

УДК 546.681

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ОТСТОЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОГАТОГО РАСТВОРА НА ЦЕМЕНТАЦИЮ

*Г.М. Никитин, д-р техн. наук, профессор, Н.К. Сыдыков, магистрант
кафедра «Теплоэнергетика и металлургия»
Инновационный Евразийский университет (г.Павлодар)
E-mail: kaf_tm@ineu.edu.kz*

Осы мақалада галлийді өндіру технологиясы және цементтенудегі тұнба үдерісінің мол ерітіндінің физико-химиялық сипаттарына деген әсері қарастырылған.

В данной статье рассмотрена технология производства галлия и влияние процесса отстоя на физико-химические свойства богатого раствора на цементацию.

The paper dwells on the technology of gallium production and the impact of settling on the physical and chemical properties of rich liquor to be fed to the cementation stage.

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

Галлий содержится в минералах алюминия (бокситов, алунидах, нефелинах). Обычно в алюминиевых рудах содержится от 0,04 до 0,001% галлия. Среднее содержание галлия в бокситах Казахских месторождений составляет 0,005÷0,007%. На рисунке 1 приведены сравнительные данные по содержанию галлия в бокситах различных стран мира. Из приведенных данных видно, что содержание галлия в бокситах Казахстана вполне может обеспечивать стабильность выпуска в количественном выражении (таблица 2).

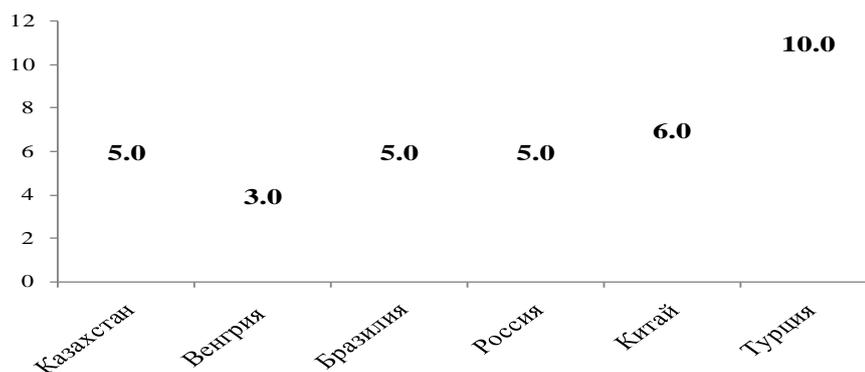


Рисунок 1 - Содержание галлия в бокситах различных месторождений (в условных единицах)

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

Таблица 1 - Содержание галлия в бокситах, перерабатываемых в АО «Алюминий Казахстана»

N/п	Наименование месторождения боксита	Содержание галлия, %
1	Торгайский боксит	0,0071
2	Краснооктябрьский боксит	0,0049
3	Белинский боксит	0,0053
4	Аятский боксит	0,0053

По технологической схеме АО «Алюминий Казахстана» в галлиевом производстве используется оборотный смешанный раствор глиноземного производства после выделения из него оборотной соды и примесей, выпавших вместе с оборотной содой (таблица 2). Состав раствора приведен в таблице 3.

Таблица 2 - Распределение галлия между статьями прихода его в производственные растворы и расхода

№	Приход Ga	%	№	Расход Ga	%
1	Боксит ГМЦ	79,4	1	Глинозём	42,2
2	Боксит ЦС	6,7	2	Железистые пески	11,7
3	Подшламовая вода	13,9	3	Отвальный шлам	38,8
			4	ХМЦ (выпуск черного Ga)	7,3
	Итого:	100		Итого:	100

Таблица 3 - Состав оборотного смешанного раствора

Наименование раствора	Содержание компонентов в растворе, г/дм ³				
	Na ₂ O _{kv}	Na ₂ O _{kb} *	SO ₃	Ga	Cl ⁻
Оборотный раствор	220-225	8-12	6-10	~ 0,22	~65-85

Технологическая схема получения черного галлия из растворов глиноземного производства по способу цементации схематично приведена на рисунке 2 [1].

Технологическая схема выделения гидроалюмината натрия (ГАН) является составной частью производства галлия в АО «Алюминий Казахстана». Производство галлия включает стадии выделения гидроалюмината натрия и собственно производство черного галлия через цементацию. Схема ГАН состоит из следующих этапов:

- обогащение слива содоотстойника хлоридами;
- упаривание оборотного раствора;
- сгущение упаренного раствора;
- кристаллизация и фильтрация ГАН;
- приготовление алюминатного раствора ГАН;
- кристаллизация и фильтрация галлиевого концентрата;
- цементация галлия из «богатого» раствора;
- вторичная цементация.



Рисунок 2 – Схема технологии получения галлия

1. Обогащение слива содоотстойника хлоридами. Схема предназначена для повышения содержания хлоридов в сгущенной пульпе сгустителя (в затравке пульпы ХГК), основана на разнице в растворимости карбонатов и хлоридов в оборотном растворе.
2. Упаривание оборотного раствора. Упаривание ведётся в выпарном аппарате с двумя кипятыльниками обогреваемым паром ТЭЦ с температурой 220⁰С и с давлением 0,8 МПа. Площадь греющей поверхности аппарата составляет 430 м². Процесс упаривания осуществляется следующим образом: пар подаётся в межтрубное пространство кипятыльника. Раствор, двигаясь по трубкам, вскипает, сепарируется и поступает в буферную емкость, из которой насосом откачивается в сгуститель.
3. Сгущение пульпы первой стадии упарки. Слив сгустителя сливается в мешалку, а оттуда в буферную мешалку (питание 1 стадии). Пульпа из-под конуса сгустителя в количестве ~ 3,5 м³/ч поступает в мешалку, из мешалки часть пульпы в количестве 0,7-1,0 м³/ч используется в качестве затравки на кристаллизации хлор-галлатного концентрата.

4. Кристаллизация и фильтрация ГАН. Раствор с концентрацией $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}} \sim 440$ г/л, и $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2,9 \div 3,1$ в количестве $35-40$ м³/ч поступает в кристаллизаторы ГАН. Кристаллизация проводится до каустического модуля жидкой фазы пульпы не менее $6,0-7,0$ ед. в течение $6-12$ часов с охлаждением пульпы до 95°C . Для обеспечения достижения заданного каустического модуля жидкой фазы пульпы ГАН, концентрация исходного раствора должна быть не менее $435 - 445$ г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$.
5. Приготовление алюминатного раствора ГАН. Кек (ГАН), состава: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}} \approx 25,8\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 20,4\%$; влага $\approx 30\%$, репульпируется. Приготовление алюминатного раствора производится до плотности $1,36-1,38$ г/см³.
6. Кристаллизация и фильтрация концентрата галлия. Кристаллизация галлиевого концентрата производится в кристаллизаторах с коническими днищами, оборудованными змеевиками-регистрами для охлаждения раствора, и перемешивающими устройствами. Концентрация $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$ в пульпе ХГК должна быть в пределах $360-380$ г/л. Кристаллизация ведётся до остаточного содержания Ga не выше $0,2$ г/л в жидкой фазе пульпы ХГК.
7. Цементация галлия из богатого раствора проводится в нитке из трех цементаторов, раствор подается в непрерывно-периодическом режиме. Цементация ведется на галламе алюминия, подача алюминия происходит автоматически по мере обеднения галламы по металлу.

Цементация галлия на галламе алюминия - жидком сплаве алюминия с галлием – экономичней и эффективней, так как перенапряжение водорода больше, чем при цементации на чистом алюминии. Это снижает расход алюминия и повышает степень и скорость выделения галлия.

Разгрузка галлия из цементаторов производится через $8-10$ суток работы. Галлиевый шлам отделяется от металлического галлия фильтрацией на гидравлических фильтр-прессах.

8. Вторичная цементация. Шлам растворяют в каустическом растворе, и полученный богатый раствор подвергают вторичной цементации.

Черновой галлий, полученный по технологической схеме АО «Алюминий Казахстана», далее поступает на глубокую очистку с целью получения галлия высокой чистоты [2].

Влияние процесса отстоя на физико – химические свойства богатого раствора на цементацию опробованным с положительным результатом для растворов, служит процесс длительной выдержки растворов перед цементацией. Установлено, что экспозиция растворов в течение $3-15$ суток приводит к возрастанию степени цементации Ga, уменьшению удельного расхода алюминия, снижению шламообразования. Повышение показателей цементации в этом случае является следствием изменения строения ионов алюминия и галлия в щелочных растворах: изменяются степень полимеризации алюминат – ионов и гидратное окружение галлат – ионов в растворе. По результатам испытаний, выдержка (экспозиция) растворов перед цементацией 3 и 6 суток приводила к повышению степени извлечения галлия на $8,2-9,4\%$, количество шлама при этом снижалось в $2,2$ и $4,5$ раза соответственно.

Кроме того, улучшалось качество получаемого металлического галлия, содержание Fe, Pb, Sn уменьшалось в $1,7-2,0$, Cu – в $1,5-1,8$ раза. На основании результатов промышленных испытаний процесс длительной экспозиции растворов, повышает извлечение галлия в оборотных растворах [3].

Литература

1. Ибрагимов А.Т., Будон С.В. Развитие технологии производства глинозема и бокситов Казахстана. - Павлодар, 2010. - 251-272 с.
2. Технологическая инструкция Химико-металлургического цеха АО «Алюминий Казахстана».
3. Шавалина Е.Л., Романов Г.А. Получение галлия из алюминатных растворов, 1990. - 154 с.