Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет
(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні
(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота магістра

рівень вищої освіти_____другий (магістерський) рівень_____
(другий (магістерський) рівень)

на тему _____Аналіз технології кальцинації при виробництві__
_____глинозему за способом Байєра____
_____
_____

Виконав: студент 2 курсу, групи *8.1363-мкм-д*

____Безрученко О. В._____
(ПІБ) (підпис)
спеціальності
____*136 Металургія*_____
(шифр і назва)
спеціалізація
_____
(шифр і назва)
освітньо-професійна програма
_*Металургія кольорових металів*_____
(шифр і назва)

Керівник _Воляр Р. М._____
(прізвище та ініціали) (підпис)
Рецензент _Єфанов В. С._____
(прізвище та ініціали) (підпис)

Запоріжжя – 2024 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра _____*металургійних технологій, екології та техногенної безпеки*_____

Рівень вищої освіти _____*другий (магістерський) рівень*_____
другий (магістерський) рівень)

Спеціальність ___*136 металургія*_____
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма ____*металургія кольорових металів*_____
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри _____*МТЕТБ*_____
_____ *Ю.О. Бєлоконь*__

"_ __ _" _____ 2024 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

_____*Безрученко Олександр Вікторович*_____
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи (проекту)__ *Аналіз технології кальцинації при виробництві глинозему за способом Байєра*_____
_____

керівник роботи (проекту)____*Воляр Роман Миколайович*_____*к.т.н, доцент*___
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від "28" 02 2024 року № 359-с
_____

2. Строк подання студентом роботи (проєкта)___9 грудня 2024 р._____

3. Вихідні дані до роботи (проекту)__*Визначення впливу фізико-хімічних характеристик вихідного гідроксиду алюмінію на його вологість після фільтрації. Дослідження схеми виведення оксалатів з технологічних розчинів Миколаївського глиноземного заводу, визначення оптимальних параметрів процесу.*_____

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)_ *Реферат. Вступ. Аналітична частина. Методика дослідження, Дослідницька частина, Охорона праці та техногенна безпека, Висновки. Перелік посилань.*_____
_____

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
*Презентаційний матеріал 15 слайдів (на 15 сторінках)*_____
_____

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата завдання прийняв
Літературний огляд	*Воляр Р.М, доцент*	
Методика досліджень	*Воляр Р.М, доцент*	
Дослідницька частина	*Воляр Р.М, доцент*	
Охорона праці та техногенна безпека	*Воляр Р.М, доцент*	

7. Дата видачі завдання_____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Вступ, реферат	21.11-25.11.2024	
2	Технологічні основи виробництва глинозему за способом Байєра	26.11-30.11.2024	
3	Матеріали та методи дослідження	01.12-04.12.2024	
4	Визначення впливу фізико-хімічних характеристик вихідного гідроксиду алюмінію на його вологість після фільтрації. Дослідження схеми виведення оксалатів з технологічних.	01.12-08.12.2024	
4	Охорона праці та техногенна безпека	07.12-09.12.2024	
5	Висновки, перелік джерел посилання	09.12.2024	
6	Вступ, реферат	21.11-25.11.2024	

Студент _____ *О.В. Безрученко*
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи) _____ *Р.М. Воляр*
(підпис) (прізвище та ініціали)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____ О.Г.Кириченко
(підпис) (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 74 с., 15 рис., 8 табл., 40 джерел, 1 додаток.

ГЛИНОЗЕМ, СПОСІБ БАЙЄРА, ГІДРОКСИД АЛЮМІНІЮ, КАЛЬЦИНАЦІЯ, ОКСАЛАТ НАТРІЮ, ФІЛЬТРАЦІЯ, ВОЛОГІСТЬ, ЗНЕВОДНЕННЯ, ФРАКЦІЙНИЙ СКЛАД, ОРГАНІЧНІ ДОМІШКИ

Об'єкт дослідження – гідратна пульпа, що надходить на ділянку кальцинації в процесі отримання глинозему за способом Байєра.

Предмет дослідження – методи зменшення вмісту вологи в гідроксиді алюмінію, що подається на прожарювання в печах КШ, та виведення оксалатів з технологічних розчинів глиноземного виробництва.

Мета роботи – проаналізувати технологію виробництва глинозему на Миколаївському глиноземному заводі, визначити характеристики вхідного продукту, що поступає на кальцинацію, визначити можливість зменшення вмісту вологи в гідроксиді алюмінію після барабанних фільтрів, дослідити процес виведення оксалату натрію з фільтратів.

Методи дослідження – аналітичний аналіз, хімічний аналіз, титрометричний аналіз, гравіметричний аналіз; дослідження впливу фракційного складу гідроксиду алюмінію на його вологість після фільтрації; дослідження взаємодії оксалату натрію та вапна з утворенням оксалату кальцію.

Проведено аналіз способів виведення оксалатів, запропонованих різними авторами у попередні роки, проведено низку досліджень в умовах реального процесу, запропоновано варіанти удосконалення апаратурно-технологічної схеми.

Результати, що було отримано показують що зниження вмісту вологи в гідраті при збільшенні середньозваженого розміру часток становить 0,17 % мас./мкм.

Оптимальна температура 55 °С забезпечує вилучення до 40 % оксалату натрію з вихідного розчину на потоці 60…70 $м^3$/год.

Результати роботи можуть бути використані при плануванні та проведенні подальших досліджень з удосконалення технології кальцинації в циклі Байєра.

ABSTRACT

Master's qualification work is: 74 pp., 15 figures, 8 tables, 40 sources, 1 appendix.

ALUMNA, BAYER'S METHOD, ALUMINUM HYDROXIDE, CALCINATION, SODIUM OXALATE, FILTRATION, MOISTURE, DEHYDRATION, FRACTIONAL COMPOSITION, ORGANIC IMPURITIES

The object of the research is the hydrated pulp that enters the calcination area in the process of obtaining alumina according to Bayer's method.

The subject of research is methods of reducing the moisture content in aluminum hydroxide fed to calcination in fluidized bed furnaces, and removing oxalates from technological solutions of alumina production.

The purpose of the work is to analyze the technology of alumina production at the Mykolaiv Alumina Plant, to determine the characteristics of the input product entering calcination, to determine the possibility of reducing the moisture content in aluminum hydroxide after drum filters, to investigate the process of removing sodium oxalate from filtrates.

Research methods – analytical analysis, chemical analysis, titrometric analysis, gravimetric analysis; study of the influence of the fractional composition of aluminum hydroxide on its moisture content after filtration; study of the interaction of sodium oxalate and lime with the formation of calcium oxalate.

The methods of removing oxalates proposed by various authors in previous years were analyzed, a number of studies were carried out under the conditions of a real process, options for improving the equipment and technological scheme were proposed.

The obtained results show that the decrease in moisture content in the hydrate with an increase in the weighted average particle size is 0.17% by mass/μm.

The optimal temperature of 55 ℃ ensures extraction of up to 40 % of sodium oxalate from the initial solution at a flow rate of 60...70 m^3/h.

The results of the work can be used in planning and conducting further research on improving the technology of calcination in the Bayer cycle.

ЗМІСТ

Вступ…… 7
1 Аналітична частина……. 10
1.1 Виробництво глинозему за способом Байєра…… 10
1.2 Кальцинація гідроксиду алюмінію…… 12
1.2.1 Загальна характеристика, утворення та склад червоних шламів 12
1.2.2 Екологічна небезпека та місця зберігання…… 14
1.3 Управління та контроль оксалату натрію в процесі Байєра…… 16
1.3.1 Утворення та осадження оксалатів…… 16
1.3.2 Стратегії керування оксалатами…… 20
1.4 Висновки за розділом…… 30
2 Методика дослідження…… 39
2.1 Потенціометричний метод визначення масової концентрації оксалатного вуглецю в технологічних розчинах глиноземного виробництва…… 32
2.2 Методика визначення гранулометричного складу порошкоподібних продуктів…… 40
3 Дослідницька частина…… 45
3.1 Дослідження впливу крупності гідроксиду алюмінію на вміст вологи після фільтрації на барабанних фільтрах кальцинації…… 45
3.2 Дослідження процесу виведення оксалатів з технологічних розчинів… 48
3.2.1 Опис апаратурно-технологічної……. 48
3.2.2 Лабораторні дослідження……. 50
3.3 Результати досліджень…… 60
4 Охорона праці та техногенна безпека…… 61
4.1 Правила техніки безпеки під час роботи в лабораторії…… 61
4.2 Перша долікарська допомога …… 64
Висновки…… 65
Перелік джерел посилання…… 67
Додаток А. Тези на Міжнародну науково-технічну конференцію студентів і молодих учених «Молода академія - 24»…… 71

ВСТУП

Сучасна алюмінієва галузь зазнає швидкоплинного розвитку, оскільки алюміній є одним з найбільш затребуваних металів у найрізноманітніших галузях нашого життя, що має такі корисні властивості, як легкість та міцність, корозійна стійкість, висока електропровідність, пластичність і здатність до лиття та формовки. Сфера використання цього металу постійно розширюється, особливо у напрямку застосування нових матеріалів та сплавів.

Обсяги виробництва та попит на алюміній зростають щороку.

Основна частка металічного алюмінію сьогодні виробляється з глинозему – оксиду алюмінію Al_2O_3, який отримують переважно за методом Байєра з бокситової сировини.

Частка глинозему, що виробляється за способом Байєра сьогодні складає більше 90 % від загального світового обсягу виробництва глинозему.

Одним з приблизно 60 працюючих сьогодні підприємств, що використовує дану технологію є ТОВ «Миколаївський глиноземний завод» – єдиний виробник глинозему в Україні та другий за виробничою потужністю в Європі. Удосконалення процесу прожарювання глинозему з цілями зменшення питомого споживання енергії палива та підвищення якості продукції стало рушійною силою останніх технологічних досягнень. Якість глинозему з точки зору таких параметрів, як LOI, площа поверхні та фазовий склад, впливають на ефективність процесу плавлення. Гамма-оксид алюмінію часто вважається найбільш бажаною фазою з точки зору чистого розчинення; робочі параметри кальцинатора мають великий вплив на реакції фазового перетворення та кінцевий фазовий склад.

Але окрім процесу перетворювання гідроксиду алюмінію на глинозем шляхом прожарювання в печах киплячого шару, чималого впливу на якість продукції завдає домішка оксалату натрію, для боротьби з якою на ділянці кальцинації ТОВ «МГЗ» було побудовано спеціальний вузол, шо дозволяє виводити оксалат натрію шляхом переведення його до нерозчинної форми оксалату кальцію.

Оксалат натрію є домішкою в процесі виробництва глинозему (Байєр). Він циркулює та накопичується в технологічному розчині та при критичній концентрації випадає в осад у зоні осадження процесу Байєра, що негативно впливає на якість продукту. Морфологію та деякі характеристики оксалату натрію, що осаджується в різних умовах китайського нафтопереробного заводу, вивчали за допомогою рентгенівської дифракції (XRD) та скануючої електронної мікроскопії (SEM). Було виявлено, що оксалат з усіх розглянутих умов процесу осідав у вигляді приблизно сферичних частинок, хоча розмір та інші характеристики осаджених частинок оксалату натрію змінювалися залежно від умов процесу нафтопереробки. Досліджені опади оксалату містять два важливі мінеральні компоненти, оксалат натрію та гідроксид алюмінію, які змінювалися залежно від умов процесу. Результати цього дослідження є корисним внеском у вибір технологій видалення оксалату натрію для цих та інших нафтопереробних заводів із подібними осадами оксалату натрію.

Наявність оксалату натрію в розчинах створює ряд проблем для операторів глиноземних заводів. На багатьох підприємствах зменшення або усунення шкідливого впливу твердих кристалів оксалату натрію на технологічні операції вимагає значних зусиль і ресурсів. Як наслідок, керування осадженням оксалату натрію з розчину є невід'ємною частиною ефективної роботи.

Ключ до належного управління оксалатом полягає в тому, щоб контролювати, де і як він випадає в осад у процесі. В ідеалі осадження оксалату натрію слід запобігати в тих частинах процесу, де це небажано, і посилювати в тих областях, де потрібен твердий оксалат. Контроль кристалічної форми (або морфології) оксалату також є критичним.

Мета роботи – проаналізувати технологію виробництва ТОВ «МГЗ» та визначити стан виробничих процесів на ділянці кальцинації.

Завдання дослідження:

1. Проаналізувати вплив різних факторів на ефективність ділянки кальцинації глиноземного виробництва та якість продукції, що виробляється.
2. Проаналізувати ефективність управління параметрами продукції.

3. Експериментально дослідити процес фільтрації гідроксиду алюмінію на барабанних фільтрах.
4. Експериментально дослідити можливості вузла виведення оксалату та знайти шляхи підвищення його продуктивності.

Об'єкт дослідження – барабанні фільтри та вузол виведення оксалатів ділянки кальцинації Миколаївського глиноземного заводу.

Предмет дослідження – виробничі можливості ділянки кальцинації щодо виведення з розчинів домішки оксалату натрію.

Наукова новизна:

Експериментальними дослідженнями показано залежність вологості гідрату після фільтрації на барабанних фільтрах від його крупності. Визначено оптимальні параметри роботи схеми виведення оксалатів в умовах ТОВ «МГЗ».

Практичне значення:

1. Визначено, що за рахунок укрупнення фракційного складу гідрату можуть бути досягненні такі значення вологості матеріалу, за яких відпадає необхідність у використанні спеціальних зневоднювачів.
2. Проведені досліди з виведення оксалатів показують перспективність продовження робіт у даному напрямку з метою підвищення ефективності даного процесу.
3. Запропоновано 2 варіанти удосконалення схеми виведення оксалатів для умов ТОВ «МГЗ».
4. Визначено напрями подальших досліджень з переробки червоних шламів.

1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 Виробництво глинозему за методом Байєра

Процес Байєра було винайдено та запатентовано у 1887 році австрійським вченим Карлом Йозефом Байєром.

Металургійний глинозем використовується для виробництва алюмінію шляхом електролізу.

Спосіб Байєра є найекономічнішим для отримання металургійного глинозему, чим зумовлено його популярність [1].

Технологічний процес за Байєром включає наступні стадії:

1) Мокрий помел

2) Знекремнювання

3) Автоклавне вилуговування

4) Згущення та промивання

5. Розкладання (декомпозиція)

6) Випарювання

7) Кальцинація

Фільтрований та промитий гідроксид алюмінію подається в печі кальцинації, де він обжарюється при температурах близько 1100°C для видалення вільної вологи та хімічно пов’язаної води, утворюючи твердий оксид алюмінію. Реакція кальцинування описується наступним рівнянням:

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O \qquad (1.1)$$

Оксид алюмінію, що являє собою білий порошок, є продуктом цього етапу та кінцевим продуктом процесу Байєра, готовим для відправлення на алюмінієві заводи, у хімічну промисловість та іншим споживачам.

Загальну схему методу Байєра наведено на рисунку 1.1.

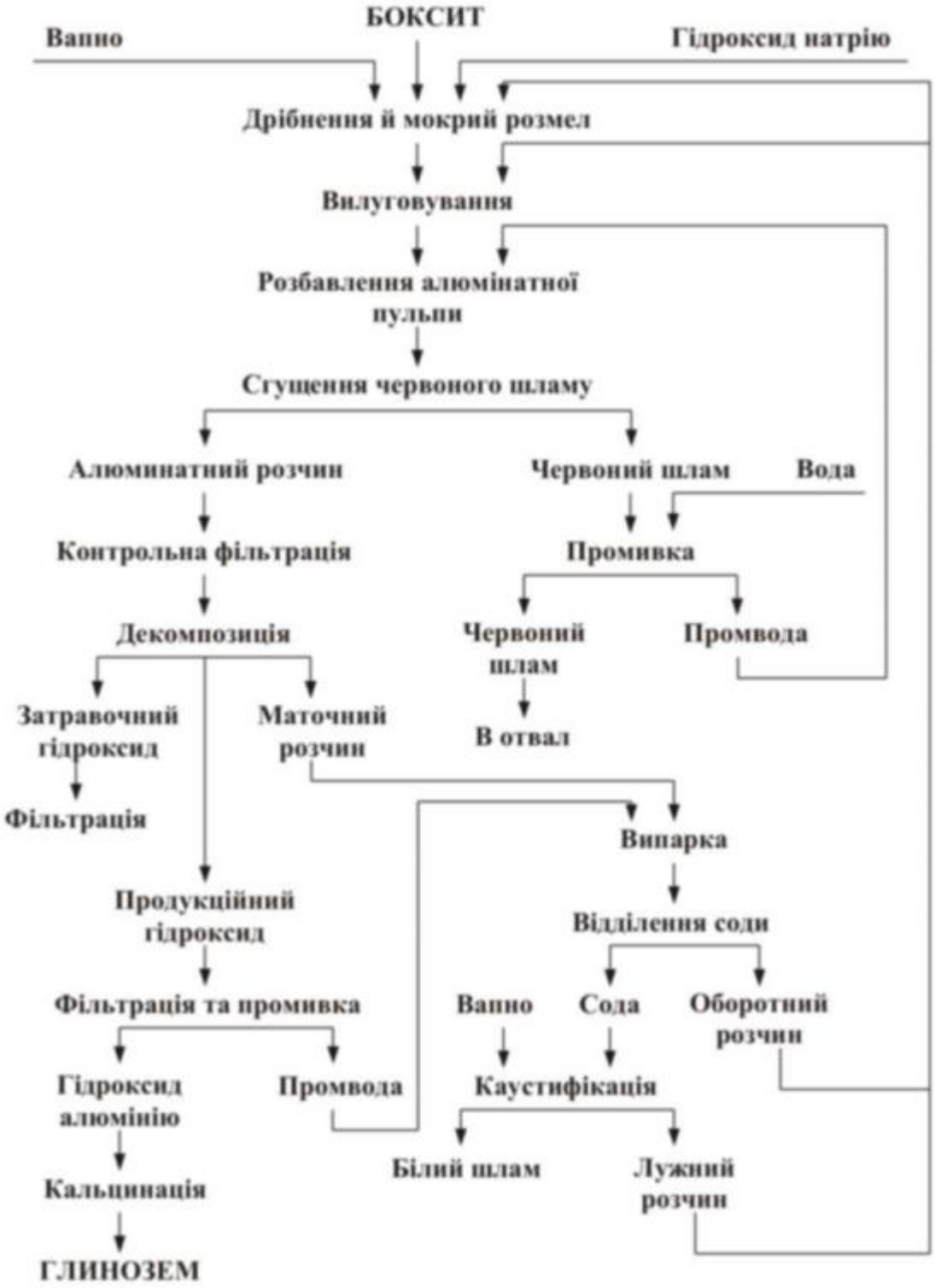


Рисунок 1.1 – Загальна схема отримання глинозему за методом Байєра

1.2 Кальцинація гідроксиду алюмінію

Металургійний глинозем, необхідний для плавки, переважно виробляється за допомогою процесу Байєра. Під час процесу відбувається селективне розчинення та осадження гідроксиду алюмінію. Потім обложений гідроксид алюмінію прожарюють з утворенням полікристалічних зерен оксиду алюмінію. Основи процесу Байєра залишилися в основному незмінними з моменту його винаходу і, ймовірно, продовжуватимуть залишатися основним методом, що використовується для виробництва плавки глинозему в майбутньому [2]. Однак умови прожарювання визначають багато параметрів, які визначають якість глинозему для вимог плавки.

1.2.1 Вплив параметрів кальцинації на якість глинозему

Під час прожарювання гідроксид алюмінію ($Al(OH)_3$) перетворюється на серію перехідного оксиду алюмінію залежно від температури та часу перебування. Термічна обробка призводить до перетворення гідроксиду на воду, однак певні структурні гідроксили зберігаються, що кількісно визначається як «Втрата при прожарюванні (LOI)». Загальноприйнятими фазами при виплавці глинозему є гамма, дельта, тета та альфа [3]. З економічної точки зору було досягнуто багато технологічних досягнень, однак якості глинозему приділялося менше уваги. На нафтопереробних заводах більше уваги приділяється відсотковому вмісту альфа порівняно з рештою перехідних фаз, оскільки альфа легше кількісно визначити та контролювати. Крім того, це також спричиняє несприятливі наслідки при виплавці алюмінію, які детально пояснюються нижче.

Альфа-фаза глинозему є остаточною стабільною формою глинозему з вмістом втрати при прожарюванні (LOI), близьким до незначного. Однак типовий глинозем для плавильного виробництва має LOI близько ~ 1 % мас. Під час плавки алюмінію перехідний глинозем є кращим для розчинення глинозему в електролітній ванні завдяки кращій дисперсії. Електролітна ванна зазвичай підтримується при температурі, близької до 950 ºC. Коли перехідний оксид алюмінію вступає в контакт

з ванною, вміст гідроксиду (OH) реагує з утворенням HF і негайно виділяється у вигляді газу, викликаючи місцеве хвилювання. Це сприяє швидкому розсіюванню глинозему, що сприяє розчиненню. Коли вміст LOI в оксиді алюмінію підвищується вище допустимої межі, надлишкове утворення HF призводить до втрати ванни [4].

Кальцинований при низькій температурі матеріал, такий як гамма-оксид алюмінію, має нижчий час воронки і більшу площу поверхні в порівнянні з кальцинованим при високій температурі альфа-оксидом алюмінію [5]. Фази після гамма-оксиду алюмінію схильні до утворення грудок у ванні, що перешкоджає швидкості розчинення з утворенням осаду. Шламоутворення є однією з основних причин зниження ККД за струмом і підвищення енерговитрат при плавці. Це також впливає на відновлення металу, перешкоджає продуктивності плавильного заводу [6].

На жаль, на нафтопереробних заводах існує рідкісна практика вимірювання проміжних фаз, і кількісно визначається лише альфа-вміст. Крім того, вплив різних фаз на плавку є менш зрозумілим. Через ці причини робота кальцинатора може відхилятися від оптимального діапазону. Підтримка та встановлення пріоритетів характеристик глинозему є важливими для ефективного функціонування плавильного заводу. Найважливіше виробляти потрібні сорти глинозему, які негайно розчиняються в електролітній ванні. Це було детально обговорено та перераховано як одну з важливих цілей 21-го століття в Дорожній карті глинозему [7]. Тривають дебати щодо ідеальної якості глинозему для плавки. Різні технології плавки можуть вимагати певних якостей глинозему. У багатьох ситуаціях один плавильний агрегат може закуповувати глинозем у різних нафтопереробних заводів для задоволення потреб виробництва. Якщо якість глинозему відрізняється, то це може спричинити зниження продуктивності та продуктивності плавильного заводу.

Для виробництва глинозему для плавки багато нафтопереробних заводів використовують так звані статичні кальцинатори, такі як газові суспензійні, рідинні флеш-флеш-кальцинатори або кальцинатори з циркулюючим киплячим шаром на користь менш енергоефективних обертових печей. Ці статичні кальцинатори працюють за принципом псевдозрідження. Можна спостерігати вплив високих швидкостей нагрівання та часу перебування на структурні властивості оксиду

алюмінію з точки зору морфології та структури пор. Оскільки вони працюють із високими витратами повітря з високими швидкостями, залежно від міцності частинок гібситу, відсоток дрібних частинок може значно зрости після кальцинування. Завдяки внутрішній рециркуляції, а також ефектам тепло- та масообміну, ці дрібні частинки мають тенденцію до більшого прожарювання, збільшуючи альфа-фазу [8]. Незначна зміна гідродинамічних параметрів може спричинити нерівномірну структуру потоку всередині печі, впливаючи на якість глинозему. Отже, надзвичайно важливо вивчати структуру внутрішнього потоку, тобто гідродинаміку разом із згорянням палива. Крім того, важливо застосувати комплексний підхід, враховуючи як властивості глинозему, так і те, як вони впливають на продуктивність глинозему, коли він використовується як сировина для плавки та сухого очищення. Тому в цій статті була зроблена спроба подолати розрив між процесом Байєра та Холла-Еру з точки зору якості кінцевого кальцинованого глинозему.

1.2.2 Характеристики осадів оксалату натрію з процесу осадження Байєра

Оксалат натрію є домішкою в процесі виробництва глинозему (Байєр) і в основному походить із двох джерел. Основним джерелом є розчинення та розкладання органічних речовин у бокситах під час процесу зброджування бокситів [9], де органічні речовини розщеплюються в умовах температури та високої їдкості розчину Байєра з утворенням розчиненого оксалату натрію, серед інших органічних солей. Іншим шляхом є подальша деградація високомолекулярних органічних речовин у переробленому розчині процесу Байєра під час повторного зброджування [10,11,12].

При безперервному надходженні оксалату від триваючого зброджування бокситів концентрація оксалату натрію збільшується в циркулюючому запасі розчину, доки він не досягне відносно збалансованої концентрації в розчині. Рівновага оксалату натрію є динамічною, реагуючи на зміни у вході бокситу, температурі та концентрації їдкого розчину та інших факторів у процесі нафтопереробки, що спричиняє коливання його концентрації в невеликому діапазоні.

Після збродження бокситу концентрація оксалату натрію в технологічному розчині підвищується. Коли лікер протікає через виробничий процес, він буде випадати в осад у певній точці або кількох точках процесу. Це може бути на стінках резервуарів для опадів, на поверхні затравки гідроксиду алюмінію [13,14], на затравкових фільтрах і під час випаровування рідини, і найчастіше вона може випадати в осад у вигляді дискретних частинок, змішаних із затравкою гідроксиду алюмінію. Через осадження оксалату натрію в зоні осадження концентрація оксалату натрію в розчині знаходиться на нижчому рівні в кінці циклу осадження. У міру того як цикл Байєра продовжується, більше оксалату додається під час збродження бокситів через процес як екстракції нового оксалату з органічних речовин бокситу, так і розкладання перероблених органічних речовин у розчині, підвищуючи рівень оксалату в розчині збродження до вищого рівня.

Випадіння оксалату натрію негативно впливає на процес Байєра. Це призведе до скорочення робочих циклів резервуарів для опадів через більшу кількість накипу, зниження якості продуктів глинозему, збільшення споживання каустичної речовини та вплине на швидкість виробництва глинозему на нафтопереробному заводі [15,16]. В даний час існує безліч методів видалення оксалату натрію, таких як промивання червоного шламу [17], промивання гідроксиду алюмінію водою, каустифікація вапном [18], кристалізація з відпрацьованого розчину, прожарювання розчину Байєра (спалювання розчину), розчин Байєра. мокрого окиснення [19, 20] та ін. Через велику різницю економічності цих методів різні нафтопереробні заводи обирають різні технології видалення оксалатів на основі власних умов та економіки.

Серед багатьох технологій видалення оксалату натрію осадження оксалату натрію під час осадження гідроксидом алюмінію (або «співосадження оксалатом») має переваги перед іншими методами та часто вважається технологією з кращою загальною ефективністю. Під час процесу осадження оксалат натрію випадає в кристали різних розмірів і форм. Якщо розмір частинок, що випали в осад, значно більший, ніж у затравки гідроксиду алюмінію, можна додати фільтрувальний пристрій, щоб відокремити частинки оксалату, що випали в осад, від розчину Байєра та затравки, і таким чином видалити оксалат натрію з процесу Байєра. Під час цього

дослідження оксалатних осадів на китайських нафтопереробних заводах було виявлено, що частинки оксалату натрію, що випали в осад за різних умов розчину, показали відмінності у розмірі частинок, хімічному складі та морфології. Тут наведено морфологію та деякі структурні характеристики частинок, що випали в осад за цих різних умов розчину, і надано посилання, щоб інформувати про вибір процесів і технологій видалення оксалату натрію.

1.3 Управління та контроль оксалату натрію в процесі Байєра

Оксалат натрію є поширеним забруднювачем у процесі Байєра. Як правило, оксалат утворюється в результаті розпаду розчинних органічних сполук у розчині. Органічний матеріал у бокситах, який традиційно вважається складеним із широкого спектру сполук, включаючи гумати, фульвати та матеріали з низькою молекулярною масою, екстрагується з бокситу шляхом збродження. Невелика кількість розчинного органічного матеріалу також може потрапити в рідину через забруднення (наприклад, мастила та масла з відстійників) або пряме додавання технологічних добавок (наприклад, флокулянтів, піногасників). Загалом, однак, найбільшим джерелом органічного вмісту в будь-якому розчині Байєра є боксит.

1.3.1 Утворення та осадження оксалатів

Оксалат натрію є поширеним забруднювачем у процесі Байєра. Як правило, оксалат утворюється в результаті розпаду розчинних органічних сполук у розчині. Органічний матеріал у бокситах, який традиційно вважається складеним із широкого спектру сполук, включаючи гумати, фульвати та матеріали з низькою молекулярною масою, екстрагується з бокситу шляхом збродження. Невелика кількість розчинного органічного матеріалу також може потрапити в рідину через забруднення (наприклад, мастила та масла з відстійників) або пряме додавання технологічних

добавок (наприклад, флокулянтів, піногасників). Загалом, однак, найбільшим джерелом органічного вмісту в будь-якому розчині Байєра є боксит.

Природа та концентрація цих органічних речовин може суттєво змінюватися залежно від джерела та якості бокситу, умов процесу (зокрема, температури зброджування та концентрації розчину), а також ряду інших параметрів, характерних для нафтопереробного заводу. Історична робота визначила ряд компонентів і класів органічних сполук, присутніх у розчинах Байєра [21-25], а подальша робота продовжилася останнім часом [26].

Однак спільним для всіх умов є деградація цих розчинних органічних сполук з часом до сполук з меншою молекулярною масою (і зрештою до карбонату). Зокрема, циклічний характер роботи заводу та умови процесу (час, висока їдкість, тепло) сприяють деградації цих сполук.

Утворення оксалату (як оксалату натрію) є критичним етапом у процесі розкладання. Оксалат натрію в розчині відносно нешкідливий з точки зору впливу на процес. Як і інші розчинні органічні компоненти лікеру, він сприяє загальній в'язкості лікеру. Однак, крім цього, наявність розчинного оксалату в лікері не є серйозною проблемою. На відміну від цього, присутність осаджених кристалів оксалату натрію (або твердофазного оксалату) під час операції може значно перешкоджати ефективності процесу в ряді операцій установки. Як наслідок, контроль оксалату натрію в розчині разом із управлінням осадом оксалату натрію – де він може випадати в осад, у якій формі та як з ним боротися після його появи – часто є важливою проблемою на заводі, що працює за методом Байєра, і, як правило, вимагає застосування значні ресурси та час.

Як наслідок, протягом багатьох років було запропоновано, розроблено та використано широкий спектр методів управління та контролю оксалату [27].

Осадження оксалату натрію представлено в рівнянні (1.2) нижче і є простою комбінацією іонів натрію та іонів оксалату.

$$2Na^{+}_{\text{(розч.)}} + C_2O_4^{2-}{}_{\text{(розч.)}} \rightarrow Na_2C_2O_4{}_{\text{(тв.)}} \qquad (1.2)$$

Враховуючи їдку природу розчину процесу Байєра, сполучена кислота оксалату (щавлева кислота) фактично відсутня. Крім того, висока концентрація іонів натрію забезпечує перевищення межі розчинності. У воді при 25 °C розчинність оксалату натрію вказано як 36 г/л [28]. Однак концентрація оксалату в розчині Bayer зазвичай обмежена менш ніж 10 г/л, а в більшості випадків набагато менше ніж 5 г/л.

Це може змінюватися в залежності від концентрації іонів натрію в рідині та умов матриці (наприклад, температури), які можуть змінюватися в межах окремої рослини. У результаті, хоча розчин може бути недостатньо насиченим щодо оксалату в одній частині заводу, нижче за течією в іншій частині заводу, той самий розчин може стати перенасиченим через зміну умов процесу або хімічного складу розчину . Таким чином, розчинність оксалату в розчині Bayer є змінною залежно від умов.

На додаток до розчинності, можливо, більш важливою концепцією є стабільність оксалату. Оксалат розчинений може бути перенасиченим і утворювати метастабільний розчин. У деяких аспектах це особливо зручно, враховуючи перехідний характер умов у схемі Байєра. Якщо оксалат у розчині стабільний у розчині протягом певного періоду в даній частині контуру, то цю властивість можна використовувати.

Стійкість оксалату в розчині може значно відрізнятися і сильно залежить від присутності в розчині органічних компонентів. Крім того, що деякі органічні сполуки, присутні в розчинах, є джерелом оксалату через розкладання, вони можуть значно впливати на стабільність оксалату в розчині. Варіації стабільності оксалату можуть відбуватися з органічним навантаженням, а також сумішшю присутніх сполук, так що значні зміни стабільності оксалату від одного дня до наступного є звичайними для багатьох рослин. Велика робота також розглядала використання синтетичних стабілізаторів оксалату [29-31], і такі продукти широко використовувалися в промисловості протягом багатьох років, щоб допомогти контролювати та контролювати оксалат.

На стабільність оксалату також може вплинути видалення органічних сполук із розчину (дестабілізація оксалату). Ряд процесів видалення органічних речовин відомі або були оцінені [32,26], і хоча загальною метою є видалення органічних сполук,

видалення тих сполук, які стабілізують оксалат, може не бути позитивним результатом. Як наслідок, вплив будь-яких змін на органічне навантаження в лікері необхідно ретельно розглянути.

Встановлено, що осадження оксалату натрію на ранніх стадіях циклу осадження тригідрату може викликати надмірне утворення дрібних кристалів тригідрату [22,33]. Це може призвести до продукту глинозему з неприйнятним розподілом розмірів. Загалом, тверді кристали оксалату натрію діють як поверхня вторинної затравки, а дрібні частинки тригідрату зароджуються на поверхні кристалів оксалату.

Крім того, присутність твердого оксалату з тригідратом оксиду алюмінію може перешкоджати фільтрації суспензії. Кристали оксалату можуть утворювати сітку всередині фільтраційного осадка, яка обмежує потік рідини через осадок і тим самим сповільнює загальну швидкість фільтрації.

Твердий оксалат також може впливати на класифікацію тригідрату, перешкоджаючи належному відокремленню тригідрату у відстійниках. Екстремальним варіантом цього ефекту є утворення матових смуг оксалатних голок, які погано осідають і захоплюють частинки тригідрату. У гіршому випадку такі плоти оксалату та тригідрату також можуть захоплювати бульбашки повітря всередині своєї матриці, і це може спричинити спливання твердих частинок і утворення накипу або шару піни на верхній частині резервуарів. У таких випадках пов’язана рідина часто може витікати (або висихати), залишаючи вкрай небажану кірку у вигляді товстої поверхні накипу. Утворення такої «ковдри» не тільки перешкоджає належному змішуванню та/або класифікації, але також може діяти як ізоляційна ковдра та обмежувати бажані втрати тепла в процесі. Крім того, контроль процесу може бути ускладнений, оскільки наявність шару накипу може ускладнити моніторинг рівня баку.

На окремих нафтопереробних заводах і за різних обставин твердий оксалат у процесі може також становити ряд інших проблем (наприклад, утворення накипу, сода в продукті). Як наслідок, відповідне управління та контроль оксалату – як у розчині, так і в твердій фазі – є важливою частиною ефективної роботи цих глиноземних заводів із значним надходженням органічних речовин.

1.3.2 Стратегії керування оксалатами

Щоб зменшити або усунути шкідливий вплив оксалату на технологічні операції, більшість нафтопереробних заводів, де оксалат присутній у значній кількості, практикують видалення та контроль оксалату тим чи іншим способом.

Ефективне видалення оксалату можна використовувати для підтримки концентрації оксалату в системі в межах «контрольованого діапазону». Це дозволяє операторам процесу осаджувати твердий оксалат натрію у відповідних зонах заводу, що обмежує шкідливі наслідки та дозволяє належним чином видалити з процесу. Незважаючи на те, що використовується або було запропоновано кілька різних систем видалення [27], усі вони вимагають значних ресурсів і можуть бути дорогими та складними процесами в експлуатації.

Наслідком цього є підтримання оксалату натрію в розчині таким чином, щоб «керована концентрація» оксалату в розчині була підвищеною. Знову ж таки, ця практика добре запроваджена і часто поєднується з окремою системою видалення, щоб зберегти статус-кво та збалансувати надходження оксалату з бокситу.

Контроль оксалату в розчинах зазвичай досягається видаленням твердого оксалату одним із двох способів. Перший включає спільне осадження оксалату натрію з тригідратом в останніх секціях зони осадження, де низька перенасиченість глинозему дозволяє оксалату випадати в осад із незначним утворенням тригідрату або без нього, що утворюється на поверхні оксалату. Це мінімізує вплив на розмір тригідрату. Потім оксалат зазвичай відокремлюють від відфільтрованого тригідрату (наприклад, шляхом промивання водою). Збагачений оксалатом фільтрат потім утилізується певним чином. Зазвичай це називається процесом співосадження.

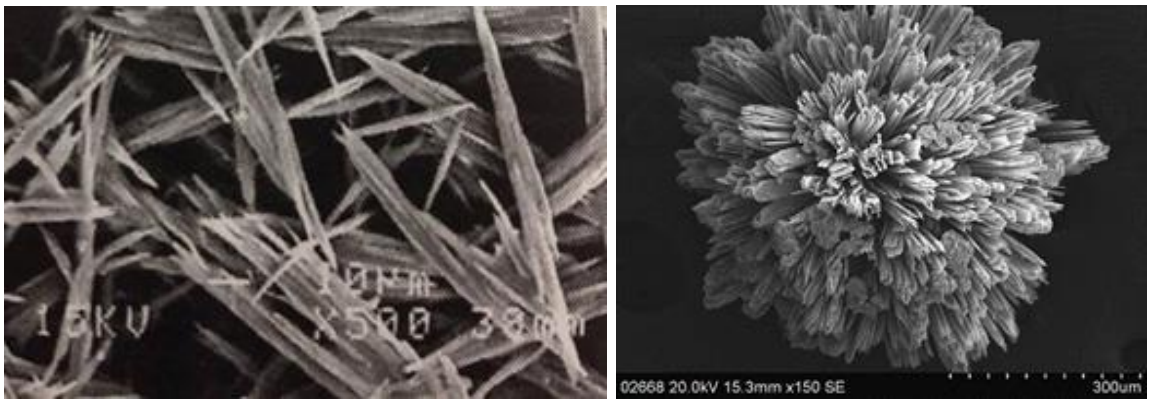
Інший метод, відомий як видалення бічного потоку, відрізняється тим, що весь процес осадження тригідрату здійснюється без твердої фази оксалату. Бічний потік відпрацьованого розчину обробляють для осадження та видалення оксалату натрію. Отриманий розчин із бічного потоку, що містить меншу концентрацію оксалату, потім повертається в основний потік.

Слід визнати, що в обох випадках стабілізація оксалату в суспензії осадження є бажаною принаймні в частині рослини, тоді як в іншій частині потрібне максимальне осадження оксалату. Для процесів видалення бічним потоком оксалат необхідно підтримувати в розчині протягом усього процесу осадження тригідрату. У установках спільного осадження оксалат потрібно підтримувати в розчині до останньої частини процесу осадження тригідрату. В обох процесах слід уникати спільного осадження оксалату натрію в першій частині процесу осадження.

Параметри процесу, які можна використовувати для контролю осадження оксалату (наприклад, температура, каустик), є точно такими ж параметрами, які впливають на осадження тригідрату. Сумна проблема, яку це представляє, полягає в тому, що використання таких параметрів для максимізації виходу осадження тригідрату може призвести до дуже небажаного осадження оксалату, тоді як мінімізація осадження оксалату також обмежує виробництво тригідрату. Таким чином, контроль і управління оксалатом – за допомогою звичайних засобів - вимагає компромісу в ефективності виробництва тригідрату.

Коротше кажучи, хоча контроль над оксалатом може належним чином пом’якшити небажані проблеми, пов’язані з твердим оксалатом у процесі, такий контроль має значні витрати – як безпосередньо через управління самим оксалатом, так і опосередковано через «втрату можливостей» у виробництві, що умови для контролю оксалатів тягне за собою. У результаті були розглянуті більш ефективні альтернативні способи контролю оксалатів.

Одним з альтернативних процесів управління є осадження оксалату натрію в іншій морфології – у вигляді сферолітів або кульок. В умовах процесу Байєра оксалат натрію найчастіше випадає в осад у формі голки (рис. 1.2а). За певних обставин і за наявності певних технологічних добавок точно встановлено, що оксалат натрію може випадати у вигляді «кульок» (рис. 1.2б) [34-36].



(а) (б)

Рисунок 1.2 – Голки оксалату натрію (а) та оксалат натрію у вигляді кульки (б) [34]

З точки зору управління впливом твердого оксалату на процес, морфологія кулі має ряд переваг. Порівняно з такою ж кількістю оксалату, що випав у вигляді голок, утворення оксалату в морфології кульки призведе до:

• Покращена фільтрація суспензії тригідрату

• Покращена класифікація

• Менш тверде утворення накипу

• Менше утворення накипу

На додаток до цих очевидних переваг, управління оксалатом у формі кульки також забезпечує більшу гнучкість процесу, що призводить до більш ефективного виробництва тригідрату (наприклад, нижчі кінцеві температури).

Вже давно встановлено, що продукти Nalco Water Crystal Growth Modifier (CGM) впливають на стабільність і морфологію оксалатів [34,37,38]. Деякі заводи використовували звичайну технологію Nalco Water CGM, щоб змінити морфологію осадженого оксалату та забезпечити переваги процесу. Нещодавня розробка Nalco Water конкретних реагентів «ORT» була зосереджена саме на продуктах, призначених для більш ефективної зміни морфології оксалатів і дозволила більш широко використовувати цю стратегію управління в більш широкому діапазоні операцій і в більш загальній практиці.

Традиційна технологія CGM зосереджена на впливі цих реагентів на укрупнення частинок тригідрату. Проте вже давно визнано, що низка інших

властивостей, включаючи контроль піноутворення, стабільність оксалату та зміни морфології оксалату, також можуть виникати залежно від використовуваної композиції CGM та умов процесу, до яких він застосовується. У рамках лінійки Nalco Water CGM було розроблено різні продукти, і хоча всі вони ефективні для укрупнення тригідрату, додаткові властивості можна покращити або пом'якшити залежно від вимог. Як наслідок, існує ряд доступних продуктів, які охоплюють спектр властивостей. Це схематично представлено на рисунку 1.3.

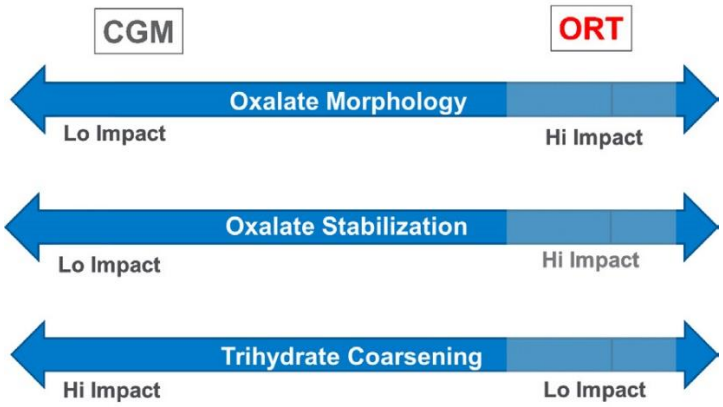


Рисунок 1.3 – Варіації властивостей звичайних продуктів CGM, що показує різницю в ОРТ у спектрі

Використовуючи звичайний асортимент продуктів CGM як відправну точку, Nalco Water розробила асортимент продуктів ORT, спеціально зосереджених на впливі на морфологію оксалатів. Як наслідок, хоча деякі продукти CGM будуть ефективними, продукти ORT спеціально розроблені для зміни морфології осадженого оксалату натрію на кульки. Утворення оксалатних кульок після обробки рослинної суспензії ОРТ показано на рисунку 1.4.

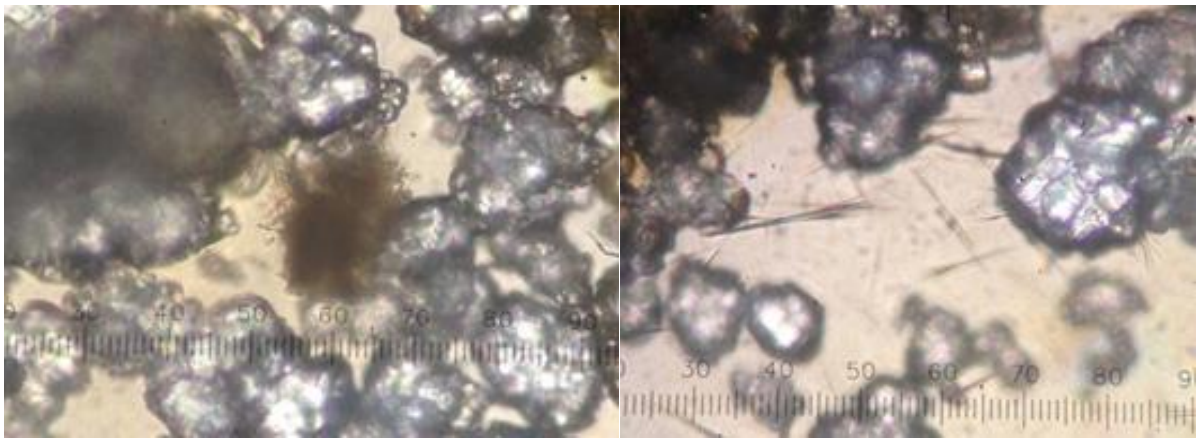


Рисунок 1.4 – Оксалатні кульки, утворені в результаті додавання ОРТ (ліва частина) і звичайні оксалатні голки (права частина) за однакових умов

Можна вважати, що продукти ОРТ знаходяться на крайньому кінці спектра «ефекту морфології оксалату», а продукти КГМ – на іншому кінці (рис. 1.3).

Початкові випробування на стабілізацію оксалату проводилися шляхом оцінки каламутності концентрованого водного розчину каустичної кислоти (~ 200 г/л) і оксалату натрію (1 г/л), оскільки концентрований розчин оксалату натрію додавався повільно з часом. На рисунку 1.5 показано підвищення стабільності (до утворення кристалів додається більше розчину).

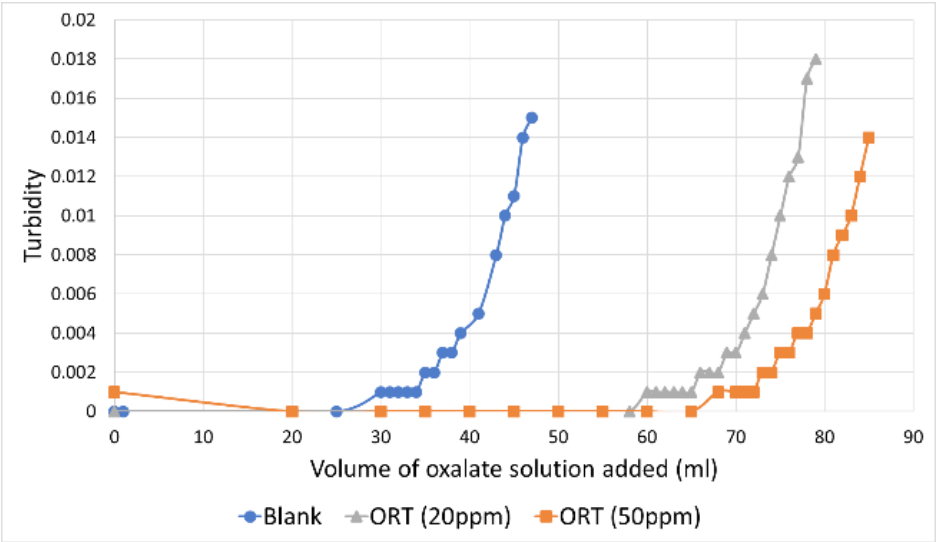


Рисунок 1.5 – Стабільність оксалату в їдкому розчині, виміряна за каламутністю. Дози 20 ppm та 50 ppm ОРТ порівнюють із зразком без дозування

Щоб оцінити стабілізацію оксалату в умовах суспензії, рослинні суспензії готували шляхом поєднання розчинної рідини та насіння рослин (~ 600 г/л). Серія випробувань була проведена в різних умовах (температура, тривалість). Зразки поміщали в обертову водяну баню і визначали концентрацію оксалату в розчині після відповідного періоду при необхідній температурі. Три лікування оцінювали в дублікаті; недозований бланк, 50 ppm звичайний CGM та 50 ppm ORT. Зразки витримували при 75 °C протягом 20 хвилин, 60 °C протягом 17 годин, 52 °C ще 7 годин, потім, нарешті, 45 °C протягом 19 годин.

На рисунку 1.6 показано результати, нанесені на графік як різницю між кінцевою концентрацією оксалату в окремих оброблених зразках і кінцевою концентрацією оксалату у відповідному недозованому холостому зразку. У кожному з чотирьох умов випробування в діапазоні температур і тривалості зразки, дозовані OPT, виявилися найбільш стабільними; підтримання значно вищої концентрації оксалату в розчині.

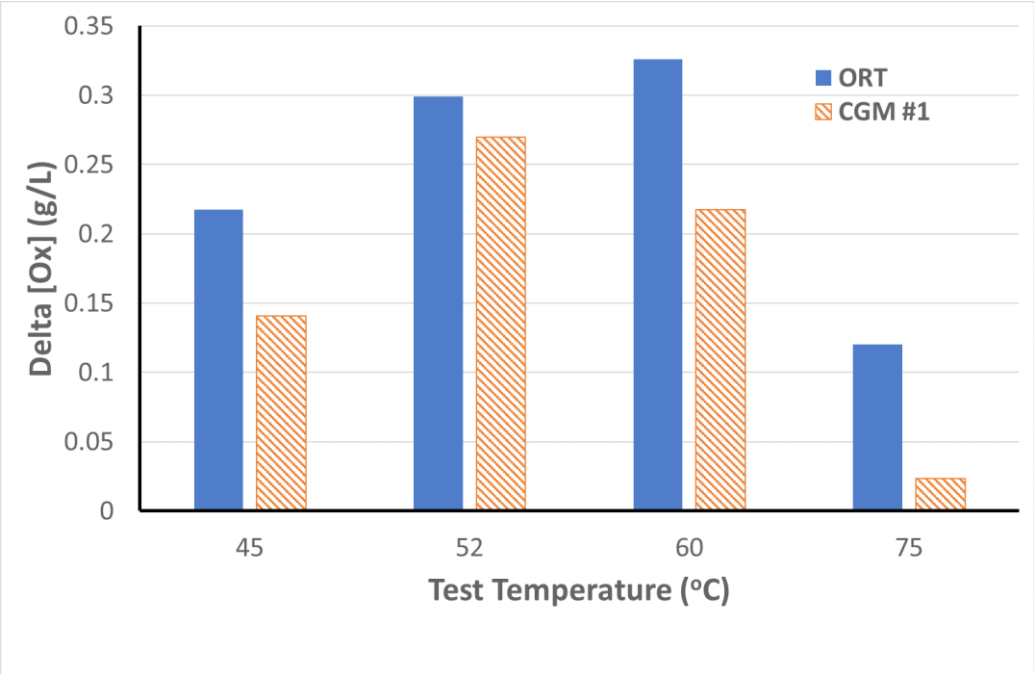


Рисунок 1.6 – Відносна стабільність зразків, дозованих OPT і звичайним CGM. Показана різниця в кінцевій концентрації розчину порівняно з контрольними зразками без дозування після витримки в різних умовах

Хоча деяке укрупнення тригідрату може бути бажаним, необхідно, щоб застосування продукту ОРТ не призводило до надмірного укрупнення. Простий 4-годинний тест на осадження з використанням обертової водяної бані, рослинного розчину та тригідратного насіння було завершено. Основними умовами тестування були: Початковий розчин A/C = 0,70, температура = 60 °C, початковий заряд = 150 г/л, затравка стандартна DF225. Потужність дози = 0, 10, 20 ppm.

Отриманий результат різних обробок (у % мас. -45 мкм) показаний на рисунку 1.7 і вказує на те, що ОРТ має менший вплив на укрупнення, ніж будь-який із двох використаних традиційних продуктів CGM. Обмежений вплив на розмір частинок загалом робить його більш придатним для використання в програмах, спрямованих на зміни морфології оксалату.

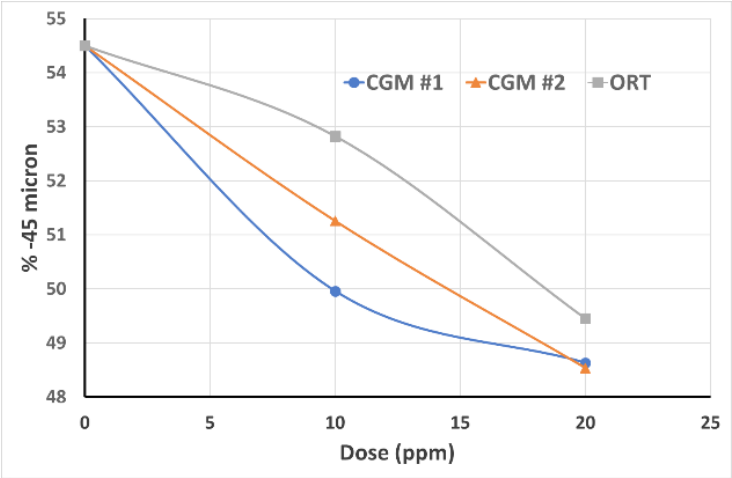


Рисунок 1.7 – Реакція на дозу (виміряна в % мас. -45 мкм) тестових зразків у пляшках, оброблених двома різними звичайними продуктами CGM (№1) і (№2) і ОРТ

Попередні тести на піну зазвичай проводяться для всіх розчинів при введенні в процес нової добавки. На рисунку 1.8 показаний результат простого скринінгового тесту, проведеного в двох різних рослинних суспензіях, у яких суспензію струшували. Показані різні методи лікування (необроблені та дозовані ОРТ). Зрозуміло, що в кожному випадку при перемішуванні необробленої суспензії

утворюється відносно стабільна головка піни, однак у присутності ОРТ утворюється набагато менше піни.



Рисунок 1.8 – Результати перемішування зразків шламу з двох окремих нафтопереробних заводів. Зліва показано нижній органічний розчин без додаткової обробки (ліворуч) і оброблений ОРТ (праворуч). На правому фото показано контрольний зразок без дозування (ліворуч) і дози 25, 50 і 100 ppm ОРТ

ОРТ змінює морфологію кристалів оксалату, коли вони випадають в осад. Він не впливає на існуючі кристали, які вже присутні в суспензії. Як наслідок, для досягнення зміни морфології осадженого оксалату ORT необхідно додавати до точки кристалізації оксалату. У присутності ОРТ оксалат буде випадати в осад у вигляді кульок. Однак важливо зазначити, що додавання ОРТ не вплине на будь-який існуючий оксалат, присутній у твердій формі у формі голки. Існуючі голки залишаться голками. Це визначає, що точка додавання ORT до процесу повинна бути на початку процесу осадження. Подібно до продуктів CGM, було встановлено, що додавання ОРТ до рідини, що надходить у вагітну, є зручною дозою.

ОРТ можна додавати безпосередньо в лікер і не вимагає розведення чи окремої активації. Поки продукт достатньо змішується з розчином, дисперсія в суспензії досягається легко.

Робочі умови установки відіграють суттєву роль у визначенні необхідної дози ОРТ з урахуванням усіх факторів, які впливають на утворення твердого оксалату (наприклад, температура, тригідрат твердих речовин, каустик, наявність твердого

оксалату як затравки). Здійснюючи перехід від осадження оксалату у формі голок до осадження оксалатних кульок, необхідно враховувати ці фактори. За типових умов спільного осадження оксалат натрію випадатиме у вигляді голок. Деякі з цих голок можуть бути перероблені з тригідратним насінням, а оксалатні голки самі діятимуть як місця для насіння, сприяючи утворенню більшої кількості оксалату у вигляді голок. Наявність таких голок як затравки ефективно створює «шлях найменшого опору» для випадання оксалату в розчині у вигляді голок. Щоб здійснити перехід, необхідно скоригувати умови, щоб зробити формування куль більш сприятливим. Цього можна досягти або збільшенням дози ОРТ (у короткостроковій перспективі), або видаленням наявних оксалатних голок із процесу, або комбінацією обох.

На щастя, як зазначалося вище, ОРТ має істотний вплив на стабільність оксалату. Як наслідок, додавання ORT до операції спільного осадження, як правило, призведе до меншого осадження оксалату у вигляді голок у першу чергу завдяки ефекту стабілізації. При меншому випаданні оксалату більше оксалату повертається в розчин, тому початкова концентрація оксалату в розчині збільшиться. З вищим початковим вмістом оксалату в розчині, меншою кількістю голок у насінні та наявністю ОРТ у розчині оксалат з часом почне випадати в осад у формі кульки. Ці кульки, коли їх переробляють із тригідратним насінням, діятимуть як місця для насіння та сприятимуть утворенню більших кульок (і меншої кількості голок). Загалом ця перехідна фаза є процесом, що включає рециркуляцію запасів твердих речовин у контурі опадів.

Як результат, виявлено, що утворення кульок не відбувається миттєво з додаванням ОРТ, а скоріше перехід є поступовим процесом, для досягнення якого, залежно від потоків процесу та обороту, можуть знадобитися дні (або тижні).

Крім того, початкова стабілізація оксалату (для запобігання утворенню голок) є важливою властивістю ОРТ і сприяє цьому переходу.

Слід також зазначити, що можна спостерігати, як розвиток морфології кульки проходить через ряд різних «часткових» морфологічних змін до того, як буде досягнуто повне формування кульки (рис. 1.9).

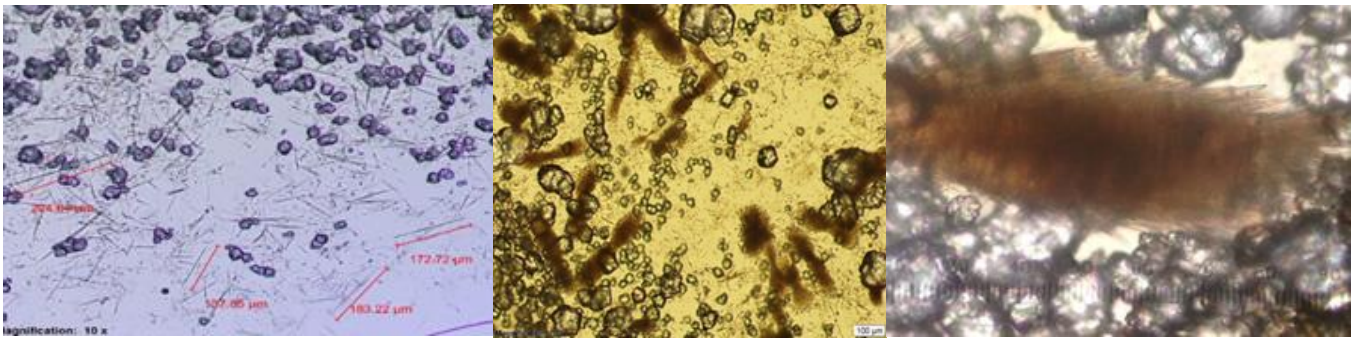


Рисунок 1.9 – Різні морфології оксалатних голок, віял/метеликів, агрегованих кульок

Спостерігали оксалати у формі так званих віял і метеликів, а також агрегованих кульок, які під мікроскопом можуть виглядати як гусениці.

Коли буде досягнуто перехід від осадження оксалату у вигляді голок до осадження оксалатних кульок, можна отримати значні переваги процесу (як негайні, так і потенційні). Однак важливо зазначити, що хоча перехід морфології оксалату в кульку забезпечує такі переваги, все ще існує вимога щодо управління та контролю оксалату в процесі.

Введення органічного матеріалу в боксит є основним джерелом оксалату в процесі Байєра. Як наслідок, за нормальної роботи відбувається фактично постійне надходження оксалату в контур. Щоб запобігти неконтрольованому накопиченню оксалату, має бути еквівалентний вихід для підтримки стабільної рівноважної концентрації.

На заводах, де практикується осадження оксалату у вигляді кульок, використовується ряд методів видалення. Встановлений метод полягає у використанні сит для захоплення великих (мм) кульок і відділення їх від тригідрату. Це забезпечує відносно просту, добре відому технологію для досягнення поділу, і твердий оксалат можна легко утилізувати.

Крім того, постійне виробництво кульок за допомогою ОРТ дає змогу розглядати широкий спектр можливостей як потенційні методи видалення та екстракції оксалату із системи.

На відміну від голок, які мають тенденцію доповнюватись дрібним тригідратом, оксалатні кульки мають тенденцію занурюватися в суспензію процесу Байєра, і

зазвичай більші кульки потрапляють на дно резервуарів. На основі цієї (іншої) характеристики можна передбачити ряд можливих процесів видалення (можливо, разом із скринінгом).

У деяких випадках оксалат може повідомити про тригідрат. При кальцинуванні оксалат окислюється, залишаючи соду. Збільшення вмісту соди в продукті, яке це забезпечує, цілком може бути прийнятним за деяких обставин (наприклад, існуючий низький вміст соди), і, таким чином, видалення кульок оксалату за допомогою продукту тригідрату може забезпечити відповідний вихід, необхідний для збалансування надходження органіки з бокситом.

1.4 Висновки за розділом

1. Аналітичний огляд літературних джерел показує, що ділянка кальцинації є однією за найвідповідальніших у циклі Байєра. Оскільки процес прожарювання глинозему в печах КС є достатньо дослідженим та налагодженим, варто приділити найбільшу увагу до вузла виводу оксалатів як одного з найбільш шкідливих забруднювачів кристалів гідроксиду алюмінію, що подається у печі КШ.
2. Щоб зменшити або усунути шкідливий вплив оксалату на технологічні операції, більшість нафтопереробних заводів, де оксалат присутній у значній кількості, практикують видалення та контроль оксалату тим чи іншим способом.
3. Оксалат натрію є поширеним забруднювачем у процесі Байєра, який зазвичай виробляється з органічних речовин, присутніх у бокситах. Неконтрольоване осадження оксалату натрію в морфології голки спричиняє низку технологічних проблем, включаючи обмеження щодо розміру частинок, фільтрації, класифікації тригідрату та стабілізації піни/накипу. Як наслідок, більшість заводів витрачає значний час і ресурси на те, щоб управляти та контролювати утворення та видалення твердої фази оксалату.

4. Осадження оксалату натрію в іншій кульковій морфології відкриває можливості для більш ефективного та ефективного управління оксалатом. Відомо, що традиційна технологія CGM впливає на морфологію оксалатів, але компанія «Nalco Water» розробила серію продуктів ORT, які спеціально розроблені для впливу на осадження оксалатів і створення оксалатних кульок.

2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Потенціометричний метод визначення масової концентрації оксалатного вуглецю в технологічних розчинах глиноземного виробництва

ЗАСОБИ ВИМІРЮВАЛЬНОЇ ТЕХНІКИ, ДОПОМОЖНІ ЗАСОБИ, МАТЕРІАЛИ ТА РЕАКТИВИ

При виконанні вимірювань застосовують засоби вимірювальної техніки, допоміжні засоби, матеріали та реактиви, наведені у таблиці 2.1.

Допускається застосування інших засобів вимірювальної техніки за умови отримання потрібних метрологічних характеристик.

Таблиця 2.1 – Засоби вимірювальної техніки, матеріали та реактиви

№ п/п	Найменування засобів вимірювальної техніки, допоміжного обладнання, матеріалів та розчинів	Технічні характеристики (клас точності, межа допустимої похибки)	Документ (НД або ін.)
1	Титратор METTLER TOLEDO DL58	ЕРС електродної системи: ±2050 мВ; Межа припустимої похибки: ЕРС електродної системи: ±0,2 мВ.	Посібник з експлуатації
2	Принтер EPSON LX-300		Короткий посібник користувача
3	Комбінований електрод з платиновим кільцем та керамічною діафрагмою для окислювально-відновних титрувань у водному середовищі METTLER TOLEDO DM 140-SC	Діапазон температури аналізованого середовища: 0…70 °С	Посібник з експлуатації
4	Піпетка мірна 2-2-1 2-2-2 2-2-5 2-2-10 2-2-20	Виконання 2, клас точності 2 (1±0,010) $см^3$ (1±0,015) $см^3$ (1±0,03) $см^3$ (1±0,04) $см^3$ (1±0,06) $см^3$	ДСТУ ISO 648
5	Пластикова склянка з міткою	V = 100 $см^3$	METTLER TOLEDO

№ п/п	Найменування засобів вимірювальної техніки, допоміжного обладнання, матеріалів та розчинів	Технічні характеристики (клас точності, межа допустимої похибки)	Документ (НД або ін.)
6	Комірка титратора скляна	V = 250 $см^3$	METTLER TOLEDO
7	Папір фільтрувальний	Марка «Ф»	Сертифікат якості (паспорт)
Реактиви:			
8	Калій хлористий	Кваліфікація «х.ч.» або «ч.д.а.»	Сертифікат якості (паспорт)
9	Кислота сірчана	Кваліфікація «х.ч.» або «ч.д.а.»	Сертифікат якості (паспорт)
10	Амоній-церій (IV) нітрат	Кваліфікація «х.ч.» або «ч.д.а.»	Сертифікат якості (паспорт)
11	Кислота азотна	Кваліфікація «х.ч.» або «ч.д.а.»	Сертифікат якості (паспорт)
12	Натрій щавлевокислий	Кваліфікація «х.ч.» або «ч.д.а.»	Сертифікат якості (паспорт)
13	Стандарт-титри для приготування стандартного розчину щавлевої кислоти	0,1 Н	Сертифікат якості (паспорт)
Розчини:			
14	Розчин калію хлористого	Розчин KCl 3М	
15	Розчин амонію-церію (IV) нітрату	Розчин $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 0,1 М	
16	Стандартний розчин щавлевої кислоти	Вміст $С_{окс.}$ – 1,20 г/дм3	
17	Перевірочний розчин натрію щавлевокислого	Вміст $С_{окс.}$ – 0,36 г/дм3	
18	Розчин кислоти азотної	Розчин HNO_3 1:1	
19	Вода дистильована	Клас 3	ДСТУ ISO 3696

МЕТОД ВИМІРЮВАНЬ

Вимірювання вмісту масової концентрації оксалатного вуглецю в технологічних розчинах глиноземного виробництва виконується потенціометричним методом аналізу, заснованим на окислювально-відновному титруванні з потенціометричною індикацією точки еквівалентності, що розпізнається в тій точці, де максимум абсолютних значень є більшим за два попередні та два наступні значення.

ВИМОГИ ДО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ БЕЗПЕКИ ВИКОНАНИХ РОБОТ І ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ

При виконанні вимірювання масової концентрації оксалатного вуглецю в технологічних розчинах на титраторі METTLER TOLEDO DL58 слід виконувати вимоги НПАОП 73.1-11.1-12.

Під час аналізу лаборант повинен керуватися вимогами інструкції з експлуатації титратора METTLER TOLEDO DL58.

Негативного на довкілля виконання вимірювань масової концентрації оксалатного вуглецю в технологічних розчинах потенціометричним методом не надає.

ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ОПЕРАТОРІВ

До виконання вимірювань та обробки результатів допускається обслуговуючий персонал не молодше 18 років, що має кваліфікаційний розряд не нижче 3-го, не має медичних протипоказань при роботі з розчинами лугів та кислот.

УМОВИ ВИМІРЮВАНЬ

При виконанні вимірювань повинні дотримуватися наступних умов:

– Температура навколишнього повітря (20±5) °С

– Відносна вологість повітря ≤ 80 %

– Напруга в мережі змінного струму (220±20) В

– Частота змінного струму ≈ 50 Гц

ПІДГОТОВКА ДО ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАНЬ

Управління титратором METTLER TOLEDO DL58 щодо масової концентрації оксалатного вуглецю здійснюється за допомогою «Методів користувача», створених і закладених у пам'яті приладу.

1 Методи включають підготовку проби, попереднє дозування 0,1 М розчину нітрату амонію церію, швидкість, час перемішування та очікування, порції розчину титранту, час між додаванням порцій, функції титрування – поріг титрування (потенціал, мВ), діапазон вимірювання (нижній і верхня межа першої похідної ΔE/ΔV), умови переривання, обробка результатів та формули розрахунку одержуваних значень. При проведенні титрування результати виводяться на дисплей приладу та принтер. Титратор налаштовується згідно з інструкцією з експлуатації титраторів METTER TOLEDO DL58. Перед серією визначень виконують титрування стандартного розчину щавлевої кислоти (0,1 Н), приготовленого зі стандарт-титру, за методом користувача 2. Розраховують коефіцієнт титрованого розчину нітрату амонію церію як відношення фактичного вмісту $C_{окс.}$ у стандартному розчині до отриманого результату.

2 Аналітичні програми титратора METTLER TOLEDO DL58 для стандартного, перевірочного та технологічних розчинів глиноземного виробництва створені за допомогою спеціального програмного забезпечення.

3 Розчини аналізують, застосовуючи методи аналізу METTLER TOLEDO, будується крива титрування зміни потенціалу від об'єму титранту, крива першої похідної і створюється таблиця зміни параметрів титрування із заданими проміжками часу.

4 Кожному створеному методу надають ідентифікаційний номер. Перелік методів аналізу технологічних розчинів та його аліквотні об’єми представлені у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Перелік аналізованих розчинів та відповідних методів

№ п/п	Найменування технологічного розчину	Аліквотний об'єм, $см^3$	№ методу
1	Стандартний розчин щавлевої кислоти (0,1 Н)	5	001
2	Перевірочний розчин щавлевокислого натрію (2 г/л)	20	002
3	Алюмінатний розчин	1	003
4	Маточний розчин	1	004
5	Світлий та каламутний фільтрати вузла другої фільтрації	2	005
6	Фільтрат вузла виведення оксалатів	2	006
7	Випарений розчин	1	007
8	Синтетичний розчин після вилуговування бокситів	2	008
9	Підшламова вода	20	009
10	Р. ф. апаратів глибокого згущення Т-107/Т-207	10	010
11	Каустик	2	011

6 Приготування стандартного розчину щавлевої кислоти ($H_2C_2O_4$) виконують із стандарт-титру.

Термін придатності розчину – 1 місяць. Зміст $С_{окс.}$ – 1,20 $г/дм^3$.

7 Приготування розчину перевірки оксалату натрію (2 $г/дм^3$).

Зважити 2,000 г чистої речовини Na2C2O4 і помістити в мірну колбу об'ємом 1000 $см^3$, додати дистильовану воду до розчинення реактиву, довести водою до мітки, добре перемішати.

Термін придатності розчину – 1 місяць. Зміст $С_{окс.}$ – 0,358 $г/дм^3$.

8 Приготування розчину титранту нітрату амонію церію (0,1 М).

Зважити 110 г $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ і помістити в мірну колбу об'ємом 2000 $см^3$ додати 500 $см^3$ дистильованої води. Потім додати потрібну кількість розчину сірчаної кислоти, та перемішати. Обережно додати 100…200 $см^3$ води, перемішувати 2 хвилини. Продовжувати додавати порції води з деяким інтервалом, помішуючи доти,

доки не вийде чисто помаранчевий колір розчину та загальний об'єм близько 2000 $см^3$. Охолодити до кімнатної температури та довести дистильованою водою до мітки.

Термін придатності розчину – 3 місяці.

9 Приготування розчину азотної кислоти (HNO_3 1:1).

У мірну колбу об'ємом 1000 $см^3$ додати 500 $см^3$ дистильованої води і поступово влити 500 $см^3$ концентрованої азотної кислоти. Добре розмішати.

Термін придатності розчину – 1 рік.

10 Приготування розчину калію хлористого (3 М).

У мірну колбу об'ємом 100 $см^3$ помістити потрібну кількість хлористого калію, додати води, перемішати і довести водою до мітки. Розчин використовують для зберігання електрода.

Термін придатності розчину – 1 рік.

11 За методом «2» перевіряють концентрацію титранту нітрату амонію церію титруванням стандартного розчину щавлевої кислоти (0,1 Н). Процедуру виконують щодня на початку робочої зміни. 1 раз протягом робочої зміни проводиться визначення вмісту оксалатного вуглецю в перевірному розчині щавлевокислого натрію методом «002».

Аліквотний об'єм 5 $см^3$ розчину щавлевої кислоти ($H_2C_2O_4$ 0,1 Н) поміщають у скляну комірку титратора об'ємом 250 $см^3$, наливають дистильованої води з температурою 30 – 35 °С до об'єму ≈ 150 $см^3$. Титрують розчином титранту – нітратом амонію церію ($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 0,1 М) методом «001». Вміст оксалатів у стандартному розчині щавлевої кислоти становить 1,20 г/л. За отриманим результатом розраховують поправний коефіцієнт для титранту, який надалі використовують при розрахунку вмісту вуглецю оксалатного в розчинах.

12 Для визначення оксалатів у перевірочному розчині щавлевокислого натрію відбирають аліквотний об'єм 20 $см^3$ у скляну комірку титратора, наливають дистильовану воду з температурою 30 – 35 °С до об'єму ≈ 150 $см^3$, додають. Титрують розчином титранту – нітратом амонію церію ($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 0,1 М) методом «002». Розрахунковий вміст оксалатів у перевірочному розчині щавлевокислого натрію становить 0,36 г/л.

ВИКОНАННЯ ВИМІРЮВАНЬ

1 Відповідно до таблиці 2.2 відбирають відповідну аліквоту технологічного розчину мірною піпеткою, поміщають аліквоту в комірку титратора об'ємом 250 $см^3$, обмивають піпетку 2 – 3 рази дистильованою водою, доливають 150 $см^3$ води з температурою 30 °С.

2 Додають 20 $см^3$ азотної кислоти (1:1).

3 Встановлюють та закріплюють комірку на стенді титрування.

4 Вибирають на дисплеї відповідний метод користувача згідно з таблицею 2.2 та по черзі натискають на панелі приладу кнопки «RUN», «START».

5 Після закінчення титрування з'являються результати аналізу на дисплеї: Об'єм титранта (V), що пішов на титрування, $см^3$ і концентрація оксалатного вуглецю ($С_{окс.}$) в $г/дм^3$. На принтер, додатково до цих значень, виводиться покрокова таблиця виміряних значень потенціалу (Е, мВ), першої похідної потенціалу за об’ємом титранту (ΔE/ΔV).

6 Знімають комірку з проаналізованою пробою зі стенду титрування.

7 Встановлюють на стенд титрування комірку з дистильованою водою, натискають «SENSOR» – виміряти потенціал – одиниці виміру – мВ. Процедуру промивання електрода дистильованою водою виконують не менше трьох разів – до зниження потенціалу < 900 мВ.

8 Натискають клавішу STOP.

9 Знімають комірку з дистильованою водою зі стенду титрування і встановлюють наступну пробу з аналізованим розчином.

ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

1 Масову концентрацію оксалатного вуглецю розраховують за такою формулою:

$$X = T \times V \times 1000 \times K / A \qquad (2.1)$$

де:

X – вміст оксалатного вуглецю, масова концентрація, г/дм^3;

T – титр нітрату амонію церію з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/дм^3, виражений у г/см^3 оксалатного вуглецю, T = 0,0012;

V – обсяг нітрату амонію церію, що пішов на титрування, см^3;

K – поправочний коефіцієнт, що дорівнює відношенню концентрації стандартного розчину (1,20 г/дм^3) до концентрації оксалатного вуглецю в стандартному розчині, отриманої при титруванні;

A – об'єм проби технологічного розчину, см^3.

2 За результат аналізу приймають середнє арифметичне значення двох паралельних вимірювань.

3 Числове значення результату аналізу має закінчуватись цифрою того ж розряду, що й відповідне значення похибки.

КОНТРОЛЬ ПОХІДНОСТІ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ

Контроль похибки результатів вимірювань здійснюють відповідно до вимог нормативних документів.

1 Оперативний контроль випадкової похибки здійснюють шляхом порівняння межі повторюваності вимірювань r_m та абсолютної розбіжності результатів паралельних визначень масових концентрацій оксалатного вуглецю у технологічних розчинах глиноземного виробництва.

1.1 Якщо розбіжність перевищує нормоване значення межі повторюваності вимірювань r_m, аналіз повторюють.

1.2 Якщо при повторному вимірі вимоги не виконуються, то вимірювання припиняють до з'ясування та усунення причин, що викликали відхилення, що спостерігається.

2 Контроль відтворюваності результатів аналізів виконують визначенням масових концентрацій оксалатного вуглецю у проаналізованих раніше пробах технологічних розчинів.

3 Контроль правильності вимірювань масових концентрацій оксалатного вуглецю в технологічних розчинах виконують шляхом аналізу перевірочного розчину

оксалату натрію. Результати аналізу проб вважають задовільними, якщо відтворений вміст компонентів у перевірочному розчині відрізняється від розрахункової характеристики не більше ніж норматив оперативного контролю точності К даного діапазону, наведеного в МВІ. Періодичність контролю правильності виконують один раз на зміну.

ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Результати масових концентрацій оксалатного вуглецю в технологічних розчинах записують у робочий журнал лаборанта, загальний журнал і вносять у відповідні електронні таблиці та ЛІМС відповідно до чинної схеми фізико-хімічного контролю.

2.2 Методика визначення гранулометричного складу порошкоподібних продуктів

Метод заснований на автоматичному вимірі розмірів аналізованих частинок діаметром еквівалентного кола або середньої хорді з наступним розподілом цих частинок за заданими класами. За результатами вимірювань статистичних та стереологічних параметрів розраховується відсоток даних та будується графічна залежність.

Для підготовки гранулометричного аналізу порошкоподібного продукту необхідно приготувати імерсійний препарат. З усередненої проби кінчиком шпателя відбирають невелику кількість порошку та поміщають на предметне скло. Поруч наносять краплю імерсійної рідини, перемішують порошок шпателем з рідким середовищем і накривають покривним склом. Слабким переміщенням покривного скла по предметному з одночасним легким натисканням досягають рівномірного розподілу частинок рідини. При приготуванні препарату слід стежити, щоб частинки порошку не перекривали один одного і не виходили за межі покривного скла. Якість приготування препарату контролюється за зображенням у мікроскопі та СКУ.

Препарат поміщають у препаратотримач мікроскопа, домагаються чіткого зображення об'єкта, що аналізується, і тільки після цього отримують зображення на екрані СКУ (відеоконтрольного пристрою). За зображенням у СКУ здійснюється налаштування зображення у всій системі. Максимальний контраст і чіткість виділення аналізованих фаз забезпечуються підбором імерсійного середовища, збільшення системи та регулювання освітлення в мікроскопі та СКУ. Вибір робочого збільшення системи визначається крупністю аналізованого об'єкта.

Для роботи з оксидом та гідроксидом алюмінію рекомендується використовувати об'єктив 10, що дозволяє максимально посилити яскравість та контрастність зерен та збільшити площу обчислення. Робоче збільшення мікрофотонасадки – 1,1. Для вивчення мікроструктури краще використовувати збільшення мікрофотонасадки – 1,6. Орієнтиром для налаштування різкості та контрастності є частинки дрібної фракції. Освітлення в системі налаштовується за допомогою джерела живлення, регулювання оптики мікроскопа та доведення до необхідного для роботи рівня освітлення через «Установки введення».

Враховуючи, що система вимірює розміри частинок від 0,5 мкм, можливий вимір гранулометричного складу тонкодисперсних порошків, зокрема цеолітів. Такі продукти потребують великого збільшення мікроскопа. Для роботи з цеолітами використовується 60-кратний об'єктив зі збільшенням на мікрофотонасадці – 1,1. Пробопідготовці при аналізі тонкодисперсних продуктів слід приділяти особливу увагу. Головною умовою отримання достовірного результату є правильно підготовлений препарат. Іммерсійне середовище підбирається таким чином, щоб частинки аналізованої речовини в іммерсійному препараті були контрастними і не диспергували. Як імерсійне середовище для цеолітів рекомендується використовувати слабкий розчин дистильованої води з цукром. Показник заломлення розчину не повинен відрізнятися від води. Зерна цеоліту у такому середовищі досить контрастно виділяються. Використання цукрового розчину збільшує в'язкість середовища, перешкоджаючи руху частинок, що дозволяє максимально закріпити

монозерна у рідині. Слабким переміщенням покривного скла предметним з одночасним легким натисканням проводиться рівномірний розподіл частинок у препараті. Якість препарату перевіряється під мікроскопом. При необхідності препарат слід переробити.

Методика викликається командою на клавіатурі Alt + F1 чи підведенням курсору миші до напису «Файл» у верхній частині екрана монітора. У ряді команд «Файлу» знаходимо методику «Гранулометрія». На екрані комп'ютера з'являється велике вікно з командами, необхідними роботи з методикою:

«Середня хорда або Діаметр еквівалентного кола» – параметри, які використовуються для характеристики розмірів;

«Обсяг для діаметра еквівалентного кола» – команда, що дозволяє отримати результат у об'ємних відсотках, що є ідентичним значенням вагового відсотку, оскільки беручи за основу параметр «Діаметр еквівалентного кола», передбачається, що форма частинок близька до кола.

«Форма виведення» – проводиться вибір форми виведення результатів статистичної обробки. Вибирається «Таблиця у графіку».

«Фон» залежно від поставлених завдань чи необхідності виключення неоднорідності освітлення у полі зору мікроскопа використовується команда «З відніманням» або «Без віднімання фону». Якщо вибирається операція «З відніманням фону», курсор миші підводять до команди «Введення фону», на екран монітора комп'ютера вводиться зображення фону (як фонове зображення використовується чисте предметне скло). Потім курсором миші виконують команду «З відніманням». Таким чином, автоматично з кожного знятого зображення об'єкта, що аналізується, буде відніматися фон.

«Введення зображення» – введення зображення в комп'ютер для його обробки можливе як з реального об'єкта через TV (курсор миші підводять до кружечка TV), так і із зображення, записаного на диску; провадиться через команду «TV».

«Кількість збільшення» – як правило, використовується одне збільшення (один об'єктив).

«Кількість кадрів» – вдруковується кількість кадрів – зображень, у яких будуть проводитися виміри. Після закінчення вимірювань на екрані монітора з'являється результат вимірювання.

«Таблиця класів» – призначена для розміщення довільно заданих класів із довільно заданими інтервалами. Інтервали розподілу коригуються відповідно до мікроструктурних особливостей аналізованого продукту.

«Калібрування» – вибирається у списку калібрувань, що відповідає об'єктиву мікроскопа та збільшенню на мікрофотонасадці.

«Старт» – початок вимірів. У препаратотримач мікроскопу міститься препарат з аналізованим об'єктом. Підводимо курсор миші до напису «Старт». На екрані монітора з'являється напис «Кадр 1. Встановіть зображення». Знімаємо зображення, підводячи курсор миші до напису «ОК». На моніторі, на тлі зображення – гістограма яскравості. Зазначаємо пороги бінаризації, підводячи курсор миші до стрілок на гістограмі з одночасним натисканням на ліву клавішу миші. Пороги бінаризації виділяються таким чином, щоб зображення збігалися та максимально виділялися частинки найдрібніших фракцій. Підводимо курсор миші до напису «Так». На екрані монітора комп'ютера – двоколірна картина: жовтим кольором виділено частинки аналізованої речовини, блакитним кольором – тло. Знаходимо курсором миші піктограму «Вибір поточного кольору із зображення», потім вибираємо «олівцем» на зображенні жовтий або блакитний колір (домалювати чи розрізати), підводимо курсор миші до піктограми «Малювання кривих». Виконавши ці операції, редагуємо бінарне зображення, домальовуючи межі зерен і розділяючи зерна, що стосуються один одного. Можна збільшити товщину ліній кривих. Для цього знаходимо у верхній частині екрана монітора комп'ютера «Вікна». Підбиваємо курсор миші, з'являється ряд команд, вибираємо «Показати товщину ліній». На моніторі з'являється шкала товщини ліній. Вибираємо необхідну товщину ліній та переходимо до редагування зображення.

Наступна операція – автоматичні виміри. Автоматичні вимірювання виконуються або натисканням на клавіатурі комп'ютера клавіші «ESC», або підведенням курсору миші до піктограми «Вийти з режиму редагування».

Після автоматичного вимірювання всіх кадрів на екрані монітора автоматично виводиться остаточний результат як графіка з табличними даними. У лівій частині екрана монітора висвічується діалогове вікно «Написи на графіку», вдруковуємо назву графіка в «Заголовок». Підводимо курсор миші до напису «Так». Таблиця має назву. Щоб зберегти графік та таблицю в пам'яті комп'ютера, користуємося командою «Зберегти файл як». Щоб вивести на принтер графічні та табличні дані користуємося командою «Друк» у списку «Файл» у верхній частині екрана монітора.

3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

3.1 Дослідження впливу крупності гідроксиду алюмінію на вміст вологи після фільтрації на барабанних фільтрах кальцинації

Вологість гідроксиду алюмінію, що подається на прожарювання в печі КШ завдає впливу на ТЕП ділянки кальцинації, оскільки випаровування надлишкової вологи призводить до росту виробничих витрат ТОВ «МГЗ».

З метою визначення впливу крупності гідроксиду алюмінію на вологість гідрату після барабанних вакуум-фільтрів було проведено експеримент, у ході якого в лабораторних умовах моделювалися цехові умови фільтрації гідратної пульпи.

Умови проведення експерименту.
Тип полотна: Valmet S05-0-310-2-TM-F
Температура пульпи: 55 °С
Зміст твердого: 670 г/л
Вміст Na2O в рідкій фазі: 38,8 г/л
Глибина вакууму, бар: - 0,68... - 0,70
Час фільтрації: 120 сек.
Товщина шару: 40...45 мм

Підготовка проб гідрату різної крупності проводилася шляхом змішування в різних пропорціях попередньо відфільтрованих та просушених твердих фаз пульп, відібраних з конусів класифікатора Dd 502 (232) та згущувача Dd 503 (232).

Після кожної фільтрації визначалися вологість гідрату та вміст твердого у фільтраті.

Підготовлені проби гідрату прямували до ЦЗЛ для визначення гранулометричного складу. Після одержання результатів розраховувався середньозважений розмір частинок у кожній пробі, після чого були побудовані

діаграми залежності вологості гідрату після фільтрації від його крупності без застосування зневоднювачів.

Експеримент проводився двічі різними виконавцями. Набуті значення усереднювалися.

В результаті встановлено, що зі збільшенням середньозваженого розміру частинок гідрату, що подається на другу фільтрацію, з 35,0 до 76,4 мкм залишковий вміст вологи знижується з 15,0 до 8,0%. Таким чином, зниження/збільшення вмісту вологи в гідраті при збільшенні/зменшенні середньозваженого розміру частинок становить 0,17 % (мас.)/мкм.

Отриману залежність зображено графічно на рисунку 3.1

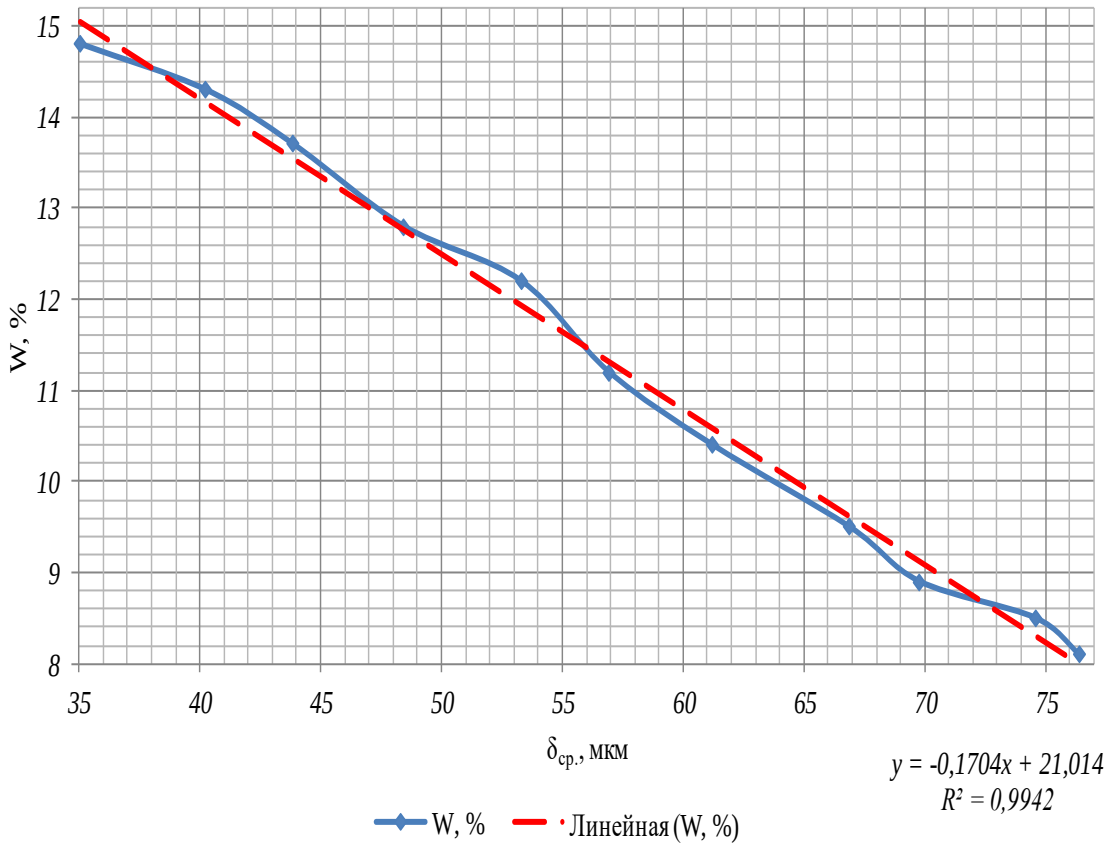


Рисунок 3.1 – Залежність крупності на вологість гідрату після фільтрації

Середні результати з дослідів наведено в таблиці 3.1

Таблиця 3.1 – Дослід з визначення залежності показників фільтрації від крупності твердої фази пульпи (гідрату)

№	Маса наважки, г			Пульпа		Вакум, бар	Гідроксид алюмінію																		бср., мкм
	Заг.	Дрібний	Крупний	Тверде, г/л	Na_2O_o, г/л		**W, %**	< 1	< 2	< 3	**< 5**	< 10	< 15	**< 20**	< 30	< 40	**< 45**	< 60	< 80	< 90	< 100	< 125	< 150	> 125	> 150	
1	134,03	134,03	0,00	670	38,8	-0,68	**14,8**	2,5	4,2	6,1	**8,9**	13,5	20,2	**30,3**	52,9	64,2	**70,5**	84,9	94,3	96,7	98,4	100,0	100,0	0,0	0,0	35,0
2		120,62	13,41			-0,68	**14,3**	2,3	3,9	5,6	**8,0**	12,1	18,0	**26,9**	47,5	58,1	**64,2**	79,0	89,8	92,8	95,3	99,0	99,4	1,1	0,7	40,2
3		107,22	26,81			-0,68	**13,7**	2,2	3,6	5,2	**7,6**	11,2	16,5	**24,4**	43,2	53,0	**59,0**	74,1	86,2	90,0	93,3	98,8	99,8	1,3	0,3	43,9
4		93,82	40,21			-0,68	**12,8**	1,9	3,2	4,6	**6,7**	9,9	14,4	**21,3**	38,2	47,5	**53,3**	68,8	82,2	86,6	90,6	97,9	99,5	2,2	0,6	48,4
5		80,42	53,61			-0,68	**12,2**	1,7	2,9	4,2	**6,0**	8,7	12,5	**18,3**	33,2	41,9	**47,4**	63,1	77,8	82,8	87,6	96,9	99,0	3,2	1,0	53,3
6		67,01	67,02			-0,68	**11,2**	1,5	2,6	3,9	**5,5**	7,9	11,2	**16,2**	29,5	37,6	**43,0**	58,8	74,4	79,9	85,4	96,1	98,8	4,0	1,3	56,9
7		53,61	80,42			-0,70	**10,4**	1,3	2,3	3,4	**4,8**	6,8	9,3	**13,3**	24,7	32,3	**37,6**	53,8	70,6	76,8	82,9	95,3	98,5	4,8	1,6	61,2
8		40,21	93,82			-0,70	**9,5**	0,8	1,7	2,7	**3,8**	5,3	7,2	**10,2**	19,4	26,3	**31,2**	47,4	65,3	72,2	79,1	93,6	97,9	6,4	2,1	66,9
9		26,81	107,22			-0,70	**8,9**	0,8	1,5	2,4	**3,3**	4,4	5,7	**7,8**	15,8	22,5	**27,4**	43,9	62,9	70,2	77,7	93,2	97,8	6,8	2,3	69,8
10		13,40	120,63			-0,70	**8,5**	0,0	0,7	1,5	**2,2**	2,8	3,4	**4,6**	10,7	16,7	**21,5**	38,4	58,6	67,2	74,8	92,2	97,4	7,8	2,6	74,6
11		0,00	134,03			-0,70	**8,1**	0,0	0,6	1,3	**1,8**	2,0	2,1	**2,2**	6,2	11,7	**16,3**	34,7	57,7	66,7	75,7	93,6	98,2	6,5	1,9	76,4

3.2 Дослідження процесу виведення оксалатів з технологічних розчинів

3.2.1 Опис апаратурно-технологічної схеми

Апаратурно-технологічна схема оксалатної ділянки представлена на рис. 3.2.

У бак вихідного розчину надходить промвода продукційного гідрату (світлий фільтрат) з 1-ої або 2-ої черги кальцинації, конденсат з випарювання та підшламова вода (по трубопроводу промводи затравального гідрату). З бака 303 вихідний розчин подається в 1-ю реакційну мішалку 301 (коли знаходиться в ремонті, всі потоки переведені на 302).

Співвідношення витрат промводи гідрату до суми конденсату і підшламової води встановлюється за заданою концентрацією $Na_2O_{заг}$ вихідного розчину (20…25 г/л) Співвідношення витрат конденсату і підшламової води встановлюється за заданою температурою реакційної суміші в мішалці 301. У мішалку 301 подається вихідний розчин з 303 і вапняне молоко з 306. Дозування вапняного молока встановлюється з розрахунку співвідношення $CaO_{акт}$ до $Na_2O_{заг}$ вихідного розчину ~ 1,0…1,3. Мішалка 301 повідомляється по заглибленому перетіканню з 302. З 302 пульпа перекачується насосом в останню реакційну мішалку 305, а звідти в згущувачі оксалатної пульпи Dd 301, Dd 302. 309 та звідти на барабанні фільтри.

Злив згущувачів і фільтрат від фільтрів, збіднені по оксалату, надходять самопливом у 304 і відкачуються на промивання червоного шламу. Кек фільтрів репульпується підшламовою водою і відкачується на останні промивачі-згущувачі червоного шламу Т-107/207 і далі на шламове поле.

Апаратурно-технологічна схема оксалатної ділянки представлена на рис. 3.2.

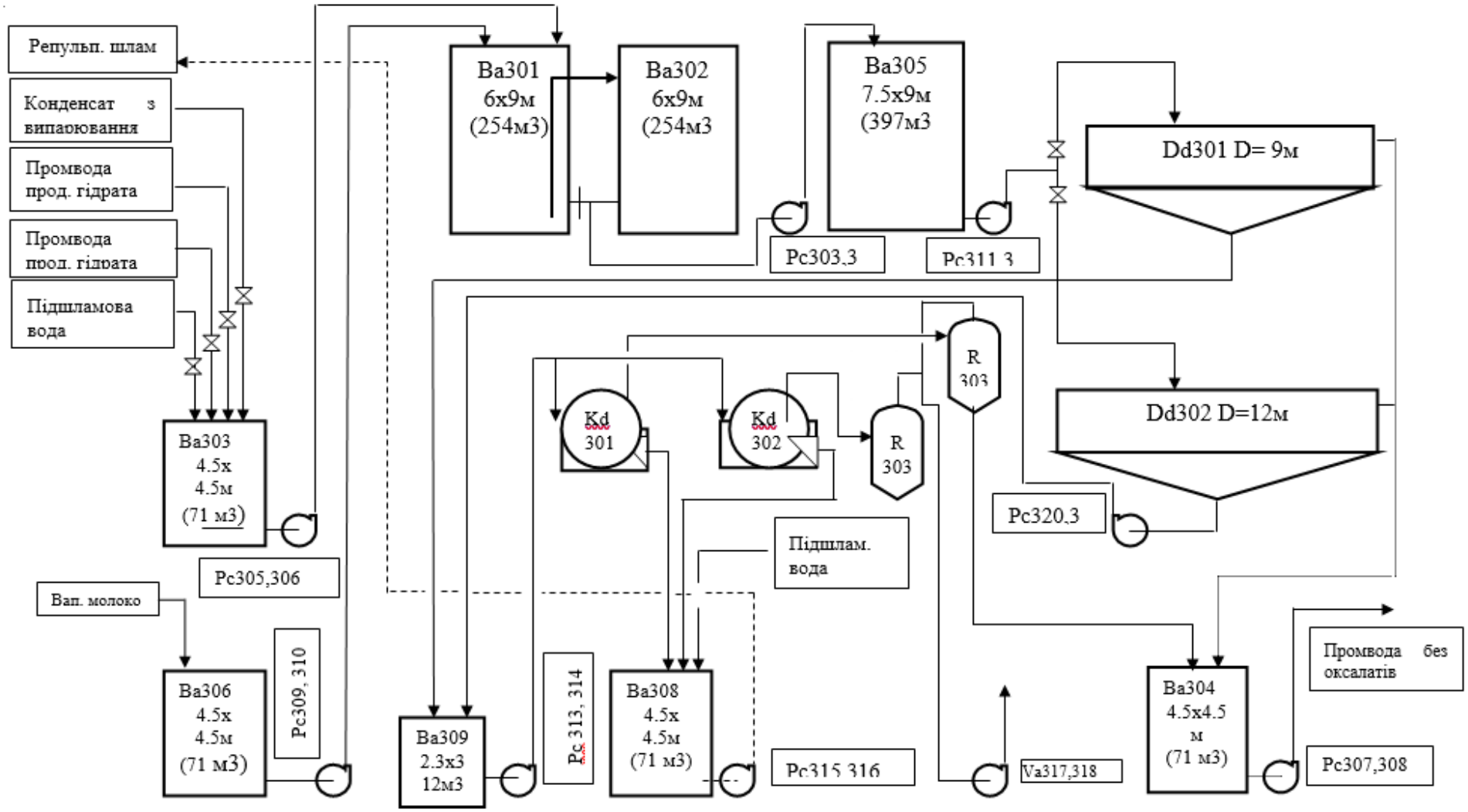


Рисунок 3.2 – Принципова апаратурно-технологічна схема вузла виведення оксалатів на ділянці кальцинації

3.2.2 Лабораторні дослідження

Відомо [39], що всі основні відомі способи очищення лужно-алюмінатних розчинів від органічних та низки інших домішок можна поділити на три основні групи:

– сорбційні (неорганічні сорбенти та іонообмінні смоли),
– окислювальні (тверді, рідкі та газоподібні реагенти),
– осаджувальні (ґрунтуються на утворенні малорозчинних органічних сполук з виділенням їх з розчину).

Мета лабораторних досліджень полягала у моделюванні впливу нормованих технологічних чинників на процес виведення оксалатів. Досліджувався вплив:

• наявності кольорової органіки та вмісту оксалатів вихідного розчину;

• дозування вапняного молока у процес;

• якості вапняного молока, виготовленого з вапняку двох родовищ;

• двостадійного введення вапняного молока у процес з відділенням на фільтрі шламу першої стадії від розчину та обробкою відфільтрованого розчину другою дозою вапняного молока (спосіб запропонований та вперше випробуваний у лабораторії відділом супроводу технології ТОВ «МГЗ»)

У постановці дослідів мали місце такі методичні особливості.

Проводити досліди спочатку передбачали на синтетичних розчинах, за рівнем та співвідношенням основних компонентів, що відповідають виробничим. Готувати розчини передбачали з хімічно чистих реактивів: каустичного лугу, кальцинованої соди, алюмінію металевого та оксалату натрію.

Визначення вмісту оксалатів у розчинах виконувалося на титраторі фірми Меттлер-Толедо (Швейцарія). Прилад автоматизований, операції титрування та облік результатів виконує самостійно. Робота приладу заснована на потенціометричному титруванні, при якому як індикатор закінчення визначення використовується не pH розчину або колір індикатора, а стрибок електричного потенціалу в точці еквівалентності. Відмінність у потенціалах окиснення для різних сполук дає

можливість достатньо надійного визначення оксалату навіть у розчинах, що містять інші органічні сполуки.

Моделювання виробничого розчину спочатку передбачалося здійснити так. В алюмінієвий розчин, приготовлений розчиненням металевого алюмінію у водному розчині каустичного лугу з додавання кальцинованої соди, вводили необхідну кількість реактивного оксалату натрію. Рівень загальної органіки компенсували додаванням гумату натрію ($C_{гум} = C_{орг} - C_{окс}$).

Однак з'ясувалося, що визначити вміст оксалату в таких розчинах практично неможливо, оскільки крива титрування набуває вигляду багатоступінчастої лінії, на якій не ідентифікується стрибок потенціалу, що належить саме оксалату. Очевидно, в результаті окисної деструкції (розпад високомолекулярних блоків на фрагменти меншої молекулярної ваги) з розчиненого гумату утворюється набір органічних сполук (що входять до складу кольорової органіки), що мають окислювальні потенціали, близькі до потенціалу оксалату, що і фіксується на приладі багатоступінчастої кривої. Зазначені сполуки, що проявилися при аналізі синтетичного розчину, легкоокислювані, а у виробничих розчинах відбувається окислення, і очевидно, настільки, що ці сполуки вже відсутні. Тому у виробничих розчинах кольорова органіка, як правило, не перешкоджає титрування оксалату.

Було прийнято рішення використовувати для дослідів розчин, отриманий розведенням дистильованою водою виробничого обігового розчину МГЗ (Вміст $C_{орг}$ 13,5 % до $Na_2O_{заг}$) з коригуванням додаванням кальцинованої соди і оксалату натрію. При цьому можна моделювати вміст органіки тільки по оксалатів. Зміст загальної органіки визначилося розведенням і становило ~ 13,5 масових % $C_{орг}$ від $Na_2O_{заг}$. Зміст загальної органіки в промводі продукційного гідрату і приготованому з неї вихідному розчині для виділення оксалатів нині значно вище і становить за $C_{орг}$ ~ 25% $Na_2O_{заг}$. Таким чином, заводські лабораторні досліди, проведені на виробничому промводі, відрізняються суттєво вищим рівнем загальної органіки у вихідному розчині.

Значення та діапазони зміни параметрів (табл. 3.2) обрані, виходячи з виробничої практики та очікуваної перспективи.

Таблиця 3.2 – Задані параметри дослідів

	Промвода	Вхідний розчин
Al_2O_3, г/л	**18,4**	**10,2**
Na_2O_o, г/л	**45,0**	**25**
$C_{окс}$, г/л	**0,9**	**0,3 – 0,7**
$C_{окс}$, % к Na_2O_o	**1,92**	**1,2 – 2,8**
Сода,%	**12,7**	**12,7**
$Na_2O_в$, г/л	**5,7**	**3,2**
αк	**3,5**	**3,5**
Сорг, % до Na_2O_o	**13,5**	**13,5**
Концентрація $CaO_{акт}$ вапняного молока, г/л	**180**	
Дозування вапняного молока – масове відношення $CaO_{акт}$ / Na_2O_o по вхідному розчину	**0,8 – 1,2**	
Час обробки розчину, час	**4,5**	
Температура обробки розчину, °С	**55**	

Результати лабораторних досліджень представлені в таблицях 3.3, 3.4 та на графіках (рис. 3.3, 3.4)

Таблиця 3.3 – Фактичні значення технологічних параметрів у дослідах

№ досл.	Т,°С	Вапняк	Вапняне молоко			Склад вихідного розчину				Объем, мл	
			Активність, %	Концентрація СаОакт, г/л	Дозировка· СаОакт., г/дм^3.	Na_2O_o г/л	Сокс., % к Na_2O_o	Сокс.,г/л	$Na_2O_{окс}$.г/л	вихідного розчину	кінцевого розчину
1*	55	1	89,6	176	20	24,9	2,01	0,50	1,29	100	94
2*	55	1	89,6	176	25	24,9	2,01	0,50	1,29	100	92
3*	55	1	89,6	176	30	24,9	2,01	0,50	1,29	100	94
4	55	1	89,6	188	20	26	1,92	0,50	1,29	100	94
5	55	1	89,6	188	25	26	1,92	0,50	1,29	100	87
6	55	1	89,6	188	30	26	1,92	0,50	1,29	100	82
7	55	1	89,6	175	25	26	1,27	0,33	0,78	100	80
8	55	1	89,6	175	25	26	2,73	0,71	1,81	100	82
11	55	2	95,8	187	25	26	1,92	0,50	1,29	100	
12**	55	$CaCO_3$	95,2	164	25	26	1,92	0,50	1,29		
13-1	55	1	89,6	160	0,7x25	26	1,92	0,50	1,29	100+100	180
13-2	55	1	89,6	160	0,3x25	26	1,92	0,50	1,29	130	123
14-1	55	1	89,6	160	0,8x25	26	1,92	0,50	1,29	100+100	178
14-2	55	1	89,6	160	0,2x25	26	1,92	0,50	1,29	128	125

Таблиця 3.4 – Вилучення оксалатів з розчину в лабораторних дослідах

№ досліду	Вапняк	Дозування СаОакт., г/дм^3.	Склад вихідного розчину				Склад кінцевого розчину, г/л			Вилучення окс. з розч.	
			Na_2Oзаг. г/л	Сокс., % к Na_2O_o в розч.	Сокс.,г/л	Na_2Oокс.г/л	$Na_2O_в$	Al_2O_3	Сокс.	% від вихідного	кг з 1м^3 вихідного
1*	1	20	24,9	2,01	0,50	1,29	23,6	0,6	0,27	42,9	0,21
2*	1	25	24,9	2,01	0,50	1,29	23,3	0,4	0,17	63,6	0,32
3*	1	30	24,9	2,01	0,50	1,29	23,3	0,1	0,11	76,4	0,38
4	1	20	26	1,92	0,50	1,29	24,2	3,7	0,31	33,2	0,17
5	1	25	26	1,92	0,50	1,29	25,4	1,2	0,23	52,9	0,26
6	1	30	26	1,92	0,50	1,29	24,8	0,5	0,21	55,9	0,28
7	1	25	26	1,27	0,33	0,78	24,5	1,2	0,16	48,4	0,16
8	1	25	26	2,73	0,71	1,81	24,5	1,3	0,38	43,1	0,31
11	2	25	26	1,92	0,50	1,29	25,1	1,6	0,22	54,4	0,27
12	CaO* *	25	26	1,92	0,50	1,29	23,9	1,4	0,23	49,8	0,25
13-1	1	0,7x25	26	1,92	0,50	1,29	23,6	5,0	0,36	20,4	0,10
13-2	1	0,3x25	26	1,92	0,50	1,29	23,7	1,5	0,23	49,4	0,25
14-1	1	0,8x25	26	1,92	0,50	1,29	23,6	3,9	0,34	24,8	0,12
14-2	1	0,2x25	26	1,92	0,50	1,29	23,3	2,7	0,32	28,3	0,14

Примітка: * - в дослідах 1 – 3 синтетичний розчин без кольорової органіки

** - у досвіді № 12 використаний CaO, приготовлений із $CaCO_3$ - хімічного реактиву

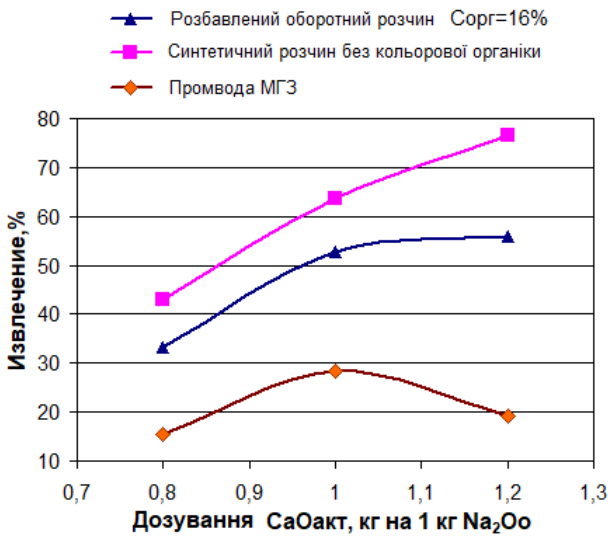


Рисунок 3.3 – Вплив наявності кольорової органіки та дозування вапняного молока на вилучення оксалатів із розчину

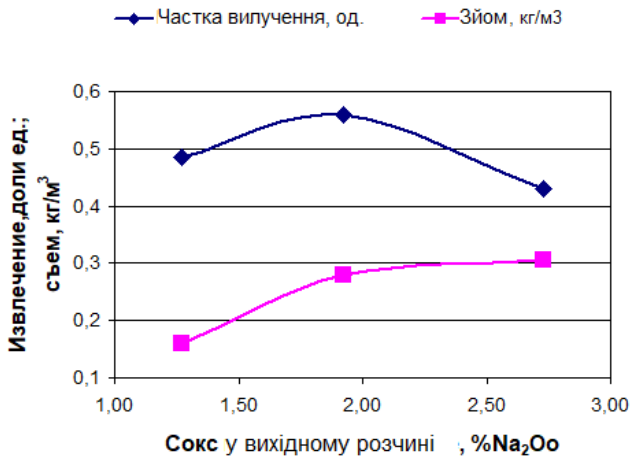


Рисунок 3.4 – Вплив концентрації оксалату у вихідному розчині на вилучення

З представлених даних видно, що у лабораторних дослідах вилучення оксалату з розчину становило дослідів на розчинах, приготованих з хімічних реактивів (синтетичних) – 40 – 75%, на розчинах, приготованих з виробничого обігового розчину – 30 – 55 %, а досвідах на промводі гідрату (МГЗ) – трохи більше 30 %. Навіть якщо скоригувати вилучення з урахуванням використання у дослідах МГЗ (табл. 3.5) воно буде близько 40%, суттєва різниця не менше 10 % зберігається.

Вирішальним чинником у такому відмінності витягів, ймовірно, концентрація кольорової органіки у вихідних розчинах. У синтетичному розчині вона взагалі відсутня – у ньому лише оксалати, у розчині з оборотного НГЗ вона близько 16 % від $Na_2O_{заг}$, а у промводі гідрату (досліди МГЗ) – максимальна, близько 25 %.

А якщо врахувати, що в міру зниження концентації загальної та оксалатної органіки в алюмінатному та маточному розчинах очікується підвищення концентрації оксалатів у промводі гідрату з 1,5…2% до 2…3% (рівень 2020 – 2021 р.р.), то ефективність процесу виведення оксалату (знімання оксалату з 1 $м^3$ вихідного розчину) при цьому зростатиме. При цьому оптимальне дозування вапняного молока із розрахунку $CaO_{акт}$ / Na_2O_o = 1, встановлений у дослідах МГЗ, зберігатиметься.

В даний час, як видно з дослідних даних НГЗ на промводі гідрату рівень вилучення, найімовірніше, слід очікувати близько 30 %. За існуючої технології можливості його підвищення практично вичерпані. У зв'язку з цим значний інтерес становить пропозиція спеціалістів МГЗ, підтверджена проведеними там дослідами щодо двостадійної організації процесу виділення оксалатів, яка дозволить підняти рівень вилучення оксалатів на 10 – 15 %. Реалізація запропонованої технології можлива у рамках існуючого апаратурного оформлення оксалатної ділянки з невеликим доповненням. Можливі варіанти схеми двостадійного процесу представлені на рис. 3.5, 3.6.

Як зазначено раніше, відділом супроводу технології за результатами лабораторних досліджень було рекомендовано оптимальне дозування вапняного молока за співвідношенням $CaO_{акт}$ / Na_2O_o = 1.

Вилучення оксалату натрію з промводи здійснюється шляхом його конверсії в нерозчинний у цих умовах оксалат кальцію CaC_2O_4.

Одночасно з процесом виведення оксалату, як показують результати досліджень та випробувань, відбувається майже повне (90…95 %) вилучення Al_2O_3 з оброблюваного розчину та каустифікація соди (90…95 %).

Аналіз речовинного складу продуктів процесу виведення оксалатів (лабораторних та виробничих) показує, що в них:

• алюміній міститься у вигляді трикальцієвого гідроалюмінату, гідрогранату кальцію, гідрокарбоалюмінату кальцію $3CaO·Al_2O_3·CaCO_3·11H_2O$ та сполуки типу природного гідрокалуніту $Ca_2Al(OH)_7·3H_2O$;

• сода каустифікується із утворенням кальциту $CaCO_3$.

Таким чином, якщо на весь вуглекислий луг $Na_2O_в$, що міститься у вихідному розчині, дозувати CaO в молярному відношенні 1 : 1, то за хімічним складом зазначених сполук на 1 моль Al_2O_3 слід дозувати в інтервалі від 3 до 4 моля CaO. Для максимального вилучення оксалату регламент рекомендує дозування 3,5 моля CaO на 1 моль $Na_2O_{окс}$.

За зазначеними відносинами з урахуванням складу оброблюваного розчину та величин вилучення компонентів з розчину можна визначити дозування $CaO_{акт}$.

Зважаючи на практичну сталість у вихідному розчині масових відносин компонентів, що витягуються, до загального лугу Na_2O_o зручно віднести це дозування до маси Na_2O_o в розчині.

Розрахунки показують, що з зазначених вище величин концентрацій, масове ставлення $CaO_{акт}$ до Na_2O_o по вихідному розчину (бак 303) перебуває у діапазоні 0,9 – 1,1. Подані обґрунтування узгоджуються з оптимальним значенням зазначеного співвідношення – 1/1, рекомендованим відділом супроводу технології за результатами лабораторних досліджень.

Останні роки на МГЗ спостерігалося зростання вмісту як загальної органіки, так і оксалатної. До основних причин цього слід віднести збільшення продуктивності глиноземного виробництва, і відповідно введення органіки в систему, при повному виведенні з роботи вузла оксалатного контролю. З останньої третини 2021 р. намітилася тенденція до стабілізації вмісту органіки у розчинах. У цьому, очевидно далася взнаки роль виведення її через оксалатний вузол, що працює поки лише на половину потужності з перервами.

Для перелому ситуації необхідно насамперед здійснювати усунення причин, що гальмують досягнення проектної продуктивності вузла – 60…65 $м^3$/год за промводою продукційного гідрату:

• забезпечити вказаний потік промводи на ділянку (зараз граничний – 35…45 $м^3$/год);

• виконати ремонт реакційної мішалки 301 з обладнанням донного перетікання;

• ввести в роботу згущувач Dd 301, що знаходиться в ремонті.

Зі зниженням концентрації загальної органіки в розчинах ефективність виведення оксалатів, як показали лабораторні дослідження, повинна зростати.

Для підвищення знімання оксалатів з вихідного розчину в даний час при високому концентрації органіки перспективним є використання двостадійного процесу виділення оксалатів: на першій стадії розчин очищається від глинозему і соди (і очевидно, знижується рівень загальної органіки), а на другий вилучення оксалату з розчину істотно зростає – до ~ 50 % за вихідним розчином.

Таблиця 3.5 – Дослід з вилучення оксалатів з промводи гідрату після барабанних фільтрів

Дослід з вилучення оксалатів з промводи гідрату												
№ п/п	Час, год	Дозування CaO / Na_2O	Розчин	Аналіз рідкої фази					Вивід $C_{окс}$, %	Зйом $C_{окс}$, кг/м^3	Вівід соды, %	Втрати Al_2O_3, г/л
				Al_2O_3, г/л	Na_2O_o, г/л	$C_{окс}$, г/л	$C_{окс}$, % к Na_2O_o	Сода, %				
			Промвода Ва 303 (цехова проба)	10,5	29,6	0,46	1,57	11,5				
			Вихідна промвода Ва 203, розбавлена по Na_2Oo до концентрації Ва 303	11,2	28,7	0,40	1,39	11,5				
1	6	0,8	Після досліду (Ва 303)	2,20	28,6	0,38	1,33	0	15,4	0,07	100	8,3
2		1,0		0,56	26,7	0,30	1,12	0	28,4	0,13	100	9,9
3		1,2		0,56	25,2	0,32	1,27	0	19,1	0,09	100	9,9
4		0,8	Після досліду (Ва 203)	3,30	26,5	0,34	1,28	0	7,7	0,03	100	7,9
5		1,0		1,10	26,0	0,33	1,27	0	8,7	0,03	100	10,1

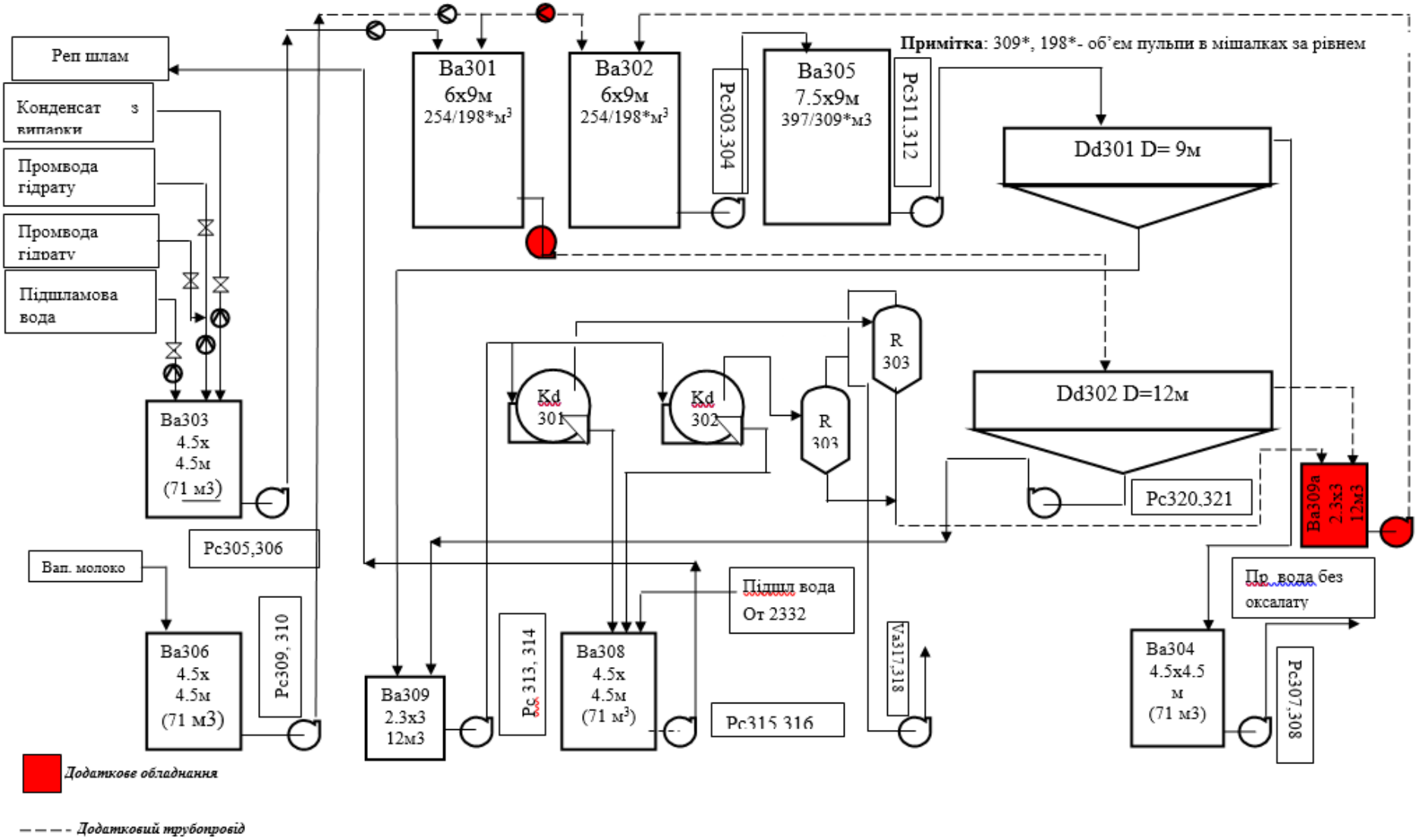


Рисунок 3.5 – Принципова апаратурно-технологічна схема оксалатної установки (процес у 2 стадії, 1-я стадія з розведенням промводи)

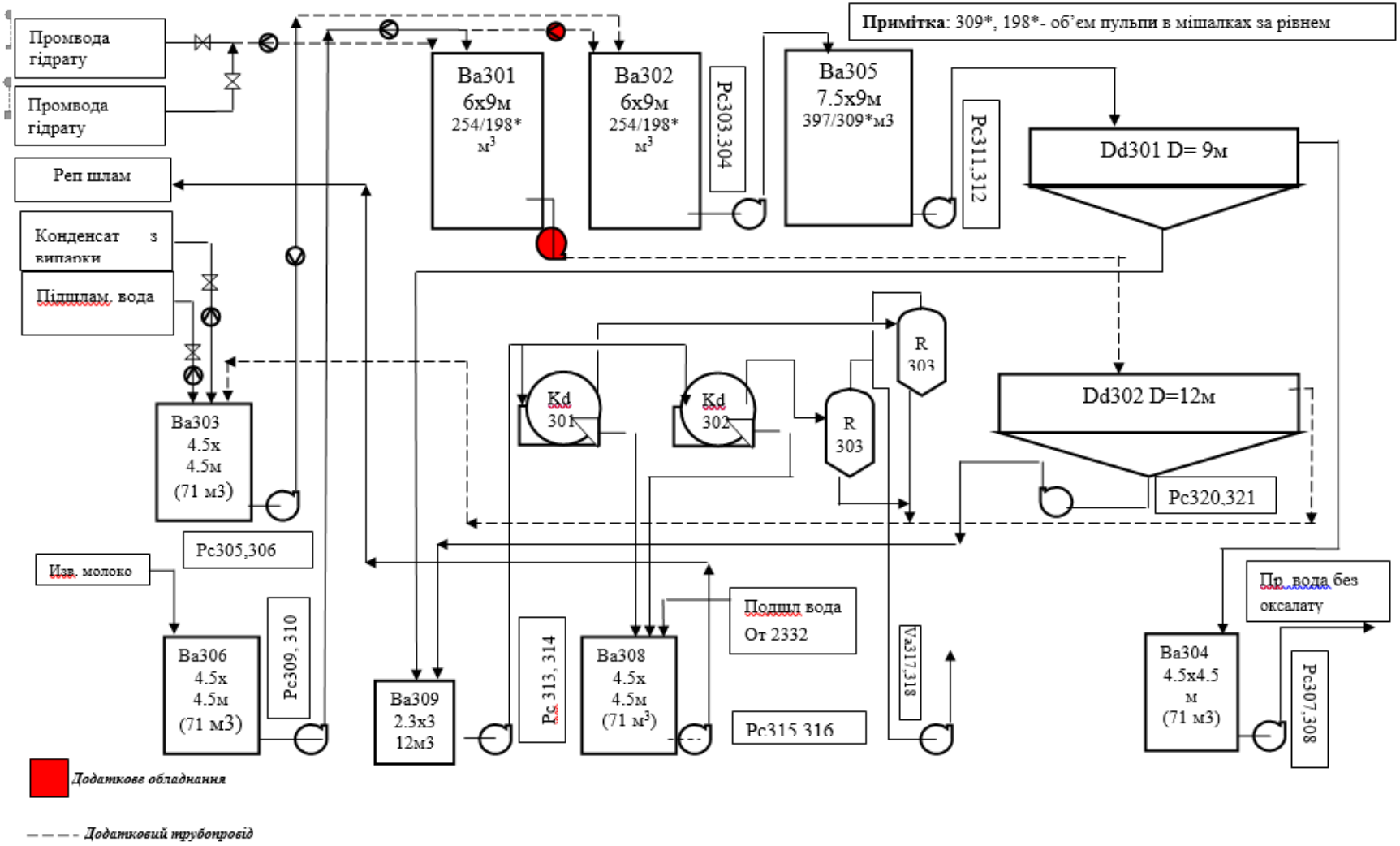


Рисунок 3.6 – Принципова апаратурно-технологічна схема оксалатної установки (процес у 2 стадії, 1-я стадія – нерозбавлена промвода)

3.3 Результати досліджень

В процесі досліджень досягнуто стійкої роботи ділянки виведення оксалатів на потоці 60…70 м^3/год вихідного розчину (~ 25 г/л $Na_2O_{заг}$; 0,35 – 0,5 г/л $C_{окс}$) при вилученні 20…40 % $C_{окс}$ із вихідного розчину (зйом ~ 0,2 кг з 1 м^3 вихідного розчину).

Внаслідок роботи оксалатної ділянки у 2-й половині 2021 р. намітилася тенденція до зниження концентрації оксалатної органіки в алюмінатному, маточному та випареному розчинах та стабілізувався вміст загальної органіки.

Виявлено такі напрями підвищення ефективності роботи оксалатної ділянки:

• підтримання температури суспензії у реакційній зоні не вище 55 °С,

• введення в роботу устаткування, що знаходиться в ремонті: згущувача оксалатного шламу Dd 301, реакційної ємності Ba 301,

• забезпечення подачі промводи продукційного гідрату на ділянку у кількості 60 – 65 м^3/год,

• опрацювання можливості реалізації двостадійної схеми введення вапняного молока у процес.

Запропоновано можливі варіанти реалізації двостадійної схеми введення вапняного молока у процес у рамках існуючого апаратурного оформлення з мінімальними доповненнями обладнання та монтажу.

Розроблено тимчасовий технологічний регламент оксалатної ділянки з урахуванням відхилень оформлення технологічної схеми від проектної. Регламент можна переробити з урахуванням результатів подальшого освоєння схеми.

Результати досліджень коротко викладено та опубліковано у вигляді тез доповідей [40].

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Правила техніки безпеки під час роботи в лабораторії

Лабораторні заняття проводяться під керівництвом викладача та лаборанта. Перед початком лабораторних занять студенти проходять інструктаж з техніки безпеки, який оформлюється у спеціальному журналі. Крім того, під час кожної роботи вони одержують усний інструктаж від викладача.

Студенти несуть дисциплінарну відповідальність у разі недотримання вимог з охорони праці, техніки безпеки та протипожежної профілактики.

Працювати в лабораторії студенти повинні на постійному робочому місті тільки в халатах, застебнутих на всі гудзики. Волосся має бути підібране під косинку чи шапочку.

Під час виконання лабораторних робіт необхідно дотримуватися наступних правил роботи з хімічними реактивами:

1. Обережно поводитись з хімічними реактивами:

– уникати потрапляння цих речовин на руки, не торкатися ними обличчя та очей, після роботи руки слід ретельно вимити;

– не пробувати хімічні реактиви на смак;

– усі речовини слід нюхати дуже обережно, не нахиляючись над посудиною та не вдихаючи на повні груди, а спрямовуючи до себе пари чи гази рухом руки;

– не користуватися невідомими реактивами (без написів і етикеток);

– ніяких речовин з лабораторії не можна брати додому.

2. Реактиви для дослідів слід брати лише в тих кількостях, які зазначені в методиці. Сухі реактиви слід брати за допомогою шпателя, розчини – піпеткою, для кожного реактиву необхідно мати окремий шпатель або піпетку. Набирати отруйні та їдкі рідин в піпетки не ротом, а за допомогою гумової груші. Подрібнювати сухі луги можна лише в запобіжних окулярах. Брати твердий луг тільки пінцетом або щипцями.

3. Надлишок реактиву не виливати і не висипати назад в посуд, з якого вони взяті; поміщати в посуд для зливу або спускати із струмом води в каналізацію.

4. Дотримуватися обережності в роботі з розчинами кислот, лугів й інших їдких рідин:

– готуючи розчини сірчаної кислоти необхідно лити концентровану кислоту у воду, а не навпаки, оскільки, внаслідок сильного місцевого розігрівання, можливе розбризкування кислоти. Крім того необхідно користуватися тонкостінною склянкою або фарфоровим посудом;

– у разі попадання кислоти на шкіру або слизові оболонки спочатку промити уражене місце великою кількістю води, а потім розчином соди (гідрокарбонату натрію);

– у разі попадання лугу на шкіру або слизові оболонки спочатку промити уражене місце водою до тих пір, поки ділянка не перестане бути слизькою, а потім розчином оцтової кислоти.

5. Проведення дослідів у брудному лабораторному посуді забороняється.

6. Нагріваючи рідини, необхідно тримати пробірку отвором від себе і людей, що знаходяться поруч. Не нахилятися над посудом, в якому щось кипить чи в який наливається рідина, оскільки бризки можуть потрапити в очі.

7. Категорично забороняється нагрівати або охолоджувати будь-які розчини у герметично закритих місткостях, а також закривати колби з гарячою рідиною.

8. Переносити посуд з гарячою рідиною треба використовуючи рушник, тримаючи посудину обома руками: однією – за дно, іншою – за горловину. Великі хімічні стакани з рідиною потрібно піднімати лише двома руками так, щоб відігнуті краї склянки опиралися на вказівні пальці.

9. Роботу з леткими речовинами (етером, бензеном, ацетоном та ін.), концентрованими лугами та кислотами проводити акуратно і під витяжною шафою, не зливати їх в каналізацію без попереднього розведення.

10. Роботу з легкозаймистими рідинами вести під витяжною шафою та подалі від нагрівальних приладів. У разі загорання спирту, ефіру та інших легкозаймистих рідин не гасити полум’я водою, а скористатися піском.

11. Обережно працювати зі скляним лабораторним посудом, що легко б’ється. Рештки побитого лабораторного скляного посуду слід ретельно змісти у спеціальний збірник. Сировину чи напівфабрикати, у які могли потрапити скляні уламки, необхідно викинути у спеціальний збірник.

12. Негайно прибрати усе пролите, розбите і просипане на столах або на підлозі в лабораторії:

– якщо кислоту було пролито на стіл або на підлогу, її слід нейтралізувати лугом або содою;

– ртуть, що було пролито в результаті поломки приладів або розбитті термометрів, збирають за допомогою амальгамованих пластинок з міді або білої жесті.

13. У дослідах з використанням електроприладів необхідно переконатися в їх справності, правильності підключення до електромережі та контуру заземлення. Під час виконання роботи не можна переносити увімкнуті електроприлади та залишати їх без нагляду. У разі перерви в подачі електроенергії всі пристрої мають бути негайно вимкнуті.

14. Після закінчення роботи в лабораторії необхідно вимкнути всі електроприлади, якими користувалися, витяжну шафу, воду, прибрати свої робочі місця та здати їх лаборантові або завідувачу лабораторії. Обов’язково ретельно вимити руки.

Про усі випадки відхилення від нормального ходу лабораторного зайняття, порушення даних правил, повідомляти передусім викладачеві, черговому лаборантові або завідувачеві лабораторією.

З метою протипожежної безпеки хімічна лабораторія забезпечена вогнегасниками, ящиками з піском, ковдрами. Необхідно знати, де знаходяться протипожежні засоби і порядок термінової евакуації з лабораторії під час пожежі.

4.2 Перша долікарська допомога

У хімічній лабораторії є аптечка. Кожен студент повинен вміти надати першу долікарську допомогу потерпілому, основні етапи якої, в залежності від виду нещасного випадку наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Надання першої допомоги в результаті нещасного випадку

Подія	Перша допомога
ОПІКИ	
I- й ступінь (почервоніння)	Накласти вату, змочену етиловим спиртом. Повторити змочування.
II- й ступінь (пухирі)	Те ж саме. Обробляти 5%-м розчином $KMnO_4$ або 5%-м розчином таніну.
III- й ступінь (руйнування тканин)	Покрити рану стерильною пов'язкою і викликати лікаря.
Опіки кислотами, хлором або бромом	Промити опік великою кількістю води, потім 5%- ним розчином $NaHCO_3$
Опіки лугами	Промити рясно водою.
Опіки очей	При опіку кислотами промити 3% -м розчином Na_2CO_3. При опіку лугами застосовувати 2% -й розчин оцтової кислоти
ОТРУЄННЯ	
Попадання їдких речовин в рот й органи травлення	У випадку попадання кислоти – випити кашку з оксиду магнію; у випадку попадання лугу – випити розчин лимонної кислоти або дуже розбавленої оцтової кислоти.
Отруєння твердими або рідкими речовинами	Викликати блювоту, випивши 1%-й розчин сульфату міді (II) $CuSO_4$
Отруєння газами	Потерпілого негайно вивести на свіже повітря.
Порізи шкіри	Рану продезінфікувати розчином перманганату калію або спиртом, обробити з країв йодом і перев'язати бинтом або заклеїти лейкопластиром. У разі надмірної кровотечі накласти джгут
Потрапляння стороннього тіла в очі	Стороннє тіло видаляють струменем розчину борної кислоти або чистої води, спрямовуючи його від виска до носа, і якщо не вдається видалити – негайно звернутися до лікаря

ВИСНОВКИ

1. В аналітичній частині було обґрунтовано актуальність роботи за темою «Аналіз технології кальцинації при виробництві глинозему за способом Байєра».
2. Було проведено глибокий літературний пошук з проблематики та складено змістовний літературний огляд, в якому детально описано стан проблем ефективності роботи ділянки кальцинації, зокрема методи очищення розчинів глиноземного виробництва від домішки оксалату натрію.
3. Наведено короткі відомості з напрацювань за відповідними напрямками інших вчених та їх результати.
4. В роботі викладені результати власних досліджень з впливу гранулометричного складу гідроксиду алюмінію, що поступає на попередню фільтрацію, на вологість матеріалу, який подають на прожарювання в печах кальцинації.
5. Результати, що було отримано за першим напрямом досліджень показують пряму залежність вологості матеріалу після фільтрації від гранулометричного складу твердої фази пульпи, що фільтрується.
6. За результатами досліджень було визначено, що збільшення середньозваженого розміру часток гідроксиду алюмінію на 1 мкм сприяє зниженню вологості продукту фільтрації приблизно на 0,17 % мас.
7. За напрямком дослідження роботи вузла виведення оксалатів було проведено серію дослідів, направлених на пошук шляхів підвищення його ефективності.
8. Виявлено, що ефект від додавання вапняного молока при виведенні оксалатів залежить від родовища вапняку.
9. Запропоновані варіанти удосконалення аппаратної схеми вузла виведення оксалатів дозволяють збільшити ефективність його роботи до 10 %.

10. Результати, отримані під час виконання даної магістерської роботи мають вагому практичну цінність та можуть бути використані при плануванні та виконанні подальших дослідницьких робіт за напрямком.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Виробництво глинозему. Навчальний посібник для студентів ЗДІА спеціальності 07.090402 “Металургія кольорових металлів” / Укл.: Ю.П.Насекан. – Запоріжжя, 2004. – 152 с.
2. Habashi. Fathi, "A hundred years of the Bayer process for alumina production." In Essential Readings in Light Metals: Volume 1 Alumina and Bauxite, pp. 85-93, Cham: Springer International Publishing, 2016.
3. Gerlach, J., Hennig, U. and Kern, K. “The dissolution of aluminum oxide in cryolite melts”, Metallurgical and Materials Transactions B, 6, pp.83-86, 1975.
4. A.Boumaza, L.Favaro, J.Ledion, G.Sattonnay, J.B.Brubach, P.Berthet, A.M.Huntz, P.Roy, R.Tetot, “Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study”, Journal of Solid State Chemistry, 182, 1171–1176, 2009.
5. Perander, Linus M., James B. Metson, and Cornelis Klett. "Two perspectives on the evolution and future of alumina", TMS Light Metals 2011, edited by Stephen J. Lindsay, pp. 151-155.
6. Fallah Fini, M., Landry, J. R., Soucy, G., Désilets, M., Pelletier, P., Rivoaland, L., & Lombard, D. “Sludge Formation in Hall–Héroult Cells: Drawbacks and Significant Parameters”, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 41(1), 59–74, 2020.
7. Anich, Ivan, Tony Bagshaw, Nancy Margolis, and Mike Skillingberg. "The alumina technology roadmap." In Essential Readings in Light Metals: Volume 1 Alumina and Bauxite, pp. 94-99. Cham: Springer International Publishing, 2016.
8. Perander, L.M., Zujovic, Z.D., Kemp, T.F. et al. “The nature and impacts of fines in smelter-grade alumina”, JOM 61, 33–39, 2009
9. C. Can, Study on the reaction behavior of organic matter during high pressure dissolution in the Bayer process, Guizhou University, 2016 (in Chinese).

10. T. Machold, E. Macedi, D.W. Laird, et al, Decomposition of Bayer process organics: Low-molecular-weight carboxylates, Hydrometallurgy, 2009, 99 (1-2), 51-57.
11. T. Machold, D.W. Laird, C.C. Rowen et al, Decomposition of Bayer process organics: Phenolates, polyalcohols, and additional carboxylates, Hydrometallurgy, 2011, 107 (3-4): 68-73.
12. G. Power, J. Loh, Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina: Part 1: Origins and chemistry of organics in the Bayer process, Hydrometallurgy, 2010, 105 (1-2), 1-29.
13. Y. Haiyan, W. Jiangzhou, Z. Baiyong, Adsorption behavior of Al(OH)3 on oxalate in sodium aluminate solution, Journal of Northeastern University (Natural Science edition), 2018, 39 (10): 68-72+103 (in Chinese).
14. F. Shang, C. Wenmi, L. Gaojie, The crystallization behavior of sodium oxalate during the seed separation of sodium aluminate solution, Journal of Engineering Science, 2018, 40 (01), 51-58 (in Chinese).
15. Y. Haiyan, Z. Baiyong, P. Xiaolin, T. Ganfeng, Effect of oxalate on aluminum hydroxide precipitation in sodium aluminate soluble liquid crystal seed decomposition, Journal of Central South University, 2020, 27 (03), 772-779.
16. Z. Baiyong, B. Shiwen, P. Xiaolin, Accumulation of organic matter and its influence on alumina production by low temperature Bayer process, Light Metals 2016, (11), 18-21 (in Chinese).
17. H.P.R. Guevara, F.C. Ballesteros, A.C. Vilando, et al, Recovery of oxalate from bauxite wastewater using fluidized-bed homogeneous granulation process, Journal of Cleaner Production, 2017, 154, 130-138.
18. L. Guihua, D. Wenbo, Q. Tiangui, et al, Behavior of calcium oxalate in sodium aluminate solutions, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(8): 1878-1887.
19. C. Wenmi, Z. Hao, Study on removal of organic matter from sodium aluminate solution by wet oxidation, Hunan nonferrous metals, 2011, 27(5), 19-21 (in Chinese).

20. J.S.C. Loh, G.M. Brodie, G. Power, et al, Wet oxidation of precipitation yield inhibitors in sodium aluminate solutions: Effects and proposed degradation mechanisms, Hydrometallurgy, 2010, 104 (2), 278-289.
21. Sato, C., Kazama, S., 1971. Behaviour of organic matter in aluminate solution, Light Metals, 1971, 63.
22. Lever, G., 1978. Identification of organics in Bayer Liquor, Light Metals, 1978, 71.
23. Gnyra, B., Lever, G., 1979. Review of Bayer organic-oxalate control processes, Light Metals, 1979, 151.
24. Lever, G., 1983. Some aspects of the chemistry of Bauxite organic matter on the Bayer process: The oxalate-humate interaction, Travaux, 13, 335.
25. Guthrie, J., The, P., Imbrogno, W., 1984. Characterization of organics in Bayer liquor, Light Metals, 1984, 268.
26. Maher, R., 2015. Structural Determination, Identification and Removal of Bayer Liquor Organic Poisons, Master of Research (MRes) Thesis, Department of Chemistry and Biomolecular Sciences, Macquarie University.
27. Grocott S., Harrison, I., 1996. Two new oxalate removal processes. Proceedings of the Fourth Alumina Quality Workshop, Darwin, 423.
28. Aylward, G., Findlay, T., (eds.), 1981. SI Chemical Data, John Wiley & Sons, Second Edition, 1981.
29. Farquharson, G., Gotsis, S., Kildea, J., Grocott, S., Gross, A., 1995. Development of an effective liquor oxalate stabilizer. Light Metals, 1995, 95.
30. Farquharson, G, Gotsis, S., Kildea, J., Grocott, S., 1996. The role of quaternary ammonium compounds in stabilizing sodium oxalate in Bayer liquors. Proceedings of the Fourth Alumina Quality Workshop, Darwin, 447.
31. Sipos, G., Parkinson, G., Shaw, M., McKinnon, A., Seydel, U., Smith, P., Kildea, J., 1999. Proceedings of the Fifth International Alumina Quality Workshop, Bunbury, 425.
32. Soucy, G., Larocque, J., Forte, G., 2004. Organic control technologies in Bayer process. Light Metals, 2004, 109.

33. Power, G., Tichbon, W., 1990. Sodium Oxalate in the Bayer Process: Its Origin and Effects, Second International Alumina Quality Workshop, Perth, 99.
34. Liu, J., O'Brien, K., Kouznetsov D., Counter, J., 2007. Performance of New Crystal Growth Modifiers in the Bayer Process, Light Metals, 2007, 139.
35. Fu, W., Vaughan, J., Gillespie, A., 2014. Effects of inorganic anions on the morphology of sodium oxalate crystallized from highly alkaline solutions, Crystal Growth and Design, 14, 1972.
36. Fu, W., Vaughan, J., Gillespie, A., Aroff, N., 2016. Mechanisms of polyacrylate modified sodium oxalate crystallization from highly alkaline solutions, Crystal Growth and Design, 16, 1519.
37. Liu, J., Counter, J., Kouznetsov, D., O'Brien K., Kildea, J., 2008. Application of Crystal Growth Modifiers in the Bayer Process, Proceedings of 24th International Minerals Processing Congress, Beijing, 2008, 3275.
38. Kouznetsov, D., Liu, J., O'Brien, K., Counter J., Kildea, J., 2008. New Crystal Growth Modifiers for Bayer Process, Light Metals, 2008, 226.
39. Ю. П. Насекан, П. В. Жмурков, Ю. В. Куріс. Аналіз методів очищення технологічних розчинів глиноземного виробництва від оксиду кремнію та органічних речовин. *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії.* Запоріжжя, 2011. – Вип. 24.
40. Безрученко О.В. Особливості процесу кальцинації у виробництві глинозему. *Молода академія – 24.* Збірник тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції студентів і молодих учених Дніпро, УДУНТ, 2024- с.41

ДОДАТОК А

ТЕЗИ НА МІЖНАРОДНУ НАУКОВО-ТЕХНІЧНУ КОНФЕРЕНЦІЮ СТУДЕНТІВ І МОЛОДИХ УЧЕНИХ «МОЛОДА АКАДЕМІЯ - 24»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ

МІЖНАРОДНА НАУКОВО-ТЕХНІЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ СТУДЕНТІВ І МОЛОДИХ УЧЕНИХ "МОЛОДА АКАДЕМІЯ - 24"

Дніпро
2024

УДОСКОНАЛЕННЯ СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ ПАРАМЕТРАМИ ДЕКОМПОЗИЦІЇ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ГЛИНОЗЕМУ ЗА СПОСОБОМ БАЙЄРА

Жмурков П.В., Жмуркова К.І., керівник доц. Воляр Р.М.
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету.

Процес Байєра, що використовується для переробки бокситів на глинозем, є основою світового виробництва первинного алюмінію. Незважаючи на те, що процес добре налагоджений, наявність домішок в алюмінатних розчинах, що розкладаються на стадії декомпозиції, впливає на якість продукту та призводить до економічних втрат.

Відомо, що на продуктивність і якість оксиду алюмінію в процесі Байєра впливає багато різних змінних, таких як кінетика кристалізації гідроксиду алюмінію, термодинаміка іонних розчинених речовин, конструкція обладнання або гідродинаміка та роль домішок, які сповільнюють ріст/агломерацію часток.

Стандарти та Специфікації, що регламентують фізико-хімічні характеристики металургійного глинозему, обмежують його фракційний склад та вміст домішок оксидів натрію (Na_2O), кремнію (SiO_2) та заліза (Fe_2O_3).

Досліджено вплив температури та тривалості розкладання алюмінатних розчинів на якість отриманого продукту. Виявлено, що стабільність гранулометричного складу та міцність кристалів гідроксиду алюмінію може бути забезпечена шляхом дотримання оптимального співвідношення ступеню пересичення до площі активної поверхні затравки за умови мінімізації забруднення розчинів оксалатом натрію ($Na_2C_2O_4$). Забрудненість оксидом натрію може бути знижено за рахунок уникання небажаних агломераційних процесів на початковій стадії розкладання, а вміст оксиду кремнію може бути знижений шляхом дотримання мінімально можливої температури розкладання та мінімізації тривалості процесу. Таким чином, результати дослідження процесів кристалоутворення в циклі Байєра вказують на необхідність розробки математичної моделі, яка дозволить здійснювати ефективне управління параметрами розкладання алюмінатних розчинів, забезпечуючи відповідність якості продукції за всіма регламентованими параметрами, та гарантує стабільну роботу при зміні Специфікації.

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ КАЛЬЦИНАЦІЇ У ВИРОБНИЦТВІ ГЛИНОЗЕМУ

Безрученко О.В., керівник доц. Воляр Р.М.
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету.

Кальцинація гідроксиду алюмінію є завершальним етапом у процесі виробництва глинозему. Процес кальцинації являє собою промисловий нагрів $Al(OH)_3$ до температури 1200 °С або нижчої в залежності від характеристик вхідної сировини та вимог замовника до якості товарної продукції.

Кінцевий склад продукту (мінералогічний і гранулометричний склад) визначає температуру випалу. Визначено, що під час процесу кальцинування $Al(OH)_3$ втрачає на першій стадії нагріву (діапазон температур між 250 – 500 °С) дві молекули води, і першим продуктом є беміт AlOH). Після цього в більш високому температурному діапазоні утворюються різні модифікації Al_2O_3 в результаті дегідратації беміту та фазових перетворень. Поліморфні перетворення Al_2O_3 при нагріванні гідроксиду алюмінію не є однозначно дослідженими, що зумовлює необхідність подальшого вивчення даного процесу та уточнення опису механізму фазових перетворень.

Основною причиною розбіжностей є дуже низька кристалічність дрібних частинок Al_2O_3.

В умовах промислового виробництва в основному отримують низькопрожарений глинозем, масовий вміст α-модифікації в якому складає 6 – 8 %. Майже весь об'єм такого глинозему направляється на виробництво первинного алюмінію електролізом. Крім того, деякі підприємства за умови наявності попиту виробляють певну кількість так званого високопрожареного глинозему, що містить понад 12 % α-Al_2O_3. Зазвичай, споживачі висувають до такого глинозему менші вимоги щодо крупності кристалів або прагнуть отримати матеріал високої дисперсності. Подальші дослідження процесів фазових перетворень при кальцинації мають на меті забезпечення можливості випуску глинозему для різних сфер застосування при мінімальній собівартості.

ДОСЛІДЖЕННЯ СУЧАСНОГО СТАНУ ТА НАПРЯМИ ВДОСКОНАЛЕННЯ РАФІНУВАННЯ АЛЮМІНІЄВИХ РОЗПЛАВІВ, ОТРИМАНИХ ІЗ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

Дьомін О.С., керівник доц. Нестеренко Т.М.
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету.

Основною тенденцією світового виробництва продукції із вторинної алюмінієвої сировини є переробка брухту і відходів на підприємствах потужністю понад 20 тис. т металу за рік. Через невелику потужність українські підприємства не використовують замкнуті технологічні лінії і сучасне мобільне устаткування для підготовки шихти, вторинну алюмінієву сировину переплавляють в устаткуванні місткістю до 10 т за цикл. Отриманий метал має відхилення від світових стандартів за хімічним складом по основним елементам і домішкам, надходить споживачам як підготовчі сплави. Для отримання конкурентоспроможних алюмінієвих сплавів розроблено методи очищення і рафінувальне устаткування. Для очищення розплавів від водню шляхом продування нейтральними газами створено нові установки з попереднім сушінням азоту, що застосовують термочутливий силікагель як поглинач вологи. Запропоновано композиції трикомпонентного рафінувального флюсу, що відповідають потрійній евтектиці у системі хлоридів магнію, калію та натрію, для заміни газоподібного хлору та забезпечення екологічності процесу рафінування.

ПРО ВДОСКОНАЛЕННЯ ОТРИМАННЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ МЕТАЛЕВИХ ПОРОШКІВ У СТРУМЕНЕВИХ МЛИНАХ

Крамаренко Є.О., керівник доц. Нестеренко Т.М.
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету.

Порівняно невеликі витрати на виготовлення виробів з порошків разом з можливістю надання виробам спеціальних властивостей висунули порошкову металургію до числа найбільш прогресивних сучасних технологій, в тому числі й отримання наноматеріалів. Вдосконалення фізико-хімічних і спеціальних властивостей матеріалів відбувається шляхом створення нових за структурою і складом матеріалів, а також завдяки застосуванню нетрадиційних процесів їх отримання або внаслідок модифікуючої обробки порошків. Тепер із розробкою нових матеріалів і отримання виробів шляхом 3D-друку є великий попит на нанодисперсні порошки. Одним зі способів отримання ультрадисперсних порошків є механічне подрібнення у струменевих млинах за понижених температур (так зване холодоструменеве