

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН
ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

УДК 669.2.02/09

**Улавливание и утилизация фторидов глиноземом при сухой очистке газов
производства алюминия**

**Магистерская диссертация на соискание академической степени магистра
техники и технологии
по специальности 6М0709 – МЕТАЛЛУРГИЯ**

Павлодар, 2014

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН
ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Допущен к защите:

Зав. кафедрой Химии и металлургии

К.х.н. _____ А.Н. Жакупова

(подпись)

« ____ » _____ 20__ г.

Магистерская диссертация

**Улавливание и утилизация фторидов глиноземом при сухой очистке газов
производства алюминия**

специальность 6М0709 - МЕТАЛЛУРГИЯ

Магистрант _____ А.М. Аубакиров

(подпись)

Д.т.н., профессор _____ И.К. Ибраев

(подпись)

Павлодар, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	4
1	АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	6
1.1	Мокрая очистка	6
1.1.1	Химизм процесса	6
1.1.2	Обработка или утилизация растворов мокрой газоочистки	7
1.1.3	Извлечение уловленных фторидов из растворов мокрой газоочистки	8
1.1.4	Эффективность мокрой газоочистки	8
1.2	Сухая газоочистка	9
1.2.1	Химизм процесса сухой газоочистки	9
1.2.2	Улавливание твердых частиц сухими скрубберами	12
1.2.3	Улавливание примесей при сухой газоочистке	12
1.2.4	Утилизация отходов содержащих фторсоли	14
1.2.5	Качество глинозема для сухой газоочистки	15
1.2.6	Системы сухой газоочистки	15
1.3	Обзор существующих методов очистки газов, выделяющихся при электролизе алюминия	18
2	РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ	21
2.1	Физико-химические основы метода сухой сорбционной очистки газов	21
2.2	Аппаратурно-технологическая схема газоочистных установок	24
2.3	Технологический процесс очистки отходящих газов	28
2.4	Требования к экологии	33
3	МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
3.1	Исследования с применением метода ядерно-магнитного резонанса (ЯМР)	35
3.2	Исследование удельной поверхности глинозёма методом БЭТ с помощью прибора «Сорби»	37
3.3	Определение фазового состава глинозема по кристаллооптической методике с использованием Системы Анализа Изображений	39
3.4	Методика определения дисперсного состава свежего и отработанного (фторированного) глиноземов	41
3.5	Определение угла естественного откоса, насыпной плотности, содержания примесей свежего и фторированного глиноземов	42
4	ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ	43
5	ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФТОРИРОВАННОГО ГЛИНОЗЕМА	47
5.1	Исследование физических свойств глиноземов	47

5.2	Исследование удельной поверхности и фазового состава глиноземов	48
5.3	Исследование дисперсного состава глиноземов	56
5.4	Исследование химического состава глиноземов	58
5.5	Исследование потерь фтора при термообработке	60
5.6	Исследование влияния фторированного глинозема на воздух рабочей зоны электролизного корпуса	61
5.7	Вывод	64
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	65
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	67

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Эффективное обезвреживание технологических газов при электролитическом получении алюминия является одним из необходимых условий развития алюминиевой промышленности. Специфика производства алюминия связана с применением сырьевых компонентов, содержащих фтористые и сернистые соединения, углерод, каменноугольный пек. В результате термохимических и электрохимических процессов при электролизе криолит-глиноземных расплавов из электролизеров выделяются фтористый водород, фтористые соли, диоксид серы, оксид углерода, пыль и смолистые вещества, содержащие полициклические ароматические углеводороды, ряд из которых обладает канцерогенными свойствами. Многие из этих веществ классифицируются как загрязняющие вещества 1 и 2 классов опасности.

Степень утилизации фтористого водорода явно не достаточна, поскольку по отчетным данным алюминиевых заводов составляет не более 80-85 %. В последнее время наиболее совершенной, отвечающей современным требованиям по охране атмосферного воздуха, считается система «сухой» очистки замкнутым контуром, состоящая из реакторов - адсорберов, обеспечивающих контакт отходящих от электролизеров газов с глиноземом, обладающим сорбционными свойствами, и рукавных фильтров для улавливания фтористого глинозема и твердых частиц.

Для минимизации негативного воздействия производства алюминия на окружающую среду необходимо решение двух ключевых проблем: эффективная локализация и удаление загрязняющих веществ, выделяющихся из электролизеров, укрытиями и системой газоотсоса и обеспечение максимально возможного обезвреживания загрязняющих веществ в газоочистных установках.

Актуальность проблемы. Значение удельных выбросов вредных веществ не в полной мере характеризует их воздействие на здоровье человека. В процессе работы предприятия могут быть отдельные периоды, когда разовые выбросы могут достигать больших значений и концентрация вредных веществ в воздухе на рабочих местах и в пределах санитарно-защитной зоны превышать гигиенические нормативы, поэтому во многих странах также существуют ограничения по максимальному содержанию фтористых соединений в воздухе. Для снижения выбросов вредных веществ в атмосферу используются различные методы очистки газов. Наиболее эффективным методом очистки электролизных газов является сухая адсорбционная очистка. Сухая сорбционная очистка газов основана на адсорбции фтористого водорода глиноземом, служащим сырьем для получения алюминия. Глинозем, являющийся сырьем для производства алюминия, обладает хорошими адсорбционными свойствами и эффективно улавливает фтористый водород и ПАУ. В результате получается фторированный глинозем, поступающий в

электролизеры. Это обеспечивает практически полную утилизацию уловленных фторидов путем возврата его в электролизеры без дополнительной переработки. В то же время изучение вопросов, связанных с утилизацией фторированного глинозема, в большинстве случаев ограничивается химическим анализом - определением содержания в нем фтора.

Учитывая, что фторированный глинозем, образующийся в результате сухой очистки газов, по существу является сырьем для производства алюминия, актуальным является получение более полных представлений о характере взаимодействия фтористого водорода и оксида алюминия при сухой очистке газов, структуре фторированного глинозема и его свойствах.

Цель работы. Целью работы является исследование улавливания фторидов глиноземом, в т.ч. изучение структуры, состава и свойств фторированного глинозема при сухой очистке электролизных газов.

Научная новизна полученных результатов. В работе:

- Теоретический анализ равновесия в системе фтористый водород - оксид алюминия применительно к сухой очистке электролизных газов;
- Изучение состава, физических и адсорбционных свойств фторированного глинозема;
- Изучение изменения состава фторированного глинозема в сравнении с исходным глиноземом;

Научная новизна работы заключается в том, что впервые экспериментально путем измерения спектров ЯМР ядер ^{19}F доказано, что уже на стадии адсорбции фтористого водорода оксидом алюминия (глиноземом) при сухой очистке электролизных газов происходит практически полное замещение атомов кислорода атомами фтора в решетке молекулы Al_2O_3 .

Показано, что в условиях загрузки фторированного глинозема после сухой очистки в электролизер, выделение фтористых соединений происходит не в большей степени, чем при традиционном использовании фтористого алюминия.

Апробация практических результатов. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: VII Международной научно – практической конференции «Научно - технический прогресс в металлургии» (Темиртау 2013) на тему «Опыт очистки газов от фтористых соединений при электролитическом получении алюминия»; научно – студенческом вестнике ПГУ имени С. Торайгырова «Улавливание и утилизация фтористых веществ при электролитическом производстве алюминия как эффективный путь улучшения экологической обстановки города»; вестнике ИнЕУ – «Преимущество сухой сорбционной очистки газов на АО «Казахстанский Электролизный завод»».

Практическая ценность работы. Практическая значимость исследования заключается в подтверждении и научном обосновании возможности возврата фторированного глинозема после сухой очистки газов в электролизеры при электролитическом производстве алюминия.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ОЧИСТКИ ГАЗОВ

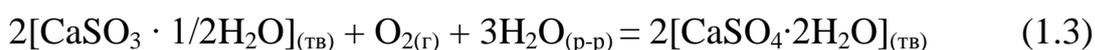
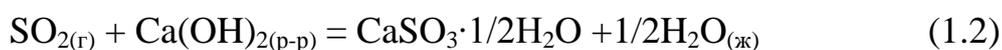
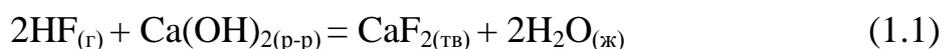
Традиционно используемая технология описывается способами, применяемыми для поглощения из газовой фазы фтористого водорода. Мокрая очистка является методом, когда для улавливания и удаления фторидов в виде твердых веществ или жидкой фазы применяется водный раствор, тогда как сухая очистка позволяет химически сорбировать газообразный фтор глиноземом.

1.1 Мокрая газоочистка

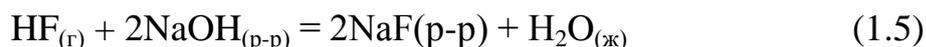
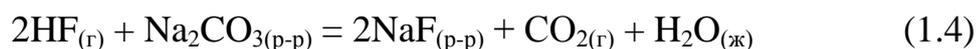
Мокрые скрубберы часто устанавливаются на заводах, регенерирующих криолит или фтористый алюминий. Сегодня акцент делается на способах очистки промышленных стоков и безопасности отвалов. Специфические местные условия и возможности безопасного размещения отходов стали основными параметрами очистки выбросов вследствие существования жестких требований предотвращения вторичного загрязнения.

Наиболее широко мокрые скрубберы сегодня используются для улавливания двуокиси серы после сухих скрубберов, или при наличии экстремально высоких природоохранных стандартов, и становится необходимым очищать корпусные газы в качестве помощи сухим скрубберам. Мокрые скрубберы применяются также для очистки топочных газов печей обжига анодов.

1.1.1 Химизм процесса. Фтористый водород и двуокись серы растворимы в воде, но в раствор обычно добавляется щелочь для повышения растворимости и последующего снижения обратного давления, развиваемого жидкостью. Это также обеспечивает снижение потока жидкости, который необходимо постоянно отводить от скруббера. При использовании прямой добавки в скрубберный раствор гашеной извести газоочистка проходит по реакциям:



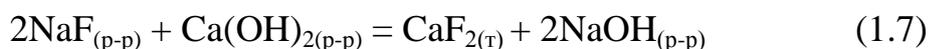
Оросители и брызгоуловители устанавливаются для защиты от широкомасштабного образования брызг при росте количества нерастворенного продукта, приводящего к увеличению трудозатрат и снижению эффективности работы. Добавка извести сегодня также не практикуется. Она была вытеснена более широко используемым двойным щелочным процессом. Фтористый водород здесь поглощается щелочным раствором натрия по реакциям:



Поскольку HF растворим в воде, часто щелочь добавляется в меньшем количестве, чем требуется по стехиометрии, что снижает тем самым расход материалов.

Растворение SO₂ можно эффективно уменьшить, а количество фтористого водорода сохранить контролируя pH. Равновесное парциальное давление фтористого водорода над кислым раствором, содержащим недиссоциированный HF мало по сравнению с давлением SO₂ с такой же молярной концентрацией недиссоциированной кислоты. Это является причиной, почему фтористый водород легко адсорбируется с высокой эффективностью даже простыми, параллельно установленными скрубберами в кислой среде.

1.1.2 Обработка или утилизация растворов мокрой газоочистки. Если извлечения фтора не требуется, очистка раствора скруббера может быть осуществлена реакцией с гашеной известью для осаждения фторидов и регенерации поглощающего раствора по уравнению:



Скорость агломерации осажденных частиц фтористого кальция увеличивается при добавлении флокулянта, после чего взвесь концентрируется в отстойнике для образования осадка с содержанием твердого 2-3 % масс. Затем, перед отводом в безопасное место, этот донный осадок обезвоживается на центрифуге или барабанном вращающемся вакуум-фильтре для увеличения содержания твердого до 25-50% масс. Иногда из слива отстойника перед его возвратом желательнее удалять твердые взвеси и это может быть достигнуто при использовании промежуточных фильтров.

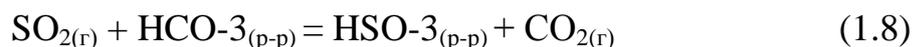
Вследствие потерь от испарения и отвода требуется их компенсация. Отвод растворов необходим для предотвращения повышенного содержания хлоридных, нитратных, сульфатных и других ионов, приводящих к коррозии используемого оборудования.

Другим вариантом является осаждение фтористого кальция при одновременной добавке гашеной извести и хлористого кальция. pH сточной воды может быть далее доведен до необходимого уровня, но здесь следует не допустить возникновения повышенной концентрации хлоридных ионов, также приводящих к коррозии.

На заводах, расположенных в местах с жарким и сухим климатом прямая утилизация отработанного раствора от скрубберов иногда практикуется с помощью откачки сточных растворов в бассейны - солнечные испарители. В данной концепции отвода стоков используются башни - оросители для

поглощения SO₂. Для снижения потерь воды от испарения концентрация отводимой жидкости контролируется, обеспечивая содержание растворенного сульфата натрия 10% масс., а pH поддерживается в пределах 7-8. Этот способ требует по меньшей мере стехиометрической добавки щелочи перед утилизацией для того, чтобы избежать повторного выброса двуокиси серы в атмосферу при испарении.

Прибрежные заводы могут использовать морскую воду для удаления фтористого водорода и диоксида серы. Морская вода слегка щелочная, имеет pH 8 и содержит 2.3 мг/л щелочи вследствие наличия бикарбоната. Поглощение и нейтрализация идут по реакциям :

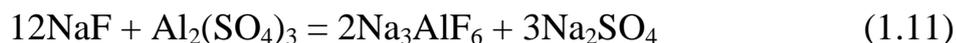


Насыщение раствора кислородом приводит к тому, большая часть сульфита окисляется до сульфата до утилизации. Для обеспечения полного окисления может использоваться активация. Сброс слабокислых сточных морских вод в океан осуществляется достаточно широко, поскольку безвреден для местной морской среды. Морская вода уже содержит сульфатные и фтористые ионы как природные составляющие.

1.1.3 Извлечение уловленных фторидов из растворов мокрой газоочистки. Процессы производства из растворов мокрых скрубберов разработаны как для получения фтористого алюминия, так и криолита. Эффективность производства фтористого алюминия может достигать 60%, если мокрая газоочистка осуществляется после удаления твердой пыли с помощью электрофильтров. Водный раствор фтористого водорода реагирует с гидроокисью алюминия по реакции:



После кристаллизации гидратированный фтористый алюминий сушится при температуре 500⁰С с образованием 95% чистого безводного продукта. Раствор реагирует с сульфатом алюминия с образованием криолита согласно реакции:



Поскольку это реакция количественного определения, образованные в ее результате продукт всегда будет загрязнен сульфатом. Другим ее недостатком является то, что количество произведенного криолита всегда далеко превосходит его потребление производителями, снижая таким образом экономическую выгоду.

1.1.4 Эффективность мокрой газоочистки. Оборудование для мокрой газоочистки современной конструкции очень эффективно для улавливания

фтористого водорода и материала в виде крупных частиц даже при падении давления в системе газосбора. Однако удаление субмикронных фторидных частиц значительно более сложно, и это также приводит к сравнению сложности конструкций систем газоочистки.

Эффективность улавливания фторидов мокрыми скрубберами становится выше, если очищается газ, отходящий от электролизеров Содерберга. Конструкция электролизеров с верхним токоподводом в этом плане особенно удачна, поскольку большинство фторидов выделяется в виде легко улавливаемого фтористого водорода. Более того, гранулометрический состав содержит повышенную долю крупных частиц, чем сравнимая пыль из электролизеров с обожженными анодами.

Выбор подходящих коррозионно устойчивых конструкционных материалов для электролизеров с мокрой газоочисткой приобретает особое значение вследствие высокой концентрации газовых компонентов на выходе. Они выше чем в корпусных газах в 10-1000 раз, тогда как концентрация в жидкой фазе также соответственно выше. Корпуса скрубберов обычно выполняются из фибerglassа или бетона, футеруются полимерными смолами. Наиболее предпочтительным материалом для различных внутренних компонентов скруббера является термопластик.

1.2 Сухая газоочистка

Из предыдущего обсуждения видно, что мокрая газоочистка имеет ряд присущих ей недостатков. К ним относятся:

- или низкая эффективность улавливания, или высокие потери давления, приводящие к повышенному расходу энергии
- серьезные проблемы коррозии, связанные с наличием агрессивных составляющих выбросов и растворов газоочистки
- лишь небольшое количество фтора восстанавливается в форме, приемлемой для возврата в электролизеры
- проблемы утилизации отводимых и загрязненных растворов

Поэтому процесс сухой газоочистки, основанный на хемосорбции газообразного фтористого водорода глиноземом стал более популярным, хотя он и не удовлетворяет всем критериям идеальной системы. Одним из наиболее крупных его недостатков является рециркуляция примесей, что приводит к уменьшению выхода по току и снижению качества продукции. Промышленные системы сухой газоочистки находятся в эксплуатации с конца 60-х годов, и все внедренные на заводах различные конструкции работают с высокой эффективностью улавливания фтора.

1.2.1 Химизм процесса сухой газоочистки. На ранних этапах разработки для сорбции фтористого водорода использовался активный (гамма) глинозем. Когда хемосорбированный продукт нагревается, вода из него испаряется, давая в итоге обогащенный по фтористому алюминию остаток. Для пояснения процесса использовалась следующая реакционная схема:



нагрев



Сегодня установлено, что это процесс не так прост, как представляется вышеуказанными уравнениями, а активная форма глинозема необязательна. Последние данные показывают, что испарение воды играет главную роль в реакционном механизме, и далее, в сорбционной емкости. Установлено также, что активные места создаются гидроксильными группами типа:

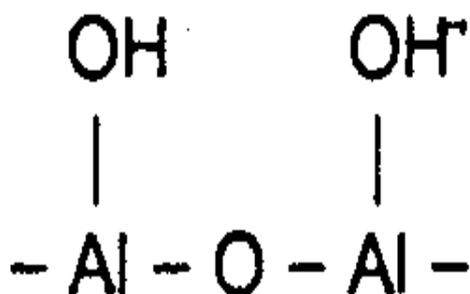


Рисунок 1.1 – гидроксильная группа

Количество гидроксильных групп иногда бывает неожиданно велико. В зависимости от типа глинозема образуется до 8 гидроксильных групп на кв. метр поверхности. Существует пропорциональная зависимость между адсорбционной емкостью глинозема и его удельной поверхностью ($\text{м}^2/\text{г}$), измеренная согласно изотермы адсорбции азота (ВЕТ).

Не полностью ясно, каким образом комбинируются вода, фтористый водород и гидроксильные группы. Неизвестным является и число сорбированных молекул воды на сорбированную молекулу фтористого водорода для предела содержания влаги в газе и температур, которые могут существовать в реальных заводских условиях. Один из механизмов предполагает образование комплекса типа.

процесс протекает до тех пор, пока все молекулы воды не присоединятся к алюминольным группам и свяжутся с двумя молекулами фтористого водорода. Этот механизм дает емкость около 16 молекул HF на квадратный метр площади, и требует 4 молекул воды.

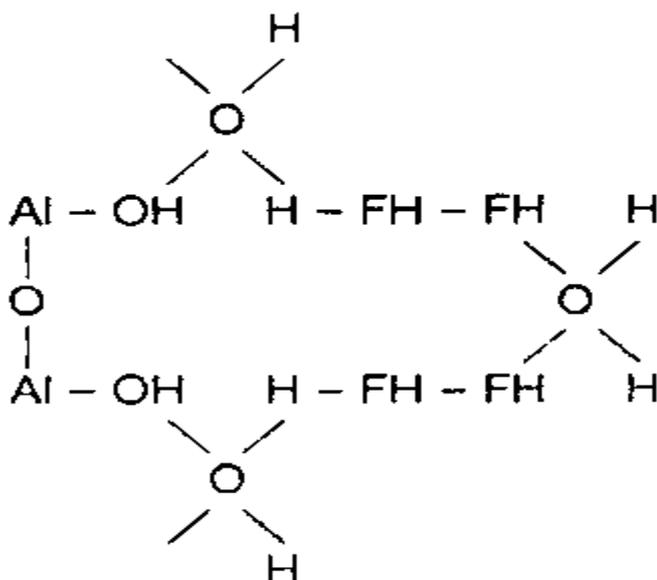


Рисунок 1.2 – комплексный тип гидроксильных групп

Значение воды для увеличения сорбционной емкости можно продемонстрировать при изменении, которое имеет место когда сухой газ замещается газом, содержащим фтористый водород и влагу. Для газов с содержанием от 10 до 100 мг HF/м³ сорбционная емкость глинозема может быть фактически увеличена вдвое, если содержание влаги в газе увеличивается от нуля до 3.8 %. Последнее указанное содержание воды представляет верхний предел, практически присутствующий в окружающем воздухе. Естественно, эта величина зависит от погодных условий, времени года и географического положения.

Поскольку поддержание минимальной влажности окружающего воздуха является важным конструктивным параметром, это требование может быть удовлетворено обеспечением того, чтобы подаваемый глинозем имел адекватное содержание влаги, и этим пользуются некоторые производители.

В реальных заводских условиях глинозем не достигает насыщения по адсорбированному фтористому водороду. Для сухих скрубберов практический верхний конструкционный предел составляет 0.02-0.03 % масс. фтора на м²/г, но ключевыми факторами являются резервная емкость и качество контакта газ/твердое, которые должны всегда учитываться на стадии разработки. Широкие пределы диктуются рядом факторов, таких как качество контакта газ/твердое, требуемая концентрация на выходе и присутствующая влага. К примеру, легче сорбируются до большого насыщения выбросы из электролизеров Содерберга, когда из сухого скруббера выходит газ с содержанием фтора 10-20 мг/м³ в сравнении с допустимым содержанием F 0.5-2 мг/м³ для электролизеров с обожженными анодами.

Двуокись серы также поглощается в сухих скрубберах глиноземом, но когда глинозем нагревается или загружается в электролизер SO₂ выделяется снова. Влага не влияет на поглощение диоксида серы глиноземом, поскольку

его масса насыщения значительно меньше, чем у фтористого водорода. Для конкретного глинозема с величиной удельной поверхности 41 м²/г поглощается примерно 0.5 % масс. SO₂ при поддержании материала в равновесии с газом, содержащим 500 ppm диоксида серы, тогда как тот же самый глинозем будет хемосорбировать 4 % масс. HF при поддержании материала в равновесии с газом, содержащим 500 ppm фтористого водорода. Если в газе присутствует HF, он будет замещать адсорбированный SO₂. На действующих скрубберах низкая равновесная величина адсорбции SO₂ металлургическими глиноземами в присутствии HF является лимитирующим фактором при улавливании двуокиси серы из отходящих газов сухими скрубберами. Однако присутствие SO₂ не влияет на эффективность улавливания газообразного фтористого водорода. Последняя больше определяется величиной удельной поверхности глинозема, присутствующей влагой, типом глинозема и конструкцией скруббера.

1.2.2 Улавливание твердых частиц сухими скрубберами. Серьезным недостатком системы мокрой газоочистки является сложность улавливания субмикронного твердого материала. Основной принцип работы системы сухой газоочистки позволяет обойти эту проблему и облегчает следование более жестким стандартам по фторидным выбросам. Как мы обсудим детально, конструкция сухих скрубберов предусматривает прохождение газа через слой глинозема, и далее, рукавные фильтры. Это приводит к взаимодействию и связыванию материалов между собой, удаляя таким образом весь твердый материал при гораздо более низком падении давления, чем требуется для мокрых скрубберах при сравнимой эффективности работы.

1.2.3 Улавливание примесей при сухой газоочистке

В процессе электролиза примеси непрерывно приходят в ванну следующими путями:

- при загрузке свежего глинозема
- из анодов
- с химическими компонентами
- вымываясь из конструкции электролизера
- при движении воздуха через электролизер.

Состав и доля этих примесей варьируется в зависимости от источника и технологии процесса. Поэтому проблема, которую они вызывают будет специфичной для каждого производителя. С приходом в электролизер примеси могут достичь такого содержания в электролите, когда скорость их потерь станет равной скорости добавки. Примеси уходят из системы несколькими путями, включая:

- совместный разряд с алюминием
- вынос из электролизера с газами
- впитывание в катодную футеровку.

Поэтому при установке системы сухой газоочистки некоторые примеси могут быть возвращены в ванны с глиноземом, обогащенным по фтору. И лишь небольшое их количество удаляется с отходящими газами через трубу вследствие высокой эффективности улавливания (до 98-99%) по всем фракциям твердого материала. Это влияет на качество вторичного глинозема. Далее

материал подается в электролизер, как показано в таблице 4 для конкретного глинозема и производителя. Диффузия примесей в угольный катод или футеровку считается незначительной. Следовательно, основная их доля выходит из электролизера с алюминием, или с не уловленными выбросами. Степень загрязнения металла поэтому является в большей мере функцией эффективности газосбора укрытий, предполагая, что приход примесей есть постоянная величина.

Поскольку присутствуют только следы примесей, существовало лишь ограниченное количество представлений о тенденции их поглощения глиноземом. Однако общим направлением является то, что чем более летуча примесь, тем большее ее количество возвращается в электролизер. Поэтому предполагается повышение ее концентрации как в электролите, так и в металле по сравнению с заводами, работающими без сухой газоочистки. Следует учесть и другие аспекты, такие как относительная электрохимическая благородность различных примесей и их растворимость в металле и электролите.

При возврате примесей производимый металлический алюминий всегда соответствует заданным стандартам. Однако сообщалось, что отдельные его сорта, такие как металл чистотой 99.9% для электрических проводников становится труднее производить на заводах, использующих сухую газоочистку. Поэтому ожидается, что большее внимание в не столь отдаленном будущем будет приковано к ситуации вокруг поставки металла высокой чистоты, когда в алюминиевой промышленности станут доминировать сухая газоочистка и электролизеры с эффективностью укрытия 95-99%.

Выход по току и по энергии также подвержены влиянию со стороны некоторых потенциальных примесей. К примеру сообщалось, что выход по току значительно снижается, когда концентрация фосфора в электролите превышает 80 ppm. Производители, использующие сухую газоочистку часто подходят к этому пределу, и поэтому предпринимаются шаги для разработки техники обхода данной проблемы. Для решения ее сегодня изучаются два различных подхода - либо удаление примесей непосредственно из газа электролизера, либо обработка загрязненного глинозема из сухого скруббера до загрузки его в электролизер.

Первый метод включает поэтапный сбор частиц. Цель его - уловить обогащенные по примесям твердые частицы с небольшим содержанием глинозема. Собранная пыль далее реагирует с паром в автоклаве для восстановления содержания фтора, а осадок выводится в отвал. Для предварительной очистки газа установлены мощные электрофилтры, обеспечивающие соответствие требуемым расчетам технического и экономического обоснования.

Методы очистки газа после скрубберов включают отделение пыли от глинозема перед его загрузкой в электролизер. В узком масштабе были испытаны такие способы мокрой очистки, как флотация, ультразвуковая обработка промывка в кислотах и щелочах. В таком же масштабе были испытаны и сухие способы очистки - магнитная, воздушная сепарации и сепарация на центрифуге. Поскольку эти примеси проявляют тенденцию

концентрироваться в мелкой фракции материала, эти физические способы разделения имеют большой потенциал для очистки алюминия при минимальных затратах.

1.2.4 Утилизация отходов, содержащих фторсоли – неорганические кристаллы серого или белого цвета, растворимые в воде.

Алюминий получают путем электролиза глинозема, растворенного в расплавленном электролите, основным компонентом которого является криолит. В чистом криолите $\text{Na}_3\text{AlF}_6(3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3)$ отношение $\text{NaF} : \text{AlF}_3$ равно 3, для экономии электроэнергии необходимо при электролизе иметь это отношение в пределах 2,6-2,8, поэтому к криолиту добавляют фтористый алюминий AlF_3 .

Кроме того, для снижения температуры плавления в электролит добавляют немного CaF_2 , MgF_2 и иногда NaCl . Содержание основных компонентов в промышленном электролите находится в следующих пределах, %: Na_3AlF_6 75-90; AlF_3 5-12; MgF_2 2-5; CaF_2 2-4; Al_2O_3 2-10. При повышении содержания Al_2O_3 более 10% резко повышается тугоплавкость электролита, при содержании менее 1,3% нарушается нормальный режим электролиза.

Основные фторсоли:

- Криолит Na_3AlF_6
- Фторид алюминия AlF_3
- Фторид кальция CaF_2
- Фторид натрия NaF (в виде Na_2CO_3)
- Фторид лития LiF
- Фторид магния MgF_2

Криолит – это двойной фторид алюминия и натрия Na_3AlF_6 или $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$. Показатель состава криолита – криолитовое отношение, т.е. молярное отношение NaF/AlF_3 . По внешнему виду криолит представляет собой порошок бледно-розового или серовато-белого цвета, плотность 1,1-1,2 г/см³

Возможные пути уменьшения потерь фтора из электролизёра. Для уменьшения выделений из электролизёра нужно:

- Улучшить качество анода;
- Исключить или уменьшить частоту и продолжительность анодных эффектов;
- Избегать низкую концентрацию Al_2O_3 ;
- Уменьшить перегрев;
- Уменьшить влажность глинозема;
- Увеличить удельную поверхность Al_2O_3 ;
- Увеличить криолитовое отношение;
- Добавить LiF ;
- Управление концентрацией.

Такие действия не очень хорошо сказывается на цене: увеличивается стоимость анода, стоимость контроля. Возможен риск осадков и коржей, опасность осадков, снижение выхода по току.

1.2.5 Качество глинозема для сухой газоочистки. Исходя из вышесказанного, наиболее полный контроль над фтористыми выбросами может быть достигнут в том случае, когда глинозем имеет высокую удельную поверхность ВЕТ. Желательным также является присутствие влаги в адсорбенте. Структурные требования к глинозему при улавливании мелких твердых частиц, или двуокиси серы кажутся однако малоуместными. В последнем случае превалирующая адсорбция HF препятствует поглощению SO₂ без большого избытка используемого глинозема.

Оценка минимальной величины удельной поверхности может быть сделана только на основании знания уровня газообразных выбросов, а также конструкционных характеристик и дизайна сухого скруббера. Однако в качестве генерального правила принимается минимальная удельная поверхность 25 м²/г, поскольку равновесное насыщение не достигается. Если пользоваться этой минимальной величиной, то весь подаваемый для питания глинозем будет необходимо пропускать через эффективно сконструированный сухой скруббер.

В прошлом состоялась широкая дискуссия на тему прочих структурных требований к используемому в системе сухой газоочистки глинозему, таких как содержание альфа- и гамма-фаз, а также потерь при прокаливании, однако новые результаты показали, что кристаллическая структура влияет на процесс слабо. Поэтому роль, которую играет влага в обеих интерпретациях может иногда быть обманчива.

Поддержание необходимой пропорции влаги для адсорбции согласно механизма, представленного в параграфе в определенных климатических условиях может быть затруднительным, если производители должны полагаться на атмосферную влажность. Поэтому более равномерная адсорбция будет проходить в том случае, если глинозем имеет собственную влагу, и это объясняет факт, почему некоторые производители предпочитают высокое содержание потерь при прокаливании. Кальцинация глинозема идет по сложному механизму, но всегда существует корреляция между кристаллической структурой, удельной поверхностью и содержанием влаги. Фактически, наиболее предпочтительными являются глиноземы, имеющие высокий уровень потерь при прокаливании и большую удельную поверхность ВЕТ.

1.2.6 Системы сухой газоочистки. Фтористый водород непосредственно хемосорбируется на кристаллический глинозем из сухого горячего газа. Свежий (первичный) глинозем подается непосредственно в поток газа, который смешивается и реагирует с ним. Затем прореагировавший глинозем, а также частицы твердых фторидов и другие твердые материалы удаляются из газового потока при пропускании через рукавные фильтры. Собранный (вторичный) глинозем, содержащий почти все фториды и твердые частицы, выброшенные в процессе электролиза подается затем в электролизер. Поэтому весь процесс улавливания выбросов работает как замкнутый цикл. Не только газообразные и твердые фториды, но также и весь мелкий материал (главным образом

глиноземная пыль) улавливаются не менее чем на 98% и возвращаются непосредственно в процесс электролиза.

Для хорошего контакта газ/глинозем и эффективной фильтрации необходима соответствующая конструкция системы газосбора. Энергопотребление следует снизить, а сама система должна быть оснащена оборудованием для контроля, подачи глинозема и его транспортировки.

Надежность в эксплуатации является жизненно важной, поскольку стандарты фторидных выбросов очень жесткие, и выделение неочищенного газа вследствие неполадок системы недопустимо.

Сухие системы газоочистки разрабатываются с достаточной гибкостью, позволяющей работать при значительном снижении производительности вследствие аварий любой составляющей системы. Повседневное обслуживание не позволяет превышать производительность сухой системы. В системе также необходимо наличие промежуточных емкостей, поскольку резервное оборудование требуется при таких операциях, как подача глинозема. И поэтому 100% - я надежность воспринимается как большая награда.

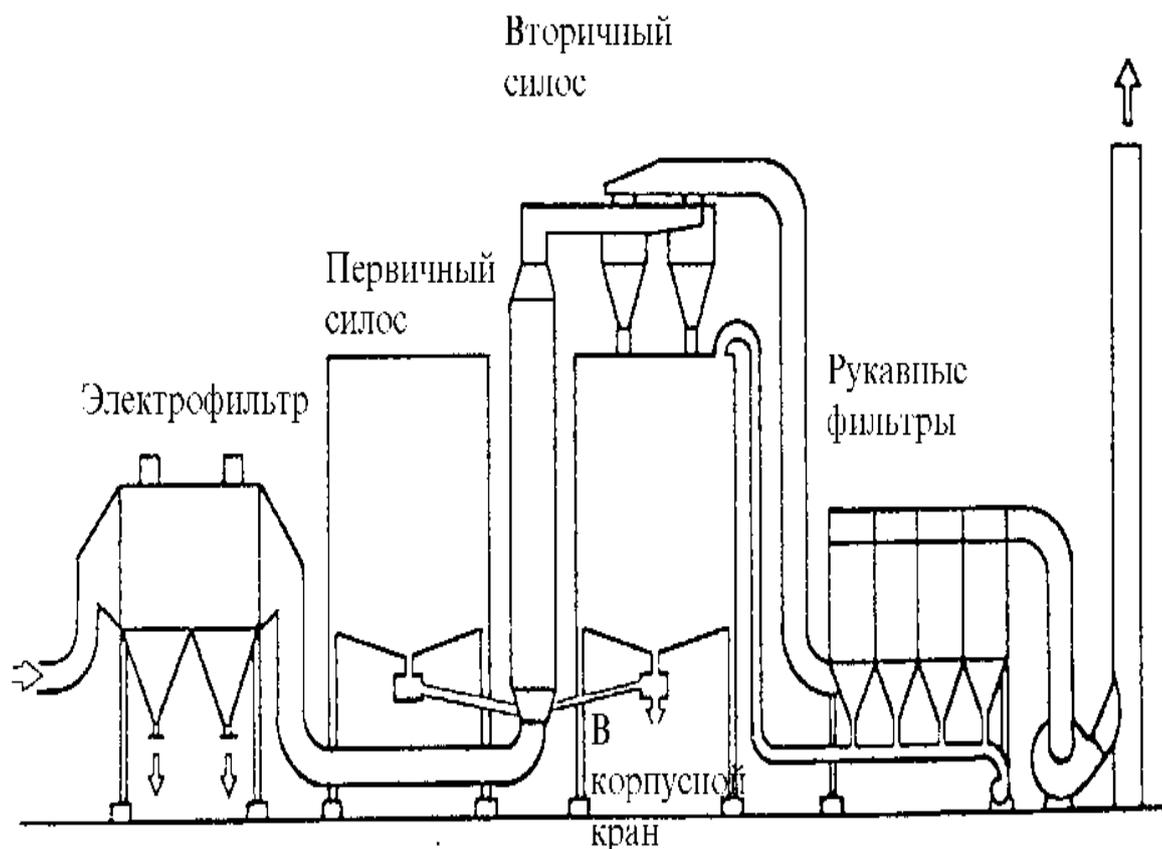


Рисунок 1.3 – Система сухой газоочистки Флект для электролизеров Содерберга с верхним токоподводом.

Поскольку газ электролизеров Содерберга в 5-10 раз более концентрирован по сравнению с газом, отходящим от электролизеров с укрытием и обожженными анодами, эти два типа ванн требуют различной конструкции систем сухой газоочистки. В реакционной зоне отношение

глинозем/газ также значительно варьируется. На рисунке 1.3 показана принципиальная схема системы сухой газоочистки для электролизеров Содерберга с верхним токоподводом. Электрофильтр удаляет примерно 95% железа и других твердых примесей, которые в противном случае будут возвращены в электролизеры. Конденсированные смолистые вещества в виде аэрозолей также улавливаются фильтрами, но смолистые, которые существуют в газовой фазе проходят дальше.

Эффективность улавливания конденсируемых веществ зависит от температуры газа. После подачи глинозема смесь глинозема и газа реагирует в высокоэффективных вертикальных реакторах. Концентрация Al_2O_3 в реакторах слишком высока для эффективной работы рукавных фильтров, и поэтому взвесь глинозема собирается в предварительном осадителе, который установлен либо над, либо встроен во вторичный силос для глинозема. Окончательная очистка газа происходит в рукавных фильтрах.

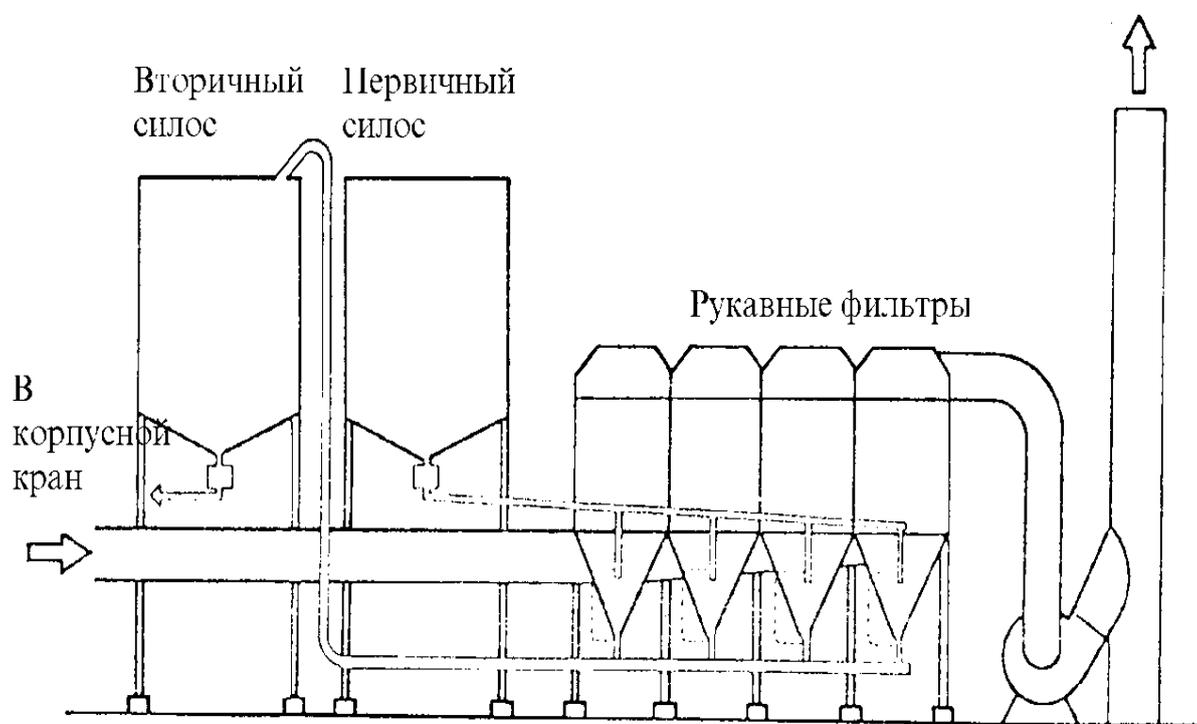


Рисунок 1.4 – Система сухой газоочистки Флект для электролизеров с укрытием и обожженными анодами.

Практическое применение систем сухой газоочистки может широко варьироваться в зависимости от доступных площадей и местных требований. Конструирование систем под заказ является обычной практикой даже в том случае, когда они включают в себя основные компоненты, указанные на рисунках 1.3 и 1.4.

Сухие скруббера могут быть установлены как индивидуальные системы в двориках между корпусами, обрабатывая, к примеру отходящие газы одной серии, или централизованно, за пределами комплекса корпусов электролизера.

Последняя схема позволяет очищать газы от всех корпусов электролиза и требует наличия длинных газоходов. Преимущества больших систем в том, что они имеют центральные посты управления оборудованием и процессом.

Как уже отмечалось, обязательным для системы сухой газоочистки является профилактическое обслуживание. Газ, отходящий от обычной серии электролизеров с обожженными анодами пропускается через 5000 рукавных фильтров. Наиболее высокая достигаемая эффективность газоочистки зависит от состояния каждого рукавного фильтра. Нормальный срок службы фильтра составляет 2-3 года. Он достигается при хорошо работающей службе ремонта. Для этого Флакт разработал систему рукавных фильтров, позволяющую выполнять замену отдельных фильтров на месте с чистой стороны через легкие люки над фильтрами. Это наиболее предпочтительный метод замены фильтров, поскольку он позволяет сэкономить затраты на работу тяжелого крана и службы ремонта. В специальных случаях возможна замена фильтровального модуля в целом, в один или два приема. Сдвижной или подъемный верх обеспечивает быстрый доступ к чистой стороне фильтровальной секции, а замена модуля в целом осуществляется в случае аварии, или, по необходимости при текущем ремонте. Испытаны также другие системы сухой газоочистки, к примеру, такие как реактор с подачей глинозема для хемосорбции газообразного фтора, установленный перед электрофильтром для сбора твердых частиц и прореагировавшего глинозема. В сравнении с системами, оборудованными рукавными фильтрами главными недостатками их являются пониженная эксплуатационная готовность и относительно низкая эффективность улавливания твердых частиц.

Электрофильтры должны быть крупными и многостадийными, если содержание твердых частиц на выходе должно соответствовать 30 мг/нм³, в сравнении с рукавными фильтрами, обеспечивающими содержание твердых частиц на выходе в некоторых случаях даже менее 5 мг/нм³.

1.3 Обзор существующих методов очистки газов, выделяющихся при электролизе алюминия

Метод «сухой» очистки достаточно широко исследован за рубежом и используется в различном аппаратном оформлении.

Например, метод фирмы «Алкоа» (США) заключается в пропускании электролизных газов через реактор с «кипящим слоем» глинозема и расположенной над ним мешочный фильтр. Высота слоя глинозема в реакторе 30 см. (в неподвижном состоянии). Уловленная в рукавах фильтра пыль при встряхивании возвращается в реактор и далее вывозится вместе с глиноземом, насыщенным фтором, на электролиз. Эффективность улавливания фтористых соединений (газообразных и твердых) по данному методу составляет - 99,5 %.

Недостатки этого метода очистки:

- низкие линейные скорости газа в реакторе (до 0,5 м/с), что приводит к большим габаритам газоочистных установок;

- большое гидравлическое сопротивление - 12,7 кПа, влекущее за собой повышенный расход электроэнергии;

- жесткие требования к физическим свойствам глинозема (сорбция паров воды при 44 % относительной влажности - 2,75 - 3,75 %; содержание частиц крупностью 40 мкм не более 8 %; показатель истирания - 10 %; удельная поверхность не менее 45 м²/г.)

Метод очистки газов фирмы «Алкан» (Канада) основан на подачи глинозема в горизонтальный поток очищаемого газа с последующим обеспыливанием его в рукавном фильтре.

Основные недостатки схемы - необходимость обеспечения тщательного смешения глинозема с газами и большая пылевая нагрузка на ткань рукавных фильтров. Как следствие эффективность улавливания фторидов данным способом составляет не более 97,5 %.

Фирмы «Лурги» и «Ферайнигте Алюминиум Верке» (VAW) разработали способ «сухой» очистки в реакторе с расширенным «кипящим слоем» глинозема со скоростью газа в пределах 3-5 м/с. Степень улавливания газообразного фтора данным способом составила 97,5 %, пыли-98 %.

Наибольшее распространение в зарубежной практике нашли установки «сухой» очистки фирм «Флект» (Норвегия) и «Проси-дэйр» (Франция).

Установка «сухой» газоочистки фирмы «Флект» состоит из модулей «реактор - рукавный фильтр» производительностью от 70 до 100 тыс. м³/ч. Реактор, используемый в модуле, представляет собой низконапорную трубу Вентури, сопряженную с входным патрубком рукавного фильтра. Перед каждым фильтром в газовый поток вводится дозированная подача свежего глинозема.

Адсорбция фтористого водорода происходит, как в реакторе, так и в фильтрующем слое глинозема на рукавах фильтра.

Неочищенный газ с глиноземом и пылью при помощи распределительного устройства, установленного на входе в фильтр, равномерно подается на все рукава. Глинозем образует на рукавах фильтрующий слой, в котором происходит завершающая стадия адсорбции фтора и пылеулавливания. Пыль и фторированный глинозем с рукавов удаляется импульсной продувкой при давлении сжатого воздуха в пределах 150-200 кПа. Установка газоочистки полностью автоматизирована.

Фирма «Флект» является в настоящее время одной из ведущих поставщиков газоочистного оборудования для установок «сухой» газоочистки на мировом рынке.

В России установки «сухой» очистки «Флект» довольно успешно эксплуатируются с 1985 года на Саянском алюминиевом заводе, подтверждая высокие экологические показатели работы пылегазоулавливающего оборудования:

- степень улавливания фтористых соединений составляет 99,0 %;
- остаточное содержание пыли в очищенном газе - 5 мг/м³;
- срок службы рукавов фильтра достигает 4-5 лет.

Фирма «Просидэйр» (Франция) также является мировым лидером по разработке современной технологии «сухой» очистки электролизных газов от фторидов с применением модулей «реактор-рукавный фильтр». В качестве реактора используется низконапорная труба Вентури. Контакт газа с глиноземом осуществляется в восходящем турбулентном потоке, с последующим осаждением глинозема на фильтрующей поверхности рукавов фильтра.

В России основным разработчиком «сухого» способа очистки газов от фтористых соединений является ОАО «ВАМИ», который, в свое время, испытал аппаратно-технологическую схему «сухой» газоочистки, предусматривающую осуществление процесса адсорбции в реакторе шахтного типа с взвешенно-фонтанирующим слоем глинозема, с последующим обеспыливанием газа в рукавном фильтре. Производительность одного модуля «реактор-рукавной фильтр» по данной технологии - до 100 тыс. м³/час. указанная схема «сухой» очистки газов была испытана на опытно-промышленной установке БрАЗа, производительностью до 80 тыс. м³/час.

На данной установке был создан, отработан, освоен и принят в 1987 г. Межведомственной комиссией отечественный модуль «сухой» очистки электролизных газов «реактор-рукавной фильтр с импульсной регенерацией». В процессе эксплуатации и при контрольных испытаниях установки степень улавливания фтористого водорода составила 99,6-99,9 %.

Все вышеперечисленные системы различаются, в основном, принципом действия и конструктивными особенностями реакторов, а также параметрами системы пневматической регенерации рукавов.

Традиционно используемая технология описывается способами, применяемыми для поглощения из газовой фазы фтористого водорода. Мокрая очистка является методом, когда для улавливания и удаления фторидов в виде твердых веществ или жидкой фазы применяется водный раствор, тогда как сухая очистка позволяет химически сорбировать газообразный фтор глиноземом.

Преимущества метода «сухой» сорбционной очистки в сравнении с «мокрой», основанной на абсорбции фтористого водорода щелочными растворами, заключаются:

- более высокой эффективности улавливания фтористых соединений,
- отсутствие коммуникаций раствора проводов и шламонакопителей,
- возможность непосредственного возврата уловленного фтора в процесс электролиза алюминия без устройства гидрохимических переделов.

На некоторых предприятиях Норвегии используется двух стадийная очистка газов «сухой» и «мокрой» методы. Вторая «мокрая» газоочистка позволяет нейтрализовать сернистый ангидрид, для чего используется дешевая морская вода.

2 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

2.1 Физико-химические основы метода сухой сорбционной очистки газов

Поступающие в электролизер сырье и материалы являются источником образования вредных веществ. В основном это глинозем, обожженные аноды и фтористые соли. Примеси, содержащиеся в сырье, как и некоторые виды самого сырья (аноды, фторсоли), в результате химических реакций образуют соединения, часть из которых может перейти в катодный алюминий. Основная же их часть образует газообразные вещества, которые необходимо эвакуировать и уловить с целью предотвращения их попадания в окружающую среду. Это главная, но не единственная цель очистки газов. Второй задачей газоочистки является сохранение для производства дорогостоящих фтористых солей, необходимых для технологического процесса. Для эвакуации используется система газопроводов, представляющая собой систему трубопроводов переменного сечения (так как от каждого электролизера до газоочистной установки разное расстояние). Разрежение воздуха в системе трубопроводов создается работой вентиляторов. В систему газоотсоса попадают также твердые частицы (глинозем, фтористые соли) за счет механического уноса при их загрузке.

Основными компонентами, содержащимися в отработанных газах электролитического производства алюминия с использованием обожженных анодов, являются: фтористый водород, неорганические фториды (AlF_3 , NaAlF_6), диоксид серы и окись углерода. При электролизе с использованием самообжигающихся анодов в отходящих газах присутствуют также вещества, образующиеся при коксовании анода.

Газоочистные установки сухого типа, как на АО «КЭЗ», предназначены для очистки газов от фтористых соединений. На некоторых заводах, использующих сырье (анодная масса, обожженные аноды) с большим содержанием SO_2 , в дополнение к системе сухой очистки существует «мокрый хвост» - очистка от диоксида серы с помощью содового раствора.

Выделение фтористых соединений, основным из которых является фтористый водород, обусловлено процессами испарения и разложения расплава электролита и фтористых солей (рис. 2.1 и 2.2). Реакции, в результате которых образуется фтористый водород (реакции гидролиза), имеют вид:



Влага присутствует в загружаемом сырье и возгонах компонентов электролита.

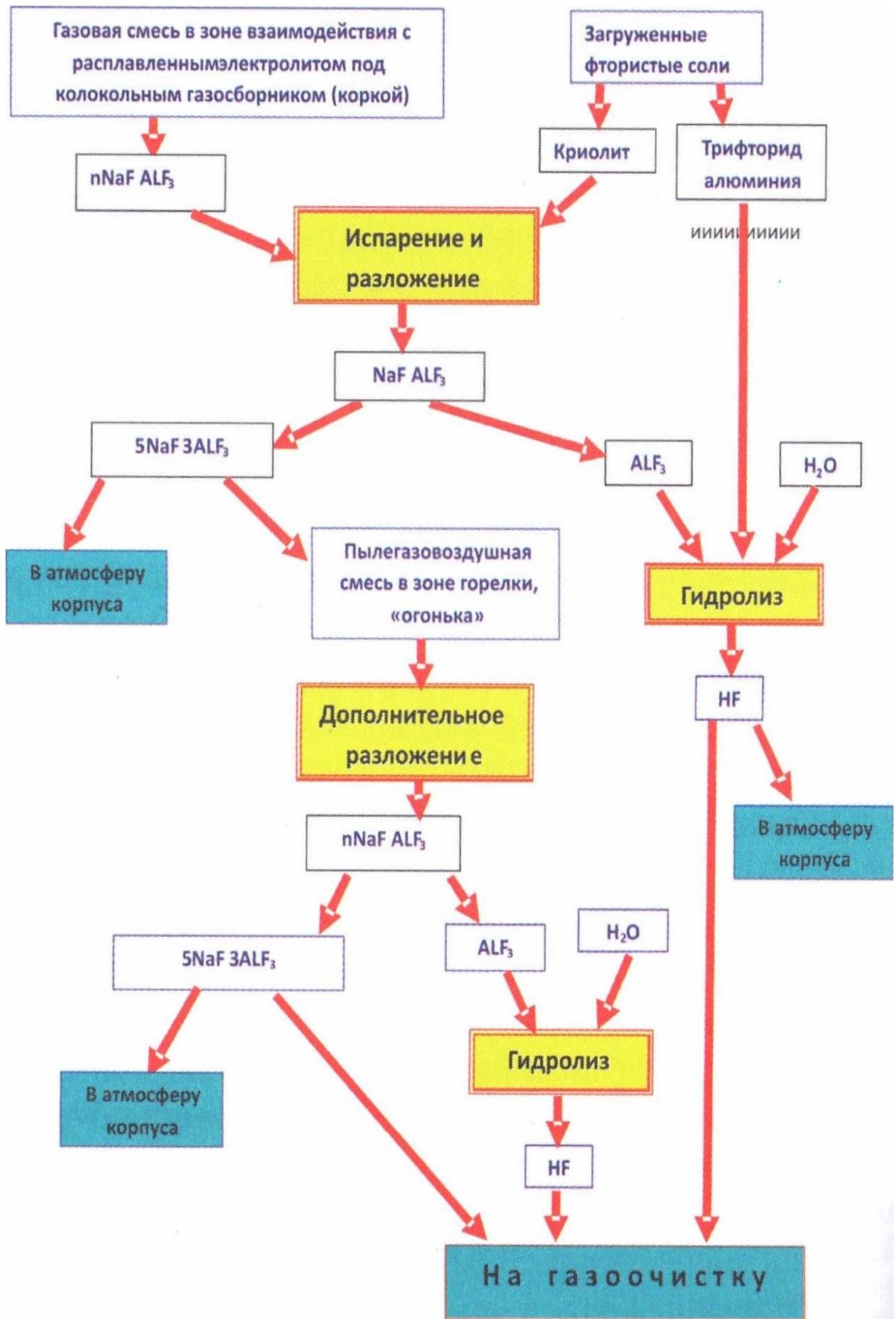


Рисунок 2.1 – Схема образования и выделения фторида водорода

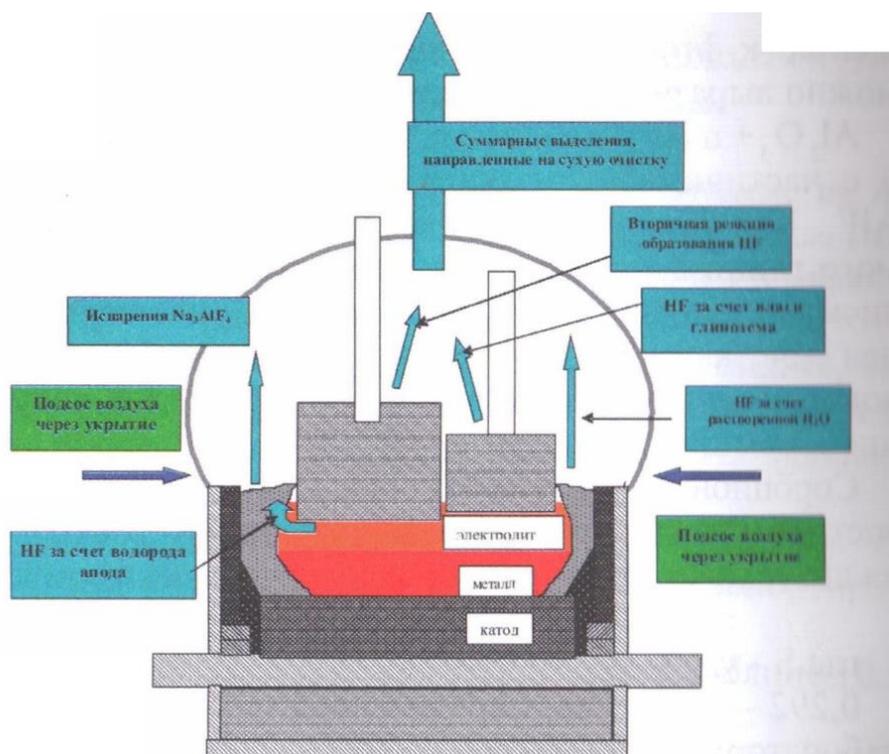
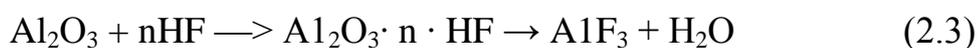


Рисунок 2.2 – Схема выделений твердых и газообразных фторидов из электролизера.

Сухая сорбционная очистка газов основана на адсорбции фтористого водорода глиноземом, служащим сырьем для получения алюминия. Глинозем, получаемый в промышленных условиях, содержит ряд модификаций оксида алюминия, среди которых наименьшей активностью по отношению к фтористому водороду характеризуется $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наибольшей - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в глиноземе, как правило, не превышает 30%. Это обуславливает достаточную сорбционную активность глинозема по отношению к фтористому водороду. Процесс адсорбции можно выразить уравнением



с частичным переходом полученного продукта в AlF_3 . Количество фтористого водорода, адсорбируемого глиноземом без снижения степени очистки, зависит от его сорбционной емкости. Сухая сорбционная очистка газов основана на адсорбции фтористого водорода глиноземом, служащим сырьем для получения алюминия.

Сорбционная емкость (α) определяется массовой емкостью мономолекулярного слоя фтористого водорода на поверхности глинозема и определяется по формуле:

$$\alpha = 0,292 S \text{ мг/г (мг HF на г Al}_2\text{O}_3\text{)} \quad (2.4)$$

где S - удельная поверхность глинозема, $\text{м}^2/\text{г}$; 0,292 - величина, определенная опытным путем в лабораторных условиях.

Удельная поверхность промышленных глиноземов колеблется от 40 до $130 \text{ м}^2/\text{г}$. Соответственно, сорбционная емкость составляет от 12 до 29 мг/г, или от 1,2 до 2,9% масс.

Анализ образцов глинозема после газоочистки на АО «КЭЗ» показывает, что количество фтористых соединений во фторированном глиноземе составляет 1,5-2,1%.

Эффективность улавливания фтористого водорода глиноземом составляет 99-99,9%. Однако такой показатель обеспечивается до поглощения определенного количества HF, соответствующего сорбционной емкости конкретного глинозема. Затем происходит резкое снижение эффективности улавливания.

2.2 Аппаратурно-технологическая схема газоочистных установок

Газоочистные установки (ГОУ), используемые на АО «КЭЗ», разработаны фирмой «Alstom», Норвегия.

В главе представлены аппаратурно-технологическая схема очистки газов (рисунок 2.3), схема транспортировки сырья (рисунок 2.4), проектные данные ГОУ (таблица 2.1), состав газа на входе ГОУ (таблица 2.2).

Таблица 2.1 – Проектные данные газоочистных установок:

Показатель	Ед. измерения	Значения
Количество ГОУ	шт.	4
Количество электролизеров на каждую ГОУ (68x8500)+(4x13500)+40000	$\text{нм}^3/\text{с}$	186,666
	$\text{нм}^3/\text{ч}$	672000
Объем газа на каждую ГОУ при температуре 120°C	$\text{м}^3/\text{с}$	268,11
	$\text{м}^3/\text{ч}$	967000
Ожидаемая температура газа на входе ГОУ	$^\circ\text{C}$	110
Потребление глинозема на ГОУ, приблизительно	т/ч	13,6
Объем отходящих газов от электролизера, стандартный	$\text{нм}^3/\text{с}$	2,361
	$\text{нм}^3/\text{ч}$	8500
Объем отводящих газов на электролизер, открытого типа	$\text{нм}^3/\text{с}$	3,750
	$\text{нм}^3/\text{ч}$	13500
Объем входящего газа ГОУ	$\text{нм}^3/\text{с}$	186,666
	$\text{нм}^3/\text{ч}$	672000

Таблица 2.2 – Состав газа на входе ГОУ:

Показатель	Ед. измерения	Значение
Всего фтористых соединений	мг/нм ³	340
Всего твердых частиц	мг/нм ³	700
Двуокись серы (SO ₂)	мг/нм ³	150

Принцип действия ГОУ состоит в том, что газ, отведенный от электролизеров в специальных емкостях, называемых реактором, проходит через слой свежего глинозема, а затем пропускается через рукавный фильтр и выбрасывается через дымовую трубу в атмосферу. Комплект «реактор-рукавный фильтр» называется модулем. Каждая ГОУ состоит из 9 модулей.

Контакт между газом и глиноземом осуществляется последовательно в два этапа. Первый этап происходит в реакторе, где идет перемешивание газа с глиноземом, на втором этапе газ проходит через слой глинозема на рукавных фильтрах. Технологической схемой ГОУ предусматривается, что часть уже фторированного глинозема снова подается в реактор для вторичного контакта с отходящими газами. Этот процесс называется рециркуляцией. На установке с заданными геометрическими размерами реактора эффективность очистки регулируется только изменением концентрации глинозема в газе путем изменения подачи свежего глинозема и изменения процента рециркуляции глинозема.

Количество рециркулируемого глинозема задается на пульте управления газоочисткой. Окончательная сорбция на рукавных фильтрах зависит от толщины слоя глинозема на рукавах. Толщина слоя глинозема зависит прямо пропорционально от длительности паузы очистки. Глинозем, перед тем как попасть в бункер фильтра, несколько раз после встряхивания силой разряжения оседает на рукавах. Более высокая длительность паузы очистки увеличивает толщину слоя глинозема на рукавах и улучшает степень очистки, но одновременно увеличивает сопротивление установки. Оборудование газоочистной установки имеет запас по мощности для обеспечения надежности функционирования. В случае отказа каких-либо элементов системы автоматического управления предусмотрена возможность ручного управления всеми системами.

Технология, разработанная фирмой «Alstom», носит название АВАРТ и представляет собой двухступенчатый процесс, выполненный по принципу противотока. Свежий глинозем подается в рукавный фильтр, где контактирует с газом, имеющим низкую концентрацию фторидов после процесса, происходящего в реакторе. В реакторе газ, имеющий более высокую концентрацию фторидов, взаимодействует с частично обогащенным глиноземом, подаваемым из рукавного фильтра. Глинозем, введенный из стадии фильтрации, по-прежнему имеет высокую адсорбционную способность. Реактор спроектирован как реактор для высокой концентрации адсорбента и эффективного уменьшения концентрации фторидов в газе до подачи на фильтры, что достигается путем контролируемой рециркуляции глинозема в реакторе.

Процесс АВАРТ обеспечивает повышенное использование адсорбционной способности глинозема и снижение концентрации фторидов в газе.

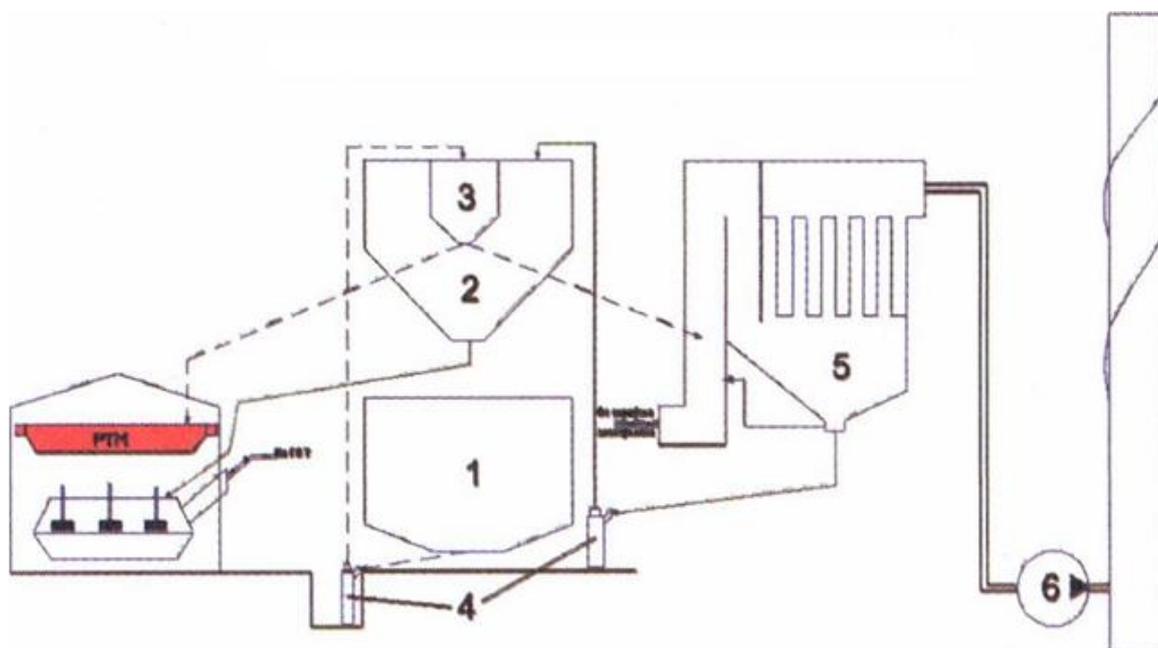


Рисунок 2.3 – Аппаратурно-технологическая схема очистки газов: 1 – силосный склад глинозема – 2000 т; 2 – Силос фторированного глинозема – 1500 т; 3 – Промежуточный силос свежего глинозема – 150 т; 4 – Аэролифт; 5 – Реактор – фильтр; 6 – Дым-труба

Схематично технология АВАРТ представлена на рисунке (2.4):

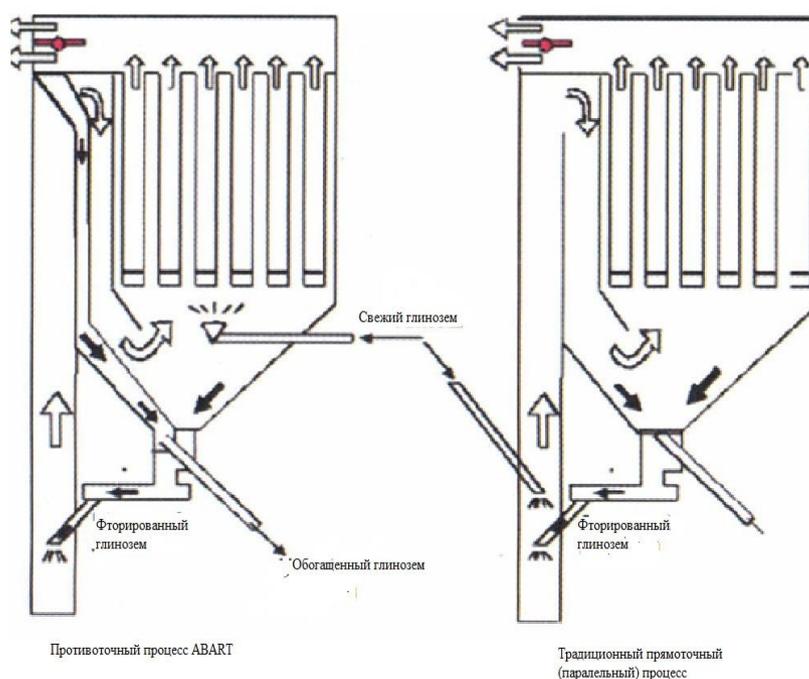


Рисунок 2.4 – Схема очистки газов по технологии АВАРТ

Важной особенностью процесса является процесс низкоскоростного динамического отделения глинозема от газового потока между реактором и фильтром. Большая доля глинозема, поступающего из реактора, отделяется от газового потока и поступает в бункер фильтра, откуда она может рециркулироваться обратно в реактор. Это существенно сокращает объем обогащенного глинозема, контактирующего с рукавными фильтрами. Такая особенность приводит к понижению потери давления в рукавном фильтре и увеличению срока службы рукавных фильтров.

Очистка рукавных фильтров осуществляется по принципу очистки одного ряда за другим в каждом модуле запатентованной импульсной системой среднего давления ОРТИРОВА. Данная система подает импульс в верхнюю часть рукавного фильтра, после чего импульс на высокой скорости проходит непосредственно в рукав, и в результате деформации ткани происходит сепарация (отделение) глинозема с поверхности рукава. Удаленный глинозем сразу же осаждается на поверхность того же рукава на более низком уровне или на другой рукав. Глинозем, находящийся на нижней части рукавов, падает в бункер фильтра. Благодаря этой системе на рукавах постоянно имеется лепешка глинозема, обеспечивающая повышение эффективности и защиту рукава от износа, что является преимуществом перед другими системами встряхивания, при которых происходит полное удаление глинозема с поверхности рукавного фильтра. В системе ОРТИРОВА с помощью плунжерного клапана, установленного непосредственно на импульсном напорном трубопроводе, резким импульсом достигается быстрое срабатывание клапана и доставка сжатого воздуха через патрубки в виде труб Вентури, обычно расположенных в выходном сечении рукавного фильтра. Использование импульсного воздуха среднего давления 250-350 кПа в отличие от давления 700 кПа, используемого в других системах, устраняет проблему конденсации на внутренних поверхностях рукавов, вызванную понижением температуры при расширении воздуха высокого давления.

Другими важными особенностями импульсной системы ОРТИРОВА являются:

- возможность очистки рукавов без отключения блока фильтра по выходу газа, что устраняет проблемы техобслуживания заслонок отключения блока;
- простая замена рукавов без необходимости входа в корпус фильтра, что устраняет опасность пыле-образования в помещении рукавных фильтров;
- отсутствие специальных инструментов для замены рукавов;
- низкое потребление энергии благодаря низкому потреблению воздуха среднего давления;
- управление автоматической системой очистки с помощью дистанционного PLC (программируемого логического контроллера), расположенного в центральном посту управления.

Рукава фильтра подвешены с плиты, на которой они крепятся зажимной лентой из нержавеющей стали, зашитой в профильную манжету, которая обеспечивает эффективное уплотнение. Доступ для осмотра и замены рукавов

обеспечен через большие съемные крышки, расположенные в верхней части блока. Для снятия крышек предусмотрена таль электрическая.

Замена рукавов всех секций фильтра должна проводиться раз в 5-7 лет.

Технология замены рукавов предусматривает обеспечение чистой рабочей среды в процессе выполнения работ. Конструкция не требует специальных участков по замене рукавов, мощных мостовых кранов, спецоборудования, дорогостоящих вентиляционных систем.

В зависимости от квалификации и навыков специалистов полная замена рукавов фильтра может быть осуществлена группой из 3-4 человек за один день.

Очищенный газ с помощью дымососных агрегатов выбрасывается через дымовую трубу. Проектом предусмотрены четыре дымососных агрегата.

Дымососы оборудованы направляющими аппаратами с электроприводом. Для дымососов предусмотрено автоматическое отключение при превышении заданных температуры ($>90^{\circ}\text{C}$) и величины амплитуды виброперемещений подшипников дымососа ($>0,1$ мм), а также автоматическое отключение при превышении заданной температуры газа ($>150^{\circ}\text{C}$).

Газоочистные установки «сухой» очистки электролизных газов фирмы «Alstom» с процессом АВАРТ действуют на ряде зарубежных объектов. Степень улавливания фтористого водорода и твердых фторидов составляет 98-99%, смолистых - 95-97%.

Период выхода на проектную мощность газоочистной установки составляет 3 месяца после ввода в опытно-промышленную эксплуатацию.

2.3 Технологический процесс очистки отходящих газов

Для технологии газоочистки глинозем должен удовлетворять дополнительным требованиям к физическим свойствам в соответствии с таблицей 2.3:

Таблица 2.3 – Требования к глинозему фирмой Альстом – Норвегия:

Показатель	Ед. изм.	Значение
Удельная поверхность глинозема	$\text{м}^2/\text{г}$	80-130
Удельная поверхность глинозема (УПГ), мин.	$\text{м}^2/\text{г}$	80
Содержание фракций -30 мкм, не более	%	30
Угол откоса	градус	32-34
Насыпная плотность	$\text{г}/\text{см}^3$	0,9-1,0
Потери при прокаливании ($300-1100^{\circ}\text{C}$), не более	%	1,2

Таблица 2.4 – Температура газа:

Показатель	Ед. изм	Значение
Температура газа и выпуск электролизера	°С	130-180
Максимальный	°С	200

Таблица 2.5 – Состав газа на входе ГОУ:

Показатель	Ед. изм.	Значение
Всего фтористых соединений	мг/ Нм ³ ,	340
Всего твердых частиц	мг/ Нм ³	700
Двуокись серы (SO ₂)	мг/ Нм ³	150

Для хранения свежего глинозема и фторированного глинозема предусмотрены двухъярусные силоса:

- второй ярус - бункер фторированного (отработанного) глинозема
- бункер свежего глинозема для транспортировки в бункер технологического крана.

Глинозем доставляется на завод в автоцистернах и далее транспортируется в силоса свежего глинозема пневмотранспортом с автоцистерн.

Таблица 2.6 – Характеристика основного оборудования представленные фирмой ASTOM:

Показатель	Ед. изм.	Значение
Количество ГОУ	шт.	4
Количество электролизеров на ГОУ	шт.	72
Объем газа на каждую ГОУ (68x8500)+(4x13500)+(40000)	нм ³ /час	672000
Объем газа на каждую ГОУ при температуре 120 °С	м ³ /час	967000
Ожидаемая температура газа на входе ГОУ	°С	110
Максимальная допустимая температура рукавов (на короткий период) в случае повышенных температур	°С	150

Таблица 2.7 – Реакторы и фильтры в таблице:

Показатель	Ед. изм.	Значение
Количество модулей реактор-фильтр на ГОУ	шт	9
Нормальный перепад давления рукава	Ра	1200-1800
Перепад давления по всей системе рукавных фильтров	Ра	до 2500
Площадь застройки ГОУ по заводской территории	м ²	12960
Участок фильтров по территории ГОУ	м ²	1440
Количество рукавов на рукавный фильтр	шт.	600

Таблица 2.8 – Основные вытяжные вентиляторы:

Показатель	Ед. изм.	Значение
Количество на ГОУ	шт.	4
Расход на вентилятор	м ³ /с	67,2
Потребление энергии одним вентилятором при работе 4 вентиляторов	кВт	420
Скорость двигателя и вентилятора	Оборотов в минуту	980
Электропривод с частотным регулированием	Не предусмотрен	

Таблица 2.9 – Система подачи глинозема:

Показатель	Ед. изм.	Значение
Общий объем глинозема (норма)	т/ч	13,6
Объем первичного глинозема в рук/фильтр (норма)	т/ч	1,5
Рециркуляция глинозема	т/ч	По требованию
Максимальный расход эрлифта	т/ч	20
Стандартный расход эрлифта	т/ч	13,6

Газ, отсасываемый от корпуса электролиза, содержит вредные вещества: газообразный фтористый водород, фторсоли, сернистый ангидрид, взвешенные вещества, углекислый газ. По газопроводам переменного сечения газ поступает на установку очистки газов.

Для работы установки сухой очистки газов создается запас глинозема в двухъярусном силосе свежего глинозема и фторированного глинозема.

Псевдооживление глинозема в днище бункеров и разгрузочных системах создается с помощью воздуходувок. Нормальное давление для аэрации от 20 до 50 кПа. Плотность смеси глинозем - воздух поддерживается постоянной непрерывной подачей воздуха для аэрации. Регулирование потока глинозема производится роторным дозатором с переменной скоростью вращения.

Вытекающий из роторного дозатора глинозем проходит через сито. Отделение посторонних примесей от глинозема производится через сито.

Системой аэрожелобов глинозем транспортируется к модулям реактор-фильтр. Впрыскивание производится под рукава фильтра. Смесь, состоящая из газа, глинозема и взвешенных веществ равномерно подается во все тканевые рукава при помощи распределительного устройства фильтра. Глинозем и взвешенные вещества, налипшие на наружной поверхности фильтровальных рукавов, стряхиваются в конусную часть фильтра. Встряхивание рукавов происходит поочередно, с каждого ряда рукавов (в фильтре 20 рядов), пневматическими ударами воздуха от винтового компрессора под давлением от 250 до 350 кПа, с возможностью регулировки паузы.

Очищенный газ из рукавов фильтра поступает в отдельные для каждой фильтрующей единицы каналы, затем направляется в газоход чистого газа, и дымососами выбрасывается через дымовую трубу в атмосферу.

Объем отсасываемого газа регулируется направляющим аппаратом.

Поврежденные рукава определяются по показаниям приборов запыленности. Поврежденные рукава отглушаются или заменяются. Максимальное количество отглушаемых рукавов 10%. Сопротивление одного рукавного фильтра составляет от 1,2 до 2,5 кПа. Перепад давления на газоочистке от 1,2 до 2,5 кПа. Газовая нагрузка от 0,021 до 0,025 м³/(м²-с).

Днище бункера рукавного фильтра оснащено открытым транспортным желобом, при помощи которого глинозем и взвешенные вещества подаются к выпускному отверстию бункера – фильтра и на рециркуляционное устройство.

Числом оборотов шнека регулируется количество поступающего на рециркуляцию глинозема. Остальная часть глинозема через переливное отверстие направляется к транспортной системе фторированного глинозема. С помощью рециркуляции глинозема возможна работа газоочистки без подачи свежего глинозема до 20 часов без снижения эффективности очистки.

До перевода на рециркуляцию производится накопление глинозема в каждом бункере фильтра до 10 т. в зависимости от предполагаемой продолжительности работы на рециркуляции. Псевдооживление глинозема происходит в открытом аэрожелобе рукавного фильтра.

Фторированный глинозем системой аэрожелобов направляется в аэролифт. Глинозем сверху попадает в корпус аэролифта и заполняет его до уплотняющего уровня. Образованный столб служит напорной преградой между транспортной трубой и давлением у входа. В нижней части аэролифта псевдооживленный слой обеспечивает подвижность глинозема. Псевдооживленный глинозем потоком воздуха из сопла в днище по трубопроводу уводится вертикально вверх в силос фторированного глинозема.

Для обеспыливания используется система аспирации, выполненная в виде трубопроводов, соединенных с газоходом неочищенного газа.

Аспирационная система подключена к следующему оборудованию:

- силоса первичного и вторичного глинозема,
- силосный склад глинозема (нижний ярус),
- транспортные желоба первичного и вторичного глинозема.

Таблица 2.10 – Эффективность улавливания вредных веществ ГОУ на АО «КЭЗ»:

Наименование вредных веществ	процентное содержание, %
Фтористый водород	99,3 %.
Фториды неорганические плохорастворимые	99,4 %.
Пыль общая	99,4 %. менее 5,0 мг/м ³ .

Газоочистные установки являются неотъемлемой частью технологической цепочки электролизного производства алюминия и предусмотрены не только для санитарной очистки отходящих газов, но и для обеспечения электролизных ванн основным сырьем – свежим и фторированным глиноземом.

На АО «КЭЗ» в соответствии со схемой размещения корпусов электролиза и систем газоочистки, для уменьшения диаметров магистральных газопроводов и для более точной аэродинамической увязки, электролизеры каждого корпуса разделены на четыре независимые группы (по две группы ванн на каждую половину корпуса).

Отходящие газы с помощью газоотводящих патрубков от укрытия электролизеров поступают в магистральные газопроводы переменного сечения, расположенные вдоль с внешней стороны корпуса электролиза, и далее в блоки «сухой» газоочистки. В межкорпусном двореке находятся 4 блока сухой газоочистки, каждый из которых обслуживает по 72 электролизера.

В первом пусковом комплексе будет функционировать два блока сухой газоочистки. Каждый блок имеет в своем составе батарею рукавных фильтров, дымососы, трубу для выброса газо-воздушной смеси, силосы для «чистого» и фторированного глинозема. Диаметр силосов 14 м. Высота труб газоочистки составляет 48 м, диаметр - 4,8 м. Очищенный газ с помощью дымососов выбрасывается через дымовые трубы в атмосферу.

Глинозем в электролизер поступает по системе централизованной раздачи глинозема (ЦРГ). Особенность этой системы состоит в том, что транспортировка глинозема осуществляется в плотной фазе. В специальных коллекторах с диафрагмами перемещение глинозема происходит над диафрагмами под действием импульсов воздуха, проталкивающего глинозем вдоль коллектора. В отличие от транспортировки глинозема в трубах с помощью сжатого воздуха, транспортировка в «плотной» фазе имеет значительные преимущества, т.к. нет существенного истирания металлических труб, а, следовательно, нет излишнего попадания железа в электролизную ванну и далее в первичный алюминий. Это также позволяет снизить затраты на ремонт системы транспортировки. Кроме того, для транспортировки в «плотной» фазе не требуется компрессоров с высоким давлением, которые сложны в эксплуатации и являются дорогостоящим оборудованием. Решающим преимуществом транспортировки в «плотной» фазе является отсутствие дополнительного измельчения глинозема и образования мелкодисперсных фракций. Это стабилизирует технологию электролиза,

снижает транспортные потери глинозема и уменьшает загрязнение воздуха рабочей зоны корпуса электролиза.

Стабилизации и улучшению технологических показателей электролиза способствует и система автоматизированной корректировки криолитового отношения за счет подачи фтористого алюминия через отдельные дозаторы. В процессе электролиза в первую очередь происходит испарение фтористого алюминия, и криолитовое отношение электролита увеличивается. Подача фторированного глинозема из сухой газоочистки способствует снижению криолитового отношения. Для того, чтобы эти два процесса не нарушали динамического равновесия криолитового отношения в электролите, в электролит в определенное время подается строго дозированная порция фтористого алюминия или смеси фтористого алюминия с глинозема. Дозирование порций регулируется частотой срабатывания дозаторов. Частота срабатывания дозаторов контролируется АСУТП.

2.4 Требования к экологии

Технология для АО «КЭЗ» выбрана таким образом, чтобы образование твердых отходов, сброс жидких отходов и выброс газообразных отходов были по возможности минимальными и соответствовали требованиям международных природоохранных стандартов (ISO 14000 и PARCOM), а также требованиям Министерства охраны окружающей среды и природных ресурсов Казахстана.

При формировании технической части завода первостепенное значение руководство завода придавало охране окружающей среды. Еще на стадии проектирования завода руководство строящегося предприятия проводило мониторинг по выбору современной газоочистки в мире. Рассматривалось газоочистное оборудование России, Китая, Германии, Франции и Норвегии. Среди всех перечисленных лучших газоочисток мира выбор был сделан в пользу самой современной и востребованной газоочистки в мире фирмы «Alstom» (Норвегия).

На этапе предпроектного обоснования инвестиций была проведена оценка воздействия на окружающую среду (ОВОС), разработаны проекты обоснования санитарно-защитной зоны (СЗЗ). Санитарно-защитная зона - зона разрыва между промышленными предприятиями и ближайшими жилыми или общественными зданиями. Создаётся с целью защиты населения от влияния вредных производственных факторов (шум, пыль, газообразные и другие вредные выбросы, содержащие промышленные яды). На этапе выполнения проектных работ была осуществлена разработка всех необходимых экологических разделов проектной документации: «Перечень мероприятий по охране окружающей среды» (ПМ ООС), «Проект обоснования санитарно-защитной зоны» (СЗЗ), «Технологический регламент обращения со строительными отходами». Проведена полная процедура согласования в надзорных органах необходимой природоохранной документации:

- санитарно-защитная зона (СЗЗ);

- проект предельно-допустимых выбросов (ПДВ);
- проект нормативов образования отходов и лимитов на их размещение (ПНООЛР);
- нормативы допустимых сбросов (НДС);
- разработка программы проведения экологического мониторинга;
- составление необходимой экологической отчетности и расчет экологических платежей.

Жесткие требования по нормам выбросов обусловлены их отрицательным влиянием на организм человека. Причем это влияние тем весомере, чем больше концентрация этих веществ в воздухе. Во всех развитых странах существуют законодательства, ограничивающие содержание вредных веществ в выбросах промышленных предприятий. Причем если в одних странах существуют ограничения на выбросы из расчета на тонну произведенного алюминия (удельные выбросы), то в других странах существуют ограничения на валовые выбросы (ПДВ). На наш взгляд, второй подход более правильный, т.к. при большом объеме производства удельные выбросы могут быть в пределах принятых норм, но общий объем выбросов при этом будет очень большим. В качестве примера можно привести Братский и Красноярский алюминиевые заводы, имеющие объем производства около 1 млн. тонн каждый, причем Красноярский завод расположен практически в черте города.

Сегодня в мире для заводов, использующих технологию, аналогичную технологии АО «КЭЗ», приняты нормативы удельного выброса фторидов в пересчете на F - от 0,6 до 1,0 кг/т А1.

Значение удельных выбросов вредных веществ не в полной мере характеризует их воздействие на здоровье человека. В процессе работы предприятия могут быть отдельные периоды, когда разовые выбросы могут достигать больших значений и концентрация вредных веществ в воздухе на рабочих местах и в пределах санитарно-защитной зоны превышать гигиенические нормативы, поэтому во многих странах также существуют ограничения по максимальному содержанию фтористых соединений в воздухе. Эти ограничения называются предельно допустимой концентрацией (ПДК). В России введены предельно допустимые концентрации вредных веществ в атмосфере воздуха населенных пунктов и в рабочей зоне производственных помещений (таблица 2.11).

Итоги работы АО «КЭЗ» за 2013 год показали, что завод выполняет все требования по нормам выбросов загрязняющих веществ. Так, общие выбросы фторидов составили 198 тонн (фтористый водород - 66,5, фториды неорганические - 131,9), при объеме ПДВ около 240 тонн. При этом удельные выбросы составили 0,87 кг/т А1 при норме 1 кг/т А1.

Эффективность улавливания вредных веществ газоочистных установок составила 99,5%.

3 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования структуры и свойств свежих и фторированных глиноземов установок сухой очистки газов применяли следующие методы: метод ядерно-магнитного резонанса, кристаллооптические методы исследования, измерение удельной поверхности методом БЭТ на приборе «Сорби», измерение дисперсного состава на приборе «Микросайзер», химический анализ, методы определения угла естественного откоса и насыпной плотности.

Для исследования были отобраны образцы свежих и фторированных глиноземов на сухих газоочистках Красноярского, Братского, Кандалакшского, Уральского алюминиевых заводах. Пробы свежего глинозема отбирались, как правило, из распределительной коробки, фторированного - из бункера отработанного глинозема.

3.1 Исследования с применением метода ядерно-магнитного резонанса (ЯМР)

Ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) представляет собой резонансное поглощение электромагнитных волн, обусловленное квантовыми переходами атомных ядер между энергетическими состояниями с разными ориентациями спина ядра. Спектры ЯМР используются для исследования структуры твердого тела и сложных молекул.

Основные достоинства метода ЯМР:

- высокая разрешающая способность - на десять порядков больше, чем у оптической спектроскопии;
- возможность вести количественный учет (подсчет) резонирующих ядер. Это открывает возможности для количественного анализа вещества;
- спектры ЯМР зависят от характера процессов, протекающих в исследуемом веществе, поэтому эти процессы можно изучать указанным методом, причем доступной оказывается временная шкала в очень широких пределах - от многих часов до малых долей секунды;
- современная радиоэлектронная аппаратура и ЭВМ позволяют получать параметры, характеризующие явление, в удобной для исследователей и потребителей метода ЯМР форме, данное обстоятельство особенно важно, когда речь идет о практическом использовании экспериментальных данных.

Проведение экспериментов по ЯМР сводится к следующему. Исследуемый образец помещают в постоянное магнитное поле, которое создается постоянным магнитом или, чаще всего, электромагнитом. При этом на образец подается радиочастотное излучение. Резонанс детектируется соответствующими радиоэлектронными устройствами, обрабатывается ими и выдается в виде спектрограммы, которая может быть выведена на осциллограф или самописец, в виде ряда цифр и таблиц, получаемых с помощью печатающего устройства.

В настоящей работе были проведены исследования с помощью импульсного спектрометра фирмы «Брукер» и спектрометра широких линий РЯ-2101.

В первом случае излучение подается импульсами, а при использовании спектрометра РЯ-2101 создаётся непрерывное облучение.

Если атомное ядро, обладающее собственным моментом количества движения и магнитным моментом, поместить в однородное магнитное поле с некоторой напряженностью, то на ядерный момент будет действовать некоторая сила, стремящаяся «ориентировать» дипольный момент ядра вдоль направления магнитных силовых линий. Если бы у ядра не было спинового (механического) момента, этот процесс не отличался бы от процесса ориентирования стрелки компаса в магнитном поле.

Наличие у магнитного ядра механического момента количества движения существенно влияет на поведение ядерного диполя во внешнем поле. Спин ведет себя, как волчок, а поскольку магнитный момент ядра всегда параллелен механическому, под действием магнитного поля возникает прецессия механического (вместе с ним и магнитного) момента вокруг направления силовых линий поля в полной аналогии с прецессией волчка в поле силы тяжести. В отсутствие дополнительных внешних возмущающих сил эта энергия и, следовательно, угол прецессии постоянны.

Высокая специфичность и оперативность метода ЯМР, отсутствие химического воздействия на образец, возможность непрерывного измерения параметров открывают многообразные пути его применения в промышленности.

Исследование кристаллической структуры - является классической задачей ЯМР-спектроскопии твердых тел и часто применяется для определения положения атомов легких элементов, в первую очередь водорода. В этом он успешно конкурирует с другими методами структурного анализа.

Для анализа структуры диамагнитных твердых тел используется тот факт, что ширина и форма линии ЯМР зависят от диполь-дипольных взаимодействий магнитных моментов ядер между собой. Если в кристалле имеется выделенная пара ядер (когда расстояние между ядрами внутри пары значительно меньше, чем расстояние до других магнитных ядер) и их спины равны $1/2$ (например ядро водорода и ядро фтора или два ядра водорода), то спектр ЯМР ядер будет иметь вид дублета.

Наблюдаемый спектр ЯМР имеет вид дублета только в кристаллах, содержащих выделенные пары ядер. В большинстве же случаев спектр ЯМР представляет собой простую колоколообразную линию, так как обычно локальное поле на каждом ядре обусловлено его взаимодействием с большим числом соседей. Локальное поле, создаваемое всем окружением, зависит от взаимного расположения ядер и от величины и направления магнитного момента ядра. Это суммарное локальное поле оказывается разным для ядер одного и того же сорта, и в каждый данный момент времени каждое ядро резонирует на своей частоте, так что в целом получается симметричная линия, имеющая конечную ширину.

Количественный расчет формы линии для большого числа взаимодействующих ядер представляет собой сложную задачу, которая решается только численными методами в приближении заданной формы индивидуальной линии.

Более простой способ получения информации о структуре кристаллов можно получить, используя метод моментов Ван Флека. По определению, момент 2-го порядка S_2 (второй момент) есть следующая величина:

$$S_2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} f(B)(B-B_0)^2 dB}{\int_{-\infty}^{\infty} f(B)dB} \quad (3.1)$$

где $f(B)$ - функция, описывающая форму линии (если $f(B)$ – функция четная, то все ее нечетные моменты равны нулю). Конечно, интегралы в формуле должны вычисляться численными методами, так как $f(B)$ есть экспериментальная форма линии, в оцифрованном виде введенная в ЭВМ. При вычислении моментов не приходится использовать никаких дополнительных предположений.

Для повышения отношения сигнал/шум обычно регистрируется не сама форма линии, а ее производная. Тогда

$$S_2 = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} f(B)(B-B_0)^3 dB}{3 \int_{-\infty}^{\infty} f(B-B_0)dB} \quad (3.2)$$

В 1948 году Ван-Флеком были получены формулы, связывающие второй момент с взаимным расположением ядер в кристалле. Для поликристалла Ван-Флек получил следующее выражение для второго момента линии поглощения

$$S_2 = \frac{3}{5} g_N^2 \beta_N^2 I(I+1) \frac{1}{n} \sum_{j,k} \frac{1}{r_{jk}^6} + \frac{4}{15} g_N^2 \beta_N^2 I'(I'+1) \frac{1}{n} \sum_{jf} \frac{1}{r_{jf}^6} \quad (3.3)$$

где g_N - ядерный g-фактор, β -ядерный магнетон.

Начиная с некоторого значения $r_{ij}=R$ суммирование в формуле можно заменить интегрированием по объему образца. Выбор величины R определяется структурой кристалла и требуемой точностью вычисления второго момента.

Сравнение экспериментального второго момента с теоретическим, рассчитанным для разных моделей структуры кристалла, является основным способом получения сведений о его структуре методом ЯМР.

3.2 Исследование удельной поверхности глинозёма методом БЭТ с помощью прибора «Сорби».

Величина удельной поверхности глинозема считается интегральным критерием, определяющим его адсорбционную способность.

Определение величины удельной поверхности сорбентов основано на измерении количества газа-адсорбата, сорбируемого на поверхности исследуемого образца при температуре жидкого азота и различных относительных парциальных давлениях P/P_0 (P – парциальное давление адсорбата, P_0 – давление насыщенного пара адсорбата при температуре жидкого азота $T = -196$ °С). Для расчетов удельной поверхности используется теория БЭТ (Брунауер, Эммет, Теллер).

Уравнение теории БЭТ в линейной форме имеет вид:

$$\frac{P/P_0}{V(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{[1+(C-1)P]}{V_m C + V_m C P_0} \quad (3.4)$$

где V - объем адсорбированного газа на грамм образца, V_m - удельная емкость монослоя - количество газа-адсорбата в немЗ (в смЗ, приведенных к нормальной температуре $T=0$ °С и барометрическому давлению $P = 760$ мм рт.ст.) на грамм образца, которое поглотилось бы образцом при монослойном покрытии всей поверхности молекулами адсорбата, C – безразмерная энергетическая константа, зависящая от теплоты адсорбции и температуры.

Для определения удельной емкости монослоя, которая используется для расчета величины удельной поверхности, измеряют количество адсорбированного газа при нескольких значениях относительного парциального давления в диапазоне P/P_0 от 0,05 до 0,3. На основании полученных данных строится график зависимости параметра $\frac{P/P_0}{V(1-\frac{P}{P_0})}$ от величины относительного парциального давления P/P_0 .

Если уравнение БЭТ для исследуемого образца справедливо, график представляет собой прямую линию. В общем случае эта прямая не выходит из начала координат. Из величины тангенса угла наклона прямой «М» [г/см³] и отрезка «В» [г/см³], отсекаемого ею на оси ординат, рассчитывается значение V_m по уравнению:

$$V_m = \frac{1}{B+M} \quad (3.5)$$

Далее величина удельной поверхности образца $S_{уд}$ [м /г] определяется по формуле:

$$S_{уд} = S_0 V_m \quad (3.6)$$

где S_0 - площадь, которую занимает 1 нсм³ газа-адсорбата ($S_0=4,35$ м²/нсм³ для азота и $S_0=4,73$ м²/нсм³ для аргона), адсорбированный мономолекулярным слоем.

В случае малости отрезка «В», отсекаемого на оси ординат: $P/P_0 \gg 1/C-1$ прямая линия графика БЭТ выходит практически из начала координат и удельная емкость монослоя V_m может быть определена из измерения величины

удельной адсорбции при одном значении парциального давления газа-адсорбата:

$$V_m = \frac{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) (C-1)}{C} \quad (3.7)$$

В приборах серии «Сорби» для измерения количества адсорбированного газа используется метод тепловой десорбции.

В этом методе через исследуемый образец при температуре жидкого азота пропускают стационарный поток смеси газа-носителя (гелия) и газа-адсорбата (азота) заданного состава до установления равновесия между концентрациями адсорбата в газовой и адсорбционной фазах. Затем образец нагревают от температуры жидкого азота до температуры полной десорбции газа-адсорбата с поверхности образца. Измерение концентрации газа-адсорбата в потоке газовой смеси в ходе процессов «адсорбции-десорбции» регистрируется с помощью детектора состава газа (детектора по теплопроводности). Выходным рабочим сигналом детектора является десорбционный пик газа-адсорбата. Площадь этого пика прямо пропорциональна объему десорбированного газа.

На приборе «Сорби» модификации № 4.1, используемом для измерения удельной поверхности в настоящей работе, циклы «адсорбция-десорбция» при составе газовой смеси, соответствующем наименьшему парциальному давлению газа-адсорбата, повторяются не менее 2-х раз до получения разницы меньше 3% значения площади десорбционных пиков, а затем по одному разу при остальных трех составах смеси. По результатам измерений объемов газа, сорбируемого на испытуемом образце при четырех значениях парциального давления, из уравнения БЭТ рассчитывается значение удельной поверхности.

Для калибровки прибора используется измерение стандартного образца удельной поверхности.

3.3 Определение фазового состава глинозема по кристаллооптической методике с использованием Системы Анализа Изображений.

Определение содержания в глиноземе α - Al_2O_3 выполнено на Системе Анализа Изображения (САИ) «Image Analysis», основанной на гостированной кристаллооптической методике «Кристаллооптический метод определения содержания α - Al_2O_3 в глиноземе металлургических марок». В основу методики положен иммерсионный метод разделения твердых фаз по показателям преломления в иммерсионной среде. Данная методика является сплавом последних достижений приборостроения, программного обеспечения и многолетнего практического опыта.

Каждое кристаллическое вещество обладает определенным набором оптических констант. Для диагностики глинозема определяющей оптической константой можно считать светопреломление. Светопреломление – это переход световых лучей из одной среды в другую (твердое тело - жидкость) с преломлением света на границе этих сред.

На практике светопреломление кристаллических фаз определяется в иммерсионном препарате путем подбора иммерсионной среды с известным показателем преломления двух сред: определяемой фазы и иммерсионной среды. При равенстве значений показателей преломления этих сред зерна кристаллической фазы практически сливаются с жидкой средой, и только в этом случае у твердой фазы и жидкой среды имеет место равенство показателей преломления и значений яркости. В случае различия светопреломления твердого и жидкого веществ на границе двух сред появляется световая полоска (полоска Бекке). Зерна будут выделяться на фоне жидкой среды, приобретая рельеф и окраску (оптический эффект). По интенсивности световой полоски и контрастности зерен можно судить о разнице показателей преломления и их яркости относительно конкретной иммерсионной среды. При очень большой разнице показателей преломления двух сред зерна в проходящем свете поляризационного микроскопа становятся бурыми до черных и непрозрачных.

Известно, что под воздействием высоких температур в процессе термообработки гидроксид алюминия претерпевает изменение физико-химических свойств и, как следствие этого, изменение оптических констант. В процессе прокаливании гиббсита до температур 1200-1300 °С происходит трехкратная перестройка кристаллической решетки до ее максимального уплотнения и полного выделения кристаллизационной воды. Степень перестройки исходного продукта зависит от температуры и продолжительности температурного воздействия. Конечной стадией твердофазных превращений гиббсита является альфа-глинозем и его можно считать стабильной модификацией оксида алюминия. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет самую плотную кристаллическую решетку и самый высокий показатель преломления, соответствующий значению 1,740-1,756. По действующей кристаллооптической методике для определения содержания α - модификации в глиноземе в качестве иммерсионной среды используется йодистый метилен с показателем преломления 1,740. В йодистом метиле зерна α - глинозема практически сливаются с иммерсионной средой, а все остальные продукты дегидратации будут иметь более низкие показатели преломления и более низкие значения яркости.

Сущность аппаратного и программного оформления Системы Анализа Изображения (САИ) сводится к следующему:

- САИ дает возможность получать изображение анализируемого объекта с помощью телевизионной камеры цветного изображения и поляризационного микроскопа для компьютерной обработки по программе;
- программное обеспечение САИ (включающее измерение различных оптических характеристик и линейных размеров) позволяет надежно идентифицировать кристаллические фазы по оптическим константам и посредством статистической обработки автоматически рассчитать количество этих фаз.

Использование в САИ цветной телевизионной камеры позволяет максимально приблизить по цветовой гамме изображения в микроскопе и мониторе компьютера. В цветном изображении твердая фаза и иммерсионная

среда с одинаковыми показателями преломления имеют одинаковую яркость и одинаковую голубую окраску. Увеличение интенсивности голубой окраски зерен указывает на некоторое увеличение их показателя преломления (до корунда) относительно иммерсионной среды.

Зерна, имеющие показатель преломления немного ниже иммерсии, будут окрашены в светлые розовато-желтоватые тона. При большой разнице показателей преломления зерна и иммерсионная среда будут значительно отличаться от иммерсии рельефом и окраской, становясь совсем бурными до черных.

Методика определения количества α -модификации в глиноземе предусматривает выделение в йодистом метилена зерен α -Al₂O₃ на фоне более низкотемпературных продуктов кальцинации с последующим обсчетом по компьютерной программе.

3.4 Методика определения дисперсного состава свежего и отработанного (фторированного) глинозёмов

Дисперсный состав глинозёмов в данной работе определялся с помощью анализатора частиц «Микросайзер». Принцип действия прибора сводится к следующему: излучение He-Ne лазера с помощью линзовой системы фокусируется в плоскость детектора. Сходящийся пучок лучей пропускается через плоскопараллельную кювету с образцом, расположенную на некотором расстоянии L от детектора. При наличии в кювете суспензии частиц наблюдается рассеяние света. Индикатриса рассеяния (угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения) определяется размером частиц и в приближении теории дифракции описывается выражением:

$$I(\theta) = I_0 \int_{R_{ma}}^{R_{ma}1} F(r) \left\{ \frac{r J_1(p\theta)}{\theta} \right\}^2 dr \quad (3.8)$$

где $F(r)$ - функция распределения по размерам частиц; I_0 - интенсивность подающего излучения; J_j - функция Бесселя j -го рода; $p = 2\pi r \sin \theta / \lambda$; r - радиус частиц; λ - длина волны излучения; θ - угол рассеяния.

Измерение $I(\theta)$ и последующее решение интегрального уравнения позволяет найти распределение по размерам частиц $F(r)$. Для $p \gg 1$ (крупные частицы) используется выражение, следующее из теории рассеяния Фраунгофера. Для $p > 1$ (мелкие частицы) используется более корректное выражение, следующее из теории рассеяния Ми. В этом случае необходимо знать показатель преломления и показатель поглощения частиц, а также показатель преломления растворителя.

Рассеянное излучение, полученное вследствие прохождения луча через кювету с суспензией частиц, регистрируется с помощью специальной фотодиодной матрицы (ФДМ), содержащей 74 сегмента. ФДМ обеспечивает одновременное измерение интенсивности рассеянного излучения при 38 значениях углов рассеяния, а также определение положения и интенсивности

центрального (не рассеянного луча). Сигналы с ФДМ усиливаются с помощью многоканального усилителя, через аналоговый коммутатор подаются на вход АЦП и преобразуются в цифровой код, который через интерфейс передается в компьютер.

Определяемое в ходе эксперимента значение индикатрисы рассеяния получается в результате усреднения отсчетов, снимаемых каждые 40 мс. За время эксперимента (15-60 сек) все частицы исследуемой суспензии проходят через световой пучок несколько раз, благодаря чему исходные данные содержат достаточно полную информацию о распределении частиц по размерам.

Результаты анализа, представляющие собой зависимость весовой доли частиц P_i от их диаметра D , выводятся в форме гистограммы и таблиц.

3.5. Определение угла естественного откоса, насыпной плотности, содержания примесей свежего и фторированного глиноземов

Величина угла естественного является показателем его слипаемости. Определение угла естественного откоса проводилось согласно ГОСТ 27802-93. Сущность метода заключается в насыпании глинозема с определенной высоты на горизонтальную плоскость с определением линейного угла у основания конуса, образованного глиноземом.

Определение насыпной плотности определялось согласно ГОСТ 27801-93. Сущность метода заключается в определении массы известного объема глинозема, собранной после свободного равномерного заполнения материалом стационарного контейнера (сосуда) при отсутствии вибрации.

Содержание оксидов щелочных металлов в глиноземах определяли ионизационно-пламенным фотометрическим методом (или пламенно-иммерсионным) с использованием спектрофотометра. Содержание SiO_2 и Fe_2O_3 определяли фотометрическим методом; содержание оксидов Ti, V, Cr, Mn, Mg, Zn - на масспектрометре.

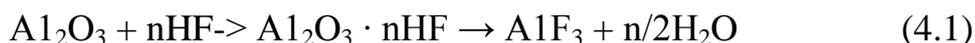
Содержание фтора во фторированном глиноземе определяли потенциометрическим методом, смолистых веществ гравиметрическим методом, бенз(а)пирена – методом криолюминесценции с использованием прибора «Флюорат». Полученные результаты аналогичны для образцов глинозема, адсорбировавшего HF в лабораторных исследованиях, и для фторированного глинозема, адсорбировавшего фтористый водород из электролизных газов на промышленной газоочистной установке. Это подтверждает и научно обосновывает сложившуюся практику возврата фторированного глинозема после сухой очистки в электролизеры при электролитическом производстве алюминия, что имеет существенную практическую значимость для использования фторированного глинозема в процессе электролитического получения алюминия

Исследование фторированного глинозема проводили параллельно с исследованием лабораторных образцов с целью сопоставления получаемых результатов.

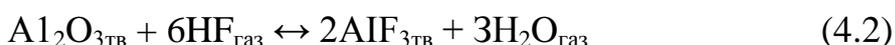
4 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

Теория гетерогенных взаимодействий изложена в справочных и учебных материалах физической химии.

Процесс хемосорбции фтористого водорода глиноземом может быть представлен в виде:



или в виде реакции:



Для определения теоретической возможности протекания реакции (4.2) в прямом направлении были выполнены расчеты термодинамических функций реакции: константы равновесия, энергии Гиббса, теплового эффекта, энтропии при температурах 298 К, 358 К, 400 К, 418 К, 600 К, 700 К, 800 К, 1000 К, 1200 К и 1400 К.

Принято: вещество А - Al_2O_3 , вещество В - HF, вещество С - AlF_3 , вещество D - H_2O .

Таблица 4.1 – данные для расчета:

$\Delta H_{0f298}A = -1675,69$	$nA = 1$	$SA = 50,92$	$\Delta G_{0f298}A = -1582,27$
$\Delta H_{0f298}B = -273,30$	$nB = 6$	$SB = 173,67$	$\Delta G_{0f298}B = -275,41$
$\Delta H_{0f298}C = -1510,42$	$nC = 2$	$SC = 66,48$	$\Delta G_{0f298}C = -1431,15$
$\Delta H_{0f298}D = -241,81$	$nD = 3$	$SD = 188,72$	$\Delta G_{0f298}D = -228,61$

Тепловой эффект реакции при 298 К составит:

$$\Delta H_{0298} = nC \Delta H_{0f298}C + nD$$

$$\Delta H_{0f298}D - (nA \Delta H_{0f298}A + nB \Delta H_{0f298}B)$$

$$\Delta H_{0298} = -430,78 \text{ кДж}$$

Тепловой эффект меньше нуля, следовательно реакция экзотермическая. Изменение энтропии в процессе реакции составит:

$$\Delta S_{298} = nC SC + nD SD - (nA SA + nB SB)$$

$$\Delta S_{298} = -393,82 \text{ Дж/к}$$

Изменение энергии Гиббса составит:

$$\Delta G_{0298} = nC \Delta G_{0f298C} + nD$$

$$\Delta G_{0f298D} - (nA \Delta G_{0f298A} + nB \Delta G_{0f298B})$$

$$\Delta G_{0298} = -313,4 \text{ кДж}$$

Изменение энергии Гиббса меньше нуля, это означает, что термодинамически возможно протекание реакции в данном направлении.

Константа равновесия реакции составит ($R = 8,314$, $T_0 = 298$):

$$K_p = e^{\left(\frac{\Delta G_{298} 1000}{RT_0}\right)} = 8,62975 \cdot 10^5 \quad (4.3)$$

По величине константы равновесия можно сделать вывод, что равновесие полностью смещено в сторону образования конечных веществ (AlF_3 и H_2O).

Расчет теплового эффекта, энергии Гиббса и константы равновесия при других температурах.

Таблица 4.2 – Коэффициенты для расчета истинной теплоемкости:

$aA = 114,55$	$bA = 12,89 \cdot 10^{-3}$	$c'A = -34,31 \cdot 10^5$
$aB = 26,90$	$bB = 3,43 \cdot 10^{-3}$	$c'B = 1,09 \cdot 10^5$
$aC = 72,26$	$bC = 45,86 \cdot 10^{-3}$	$c'C = 0,33 \cdot 10^5$
$aD = 30,00$	$bD = 10,71 \cdot 10^{-3}$	$c'D = -9,62 \cdot 10^5$

Таблица 4.3 – Разности коэффициентов:

$\Delta a = nC$	$aC + nD$	$aD - (nA \cdot aA + nB \cdot aB)$	$\Delta a = -41,43$
$\Delta b = nC$	$bC + nD$	$bD - (nA \cdot bA + nB \cdot bB)$	$\Delta b = 0,09038$
$\Delta c' = nC$	$c'C + nD$	$c'D - (nA \cdot c'A + nB \cdot c'B)$	$\Delta c' = -4,3 \cdot 10^4$

Тепловой эффект при температуре 358 К составит:

$$\Delta H_t = \Delta H_{0298} \cdot 1000 + \Delta a \cdot (T-298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c' \cdot (T-298)}{298 \cdot T}$$

$$\Delta H_t = -431511,30517 \text{ Дж}$$

Таблица 4.4 – Изменение энтропии при температуре 358 К составит:

$\Delta S_t = nC$	$S_tC + nD$	$S_tD - (nA S_tA + nB S_tB)$	$\Delta S_t = -396,07145 \text{ Дж/К}$
-------------------	-------------	------------------------------	--

Изменение энергии Гиббса при температуре 358 К составит:

$$\Delta G_t = \Delta H_t - T \cdot \Delta S,$$

$$\Delta G_t = -289717,72576 \text{ Дж}$$

Константа равновесия при температуре 358 К составит:

$$K_p = e^{\left(\frac{\Delta G_t}{RT}\right)}$$

$$K_p = 1,87637 \cdot 10^{42}$$

Величина энергии Гиббса меньше нуля, величина константы равновесия больше нуля и достаточно высока, что свидетельствует о возможности протекания реакции в прямом направлении при температуре 358 К.

Расчеты теплового эффекта, энергии Гиббса и константы равновесия при температурах 400 К, 418 К, 600 К, 700 К, 800 К, 1000 К, 1200 К и 1400 К велись аналогичным образом, результаты данных расчетов представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – результаты данных расчетов:

Температура, К	Тепловой эффект, ΔH_t , Дж	Изменение энтропии, ΔS_t , Дж/К	Изменение энергии Гиббса, ΔG_t , Дж	Константа равновесия, K_p
400	-431825,31	-396,90	-273063,40	$4,57 \cdot 10^{35}$
418	-431910,29	-397,11	-265917,12	$1,70 \cdot 10^{33}$
500	-431922,71	-397,16	-233342,72	$2,38 \cdot 10^{24}$
600	-431109,14	-395,70	-193688,04	$7,28 \cdot 10^{16}$
700	-429387,68	-393,06	-154241,38	$3,23 \cdot 10^{11}$
800	-426532,80	-389,19	-115175,33	$3,31 \cdot 10^7$
1000	-423228,95	-385,52	-37708,17	93,27
1200	-419390,38	-382,03	39044,93	0,02
1400	-414957,92	-378,62	115108,88	$5,07 \cdot 10^{-5}$

Расчеты термодинамических величин показали, что до температуры порядка 800 К имеет место протекание прямой реакции с образованием AlF_3 и H_2O , при температурах больше 1000 К равновесие смещается в сторону обратной реакции.

Результаты расчетов проиллюстрированы на графиках зависимости константы равновесия и энергии Гиббса от температуры (рисунок 4.1)

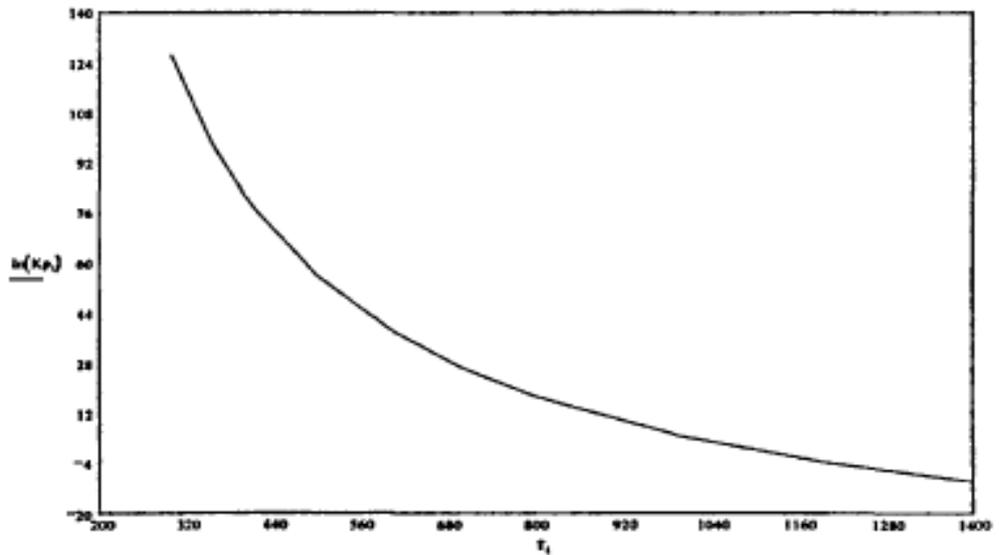


Рисунок 4.1 – Зависимость константы равновесия от температуры

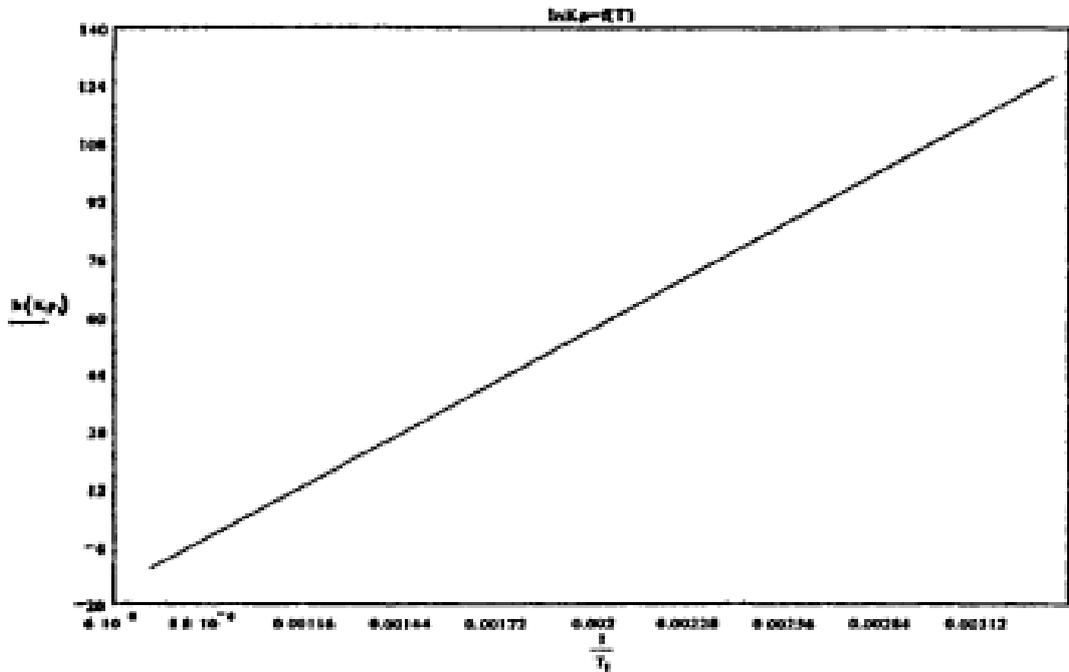


Рисунок 4.2 – Зависимость величины энергии Гиббса от температуры

Теоретический анализ равновесия в данной системе $\text{HF} - \text{Al}_2\text{O}_3$ применительно к сухой очистке электролизных газов с определением констант равновесия реакции и изучением условия ее протекания в диапазоне температур от 298 до 1400 К показал характер изменения константы равновесия в зависимости от температуры. При температуре 298-500 К преимущественно протекает прямая реакция с образованием AlF_3 , в то время как при температуре 800-1000 К равновесие сдвигается в сторону выделения HF .

5 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФТОРИРОВАННОГО ГЛИНОЗЕМА

Учитывая, что конечный продукт «сухой» очистки газов – фторированный глинозем – возвращают в качестве вторичного сырья в электролизеры без какой-либо дополнительной переработки, важно знать его свойства, состав и изменения этих параметров в процессе «сухой» очистки в сравнении с исходным (первичным) глиноземом.

5.1 Исследование физических свойств глиноземов

Были исследованы ряд образцов свежих и фторированных глиноземов для определения угла естественного откоса и насыпной плотности. Пробы глиноземов отбирались непосредственно на установках сухих газоочисток Красноярского (КрАЗ), Братского (БрАЗ), Уральского (УАЗ) и Казахстанского Электролизного (КЭЗ) заводов. Отбор проб свежих глиноземов производился, как правило, из распределительной коробки, а фторированных - из бункера фторированного глинозема.

Результаты определения угла естественного откоса и насыпной плотности глиноземов приведены в таблице 5.1:

Таблица 5.1 – Результаты определения угла естественного откоса и насыпной плотности глиноземов:

Место отбора	Наименование пробы	Физические свойства	
		Угол естественного откоса, град.	Насыпная плотность, рн, г/см ³
КрАЗ, «сухая» газоочистка	свежий глинозем	36	0,98
	фторирован., глинозем	37	0,95
БрАЗ, «сухая» газоочистка	свежий глинозем	41	0,98
	фторирован., глинозем	47,5	0,95
УАЗ, «сухая» газоочистка	свежий глинозем	33	1,06
	фторирован, глинозем	35	1,04
КЭЗ, «сухая» газоочистка блок №1	свежий глинозем	34	1,05
КЭЗ, «сухая» газоочистка блок №1	фторирован, глинозем	37	1,02
КЭЗ, «сухая» газоочистка блок №2	фторирован, глинозем	38	1,03

Для всех глиноземов прослеживается увеличение угла естественного откоса в процессе «сухой» г/о, объясняемое поглощением смолистых веществ, приводящих к увеличению слипаемости глинозема. Данный процесс необходимо учитывать при проектировании бункера фторированного

глинозема рукавного фильтра, крутизна стенок которого и диаметр выпускных отверстий зависит от сыпучести глинозема.

Насыпная плотность глиноземов практически не меняется, разница в значениях насыпной плотности свежего и фторированного глиноземов находится в пределах погрешности. Но все-таки наблюдается тенденция небольшого уменьшения насыпной плотности, которую можно объяснить смешением глинозема с электролизной пылью, имеющей значительно меньшую насыпную плотность.

5.2. Исследование удельной поверхности и фазового состава глиноземов

Проведенные измерения удельной поверхности свежих и фторированных глиноземов показали, что величина удельной поверхности фторированного глинозема немного ниже, чем у свежего (таблица 5.2), однако является достаточной высокой.

Таблица 5.2 – Результаты определения величины удельной поверхности:

Завод и дата отбора	Наименование пробы	Количество проанализированных проб	Удельная поверхность, м ² /г
КрАЗ, сухая ГОУ 5-2, 2007 г	Свежий глинозем	1	75,9
	Фторированный глинозем	1	59,9
КрАЗ, сухие ГОУ 5-2 и 5-1, 2010 г.	Свежий глинозем	6	72,4 - 79,7 (в среднем 72,7)
	Фторированный глинозем	6	65,6 - 72,9 (в среднем 69,3)
КрАЗ, сухая ГОУ 3-2, 2013г.	Свежий глинозем	1	82,2
	Фторированный глинозем	1	75,4
БрАЗ, сухая ГОУ, 2007 г.	Свежий глинозем	2	80,4 - 80,9 (в среднем 80,7)
	Фторированный глинозем	2	79,2 - 79,4 (в среднем 79,3)
БрАЗ, сухая ГОУ, 2010 г.	Свежий глинозем	1	85,6
	Фторированный глинозем	1	71,8
САЗ, сухие ГОУ 1-8 и ОПКЭ, 2007 г	Свежий глинозем	9	80,9- 106,5 (в среднем 93,7)
	Фторированный глинозем	8	65,7-95,8 (в среднем 80,8)
КЭЗ, сухая ГОУ, блок1, декабрь 2007г.	Свежий глинозем	1	71,1
	Фторированный глинозем	1	67,8

Продолжение таблицы 5.2:

Завод и дата отбора	Наименование пробы	Количество проанализированных проб	Удельная поверхность, м ² /г
КЭЗ, сухая ГОУ, блок 1, январь- февраль 2010 г.	Свежий глинозем	6	68,4-81,0 (в среднем 74,7)
	Фторированный глинозем	7	67,7 - 79,3 (в среднем 73,5)
КЭЗ, сухая ГОУ, блок 1, май 2011 г.	Свежий глинозем	4	78,3 - 87,2 (в среднем 82,8)
	Фторированный глинозем	3	73,5-81,7 (в среднем 77,6)
КЭЗ, сухая ГОУ, блок 1, 2013г.	Свежий глинозем	1	99,5
	Фторированный глинозем	1	92,7
КЭЗ, сухая ГОУ, блок 2, 2013г.	Фторированный глинозем	1	98,1
УАЗ, сухая ГОУ, 2010г.	Свежий глинозем	1	109,6
	Фторированный глинозем	1	99,0

Исследование удельной поверхности и содержания α -модификаций глинозема (наиболее высокопрокаленной и наименее активной фазы глинозема) показало взаимосвязь этих величин: с увеличением содержания в глиноземе α - Al_2O_3 значение удельной поверхности снижается (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Результаты определения содержания α - Al_2O_3 и удельной поверхности глиноземов:

Наименование пробы	Количество α - Al_2O_3	Удельная поверхность, м ² /г
Свежий глинозем КЭЗа	12%	99,5
Фторированный глинозем КЭЗа	14%	98,1
Свежий глинозем КрАЗа	17%	82,2
Фторированный глинозем КрАЗа	24%	75,4

Кристаллооптический анализ позволил выявить различия в структуре свежего и фторированного глинозема.

На рисунках 5.4 – 5.15 приведены общий вид свежих и фторированных глиноземов и отдельно структуры α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 и др. полифазных продуктов дегидратации гидроксида алюминия.

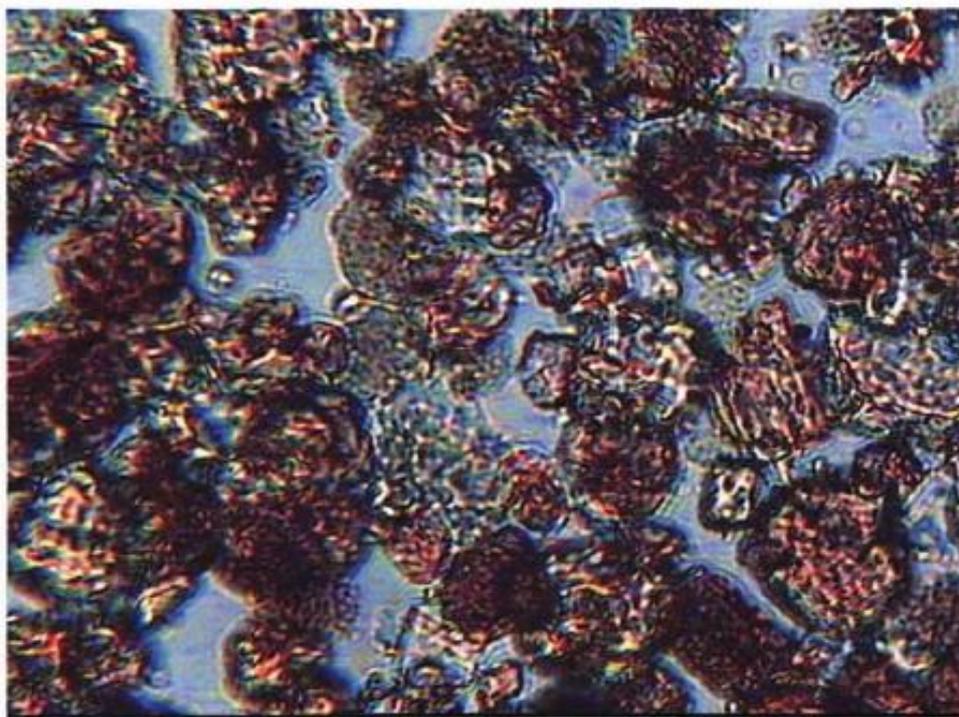


Рисунок 5.4 – Общий вид свежего глинозема КЭЗa, (ув. 470х),
 α - Al₂O₃ = 12%

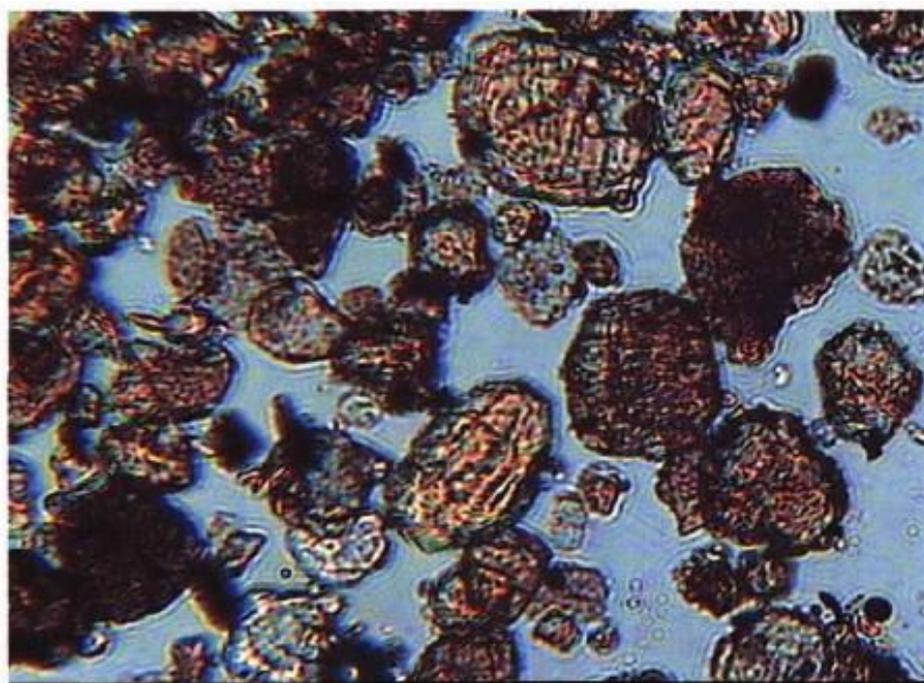


Рисунок 5.5 – Общий вид фторированного глинозема КЭЗa, α - Al₂O₃ =14%

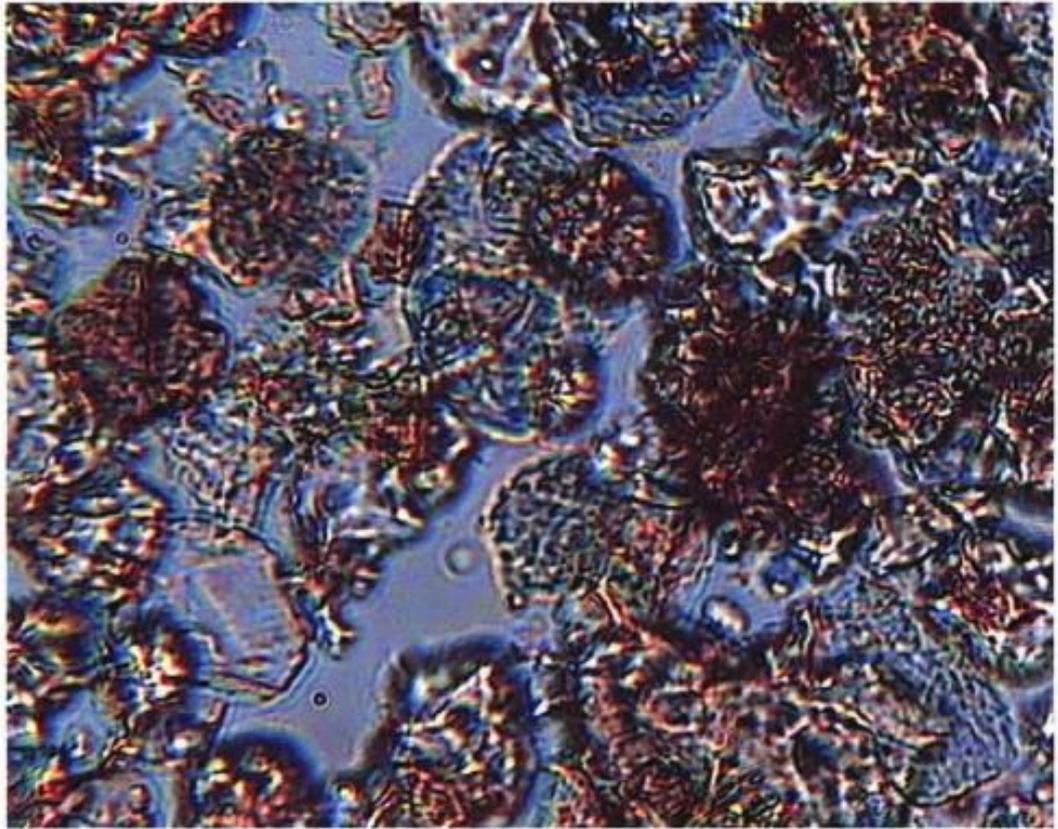


Рисунок 5.6 – Общий вид свежего глинозема КрАЗа, α - Al_2O_3 =17%

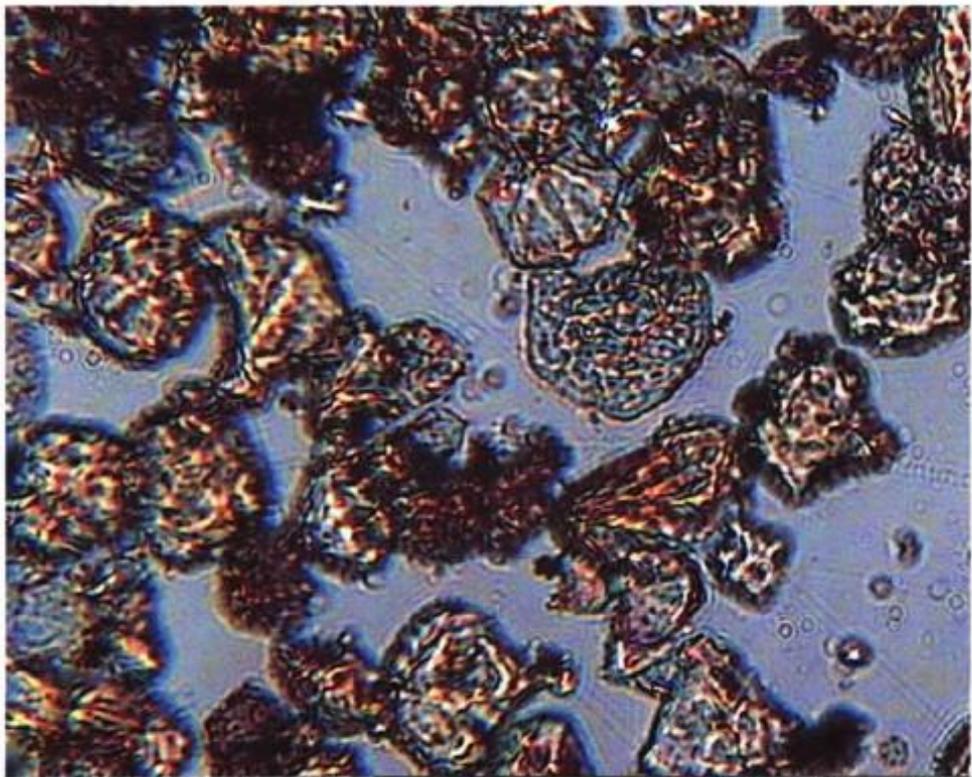


Рисунок 5.7 – Общий вид фторированного глинозема КрАЗа, α - Al_2O_3 =24%

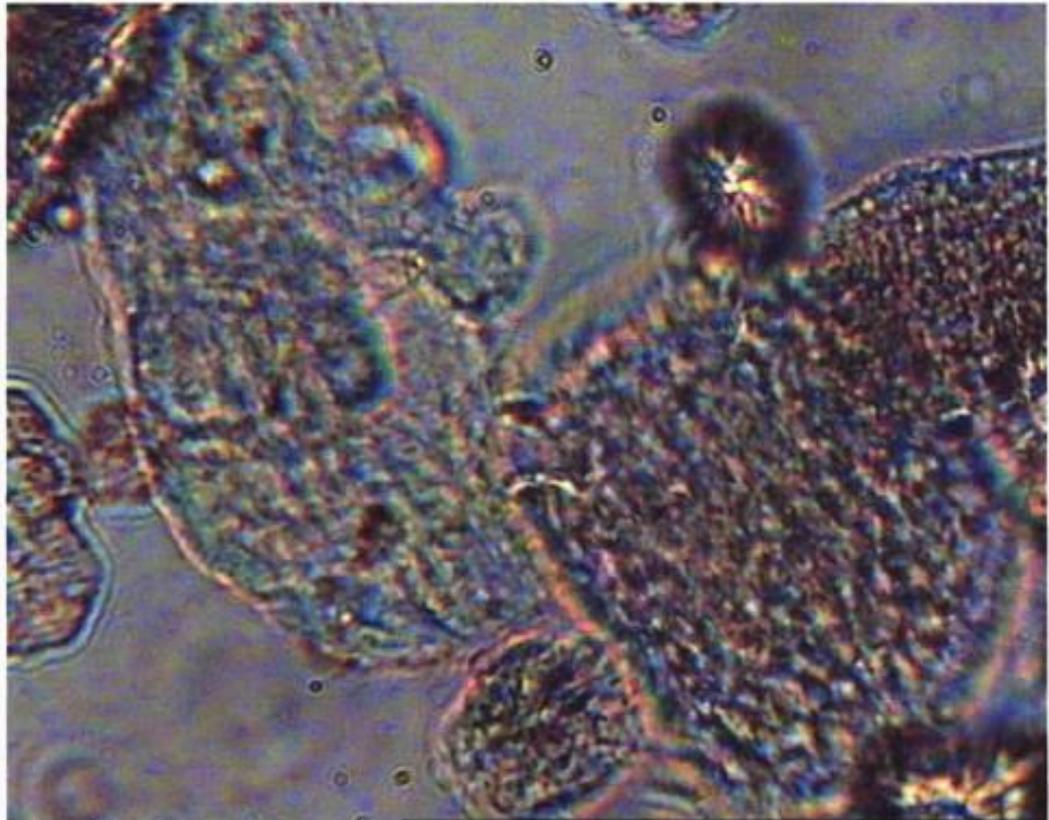


Рисунок 5.8 – Структура α - Al_2O_3 в свежем глиноземе КЭЗа

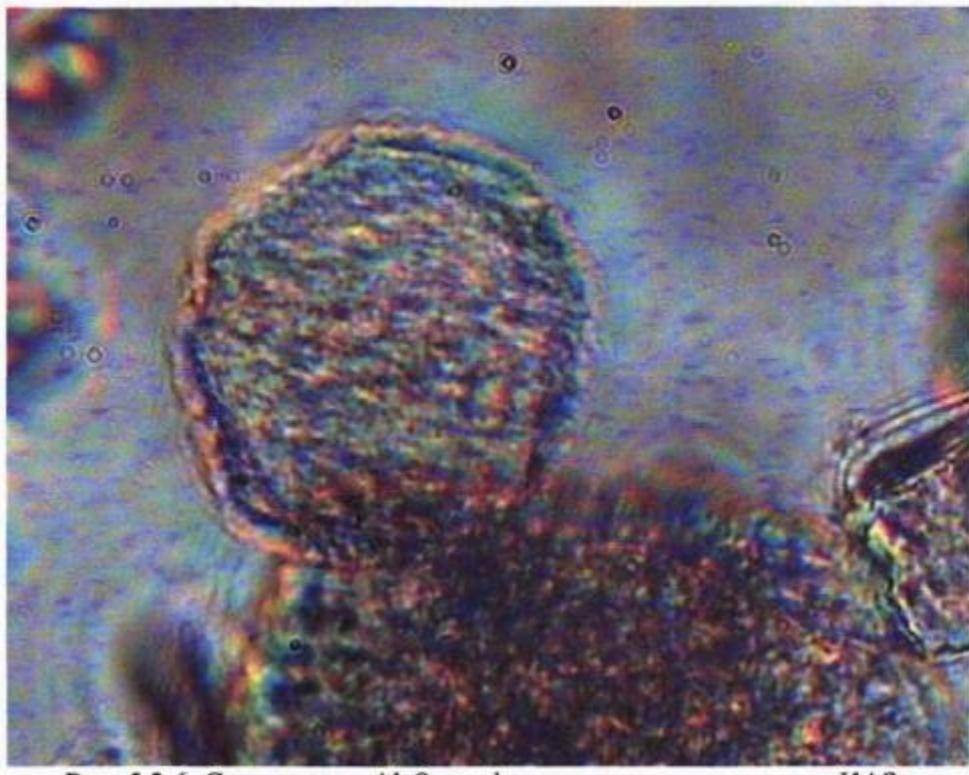


Рисунок 5.9 – Структура α - Al_2O_3 во фторированном глиноземе КЭЗа

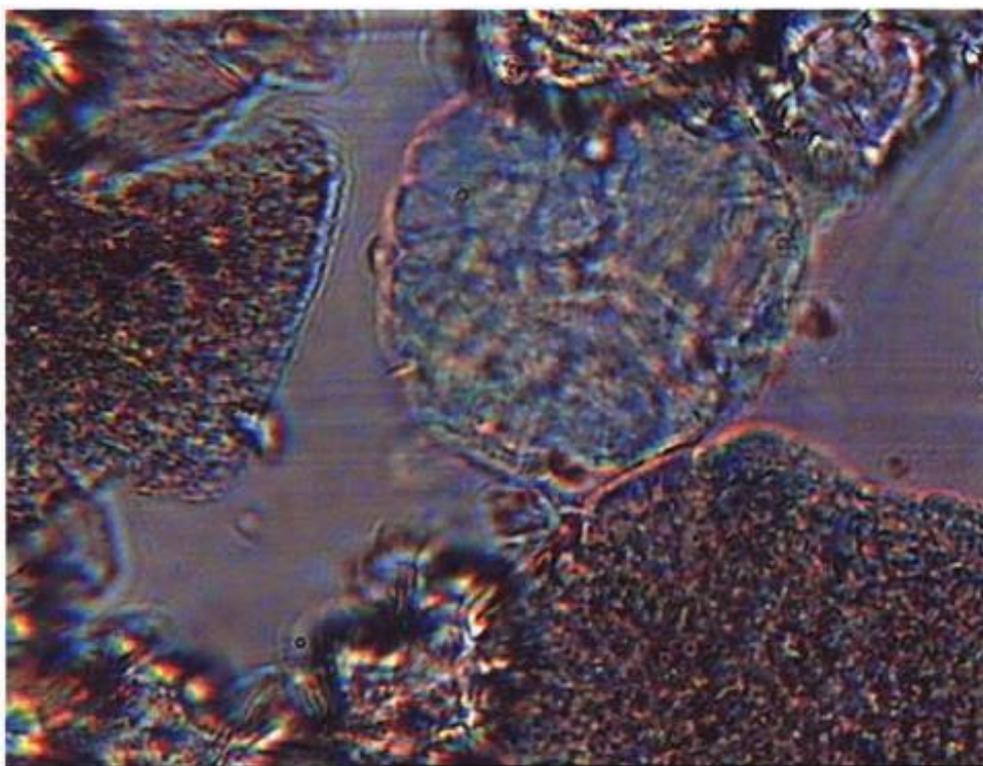


Рисунок 5.10 – Структура α - Al_2O_3 в свежем глиноземе КрАЗа

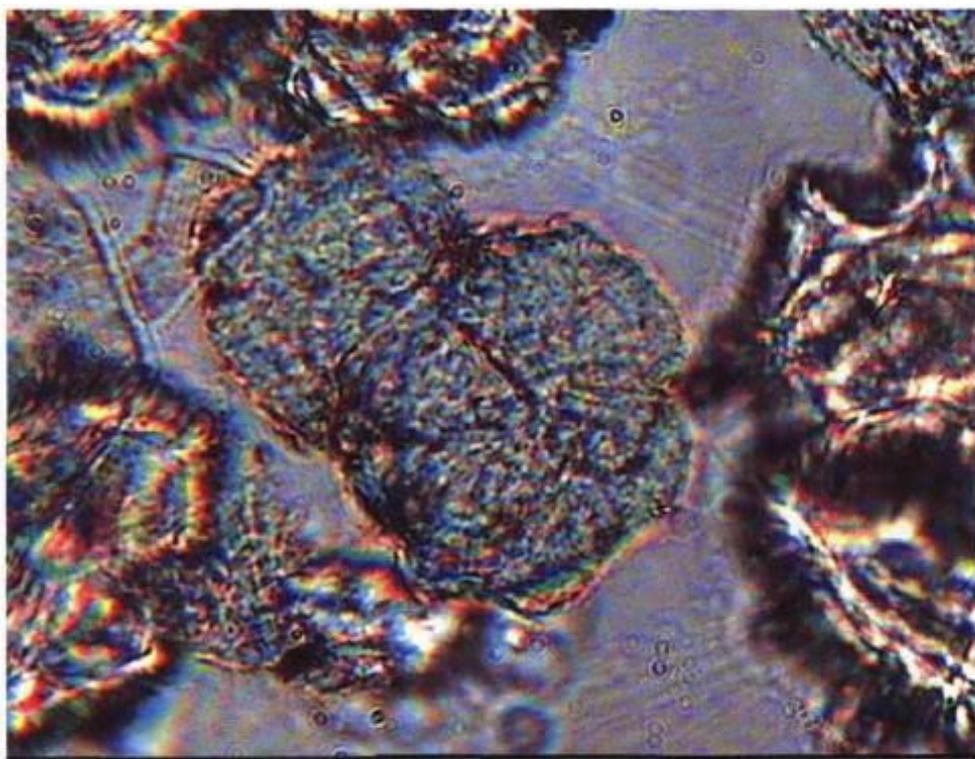


Рисунок 5.11 – Структура α - Al_2O_3 во фторированном глиноземе КрАЗа

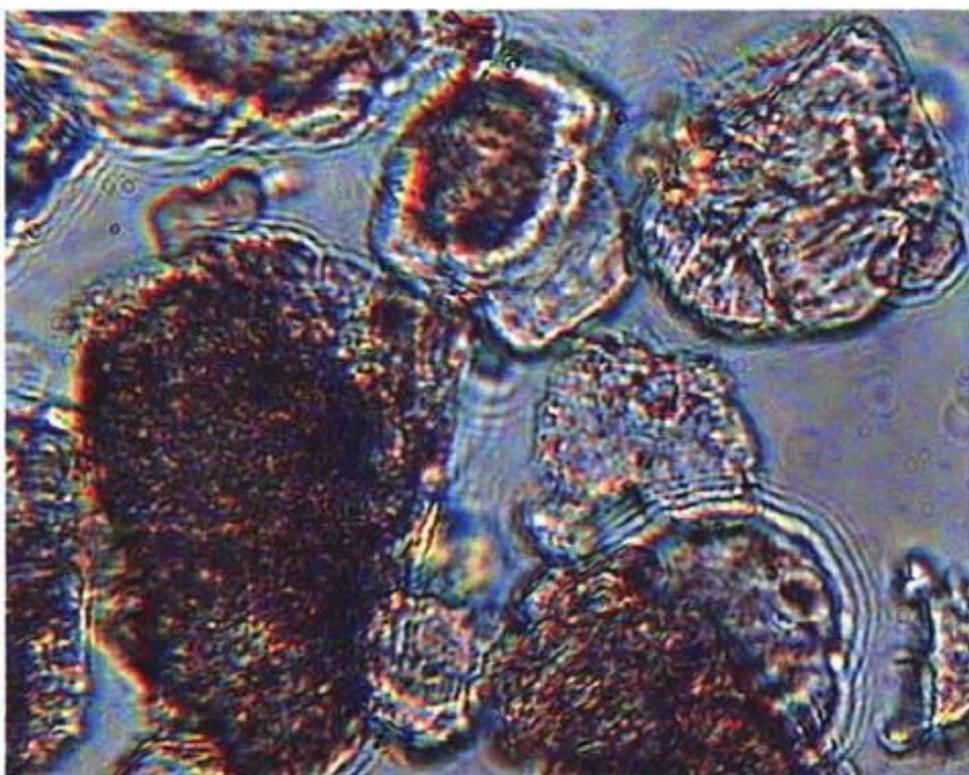


Рисунок 5.12 – Структура γ - Al_2O_3 и полифазного агрегата в свежем глиноземе КЭЗа

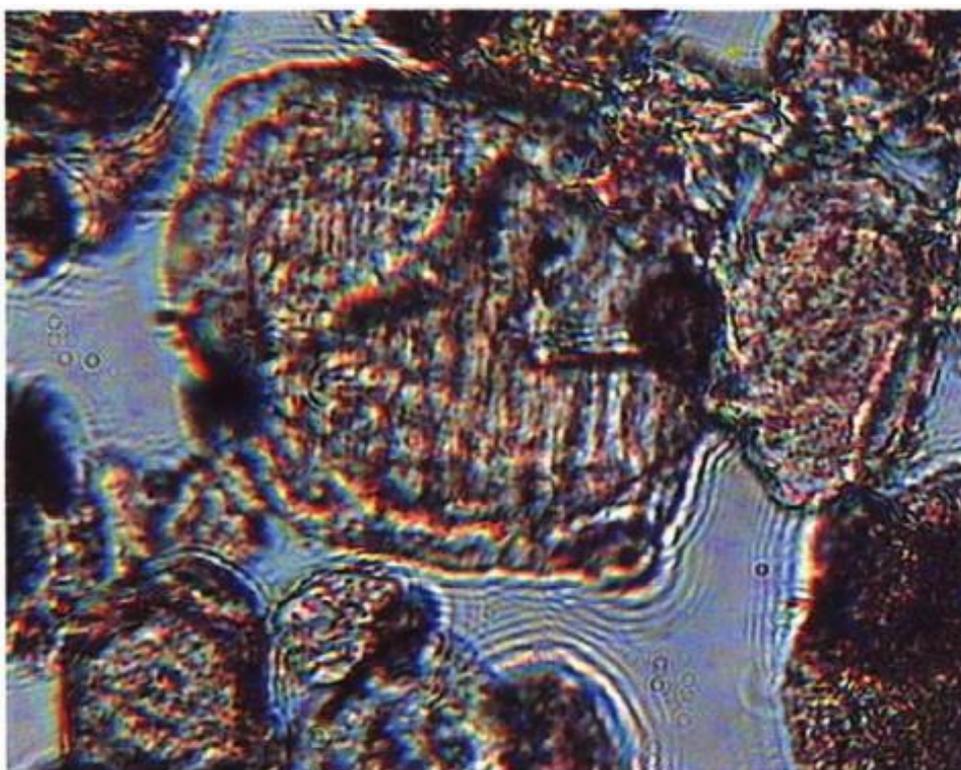


Рисунок 5.13 – Структура γ - Al_2O_3 во фторированном глиноземе КЭЗа

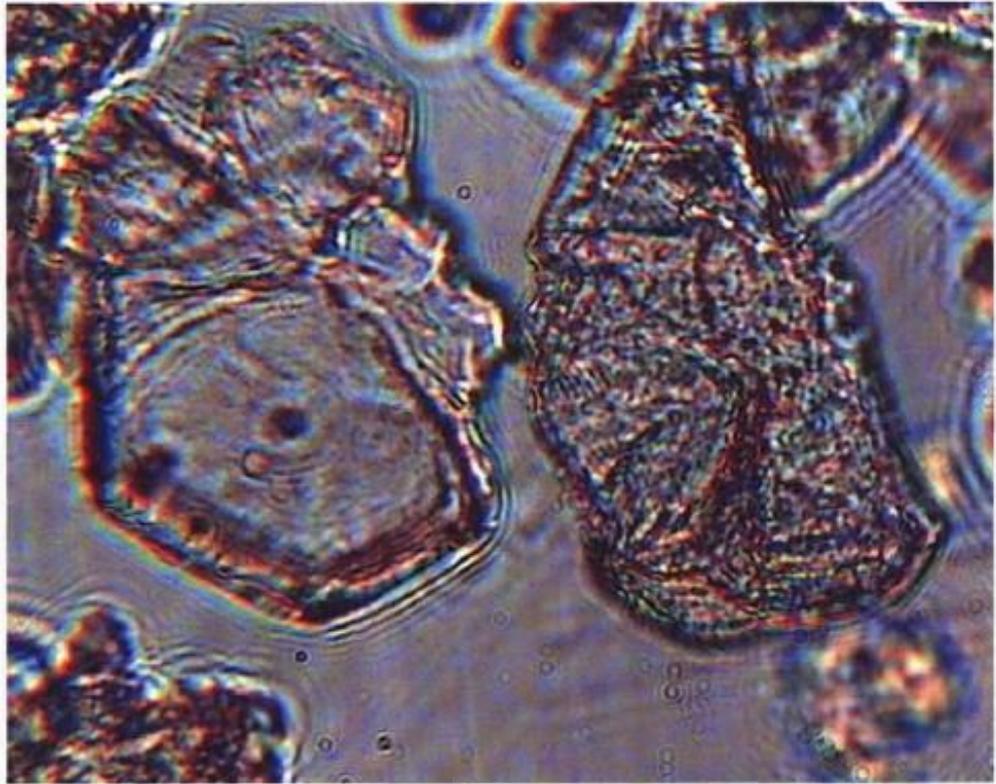


Рисунок 5.14 – Структура γ - Al_2O_3 в свежем глиноземе КрАЗа

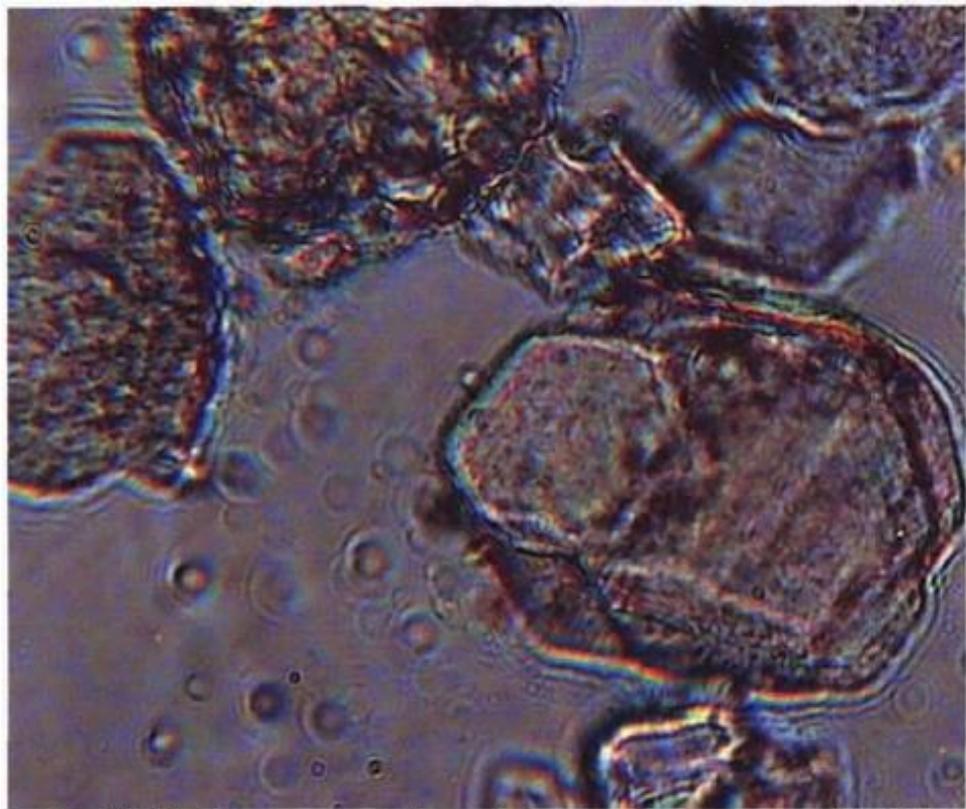


Рисунок 5.15 – Структура γ - Al_2O_3 во фторированном глиноземе КрАЗа

Как видно из рисунков 5.4 – 5.7 общий вид структуры фторированного глинозема отличается большей яркостью темных тонов (контрастностью), более четкими границами агрегатов. Все агрегаты фторированного глинозема уплотнились, сжались, приобрели рельефность, их поверхность стала сильно изъеденной и менее прозрачной по сравнению с агрегатами свежего глинозема. Необходимо также отметить действие фтора на все продукты дегидратации - не только на активные: γ - Al_2O_3 , бемит, аморфный глинозем, но и на α - Al_2O_3 . Это видно при сравнении изображения структуры α - Al_2O_3 свежего и фторированного глиноземов (рисунки 5.8 - 5.11).

Наглядные различия в структуре свежих и фторированных глиноземов косвенно свидетельствуют о том, что в процессе «сухой» очистки в результате хемосорбции фтористого водорода глиноземом атомы фтора входят в кристаллическую решетку Al_2O_3 .

5.3 Исследование дисперсного состава глиноземов

Определение дисперсного состава глиноземов на анализаторе частиц «Микросайзер» показало некоторое увеличение содержания мелкой фракции с $d_{ch} < 10$ мкм, что обусловлено смешением глинозема с электролизной пылью, содержащейся в газах, поступающих на очистку, а также измельчение более крупной фракции с $d_4 > 60$ мкм при транспортировке и обработке в реакторе.

Следует подчеркнуть, что увеличение доли мелких фракций -45 мкм может привести к некоторому увеличению расхода глинозема за счет его пыления. Например, по методическим расчетам увеличение доли фракций глинозема -45 мкм на 10% приведет к увеличению расхода глинозема (без АПГ) на 2-3 кг/т Al .

Таблица 5.4 – результаты определения фракционного состава глиноземов, использующихся на сухих газоочистках:

Место и дата отбора пробы	Глинозем	фракционный состав, %							
		5 мкм	5-10 мкм	+10-25 мкм	+25-45 мкм	+45-63 мкм	+63-71 мкм	+71 - 100 мкм	+100 - >100 мкм
КрАЗ, сухая ГОУ, 2007 г.	свежий	1,2	0,7	3,8	8,4	14,9	10,3	33,5	27,2
	фторированный	1,9	1,1	5,3	11,5	16,3	10,1	30,5	23,3
КАЗ, сухая ГОУ, блок 1 (25.01.10 г.)	свежий	2,4	2,2	9,2	22,9	23,7	7,4	17	15,2
	фторированный	2,8	2,1	8,3	23,3	25,8	8,5	18,1	11,1
КАЗ, сухая ГОУ, блок 1 (27.01.10 г.)	свежий	1,3	1,0	4,0	16,1	22,7	8,3	22,5	24,1
	фторированный	1,9	1,2	4,6	16,1	23,9	9,4	23,8	19,1
КАЗ, сухая ГОУ, блок 1 (30.01.10г.)	свежий	1,2	0,9	5,6	16,1	10,0	5,8	25,4	35,0
	фторированный	1,5	0,8	6,0	15,4	10,6	7,6	29,2	28,9

Продолжение таблицы 5.4:

Место и дата отбора пробы	Глинозем	фракционный состав, %							
		5 мкм	5-10 мкм	+10-25 мкм	+25 - 45 мкм	+45-63 мкм	+63-71 мкм	+71 - 100 мкм	+100 мкм
КАЗ, сухая ГОУ, блок 1 (8.02.10 г.)	свежий	1,9	1,4	6,8	19,3	19,5	6,6	19,4	25,1
	фторированный	1,8	1,0	3,8	14,7	22,2	9,4	25,4	21,7
КАЗ, сухая ГОУ, блок 1 (10.02.10 г.)	свежий	1,6	1,0	6,2	19,2	17,8	6,6	20,8	6,8
	фторированный	2,2	1,4	6,3	20,3	22,1	8,1	21,1	18,5
КрАЗ, сухая ГОУ 5-2 (4.09.10)	свежий	2,8	1,5	11,2	23,8	20,7	9,8	23,7	6,5
	фторированный	2,0	0,9	5,4	1,9	15,0	10,2	32,4	22,2
КрАЗ, сухая ГОУ 5-1 (10.09.10)	свежий	6,6	3,7	8,2	9,1	11,4	7,0	25,3	28,7
	фторированный	1,6	0,7	5,6	15,5	21,3	12,4	32,1	10,8
КрАЗ, сухая ГОУ 5-1 (17.09.10)	свежий	1,6	0,7	3,9	7,8	14,6	13,4	41,0	27,0
	фторированный	1,7	0,7	5,7	12,5	19,4	12,6	34,5	12,9
КрАЗ, сухая ГОУ 5-2 (17.09.10)	свежий	1,9	0,8	6,0	11,9	17,5	13,2	36,9	11,8
	фторированный	3,8	2,0	10,7	20,0	25,5	12,3	23,7	2,0

Таблица 5.5 – Результаты определения фракционного состава глиноземов, использующихся на сухих газоочистках:

Место и дата отбора пробы	Глинозем	фракционный состав, %							
		- 10 мкм	+10-20 мкм	+20 - 40 мкм	+40-45 мкм	+45-60 мкм	+60 - 80 мкм	+80-100 мкм	+100 мкм
КАЗ, сухая ГОУ, блок 1 (8.02.06 г.)	свежий	1,9	3,2	19,9	8,4	26,4	24,3	10,7	5,2
	фторированный	2,2	3,1	20,1	9,3	29,3	24,4	8,9	2,7
КАЗ, сухая ГОУ, блок 2 (8.02.06 г.)	фторированный	2,6	3,9	22,7	9,5	29,6	22,9	7,3	1,5
КрАЗ, сухая ГОУ 3-2 (февраль 2006 г.)	свежий	2,4	3,5	16,1	6,2	21,4	24,1	13,7	12,6
	фторированный	2,8	2,4	9,6	6,1	31,0	32,9	12,4	2,8
БрАЗ, сухая ГОУ (март 2006 г.)	свежий	9,7	14,1	28,6	7,9	18,5	13,3	5,4	2,5
	фторированный	15,5	9,6	14,5	4,8	14,4	16,4	10,7	14,1
УАЗ, (сухая ГОУ) (март 2006 г.)	свежий	1,0	1,1	9,1	4,9	18,4	29,1	19,4	17,0
	фторированный	2,4	2,7	14,6	6,8	23,2	27,8	14,8	7,7

5.4 Исследование химического состава глиноземов

Исследование химического состава исходных и вторичных глиноземов показало, что в процессе «сухой» очистки происходит увеличение содержания примесей практически по всем анализируемым компонентам (табл. 5.1). Так как фторированный глинозем возвращается в электролизеры, образуя замкнутый сырьевой цикл, возможно накопление загрязняющих примесей, поступающих с первичным (исходным) сырьем, а также вносимых в виде «полезных» добавок, но в результате накопления превышающих допустимый уровень.

Следовательно, возникает необходимость периодического контроля химического состава фторированного глинозема.

Исследуемые глиноземы также анализировались на содержание общего фтора и смолистых веществ, для очистки от которых и применяется «сухая» газоочистка. Обнаружение фтора в водных вытяжках обусловлено растворимостью фтористого алюминия - $S=0,5 \text{ г/100г H}_2\text{O}$ при температуре 25 °С, причем количество фтора в водных вытяжках составляет порядка 10 % от общего содержания фтора в образцах глинозема. Разница в содержании фтора отработанными глиноземами разных заводов обусловлена не только адсорбционными свойствами исходных глиноземов, но и наличием рециркуляции глинозема в контактном реакторе, степенью рециркуляции.

Установлено, что наибольшей склонностью к удалению в газовую фазу при электролитическом производстве алюминия обладают такие примеси, как фосфор, железо, ванадий.

Указанные примеси должны накапливаться во фторированном глиноземе по сравнению со свежим. Действительно такая закономерность прослеживается в отношении фосфора, железа, ванадия. В отличие от железа, фосфора и ванадия кремний мало накапливается во фторированном глиноземе: его содержание до и после сухой газоочистки изменяется незначительно. Это объясняется тем, что кремний, в отличие от железа, фосфора и ванадия в преобладающей доле переходит в катодный металл и доля поступления в газовую фазу не превышает 10%.

Полученные нами результаты по существенному накоплению во фторированном глиноземе железа, фосфора в отличие от кремния согласуются с результатами предшествующих исследований.

Закономерность увеличения содержания Na_2O во фторированном глиноземе подтверждена результатами других работ.

Установлено, что наличие в свежем глиноземе соединений натрия в виде Na_2O увеличивает адсорбционную способность глинозема.

Ожидаемое увеличение содержания влаги во фторированном глиноземе очевидно. Известно, что глинозем хорошо адсорбирует влагу из воздуха. Прирост ее во фторированном глиноземе будет определяться как физико-химическими свойствами, в первую очередь величиной удельной поверхности, так и удельным расходом воздуха на сухую очистку газов, эффективностью его осушки.

В таблице 5.6 приведено сравнение химического состава исследованных свежих и фторированных глиноземов с допускаемыми значениями примесей в глиноземе и фторосолях согласно ГОСТ 30558-98 и ГОСТ 19181-78.

Таблица 5.6 – Сравнение содержания примесей в исследованных глиноземах с допустимым содержанием примесей в глиноземе и фтористом алюминии:

Наименование примеси	Содержание примеси в исследуемых глиноземах, %	Требования к содержанию примеси в свежем глиноземе согласно ГОСТ 30558-98, %	Требования к содержанию примеси во фтористом алюминии согласно ГОСТ 19181-78
SiO ₂	Свежий глинозем от 0,004 до 0,039	от 0,02 до 0,08 в зависимости от марки глинозема	-
	Фторированный глинозем от 0,004 до 0,066		
Fe ₂ O ₃	Свежий глинозем от 0,009 до 0,095	0,01 до 0,05 в зависимости от марки глинозема	-
	Фторированный глинозем		
Сумма SiO ₂ и Fe ₂ O ₃	Фторированный глинозем от 0,02 до 0,186	-	0,3 - 0,4 в зависимости от сорта
P ₂ O ₅	Свежий глинозем от 0,00005 до 0,0028	от 0,001 до 0,002 в зависимости от марки	0,05
	Фторированный глинозем от 0,00031 до 0,0067		
ZnO	Свежий глинозем от <0,001 до 0,006	от 0,01 до 0,03 в зависимости от марки	-
	Фторированный глинозем от <0,001 до 0,006		
TiO ₂ +V ₂ O ₅ +Cr ₂ O ₃ +MnO	Свежий глинозем от 0,0031 до 0,026	0,01-0,02 в зависимости от марки	-
	Фторированный глинозем от 0,0047 до 0,116		
Na ₂ O	Свежий глинозем от 0,19 до 0,43	Сумма Na ₂ O+K ₂ O в пересчете на Na ₂ O от 0,3 до 0,5 в зависимости от марки	-
	Фторированный глинозем от 0,28 до 1,1		

Анализ таблицы 5.6 показывает, что содержание оксида кремния и оксида цинка в проанализированных свежих и фторированных глиноземах находится в допустимых пределах требований к качеству свежего глинозема; сумма

оксидов кремния и железа в исследованных свежих и фторированных глиноземах находится в пределах допустимого для фтористого алюминия. Содержание оксида железа, оксида фосфора, суммы оксидов ($\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$) и оксида натрия превышает допустимое как в свежих так и во фторированных глиноземах, но поскольку содержание данных компонентов влияет на качество производимого металла (чем ниже содержание, тем выше сортность), то глиноземы с высокими содержаниями данных примесей могут использоваться для выпуска алюминия более низкого качества.

5.5 Исследование потерь фтора при термообработке

В связи с тем, что фторированный глинозем является вторичным сырьем и возвращается на корку электролита, температура которой в нижних слоях достигает $500\text{ }^\circ\text{C}$, в верхних слоях порядка $150\text{ }^\circ\text{C}$ (при условии целостности корки), проведены исследования зависимости выделения фтора отработанным глиноземом от температуры его нагревания.

Фторированные глиноземы КЭЗа, КрАЗа, БрАЗа, УАЗа подвергались нагреву от $100\text{ }^\circ\text{C}$ до $900\text{ }^\circ\text{C}$ с шагом $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2-х часов, после чего анализировались на содержание остаточного фтора. Результаты исследования приведены на рисунках 5.5.1, 5.5.2. Содержание фтора начинает заметно уменьшаться при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ и выше. Стабильное содержание фтора, адсорбированное глиноземами разных заводов до $500\text{ }^\circ\text{C}$ можно объяснить тем, что атомы фтора жестко закреплены либо в кристаллической структуре, либо в монослое на поверхности глинозема. Соответственно, это доказывает, что процесс очистки заключается в хемосорбции HF глиноземом, физическая адсорбция «заметного» места не имеет, так как до $500\text{ }^\circ\text{C}$ десорбции HF не наблюдается. Выделение фтора от $500\text{ }^\circ\text{C}$ и выше объясняется гидролизом AlF_3 кристаллизационной водой. При нагревании до $100\text{ }^\circ\text{C}$ теряется основная часть слабосвязанной воды, дальнейшее прогревание до $300\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению координационно-связанной воды. Нагрев до $500\text{ }^\circ\text{C}$ и выше ведет к выделению кристаллизационной воды и изменению структуры глинозема. Содержание фтора начинает заметно уменьшаться при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ и выше. Чем выше содержание влаги в исходном фторированном глиноземе, тем интенсивнее идет выделение фтора при прокалке, начиная от $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Для подтверждения наших предположений исследовали также промышленный AlF_3 и приготовленную механическую смесь, состоящую из свежего глинозема и AlF_3 , в соотношении - 27:1 (содержание фтора в этой смеси соответствует содержанию фтора во фторированных глиноземах, массовая концентрация фтора - 1,92 %). Выделение фтора из кристаллической решетки AlF_3 и механической смеси, также как и во фторированных глиноземах, начиналось с $500\text{ }^\circ\text{C}$, что еще раз доказывает, во-первых, что фтор в процессе «сухой» очистки входит в кристаллическую решетку глинозема; во-вторых, что выделение фтора при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ и выше идет в результате гидролиза кристаллизационной водой.

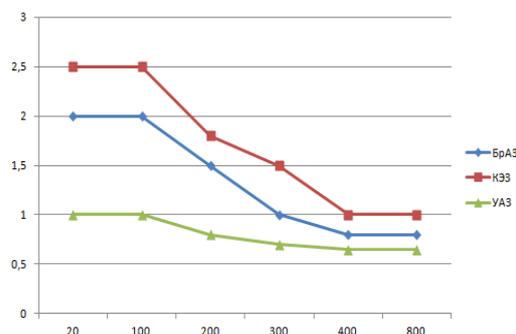


Рисунок 5.16 – Содержание фтора во фторированном глиноземе в зависимости от температуры прокаливания (от 20°C до 900°C) в течение 2-х часов

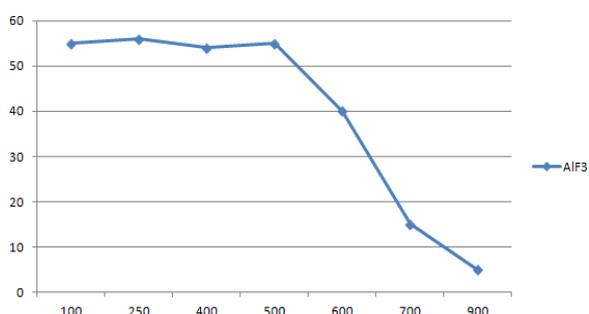


Рисунок 5.17 – Содержание фтора в AIF3 в зависимости от температуры прокаливания (от 20°C до 900°C) в течение 2-х часов

Исследование потерь фтора при термообработке фторированных глиноземов показало, что фторированный глинозем можно возвращать на корку электролита без опасения вторичного загрязнения фтористым водородом воздуха рабочей зоны.

5.6 Исследование влияния фторированного глинозема на воздух рабочей зоны электролизного корпуса

В промышленных условиях были проведены исследования качества воздуха рабочей зоны электролизных корпусов. На рабочем месте оператора АППА среднее содержание фтористого водорода в воздухе рабочей зоны в корпусе электролиза, оснащенный «сухой» газоочисткой, работающей на фторированном глиноземе, составило 0,39 мг/ м³, в корпусе, работающей на чистом глиноземе также составило 0,39 мг/ м³. По твердым фторидам эти величины составляют, соответственно, 0,4 и 0,39 мг/ м³, (здесь и далее приведены средние величины из замеров) по возгонам пека 0,09 и 0,04, а на рабочем месте анодчика - 0,4 и 0,72 мг/м³. Очевидно, что концентрация загрязняющих веществ зависит не только от свойств глинозема, но приведенные данные свидетельствуют о том, что применение фторированного

глинозема, загружаемого в электролизеры через АПГ, не вызывает загрязнения рабочей зоны фторидами.

Для получения дополнительной информации в рамках данной работы был выполнен отбор и анализ проб на содержание HF и бенз(а)пирена непосредственно над коркой электролита электролизеров в ряде корпусов электролиза. Пробоотборник размещали на высоте 10 см над электролитной коркой в середине продольной стороны электролизера. Усредненные результаты измерений показаны на рис. 5.6.1, 5.6.2.



Рисунок 5.18 – Концентрации HF над коркой в корпусах электролиза

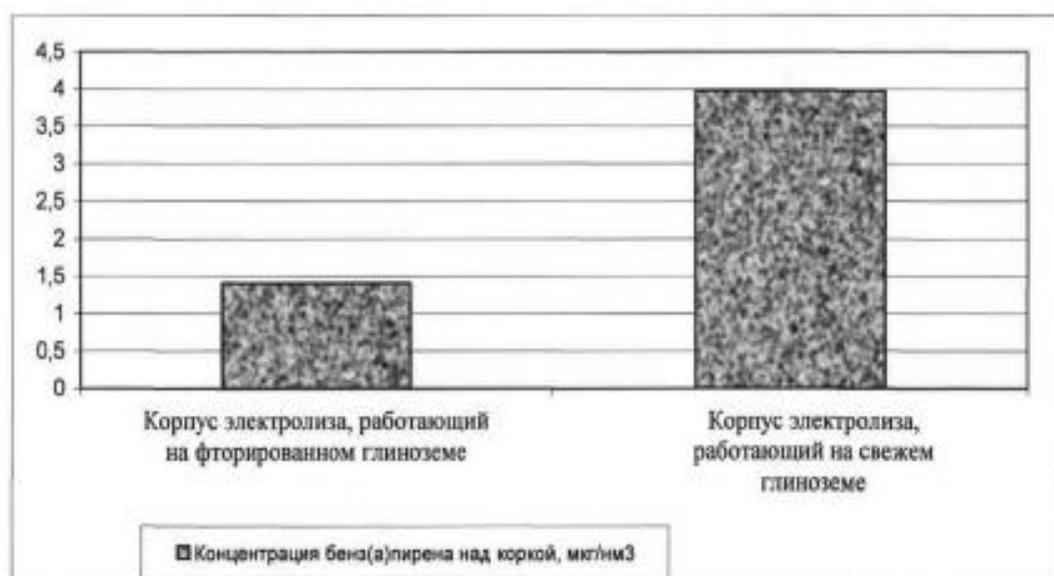


Рисунок 5.19 – Концентрации бенз(а)пирена над коркой в корпусах электролиза

Из рисунков 5.18 и 5.19 видно, что содержание HF и бенз(а)пирена в газах над коркой электролита в корпусе, где используется фторированный глинозем,

загружаемый в электролизер с помощью системы АПГ, ниже, чем в корпусе, где фторированный глинозем не используется.

Из полученных нами данных может быть сделан вывод о возможности и обоснованности утилизации фторированного глинозема после сухой очистки путем непосредственного возврата его в электролизеры без дополнительной переработки.

Результаты исследований, проведенных экспериментально-производственным цехом КЭЗа, подтвердили, что загрузка отработанной на установке сухой газоочистки фторглиноземной шихты в электролизеры не оказывает вредного влияния на технологию электролиза. Все параметры работы электролизеров остаются в пределах, обусловленных технологической инструкцией.

В качестве рекомендаций по загрузке фторированного глинозема можно сказать следующее:

- фторированный глинозем рекомендуется подавать в электролизеры через системы АПГ; исследования, проведенные на Красноярском алюминиевом заводе в 2003г. подтвердили, что повышения концентраций фтористых соединений и смолистых веществ в зоне над коркой электролизера и в зоне дыхания оператора АППА не происходит;

- в корпусах электролиза, где АПГ отсутствует, во избежание вторичного пылеуноса, а также вторичного образования HF в результате гидролиза фтористых соединений в случае перегрева фторированного глинозема в нижних слоях глиноземной засыпки на корке электролита, рекомендуется засыпаемый на корку фторированный глинозем присыпать свежим глиноземом.

- для уменьшения степени улавливания SO₂ глиноземом целесообразно использовать рециркуляцию глинозема в соответствии с технологическим регламентом на проектирование установки.

Сопутствующий экономический эффект при возврате фторированного глинозема в электролизеры после установок сухой очистки газов, обоснованность которого показана в данной работе, определяется как экономия свежего фтористого алюминия при снижении его расхода. При оснащении корпуса электролиза сухой газоочисткой и возврате фторированного глинозема в электролизеры фактический расход свежего AlF₃ составил 23,79 кг/тAl, а в корпусе, работающем на свежем глиноземе - 34,53 кг/тAl. При работе серии электролиза на свежем глиноземе фактический расход AlF₃ составляет 20,4 кг/тAl, для серии электролиза, работающей на фторированном глиноземе после сухой газоочистки - 14,1 кг/тAl. Соответственно экономия свежего фтористого алюминия при использовании фторированного глинозема может составлять от 6 до 11 кг/тAl. Ориентировочно при стоимости тонны фтористого алюминия 32000 руб. и мощности алюминиевого завода 600 тыс. тонн алюминия в год экономия может составить от 115200 тыс. руб. до 211200 тыс. руб. Данные величины могут меняться в зависимости от технологии электролиза, условий работы электролизеров, сортности выпускаемого металла.

5.7 Вывод

Исследование свойств фторированного глинозёма показало, что при его термообработке в условиях, соответствующих условиям на корке электролита, выделения фтористого водорода не происходит практически до 500°C . При температуре выше 500°C потери фтористого водорода связаны с гидролизом фтористого алюминия, образовавшегося при хемосорбции фтористого водорода глинозёмом при сухой очистке электролизных газов. Подтверждением этого служат аналогичные потери фтористого водорода при той же температуре прокаливании технического фтористого алюминия.

Физические свойства фторированного глинозёма изменяются незначительно - несколько увеличивается содержание мелких фракций, уменьшается угол естественного откоса, снижается удельная поверхность, оставаясь при этом достаточно высокой. Увеличивается содержание примесей (железо, ванадий, фосфор, кремний и др.), преимущественно в допустимых пределах, так как многолетняя эксплуатация установок сухой очистки не выявила значимого негативного влияния фторированного глинозёма на технологию электролиза и сортность металла.

В ранее проведенных работах АО «КЭЗ» были исследованы физические характеристики, структура, сорбционная способность глиноземов с целью определения возможности использования их для адсорбции фтористого водорода при сухой очистке газов. Исследования показали, что определяющими свойствами глиноземов для их использования в установках сухой очистки газов являются величина удельной поверхности и зависящая от нее сорбционная емкость глиноземов. Было показано, что величина удельной поверхности зависит от содержания α -модификации Al_2O_3 , снижение α - Al_2O_3 сопровождается ростом удельной поверхности.

Было, также, исследовано распределение величины удельной поверхности и содержания α - Al_2O_3 по фракциям глинозема. Выявлено, что наибольшей величиной удельной поверхности обладают крупные фракции глинозема.

Исследована пористая структура промышленных глиноземов, изучено распределение суммарного объема пор по фракциям глинозема. Исследование пористой структуры показало, что промышленный глинозем в большинстве обладает достаточно развитым объемом переходных и микропор, что делает возможным использование их в качестве адсорбентов для адсорбции фтористого водорода.

В основном ранее проведенные исследования касались вопросов возможности использования промышленных глиноземов в установках сухой газоочистки. Внимания продукту адсорбции фтористого водорода глинозёмом фторированному глинозёму практически не уделялось. Однако, учитывая, что фторированный глинозем, образующийся в результате сухой очистки газов, по существу является сырьем для производства алюминия, актуальным является получение более полных представлений о характере взаимодействия фтористого водорода и оксида алюминия при сухой очистке газов, структуре фторированного глинозема и его свойствах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований:

1 Получен теоретический и экспериментальный материал о характере взаимодействия фтористого водорода и промышленного оксида алюминия (глинозема) при улавливании фтористого водорода в установках сухой очистки газов.

2 Выполнен теоретический анализ реакции фторирования глинозема при адсорбции им фтористого водорода из электролизных газов. Показано, что в условиях адсорбции фтористого водорода глиноземом в установках сухой очистки и глиноземной засыпки на корке электролита при парциальном давлении водяного пара, соответствующем максимально возможной относительной влажности воздуха в электролизном корпусе, парциальное давление фтористого водорода над глиноземом, находящимся на корке электролита, составляет пренебрежимо малую величину. Это теоретически подтверждает выявленное на практике отсутствие вторичного выделения адсорбированного глиноземом фтористого водорода при загрузке фторированного глинозема после сухой очистки газов в электролизер.

3 Исследована структура продукта адсорбции фтористого водорода оксидом алюминия. Измерения спектров ЯМР ядер ^{19}F проводились на импульсном спектрометре фирмы «Брукер» и спектрометре широких линий РЯ-2101. Результаты исследования показали, что в спектре ЯМР от ядер фтора наблюдается одна уширенная линия, второй момент которой сопоставим с вычисленным вторым моментом для случая, когда атомы фтора замещают атомы кислорода в решетке Al_2O_3 . Узкая компонента, которая могла бы соответствовать слабо связанным поверхностным атомам фтора, в спектре ЯМР не зарегистрирована.

4 Исследование влияния термообработки образцов фторированного глинозема до 400°C показало, что интенсивность и ширина линии ЯМР изменяется слабо, что свидетельствует о практически полном замещении атомов кислорода атомами фтора в решетке Al_2O_3 уже на стадии адсорбции фтористого водорода глиноземом.

5 Исследовано влияние сухой очистки газов на физические характеристики и химический состав глинозема, использованного в качестве адсорбента. Для фторированного глинозема характерны небольшие изменения угла естественного откоса, дисперсного состава, величины удельной поверхности и ряда других параметров. Увеличивается содержание примесей (SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , V_2O_5 , CaO , MgO , MnO , Cr_2O_3 , ZnO) однако, эти изменения происходят в допустимых пределах, что подтверждается практикой эксплуатации установок сухой очистки газов.

6 Проведены исследования сорбционной емкости промышленных глиноземов в лабораторных условиях. Рентгеноструктурный анализ и термографическое исследование глинозема, адсорбировавшего фтористый водород, подтвердили образование AlF_3 при нагревании до $\sim 300^\circ\text{C}$.

Оценка полноты решений поставленных задач. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработана и опробована в промышленном масштабе технология очистки газов глиноземом. В результате изучения дисперсного состава, физических и химических данных свежего глинозема доказана их высокая эффективность в качестве сорбента.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов. Полученные результаты подтверждают и научно обосновывают сложившуюся практику утилизации фторидов, улавливаемых в установках сухой очистки электролизных газов, путем возврата фторированного глинозема в электролизеры при электролитическом производстве алюминия, что имеет существенную практическую значимость.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Сопутствующий экономический эффект при возврате фторированного глинозема в электролизеры после установок сухой очистки газов, обоснованность которого показана в данной работе, определяется как экономия свежего фтористого алюминия при снижении его расхода. По итогам работы АО «КЭЗ» за 2013 год показано что завод выполняет все требования по нормам выбросов загрязняющих веществ. Так, общие выбросы фторидов составили 198 тонн (фтористый водород - 66,5, фториды неорганические - 131,9), при объеме ПДВ около 240 тонн. При этом удельные выбросы составили 0,87 кг/т А1 при норме 1 кг/т А1. Эффективность улавливания вредных веществ газоочистных установок составила 99,5%.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Работа выполнена на высоком научном уровне на основе теоретических исследований определяющих фазовый состав, сорбционные, физические, химические свойства с применением метода ядерно-магнитного резонанса, прибора «Сорби», Системы Анализа Изображений. Высокий уровень работы подтверждается результатами промышленных данных технологии сорбционной очистки газов глиноземом и утилизации фторидов с возвратом их в производство.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Буркат В.С., Друкарев В.А. Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия. СПб, 2005 г.
- 2 Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух. Министерство охраны окружающей среды. РФ, С.-Петербург, 2005г.
- 3 Алексеев Ю.Б., Буркат В.С., Дикун П.П., Мухленов И.П. Исследование адсорбционных свойств промышленного оксида алюминия применительно к смолистым веществам // Сборник научных трудов ВАМИ. - Л., 1982-с. 61-66.
- 4 Алексеев Ю.Б., Буркат В.С. Адсорбция полициклических ароматических углеводородов оксидом алюминия при сухой очистке газов // Сборник научных трудов ВАМИ. —Л., 1986. - с. 128-133.
- 5 Буркат В.С., Захарова Г.И. Исследование аэродинамических характеристик реактора для очистки газов во взвешенном слое глинозема //Труды ВАМИ-Л., 1981.
- 6 Патрахин И.Ю., Михалев Ю.Г., Исаева Л.А. Поглощение и потери фторидов различными глиноземами при нахождении их на криолит-глиноземной корке. Metallurgia цветных металлов, 2004 г.
- 7 Сираев Н.С., Овсянников В.И., Скоров В.Г. и др. // Повышение эффективности и надежности работы алюминиевых электролизеров: Сб. науч. тр. ВАМИ. СПб.: ВАМИ, 1998.
- 8 В. И. Алексеев, Л. А. Шварцман//Металлы. Изд-во АН СССР, 1965. № 1.
- 9 Г. Г. Сурсаев / Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук. ЦНИИ ЧМ, 1965.
- 10 М.Ш.Кац //Металлургическая и химическая промышленность Казахстана, 1961, № 3, с. 11-13.
- 11 Викторова Т.В., Матвеев Ю.А., Смола В.И., Буркат В.С., Истомин А.Г. Система транспорта глинозема современных установок сухой очистки газов. - В сб. «Научные исследования и проектные разработки в металлургии цветных металлов»-ОАО «ВАМИ»- СПб-2002 -с.151-157.
- 12 Буркат В.С., Смола В.И., Юсупов И.А. Высокоэффективная, сухая // Металлы Евразии. 1996. - N 6. - с. 88-91.
- 13 Буркат В.С., Смола В.И., Корабельникова Л.Л., Чашин А.И. Сухая очистка электролизных газов на Саянском алюминиевом заводе // Цветные металлы. - N 11. 1996 г. - с. 30-32.
- 14 Буркат В.С., Калужский Н.А., Смола В.И., Сафарова Л.Е. Современное состояние и пути повышения экологической безопасности производства алюминия // Цветные металлы. - 2001- N 12 - с. 89-94.
- 15 Отчет по научно-исследовательской работе "Определение потерь глинозёма и составление теоретического баланса расходных материалов и производственных потерь в процессе электролиза и изготовления 1 тонны алюминиевой чушки и катанки на Кандалакшском алюминиевом заводе". ВАМИ, СПб, 2003 г.

- 16 С.Грег, К.Синг. "Адсорбция, удельная поверхность, пористость", М., 1970.
- 17 Л.А.Исаева, П.В.Поляков. Глинозем в производстве алюминия электролизом. Из-во ОАО "Богословский алюминиевый завод", 2000г.
- 18 Смола В.И., Сафарова Л.Е., Гришин А.П., Метляева О.В. Снижение выбросов фтористых соединений при внедрении различных технических и конструктивных решений для электролизеров с верхним подводом тока и самообжигающимися анодами. Сб. науч. тр. ВАМИ. СПб.: ВАМИ, СПб, 1996 г.
- 19 Цветкова М.В., Попкова Л.А., Сусс А.Г., Тесля В.Г., Панов А.В. автоматизированная кристаллооптическая методика для количественного определения фазового и гранулометрического состава глинозема., 2006г.
- 20 Борисов А. Б. Большой экономический словарь. — М.: Книжный мир, 2003. — 895 с.
- 21 М.Я. Минцис, П.В. Поляков, Г.А. Сиразутдинов. Электрометаллургия алюминия. 2001.
- 22 О.Г. Передерий, Н.В. Микшевич. Охрана окружающей среды на предприятиях цветной металлургии 1991.
- 23 М.М. Ветюков, А.М. Цыплаков, С.Н. Школьников. Электрометаллургия алюминия и магния. Металлургия. Москва. 1987.
- 24 Г.В. Фёдорова, Г.Н. Кудряшова, С.М. Баранец, О.А. Лебедев, А.М. Цыплаков. Повышение эффективности производства алюминия и электродных материалов. Сборник трудов ВАМИ. 1986.
- 25 И.С. Качановская, Ю.А. Матвеев, В.М. Осовик, Н.С. Сираев. Производство алюминия. Сборник трудов ВАМИ. 1971.
- 26 М.Ф. Компанией, З.Ф. Лухманов. Пути совершенствования технологии производства на предприятиях алюминиевой промышленности. Москва. Цветметинформация. 1970.
- 27 С. Качановская, Н.С. Сираев, Н.В. Потоцкая. Цветные металлы. 1969.
- 28 М. Дробот, Т.И. Ольгина. Цветные металлы. 1973.
- 29 Ибрагимов А.Т., Пак Р.В. Электрометаллургия алюминия. Казахстанский Электролизный Завод. – Павлодар: 2009. – 256 с.
- 30 Ибрагимов А.Т., Пак Р.В. Технология производства алюминия на электролизерах АО «Казахстанский Электролизный Завод» – Павлодар: 2012. – 284 с.
- 31 Страус В. Промышленная очистка газов. М.: Химия, 1981. – 616 с.
- 32 Протасов В.Ф., Молчанов А.В. Экология, здоровье и природопользование в России. М.: Финансы и статистика, 1995. – 525 с.
- 33 Н.А.Черемисин, Ю.С.Карташов, З.Ф.Дашкина (БрАЗ). Использование отработанной шихты установки сухой очистки газов в производстве алюминия, "Цветная металлургия, № 11, 1990г.
- 34 Отчет по теме: «Технико-экономическая и экологическая оценка освоения проектных показателей технологии "сухих" газоочисток, транспорта глинозема и процесса электролиза в корпусах 5, 6 с использованием фторированного глинозема». ВАМИ, СПб, 2003 г.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН
ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Аубакиров Алмат Муканович

**Улавливание и утилизация фторидов глиноземом при сухой очистке
газов производства алюминия**

6М0709 - МЕТАЛЛУРГИЯ

**Реферат
диссертации на соискание академической степени магистра техники и
технологии**

Павлодар, 2014

Реферат

Диссертация магистра металлургии содержит 68 страниц, 26 рисунок, 34 литературных источника.

Улавливание и утилизация фторидов глиноземом при сухой очистке газов производства алюминия

Эффективное обезвреживание технологических газов при электролитическом получении алюминия является одним из необходимых условий развития алюминиевой промышленности. Специфика производства алюминия связана с применением сырьевых компонентов, содержащих фтористые и сернистые соединения, углерод, каменноугольный пек. В результате термохимических и электрохимических процессов при электролизе криолит-глиноземных расплавов из электролизеров выделяются фтористый водород, фтористые соли, диоксид серы, оксид углерода, пыль и смолистые вещества, содержащие полициклические ароматические углеводороды, ряд из которых обладает канцерогенными свойствами. Многие из этих веществ классифицируются как загрязняющие вещества 1 и 2 классов опасности.

Степень утилизации фтористого водорода явно не достаточна, поскольку по отчетным данным алюминиевых заводов составляет не более 80-85 %. В последнее время наиболее совершенной, отвечающей современным требованиям по охране атмосферного воздуха, считается система «сухой» очистки замкнутым контуром, состоящая из реакторов - адсорберов, обеспечивающих контакт отходящих от электролизеров газов с глиноземом, обладающим сорбционными свойствами, и рукавных фильтров для улавливания фтористого глинозема и твердых частиц.

Для минимизации негативного воздействия производства алюминия на окружающую среду необходимо решение двух ключевых проблем: эффективная локализация и удаление загрязняющих веществ, выделяющихся из электролизеров, укрытиями и системой газоотсоса и обеспечение максимально возможного обезвреживания загрязняющих веществ в газоочистных установках.

Значение удельных выбросов вредных веществ не в полной мере характеризует их воздействие на здоровье человека. В процессе работы предприятия могут быть отдельные периоды, когда разовые выбросы могут достигать больших значений и концентрация вредных веществ в воздухе на рабочих местах и в пределах санитарно-защитной зоны превышать гигиенические нормативы, поэтому во многих странах также существуют ограничения по максимальному содержанию фтористых соединений в воздухе. Для снижения выбросов вредных веществ в атмосферу используются различные методы очистки газов. Наиболее эффективным методом очистки электролизных газов является сухая адсорбционная очистка. Сухая сорбционная очистка газов основана на адсорбции фтористого водорода глиноземом, служащим сырьем для получения алюминия.

Глинозем, являющийся сырьем для производства алюминия, обладает хорошими адсорбционными свойствами и эффективно улавливает фтористый водород и ПАУ. В результате получается фторированный глинозем, поступающий в электролизеры. Это обеспечивает практически полную утилизацию уловленных фторидов путем возврата его в электролизеры без дополнительной переработки. В то же время изучение вопросов, связанных с утилизацией фторированного глинозема, в большинстве случаев ограничивается химическим анализом - определением содержания в нем фтора.

Учитывая, что фторированный глинозем, образующийся в результате сухой очистки газов, по существу является сырьем для производства алюминия, актуальным является получение более полных представлений о характере взаимодействия фтористого водорода и оксида алюминия при сухой очистке газов, структуре фторированного глинозема и его свойствах.

Целью работы является исследование улавливания фторидов глиноземом, в т.ч. изучение структуры, состава и свойств фторированного глинозема при сухой очистке электролизных газов.

В работе представлен:

- Теоретический анализ равновесия в системе фтористый водород - оксид алюминия применительно к сухой очистке электролизных газов;
- Изучение состава, физических и адсорбционных свойств фторированного глинозема;
- Изучение изменения состава фторированного глинозема в сравнении с исходным глиноземом;

Научная новизна работы заключается в том, что впервые экспериментально путем измерения спектров ЯМР ядер ^{19}F доказано, что уже на стадии адсорбции фтористого водорода оксидом алюминия (глиноземом) при сухой очистке электролизных газов происходит практически полное замещение атомов кислорода атомами фтора в решетке молекулы Al_2O_3 .

Показано, что в условиях загрузки фторированного глинозема после сухой очистки в электролизер, выделение фтористых соединений происходит не в большей степени, чем при традиционном использовании фтористого алюминия.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: VII Международной научно – практической конференции «Научно - технический прогресс в металлургии» (Темиртау 2013) на тему «Опыт очистки газов от фтористых соединений при электролитическом получении алюминия»; научно – студенческом вестнике ПГУ имени С. Торайгырова «Улавливание и утилизация фтористых веществ при электролитическом производстве алюминия как эффективный путь улучшения экологической обстановки города»; вестнике ИнЕУ – «Преимущество сухой сорбционной очистки газов на АО «Казахстанский Электролизный завод»».

Справка
о выполнении индивидуального учебного плана

ФИО магистранта: Аубакиров Алмат Муқанович

Факультет: Химии и металлургии

Специальность: 6М0709 – металлургия

№	Список проделанных работ по ИУП	Дата исполнения	Замечание
1	Педагогическая практика		-
2	Исследовательская практика		-
3	Научно-исследовательская работа		-
4	Публикация статьи в «веснике ИнЕУ»		-
5	Публикация в «веснике ПГУ»		-
6	Научно–практическая конференция «Научно - технический прогресс в металлургии»	2013 год	-
7	Разработка и согласование плана диссертации с научным руководителем	сентябрь 2012 год	-
8	Сбор материала, анализ полученных данных	апрель–октябрь 2013 год	-
9	Выезд в зарубежные организации на научную тсажировку	2013 год	-
10	Описание основной части диссертации	декабрь-февраль 2014 год	-
11	Статистическая обработка материалов исследований	март 2014 год	-
12	Представление работы на кафедре	май 2014 год	-
13	Защита магистерской диссертации	июнь 2014 год	-

Научный руководитель

Ибраев И.К

Заведующий кафедрой

Жакупова А.Н

Резюме

Магистрант – А.М. Аубакиров

Научный руководитель – И.К. Ибраев

Инновационный Евразийский Университет (г. Павлодар)

Улавливание и утилизация фторидов глиноземом при сухой очистке газов производства алюминия

В диссертационной работе рассмотрен существующий метод очистки газов. В работе рассмотрены и исследованы: физические свойства, удельная поверхность и фазовый состав глиноземов; потери фтора при термообработке: влияние фторированного глинозема на воздух рабочей зоны электролизного корпуса.

Полученные результаты подтверждают и научно обосновывают сложившуюся практику утилизации фторидов, улавливаемых в установках сухой очистки электролизных газов, путем возврата фторированного глинозема в электролизеры при электролитическом производстве алюминия, что имеет существенную практическую значимость.

Summary

Undergraduate – A.M. Aubakirov

Supervisor – I.K. Ibraev

Innovative University of Eurasia(Pavlodar)

Capture and recycle fluoride alumina for dry gas cleaning aluminum production

The thesis examined the existing method of gas purification. In this paper we considered and investigated: physical properties, surface area and phase composition of alumina; fluorine loss during heat treatment: the impact of fluorinated alumina electrolysis workplace air corps.

The results obtained confirm and scientifically justify the current practice of disposing of fluoride trapped in dry cleaning facilities electrolysis gases by returning fluorinated alumina electrolysis in the electrolytic production of aluminum, which is of considerable practical importance.

Түйіндеме

А.М. Әубәкіров

И.К. Ибраев

Инновациялық Еуразия университеті (Павлодар қ.)

Алюминий өндірісіндегі глиноземмен фторидтерді газдарды тазалауда залалсыздандыру және ұстау.

Диссертациялық жұмыста газдарды тазалау әдістері қарастырылды. Жұмыста зерттелген және қарастырылған мәселелер физикалық қасиеттері, меншікті беттік және глиноземның фазалық құршы, жылуөндеуде фтордың шығыны; электролиз корпусының жұмыс аумағындағы ауаға фторланған глиноземның әсері.

Алынған нәтежелер қазіргі тәжірибедегі фторидтерді залалсыздандыруды қалыптасып отырған, электролиз газдарын құрғақ тазалау қондырғыларда ұстау, алюминийды электролиттік өндірісінде электролизерларда фторланған глиноземды қайта өндеу ғылыми тұрғандан дәлелденіп, анықталды, оның тәжебелік мәні зор.