 60 м³, где растворяется в конденсате, с температурой от 75 до 80°С, до приготовления насыщенного раствора (17.5 тонн на 50 м³ конденсата) с концентрацией Cl-иона от 180 до 200 г/л. Далее полученный раствор NaCl насосом №22 перекачивается в расходную мешалку №279.

Фильтрат ГАН с концентрацией Na₂O_{кв} от 420 до 440 г/л, в количестве Q = от 10 до 17 м³/ч с мешалки № 510(511) подается в мешалку приготовления хлор-галлатной пульпы № 5. Сюда же в качестве затравки подается водный раствор NaCl из мешалки №279. Дозировка затравки производится из расчета получения в пульпе отношения Cl : Al₂O₃ – 0,6÷0,7 и концентрации по Na₂O_{кв} – от 370 до 380 г/л. Полученная пульпа откачивается в головной кристаллизатор хлор-галлатного концентрата № 221 и далее по схеме.

На время испытаний сгущенная пульпа из под конуса второго сгустителя направляется в мешалку №306 и поступает на схему обогащения оборотного раствора хлоридами, для увеличения концентрации хлора.

Непосредственно перед испытаниями отбирается контрольный период в течение пять суток.

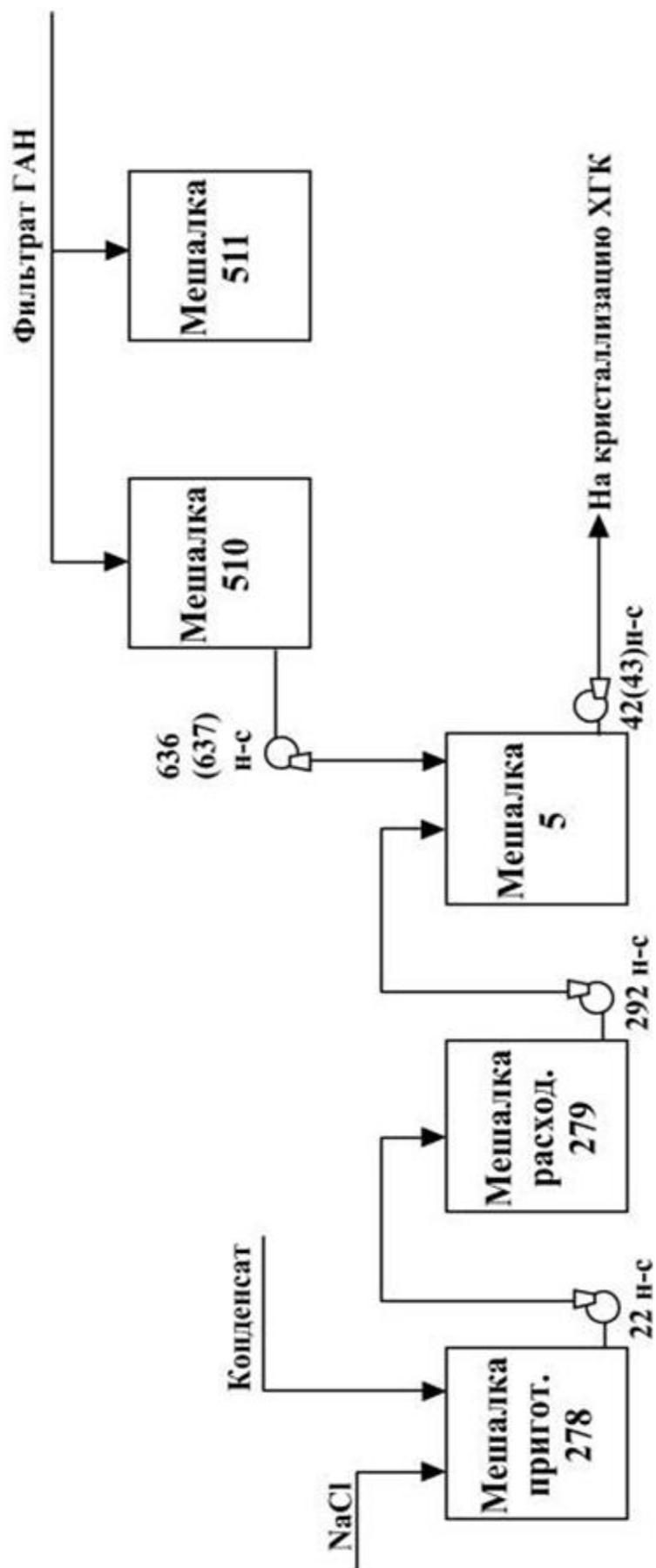
Проведение опытно-технологических испытаний вредного влияния на окружающую среду не оказывает.

Таблица 6

Карта аналитического контроля опытно-технологических испытаний по приготовлению хлор-галлатной пульпы с добавлением NaCl

	Наименование	Периодичность отбора проб	Место отбора	На что анализируется
1	Фильтрат ГАН	1 раз в смену	Меш. №510(511)	$\alpha_{\text{ку}}$, Cl, Ga
2	Пульпа ХГК	1 раз в смену	Меш. №5	$\alpha_{\text{ку}}$, Cl, Ga, Fe_2O_3 , FeO
3	Фугат	1 раз в смену	Мешалка № 20, 27	$\alpha_{\text{ку}}$, Cl, Ga
4	Сырой богатый раствор	1 раз в смену	Мешалка № 503	$\alpha_{\text{ку}}$, Cl, Ga
5	Откоррект. раствор	1 раз в смену	Мешалка № 503	$\alpha_{\text{ку}}$, Cl, Ga, Fe_2O_3 , FeO, с.н.в
6	Богатый раствор с р/к	1 раз в смену	р/к цементации	$\alpha_{\text{ку}}$, Cl, Ga, Fe_2O_3 , FeO с.н.в, V_2O_5 .
10	Пром вода ЛВАЖ	1 раз в сутки	Мешалка № 9	$\alpha_{\text{ку}}$, Cl, Ga (1 раз в 2 суток)
14	Раствор NaCl	1 раз в смену	Мешалка № 278 (279)	Cl, Fe_2O_3 , FeO
15	Сгущенная п-па сг. №2	1 раз в смену	Мешалка № 30	$\alpha_{\text{ку}}$, Cl

Аппаратурно-технологическая схема приготовления хлор-галлатного концентрата представлена на рисунке 2.



2.2 Результаты опытно-технологических испытаний по приготовлению хлор-галлатной пульпы с добавлением водного раствора технической соли

Целью этих испытаний было: увеличение процента выхода галлия в хлор-галлатный концентрат, снижение количества примесей отрицательно влияющих на процесс цементации галлия, снижение расхода гранулированного алюминия.

Сравнение проводилось с контрольным периодом, отобранным непосредственно перед началом дозирования водного раствора технической соли.

В процессе испытаний получены следующие результаты:

Таблица 7

Результаты контрольного периода.

Наименование пробы	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Na ₂ O кб	Na ₂ O _к _у	Мод.ку	сода	Cl	Ga	Cl/Al	SO ₃	Извл.в ХГК
	г/л					%	г/л			г/л	%
Фильтрат ГАН	120,0	443,5	10,3	433,3	5,96	2,3	43,9	0,536			
Пульпа ХГК	114,5	401,0	18,8	382,2	5,51	4,7	55,8	0,441	0,49		
Фугат	57,5	392,9	11,3	381,7	11,1	2,9		0,16			
Сырой богатый раствор	161,2	235,8	27,3	208,5	2,13	11,6		0,767			64,8
Откорректированный раствор	119,3	214,7	19,54	195,1	2,70	9,1		0,571			
Богатый раствор с р/к	115,8	212,4	20,1	192,2	2,73	9,5	72,3	0,559		4,2	

Таблица 8

Результаты кристаллизации хлор-галлатного концентрата с подачей водного раствора технической соли.

Наименование пробы	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Na ₂ O кб	Na ₂ O _к _у	Мод.ку	сода	Cl	Ga	Cl/Al	SO ₃	Извл.в ХГК
	г/л					%	г/л			г/л	%
Фильтрат ГАН	118,7	450,5	10,4	440,0	6,13	2,3	44,9	0,528			
Пульпа ХГК	106,2	393,4	10,0	383,5	5,96	2,5	60,8	0,447	0,57		
Фугат	51,6	379,2	8,3	370,9	12,0	2,2		0,153			
Сырой богатый раствор	168,2	222,2	8,1	214,1	2,10	3,6		0,777			65,8
Откорректированный раствор	124,7	206,4	5,4	201,0	2,66	2,6		0,588			
Богатый раствор с р/к	122,3	205,6	6,9	198,8	2,67	3,3	75,3	0,548		2,1	

Как видно из таблиц 7 и 8 при дозировании раствора технической соли на узел кристаллизации хлор-галлатного концентрата взамен сгущенной пульпы сгустителя №2 произошло увеличение извлечения галлия в ХГК, в растворах наблюдается значительное снижение: процента соды, концентрации общей серы и увеличение концентрации галлия в «богатых» растворах схемы получения галлия.

По узлу цементации галлия получены следующие результаты в таблице 9:

Таблица 9

Результаты узлу цементации галлия.

Периоды отбора проб	Съём	Шламирование	Удельный расход Al
	%		
Контрольный период	100	57,6	100
Период испытаний	100	50,8	89,1

В результате опытно-промышленных испытаний по приготовлению хлор-галлатной пульпы с добавлением водного раствора технической соли содержание примесей отрицательно влияющих на процесс цементации галлия в «богатых» растворах схемы ГАН уменьшилось. Извлечение галлия в ХГК увеличилось с 64,8 до 65,8%. По узлу цементации богатого раствора: съём галлия остался на прежнем уровне, шламирование галламы снизилось с 57,6 до 50,8%, удельный расход гранулированного алюминия снизился на 10,9%.

Рекомендуется использование водного раствора технической соли в качестве затравки на узле кристаллизации хлор-галлатного концентрата.

3 ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА ГАЛЛИЯ

Участок получения черного галлия включает основные переделы:

- 1 Первая стадия упаривания слива содоотстойников, сгущение упаренного раствора.
- 2 Фильтрация слива сгустителя;
- 3 Вторая стадия упаривания раствора;
- 4 Кристаллизация и фильтрация ГАН;
- 5 Приготовление раствора ГАНа;
- 6 Кристаллизация и фильтрация галлиевого концентрата.;
- 7 Приготовление «богатого» раствора;
- 8 Кристаллизация и фильтрация солей ванадия;
- 9 отстой и фильтрация богатого раствора;
- 10 цементация галлия из «богатого» раствора;
- 11 вторичная цементация.

3.1 Первая стадия упаривания оборотного раствора.

Слив содоотстойников с участка выпарки ГМЦ поступает в баки ХМЦ представлена в таблице 10.

Таблица 10

Состав слива, поступающего на первую стадию упарки:

Концентрация раствора по $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$, г/л	216
Содержание соды, %	8,0-9,0
Модуль каустический $\alpha_{\text{ку}}$, ед.	2,9÷3,0
Плотность раствора, г/см ³	1,395÷1,405
Температура поступающего раствора, °С	до 105

Количество раствора поступающего на первую стадию упаривания составляет 41,1 м³/час. Упаривание ведётся в выпарном аппарате с двумя кипятильниками №1(2), обогреваемым паром ТЭЦ с температурой 220⁰С и с давлением 0,8 МПа. Площадь греющей поверхности аппарата составляет 430 м².

Процесс упаривания осуществляется следующим образом: раствор из баков насосом НББ подаётся в растворную камеру выпарного аппарата №1 после заполнения ставится на циркуляцию: мешалка насос → выпарной аппарат $F=420\text{м}^2$ → буферная ёмкость раствора → насос → мешалка. Включаются насос ОХГ–6 (после начала подачи раствора в аппарат). Контроль заполнения аппарата ведётся по пробоотборнику. При поступлении раствора в пробоотборник и буферную ёмкость, управлением расхода раствора

сокращается питание до 50-60 м³/час, закрывается клапан под конусом сепаратора. Раствор от насоса поступает в верхнюю греющую камеру нагнетательного контура аппарата (нагнетание насоса ОХГ–6). Дистанционным управлением открывается регулирующий клапан на трубопроводе пара на 10-15%. Открывается задвижка на паропроводе пара на 50% по длине штока и выпарной аппарат ставится на прогрев. Дистанционным управлением регулирующего клапана пара медленно поднимается давление в греющих камерах аппарата. Давление контролируется по манометрам на греющих камерах.

При повышении давления до $P=0,12\text{МПа}$ ($1,2\text{кгс/см}^2$) закрывается клапан на обводной линии конденсата из греющих камер и подключается сепаратор конденсата. Начинает работать автоматическая система поддержания уровня конденсата в греющих камерах, система ЭВМ.

Дистанционным управлением запорно-регулирующим клапаном «Самсон» продолжается постепенное повышение давления пара в греющих камерах. При давлении $0,4\text{ МПа}$ (4 кгс/см^2) включается автоматическая система стабилизации. Ключ «оператор–ЭВМ» ставится в положение «Автомат».

При кипении раствора в сепараторе аппарата, вторичный пар раствора, совместно с паром сепаратора конденсата, поступает в нижнюю часть контактного подогревателя. В верхнюю часть контактного подогревателя подается оборотная вода с узла водооборота, и поступает в бак горячей воды. Включается автоматическая система стабилизации температуры нагрева горячей воды. Конденсат при пуске аппарата и его последующей работе собирается в бак конденсата и используется при приготовлении «богатого» раствора для цементации.

Контроль за упариванием ведётся по плотности раствора ареометром. Раствор отбирается через пробоотборник. При достижении плотности раствора на выходе из буферной емкости $\rho=1,52\text{ г/см}^3$, концентрации по $N_{\text{ку}}$ от 325 до 340г/л включается насос с буферной ёмкости на сгуститель №1 (2), циркуляция останавливается.

Режимные параметры первой стадии упаривания представлена в таблице 11

Таблица 11

Режимные параметры первой стадии упаривания

Давление в аппарате, МПа (кгс/см^2)	0,4-0,5 (4-5)
Температура раствора на входе в аппарат, °С	от 110 до 115
Температура раствора на выходе, °С	от 120 до 125
Плотность раствора на входе ρ , г/см^3	1,355-1,375
Плотность раствора на выходе ρ , г/см^3	1,470-1,500
Концентрация раствора на входе $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$, г/дм^3	225-240
Концентрация раствора на выходе $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$, г/дм^3	310-325

Окончание таблицы 11

Содержание твердого в упаренном растворе, г/дм ³	от 90 до 120
Температура воды на выходе с контактного подогревателя, °С	90-95
Расход раствора на выпарной аппарат, м ³ /час	55-60

Параметры первой стадии упарки:

- Давление в аппарате – от 0,3 до 0,38 МПа (3-3,8 атм);
- Температура раствора на выходе из аппарата от 128 до 130 °С;
- Плотность упаренного раствора – от 1,5 до 1,51 г/см³;
- Коэффициент упарки – 1,57;
- Количество выпариваемой воды – 15,0 т/час;
- Удельный расход пара на количество выпаренной воды 1,2
- Коэффициент использования аппарата – от 0,8 до 0,85;
- Количество упаренного раствора первой стадии упарки – 26.1 м³/час;
- Гтв/л упаренного раствора 130г/л.

Слив сгустителя ($Q=20,9$ м³/ч) сливается в мешалку слива ($V=60$ м³). Пульпа из конуса сгустителя поступает в мешалку пульпы, ($V=6$ м³) из мешалки часть пульпы используется в качестве затравки на кристаллизации хлор-галлатного концентрата. Подается насосом в мешалку концентрата остальная пульпа откачивается насосом в мешалку возврата. При необходимости вывода примесей из заводской системы (хлора), сгущенная пульпа подаётся на центрифугу №1, где происходит процесс отделения осадка от жидкой фазы.

Отфугованный осадок разгружается через течку на конвейер. Под разгрузочным барабаном установлен лоток, который позволяет разгружать кек в кубеля. Кек из кубелей при помощи мостового крана загружается в машины и вывозится в отвал. Фугат поступает в мешалку фугата $V = 6$ м³ и перекачивается насосами в мешалку фугата ($V=400$ м³) объединяясь со сливом сгустителя, и поступает насосом на нитку кристаллизаторов кристаллизации упаренного раствора.

Параметры сгущенной пульпы:

- Плотность от 1,67 до 7,70 г/см³
- Содержание С1 от 280 до 320 г/л;
- Гтв/л от 600 до 700 г/л;
- $Q=5.2$ м³/час.

3.2 Фильтрация слива сгустителя

Слив сгустителя ($Q\sim 20,9$ м³/ч) сливается в бак слива ($V=60$ м³), и насосом подается в головной кристаллизатор, далее по перетокам поступает в мешалки. Из мешалки охлажденный слив подаётся на фильтрацию на фильтры

ЛВАЖ № 1-4. Фильтрат ($Q=20,9 \text{ м}^3/\text{час}$) сливается в мешалку фильтрата ($V=60 \text{ м}^3$), откуда насосом подаётся в мешалку исходного раствора для второй стадии. Промывные воды после намывки откачиваются на участок выпарки в бак слабого раствора (БСР) или на схему вывода оксалатов.

Параметры фильтрации слива сгустителя:

- $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кy}}$ - 350 г/л;
- % соды в исходной пульпе до 6;
- % соды в фильтрате от 2,8 до 3,0;
- $\alpha_{\text{кy}}$ от 2,9 до 3,0.

Слив со сгустителя поступает в мешалку, откуда соответственно насосами в нитку кристаллизаторов (три штуки). Мешалки снабжены перемешивающими устройствами и регистрами для поддержания заданной температуры. Из кристаллизаторов насосами ПБ 100 раствор подается на фильтры ЛВАЖ-125 фильтрат подаётся в мешалки фильтрата. Фильтрующие рамы экипированы металлической сеткой № 52 и фильтротканью. Время работы фильтра в рабочем режиме от 0,5 до 1 часа, после чего фильтр ставится на промывку. При остановке на промывку фильтры опорожняются насосами 8К–12 в мешалку исходного раствора. После опорожнения фильтры ставятся на промывку. Осадок с фильтровальных рам смывают горячей водой с участка выпарки, которая из бака горячей воды насосами 4К–6 подается с давлением до 0,8 МПа (8 кгс/см^2) в трубу гидросмыва через ловушку–щепоотделитель. Смытый осадок через донный клапан поступает на всасы насосов 8К–12 и откачивается в мешалку и далее на участок ГМЦ для репульпации оборотной соды.

Аппаратчик–гидрометаллург узла фильтрации обязан проверять работу запорной арматуры, не допускать пропуска раствора через нее в закрытом положении. Если пропускает клапан горячей воды, то это ведёт к разбавлению крепкоупаренного раствора, что может привести к нарушению технологического режима последующей кристаллизации ГАН, вплоть до полного прекращения кристаллизации из–за снижения концентрации раствора (кристаллизация ГАН при концентрации раствора по $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кy}}$ менее 380 г/дм^3 не идет). А также создает дополнительную нагрузку на выпарные аппараты и перерасход пара.

Если пропускает клапан мутного фильтрата, это приводит к излишней циркуляции чистого фильтрата, к понижению производительности фильтра.

Если попускает клапан чистого фильтрата, это приводит к тому, что часть мутного фильтрата сразу после включения фильтра может попасть в баки фильтрата, ухудшив качество отфильтрованного раствора.

Если пропускает клапан подачи слива или донный клапан, это приводит к потерям упаренного раствора и увеличению концентрации щелочи в промывных водах, откачиваемых на участок выпарки ГМЦ для репульпации соды.

При выводе на замену фильтровальных рам фильтров ЛВАЖ, нужно остановить и обесточить питающий насос, тщательно и качественно промыть фильтр от осадка, отключить заглушками трубопроводы общей подачи раствора, опорожнения, горячей воды, выпуска воздуха и только после этого открыть фильтр.

Фильтрат из мешалок откачивается в мешалку исходного раствора на вторую стадию. В таблице 12 приведены параметры раствора второй стадии упарки.

Таблица 12
Параметры раствора второй стадии

Температура раствора, °С	от 93 до 97
Содержание щелочи в жидкой фазе пульпы питания фильтра, г/дм ³	от 420 до 430
Содержание твердой фазы в исходной пульпе на фильтрацию, г/дм ³	от 80 до 100
Содержание твердого в фильтрате ЛВАЖ–125 №1÷4, г/дм ³	от 0 до 10
Содержание щелочи в жидкой фазе фильтрата, г/дм ³	от 430 до 440

3.3 Вторая стадия упаривания раствора

Раствор с мешалки, насосом подаётся на выпарной аппарат № 3,(2) на вторую стадию упаривания ($F = 430 \text{ м}^2$).

Параметры второй стадии упарки:

- Давление в аппарате – от 0,3 до 0,4МПа (от 3 до 4 кг/см²);
- Температура раствора на выходе из аппарата ~ от 140 до 142⁰С;
- Плотность упаренного раствора – от 1,57 до 1,59 г/см³;
- Коэффициент упарки – 1,27;
- Количество выпариваемой воды – 4,5 т/ч;
- Удельный расход пара на количество выпаренной воды 2,0
- Коэффициент использования аппарата – от 0,8 до 0,85;
- Количество упаренного раствора второй стадии упарки – 16,4 м³/час;
- Концентрация упаренного раствора по Na₂Oкy – 440 г/л;
- Содержание твердого в растворе 30 г/л.

Упаренный раствор поступает в мешалку упаренного раствора ($V = 400 \text{ м}^3$), оттуда насосом подаётся на кристаллизацию ГАН.

Раствор из мешалки поступает на вторую стадию упаривания. Вторая стадия упаривания раствора включается при накоплении раствора в мешалке не менее 3 м полного. Перед началом заполнения аппарата раствором должна быть настроена схема циркуляции раствора из саму на себя. Клапан в мешалку должен быть закрыт. Для заполнения включается насос и по трубопроводу производится заполнение выпарного аппарата. Раствор подается через клапан

под конусом сепаратора выпарного аппарата. С началом заполнения сепаратора включается циркуляционный насос ОХГ–6. Объем заполнения аппарата составляет от 140 до 145 м³. После заполнения аппарата раствор поступает в буферную ёмкость. С началом поступления раствора в буферную ёмкость включается насос откачки раствора из гидрозатвора в мешалки. Сокращается расход раствора на выпарной аппарат до 40÷50 м³/час схемой автоматического регулирования оборотами электродвигателя насоса. Закрывается клапан под конусом сепаратора выпарного аппарата. Раствор от насоса поступает в верхнюю растворную камеру нагнетательного контура аппарата. Выпарной аппарат ставится на циркуляцию по схеме: бак → насос ПБ 63/22,5, → выпарной аппарат → гидрозатвор раствора → насос → бак. Открывается задвижка на трубопроводе подачи оборотной воды в контактный подогреватель. Включается вакуумный насос РМК–4, включается насос 8К–12 откачки баромводы из гидрозатвора и открывается задвижка подачи оборотной воды на баромконденсатор. В барометрическом конденсаторе устанавливается вакуум Р= 0,06 Мпа (0,6 кг/см²).

Вторичный пар, образовавшийся при вскипании раствора в сепараторе выпарного аппарата, отводится по трубопроводу в контактный подогреватель, где используется для подогрева воды. Туда же поступает и пар из сепаратора конденсата, выходящего из греющих камер. Контроль за упариванием раствора ведется по его плотности на выходе из гидрозатвора ареометром. При достижении плотности $\rho=1,570-1,600$ г/см³ по ареометру, на трубопроводе открывается клапан выпуска упаренного раствора в мешалку и закрывается клапан на трубопроводе циркуляции раствора в мешалку.

Рабочие параметры второй стадии упаривания представлены в таблице 13:

Таблица 13

Рабочие параметры второй стадии упаривания.

Давление в аппарате, МПа (кгс/см ²)	0,4-0,5 (4-5)
Температура раствора на входе в аппарат, °С	105-115
Температура воды на выходе из контактного подогревателя, °С	90-95
Температура воды на выходе из барометрического конденсатора, °С	45-50
Плотность раствора на входе в аппарат $\rho_{\text{вх.}}$, г/см ³	1,480-1,500
Плотность раствора на выходе $\rho_{\text{вых.}}$, г/см ³	1,570-1,600
Концентрация раствора на входе $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$, г/дм ³	от 320 до 330
Концентрация раствора на выходе из аппарата $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$, г/дм ³	от 410 до 420

3.3.1 Откачка конденсата, горячей воды и промывки

Конденсат выпарных аппаратов после самоиспарителей конденсата собирается в баке конденсата и используется в технологии схемы получения галлия. Насосами 4К–6 по трубопроводам Т–15 и Т15^а конденсат из бака откачивается на переделы приготовления раствора ГАН, растворения галлиевого концентрата, промывки центрифуг переделов центрифугирования галлиевого концентрата и ГАН. Конденсат используется для промывки фильтров ЛВАЖ–125 фильтрации фугата центрифуг ГАН. При избытке часть конденсата перекачивается в бак горячей воды. Для предотвращения попадания в бак конденсата, загрязненного щелочью при выходе из строя трубок греющей камеры, на трубопроводах выпуска конденсата из аппаратов в бак конденсата установлены отсекающие клапана, с помощью которых происходит переключение сброса грязного конденсата в бак промывки выпарных аппаратов. Переключение производится по сигналу щелочемера установленного на трубопроводах конденсата, при превышении содержания щелочи в конденсате 0,5 г/дм³.

Горячая вода из контактных подогревателей сливается в бак горячей воды. Часть горячей воды используется для промывки выпарных аппаратов, центрифуг фугования содовой пульпы первой стадии упаривания раствора. Основная часть горячей воды откачивается насосами Д1250/125 в баки горячей воды на участок № 2 ГМЦ.

Промывки от промывки выпарных аппаратов объединяются с промывками от промывки фильтров ЛВАЖ, БОУ-5 и баковой аппаратуры откачивается на участок № 4 ГМЦ на репульпацию соды.

3.4 Кристаллизация и фильтрация гидроалюмината натрия

Упаренный раствор из мешалки с концентрацией $\text{Na}_2\text{Oку}$ – 440 г/л, % соды от 2,8 до 3,0 и $\alpha_{\text{ку}}$ от 2,9 до 3,0 в количестве 15,4 м³/ч поступает в кристаллизаторы ГАН (V-90м³). Температура поступающего раствора на кристаллизацию от 105 до 115⁰ С. Кристаллизация проводится до каустического модуля жидкой фазы пульпы от 8,0 до 9,0 в течение от 13 до 15 часов с охлаждением пульпы до 80-85⁰С. Для обеспечения достижения заданного каустического модуля жидкой фазы пульпы ГАН, концентрация исходного раствора должна быть не менее от 435 до 445г/л $\text{Na}_2\text{Oку}$.

Полученная пульпа ГАН в количестве 14,5м³/ч перекачивается в расходную мешалку и подается на фильтры БОУ - 5.

Фильтрат ГАН в количестве $Q = 5,8$ м³/ч откачивается в мешалку фильтрата (V-60м³), оттуда насосом подаётся в мешалку приготовления хлор-галлатной пульпы. Кек БОУ-5 в количестве от 10 до 12 т ГАН /ч поступает на приготовление алюминатного раствора ГАН.

Раствор второй стадии упаривания с содержанием твердого в пульпе от 80 до 100 г/дм³ из мешалки насосами ПБ 63/22,5 подается в кристаллизаторы ГАН (шесть штук)

Кристаллизаторы работают в периодическом режиме, каждый из которых поочередно является приемным, а первая является расходным. Раствор в кристаллизаторах перемешивается при помощи перемешивающего устройства, приводимого во вращение электродвигателем через редуктор ЦСН–45. На каждом кристаллизаторе установлена своя пара насосов ГрАТ(К) 85/40 нагнетательные трубопроводы которых, объединены в коллектор. Для предотвращения кристаллизации трубопроводов клапаны, рассекающие насосы устанавливаются непосредственно у коллектора, а участки трубопроводов от насоса до клапана при остановке насоса обязательно опорожняются и промываются горячей водой в дренаж. Температура раствора, поступающего на кристаллизацию не должна превышать 90°С. Температура процесса кристаллизации ГАН (85°С) поддерживается при помощи пары регистров. В которые подается промышленная вода для охлаждения. Отопленная вода из регистров отводится в трубопровод системы водооборота цеха. Кристаллизация ГАН ведется до достижения каустического модуля в жидкой фазе пульпы от 8,0 до 8,5 ед. Время выкручивания составляет от 12 до 15 часов. Пульпа ГАН по достижении каустического модуля в жидкой фазе пульпы от 8,0 до 8,5 ед. перекачивается из кристаллизатора в расходную мешалку, откуда насосом подается на вакуум/фильтр БОУ-5.

Пульпа из кристаллизатора перекачивается не полностью, оставляется 1м затравки. При появлении наростов на стенках кристаллизаторов, конструкциях перемешивающих устройств, донных осадков, кристаллизатор выводится на промывку. Кристаллизатор набирается конденсатом с участка выпарки и выдерживается при перемешивании в течение от 4 до 8 часов. Фильтрат подаётся в мешалки фильтрата. Кек ГАН репульпируется в мешалках кека до концентрации Al_2O_3 95г/л и откачивается на участок №4 ЦС.

Режимные параметры процесса кристаллизации ГАН представлены в таблице 14.

Таблица 14

Режимные параметры процесса кристаллизации ГАН

Содержание $Na_2O_{ку}$ исходного раствора, г/дм ³	430-440
Содержание $Na_2O_{ку}$ в жидкой фазе пульпы ГАН, г/дм ³	425-435
Конечный каустический модуль раствора $\alpha_{ку}$, ед.	8,0-8,5
Температура кристаллизации, °С	от 80 до 85
Содержание твердого в пульпе после кристаллизации, г/дм ³	от 400 до 600
Плотность пульпы ГАН, г/см ³	от 1,600 до 1,650
Время кристаллизации, час	13-15

Режимные параметры приготовления алюминатного раствора представлены в таблице 15.

Таблица 15

Режимные параметры приготовления алюминатного раствора.

Содержание Al_2O_3 в алюминатном растворе, г/дм ³	95
Содержание Na_2O в алюминатном растворе, г/дм ³	110
Каустический модуль алюминатного раствора, $\alpha_{ку}$, ед.	2,0
Плотность алюминатного раствора, г/см ²	1,250-1,270
Температура приготовления раствора, °С	70
Время выдержки готового раствора, час	от 3 до 5

Фильтрат откачивается в мешалку на приготовление пульпы для кристаллизации и для корректировки отношения Cl/Al_2O_3 в затравочной пульпе, туда же подается сгущенная пульпа как затравка из расчёта соотношения Cl/Al_2O_3 от 0,75 до 0,85

3.5 Приготовление алюминатного раствора ГАН

Кек (ГАН), состава: $N_{ку}$ 25,8 %; Al_2O_3 20,4 %; влага 25 %, в количестве 10 т/час репульпируется, и по трубе гидротранспорта поступает в мешалки алюминатного раствора. Приготовление алюминатного раствора производится до плотности от 1,21 до 1,25 г/см³ и содержания Al_2O_3 от 92 до 102 г/л. Далее раствор ГАН с расходом не более 80 м³/ч откачивается в цех спекания.

Параметры приготовления алюминатного раствора:

- $Na_2O_{ку}$ – от 115 до 130 г/л;
- Al_2O_3 – от 92 до 102 г/л ;
- $\alpha_{ку}$ – не более 2,2 ед;
- $t=80-85^0$ С.

3.6 Кристаллизация галлиевого концентрата

Фильтрат ГАН в количестве $Q = 5,8$ м³/ч с мешалки фильтрата подаётся в мешалку приготовления хлор-галлатной пульпы . Сюда же в качестве затравки подаётся сгущённая пульпа после первой стадии упарки. Содержание Cl в сгущенной пульпе 280-320 г/л. Дозировка затравки производится из расчёта получения в пульпе отношения Cl/Al_2O_3 от 0,7 до 0,8. Кристаллизация галлиевого концентрата проводится в кристаллизаторах (шесть штук, Вобщ.-270 м³) с коническими днищами. Концентрация $Na_2O_{ку}$ в пульпе ХГК должна быть в пределах от 360 до 380 г/л. Кристаллизация ведётся до остаточного содержания Ga не выше 0,2 г/л в жидкой фазе пульпы ХГК.

Режим кристаллизации концентрата:

- Начальная температура – 75^0 С;

- Конечная температура от 37 °С до 40 °С;
- Общее время кристаллизации от 18 до 20 часов.

Кристаллизация проводится до достижения каустического модуля жидкой фазы пульпы от 14 до 17 единиц.

Отделение концентрата галлия осуществляется на центрифугах. Количество влажного осадка 2,7 т/час. Влага концентрата от 15 до 18 %. Содержание галлия во влажном концентрате от 0,17 до 0,19 %.

Фугат галлиевого концентрата через мешалку фугата ($V=6\text{м}^3$), откачивается в мешалку возврата. Концентрация фугата по $N_{\text{ку}}$ от 360 до 380г/л; @ку от 14 до 17 единиц.

Промывка центрифуг производится промывной водой, которая используется в дальнейшем для приготовления богатого раствора. По мере откачки промывной воды на приготовление богатого раствора в мешалку подаётся горячий конденсат.

На кристаллизацию галлиевого концентрата поступает отфильтрованный раствор после выделения и отделения от него гидроалюмината натрия. Раствор после заправки подается в кристаллизаторы, где разбавляется до концентрации $N_{\text{ку}}$ 370 г/л имеет следующие параметры:

Таблица 16

Режимные параметры галлиевого концентрата

Содержание щелочи в исходном растворе, г/дм ³	370-380
Каустический модуль исходного раствора, $\alpha_{\text{ку}}$, ед.	от 8,0 до 8,5
Содержание твердого в исходном растворе, г/дм ³	от 0 до 10
Температура раствора, °С	80-85

Кристаллизацию проводят в кристаллизаторах (шесть штук) с коническими днищами, оборудованными змеевиками–регистрами для охлаждения раствора и перемешивающими устройствами.

Для предотвращения образования донных осадков (в связи с большой скоростью осаждения крупнокристаллического осадка галлиевого концентрата), кристаллизаторы имеют днища выполненные в виде двойного конуса и перемешивающее устройство специальной конфигурации, т.к. обычная цепная мешалка не способна удерживать полученные осадки во взвешенном состоянии. Кристаллизаторы работают в периодическом режиме: заполнение → кристаллизация → выгрузка. Одним из важных условий проведения кристаллизации галлиевого концентрата является отношение Cl/Al_2O_3 , в исходном растворе, которое должно выдерживаться в пределах от 0,75 до 0,85 единиц.

По заполнении кристаллизатора исходным раствором, отбираются пробы, для определения данного отношения. Корректировка отношения Cl/Al_2O_3 в исходном растворе может производиться введением в раствор хлорида натрия (NaCl) в виде насыщенного раствора поваренной соли. Управление

заполнением кристаллизаторов и подачей затравки производится дистанционно, переключением клапанов с пневматическими приводами. Заполнение исходным раствором производится по уровню в кристаллизаторе.

Приготовленный раствор с заданным отношением ставится на охлаждение по определенному графику, который выдерживается контроллером или вводится оператором в ручном режиме. Для охлаждения в регистры кристаллизаторов подведена вода. В кристаллизаторах установлена пара регистров большой диаметр 108×4 и малый диаметр 57×3,5. Основным является большой регистр, подача воды в который открыта постоянно. При работе большого регистра открывается регулирующий клапан на подаче воды в малый регистр. При достижении заданной температуры закрывается подача воды сначала в малый регистр, а затем при необходимости и в большой регистр. В зимний период в регистры подается промышленная вода из заводской системы, в летнее время при повышении температуры охлаждающей воды от 15 до 20°С охлаждение кристаллизаторов переводится на цеховой контур водооборота через градирню.

Таблица 17

Температура раствора начальная 75°С, конечная от 37 до 40°С. Алгоритм снижения температуры при кристаллизации галлиевого концентрата:

с 1 ^{го} по 5 ^й час	– 4 градуса в час
с 6 ^{го} по 10 ^й час	– 2 градуса в час
с 11 ^{го} по 18÷20 ^й час	– 1 градус в час

Кристаллизация производится до достижения каустического модуля жидкой фазы пульпы от 12 до 15 единиц. Время кристаллизации от 18 до 20 часов.

По окончании процесса кристаллизации пульпа из кристаллизатора насосам ПБ–63/22,5 по трубопроводу подается на разделение жидкой и твердой фаз на центрифугах ФГН–2001К. Для улучшения перемешивания пульпы в вертикальной плоскости возможна циркуляция раствора в кристаллизаторе “сам на себя” насосом ПБ–63/22,5 по трубопроводу. Этим же насосом производится перекачивание раствора из кристаллизатора в кристаллизатор, в случае необходимости досрочного освобождения кристаллизатора от пульпы при выходе из строя регистров охлаждения или перемешивающего устройства. Схема перекачки настраивается переключением клапанов на линии нагнетания насоса с пульта оператора.

При обрастании стенок, регистров и перемешивающего устройства кристаллическими осадками кристаллизатор выводится на промывку. Промывку кристаллизаторов проводит конденсатом, который подается по трубопроводу из мешалок через всасы насосов. Кристаллизаторы выдерживаются с конденсатом при закрытом охлаждении и перемешивании в течение от 5 до 8 часов. По окончании промывки по трубопроводу промывочная вода откачивается в мешалки, для дальнейшего использования на приготовление

“богатого” раствора, промывки и регенерации центрифуг галлиевого концентрата.

Параметры пульпы после кристаллизации галлиевого концентрата представлены в таблице 18.

Таблица 18

Параметры пульпы после кристаллизации галлиевого концентрата.

Содержание щелочи в жидкой фазе пульпы, г/дм ³	390-420
Каустический модуль жидкой фазы пульпы, $\alpha_{ку}$, ед.	от 12 до 15
Содержание твердого в пульпе кристаллизаторов, г/дм ³	от 250 до 300
Плотность пульпы, г/см ³	1,480-1,520
Конечная температура пульпы кристаллизации концентрата галлия, °С	от 40 до 38
Содержание Ga в твердой фазе пульпы кристаллизации, %	0,13-0,15

Параметры раствора галлиевого концентрата представлены в таблице 19.

Таблица 19

Параметры раствора галлиевого концентрата

Содержание Na ₂ O в растворе, г/дм ³	150-160
Каустический модуль раствора $\alpha_{ку}$, ед.	от 1,9 до 2,2
Плотность раствора, г/см ³	от 1,320 до 1,360
Содержание Ga в растворе, г/дм ³	до 1,0
Содержание V ₂ O ₅ в растворе, г/дм ³	
Содержание твердого в растворе, г/дм ³	до 10
Температура раствора, °С	73-77

При достижении заданной плотности в мешалках растворения насосами по трубопроводу раствор откачивается в мешалку, где раствор накапливается при накоплении раствора в мешалке туда подается слив 3%, промывка из мешалки, а затем корректируется каустический модуль жидким каустиком до 2,8 далее раствор подается на кристаллизацию солей ванадия.

3.7 Приготовление “богатого” раствора

Галлиевый концентрат (Р 2,7 т/час) растворяется в промывной воде центрифуг, в мешалках (V-6м³), при температуре 80⁰ С. Дозировка концентрата устанавливается исходя из расчёта получения раствора с содержанием N_{ку} от 190 до 200г/л, Ga от 1,5 до 1,8 г/л. Репульпированный раствор откачивается в сборную мешалку «сырого» богатого раствора, откуда поступает на

приготовление богатого раствора. Для корректировки концентрации и каустического модуля богатого раствора в мешалку подаётся промывная вода центрифуг, крепкий каустик и слив сгустителя. Раствор с мешалки, откачивается в мешалки солей ванадия ($V-60m^3$) для кристаллизации V_2O_5 .

Параметры приготовления богатого раствора:

- $Na_2O_{ку}$ – 180-185 г/л;
- $\alpha_{ку}$ – 2,8-2,9 ед;
- G_a – 0,8-1,0 г/л.

3.8 Кристаллизация солей ванадия

Кристаллизация V_2O_5 ведётся в мешалках, 1- мешалка - расходная на фильтрацию. Температура снижается на $1,5^{\circ}$ в час. Для интенсификации процесса кристаллизации солей ванадия в мешалку при приготовлении раствора добавляется слив сгустителя в количестве не более 3% от общего объёма мешалки. Охлаждение раствора производится регистрами. Остаточное содержание V_2O_5 в жидкой фазе пульпы менее 0,2 г/л. Фильтрация пульпы производится на ЛВАЖ. Фильтры экипированы двойным капроном.

Фильтрат после фильтрации ванадиевого кека собирается в мешалке ($V-60m^3$). Промывные воды после намывки откачиваются на участок выпарки в бак слабого раствора или на схему вывода оксалатов.

Режим кристаллизации концентрата:

- Начальная температура от 45 до $55^{\circ}C$;
- Конечная температура от $10^{\circ}C$ до $15^{\circ}C$;
- Общее время кристаллизации от 18 до 20 часов.

Раствор поступает в кристаллизаторы ванадиевых солей (три штуки). Кристаллизаторы оборудованы перемешивающими устройствами и змеевиками–регистрами для охлаждения раствора. Кристаллизация ванадиевых солей основана на уменьшении растворимости при снижении температуры. Охлаждение раствора ведётся до конечной температуры $10^{\circ}C$. Скорость охлаждения от 1 до $1,5^{\circ}C/час$. Подача воды в регистры регулируется клапанами с пневматическими мембранными исполнительными механизмами, управляемыми контроллером. В каждом кристаллизаторе установлена пара регистров. В регистры охлаждения подведена вода: в зимнее время от заводского водооборота промышленной воды, в летнее время при повышении температуры промышленной воды выше $15^{\circ}C$ охлаждение переводится на водооборот через градирню. Время кристаллизации составляет до 40 часов.

Откристаллизованная ванадийсодержащая пульпа насосами ПБ 100/31,5 подается для отделения твердой фазы от раствора на фильтр ЛВАЖ–125 (на период ремонта фильтра, замены полотен и т.д. в работу включается фильтр, который является резервным). В режиме “мутного” фильтрата раствор циркулирует через фильтр на мешалку до набора дополнительного фильтрующего слоя осадка и достижения требуемого качества раствора, в

течение 20-30 мин., по получении анализа содержания ванадия 0,15 г/л после чего открывается клапан выпуска фильтрата. По окончании рабочего цикла фильтр опорожняется насосами К290/18. Промывка фильтров производится холодной водой и откачивается после 5-ти кратной промывки насосами в мешалку промывки.

Отфильтрованный после кристаллизации солей ванадия раствор из мешалки откачивается насосами К90/20 в отстойники фильтрата.

3.9 Отстой и фильтрация солей ванадия

Фильтры экипированы металлической сеткой № 52, дополнительно экипированы капроновым полотном, которое в виде мешка надевается на раму и зашивается или заваривается по низу. Подача раствора на фильтры осуществляется включается в работу фильтр ЛВАЖ–125, для отделения не растворившегося осадка. Подача раствора на фильтр производится насосами ПБ 100/31,5. Фильтр работает в режимах “мутного” и “чистого” фильтрата. При работе в режиме “мутного” фильтрата раствор по трубопроводу возвращается в мешалку. Время работы в режиме “мутного” фильтрата от 10 до 15 минут, после чего на фильтре открывается клапан выпуска “чистого” фильтрата и раствор по трубопроводу поступает в кристаллизаторы ванадиевых солей (2 штуки). Время работы фильтра на “чистый” фильтрат до двух часов. По окончании рабочего цикла фильтр опорожняется насосами К290/18 и ставится на промывку. Промывка фильтра ведется горячей водой. Промывки через донный клапан поступают на всасывающий коллектор насосов К290/18 и по линии откачиваются в сборную мешалку промывки и далее на участок выпарки ГМЦ для растворения оборотной соды.

“Чистый” фильтрат с температурой от 35 до 40°C поступает в мешалки также в эти мешалки подается жидкий каустик. При достижении заданной концентрации раствор перекачивается в кристаллизаторы. Кристаллизаторы оборудованы перемешивающими устройствами и змеевиками–регистрами для охлаждения раствора. Кристаллизация ванадиевых солей основана на уменьшении растворимости при снижении температуры. Охлаждение раствора ведется до конечной температуры не выше 25°C. Скорость охлаждения от 1 до 1,5°C/час. Подача воды в регистры регулируется клапанами с пневматическими мембранными исполнительными механизмами, управляемыми контроллером. В каждом кристаллизаторе установлена пара регистров диаметром 57 и 32 мм. Основным является большой регистр, который включается в работу первым. А малый регистр является дополнительным и включается в работу при недостаточном охлаждении при работе основного регистра. В регистры охлаждения подведена вода: в зимнее время от заводского водооборота промышленной воды, в летнее время при повышении температуры промышленной воды выше 15°C охлаждение переводится на водооборот через градирню. Время кристаллизации составляет до 40 часов.

Откристаллизованная ванадийсодержащая пульпа насосами ПБ 100/31,5 подается для отделения твердой фазы от раствора на фильтр ЛВАЖ–125. В режиме “мутного” фильтрата раствор циркулирует через фильтр на мешалку до набора дополнительного фильтрующего слоя осадка и достижения требуемого качества раствора, после чего открывается клапан выпуска фильтрата. По окончании рабочего цикла фильтр опорожняется насосами К290/18. Промывка фильтра производится горячей водой из бака горячей воды и откачивается насосами совместно с промывками фильтра в мешалку.

Отфильтрованный после кристаллизации солей ванадия раствор откачивается насосами К90/20 и является исходным для проведения цементации. Фильтры экипированы металлической сеткой № 52, дополнительно могут экипироваться полипропиленовым полотном, которое в виде мешка надевается на раму и зашивается или заваривается по низу. Подача раствора на фильтры осуществляется насосами ПБ 100/31,5. Для обеспечения качества отфильтрованного раствора фильтры работают в режиме “мутного” и “чистого” фильтрата. Для набора дополнительного фильтрующего слоя, состоящего из слоя фильтруемого осадка фильтр включается в режиме “мутного” фильтрата, который возвращается в исходную мешалку. Режим работы фильтра на “мутный” задается по времени от 10 до 15 минут, после чего закрывается клапан “мутного” и открывается клапан выпуска “чистого” фильтрата. Время рабочего цикла фильтра от 1 до 2 часов. По окончании рабочего цикла фильтры опорожняются насосами 8К–12 и фильтр ставится на промывку. Промывка фильтра производится конденсатом с участка выпарки в циркуляционном режиме. Конденсат с выпарки по трубопроводу набирается в мешалку до половины уровня и насосом 4К–6 под давлением до 8 кг/см² подается в трубу гидросмыва фильтра, совершающую вращательное и возвратно–поступательное движение. Промывные воды через донный клапан поступают во всасывающий коллектор насосов и возвращаются в мешалку для последующей промывки фильтров. Кратность промывки устанавливается в зависимости от качества раствора (содержания твердого в фугате центрифуг ГАН), поступающего на фильтрацию и может колебаться от 2 до 5 г/дм³. После набора установленной кратности промывки, промывки откачиваются в мешалку приготовления алюминатного раствора

3.10 Отстой и фильтрация богатого раствора

Фильтрат из мешалки насосом перекачивается в отстойники (четыре штуки). Минимальное время отстоя семь суток. Из отстойников раствор перекачивается в мешалку для подачи раствора на контрольную фильтрацию. Раствор фильтруется на фильтрах ЛВАЖ-125. Фильтры экипированы двойным капроном. Фильтрат поступает в мешалку фильтрата, оттуда насосом перекачивается в мешалку Богатого раствора, где нагревается от 60 до 70⁰ С. Далее из мешалки раствор подается в расходную мешалку цементации.

3.11 Цементация галлия из растворов

Раствор с концентрацией Ga от 0,8 до 1,0 г/л, α ку от 2,8 до 2,9 в количестве от 3,5 до 3,7 м³/час с мешалки цементации с $t =$ от 65 до 70⁰ С поступает на цементацию.

Цементация проводится на 15 нитках по три аппарата в каждой, до остаточного содержания Ga в отработанном растворе от 0,15 до 0,17 г/л.

Параметры сгущения пульпы после первой стадии упаривания раствора представлена в таблице 20.

Таблица 20

Параметры сгущения пульпы после первой стадии упаривания раствора

Температура раствора в сгустителе, °С	от 105 до 115
Содержание щелочи в жидкой фазе, г/дм ³	330-340
Содержание твердого в сливе сгустителя, г/дм ³	от 0 до 10
Плотность жидкой фазы, г/см ³	1,480-1,500
Плотность сгущенной пульпы из конуса сгустителя, г/см ³	до 1,600
Содержание твёрдого в сгущенной пульпе, г/дм ³	от 400 до 600

Нагретый до температуры от 72 до 76⁰С раствор поступает в дозаторные коробки, распределяющие раствор по цементаторам.. На каждый цементатор проложен свой трубопровод питания. В каждой секции установлено два клапана. Один клапан используется для заполнения нитки цементаторов перед пуском в работу на большом потоке, второй клапан для заполнения цементаторов на малом потоке.

Для процесса цементации в проточном режиме, под клапаном во фланцевом соединении питающего стакана установлена диафрагма с калиброванным отверстием, обеспечивающая стабильный поток от 0,5 до 1,5 м³/час, за счет постоянного уровня раствора над ней. Уровень раствора над диафрагмой ограничен высотой сливного порога из секции, через который переливаются излишки раствора. Излишки раствора самотеком сливаются в мешалки раствора.

Нагрев раствора в мешалке осуществляется через регистры, в которые подается горячая вода. В каждой мешалке установлены три секции регистров диаметром 76x2,5. Регулирование расхода горячей воды на каждую секцию регистров осуществляется индивидуальным регулирующим клапаном с пневматическим исполнительным механизмом с пульта оператора.

Регулирование температурного режима ведут изменением количества воды, подаваемой на нагрев в каждую секцию регистров.

Нагретый раствор с содержанием Na₂O_{ку} от 205 до 215 г/дм³, V₂O₅ не более 0,16 г/дм³ и Ga до 1,0 г/дм³ с температурой от 72 до 76⁰С подается на цементаторы. Общий объем цементатора - 3,2 м³, рабочий - 2,5 м³.

Цементация галлия ведется в периодически-стационарном режиме: с заменой отработанного раствора через 10-12 часов и разгрузкой металла из цементатора через две стадии. Или в проточном режиме, с разгрузкой по установленному графику

3.11.1 Пуск цементаторов в работу

Запуск цементаторов производится в следующем порядке:

Перед запуском цементатора в работу проверить исправность запорной арматуры, вытяжной вентиляции, работу привода перемешивающего устройства, наличие и целостность текстурных ремней клиноременного редуктора и их натяжение. Зачистить электрод, уложенный на днище цементатора и закрыть клапана опорожнения в нижней части корпуса цементаторов. На дозаторной коробке опускается клапан заполнения аппаратов на большом потоке. После заполнения цементатора раствором клапан на дозаторной коробке поднимается, и подача раствора на нитку прекращается. При остановленном перемешивающем устройстве заливается предварительно отфильтрованный и нагретый металлический галлий в качестве основы для цементирующего сплава в количестве от 50 до 60 кг. После выдержки в течение 5÷10 мин для снятия окисной пленки с основы, включается перемешивание и производится ручная дозировка гранулированного алюминия в количестве ~0,2 кг. После выхода потенциала на потенциометре, выставляется загрузочный и блокировочный потенциал и включается автоматический дозатор гранулированного алюминия. Алюминий, растворяясь в галлии, образует галламу алюминия. С момента образования галламы на ее поверхности начинается восстановление ионов галлия, находящихся в растворе. А алюминий из галламы переходит в раствор. При этом галлама обедняется алюминием, и потенциал становится более электроположительным. При снижении потенциала до загрузочного автоматически включается дозатор и вводится очередная порция алюминия, затем цикл повторяется. Разовая загрузка алюминия ведется из расчета получения в начальный момент галламы с содержанием алюминия от 0,25 до 0,3% от массы основного металла. При несвоевременной дозировке алюминия ранее выделившийся из раствора галлий начинает растворяться. При повышенной дозировке (двойной и более подряд загрузке) происходит перекрытие поверхности галламы шламом, прекращается доступ алюминия к галламе и также происходит ее растворение. При этом алюминий начинает просто растворяться в алюмощелочном растворе с большим выделением тепла. Недодозировка, как и передозировка алюминия ведет к его повышенному расходу и ухудшению показателей процесса цементации.

Через 10-12 часов непрерывной работы, при достижении остаточного содержания галлия в отработанном растворе до 0,3-0,1 г/дм³, производится

замена отработанного раствора исходным и цикл возобновляется. Разгрузка металла из цементатора производится после второй стадии.

Перед разгрузкой цементаторов снижается температура. Температура раствора в цементаторе перед разгрузкой должна быть не выше 62°C. Перед остановкой перемешивающего устройства потенциал снижают до 1,6-1,65 В, останавливают перемешивание, после успокоивания раствор сливают через нижние угловые клапаны в зумпф.

Остаток раствора с галлием со дна цементатора с помощью вакуумного отсоса выгружают в ресивер. Из ресивера он поступает в гидравлический пресс для отделения жидкого металлического галлия от образовавшегося в процессе цементации галлийсодержащего шлама. После сброса выгруженного в ресивер металла в гидропресс, перекрываются краны на заполнении пресса и выпуска воздуха и открывается вентиль на трубопроводе подачи горячей воды. Под давлением воды металлический галлий продавливается через двойную капроновую салфетку, а шлам задерживается на фильтрующей поверхности. Давление воды в гидропрессе не должно превышать 0,4 МПа (4 кг/см²).

Цементатор промывается горячей водой, зачищается измеряющий электрод, расположенный на днище аппарата, заполняется раствором и возобновляется рабочий цикл. Галлий–основу в необходимом количестве возвращают в цементаторы, а остальной металл и шлам, содержащий от 80 до 90% галлия, поступают в дальнейшую переработку. Отделенный от шлама металлический галлий промывают, перемешивая, горячей водой, при этом часть примесей (преимущественно алюминий) вымываются в виде гидроксидов. Для первичного отделения механических примесей разогретый до температуры от 40 до 60°C металл отфильтровывается вакуумом через электротехнический войлок. Отфильтрованный металл передается для дальнейшей переработки на участок галлия высокой чистоты.

Показателем процесса цементации является суточный съем металла в кг/сут с одного цементатора, который рассчитывается по формуле :

$$C = \frac{Me + 0,85Шл}{m \cdot n}, \quad (2)$$

где Me – привес галлия в виде металла полученного в результате разгрузки, кг;

0,85 – коэффициент пересчета шлама в металлический галлий;

$Шл$ – количество полученного шлама, кг;

m – количество суток в отработанном цикле;

n – количество цементаторов в разгруженной нитке.

Переработка галлиевого шлама вторичной цементацией. Галлиевый шлам содержит от 80 до 90 % галлия в виде окисных и интерметаллических соединений, а также включения капелек металлического галлия.

Для переработки галлий содержащего шлама используют чистый каустический раствор. Крепкий каустик завозят из ГМЦ автомобильной

цистерной и сливают в приемную мешалку диаметром два на два. Из мешалки крепкий каустический раствор закачивается насосом K90/20 по кольцевому трубопроводу в реактор растворения шлама объемом 2,7 м³. При наборе необходимого количества крепкого раствора открывается задвижка на возвратном в мешалку трубопроводе, а на подаче раствора в реактор закрывается. Раствор корректируется подачей в реактор конденсата из мешалки из расчета получения раствора с содержанием щелочи по Na₂O от 150 до 180 г/дм³. Галлиевый шлам, в количестве 230 кг, при перемешивании растворяют в каустическом растворе небольшими порциями (10-15 кг) для предотвращения вспенивания при температуре раствора от 50 до 60°С. По окончании растворения, пульпу нагревают паром, подаваемым в рубашку реактора, до температуры 95°С и выдерживают в течение 4-5 часов до полного растворения шлама. По окончании процесса выщелачивания шлама производят корректировку концентрации раствора, добавляя конденсат до исходного уровня, перекрывают подачу пара в рубашку реактора и выключают перемешивающее устройство. Продолжительность отстаивания раствора 4 часа.

Для улучшения процесса отстаивания мелкодисперсного твердого остатка в пульпу добавляется флокулянт “Алклар” из расчета 0,002 г/дм³. Рабочий раствор флокулянта готовится путем растворения пять грамм на ведро теплой воды. Рабочий раствор флокулянта вводят в реактор перед остановкой перемешивания.

Пульпу после отстаивания фильтруют на нутч – фильтре, экипированном капроном или фильтр – диагональю. Фильтрацию ведут в три приема: сначала фильтруют раствор из цилиндрической части реактора, затем фильтруется раствор из конусной части, через кран, врезанный в средней части конуса. После этого сливают через кран, расположенный под конусом, остатки раствора и не растворившийся металлический галлий.

Осадок с полотна промывают горячей водой и выбрасывают в отвал. Фильтрат (“богатый” галлатный раствор с содержанием галлия до 80 г/дм³) подается на вторичную цементацию в отдельный цементатор. Устройство цементатора для вторичной цементации аналогично устройству основного аппарата, который для поддержания температурного режима цементации оборудован змеевиками–регистрами, в которые подается конденсат с температурой от 80 до 90°С или промышленная вода из заводской системы. Перед сливом “богатого” раствора в цементатор предварительно отглушают клапан слива и зачищают электрод измерения потенциала. Раствор в цементаторе при перемешивании нагревают до температуры не ниже 60°С и производят загрузку галлиевой основы в количестве 30 кг и гранулированного алюминия.

Первые 4-5 загрузок алюминия производят вручную. После того как потенциал на приборе выйдет на заданный уровень, дозировку переводят в автоматический режим. Вторичную цементацию ведут при температуре 74°С. Дозировка гранулированного алюминия производится в зависимости от содержания галлия в растворе. До достижения в растворе остаточной

концентрации галлия от 3 до 4 г/дм³ алюминий дозируют на получение начальной концентрации в галламе от 4,5 до 5% (от 1400 до 1500 грамм). При достижении остаточного содержания не более 1 г/дм³ дозировку уменьшают от 1000 до 1100 грамм.

При достижении концентрации галлия в растворе не более 0,3 г/дм³ цементатор разгружают аналогично аппаратам первичной цементации. Отработанный раствор возвращается в ГМЦ, а металл направляется на дальнейшую переработку совместно с черновым галлием первичной цементации. В процессе цементации галлия необходимо контролировать следующие параметры:

- Температуру в цементаторах первичной цементации .
- Содержание галлия в отработанном растворе.
- Своевременность загрузки гранулированного алюминия.
- Разовую дозировку гранулированного алюминия, в соответствии с заданием старшего мастера.
- Обороты перемешивающего устройства. Поддержание оборотов достигается подтяжкой или заменой текстропных ремней клиноременной передачи привода перемешивающего устройства.
- При подготовке цементатора к работе проверить состояние перемешивающего устройства: расстояние пропеллера от днища, отсутствие перекоса.[5]

4 РАСЧЕТЫ МАТЕРИАЛЬНЫХ, ТЕПЛОВЫХ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ БАЛАНСОВ

4.1 Материальный баланс процессов охлаждения, кристаллизации и фильтрации

Выделение твёрдой фазы из алюминатного раствора осуществляется на основе растворимости компонентов при охлаждении от 100 – 110⁰С до 80 – 70⁰С.

При охлаждении в данных условиях основная масса ванадия, соды, серы. Углерода переходит в кристаллы и концентрируется в осадке.

Материальный баланс приводится в таблице 21.

Таблица 21

Материальный баланс кристаллизации, охлаждения, фильтрации

Приход			Расход		
Наименование компонентов	Содержание		Наименование компонентов	Содержание	
	кг	%		кг	%
Алюминатный раствор	100	100	Фильтрат	94,58	92,819
			Осадок	7,317	7,18
Итого	100	100	Итого	101,897	100

Образующийся осадок в процессе фильтрации смывается с рамок фильтра горячей водой, поэтому указывается влажность осадка до промывки, которая примерно равна 35%

4.1.1 Материальный баланс процесса смешения

Для оптимального проведения процесса цементации необходимо снизить концентрацию алюминатного раствора с 250 г/дм³ Na₂O до 185 г/дм³. Для чего раствор разбавляем водой. Рассчитываем необходимое количество воды на операцию смешения:

$$Q_{\text{в}} = (C_{\text{об.р-ра}} - C_{\text{см.р-ра}}) * Q_{\text{об.р-ра}} / C_{\text{см.р-ра}} \quad (3)$$

где $C_{\text{об.р-ра}}$ и $C_{\text{см.р-ра}}$ – концентрации алюминатного и смешанного раствора 250 г/дм³ Na₂O и 185 г/дм³, пересчитанные в проценты 15,71% и 13,21%; $Q_{\text{в}}$ и $Q_{\text{об.р-ра}}$ количество воды и алюминатного раствора поступающих на смешение;

$$Q_{\text{в}} = (15,71 - 13,21) * 94,58 / 13,21 = 17,89 \text{ кг.} \quad (4)$$

Таблица 22
материальный баланс смешения

Приход			Расход		
Наименование компонентов	Содержание		Наименование компонентов	Содержание	
	кг	%		кг	%
Al p-p	94,58	84,09	Разбавленный раствор	112,47	100
H ₂ O	17,89	15,9			
Итого	112,47	100	Итого	112,47	100

4.2 Материальный баланс процесса охлаждения кристаллизации и фильтрации

С дальнейшим понижением температуры с 70-60⁰С до 20-25⁰С кристаллизуются такие примеси как ванадий, медь, железо, фосфор, мышьяк в результате чего оптимизируются такие процессы как цементация. Влажность осадка принимаем 35%

Таблица 23
Материальный баланс кристаллизации, охлаждения, фильтрации

Приход			Расход		
Наименование компонентов	Содержание		Наименование компонентов	Содержание	
	кг	%		кг	%
Разбавленный раствор	112,47	100	Фильтрат	109,284	97,1672
			Осадок	3,186	2,833
Итого	112,47	100	Итого	112,47	100

4.3 Материальный баланс процесса отстаивания и фильтрации

Процесс отстаивания необходим для уменьшения твердой тонкой взвеси в алюминатном растворе. Влажность осадка принимаем 40%

Таблица 24
Материальный баланс отстаивания и фильтрации

Приход			Расход		
Наименование компонентов	Содержание		Наименование компонентов	Содержание	
	кг	%		кг	%
Алюминатный раствор	109,284	100	Фильтрат	108,306	99,145
			Осадок	0,9776	0,85467
Итого	109,284	100	Итого	109,24	100

4.4 Материальный баланс процесса цементации

Выделение галлия из раствора методом цементации требует постоянной подпитки галламы гранулированным алюминием, т.к. цементация будет протекать только при наличии разности потенциалов между окислительными потенциалами взаимодействующих фаз. Для прохождения этой реакции с выделением галлия необходим алюминий:



Теоретически для восстановления ионов галламы требуется меньше алюминия, чем практически, потому, что одновременно с галлием выделяется водород, а также в растворе присутствуют примеси заметно увеличивающие расход алюминия.

Ga(OH)₄ атомная масса 136,7

Ga атомная масса 68,7

Количество галлия в растворе 0,02142кг, тогда Ga(OH)₄ – х кг.

Теоретически для восстановления галлием алюминия без учета выделения водорода и примесей потребуется 0,00842кг алюминия на 0,02142 кг. галламы.

По практическим данным средний расход алюминия колеблется в пределах от 14 до 22кг. на один кг. галламы. Принимаем расход алюминия – 15 кг. на 1 кг. галламы:

Расчет материального баланса цементации сводим в таблицу 25.

Таблица 25
Материальный баланс цементации

Приход			Расход		
Наименование компонентов	Содержание		Наименование компонентов	Содержание	
	кг	%		кг	%
Алюминатный раствор	108,306	99,679	Раствор	108,64374	99,990575
			Шлам	0,004	0,0036814
Алюминий гранулированный	0,347987	0,32	Металл	0,0062475	0,0057499
Итого	108,6539	100	Итого	108,65398	100

4.5 Материальный баланс процесса кислотно - щелочной обработки

Способ основан на избирательном растворении примесей металлов или их окислов в растворах щелочей и кислот при сравнительно медленном взаимодействии галлия с ними. В соляной кислоте растворяются примеси алюминия, магния, цинка, в азотной кислоте примеси железа и меди. На

практике часто ограничиваются только кислой очисткой попеременно азотной кислотой разбавленной 1 на 1 и соляной кислотой разбавленной 1 на 1 при $T=50^{\circ}\text{C}$. При кислотной промывке до 8% галлия переходит в раствор, содержание примесей снижается до 0,01% (по данным АО «АК»)

В галлии содержатся примеси:

Таблица 26
Примеси в галлии

№	Элемент	%	№	Элемент	%
1	Ga	99.8487	8	Cu	$1.5 \cdot 10^{-7}$
2	Fe	$4.3 \cdot 10^{-6}$	9	Zn	$1.8 \cdot 10^{-7}$
3	Mn	$6.7 \cdot 10^{-7}$	10	Cr	$1.2 \cdot 10^{-7}$
4	Mg	$4.0 \cdot 10^{-7}$	11	Sn	$6.0 \cdot 10^{-7}$
5	Pb	$2.5 \cdot 10^{-5}$	12	Bi	$2.0 \cdot 10^{-7}$
6	Ni	$1.9 \cdot 10^{-7}$	13	Co	$1.0 \cdot 10^{-7}$
7	Al	$1.8 \cdot 10^{-6}$		Итого	100

Таблица 27
Материальный баланс процесса кислотно - щелочной обработки

Приход	кг	%	Расход	кг	%
Черновой галлий	0,01024	50	Ga	0,0094	46
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,00512	25	Ga в кислом растворе	0,000819	4
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	0,00512	25	$\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	0,01025	50
Итого	0,0205	100	Итого	0,0205	100

4.6 Материальный баланс процесса направленной кристаллизации

Метод заключается в направленном выделении из расплавов кристаллов галлия более высокой частоты чем сам расплав. Примеси имеющие более эффективный коэффициент распределения меньше единицы остается в остатке расплава. В расплавленный металл, помещенный в кварцевый цилиндр под слоем соляной кислоты (для удаления окисной плёнки в которой скапливаются примеси цинка, свинца. меди) конец цилиндра и его стенки охлаждают жидким азотом. Твёрдый металл служит центром кристаллизации, а при постоянном охлаждении начинается затвердевание расплава. Кристаллизацию ведут до тех пор, пока в жидком состоянии (в верхней части цилиндра) не останется 8-10% от исходного галлия, после чего жидкий металл отделяют от твёрдого (АО «АК»)

Содержание примесей в галлии представлена в таблице 28.

Таблица 28

Примеси, содержащиеся в галлии после четырех кратной кристаллизации

№	Элемент	%	№	Элемент	%
1	Ga	99.9999	8	Cu	$3,0 \cdot 10^{-7}$
2	Fe	$1,6 \cdot 10^{-6}$	9	Zn	$2,0 \cdot 10^{-5}$
3	Mn	$7,0 \cdot 10^{-8}$	10	Cr	$1,2 \cdot 10^{-7}$
4	Mg	$1,4 \cdot 10^{-7}$	11	Sn	$4,0 \cdot 10^{-6}$
5	Pb	$2,0 \cdot 10^{-7}$	12	Bi	$1,9 \cdot 10^{-7}$
6	Ni	$1,5 \cdot 10^{-7}$	13	Co	$5,0 \cdot 10^{-8}$
7	Al	$1,1 \cdot 10^{-6}$		Итого	100

Таблица 29

Материальный баланс кристаллизации

Приход			Расход		
Наименование компонентов	Содержание		Наименование компонентов	Содержание	
	кг	%		кг	%
Галлий после кислотной обработки	0,0205	100	Галлий кристаллизованный	0,01845	90,0
			Галлий жидкий	0,00205	10
Итого	0,0205	100	Итого	0,0205	100

Полученный кристаллизованный галлий отправляют на вакуумную обработку, а оставшийся галлий идет в качестве жидкого анода на электролиз.

4.7 Материальный баланс процесса электролитического рафинирования

Рафинирование заключается в анодном растворении чернового галлия в щелочном электролите и катодном осаждении чистого металла.

Все примеси можно разделить на три группы:

- электроотрицательные
- электроположительные
- близкие к потенциалу галлия

К первой группе относятся алюминий, магний и марганец. В процессе электролиза эти примеси анодно растворяются вместе с галлием.

На катоде при потенциале осаждения галлия разряд ионов этих примесей затруднен вследствие более электроотрицательных значений их потенциалов и высокой поляризации.

Примеси второй группы медь, свинец, железо, в процессе рафинирования накапливаются в анодном металле, переходя постепенно в шлам, представляющий собой смесь этих примесей и их окислов с галлием.

Из примесей третьей группы особое внимание заслуживает цинк. Из –за близости потенциалов цинк анодно растворяется вместе с галлием и соосаждается с ним на катоде.

При этом примесь цинка концентрируется в первых порциях катодного металла вследствие более высоких скоростей поляризации и разряда цинка.

Состав электролита: Ga от 80 до 100г/дм³, NaOH от 180 до 220 г/дм³

Катодная плотность тока от 0,1 до 0,3 А/см²

Анодная плотность тока от 0,02 до 0,045 А/см²

Температура электролита от 50 до 60 °С.

В качестве катода используем чистый галлий, а анодом служат остатки после кристаллизации. [7]

Таблица 30

Материальный баланс электролиза

Приход			Расход		
Наименование компонентов	Содержание		Наименование компонентов	Содержание	
	кг	%		кг	%
Остаток после кристаллизации	0,00205	100	Галлий катодный	0,00198	96,7
			Остатки анодные с шламом	$6,6 \cdot 10^{-5}$	3,3
Итого	0,00205	100	Итого	0,00205	100

Таблица 31

Состав галлия после первой стадии кристаллизации на электролиз

№	Элемент	%	№	Элемент	%
1	Ga	99.997	8	Cu	$1,8 \cdot 10^{-3}$
2	Fe	$4,3 \cdot 10^{-6}$	9	Zn	$1,5 \cdot 10^{-6}$
3	Mn	$6,7 \cdot 10^{-7}$	10	Cr	$0,9 \cdot 10^{-7}$
4	Mg	$4,0 \cdot 10^{-7}$	11	Sn	$6,2 \cdot 10^{-4}$
5	Pb	$2,5 \cdot 10^{-5}$	12	Bi	$2,1 \cdot 10^{-7}$
6	Ni	$1,9 \cdot 10^{-4}$	13	Co	$1,4 \cdot 10^{-7}$
7	Al	$1,8 \cdot 10^{-4}$		Итого	100

В результате электролиза получается катодный металл следующего состава, приведенный в таблице 32.

Таблица 32
Состав галлия

№	Элемент	%	№	Элемент	%
1	Ga	99.9999	8	Cu	$1,8 \cdot 10^{-6}$
2	Fe	$1,5 \cdot 10^{-6}$	9	Zn	$9,0 \cdot 10^{-8}$
3	Mn	$6,5 \cdot 10^{-6}$	10	Cr	$5,2 \cdot 10^{-5}$
4	Mg	$3,9 \cdot 10^{-7}$	11	Sn	$1,5 \cdot 10^{-6}$
5	Pb	$4,3 \cdot 10^{-6}$	12	Bi	$1,0 \cdot 10^{-7}$
6	Ni	$6,0 \cdot 10^{-6}$	13	Co	$4,0 \cdot 10^{-8}$
7	Al	$5,0 \cdot 10^{-6}$		Итого	100

Полученные в процессе электролиза остатки анодного металла возвращаются на кислотную обработку, а катодный металл идет на вакуумную дистилляцию.

4.8 Материальный баланс вакуумной дистилляции

Операцию проводят в специальной сушильной вакуумной печи «Каскад» в графитовых контейнерах в течение нескольких часов, с удалением растворенных газов. Успешно проводится очистка от ртути, кадмия, цинка, щелочных металлов, магния, кальция, меди, свинца и железа.

Очистка основана на нагревании металла в вакууме (10^{-3} мм.рт.ст.) от 800 до 1000°C .

Примеси галлия имеют значительное давление насыщенных паров при температуре 900°C , в то время как давление паров галлия практически равно нулю.

На процесс вакуумной обработки поступает галлий с процесса кристаллизации и электролиза. Составы их приведены выше. В результате вакуумной обработки получается галлий следующего состава (по данным АО «АК»):

Таблица 32
Составы

№	Элемент	%	№	Элемент	%
1	Ga	99.99999	8	Cu	$1,0 \cdot 10^{-7}$
2	Fe	$2,0 \cdot 10^{-7}$	9	Zn	$6,0 \cdot 10^{-8}$
3	Mn	$5,0 \cdot 10^{-7}$	10	Cr	$8,0 \cdot 10^{-8}$
4	Mg	$3,0 \cdot 10^{-7}$	11	Sn	$6,0 \cdot 10^{-8}$
5	Pb	$4,0 \cdot 10^{-7}$	12	Bi	$7,0 \cdot 10^{-8}$
6	Ni	$4,0 \cdot 10^{-7}$	13	Co	$5,0 \cdot 10^{-9}$
7	Al	$1,0 \cdot 10^{-7}$		Итого	100

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

Проведены лабораторные и опытно-технологические исследования по улучшению извлечения галлия, важнейшие для процессов кристаллизации, сгущению, затравки и цементации, которые показали их высокие качественные характеристики.

В связи со снижением содержания хлоридов в растворяющей системе завода произошло снижение хлоридов в затравке для приготовления хлор-галлатного концентрата. Снижение хлоридов в затравке повлекло за собой повышение количества примесей поступающих на кристаллизацию хлор-галлатного концентрата, что негативно повлияло на процесс кристаллизации хлор-галлатного концентрата и в дальнейшем на цементацию галлия.

В процессе испытаний корректировку хлор-галлатной пульпы производили водным раствором NaCl (технической соли), что позволило минимизировать вредное влияние примесей на процесс кристаллизации ХГК и цементацию галлия.

Оценка полноты решений поставленных задач. Изучены важнейшие процессы производства галлия и проведением промышленных испытаний высокая эффективность использования технической соли в качестве затравки для хлор-галлатного концентрата.

В результате успешных опытно-технологических испытаний по приготовлению хлор-галлатной пульпы позволяет сделать следующие рекомендации:

Рекомендуется использование водного раствора технической соли в качестве затравки на узле кристаллизации хлор-галлатного концентрата.

Проведение опытно-технологических испытаний вредного влияния на окружающую среду не оказывает.

При проведении опытно-технологических испытаний дополнительных рисков для охраны здоровья и безопасности трудящихся не возникает.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Согласно акта АО «Алюминий Казахстана» использование технической соли в качестве затравки ХГК, позволяет:

- уменьшить содержание примесей отрицательно влияющих на процесс цементации галлия в богатых растворах,
- извлечение галлия в ХГК,
- уменьшить шламирование галламы,
- уменьшить удельный расход гранулированного алюминия.

Оценка научного уровня выполненной работы. Работа выполнена на высоком научном уровне на основе глубоких теоретических исследований в области технологии галлия в сложных металлургических системах на основе схемы гидроалюмината натрия (ГАН). Высокий уровень работы подтверждается результатами промышленных испытаний с использованием технической соли NaCl в качестве затравки в технологии галлия.

Автореферат

Актуальность темы. Галлий относится к группе рассеянных редких металлов. Редкая распространенность и отсутствие собственных минералов этого металла в природе создают специфическую характеристику технологии получения галлия, связанную с его попутным извлечением из полупродуктов и отходов при переработке сырья основного металла, спутником которого он является.

Галлий содержится в минералах алюминия (бокситов, алунитах, нефелинах). Обычно в алюминиевых рудах содержится от 0,04 до 0,001% галлия. Среднее содержание галлия в бокситах Казахстанских месторождений составляет $0,005 \div 0,007\%$.

При переработке боксита по способу Байера галлий частично переходит в алюминатный раствор, в виде растворимых в щелочном растворе соединений. В результате многократного оборота щелочных растворов глиноземного производства происходит постепенное накапливание в них галлия до уровня, при котором возможна организация производства галлия в виде товарного продукта.

Рассмотренный в данной диссертации процесс получения галлия из алюминатных растворов глиноземного производства, является частью способа Байер-спекание, который разработан и осуществлен на Павлодарском алюминиевом заводе. Именно по такой схеме, возможно, перерабатывать бокситы с высоким содержанием железа и кремния, с наиболее полным извлечением глинозема. Сырье, поступающее на этот завод, именно такое и каким-либо другим способом его невозможно переработать. В АО «Алюминий Казахстана» впервые в мировой практике решена важная технологическая проблема вовлечения в сферу крупномасштабного промышленного производства высококремнистых и высокожелезистых бокситов Казахстана.

Разработка и промышленное освоение с высокими технико-экономическими показателями на заводе последовательной технологической схемы Байер-спекание для руды, которая за рубежом классифицируется не как бокситы, а как бокситоподобные глины, оказались возможными благодаря радикальному изменению химико-технологических основ производства, применению и совершенствованию новых технологических процессов и высокопроизводительных аппаратов, ранее не применявшихся в глиноземной промышленности.

Химико-металлургический цех является одним из основных цехов АО «Алюминий Казахстана», основной продукцией, которого является галлий высокой чистоты.

Цель работы. Целью настоящей работы является разработка технологической схемы получения галлия из оборотного раствора глиноземного производства, с внедрением технической соли для затравки хлоргаллатного концентрата.

Объектом исследования является производство галлия химико-металлургического цеха АО «Алюминий Казахстана».

Положения выносимые на защиту:

- аппаратно-технологическая схема производства галлия из щелочных растворов;
- результаты опытно-технологических испытаний по приготовлению хлор-галлатной пульпы с добавлением водного раствора технической соли.

Научная новизна в данной диссертации является приготовление хлор-галлатной пульпы с добавлением водного раствора технической соли.

Из-за снижения содержания хлоридов в растворной системе завода произошло снижение хлоридов в затравке для приготовления хлор-галлатного концентрата. Снижение хлоридов в затравке влечет за собой повышение количества примесей поступающих на кристаллизацию ХГК, что негативно влияет на процесс кристаллизации ХГК и в дальнейшем на цементацию галлия.

В процессе испытаний корректировку хлор-галлатной пульпы производят водным раствором NaCl, что позволит минимизировать вредное влияние примесей на процесс кристаллизации ХГК и цементацию галлия.

Целью этих испытаний было: увеличение процента выхода галлия в хлор-галлатный концентрат, снижение количества примесей отрицательно влияющих на процесс цементации галлия, снижение расхода гранулированного алюминия.

Структура диссертации состоит из четырех глав и введения.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, показаны её научная ценность, сформулированы задачи, которые выносятся на защиту.

В первой главе рассмотрены общие понятия по галлию.

Галлий относится к группе рассеянных редких металлов. Редкая распространенность и отсутствие собственных минералов этого металла в природе создают специфическую характеристику технологии получения галлия, связанную с его попутным извлечением из полупродуктов и отходов при переработке сырья основного металла, спутником которого он является.

При схеме Байер – спекание доизвлекаются ценные компоненты из такого продукта, который на других заводах выбрасывается в отвал. То есть на Павлодарском алюминиевом заводе используется комплексная переработка сырья с максимальным доизвлечением глинозема, а так же получение галлия и пятиоксида ванадия.

Исходным сырьем для получения металлического галлия на заводе являются оборотные щелочные растворы глиноземного производства.

Во второй главе результаты опытно-технологических испытаний по приготовлению хлор-галлатной пульпы с добавлением водного раствора технической соли.

В третьей главе описана технология производства галлия.

Галлий извлекают из предварительно очищенного оборотного раствора глиноземного производства по способу цементации.

В оборотном растворе в результате его многократной циркуляции в замкнутом производственном цикле происходит накопление не только галлия, но и других примесей: карбонатов, сульфатов и хлоридов натрия, солей ванадия, органических примесей.

При разработке технологической схемы получения галлия была определена необходимость предварительной очистки оборотного раствора от накопившихся примесей перед ведением процесса цементации.

Очистку оборотного раствора от примесей производят постадийно. На начальной стадии оборотный раствор очищают от примесей карбонатов и сульфатов натрия, для чего оборотный раствор с температурой 100°C подают в вакуумные самоиспарители. За счет отбора пара из самоиспарителей под вакуумом равновесная температура раствора в самоиспарителе не превысит 75°C и устанавливается при вскипании раствора. При резком охлаждении раствора со 100°C до 75°C за счет вскипания под вакуумом происходит концентрирование раствора и пересыщение его по содержанию примесей, сопровождающееся кристаллизацией карбонатов, сульфатов и хлоридов натрия. Для последующего роста образовавшихся кристалликов оборотный раствор выдерживают в кристаллизаторах в течение от 6 до 8 часов при постоянном перемешивании и в политермическом режиме охлаждения. После выдержки оборотный раствор отфильтровывают на листовых вертикальных автоматизированных фильтрах тип ЛВАЖ-125. В таблице 1 приведены составы исходного оборотного раствора и фильтрата.

Таблица 1

Содержание основных компонентов в исходном оборотном растворе и в фильтрате

Наименование раствора	Содержание компонентов в растворе, г/дм ³				
	Na ₂ O _{ky}	Na ₂ O _{kb} *	SO ₃	Ga	Cl
Оборотный раствор	220 -230	12-13	7-9	~ 0,3	80-100
Фильтрат	225-235	7-9	3-4	~ 0,31	-80

Фильтрат оборотного раствора разбавляют горячей водой до концентрации Na₂O_{ky} от 180 до 210 г/л.

Полученный смешанный раствор подают на вторую стадию очистки раствора от солей ванадия, фтора, фосфатов, путем глубокого охлаждения и кристаллизации.

Разбавление фильтрата оборотного раствора производят с целью снижения вязкости раствора и увеличения скорости роста кристаллов примесей на стадиях кристаллизации при глубоком охлаждении.

На второй стадии очистки смешанный раствор, содержащий от 0,7 до 1,0 г/дм³ V₂O₅ с температурой от 60 до 65 °С охлаждают до температуры от 30 до 35 °С в кожухотрубчатых теплообменниках. Из охлажденного раствора проводят кристаллизацию пятиокси ванадия, для чего раствор подают в кристаллизаторы, составленные в нитку, в которых проводят дальнейшее каскадное снижение температуры раствора от 15 до 20 °С в течение от 16 до 20 часов.

Охлажденную суспензию после кристаллизации солей ванадия подают для фильтрации на листовые фильтры ЛВАЖ-125. Остаточное содержание пятиокси ванадия в фильтрате смешанного раствора составляет от 0,18 до 0,2 г/дм³.

Кек с фильтров, в котором содержание V₂O₅ составляет от 7 до 12 %, смывают циркуляционной промывной водой, после чего полученный продукт либо откачивают на сброс, либо используют для приготовления смешанного раствора и получения в следующем цикле более обогащенного V₂O₅ ванадиевого концентрата.

Фильтрат смешанного раствора подают в отстойники на стадию отстаивания и выдержки продолжительностью от 7 до 12 суток.

После отстоя слив отстойников с температурой от 17 до 20 °С подвергают контрольной фильтрации на ЛВАЖ-125 и далее подают в подогреватели раствора с целью повышения температуры раствора до 72-76 °С.

В результате всех перечисленных технологических операций получается нагретый раствор, готовый для проведения процесса цементации.

Готовый нагретый раствор далее подается в распределительные коробки и дозируется в цементаторы.

Проектная технологическая схема производства черного галлия представлена на рисунке 1.

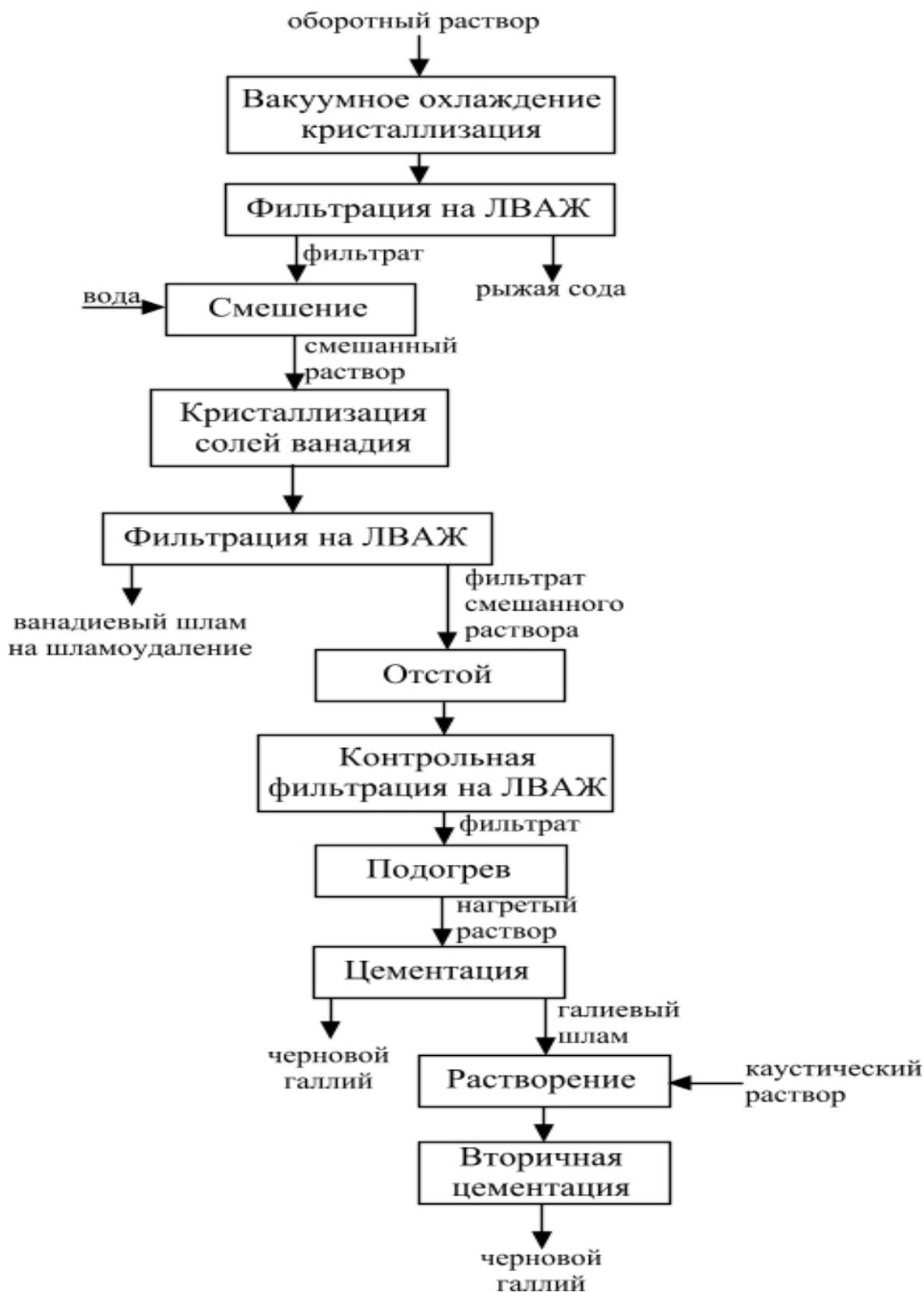


Рисунок 1
Технологическая схема производства чернового галлия

Процесс цементации основан на использовании фактора вытеснения одного металла другим, более электроотрицательным металлом. В данном случае галлий вытесняется из раствора жидким сплавом, представляющим собой галламу алюминия.

Цементация галлия из концентрированного по примесям раствора проводится в непрерывно-периодическом режиме в нитке, составленной из трех цементаторов. Температура раствора при цементации поддерживается на уровне от 64 до 67°C. По мере обеднения галламы по металлу производят автоматическую подпитку гранулированным алюминием.

В отработанном растворе после цементации остаточное содержание галлия составляет от 0,2 до 0,24 г/дм³. Разгрузка галлия из цементаторов производится через 10-12 суток работы в непрерывном потоке раствора.

При цементации галлий получают в виде черного металла и шлама. Шлам отделяют от металла фильтрацией на гидравлических фильтр-прессах. Для получения галлия из шлама галлиевый шлам растворяют в каустическом растворе с концентрацией Na₂O_{кy} от 160 до 180 г/дм³. Полученный раствор, содержащий от 60 до 70 г/дм³ Ga, направляется на вторичную цементацию. Черновой галлий отправляют на глубокую очистку с целью производства галлия высокой чистоты.

В четвертой главе приведены расчеты материальных тепловых и электрических балансов.

Опубликованные работы по теме диссертации:

1. Никитин Г.М., Сыдыков Н.К. Влияние процесса отстоя на физико-химические свойства богатого раствора на цементацию. Вестник Инновационного Евразийского университета, 2013, № 5.
2. //Интеграция образования и науки – шаг в будущее: материалы XXXIX научно-практической конференции МАН РК:/ Инновационный Евразийский университет. - Павлодар, 2013.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Сырьевая база алюминиевой промышленности Казахстана. Алматы, Академия минеральных ресурсов РК, 2002 г.-85с.
- 2 Еремин Н.И., Волохов Ю.А., Миронов В.Е. Некоторые вопросы структуры и поведения алюминатных растворов. /Успехи химии. – 1974 –т 153, вып. 2.- С.224-251.
- 3 Шалавина Е.Л., Романов Г.А., Евсеев Ю.Н. Получения галлия из алюминатных растворов. Алматы – Наука, 1990
- 4 Щека И.А., Чаус И. С., Митюрева Т. Г. Галлий – Киев: Гостехиздат, 1993.-144с.
- 5 Ибрагимов А.Т., Будон С.В. Развитие технологии производства глинозема и бокситов Казахстана. Павлодар 2010, 251-272 с.
- 6 Технологическая инструкция Химико – металлургического цеха АО «Алюминий Казахстана» 2011г.
- 7 Еремин Н.И., Гуськов В.М. Исследования по электрохимическому получению галлия /ЖПХ/. – 1990.- С.157-161.
- 8 Иоффе И.Л. Проектирование процессов и аппаратов в химической технологии. Л. - Химия 1991
- 9 Кувшинский М.Н. Курсовое проектирование по предмету «процессы и аппараты химической промышленности». М – Химия. 1992г.
- 10 Охотский В.Б. Теории основы химической технологии. 1997, 458-464.
- 11 Технологическая инструкция АО «Алюминий Казахстана» 2012г.
- 12 Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. «Металлургия» 1991г.
- 13 Процессы экстракции и сорбции в химической технологии галлия, Алма-Ата, 1985г.
- 14 Большакова К.А., Химия и технология редких и рассеянных элементов., 1976г. - 223 с.
- 15 Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учебное пособие для вузов. 2000г.
- 16 //Интеграция образования и науки – шаг в будущее: материалы XXXIX научно-практической конференции МАН РК:/ Инновационный Евразийский университет. - Павлодар, 2013.
- 17 Никитин Г.М., Сыдыков Н.К. Влияние процесса отстоя на физико-химические свойства богатого раствора на цементацию. Вестник Инновационного Евразийского университета, 2013, № 5.