

На правах рукописи



Тужилин Алексей Сергеевич

**ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ:
СТРУЖКИ, ШЛАКА, ГИДРОКСИДНОГО ОСАДКА**

*Специальность: 05.16.02 – металлургия черных, цветных и
редких металлов*

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Научный руководитель –
доктор технических наук, профессор

Лайнер Юрий Абрамович

Официальные оппоненты:

Зайцев Борис Ефимович

доктор химических наук, профессор, Российский университет дружбы народов, профессор кафедры общей химии РУДН

Соколов Владимир Алексеевич

доктор технических наук, профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», профессор кафедры ЦМЗ

Ведущая организация – Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского" (ФГУП «ВИМС»)

Защита состоится «16» мая 2012 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета Д 002.060.03 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Автореферат разослан « » апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н.



В.Я. Дашевский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На предприятиях цветной металлургии и других отраслях промышленности образуются миллионы тонн алюминийсодержащих отходов, которые, в основном, направляются в отвалы, существенно ухудшая экологическую обстановку окружающих районов. К ним, например, относятся алюминиевая стружка, шлаки, образующиеся в процессе плавки вторичного алюминиевого сырья, и гидроксидные осадки, выделяющиеся при травлении алюминиевых изделий. При хранении этих отходов на открытых шламовых полях происходит выщелачивание ионов алюминия, повышенное содержание которых наносит вред здоровью населения. Они занимают сотни гектаров плодородных земель, которые не могут быть использованы для сельскохозяйственных нужд. Между тем в них содержатся такие ценные компоненты, как алюминий, оксиды алюминия, кремния, хлориды щелочных металлов и др. Существующие способы переработки данных отходов не решают задач их комплексного использования и не устраняют экологические проблемы. Поэтому, актуальной задачей является разработка безотходных технологий утилизации алюминийсодержащих отходов с комплексным извлечением ценных компонентов и ликвидации отвалов.

Цель работы заключается в создании эффективных способов комплексной переработки алюминийсодержащих отходов: стружки, шлака, гидроксидного осадка с получением глинозема, коагулянтов, и стройматериалов.

Задачами данной работы являются:

- изучение кинетики и механизмов взаимодействия металлического алюминия, входящего в состав шлака и стружки, с растворами соляной кислоты различной концентрации;
- исследование физико-химических свойств гидроксохлорида алюминия;
- определение поведения основных составляющих системы алюмооксидный остаток - Na_2CO_3 - CaCO_3 при спекании;
- выбор оптимальных условий получения глинозема из алюмооксидного остатка;
- исследование возможности получения ГОХА определенной основности с использованием различных нейтрализующих реагентов (известь, кальцинированная сода, металлический алюминий);
- разработка аппаратурных и технологических схем комплексной переработки алюминийсодержащих отходов: стружки, шлака, гидроксидного осадка с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов;
- проведение технико-экономической оценки производства гидроксохлорида алюминия из технического гидроксида алюминия и гидроксидного осадка.

Научная новизна работы.

1. Изучен химизм и механизмы взаимодействия металлического алюминия с растворами соляной кислоты при различных температурах и времени растворения.
2. Определена совместная растворимость гидроксохлорида алюминия и хлорида натрия в водном растворе, построена диаграмма растворимости системы ГОХА- NaCl - H_2O .
3. Изучены физико-химические свойства ГОХА различной основности (плотность, вязкость, температура замерзания) при различных концентрациях Al_2O_3 в растворе в интервале температур 0-90°C.

4. Получены различные марки смешанных коагулянтов, которые показали высокую эффективность при коагуляции различных типов воды.

5. Оптимизированы условия взаимодействия алюмооксидного остатка, образующегося после содово-щелочного выщелачивания шлака, с карбонатами натрия и кальция в интервале температур 673-1673 К.

Достоверность полученных результатов и выводов.

Достоверность сделанных выводов и полученных результатов подтверждается использованием различных методов физико-химического анализа. При изучении химизма реакций, химического и фазового составов исходных материалов и конечных продуктов использованы методы химического и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой. Термодинамическое моделирование спекания системы алюмооксидный остаток – Na_2CO_3 – CaCO_3 проведено с применением программного комплекса «Астра».

Практическая значимость работы.

Разработаны аппаратные и технологические схемы комплексной переработки алюминийсодержащих отходов: стружки, шлака, гидроксидного осадка с получением глинозема, коагулянтов для очистки питьевых и сточных вод и стройматериалов.

Внедрена в промышленность технология получения ГОХА из гидроксида алюминия и соляной кислоты при атмосферных условиях с доведением полученного продукта до необходимой основности различными нейтрализующими реагентами (кальцинированная сода, известь) на Череповецком предприятии ООО «Северхим-пром» (акт о внедрении ИМЕТ РАН-ООО «Северхимпром» от 14.04.2009 г.).

Реализация предлагаемых решений позволит существенно уменьшить отвалы и хранилища алюминийсодержащих отходов с извлечением из них ценных компонентов, что окажет положительное влияние на экологическую и экономическую ситуации в различных регионах Р.Ф.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Данные по кинетике взаимодействия алюминия с растворами соляной кислоты при различных температурах и времени реакции.

2. Исследования физико-химических свойств различных форм гидроксохлорида алюминия.

3. Данные по совместной растворимости гидроксохлорида алюминия и хлорида натрия в водном растворе в системе ГОХА- NaCl - H_2O .

4. Результаты термодинамического моделирования спекания системы алюмооксидный остаток – карбонат натрия – карбонат кальция и оптимальные условия спекания.

5. Технологии получения глинозема, коагулянтов и стройматериалов из стружки, шлака и гидроксидного осадка.

Апробация результатов работы.

Основные результаты, изложенные в диссертации, докладывались на следующих российских и международных конференциях:

5-м Международном конгрессе ЭКВАТЭК-2002. Вода: Экология и технология (г. Москва, 2002 г.); 3-м международном конгрессе по управлению отходами «Вэйсттэк» (г. Москва, 2003 г.); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной

химии (г. Казань, 2003г.); 15-м международном симпозиуме ICSOBA «Алюминиевая промышленность в мировой экономике: проблемы и тенденции развития» (г. Санкт-Петербург, 2004 г.); международной конференции, посвященной 75-летию ВАМИ (г. Санкт-Петербург, 2006 г.); международной научно-практической конференции «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы», МИСиС (г. Москва, 2004, 2005, 2006, 2009 г.г.); всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии (Москва, 2005, 2009, 2010 г.г.); VI ежегодной конференции «Федеральное агентство по науке и инновациям», МИСиС (Москва, 2008 г.); I-VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, ИМЕТ РАН (г. Москва, 2004-2011 г.г.); VI международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Крым, Украина, 2010 г.); VIII конгрессе обогатителей стран СНГ, МИСиС (г. Москва, 2011 г.); Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной Международному году химии, РУДН (г. Москва, 2011 г.); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 2011 г.).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 28 работ, в том числе 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованной литературы, включающей 102 наименования, и 2-ух приложений. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц и 50 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность рассматриваемой проблемы и формулируются цели и задачи диссертационной работы.

В первой главе рассмотрены характеристики различных алюминий-содержащих отходов и существующие способы их переработки, выбраны направления проведенных исследований.

Анализ применяемых на практике и описанных в литературе методов переработки алюминийсодержащих отходов: стружки, шлака, гидроксидного осадка, свидетельствует об отсутствии рациональных технологий их комплексного использования. В настоящее время алюминиевую стружку, в основном, вначале подготавливают для удаления железа, масла, влаги и др., а затем подвергают плавке, в результате которой теряется значительное количество металла. Для получения же коагулянтов можно непосредственно использовать металлическую стружку, путем растворения ее в различных минеральных кислотах. Известные механические и пирометаллургические способы переработки алюминийсодержащих шлаков не отвечают экологическим требованиям и экономически неэффективны, поскольку не обеспечивают комплексного использования всех его составляющих. Поэтому, целесообразно перерабатывать шлаки с получением глинозема и стройматериалов. Гидроксидные осадки могут быть направлены на получение различных коагулянтов.

Во второй главе приведена характеристика алюминийсодержащих отходов. В качестве объектов исследования выбраны алюминиевая стружка Хабаровского

предприятия, шлак металлургического комбината г. Белая Калитва (Ростовская обл.), и гидроксидный осадок Воронежского завода радиодеталей.

Описаны методы анализа, экспериментальные установки и методика выполнения физико-химических исследований. Химический состав стружки, шлака, и гидроксидного осадка определяли химическим, рентгенофазовым и спектральным методами анализа (табл. 1-3).

Таблица 1

Элементный состав стружки

Al	Fe	Mg	Mn	Cu	Ni	Zn	Pb	V
95,24	1,12	1,26	0,38	0,35	0,01	0,12	0,04	0,02

Таблица 2

Содержание основных компонентов шлака

Содержание, масс. %							
Al	Al ₂ O ₃	NaCl	KCl	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO
14,0	52,20	8,88	4,49	3,25	5,10	0,7	0,38

Таблица 3

Содержание основных компонентов гидроксидного осадка

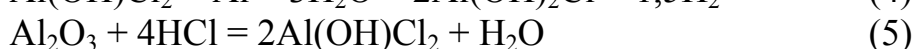
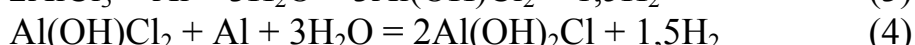
Содержание, масс. %						
Al(OH) ₃	Na ₂ (SO ₄)	NaCl	H ₂ O	Cu	Fe	Si
78,5	2,5	6,9	12	0,01	0,07	0,02

В третьей главе рассмотрены физико-химические исследования по переработке алюминийсодержащих отходов.

В разделе 3.1. описано изучение кинетики взаимодействия металлического алюминия с растворами соляной кислоты.

Эксперименты проводили при концентрациях соляной кислоты 0,5, 1,0 и 1,5 масс. % и температурах 70, 80 и 90 °С. Полученные результаты представлены в виде зависимостей доли растворенного алюминия (α) от времени контакта с соляной кислотой (t) при различной ее концентрации (C_{HCl}) и температуры реакции (T) из которых следует, что с повышением концентрации соляной кислоты и температуры доля растворенного алюминия увеличивается (рис. 1 а-в).

Взаимодействие металлического алюминия с соляной кислотой можно описать следующими уравнениями:



Данные зависимости отражают суммарное расходование алюминия по реакциям (1-5), протекающим последовательно-параллельно. Рассмотрено три возможных механизма взаимодействия: мономолекулярный, бимолекулярный и бимолекулярный с учетом поверхности алюминиевого порошка.

Были рассчитаны константы скорости реакции и проведена проверка адекватности каждого из механизмов (табл. 4).

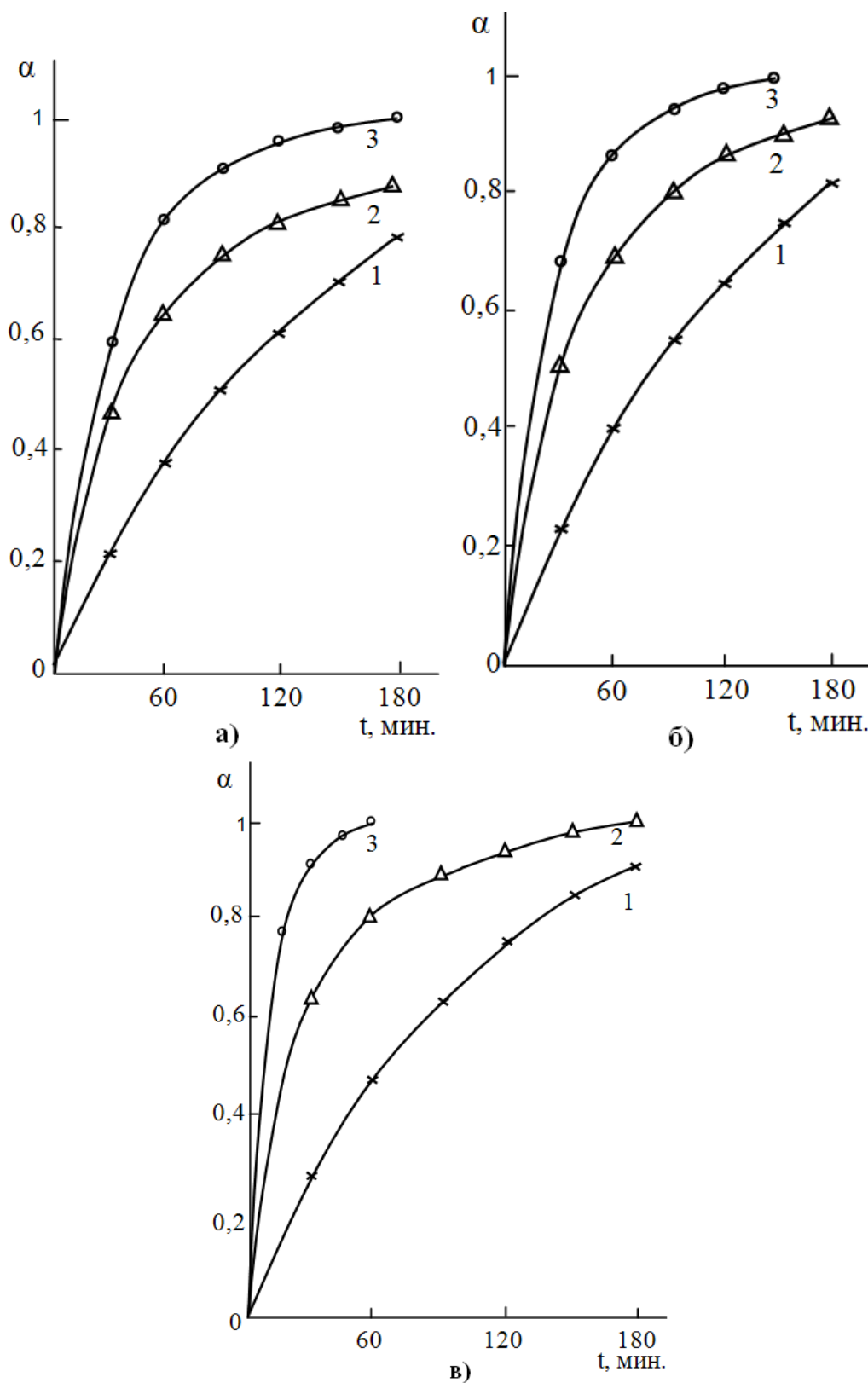


Рис. 1. Изменение доли растворенного алюминия (α) от времени (t) при концентрациях соляной кислоты $C_{\text{HCl}} = 0,5$ (а), 1 (б), 1,5 (в) масс. % и температурах (T) = 70 (1 (x)), 80 (2 (Δ)), 90 (3 (\circ)) °C.

Таблица 4

Результаты обработки экспериментальных данных

C_{HCl} , масс. %	T, °C	Константа скорости мономолекуляр- ной реакции, K_1 , мин ⁻¹	Дисперсия для мономолеку- лярной реакции, G_1	Константа скорости бимолекулярной реакции, K_2 , мин ⁻¹	Дисперсия для бимолекуляр- ной реакции, G_2
0,5	70	0,009	0,001	0,103	0,031
	80	0,010	0,004	0,104	0,021
	90	0,022	0,009	0,247	0,130
1,0	70	0,011	0,002	0,025	0,004
	80	0,018	0,001	0,134	0,025
	90	0,031	0,006	0,703	0,325
1,5	70	0,012	0,001	0,074	0,009
	80	0,020	0,003	0,129	0,008

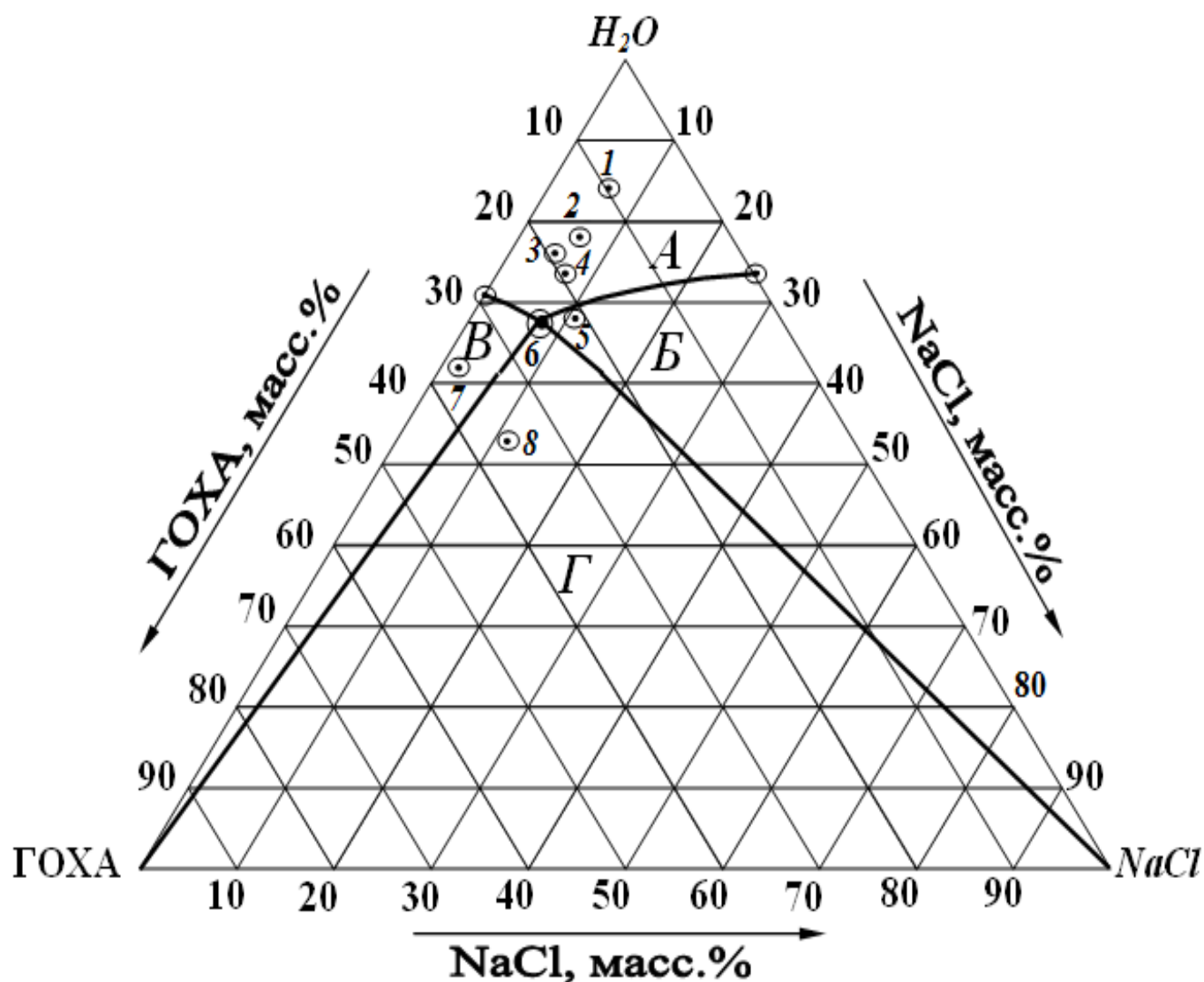
Исходя из полученных результатов, был принят мономолекулярный механизм. Значения энергии активации, рассчитанные по уравнению Аррениуса, лежат в пределах 50-100 кДж/моль, что свидетельствует о протекании процесса взаимодействия алюминия с соляной кислотой в кинетической области.

В разделе 3.2. приведены исследования по определению совместной растворимости гидроксохлорида алюминия и хлорида натрия в водном растворе, построена диаграмма растворимости системы ГОХА - NaCl - H₂O (рис. 2). На данной диаграмме имеются области выделения ГОХА (область В), кристаллизации NaCl (область Б), выделения ГОХА и NaCl (область Г) и область гомогенных растворов (область А). Из диаграммы следует, что чем выше концентрация ГОХА в растворе, тем меньше в нем может раствориться NaCl. В табл. 5 представлены экспериментальные данные по растворимости в тройной системе ГОХА - NaCl - H₂O.

Таблица 5

Экспериментальные данные по растворимости в системе ГОХА - NaCl - H₂O

№ точки на диаграмме	Состав раствора, масс. %		
	ГОХА	NaCl	H ₂ O
1	10	7,7	82,3
2	16,0	7,3	76,7
3	18,6	7,1	74,3
4	18,8	9,0	72,2
5	23,8	11,0	65,2
6	32,0	7,0	61,0
7	36,7	6,5	56,8
8	37,5	12,2	50,3



- А — область гомогенных растворов
- Б — область кристаллизации NaCl
- В — область выделения ГОХА
- Г — область совместного выделения ГОХА и NaCl

Рис. 2. Диаграмма растворимости в системе ГОХА – NaCl – H₂O

В разделе 3.3. представлены данные по физико-химическим свойствам ГОХА различной основности (рис. 3-6).

Из графиков (рис. 3, 4) видно, что с увеличением температуры от 0 до 90° С вязкость уменьшается с 25 до 1 мПа·с, а с повышением концентрации Al₂O₃ с 7,7 до 20,5 масс. % - возрастает. Аналогичные результаты были получены по плотности растворов ГОХА (рис. 5, 6). Имеющиеся перегибы (рис. 4, 6) связаны с увеличением степени полимеризации основной соли.

В табл. 6 представлены данные по содержанию полимерных составляющих в растворах ГОХА различной основности.

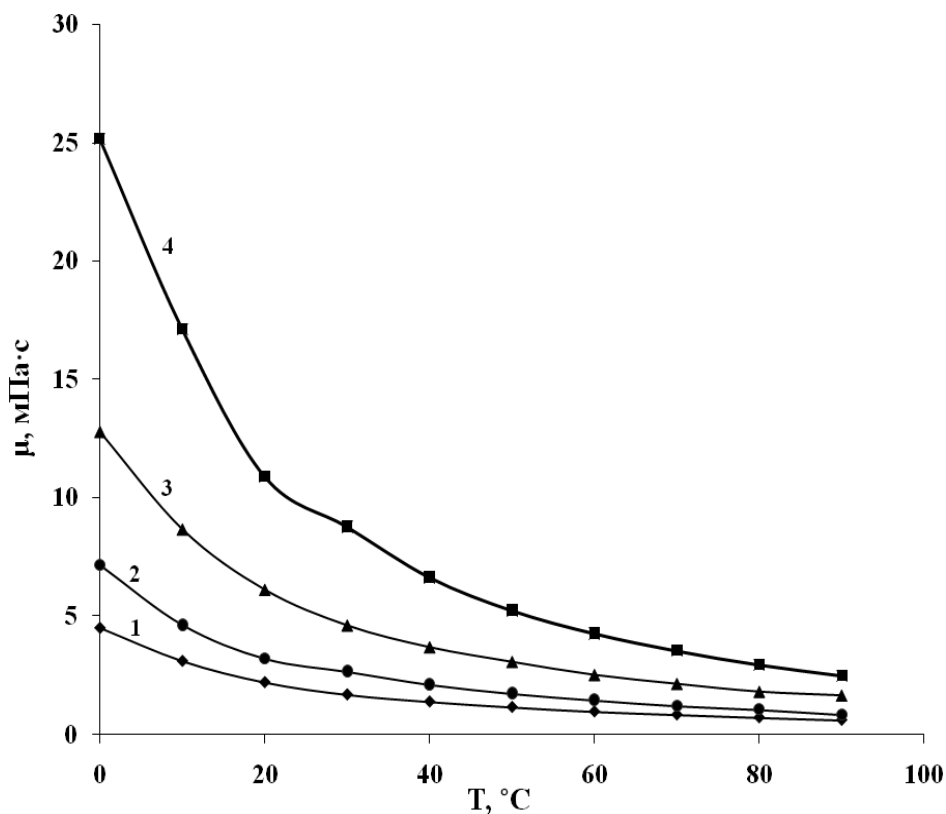


Рис. 3. Зависимость вязкости растворов ГОХА (μ) от температуры (T) для различных концентраций Al_2O_3 :
 $C(Al_2O_3) = 7,7(1), 11,7(2), 14,8(3), 20,5(4)$, масс. %.

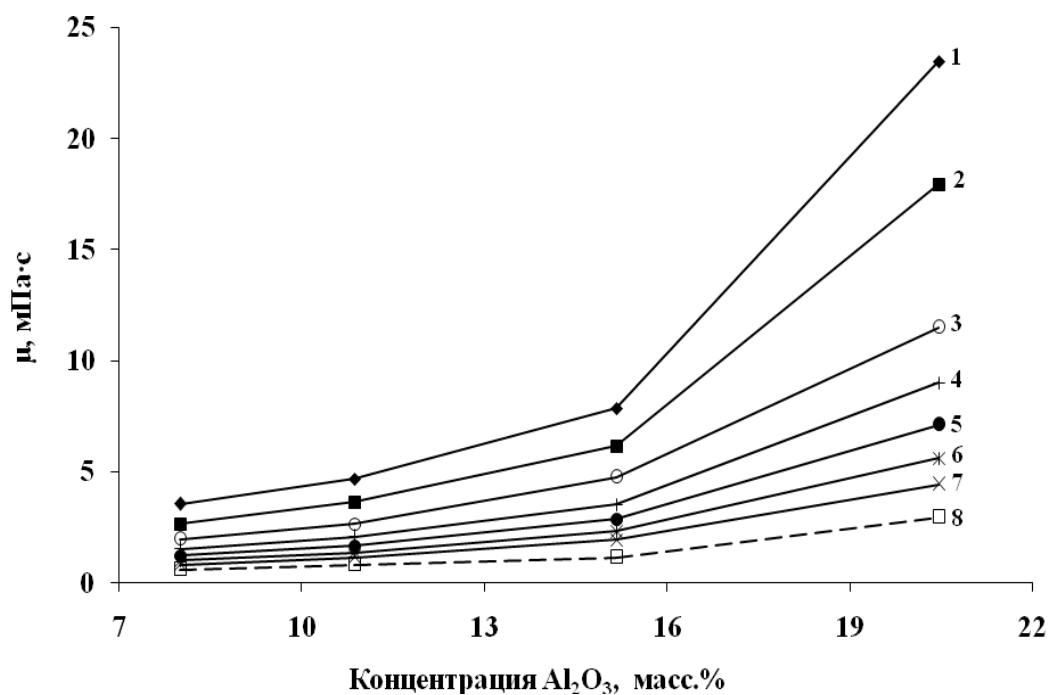


Рис. 4. Зависимость вязкости растворов ГОХА (μ) от концентрации Al_2O_3 для различных температур:
 $(T) = 90(1), 80(2), 70(3), 60(4), 50(5), 40(6), 30(7), 20(8)$, °C

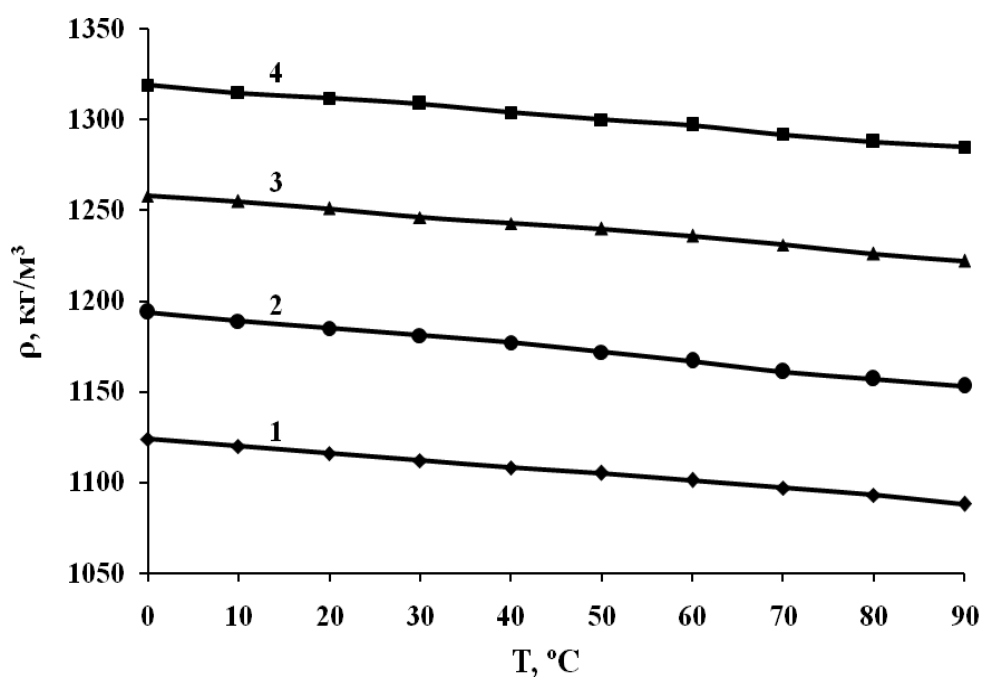


Рис. 5. Зависимость плотности растворов ГОХА (ρ) от температуры (T) для различной концентраций Al_2O_3 :
 $C(Al_2O_3) = 7,7(1), 11,7(2), 14,8(3), 20,5(4)$, масс. %

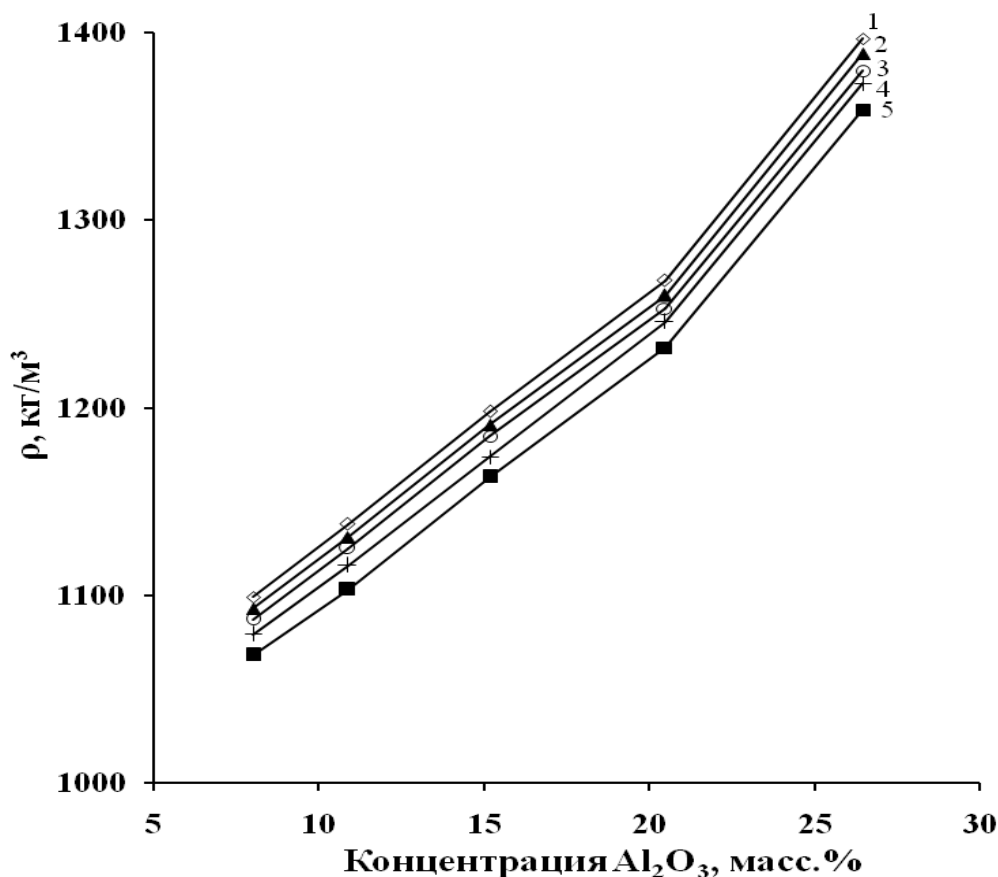


Рис. 6. Зависимость плотности растворов ГОХА (ρ) от концентрации Al_2O_3 для различных температур: (T) = 90(1), 70(2), 50(3), 30(4), 10(5), °C

Таблица 6

Содержание полимерных составляющих

Основность ГОХА	Al, масс. %		
	мономеры	олигомеры	полимеры
Al(OH)Cl ₂ (низкоосновный)	95,7	4,3	-
Al(OH) ₂ Cl (среднеосновный)	58	19,7	22,3
Al ₂ (OH) ₅ Cl (высокоосновный)	27,5	13,5	59,0

В разделе 3.4. приведены результаты исследований по синтезу смешанных коагулянтов. Были синтезированы различные варианты смешанных коагулянтов:

- 1) 70 % ГОХА + 10 % FeCl₃ + 20 % Al₂(SO₄)₃;
- 2) 50 % ГОХА + 15 % FeCl₃ + 35 % Al₂(SO₄)₃;
- 3) 30 % ГОХА + 10 % FeCl₃ + 60 % Al₂(SO₄)₃.

Наиболее стабильной оказалась композиция, содержащая 70 % ГОХА, в которой растворы сохраняли свои свойства в течение 1-2 месяцев.

Нами предлагается получать три марки смешанного коагулянта: «А», «Б» и «С». Для получения смешанного коагулянта марки «А» необходимы растворы среднеосновного ГОХА, сульфата алюминия и хлорида железа. Для производства смешанного коагулянта марки «Б» применяются те же растворы, только вместо среднеосновного используется низкоосновный ГОХА. Смешанный коагулянт марки «С» может быть получен путем смешения раствора низкоосновного ГОХА с сернокислым железом. Исследования по коагуляции полученных продуктов проводились совместно с сотрудниками Московского энергетического института (к.х.н. Васиной Л.Г. и др.). Было установлено, что эффективность коагуляции воды Пироговского водохранилища при использовании смешанных коагулянтов значительно превышает эффективность коагуляции отдельно взятых сернокислого алюминия и ГОХА по скорости осаждения хлопьев, а также по качеству осветленной воды (табл. 7).

Таблица 7

Эффективность коагуляции воды Пироговского водохранилища

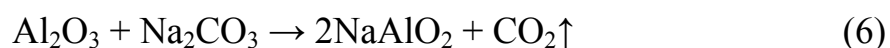
Коагулянт	Скорость осаждения хлопьев, мм/с	Качество осветленной воды					
		pH	Fe, мкг/л	Al, мкг/л	Окисл., мгО ₂ /л	Мутн., мг/л	Цветн., град.
Состав исходной воды		7,48	175	45	10,4	0,3	59,5
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,55	6,44	76	170	5,3	0,04	7,3
ГОХА	0,52	6,88	31,0	137	2,9	0,03	5,5
Смешанный коагулянт	0,65	7,02	16	67	2,6	0,01	5,0

Выявленные преимущества смешанных коагулянтов свидетельствуют о возможности существенного повышения эффективности коагуляции различных природных вод и говорят о перспективности их применения в промышленности.

В четвертой главе предложены технологии переработки алюминий-содержащих отходов: стружки, шлака, гидроксидного осадка с получением коагулянтов, глинозема, стройматериалов.

В разделе 4.1. описаны кислотный и щелочно-кислотный способы переработки алюминиевой стружки с получением гидроксохлорида алюминия. Как правило, стружка загрязнена маслом, нефтепродуктами и смазочно-охлаждающей жидкостью (СОЖ). Для ее очистки нами использовался 1% раствор натриевой щелочи, что связано с его низкой стоимостью, отсутствием токсичности и взрывоопасности, широким употреблением. Полученные щелочные растворы направляются на очистные сооружения, где они отделяются от органических примесей методом коагуляции. В качестве реагентов используются гидроксохлориды алюминия, производимые на том же предприятии. Очищенная стружка может быть переработана кислотным способом, путем растворения ее в соляной кислоте, а при наличии значительного количества примесей – щелочно-кислотным методом, который основан на взаимодействии стружки с водным раствором гидроксида натрия. При этом основная часть примесей, содержащихся в стружке, не растворяется и после фильтрации остается в кеке. Выделенный гидролизом из щелочного раствора гидроксид алюминия растворяется в соляной кислоте с получением ГОХА различной основности. Данные коагулянты были опробованы в процессе очистки воды рек Амур и Волга и дали положительные результаты по таким показателям качества очищенной воды, как содержание остаточного алюминия, окисляемость, цветность, мутность и др.

В разделе 4.2. представлена технология переработки шлаков с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов. После водного выщелачивания для извлечения хлоридов натрия и калия из шлака в раствор и последующего выщелачивания шлама содово-щелочными растворами для перевода алюминия в алюминат натрия, оксид алюминия и другие ценные компоненты остаются в остатке. Проведено термодинамическое моделирование спекания алюмооксидного остатка с карбонатами натрия и кальция. Равновесные параметры и фазовый состав системы алюмооксидный остаток – Na_2CO_3 – CaCO_3 рассчитаны при стехиометрическом соотношении компонентов в интервале температур 673–1673 К. Основным процессом, происходящим при спекании остатка, является взаимодействие фаз карбоната натрия и оксида алюминия, в результате которого образуется алюминат натрия (рис. 7). В интервале температур 1073-1473 К наблюдается широкая область устойчивости алюмината натрия:



Полученный равновесный фазовый состав исследуемой системы подтверждается результатами рентгенофазового анализа спеков алюмооксидного остатка.

Были проведены экспериментальные исследования по спеканию алюмооксидного остатка с карбонатами натрия и кальция с получением оксида алюминия. В оптимальных условиях спекания при молярных соотношениях

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$; $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,0$ в интервале температур 1200 - 1300 °С в течение 50-70 мин. и выщелачивания спеков содово-щелочными растворами при Т:Ж=1:4, температуре 65-70 °С в течение 60 минут получен раствор с $\alpha_k=1,4$ с извлечением оксида алюминия – 92% (рис. 8). Для получения глинозема необходимого качества алюминатный раствор подвергали обескремниванию, а затем карбонизации смесью газов, содержащих 15% CO_2 и 85% Ar , в течение 1,5-2 часов. Последующая кальцинация гидроксида алюминия при $T=1200^\circ\text{C}$ позволила получить металлургический глинозем, который соответствует марке Г-0 по ГОСТ 30558-98.

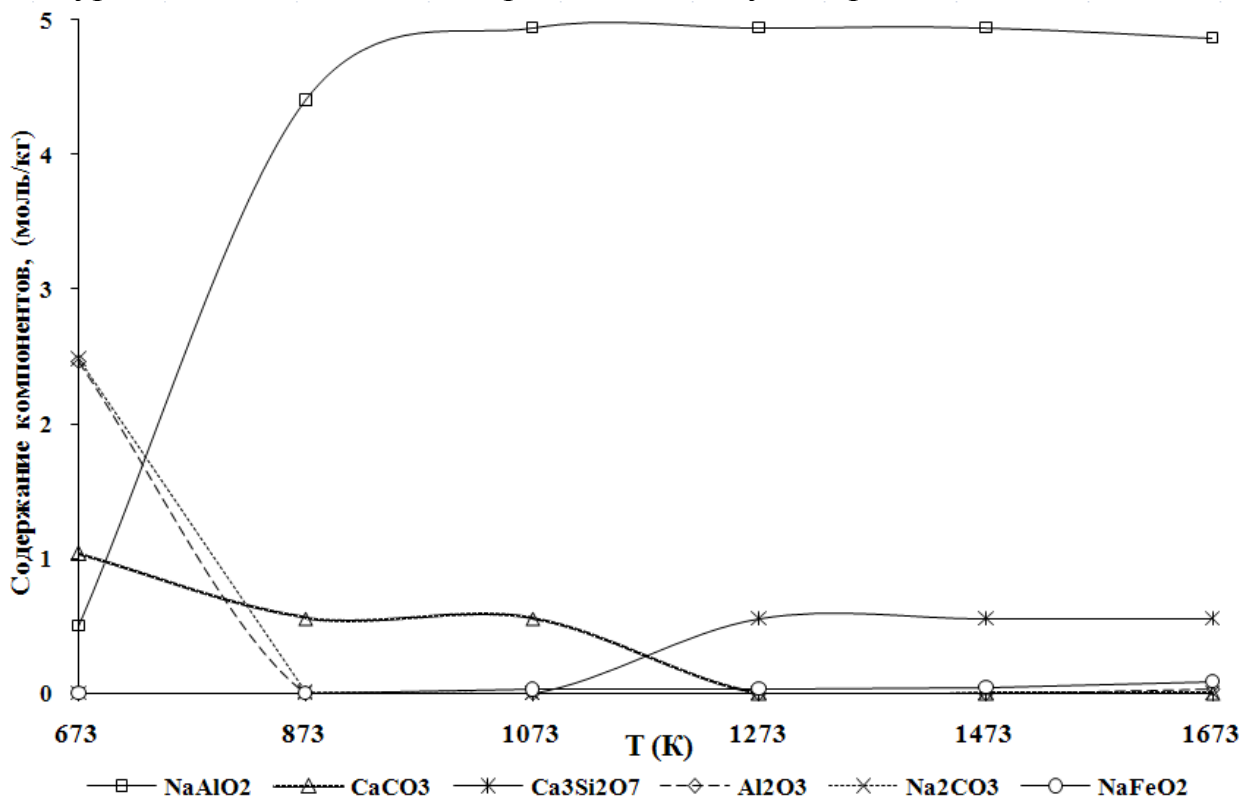


Рис. 7. Зависимость изменения равновесного состава конденсированных фаз системы алюмооксидный остаток – Na_2CO_3 – CaCO_3 от температуры спекания

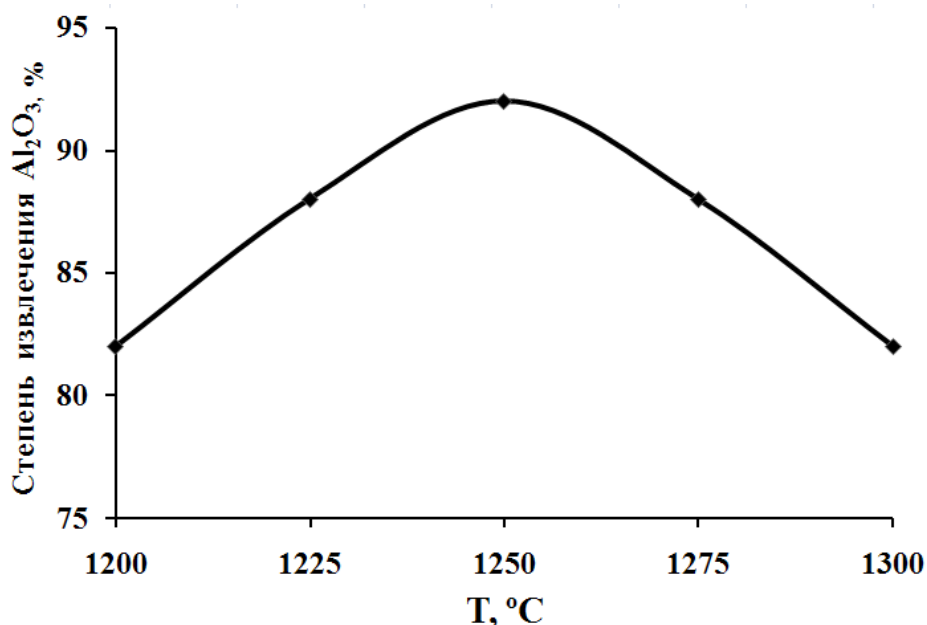


Рис. 8. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 от температуры спекания

В разделе 4.3. описана технология переработки технического гидроксида алюминия с получением гидрохлорида алюминия различных модификаций.

Процесс получения ГОХА состоит из двух стадий:

- взаимодействие гидроксида алюминия с соляной кислотой при температуре кипения и атмосферном давлении;
- нейтрализация образующегося на 1 стадии кислого раствора различными щелочными реагентами (металлический алюминий, оксид кальция, кальцинированная сода).

Использование металлического алюминия позволяет получать ГОХА определенных форм: низкоосновный, среднеосновный и высокоосновный. Применяя кальцинированную соду в качестве нейтрализующего реагента можно получить как низкоосновный, так и смесь низкоосновного и среднеосновного продуктов. Нейтрализация раствора ГОХА оксидом кальция позволяет получать более широкую гамму различных модификаций ГОХА, что связано с высокой растворимостью образующегося в процессе нейтрализации хлорида кальция в растворах ГОХА.

В пятой главе на основании литературных и экспериментальных данных предложены аппаратные и технологические схемы комплексной переработки алюминийсодержащих отходов. На рис. 9 представлена технологическая схема переработки шлака с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов. После водного выщелачивания шлак может быть подвергнут взаимодействию с соляной кислотой и направлен на получение коагулянта – гидрохлорида алюминия, а образующийся остаток от выщелачивания – на производство цемента. Солевой раствор можно использовать как регенерирующий для катионитовых смол в технологии умягчения воды взамен технической соли или выпаривать с получением возвратного флюса. Другой вариант состоит в содово-щелочном выщелачивании шлама после водной отмывки шлака. При этом алюминий переходит в алюминатный раствор, а алюмооксидный остаток подвергается спеканию с содой и известняком. Образующийся кек от выщелачивания направляется на получение стройматериалов, а алюминатный раствор – в общий технологический цикл. После обескремнивания, карбонизации и кальцинации получают продукционный глинозем, а содовые растворы после каустификации направляют на выщелачивание шлама. Использование такого шлака позволит применять сырье с более высоким кремневым модулем, чем высококремнистые бокситы и нефелины, что приведет к увеличению производительности технологического оборудования и снижения расхода тепла на единицу продукции. Переработка такого шлака хорошо вписывается в технологию получения глинозема способом спекания.

На рис. 10 представлена аппаратная схема получения ГОХА из гидроксида алюминия и соляной кислоты при атмосферных условиях с доведением полученного продукта до определенной основности различными нейтрализующими реагентами. Данная технология была реализована на Череповецком предприятии ООО «Северхимпром».

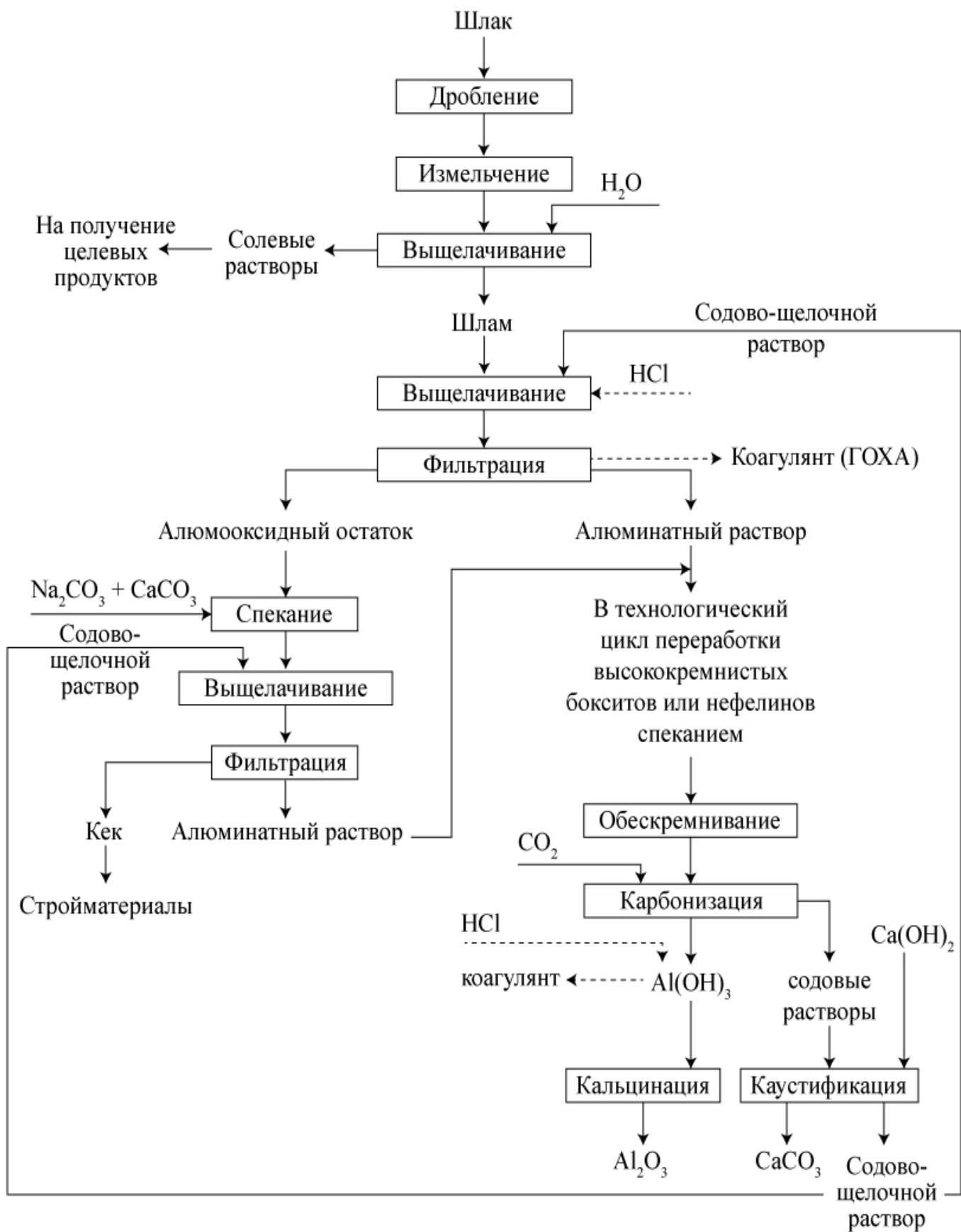
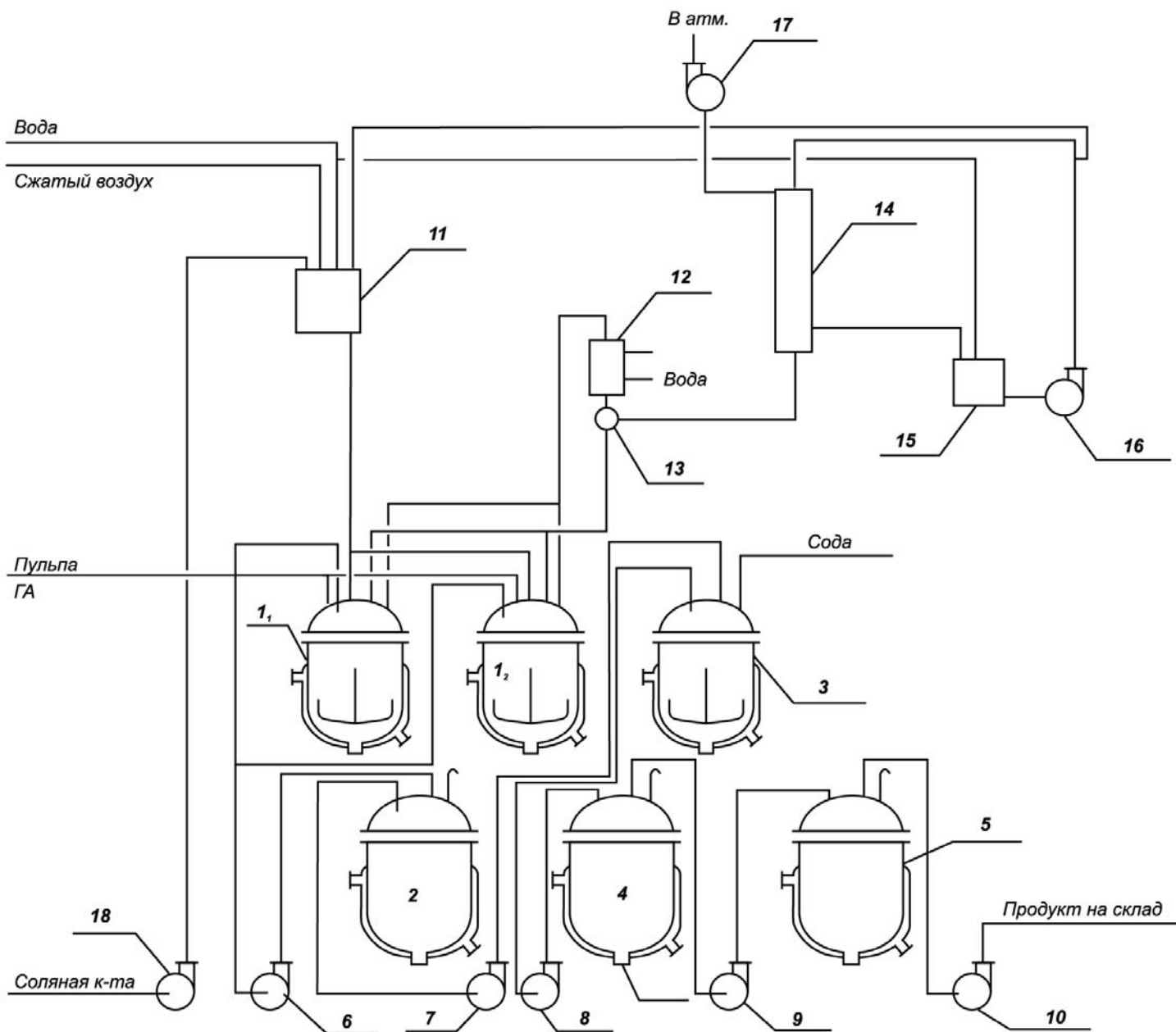


Рис. 9. Технологическая схема переработки алюминийсодержащего шлака с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов



1₁, 1₂, 3, 4 – реактора; 2, 5 – накопительные емкости; 6–10, 16–18 – насосы;
 11 – мерник; 12 – теплообменник-конденсатор; 13 – фазоразделитель;
 14 – абсорбционная колонна; 15 – циркуляционная емкость.

Рис. 10. Аппаратурная схема получения ГОХА из гидроксида алюминия и соляной кислоты с последующей нейтрализацией кальцинированной содой

Примером эффективного использования алюминийсодержащих отходов может явиться замена технического гидроксида алюминия на гидроксидный осадок при получении коагулянтов, как следует из проведенной технико-экономической оценки. Установлено, что гидроксидный осадок в 2 раза быстрее взаимодействует с соляной кислотой, чем технический гидроксид алюминия.

Было рассмотрено 2 варианта организации производства: 1 вариант – без увеличения объемов производства ГОХА, 2 вариант – с увеличением объема производства ГОХА с 5 до 10 тыс. тонн/год.

По 1 варианту основное снижение себестоимости происходит за счет применения в качестве сырья вдвое более дешевого отхода, чем используемого ранее в технологии технического гидроксида алюминия. Также за счет вывода в резерв одного из двух реакторов (1_1 или 1_2), используемых для растворения гидроксида алюминия (рис. 10), сократятся расходы на содержание и эксплуатацию оборудования на 5%, а за счет ускорения процесса растворения гидроксидного осадка в соляной кислоте, энергозатраты уменьшатся на 11%. Общее снижение себестоимости составит 11,3%.

По 2 варианту для обеспечения сбалансированности аппаратурной схемы, необходимо переоборудовать накопительную емкость 2 в реактор-нейтрализатор (рис. 10). В этом случае, общая производительность установки удвоится за счет применения в качестве сырья гидроксидного осадка. Общее снижение себестоимости составит 20,7%.

Годовая экономия средств за счет удвоения объемов производства ГОХА составит 7312,1 тыс. руб. Срок окупаемости капитальных вложений на переоборудование – 1 месяц.

ВЫВОДЫ

1. Проведены физико-химические и технологические исследования комплексной переработки алюминийсодержащих отходов: стружки, шлака, гидроксидного осадка с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов.

2. Изучена кинетика взаимодействия металлического алюминия с соляной кислотой для концентрации последней 0,5, 1,0 и 1,5 масс. % при температурах 70, 80, 90° С. Определены механизмы взаимодействия алюминия с соляной кислотой, установлено, что мономолекулярный наиболее адекватно описывает экспериментальные данные.

3. Построена диаграмма растворимости системы ГОХА – NaCl – H₂O. Показано, что чем выше концентрация ГОХА в растворе, тем меньше в нем может раствориться NaCl.

4. Получены данные по физико-химическим свойствам (вязкость, плотность, температура замерзания) растворов гидроксохлорида алюминия различной основности. Установлено, что с повышением температуры от 0 до 90 °С вязкость и плотность растворов ГОХА снижается, а с повышением концентрации Al₂O₃ с 7,7 до 20,5 масс. % - возрастает.

5. Проведено термодинамическое моделирование спекания системы алюмооксидный остаток – карбонат натрия – карбонат кальция. Рассчитаны равновесные параметры и фазовый состав системы в интервале температур 673–1673 К. Определена температурная область устойчивости целевого продукта взаимодействия – алюмината натрия, которая составляет 1073-1473 К.

6. Экспериментально изучены и определены оптимальные условия спекания алюмооксидного остатка, образующегося после содово-щелочного выщелачивания шлака, с карбонатами натрия и кальция: при молярных соотношениях в шихте Na₂O/Al₂O₃ =1,0, CaO/SiO₂ =2,0, в интервале температур 1200-1250°С, продолжительности 60 минут достигнуто извлечение Al₂O₃ в алюминатный раствор более 90%.

7. Разработаны технологии комплексной переработки стружки, шлака, гидроксидного осадка с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов.

Внедрена в промышленность технология получения гидроксохлорида алюминия из гидроксида алюминия и соляной кислоты на предприятии ООО «Северхимпром» (г. Череповец). Проведена сравнительная технико-экономическая оценка затрат на производства ГОХА из технического гидроксида алюминия и гидроксидного осадка, которая показала эффективность использования последнего.

Предлагаемые решения позволят значительно уменьшить количество рассматриваемых алюминийсодержащих отходов, что улучшит экологическую обстановку.

Основное содержание диссертации отражено в следующих печатных работах:

1. Лайнер Ю.А. Изучение кинетики взаимодействия металлического алюминия с соляной кислотой / Ю.А. Лайнер, А.С. Тужилин, Л.М. Сурова // Известия вузов. Цветная металлургия, 2003. № 3. С. 23-26.

2. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащих отходов с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов / Ю.А. Лайнер, А.С. Тужилин, С.П. Перехода, Е.Н. Самойлов, Т.Н. Ветчинкина // Известия вузов. Цветная металлургия, 2004. № 3. С. 40-50.

3. Тужилин А.С. Физико-химические свойства гидроксохлоридов алюминия различной основности / А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, Л.М. Сурова // Известия вузов. Цветная металлургия, 2006. № 2. С. 14-18.

4. Тужилин А.С. Синтез и исследование различных форм гидроксохлорида алюминия, полученного из алюминийсодержащих отходов / А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, Л.М. Сурова // Химическая технология, 2006. №9. С. 2-6.

5. Тужилин А.С. Щелочно-кислотный способ переработки алюминиевой стружки с получением гидроксохлорида алюминия / А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, Л.М. Сурова, В.Н. Сувор // Известия вузов. Цветная металлургия, 2010. № 4. С. 22-27.

6. Лайнер Ю.А. Физико-химические и технологические основы ресурсосберегающих и экологически чистых технологий комплексной переработки алюминийсодержащего сырья / Ю.А. Лайнер, В.А. Резниченко, А.С. Тужилин, Т.Н. Ветчинкина, С.А. Тодоров // Технология металлов, 2007. №6. С. 2 -11.

7. Тужилин А.С. Физико-химические основы и способы переработки литейных шлаков с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов / А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, Л.М. Сурова // Доклады международной научно-практической конференции. Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы. Москва: МИСиС, 2006. С. 484-486.

8. Тужилин А.С. Физико-химические свойства гидроксохлорида алюминия различной основности, полученные из алюминийсодержащих отходов / А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, В.А. Волченкова, Л.М. Сурова // Доклады международной научно-практической конференции «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы». Москва: МИСиС, 2006. С. 153-155.

9. Тужилин А.С. Комплексная переработка литейных шлаков / А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, Л.М. Сурова // Материалы Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии

переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов». Апатиты, 2008. Ч. 2. С. 214 - 218.

10. Лайнер Ю.А. Научные и технологические основы комплексной переработки алюминийсодержащих отходов / Ю.А. Лайнер, Е.Н. Самойлов, Т.Н. Ветчинкина, **А.С. Тужилин**, С.П. Перехода // Материалы VI ежегодной конференции. Федеральное агентство по науке и инновациям. Москва: МИСиС, 2008. С. 26-32.

11. **Тужилин А.С.** Взаимодействие алюминиевой стружки и литейных шлаков со щелочами и кислотами с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов / А.С. Тужилин, А.Д. Изотов, Ю.А. Лайнер, И.Г. Горичев // Доклады XLVI Всероссийской конференции по проблемам математики, физики и химии. Москва: РУДН, 2010. С.11-12.

12. **Тужилин А.С.** Синтез смешанных коагулянтов / А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, Л.М. Сулова, А.Д. Изотов // Доклады Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной Международному году химии «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва: Российский университет дружбы народов, 2011. С. 307-308.

13. Лайнер Ю.А. Физико-химические и технологические основы комплексной переработки алюминийсодержащих отходов / Ю.А. Лайнер, Г.А. Мильков, **А.С. Тужилин** // Труды научно-технической конференции посвященной 310 летию Уральской металлургии и созданию технико-экономического центра металлургии и тяжелого машиностроения «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Москва: МИСиС, 2011. Т. 2. С. 581-587.

14. Патент РФ № 2300499. Способ получения гидроксохлорида алюминия из технического гидроксида алюминия и соляной кислоты. / Н.П. Лякишев, Ю.А. Лайнер, Л.М. Сулова, В.Н. Сулов, Р.М. Лябихов, М.В. Пелехов, **А.С. Тужилин**, А.А. Соболевский, Л.Г. Васина. Опубл. 10.06.2007. Бюл. №16.

Подписано к печати 10.04.2012 г. Формат бумаги А5.Заказ №05-2012.
Тираж 100 экз. Объем. 1 п.л.Отпечатано ООО «Интерконтакт Наука»:
119991 Москва, Ленинский пр.49,
тел./факс: (499)135-45-40. E-mail:pm@imet.ac.ru