

ТОДОРОВ Сергей Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МЕТОДА
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ И
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность: 05.16.02 – металлургия черных, цветных и
редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2007

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Лайнер Юрий Абрамович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Утков Владимир Афанасьевич
доктор химических наук, профессор
Горичев Игорь Георгиевич

Ведущая организация: Российский университет дружбы народов
(Инженерный факультет)

Защита состоится 11 апреля 2007 г. в 10⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 002.060.03 при Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу:
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 49, актовый зал
(тел./факс 135-62-56).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат разослан 7 марта 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук

К.В. Григорович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Постоянно расширяющееся производство (в России в среднем на 4% в год) и потребление алюминия неизбежно сопровождается увеличением объема получения глинозема и ростом добычи сырья. В связи с ростом производства глинозема все более остро встает ряд вопросов: комплексная переработка исходного сырья и промпродуктов; уменьшение расхода энергии и повышение эффективности основных переделов; улучшение экологической обстановки на предприятиях. Решение таких проблем возможно прежде всего с внедрением в производство современных и передовых технологий.

В настоящее время получение глинозема по щелочному процессу Байера является основным методом, по которому работают предприятия глиноземной промышленности. Наиболее продолжительным переделом в данном методе является процесс декомпозиции алюминатных растворов. Внедрение технологий, которые позволят уменьшить продолжительность процесса декомпозиции алюминатного раствора, приведет к значительному экономическому эффекту и росту общей производительности глиноземного предприятия.

Кроме того, в глиноземном производстве образуется большое количество растворов – подшламовых вод и других щелочных растворов слабой концентрации, которые требуют утилизации. Получение из таких растворов концентрированной каустической щелочи и осадка – гидроксида алюминия – позволило бы получить дополнительную прибыль. Большое количество таких растворов также может представлять опасность для экологической обстановки в районе размещения производства.

В настоящей работе рассматривается возможность применения одного из мембранных методов – электродиализа – в глиноземном производстве для переработки как высококонцентрированных, так и слабых алюминатных растворов. Электродиализ представляется перспективным и современным высокоэффективным методом переработки как с экономической, так и экологической точек зрения.

С помощью электродиализа можно интенсифицировать процесс декомпозиции крепких алюминатных растворов путем доведения его до значений каустического модуля, при котором начинается интенсивное выпадение гидроксида алюминия из алюминатного раствора, с последующим осаждением гидроксида алюминия с помощью затравки, что позволит сократить общее время декомпозиции примерно в три раза.

Из растворов со слабой концентрацией щелочи методом электродиализа можно получить крепкий раствор каустической щелочи, а в качестве осадка – гидроксид алюминия, из которого в дальнейшем можно получить товарный глинозем или синтезировать различные виды коагулян-

тов. В данном случае электродиализ попутно решает еще одну важную проблему – утилизацию сточных вод, что очень важно для улучшения экологической обстановки на действующих предприятиях.

Цель и задачи работы

Цель настоящей работы – создание научных и технологических основ интенсификации разложения крепких и концентрирования слабых алюминатных растворов методом электродиализа в глиноземной промышленности.

Сформулированы и решены следующие задачи:

- проведение термодинамических расчетов с целью обоснования применения метода электродиализа для разложения и концентрирования алюминатных растворов;
- изучение кинетики разложения и концентрирования модельных и реальных алюминатных растворов;
- исследование механизма зародышеобразования, протекающего во время процесса электродиализа;
- определение физико-химических, структурных свойств, химического и фазового состава осадков, получаемых методом электродиализа из реальных алюминатных растворов, исследование возможности его дальнейшей переработки и получения из него коагулянтов;
- оценка возможности применения метода электродиализа с целью ускорения процесса декомпозиции концентрированных алюминатных растворов;
- получение концентрированного раствора каустика из слабых алюминатных растворов методом электродиализного концентрирования;
- разработка аппаратно-технологической схемы применения электродиализа в глиноземной промышленности и оценка ее технико-экономической эффективности.

Научная значимость и новизна

Выявлены термодинамические и кинетические особенности процесса электродиализного разложения и концентрирования алюминатных растворов различной концентрации.

Рассчитаны значения свободной энергии Гиббса $\Delta_f G^0$ ионов $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ и $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, определена зависимость свободной энергии Гиббса от количества OH^- групп для гидроксидов элементов 3 группы периодической системы.

Прослежена зависимость относительной доли гидроксокомплексов алюминия β (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$, $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$) от pH раствора. Так, при pH = 10?14 преимущественно существуют ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ и $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, а ион $\text{Al}(\text{OH})_3$, проявляющий минимальную растворимость, существует в интервале pH = 7?8.

Рассчитаны и построены диаграммы растворимости гидроксида алюминия и алюмината натрия в зависимости от pH раствора. Данные

диаграммы наглядно показали, что с понижением pH растворимость Al_2O_3 и $NaAlO_2$ уменьшаются, что ведет к выпадению осадка в процессе электродиализа.

Построена математическая модель зародышеобразования, происходящего при осаждении гидроксида алюминия в процессе электродиализа на основании экспериментальных данных, что позволило выявить и описать его механизм.

Проведены исследования по изучению осадков электродиализа алюминатных растворов. Показано, что при глубоком разложении крепких алюминатных растворов образующийся осадок имеет аморфное строение, при электродиализе алюминатных растворов с низкой концентрацией в осадке преобладает байерит. При электродиализе крепких алюминатных растворов до предела их стойкости и дальнейшем осаждении затравки с помощью активного гидрата получен стандартный гидроксид алюминия гиббситовой структуры.

Достоверность полученных результатов

Методологической основой всего направления исследования послужили современные методы физико-химического анализа. При изучении химизма реакций, химического и фазового составов исходных материалов и продуктов использованы методы атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой, традиционного химического и рентгенофазового анализа, дериватографический метод.

Обработка экспериментальных данных при описании модели зародышеобразования, происходящего при осаждении гидроксида алюминия, и построение зависимости растворимости Al_2O_3 , и $NaAlO_2$, а так же зависимости относительной доли гидроксокомплексов алюминия от pH проведена на ЭВМ с помощью программы «MathCAD 12».

Достоверность сделанных выводов подтверждается совпадением данных с результатами, основанными на химических и физических методах анализа.

Практическая ценность

Предложен комбинированный способ декомпозиции крепких алюминатных растворов: первый этап – электродиализное разложение раствора до $\alpha_k = 1,2?1,3$ (значение каустического модуля, при котором наблюдается предел устойчивости алюминатного раствора, при дальнейшем снижении α_k начинается интенсивное выпадение гидроксида алюминия в осадок); второй этап – дальнейшее осаждение гидроксида алюминия с помощью ранее приготовленной затравки, как при обычном процессе декомпозиции. Данная схема позволяет значительно сократить общую продолжительность декомпозиции – самого длительного процесса в глиноземном производстве.

Разработан и проведен расчет технико-экономической эффективности переработки подшламовой воды методом электродиализного кон-

центрирования с получением крепкого раствора каустической щелочи и гидроксида алюминия в виде электродиализного осадка, который в дальнейшем может быть направлен на получение глинозема или коагулянтов. Помимо высокой экологической чистоты предложенной технологии, проведенные расчеты показали, что концентрирование слабых растворов методом электродиализа экономически целесообразно и рентабельно.

Основные положения, выносимые на защиту:

- данные по кинетике концентрирования модельных и реальных крепких и слабых алюминатных растворов при различных плотностях тока и начальных концентрациях;

- результаты по термодинамическому обоснованию процесса электродиализа для алюминатных растворов;

- результаты математического моделирования процесса зародышеобразования, происходящего при осаждении гидроксида алюминия в алюминатном растворе;

- технология электродиализного концентрирования слабых алюминатных растворов с получением концентрированного щелочного раствора и электродиализного осадка – гидроксида алюминия, направляемого на получение глинозема или на синтез коагулянтов.

Апробация работы. Результаты работы и основные положения были доложены и обсуждены на Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); XV Международном симпозиуме ICSOBA-2004 «Алюминиевая промышленность в мировой экономике: проблемы и перспективы развития» (Санкт-Петербург, 2004); I и II Международных научно-практических конференциях «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы.» (Москва, 2004 и 2006 гг.); II и III ежегодных конференциях молодых специалистов ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН (Москва, 2005 и 2006 гг.); Совместном семинаре РАН и РУСАЛ (Москва, 2006).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 7 статей, 3 тезиса.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованных источников из 132 наименований. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков и 10 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Литературный обзор. Обработаны и систематизированы представленные в различных источниках данные о мембранных методах, их классификация, описаны процессы, протекающие при использовании мембранных методов, приведены примеры применения электродиализа в промышленности.

Критический анализ литературных данных показал, что:

– вопросу использования мембранных методов (в частности электродиализа) в промышленности уделено недостаточно внимания, которого они заслуживают;

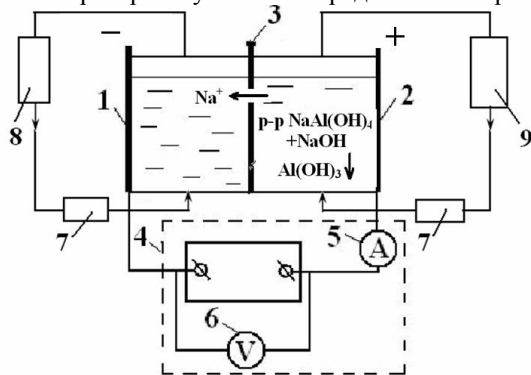
– метод электродиализа находит применение в разных отраслях промышленности для концентрирования растворов, очистки вод и водных растворов электролитов, разделения смесей;

– практически не встречается упоминаний об использовании электродиализа в глиноземной промышленности;

– исследования по кинетике и термодинамике электродиализного разложения и концентрирования алюминатных растворов не проводились.

На основании анализа опубликованных работ выбрано направление проведенных исследований, сформулированы основные задачи диссертации.

2. Объекты исследований, методика экспериментов, исходные растворы и реагенты. Приведено описание лабораторной установки – электродиализной ячейки и способов ее подключения (без циркуляционного контура и с его наличием), описаны физические и химические характеристики гетерогенной катионитовой мембраны МК-40. Данные показывают, что высокая степень стойкости мембран данного вида в щелочной среде делает их пригодными для использования в глиноземной промышленности. Эскиз лабораторной установки представлен на рис. 1.



1 – катод; 2 – анод; 3 – катионообменная мембрана МК-40;
4 – источник питания постоянного тока Instek SPS-1820; 5 – амперметр;
6 – вольтметр; 7 – насосы; 8 – емкость со слабым раствором NaOH;
9 – емкость с исходным алюминатным раствором

Рис 1. Двухкамерный лабораторный электродиализатор с циркуляционным контуром через анодную и катодную ячейки.

Описаны методики анализа и выполнения экспериментальных исследований. В качестве объектов исследования выбраны алюминатные растворы – модельные и реальные. Модельные растворы готовились из реагентов квалификации ЧДА, реальные растворы представлены: концен-

трированными алюминатными растворами (г/л: Al_2O_3 – 130?160; $Na_2O_{общ}$ – 150?160; Na_2O_k – 135?145; Fe_2O_3 – 0,02?0,03) и низкоконцентрированными алюминатными растворами – подшламовой водой (г/л: Na_2O_t – 2?15; Na_2O_k – 0,5?5; Al_2O_3 – 0,5?3) и фильтратом производства ГОХА (гидрооксихлорида алюминия) (г/л: Na_2O_t – 18?34, Na_2O_k – 1?3, Al_2O_3 – 1?4).

Для оценки количества щелочи в растворе использовалось кислотно-основное титрование 0,1 N раствором соляной кислоты, рентгеновская съемка порошкообразных осадков электродиализа производилась на дифрактометре ДРОН-3М, количественный спектральный анализ твердых осадков электродиализа проводился при помощи кварцевого спектрографа ИСП-30, точную концентрацию элементов в растворах определяли методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (плазменный спектрометр «Ultima 2» фирмы Jobin Yvon). Пробное коагулирование воды синтезированными коагулянтами выполнялось на установке типа «Капля» с постоянным механическим перемешиванием.

3. Термодинамические и кинетические особенности процесса электродиализа. Приведена диаграмма Пурбе для алюминатных растворов, которая позволяет определить термодинамически стабильные состояния в зависимости от величины потенциала и pH раствора, приведенные уравнения выражают зависимость электродных потенциалов от активностей ионов и соотношения между активностями ионов, находящихся в равновесии с твердой фазой.

В результате расчета с помощью MathCAD 12 получена следующая зависимость свободной энергии Гиббса от количества OH⁻ групп для гидроксидов элементов 3 группы периодической системы:

$$\Delta_f G^0 (Me(OH)_n^{3-n})^+ - \Delta_f G^0 (Me^{3+}) = 4,187 \cdot (-54,245 \cdot n + 1,02 \cdot n^2), \quad (1)$$

Где $\Delta_f G^0$ – свободная энергия Гиббса, кДж/моль
n – количество OH⁻ групп.

Зная зависимость (1), можно определить свободную энергию Гиббса для ионов $Al(OH)_5^{2-}$ и $Al(OH)_6^{3-}$, которая составляет -357,96 ккал/моль (-1498,06 кДж/моль) и -402,858 ккал/моль (-1685,96 кДж/моль) соответственно.

Используя полученные выше значения $\Delta_f G^0$ для ионов $Al(OH)_5^{2-}$ и $Al(OH)_6^{3-}$, была рассчитана зависимость относительной доли гидроксокомплексов алюминия β от pH раствора, которая представлена на рис. 2. Из анализа рисунка следует, какой гидроксокомплекс алюминия существует при заданном значении pH. Так, например, при pH = 12 преимущественно существует только ион $Al(OH)_6^{3-}$, а ион $Al(OH)_5^{2-}$, проявляющий минимальную растворимость, будет существовать примерно при pH = 7?8.

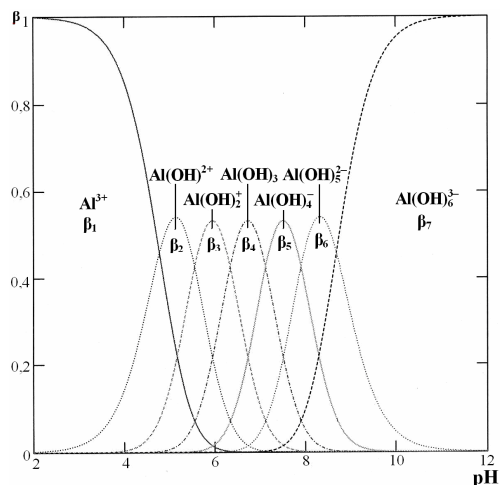


Рис. 2 Зависимость относительной доли гидроксокомплексов алюминия β от pH

Данные рис. 2 удобнее представить в виде рис. 3:

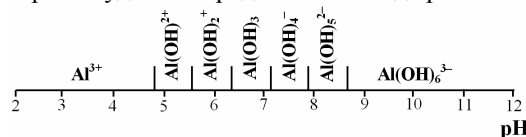


Рис.3 Ионы вида $\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n}$, существующие в растворе, в зависимости от pH

Проведен расчет зависимости растворимости Al_2O_3 от pH, для чего требуется рассмотреть реакции взаимодействия Al_2O_3 с образованием различных ионов алюминия.

Рассмотрены реакции: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ = 2\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_2^+$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{H}^+$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_5^{2-} + 4\text{H}^+$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_6^{3-} + 6\text{H}^+$. Для каждой реакции найдена зависимость pH от логарифма растворимости и построена суммарная кривая.

Полученная кривая представлена на рис. 4

Получено, что при $\text{pH} = 6,7$ наблюдается минимальная растворимость – $\text{pH}_{\text{тнз}}$ (pH точки нулевого заряда), что соответствует отсутствию заряда на Al_2O_3 .

При $\text{pH} < \text{pH}_{\text{тнз}}$ частицы Al_2O_3 имеют положительный заряд, а при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{тнз}}$ – отрицательный заряд за счет абсорбции OH^- групп.

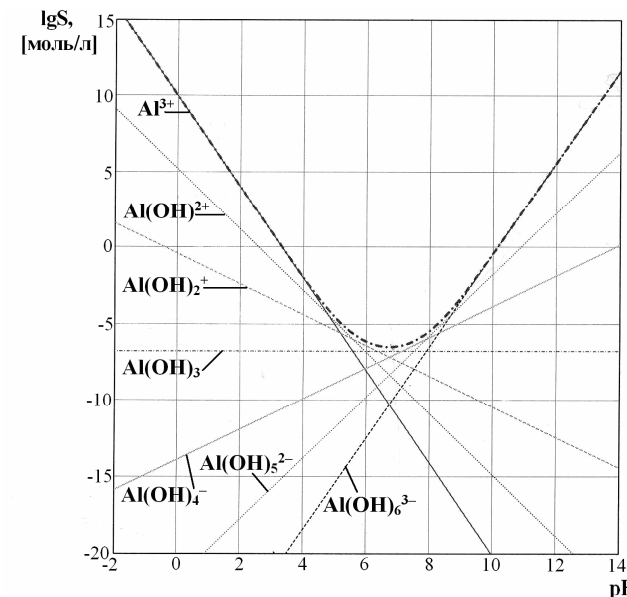


Рис. 4 Зависимость логарифма растворимости Al_2O_3 ($\lg S$) от pH

Максимальная скорость осаждения, согласно принципам коллоидной химии (ДЛФО), будет наблюдаться в точке нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{тнз}}$).

Полученные теоретические выводы хорошо согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, понижая pH раствора различными методами (в том числе электродиализом) можно добиться максимально полного осаждения гидроксида алюминия.

Аналогично рассчитана и построена зависимость растворимости NaAlO_2 от pH, представленная на рис. 5



Рис. 5 Зависимость логарифма растворимости NaAlO_2 от pH

По мере понижения pH раствора, степень растворимости NaAlO_2 постоянно понижается. Таким образом, применяя электродиализ для снижения pH раствора, степень осаждения NaAlO_2 будет возрастать.

Рассмотрены кинетические закономерности зародышеобразования, которое происходит при электродиализном осаждении гидроксида алюминия.

Учитывая положения теории Гилера и Сакса, в качестве теоретических моделей выбраны три варианта зародышеобразования:

1) Трехмерный рост зародышей с постоянной скоростью, который описывается уравнением:

$$\alpha_1(\tau) = 1 - \cosh \frac{\tau}{\sqrt{2}} \cos \frac{\tau}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

где $\alpha(\tau)$ – доля осажденного гидроксида алюминия

2) При случае зародышеобразования с постоянной скоростью и одномерном росте зависимость $\alpha(\tau)$ имеет вид:

$$\alpha_2(\tau) = 1 - \cos \tau \quad (3)$$

3) Случай мгновенного зародышеобразования без разветвления при трехмерном росте:

$$\alpha_3(\tau) = \tau^3 \quad (4)$$

Графическое изображение теоретических зависимостей, описываемых уравнениями (2) – (4), представлена на рис. 6

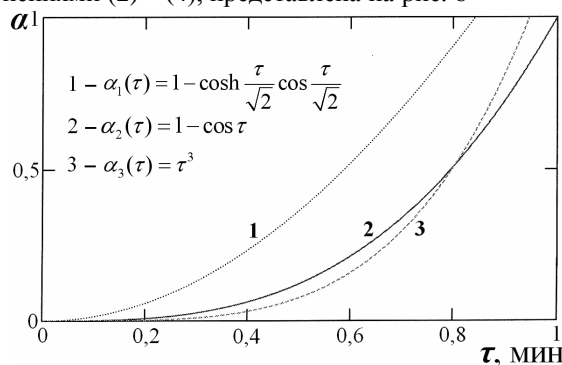


Рис. 6 Теоретические зависимости доли осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ от безразмерного времени

Экспериментальная кривая зависимости доли осаждения $\alpha(t)$ гидроксида алюминия ближе всего описывается зависимостью (5):

$$\alpha(t) = 7,601 \cdot 10^{-5} - t \cdot 3,493 \cdot 10^{-3} + t^2 \cdot 1,614 \cdot 10^{-5} - t^3 \cdot 1,318 \cdot 10^{-8} \quad (5)$$

На рис. 7 представлены результаты проведенного сопоставления экспериментальных и теоретических данных:

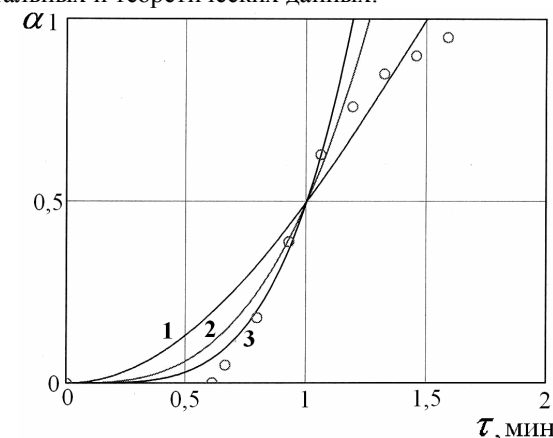


Рис. 7 Сопоставление практических данных (точки) с теоретическими кривыми разных моделей зародышеобразования.

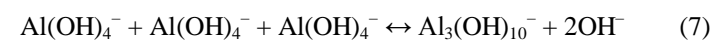
Сопоставив теоретические и экспериментальные данные (рис. 7), получим, что экспериментальные данные больше всего соответствуют модели №3. Это означает, что в алюминатном растворе при протекании процесса электродиализа наблюдается мгновенное зародышеобразование без разветвления при трехмерном росте частиц.

Найденные математические закономерности позволяют представить схему механизма осаждения гидроксида алюминия при электродиализе:

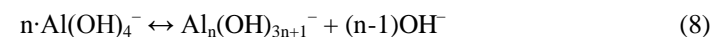
образование димеров по уравнению (6):



и тримеров (7):



или в общем виде по уравнению (8):



4. Использование электродиализа для разложения концентрированных алюминатных растворов. Кривые электродиализного разложения крепкого алюминатного раствора представлены на рис. 8:

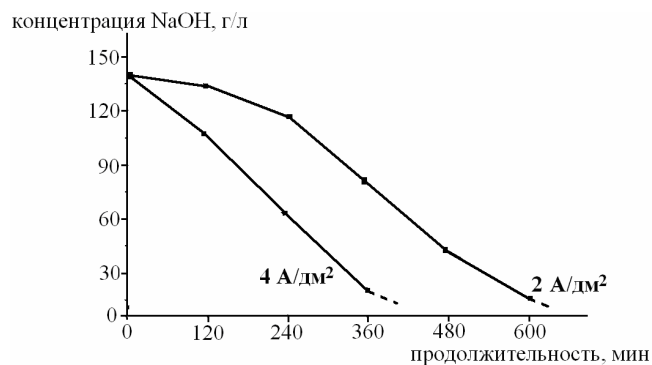


Рис. 8 Зависимость концентрации щелочи в анодной камере от продолжительности электродиализа

При плотности тока равной 4 А/дм^2 наблюдается сильное вспенивание раствора в анодной камере, температура раствора к концу процесса достигла 46°C (при начальной температуре $22,3^\circ\text{C}$). Сильный нагрев раствора при плотности тока 4 А/дм^2 снижает сроки работы мембран и ведет к перерасходу электроэнергии. При плотности тока в 1 А/дм^2 скорость перехода ионов Na^+ из анодной камеры в катодную очень низка, вследствие чего продолжительность процесса резко увеличивается. Поэтому оптимальной плотностью тока при разложении алюминатного раствора выбрана плотность тока около 2 А/дм^2 .

Порошки, полученные при разложении крепкого алюминатного раствора, имеют аморфную структуру. Подобное строение имеют осадки, которые были высушены при комнатной температуре. Сушка же осадка непосредственно после электродиализа при температурах выше 70°C в сушильном шкафу приводит к потере аморфного состояния.

Порошок, высушенный при комнатной температуре, при дальнейшем нагреве и выдержке в течение часа даже при 150°C сохраняет свои аморфные свойства.

Предложен метод разложения концентрированных алюминатных растворов методом электродиализа с последующей декомпозицией, что позволит сократить наиболее продолжительный процесс при производстве глинозема методом Байера – процесс декомпозиции («выкручивания») алюминатных растворов – разложение крепких алюминатных растворов с выделением в осадок гидроксида алюминия. Ускорение процесса декомпозиции возможно путем введения дополнительного передела – удаления части щелочи из маточного раствора методом электродиализа до границы его устойчивости ($\alpha_k=1,2?1,3$) с дальнейшей декомпозицией раствора как при обычном разложении – введением активной затравки с целью более полного осаждения гидроксида алюминия.

Смешанный цикл электродиализ + декомпозиция по сравнению с обычным циклом Байера обладает рядом преимуществ: наблюдается более глубокое разложение алюминатного раствора, отпадает необходимость в операции разбавления и, следовательно, предоставляется возможность работать с более концентрированными растворами. Суммарное время декомпозиции сокращается до $10?15$ часов. При осаждении гидроксида алюминия при $\text{ZO} = 1,5$ и 30°C при постоянном перемешивании полнота его выделения достигла 70% за 6 часов при среднем размере частиц 40 мкм . Меняя затравочное отношение и температуру осаждения гидроксида алюминия, можно получать глинозем разной крупности, в том числе и песчаный (со средним размером частиц $80?100 \text{ мкм}$), интерес к которому значительно возрос за последнее время.

5. Применение метода электродиализа для концентрирования слабых алюминатных растворов. В главе рассмотрено концентрирование модельных щелочных и реальных алюминатных растворов глиноземного производства с помощью метода электродиализа, исследованы получаемые осадки и изучена возможность их использования в качестве сырья для синтеза коагулянтов – сульфата, оксосульфата и гидрооксихлорида алюминия. В качестве продукта концентрирования получена чистая каустическая щелочь с концентрацией не менее 20% , что делает возможным ее повторное применение в голове процесса.

На рис. 9 приводится зависимость плотности тока i от продолжительности процесса электродиализа, необходимого для достижения концентрации NaOH в катодной камере, равной 30 г/л . Чем больше анодная плотность тока, тем меньше времени требуется для достижения одинаковой концентрации NaOH в катодной камере, в интервале изменения плотности тока от 2 до 4 А/дм^2 наблюдается практически линейная антибатная зависимость плотности тока от времени – это означает, что скорость перехода ионов Na^+ из анодной камеры в катодную, а значит и скорость концентрирования щелочи, прямо пропорциональна плотности тока, подаваемого на электродиализную ячейку.

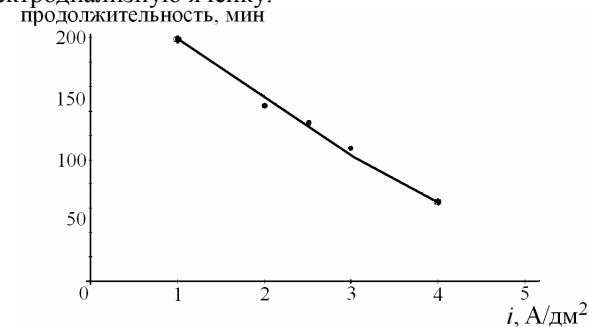


Рис. 9 Зависимость плотности тока i от времени достижения концентрации NaOH в катодной камере 30 г/л

Для возврата оборотной щелочи в глиноземное производство необходимо, чтобы ее концентрация была не ниже 15% (150 г/л).

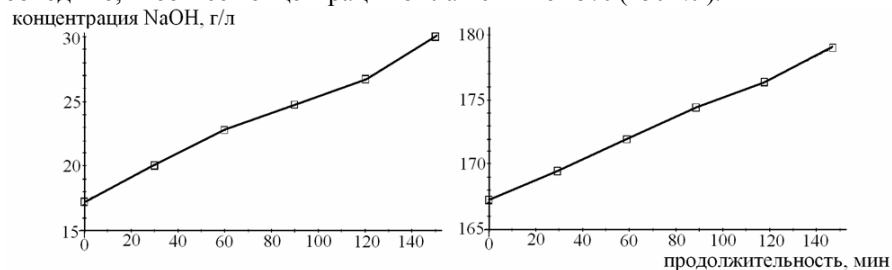


Рис.10 Зависимость концентрации щелочи в катодной камере от длительности электролиза при плотности тока 2 A/дм^2 (начальные концентрации щелочи в катодных камерах: 17,2 г/л и 167 г/л соответственно)

Анализ рис. 10 показывает, что скорость перехода ионов Na^+ в катодную камеру практически не зависит от начальной концентрации NaOH в катодной камере. Таким образом, концентрирование щелочи до 15% и более в катодной камере возможно и при этом скорость перехода ионов Na^+ остается практически постоянной.

Путем многократного повторения концентрирования исходного раствора, заливаемого в анодную камеру (или обеспечив циркуляцию раствора через анодную камеру), в катодной камере можно получить щелочной раствор крепостью от 150 г/л NaOH и выше, который можно повторно использовать в технологии производства глинозема.

Ниже, на рис. 11, представлены зависимости концентрирования подшламовой воды (г/л: $\text{Na}_2\text{O}_T - 13,3$ ($\text{NaOH} - 17,2$); $\text{Na}_2\text{O}_K - 3,2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,7$) и модельного раствора с одинаковой начальной концентрацией по щелочи $-17,2 \text{ г/л NaOH}$ при разных плотностях тока. В анодную и катодные камеры заливались одни и те же растворы.

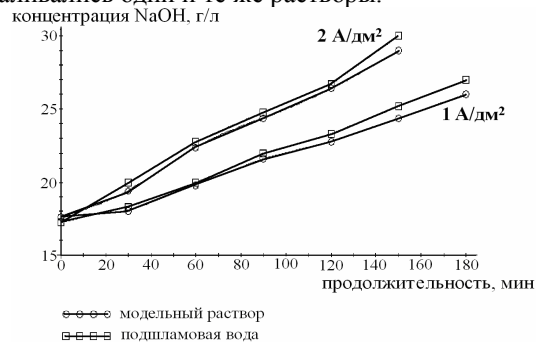


Рис.11 Зависимость концентрации щелочи в катодной камере от продолжительности электролиза.

Видно, что скорость концентрирования реальных и модельных растворов одинаковой концентрации практически совпадает.

На представленном ниже рис. 12 показана динамика электродиализного концентрирования щелочи в катодной камере из фильтрата ГОХА (г/л: $\text{Na}_2\text{O}_T - 32,7$ ($\text{NaOH} - 42,4$); $\text{Na}_2\text{O}_K - 3,6$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3,2$) при разных плотностях тока. В анодную и катодные камеры заливался один и тот же раствор.

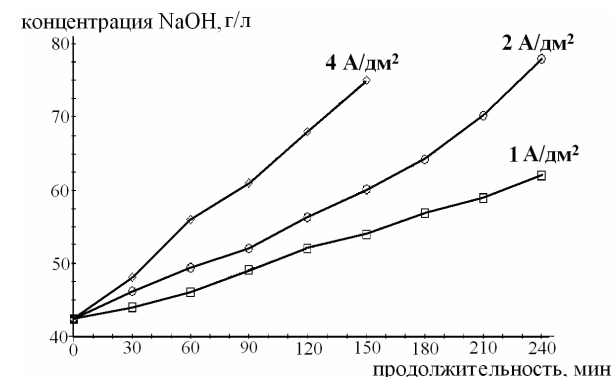


Рис. 12 Динамика электродиализного концентрирования щелочи в катодной камере из фильтрата ГОХА при разных плотностях тока

Из рисунка видно, что скорость достижения одинаковой концентрации NaOH в катодной камере в интервале изменения плотности тока практически линейно зависит от времени, как и при концентрировании модельных растворов.

Проведены исследования по концентрированию реальных растворов на электродиализаторе с циркуляционным контуром. При концентрации фильтрата с участка производства ГОХА ОАО «Бокситогорский глиноземный завод» с помощью насосов растворы прокачивались через катодный (0,5 л раствора натриевой щелочи с концентрацией 1,6 г/л для создания электропроводности) и анодный объемы ячейки (2,5 л) со скоростью 0,1 л/мин. При плотности тока 4 A/дм^2 разность потенциалов составляла 8,2 В. Через 2,5 часа работы в растворе, циркулирующем через катодный объем была найдена только каустическая щелочь $\text{Na}_2\text{O} - 41 \text{ г/л}$, общий объем раствора с учетом объема ячейки составил 0,65 л. Работа, совершаемая током, составила 576 кДж (160 Вт·час). Общие энергетические затраты на обработку 1 м^3 фильтрата производства ГОХА требуют 64 кВт·час электроэнергии, на выделение одного килограмма Na_2O_K затрачивается 6,3 кВт·час электроэнергии.

Общий объем реальной подшламовой воды при электродиализном концентрировании (состава г/л: $\text{Na}_2\text{O}_T - 3$; $\text{Na}_2\text{O}_K - 2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,5$; SO_3

– 5,3), циркулирующей через анодную камеру электродиализатора, составлял 2 л. Объем раствора, циркулирующего через катодный объем – 0,26 л. При плотности тока 4 А/дм^2 и напряжении 10 вольт через 40 минут подшламовая вода стала нейтральной ($\text{pH}=6,6$), алюминий выделился в виде гидроксида, что хорошо согласуется с результатами теоретического расчета зависимости растворимости Al_2O_3 от pH раствора, где показано, что минимальная растворимость Al_2O_3 наблюдается при $\text{pH} = 6,7 - \text{pH}$ точки нулевого заряда. Концентрация чистой щелочи в катодном растворе составила 22,1 г/л. В анодном пространстве был получен нейтральный раствор сульфата натрия, который не представляет экологической опасности и легко утилизируется. Работа, совершаемая током, составила 192 кДж (53 Вт·час). Затраты на обработку 1 м^3 раствора составляют 25,2 кВт·час электроэнергии, на выделение 1 кг Na_2O_k затрачивается 9,3 кВт·час электроэнергии. Выход по току в течение электродиализа во всех опытах в начале процесса составлял около 90%, к концу процесса его значение доходило до 60?67%. Столь высокий выход по току и высокая скорость перехода ионов Na^+ из анодной камеры в катодную при достаточно слабом нагреве растворов (не более $8?11^\circ\text{C}$ за время проведения электродиализа) говорит о том, что для концентрирования слабых алюминатных растворов оптимальной плотностью тока будет плотность тока равная $3?4 \text{ А/дм}^2$.

Карбонатная щелочь при электродиализном концентрировании полностью перешла в каустическую, что является большим плюсом метода электродиализа, т.к. для возврата в производство необходим щелочной раствор, состоящий именно из каустика. При выпарке переход карбонатной щелочи в каустическую не наблюдается.

Исследование осадков электродиализного концентрирования слабых алюминатных растворов показали, что они имеют разное строение: аморфное – в случае электродиализа фильтрата ГОХА и с преобладанием байерита в случае электродиализа подшламовой воды.

Из осадков электродиализа синтезированы высокоэффективные коагулянты – сульфат, оксосульфат и гидроксихлорид алюминия. Проведенные исследования показали, что данные коагулянты могут быть использованы для очистки как питьевых, так и сточных вод. Получено, что наибольшая скорость осветления для всех видов коагулянтов наблюдается в первые 10 минут и при одной и той же доле коагулянта наиболее эффективными являются гидроксихлорид и оксосульфат алюминия. Наиболее сильное снижение исходной щелочности очищаемой воды (что несколько ухудшает ее потребительские качества) показал сульфат алюминия и в гораздо меньшей степени – оксосульфат и гидроксихлорид алюминия.

Представленные данные показали, что гидроксихлорид алюминия, синтезированный из электродиализного осадка (по сравнению с сульфатом алюминия), эффективнее удаляет из очищаемой воды взвешенные и растворенные вещества, показывает более высокую скорость хлопьеобра-

зования и осаждения, меньше понижает кислотность воды, что позволит сократить расход или вовсе исключить необходимость использования подщелачивающих средств.

6. Технология промышленного электродиализа и оценка технико-экономической эффективности переработки подшламовых вод методом электродиализа. В качестве основного оборудования – электродиализаторов – были выбраны электродиализаторы типа «Родник», производимые на Алма-атинском электромеханическом заводе (АЭМЗ) и ПО «Тамбовмаш» и предназначенные для обессоливания воды с начальным солесодержанием $4?6 \text{ г/л}$.

Принципиальная аппаратурно-технологическая схема электродиализного концентрирования подшламовой воды представлена на рис.13:

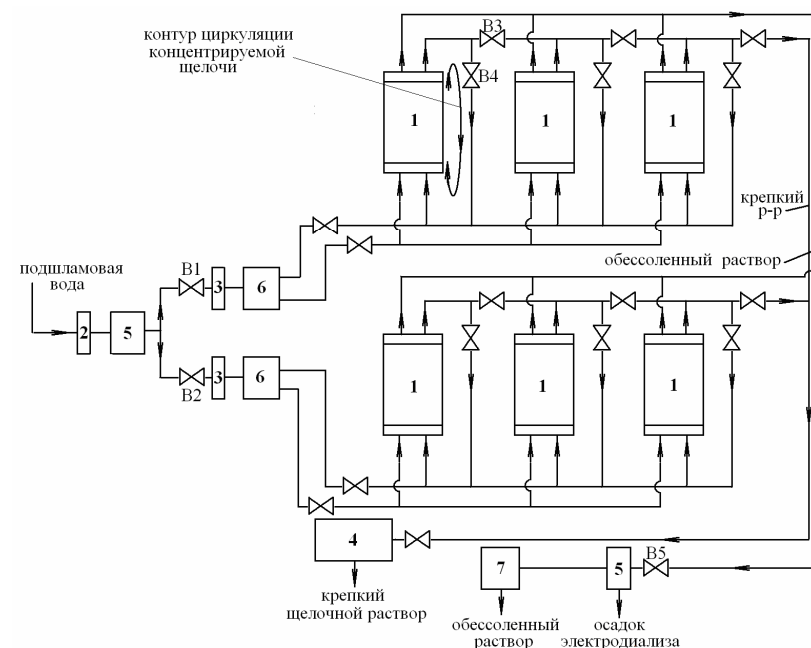


Рис. 13 Принципиальная аппаратурно-технологическая схема концентрирования подшламовой воды методом электродиализа

Подшламовая вода из резервуара 2 поступает на очистку на фильтр грубой очистки 5, после чего поступает в емкости для сбора жидкости 3. Во избежание остановки всего цеха во время проведения каких-либо профилактических или ремонтных мероприятий, требующих остановки цеха, можно временно отключить одну из двух ветвей, каждая из

которой состоит из трех электродиализаторов типа «Родник». Далее раствор из промежуточного резервуара 3 попадает на фильтр тонкой очистки, после чего подается на батарею диализаторов, соединенных параллельно.

Раствор в электродиализаторе циркулирует снизу вверх. Получение крепкого щелочного раствора требует организации циркуляции раствора, в который переходит щелочь во время электродиализа, по замкнутому контуру. Замкнутый контур можно организовать для каждого электродиализатора, воспользовавшись вентилями В3 и В4. По достижении требуемой концентрации раствора, вентиль В4 перекрывается и раствор по контуру сконцентрированного раствора выводится из схемы и накапливается в емкости 4. Очищенный раствор выводится из схемы по контуру обессоленного раствора через открытый вентиль В5, после чего отфильтровывается от гидроксида алюминия на фильтре 5. Обессоленный раствор накапливается в емкости 7. Для удаления осадка с мембран предусмотрена смена полярности на электродах (переполусовка) с одновременным переключением трактов обессоливания и концентрирования.

Технико-экономический расчет вели для установки, рассчитанной на переработку 140 м³/ч подшламовой воды (1,2264 млн. м³/год) следующего состава, г/л: Na₂O_т – 5,2; Al₂O₃ – 1,9. Годовой износ мембран был принят равным 5% в год, а коэффициент использования их полезной площади – 65%. Расход электроэнергии на переработку 1 м³ подшламовой воды составляет 45,6 кВт·час.

При капитальных вложениях в размере 25, 82 млн. руб. и эксплуатационных затратах 83,14 млн. руб. стоимость возвратных продуктов составит 99,53 млн. руб. в год. Прибыль составит 16,39 млн. руб.; коэффициент экономической эффективности капитальных вложений – 0,63. Рентабельность производства по валовой прибыли – 51% при сроке окупаемости капитальных вложений около двух лет.

Кроме того, была рассчитана электродиализная установка для переработки ГОХА для ОАО «Бокситогорский глиноземный завод», которая одновременно позволяет концентрировать оборотную щелочь и очищать сточные воды. Расчет, проведенный для электродиализатора, предназначенного для переработки 169 000 м³ фильтрата в год, показал высокую экономическую эффективность: при капитальных затратах около 4 млн. руб. расчетный срок окупаемости установки составил менее года.

Полученные экономические показатели переработки подшламовой воды методом электродиализа свидетельствуют об экономической целесообразности предлагаемого способа.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Изучены химические и физические процессы, протекающие в алюминатных растворах при их электродиализном концентрировании и разложении, что позволило предложить метод ускорения декомпозиции крепких алюминатных растворов и аппаратурно-технологическую схему концентрирования подшламовой воды с использованием метода электродиализа.

2. Определены согласованные значения свободной энергии Гиббса $\Delta_f G^0$ для ионов Al(OH)₅²⁻ и Al(OH)₆³⁻, существующих в щелочной среде.

3. Рассчитаны константы гидролиза ионов Al(OH)_n³⁻ⁿ и построена зависимость относительной доли гидроксокомплексов алюминия (β) от pH раствора. Показано, что при pH = 10?14 преимущественно существуют ионы Al(OH)₄⁻, Al(OH)₅²⁻, Al(OH)₆³⁻.

4. Рассчитаны зависимости растворимости Al₂O₃ и NaAlO₂ от pH раствора.

5. Путем математического моделирования с привлечением уравнений гетерогенной кинетики процессов осаждения гидроксида алюминия, протекающих при электродиализе алюминатных растворов, установлено, что лимитирующей стадией является зародышеобразование при трехмерной коагуляции частиц.

6. Рассмотрен метод ускорения декомпозиции концентрированных алюминатных растворов путем совмещения электродиализа и декомпозиции, заключающийся в том, что алюминатный раствор доводится до предела устойчивости электродиализом с дальнейшим осаждением гидроксида алюминия в присутствии затравки. Имеется возможность получать глинозем разной крупности, в том числе и песчаный, путем изменения затравочного отношения и температуры осаждения гидроксида алюминия.

7. Проведены эксперименты, в результате которых построены кинетические кривые электродиализного концентрирования модельных и реальных алюминатных растворов при различных плотностях тока. Доказана возможность концентрирования растворов до 150 г/л и выше при сохранении скорости концентрирования, что делает возможным применение электродиализа для получения крепких щелочных растворов, которые могут быть использованы в производстве повторно. Оптимальная плотность тока электродиализного концентрирования – 3,5?4 А/дм².

8. Проведены исследования по изучению состава осадков электродиализа крепких и слабых алюминатных растворов, разработаны способы их дальнейшего использования. При глубоком разложении крепких алюминатных растворов полученный осадок преимущественно имел аморфное строение, он может быть использован, например, для синтеза коагулянтов.

9. Из осадков электродиализного разложения растворов синтезированы и успешно испытаны коагулянты: сульфат, оксосульфат и гидроксихлорид алюминия.

10. В соответствии с полученными данными, предложена аппаратно-технологическая схема концентрирования подшламовой воды. Проведенные технико-экономические расчеты показатели, что концентрирование слабых растворов электродиализом рентабельно – в качестве продуктов электродиализного передела образуется концентрированный раствор достаточно дорогого каустика и гидроксид алюминия в качестве осадка, который можно направлять как на получение товарного глинозема, так и на синтез коагулянтов.

Исследование выполнено при частичной поддержке государственной программы № 6 ОХНМ РАН «Научные основы ресурсо- и энергосбережения в процессах переработки минерального, техногенного и возобновляемого сырья».

Основное содержание диссертационной работы отражено в следующих публикациях:

1. Тодоров С.А., Лайнер Ю.А., Медведев А.С. Утилизация низкоконцентрированных растворов с использованием электродиализа // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2004. – № 3. – С.37-40.

2. Todorov S.A., Lainer U.A., Medvedev A.S. Development of electrodiagnosis process for aluminous solutions // Journal of Guangdong non-ferrous metals. Guangzhou, China. Nov. 2-5, 2005. – Vol.15. – No.2. – P. 641.

3. Лякишев Н.П., Лайнер Ю.А., Тодоров С.А., Тужилин А.С. Расширение сырьевой базы алюминиевой промышленности путем совместной переработки щелочного и бесщелочного сырья // Ресурсы. Технология. Экономика. – 2005. – №9. – С.2-8.

4. Тодоров С.А., Лайнер Ю. А., Медведев А.С. Переработка низкоконцентрированных алюминатных растворов с использованием электродиализа // Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы: Тезисы докладов международной научно-практической конференции. – М.: МИСиС. – 2004. – С.70-72.

5. Тодоров С.А. Переработка алюминатных растворов с использованием электродиализа // Труды молодых специалистов ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. – М.: Интерконтакт Наука. – 2005. – С.99-102.

6. Тодоров С.А. Исследование процесса электродиализа для разложения и концентрирования алюминатных растворов // Труды молодых научных сотрудников и аспирантов ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. – М.: Интерконтакт Наука. – 2006. – С.236-240.

7. Тодоров С.А., Лайнер Ю. А., Медведев А.С. Переработка низкоконцентрированных алюминатных растворов с использованием электродиализа // Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы: Тр. Междунар. науч.-практ. конференции. – М.: МИСиС. – 2006. – С.206-209.

8. Лайнер Ю.А., Киприянов Н.А., Ветчинкина Т.Н., Тужилин А.С., Тодоров С.А., Перехода С.П. Научные и технологические основы ресурсосберегающих и природозащитных способов переработки алюминийсодержащих отходов и промпродуктов // Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы: Тезисы докладов II международной научно-практической конференции. – М.: МИСиС. – 2006. – С.99-102.

9. Тодоров С.А., Лайнер Ю. А., Медведев А.С., Волченкова В.А. Разложение и концентрирование алюминатных растворов с применением метода электродиализа // Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы: Тезисы докладов II международной научно-практической конференции. – М.: МИСиС. – 2006. – С.151-153.

10. Лайнер Ю.А., Резниченко В.А., Тужилин А.С., Ветчинкина Т.Н., Тодоров С.А. Физико-химические и технологические основы ресурсосберегающих и экологически чистых технологий комплексной переработки алюминийсодержащего сырья // Технология металлов. 2007, (В печати).