

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ КАФЕДРА ОБЩЕЙ,
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

УКТАМОВА МАЪМУРА ФЕРУЗОВНА

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ ИЗ
АЛЮМИНИЕВЫХ ШЛАКОВ

ВЫПУСКНАЯ РАБОТА

Выпускная бакалаврская работа
обсуждено на заседании кафедры
и рекомендовано к защите
16-май. №18

Научный руководитель
проф. ХОДЖАЕВ О.Ф

ТАШКЕНТ-2014

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА УРТА МАХСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ МИРЗО УЛУГБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ
УНИВЕРСИТЕТИ

КИМЕ ФАКУЛЬТЕТИ УММУМИЙ НООРГАНИК ВА АНАЛИТИК КИМЕ
КАФЕДРАСИ

УКТАМОВА МАЪМУРА ФЕРУЗОВНА

МАЛАКАВИЙ БИТРУВ ИШИ

АЛЮМИНИЙ ШЛАКЛАРИДАН АЛЮМИНИЙ СУЛЬФАТ ОЛИШ
УСУЛИНИ ИШЛАБ ЧИКИШ

Малакавий битирув иши кафедра
мажлисида эшитилди ва химоя қилишга
рухсат берилди.
(16-май 2014-й. №18 сонли баеннома)

Илмий рахбар:
проф. Ходжаев О.Ф.

Тошкент 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

Глава I . Литературный обзор.....

1.1. Природные минералы алюминия и технология получения алюминия

1.2. Способы получения коагулянтов и катализаторов из отходов производства алюминия.....

Глава II. Экспериментальная часть.....

2.1 Характеристика исходного сырья и необходимых реактивов, методов анализа.....

2.2 Состав и рентгенометрический анализ алюминиевых шлаков

Глава III. Обсуждение полученных результатов....

3.1 Переработка алюминиевых шлаков серной кислотой

3.2 Испытание когуляционных свойств при очистке воды сульфата алюминия в лабораторных условиях.

Выводы

Список использованной литературы.....

Введение

Алюминиевые шлаки образуются в отраслях производства алюминия из различного сырья. Шлаки не складываются в зависимости от типа производства и исходного сырья. Они имеют различный гранулометрический и фазовый состав тем не менее они являются техногенным сырьем для получения различных товарных продуктов для нужд экономики Республики Узбекистана также для импорта.

Разработка приемлемой технологии переработки алюминиевых шлаков с получением товарных продуктов является актуальной проблемой переработки техногенного сырья. Предварительно можно отметить, что в результате переработки алюминиевых шлаков можно получать металлический алюминий и его различных соединений.

Производство металлического алюминия основано на переработки различных алюмосодержащих минералов. В качестве минералов используется боксит, каолин, алюмосиликаты и другие. В зависимости от исходного сырья технология получения алюминия основано в основном на оксид алюминия. Оксид алюминия подвергается к электролизу расплавленных солей при высокой температуре. При этом образуются различные отходы, которые являются вторичным сырьем для получения различных соединений алюминия. Следовательно разработка технологии получения солей алюминия из вторичного сырья является актуальной проблемой химической технологии.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Разработка технологии переработки алюминиевых шлаков с получением товарных продуктов и способа полной утилизации шлаков.

Для достижения цели были решены следующие задачи:

- определение химического и фазового состава шлака;
- изучение кинетических параметров выщелачивания алюминия из шлака;
- определение химического состава нерастворимого в кислой среде остатка и

разработка способов выделения примесных компонентов шлака.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. Рентгенофазовой, термографические методы анализа , ИК-спектроскопия и элементной анализ.

Глава I. Литературный обзор

1.1. Природные минералы алюминия и технология получения алюминия

Алюминий - обычный металлический элемент земной коры, он широко распространен в природе в виде силикатов (слюда, полевые шпаты, боксит, криолит - Na_3AlF_6). В больших масштабах алюминий получают из боксита. По распространенности в природе алюминий занимает первое место среди металлов его содержание в земной коре составляет 7.45% [1].

Однако, несмотря на широкую распространенность в природе, алюминий до конца XIX века принадлежал к числу редких металлов. В чистом виде алюминий не встречается вследствие своей высокой химической активности. Он преимущественно встречается в виде соединений с кислородом и кремнием - алюмосиликаты.

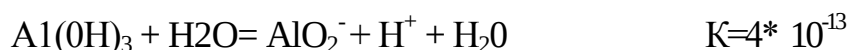
Рудами алюминия могут служить породы, богатые глиноземом (Al_2O_3), к ним относятся бокситы, нефелины $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Крупные месторождения алюминия содержащего сырья имеются в Ташкентской и Бухарской областях Узбекистана [2].

Для получения алюминия из природного сырья, прежде всего необходимо выделить глинозем Al_2O_3 , который в зависимости от условий получения имеет различные модификации. Так $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (или $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) [3].

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ устойчива при высокой температуре, но метастабильна при низкой. Он встречается в природе в виде минерала корунда, и его можно получить из $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ или гидроксида алюминия нагреванием выше 1000°C . Al_2O_3 образуется при обезвоживании гидроксида при 450°C .

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ очень твердое и прочное соединение, устойчивое к действию воды и кислот, тогда как $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ легко поглощает воду и растворяется в кислотах. Важнейшие гидратированные формы глинозема соответствуют стехиометрическому соотношению $\text{AlO} \cdot \text{OH}$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$. При добавлении

раствора аммиака кипящему раствору соли алюминия образуется AlO^*OH , известная как бомит. Другая форма AlO^*OH встречается в природе в виде минерала диаспора. Истинная гидроокись $\text{Al}(\text{OH})_3$ получается в виде белого раствор алюмината [1]. $\text{Al}(\text{OH})_3$ амфотерный. Известны следующие значения константа диссоциаций:



Результаты изучения гидролиза перхлората алюминия находят весьма различные объяснения, возможна, что равновесие устанавливается медленно, хлоридные растворы более сложны. Установлено, [4] что в результате гидролиза в растворе образуются ионы $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ и $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$. Вышеуказанная информация свидетельствует о том, что для получения алюминия и его соединений, прежде всего необходимо получить из природного сырья оксида алюминия – глинозема.

В литературе известны несколько способов получения глинозема, альфа-окси алюминия [5]. Альфа-окись алюминия получают в виде кристаллов- пластинок диаметром 1000-2000 мкм, толщиной 500-1000 мкм. Согласно способу в начале измельчают и смешивают алюмооксидное (источник окиси алюминия), титан оксидное (двуокись титана) и натрий содержащее (окись натрия) вещества. Расчетные отношения окиси алюминия к окиси титана поддерживают в пределах от 4 до 10, окиси алюминия к углекислому натрию от 4 до 9. Шихту таблетуют и подвергают восстановительному обжигу при 1450-2010 °С.

Биологическая роль алюминия: В организм человека алюминий ежедневно поступает с пищей (около 2-3 мг), но его биологическая роль не установлена. В среднем в организме человека (70 кг) в костях, мышцах содержится около 60мг алюминия. В качестве микроэлемента алюминий присутствует в тканях растений и животных. Существует (в тканях) организмы-концентраторы, накапливающие алюминий в своих органах,

некоторые планы, моллюски.[22]

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (алюминия сульфат технический очищенный) предназначается для очистки воды хозяйственно – питьевого и промышленного назначения и для использования в бумажной, текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности. Алюминий сульфат технический очищенный получают взаимодействием гидроксида алюминия с серной кислотой. Сульфат алюминия технический очищенный кристаллический представляет собой неслеживающиеся пластинки, брикеты, куски неопределенной формы и разного размера, массой не более 10 кг белого цвета. Допускаются бледные оттенки серого, голубого или розового сульфата алюминия.[25]

Сернокислый алюминий, при обычных условиях существует в виде кристаллогидрата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ бесцветных кристаллов с плотностью 1690 кг/м^3 . При нагревании теряет воду не плавясь, при прокаливании распадается на Al_2O_3 и SO_3 .

Известны кристаллогидраты $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6, 10, 16, 18$). Молярная электропроводность при бесконечном разведении при 25°C равна $858 \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$. Получают взаимодействием алюминия или гидроксида алюминия с серной кислотой. Применяется для получения квасцов, в производстве бумаги, для очистки воды, в промышленности красителей, для дубления кожи [26]

Согласно альфа-окис алюминия получают смешением гидроокиси алюминия с фторсодержащим соединением, например, фтористым алюминием, до содержания фтора, соответствующего соотношению фтора к окиси алюминия 1:10-25, затем шихту обжигают при $1750-1850^\circ\text{C}$ в восстановительной среде. Другой способ получения альфа-окиси алюминия с размером кристаллов менее 1 мкм состоит из получения и термообработкой зауглероженной гамма-окиси алюминия [8,9].

1.2. Способы получения коагулянтов и катализаторов из отходов производства алюминия

Способ получения алюмосодержащего коагулянта включает применение алюмосодержащего шлака, имеющего фракцию частиц менее 0.1 мм, отмывку этих частиц до начала растворения солей, образование пульпы перемешиванием отмытого шлака с водой, растворение и удаление солей щелочных металлов водной фазой пульпы, а также обработку твердой фазы пульпы соляной кислотой с отделением раствора коагулянта посредством фильтрации. Изобретение позволяет более полно утилизировать шлак.

Известен способ получения алюмосодержащего коагулянта, включающий обработку соляной кислотой алюмосодержащих сплавов (SU 618343, C 01 F 7/56, 1978).

Недостатком известного способа является использование дорогостоящего сырья – алюмосодержащих сплавов и повышенные энергозатраты в случае проведения процесса при высоких температурах.

Более экономичным и наиболее близким аналогом заявляемому является способ получения алюмосодержащего коагулянта, включающий образование пульпы перемешиванием с водой отходов алюминиевого производства, содержащих наряду с прочими компонентами металлический алюминий и соли щелочных металлов, растворение солей щелочных металлов в водной фазе пульпы, отделение солей щелочных металлов от шлака посредством слива жидкой фазы пульпы и осаждение твердой фазы пульпы, обработку твердой фазы пульпы соляной кислотой до полного растворения металлического алюминия и образования раствора коагулянта и отделение раствора коагулянта посредством фильтрации жидкой фазы продуктов обработки пульпы соляной кислотой. [12].

Однако указанный известный способ не обеспечивает чистоту конечного продукта и полноту извлечения алюминия из-за неполного

отделения солей щелочных металлов и потери части продуктивной фракции шлака на промежуточных операциях.

Техническим результатом, на который нацелено заявляемое изобретение, является увеличение эффективности процесса за счет более полной утилизации шлака и повышения качества алюмосодержащего коагулянта.

Указанный технический результат достигается способом получения алюмосодержащего коагулянта, включающим образование пульпы перемешиванием с водой отходов алюминиевого производства, содержащих наряду с прочими компонентами металлический алюминий и соли щелочных металлов, растворение солей щелочных металлов в водной фазе пульпы, отделение солей щелочных металлов от шлака посредством слива жидкой фазы пульпы и осаждения твердой фазы пульпы, обработку твердой фазы пульпы, обработку твердой фазы пульпы соляной кислотой до полного растворения металлического алюминия и образования раствора коагулянта и отделение раствора коагулянта посредством фильтрации жидкой фазы продуктов обработки пульпы соляной кислотой за счет того, что в качестве отходов алюминиевого производства применяют шлак с гранулометрическим составом, имеющим фракцию частиц менее 0.1 мм, при этом перед образованием пульпы производят отмывку фракции частиц шлака менее 0.1 мм посредством перемешивания шлака с водой в течение 0.5 – 1 мин при массовом соотношении твердой и жидкой фазы 1:1.[11,12]

А также за счет того, что растворение солей щелочных металлов производят сначала в воде, а затем, по меньшей мере, однократным повторным взаимодействием с ненасыщенным раствором солей щелочных металлов, получаемых при сливе жидкой фазы пульпы.

Предложенный способ осуществляется следующим образом.

В качестве исходного сырья – отходов алюминиевого производства применяют шлак с гранулометрическим составом, имеющим фракцию

частиц менее 0.1 мм, например , со следующим распределением , масс. %:

0,04 - 0,08 мм - 10,5

0,08 - 0,14 мм - 12,4

0,14 - 0,25 мм - 16

0,25 - 0,315 мм - 9

Более 0,315 мм – остальное.

Состав шлака должен содержать наряду с прочими компонентами металлический алюминий и соли щелочных металлов , например , при следующем соотношении, масс%:

Хлориды К и Na - 5-45

Al металлический -12-25

Оксид алюминия -10-25

Оксид кремния -5-15.

Пылевидная фракция частиц менее 0.1 мм такого шлака образуется, как правило, из компонентов ,не содержащих металлический алюминий и его соединения и обладающих по этой причине механическими свойствами ,способствующими их дисперсии до пылевидного состояния.

Навеску шлака вместе с водой помещают в миксер при массовом соотношении твердой и жидкой фазы 1:1 и перемешивают в течение 0,5 -1 минуты. В результате перемешивания еще до начала растворения солей происходит отмывка частиц шлака менее 0.1 мм с образованием суспензии , которую сливают без отстоя в приемную емкость , при этом фракции шлака из более крупных частиц остаются в миксере.

Эта часть шлака подвергается перемешиванию с водой при массовом соотношении твердой и жидкой фазы 1:1 в течение 20 минут , в процессе которого происходит образование пульпы и растворение солей щелочных металлов в ее жидкой фазе.[14]

Полученный таким образом ненасыщенный раствор сливают из миксера с одновременным осаждением твердой фазы ,пропускают через

фильтры и отстойники и повторно направляют в миксер. В результате повторного взаимодействия (в меньшей мере, однократного или более) с шлаком концентрации раствора солей повышается до 25-28% , что делает его пригодным для промышленного применения , например при регенерировании фильтратов ТЭЦ и котельных.

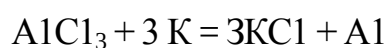
Оставшуюся после отмывке и растворения солей твердую фазу пульпы обрабатывают соляной кислотой с концентрацией до 25% в соответствии со стехиометрией получения коагулянта $Al_2(OH)_3Cl_3$ (в расчете на металлический алюминий) до полного растворения алюминия , содержащегося в шлаке.

По окончании реакции и достижении рН 5-6 жидкую фазу продуктов обработки пульпы из миксера пропускают через систему фильтратов и отстойников , обеспечивая тем самым осветление , удаление нежелательных примесей и получение в конечном итоге раствора алюмосодержащего коагулянта с плотностью 1300-1320 кг/м³ для промышленного применения.

Нерастворимая часть шлака , промытая и обессоленная , может быть использовано для производства строительных материалов.

Основной рудой для получения алюминия являются бокситы. Алюминий в них содержится в виде гидроокисей $Al(OH)_3$, $AlO(OH)$, корунда Al_2O_3 и каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Химический состав бокситов сложен и содержит 28-70% глинозема, 0,5-20% кремнезема, 2-50% окиси железа, 0,1-10% окиси титана.

Впервые в свободном виде алюминий был выделен в 1825 г. датским физиком Эрстедом путем взаимодействия амальгамы калия на хлорид алюминия. В 1827 г Велер усовершенствовал этот способ заменив амальгаму калия на металлический калий:



В 1854 г метод Вальера осуществлен в промышленном масштабе, при этом вместо калия был использован натрий, а вместо гигроскопичного хлорида алюминия применен более стойкий двойной хлорид алюминия и натрия. В 1865 г Бекетовым Н.Н предложен метод получения алюминия применением магния из расплавленного криолита. В течение 35 лет с применением вышеуказанных способов , был получен 20 тонн металлического алюминия. Выше было отмечено для получения металлического алюминия в начале необходимо извлечь из сырья оксид алюминия-глинозема. В настоящее время алюминий получают электролизом расплавленного глинозема в криолите. Наиболее распространенным способом получения оксида алюминия является метод Байера технологическая схема показана на рисунке 1,,

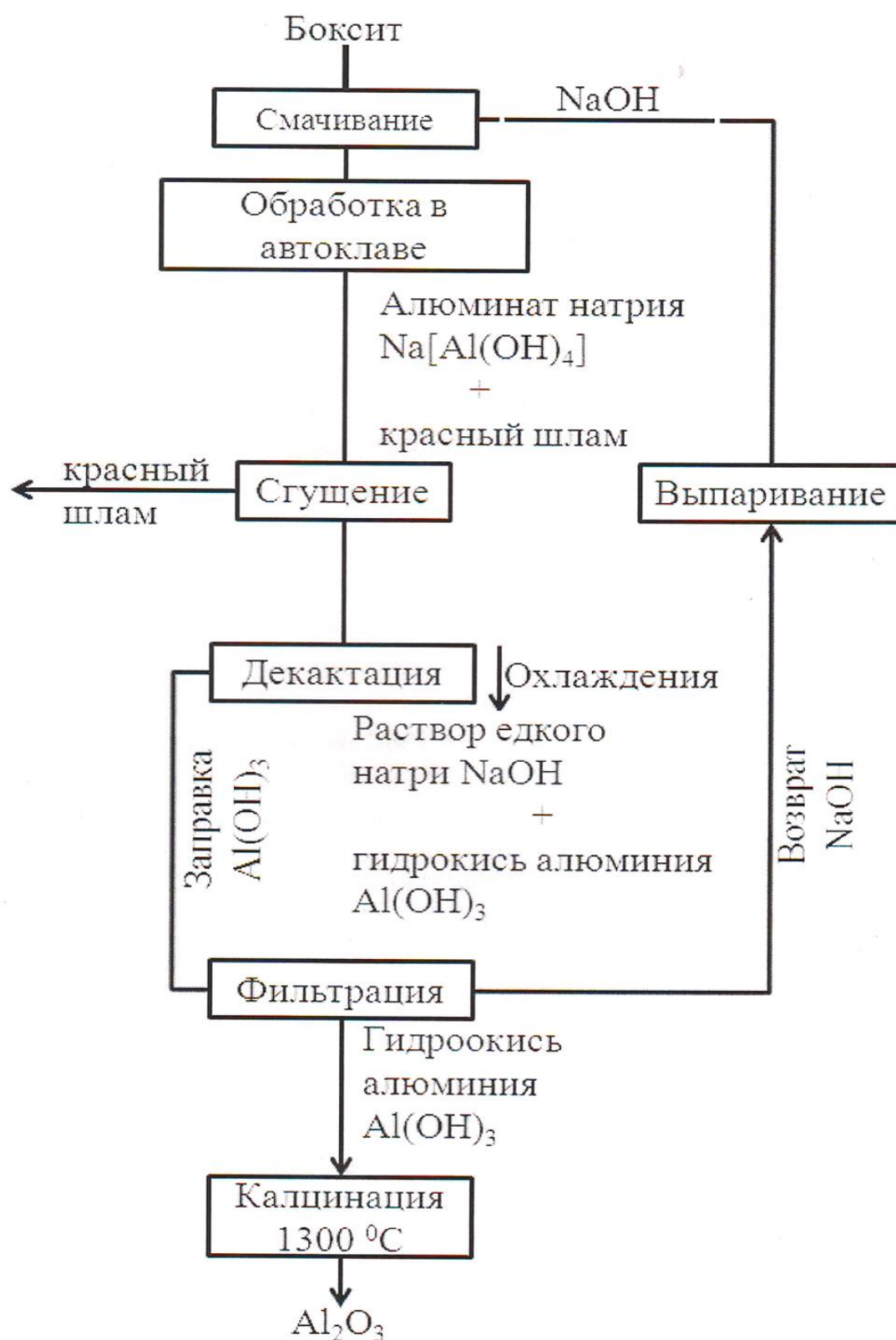


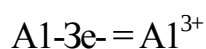
Рис. 1 Технологическая схема получения окиси алюминия по способу Байера

Вышеуказанными способами получают глинозем Al_2O_3 , далее электролизом получают алюминий-сырец марки А 85 и А8. В составе этих продуктов имеются такие примеси как железа, кремний, галлий, цинк, марганец, ванадий, хром, медь другие. Они попадают в алюминий сырец из типа исходного сырья.

Для получения алюминия высокой чистоты(марок А995-А95) первичный алюминий технической чистоты электролитический рафинирует. Это позволяет снизить в алюминий содержание металлических и газообразных примесей и тем самым значительно повысить его электропроводность, пластичность, отражательную способность и коррозионную стойкость.[15]

Электролитическое рафинирование алюминия осуществляют электролизом расплавленных солей по трехслойному способу. Сущность способа заключается в следующем. В наиболее тяжелый, лежит на токопроводящей подине и служит анодом, он называется анодным сплавом и представляет собой сплав рафинируемого алюминия с медью, которую вводят для утяжеления слоя. Средний слой-расплавленный электролит, его плотность меньше плотности анодного сплава и выше плотности чистого рафинированного (катодного) алюминия.

При анодном растворении все примеси более электроположительные, чем алюминий (железа, кремний, титан, медь и др.) остаются в анодном сплаве, не переходя в электролит. Анодное растворяться будет только алюминий, который в форме ионов Al^{3+} переходит в электролит:



При электролизе ионы алюминия переносятся к катоду, на котором и разряжаются: $Al^{3+} + 3e^- = Al$ В результате на катоде накапливаются слой

расплавленного рафинированного алюминия.

Алюминий особой чистоты (марки А 999) получают тремя способами: зонной плавкой, дистилляцией через субгалогениды и электролизом алюминий-органических соединений.[15,16]

Впервые промышленное производство алюминия высокой чистоты зонной плавкой было освоено на Волховском алюминиевом заводе в 1965 году на установке УЗПИ-3, разработанной ВАМИ. Эта установка была оснащена четырьмя кварцевыми ретортами с индукционным нагревом, при этом индукторы были подвижными, а контейнеры с металлом неподвижными. Производительность установки 20 кг металла за цикл очистки.

В последние годы в ВАМИ разработана и опробована в промышленных условиях технология получения алюминия чистотой 99,999% методом каскадной зонной плавки. Сверхчистый алюминий употребляют в производстве электрических конденсаторов и выпрямителей, действие которых основано на способности окисной пленки алюминия пропускать электрический ток только в одном направлении. Чистый алюминий используют в производстве разного рода зеркал отражателей. В алюминиевых резервуарах большой емкости хранят и транспортируют жидкие газы, азотную и уксусную кислоты, чистую воду, перекись водорода и пищевые масла. Многие соли алюминия применяются в качестве коагулянта при очистке питьевой и технологической воды, в медицине (квасцы) в текстильной, кожевенной и бумажной промышленности.[15]

По данным ГПТ «Сувсоз» для очистки питьевой воды ежегодно используются 1232 тонны сульфата алюминия. В настоящее время основным производителем сульфата алюминия является ООО «Комитет коагулянт», производства коагулянта за счет алюминиевых металлических отходов, что является дефицитом в РУз. Одна тонна коагулянта реализуется по 245000 сумм. Следует отметить, что разработка технологии получения сульфата

алюминия из алюминиевых шлаков является весьма актуальным.

До начала данной работы у исполнителя имелась определенный опыт по переработки алюминий содержащего сырья с получением товарных продуктов [10,11].

Алюминий особой чистоты может быть получен тремя способами : зонной плавкой , дистилляцией через субгалогениды и электролизом алюминий – органических соединений. Из перечисленных способов получения алюминия особой чистоты практическое применение в СССР получил способ зонной плавки.

Принцип зонной плавки заключается в многократном прохождении расплавленной зоны вдоль слитка алюминия. По величине коэффициентов распределения

$$K = C_{\text{ТВ}} / C_{\text{Ж}}$$

(где $C_{\text{ТВ}}$ – концентрация примеси в твердой и $C_{\text{Ж}}$ – в жидкой фазе), Которые в значительной мере определяют эффективность очистки от примесей , эти примеси могут быть разбиты на три группы. К первой группе относятся примеси, понижающие температуру плавления алюминия; они имеют $K < 1$, при зонной плавке концентрируются в расплавленной зоне и переносятся ею к конечной части слитка. К числу этих примесей принадлежат Ga, Sn , Be, Sb, Ca, Th, Fe, Co, Te, Ba, Pt, Au, Bi, Pb, Cd, In, Na, Mg, Cu, Si, Ge, Zn. Ко второй группе принадлежат примеси, повышающие температуру плавления алюминия ; они характеризуются $K > 1$ и при зонной плавке концентрируются в твердой (начальной) части слитка. К этим примесям относятся Nb, Ta, Cr, Ti, Mo, V, К третьей группе относятся примеси с коэффициентом распределения, очень близким к единице (Mn,Sc). Эти примеси практически не удаляются при зонной плавке алюминия.[13]

Алюминий , предназначенный для зонной плавки, подвергают некоторой подготовке, которая заключается в фильтрации, дегазации и травлении. Фильтрация необходима для удаления из алюминия тугоплавкой

и прочной окисной пленки, диспергированной в металле. Окись алюминия, присутствующая в расплавленном алюминии, может при его затвердевании создавать центры кристаллизации, что ведет к получению .[16]

Переработка вторичного сырья и отходов производства является экономически выгодной. Получаемыми при этом вторичными сплавами удовлетворяется около 25% общей потребности в алюминии.

Важнейшей областью применения вторичных сплавов является производство алюминиевого фасонного литья. Перечень сплавов, выпускаемых этими заводами, содержит, кроме стандартных, некоторые нестандартные сплавы.

Безупречное приготовление алюминиевого скрапа в самых разнообразных пропорциях можно осуществлять только на специально оборудованных плавильных заводах.

Впервые промышленное производство алюминия высокой чистоты Зонной плавкой было освоено на Волховском алюминиевом заводе в 1965г. на установке УЗПИ-3, разработанной ВАМИ. Эта установка была оснащена четырьмя кварцевыми ретортами с индукционным нагревом, при этом индукторы были подвижными, а контейнеры с металлом неподвижными. Производительность ее составляла 20 кг металла за цикл очистки. Впоследствии была создана и введена в промышленную эксплуатацию в 1972 г. на Волховском алюминиевом заводе более высокопроизводительная цельнометаллургическая установка УЗПИ-4.

В последние годы в ВАМИ разработана и опробована в промышленных условиях технология получения алюминия чистотой 99.99% методом каскадной зонной плавки. Сущность способа каскадной зонной плавки заключается в том, что очистку исходного алюминия чистотой А999 ведут, последовательно повторяя циклы зонной плавки. При этом исходным материалом каждого последующего каскада служит средняя, наиболее чистая часть слитка, получаемого в результате предыдущего цикла очистки.[17]

Для получения металла чистотой 99.99% достаточно провести два каскада зонной плавки. Дальнейшее увеличение числа каскадов не повышает чистоту алюминия, хотя и увеличивает общий выход металла чистотой 99.99%.

Другим возможным процессом для получения алюминия особой чистоты является его дистилляция через субгалогениды, в частности через субфторид алюминия.

Давление насыщенных паров металлического алюминия недостаточно высоко, чтобы осуществить его непосредственную дистилляцию с практически приемлемыми скоростями. Однако при нагревании в вакууме (при 1000-1050°C) с AlF_3 образует легколетучий субфторид AlF , который перегоняется в холодную зону (800°C), где вновь распадается (диспропорционирует) с выделением чистого алюминия.[18]

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Характеристика исходного сырья и необходимых реактивов, методов анализа.

Для проведения аналитических и кинетических экспериментов выбраны несколько методов количественного анализа алюминия и освоен комплексонометрический метод [12].

Проведен элементный и фазовый анализ двух проб шлака. Согласно радиоактивационному анализу, проведенного в Институте ядерной физики АН РУз, основным компонентом шлака является металлической алюминий - 90%, кроме того содержатся примеси в %: железа -1,0, медь -0,5, цинк - 0,7%, кальций -3,5-7,0.

Изобретение относится к утилизации шлака алюминиевого производства и может быть использовано при производстве строительных материалов и очистке воды. Способ утилизации шлака алюминиевого производства предусматривает использование мелкозернистого шлака алюминиевого производства состава, %хлориды К и Na 5-45; Al мет 12-25%; Al_2O_3 20-40%; SiO_2 10-20% или пылеобразную фракцию шлака после доизвлечения алюминия из указанного шлака, имеющего состав, % хлориды К и Na 45-60; Al мет 5-12; Al_2O_3 10-25%; SiO_2 5-15%; смешение его с соляной кислотой, выдержку при перемешивании и последующее отделение полученного раствора основного хлорида алюминия от непрореагировавшего остатка шлака. Способ обеспечивает получение солевого раствора, используемого для восстановления катионовых фильтратов, раствора основного хлорида алюминия с использованием последнего, например в качестве связки или добавки при производстве строительных материалов или в качестве коагулянта для очистки воды, в том числе и от солей тяжелых металлов, а также использование непрореагировавшего остатка шлака для

производства строительных материалов , в строительстве , в частности в дорожном.

Известен способ утилизации шлака алюминиевого производства путем отмыва его водой с последующей сушкой полученного осадка ,его измельчением до получения пудры, которую используют при приготовлении бетонной смеси , в качестве газообразователя.[14]

2.2 Состав и рентгенометрический анализ алюминиевых шлаков

Получены, рентгенограммы двух проб, показано, что по степени измельчения мелкая проба оказалась рентгено аморфным. В более крупная проба-кристаллическая. В нем обнаружены линии ответственные за металлического алюминия ($d=2,33$, интенсивность -100%, $d=2,02$, интенсивность 40%). Кроме этих основных компонентов в шлаке имеются небольшие количества оксида алюминия в различных модификациях (α, β, γ) и ряд интерметаллических соединений алюминия с магнием, карбид алюминия и других сплавов. В таблице 1 приведено расшифровка рентгенограмм, в на рисунках 2,3 показаны рентгенограммы .[15]

В результате анализа установлено, что шлаки содержащие алюминий получены из различных производственных организаций. Представленный нами шлак по природе происхождения неизвестен. Несмотря по это нами будет продолжена сернокислотная технология переработки с получением сульфата алюминия.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности в рентгенограмме кристаллической проба шлака

$d, \text{\AA}$	J/J_0	Отнесение[13]
2,68	12	
2,30	100	Алюминий металлической
2,08	48	—, —, Al_4C_3 , Al_2O_3
1,81	4	Al_2O_3
1,55	12	Al_2O_3
1,56	37	Al_2O_3
1,32	8	Al_2O_3 , Al_4C_3

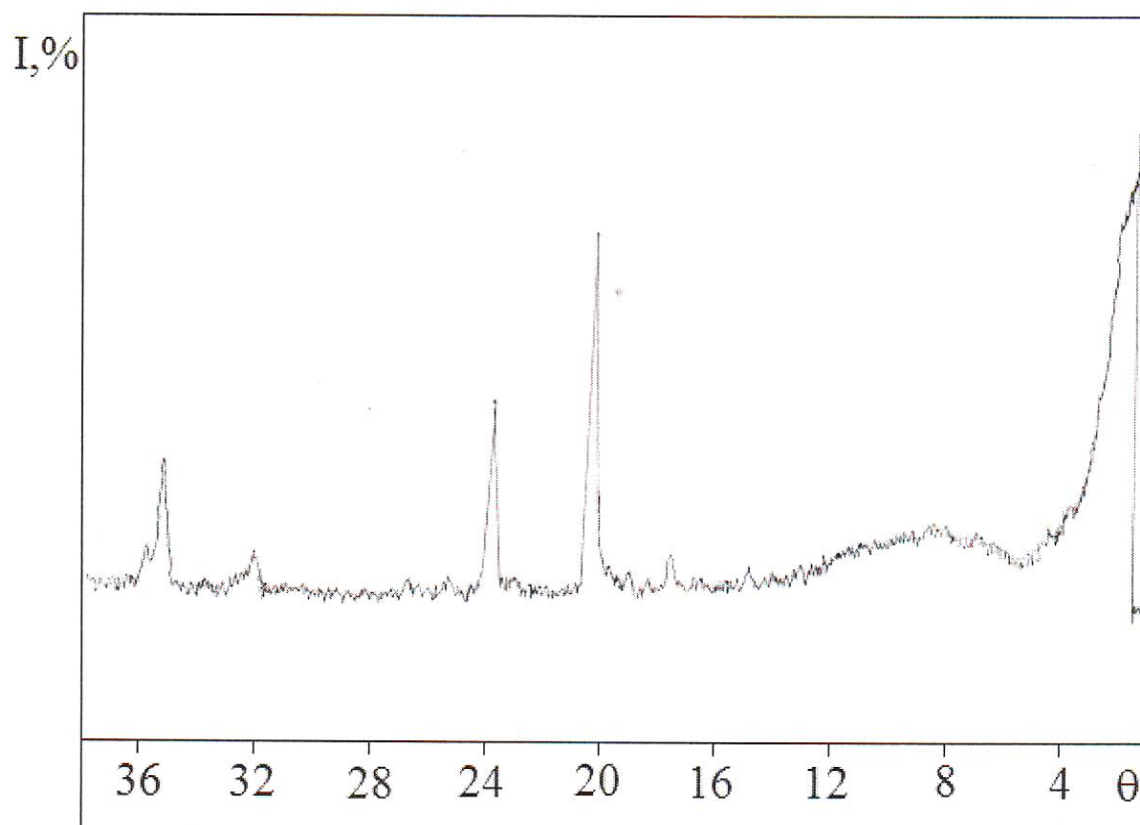


Рис 2.Рентгенограмма крупной пробы шлака

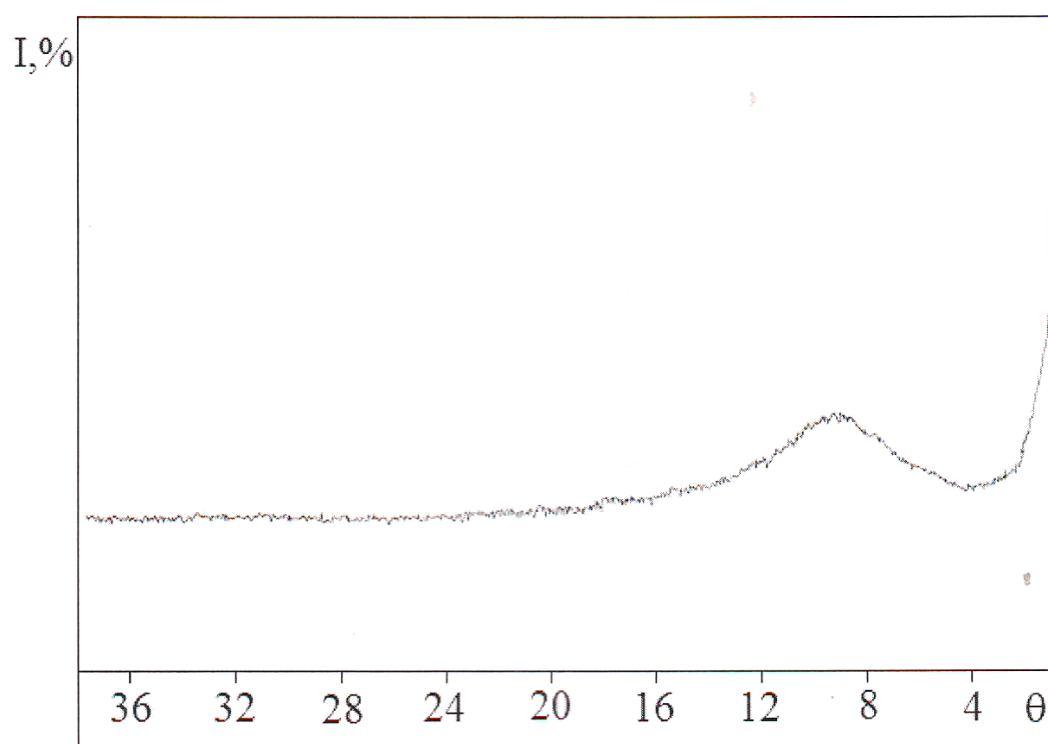


Рис. 3. Рентгенограмма мелький пробы шлака .

2.3 Сернокислотная переработка шлака

Проведена сернокислотная переработка 200 г данного шлака при концентрации H_2SO_4 -30%, с соотношением твердой фаза к жидкому Т:Ж = 1:1,5. Согласно рентгенофазовому анализу в данной пробе шлака имеется карбид алюминия Al_4C_3 , который при взаимодействии с раствором разбавленной кислоты выделит метан, в свою очередь метан в сернокислотной среде превращается в черный маслообразный продукт.

После фильтрации сернокислотной вытяжки в осадке обнаружено сульфат кальция белый осадок. Выпариванием прозрачного фильтрата получены кристаллы сульфата алюминия. Все продукты кислотной вытяжки изучены методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии.[16]

При сернокислотной переработки получены кинетические данные по переходу алюминия в раствор в зависимости от концентрации кислоты, соотношения твердой фазы к жидкому, а также от времени и температуры выщелачивания.

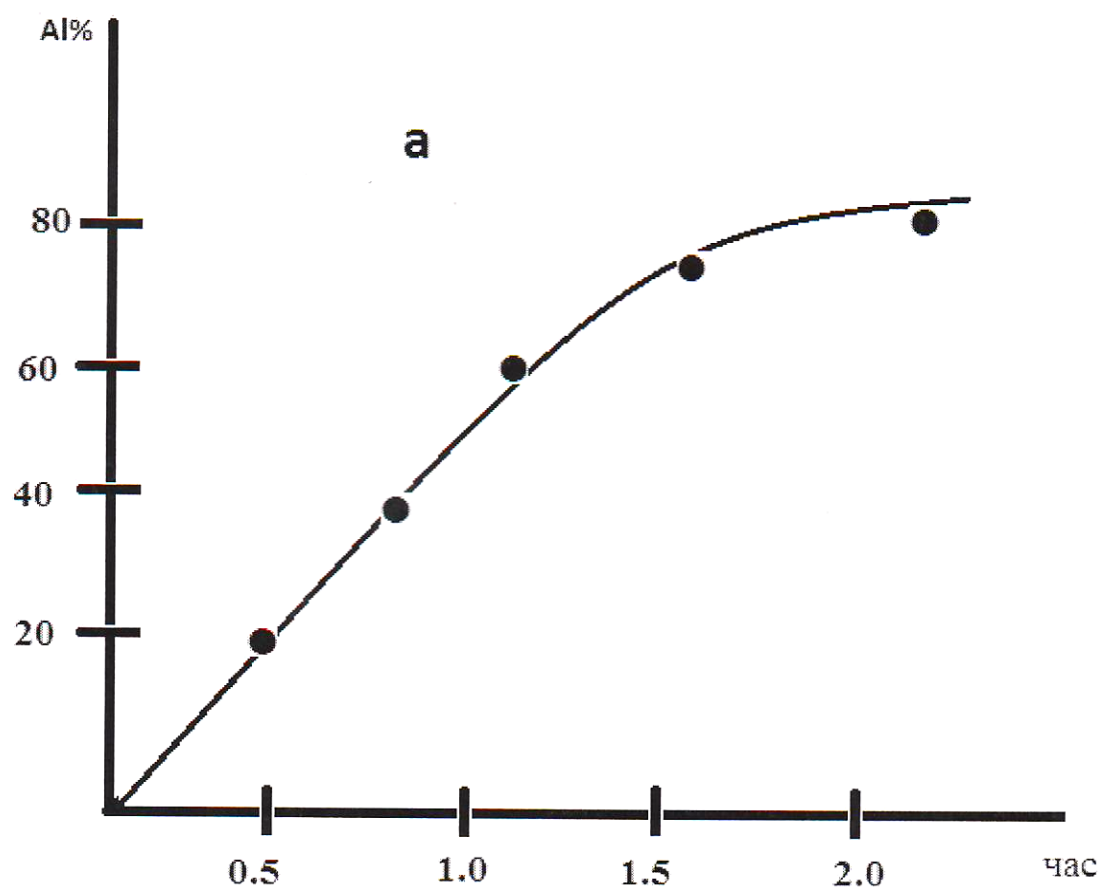


Рис.4. Кинетика перехода алюминия в раствор от времени выщелачивания (концентрации серной кислоты 30%)

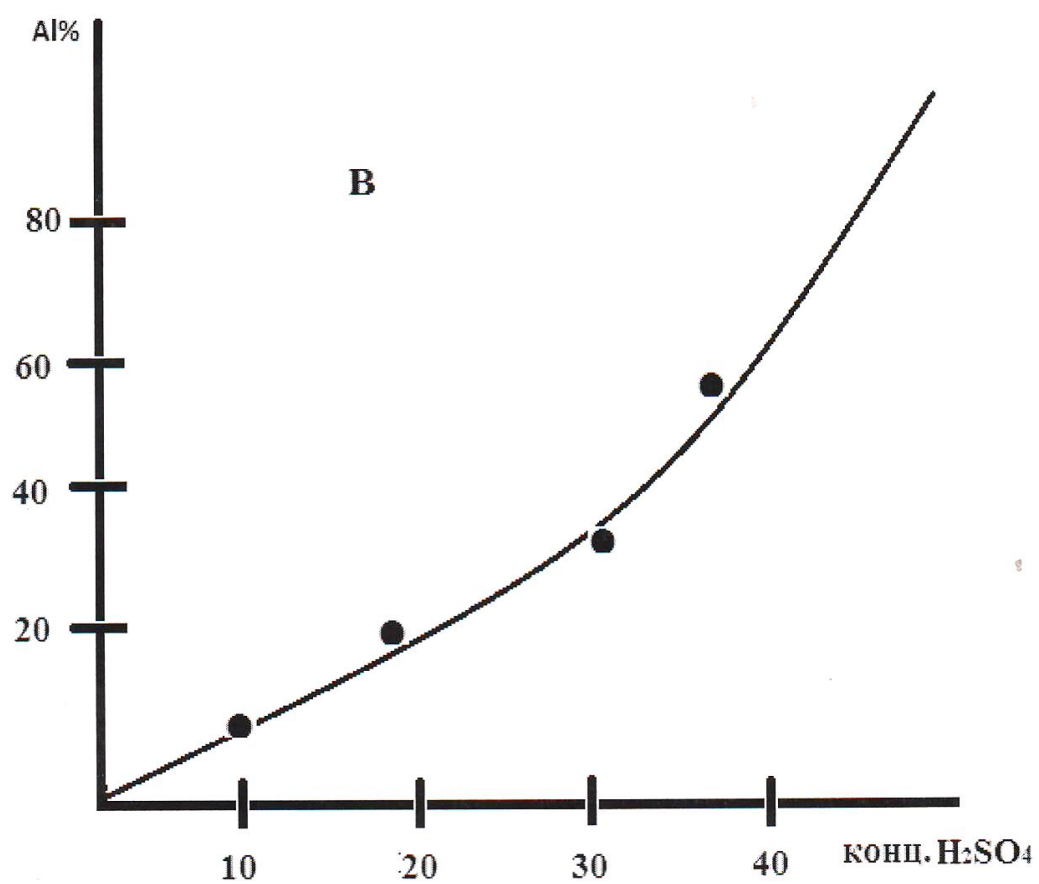


Рис. 5. Выщелачивания алюминия в зависимости от концентрации серной кислоты

Глава III. Обсуждение полученных результатов и практические рекомендации

3.1 Переработка алюминиевых шлаков серной кислотой

Прежде чем провидит кислотную переработки, отдельные пробы шлака анализированы на содержание компонентов. Анализ проб проведен в Центральной лаборатории Госкомгеологии РУз методом масспектрометрии в индукционно связанной плазме. В таблице 2 приведен элементные состав трех проб исходного шлака. Как видно, во всех пробах основным компонентом является алюминий, что подтверждает результатов рентгенофазового анализа. Содержание золота и серебра находится в пределах 0,1%-6,5%. Кроме этих компонентов во всех пробах содержатся примеси редкоземельных элементов в пределах 0,05-1,80%.

Таким образом, установлено, что шлаки по происхождению является сложным объектом и требует специальные способы их переработки в зависимости от химического состава. Вторым основным компонентом является кальций (15-16%) примесные количество карбида алюминия.

Выше (гл.2) было указано, что в составе шлака имеется карбид алюминия, при взаимодействием которого с раствором кислоты выделяется метан.

Таблица 2

Элементный состав исходной пробы шлака в%

Содержание компонентов	Al	Ca	Ti	Zn	As	Sr	Re	Au	Ag	Cu	Ni
Проба шлака											
ХИМ-2	96,0	15,0	4,3	3,4	3,4	1,1	0,03	0,13	0,80	,04	0,45
хим-3	16,0	15,0	5,0	5,2	1,3	1,0	0,03	0,18	1,2	0,46	1,10
ХИМ-5	86,0	13,0	6,2	2,8	2,1	2,2	0,04	0,21	45,0	30,0	3,6

Следовательно прежде, чем выщелачивать алюминий, необходимо полностью разлагать карбид и из раствора уделить метан, возможно в виде топлива.

После удаления метана в реакционной смеси образуется белый осадок, возможно, сульфата кальция. Осадок отфильтровывают, а прозрачный с желтоватым оттенком фильтрат подвергается к выпарке и кристаллизации сульфата алюминия.

Проведены химический и фазовый анализ белого осадка и нерастворимого остатка после кислотной обработки. В таблице 3 приведены результаты анализа продуктов кислотной переработки шлака. Белый осадок, как предполагался в качестве сульфата кальция содержит 17,0% кальция, необходимо отметить, что в составе гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ вычислено 17,69% кальция. Таким образом этот осадок является гипсом с примесями серебра.

Известно, что в сернокислой среде серебро образует сульфат серебра Ag_2SO_4 в составе которого содержится 69,23% серебра. По данным таблицы 3 содержание серебро составляет 78,0%. Можно заключить,

Таблица 3

**Элементный анализ нерастворимых остатков после кислотной
обработки шлака**

Содержание компонентов	Al	Ca	Ti	Zn	As	Sr	Au	Ag	Cu	Ni
Проба										
ХИМ-1	12,0	17,0	9,1	7,2	1,8	8,1	0,24	78,0	0,38	4,8
ХИМ-4	5,2	16,5	10,0	3,4	2,1	11,0	0,07	6,5	0,77	5,8

что осадок является. Концентратом кальция и серебра, требующий дальнейшую переработку с соляной кислотой с получением хлористого кальция в растворе и хлористого серебра в осадке.

Фильтрат после отделения осадков подвергался к выпарке и кристаллизации сульфата алюминия. Все продукты сернокислотной переработки изучались методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. В рентгенограммах продуктов обнаружены характерные линии сульфатов алюминия, кальция. В ИК-спектрах найдены полосы поглощения сульфата- группы [13-15].

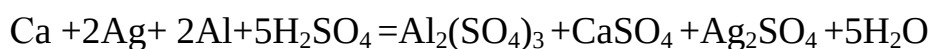
Вышеприведенные результаты свидетельствуют о том, что изученные алюминиевые шлаки по химическому и фазовому составу являются сложным техногенным сырьем. Необходимо разработать наиболее приемливой технологии для выделения ценных товарных продуктов и добиться полной утилизации шлака.

По результатам лабораторных опытов предлагается следующая

(предварительная) технологическая схема сернокислотной переработки шлаков (рис.5):

Предлагается проверить предложенную технологию в производственных условиях, разработать технологический регламент и технико-экономическое обоснование. При этом особое внимание требуют переделы-сернокислотная обработка и изыскать возможности выделения редкоземельных металлов.[18]

Выщелачивание шлака серной кислотой протекает по реакции :



Согласно экспериментальным данным в одной тонне шлака содержатся 900 кг алюминия, при сернокислотной обработке образуется 5.7 тонны сульфата алюминия и 1.75 тонны концентрата (Ca + Al). Одно тонна сульфата реализуется по 234000 сумм на тонну. 5.7 тонна составляет 1 млн.333 тыс сумм.

К одной тонне шлака добавляет 1.5 м³ воды для удаления метана и добавляет 2.7 м³ концентрированной серной кислоты.

В технологической схеме предусмотрено применение приемника для серной кислоты 3-4 м³, с дозатором. кислотоупорной реактор на 5 м³ с мешалкой и обогревом.

Соответственно, вакуум-фильтр, кристаллизатор, сушилка, упаковка готовых материалов.[18,19]

На термограмма $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдаются эндо и экзоэффекты. При 110°C –эндоэффект соответствует к дегидратации. При этом убыль массы составляет 9.26%, вычислено 9.52% т.е. удаление двух молекул воды. Далее при 380°C происходит экзотермическое разложение сульфата алюминия.

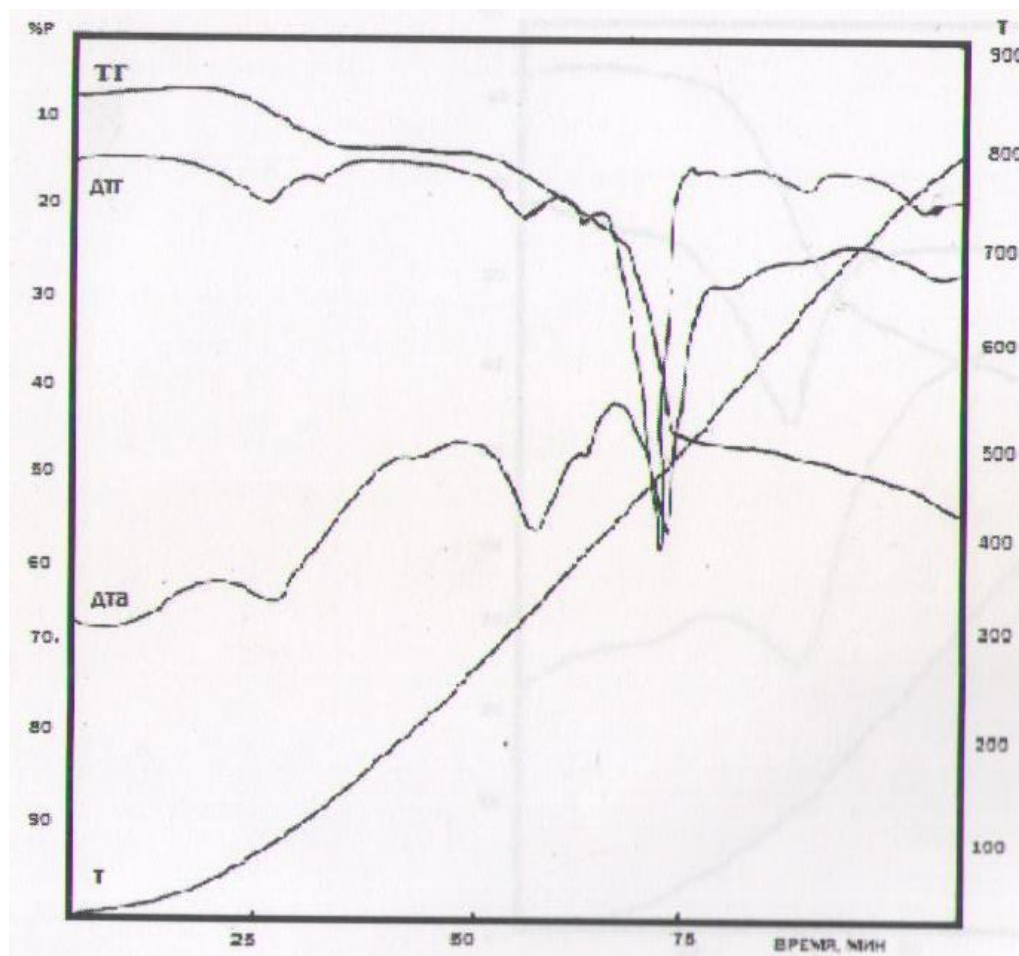


Рис 6. Термогравиметрический анализ сульфата алюминия

3.2 Испытание коагуляционных свойств при очистке воды сульфата алюминия в лабораторных условиях

Качество сернокислого алюминия из шлака применяемого при очистке питьевой вод, определяется содержанием в нем основного компонента Al_2O_3 , а также присутствием примесей железа не более 1.5% , мышьяка 0.003%, свободной серной кислоты не более 2% и нерастворимого остатка до 1%.

Сернокислый алюминий полученный из шлака с серной кислотой, анализировался на содержание вышеперечисленных компонентов. Данные анализа представлены в таблице 4. Из таблицы видно, что сульфат алюминия, полученный при дозировках 80-90% от стехиометрии , по содержанию шлака и примесей удовлетворяет требованиям, а проверка пригодности готового продукта при очистке питьевых вод в лабораторных условиях.

Закристаллизованная при комнатной температуре соль-твердая, крупнокристаллическая и легко растворима в воде. Кристаллизация плава в специальных формах, делает удобной транспортировку готового продукта.

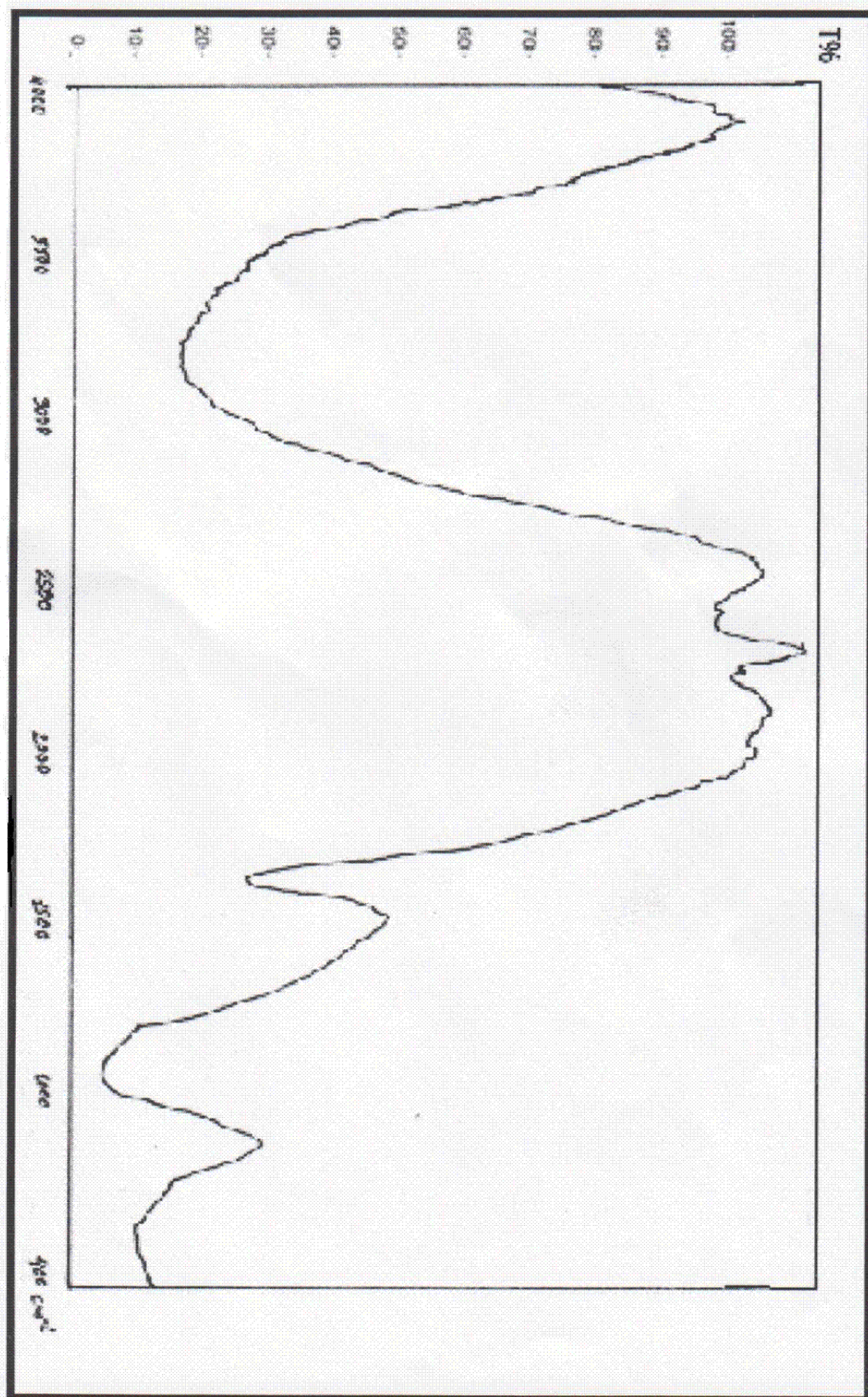


Рис 7. ИК спектр сульфата алюминия

На рисунках показаны ИК спектры сульфата. В спектре $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются частоты валентных колебаний ОН группы гидратных молекул воды в области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, около 1620 см^{-1} найдены частоты деформационных колебаний воды. В области $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ найдены колебательные частоты сульфато группы. [28]. Таким образом методами физико-химического анализа установлен химический состав и строения синтезированы соединений алюминия из шлака.

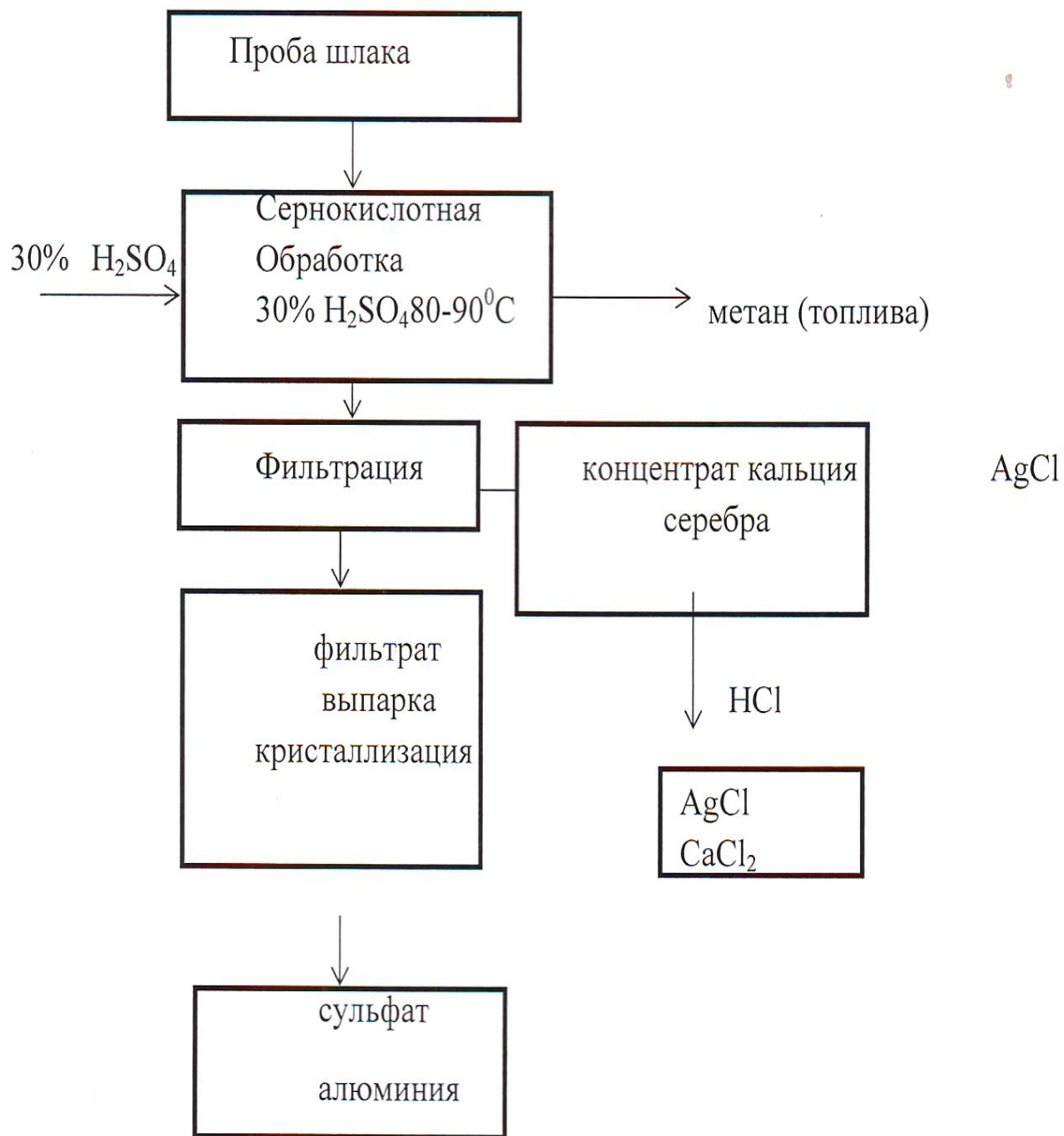


Рис 8. Технологическая схема получения сульфата алюминия.

Заключение

1. Согласно литературной и патентной информации охарактеризовано современное состояние технологии переработки алюминий содержащего ,природного и технического сырья . Сделано заключение, что алюминиевые шлаки накопленные в ОАО ИИ “Тошрангметзавод” являются источником ценных продуктов и как техногенное (вторичное) сырья подлежат к соответствующей химической переработки.
2. Поведен химический и фазовой анализ трех проб шлака. Выявлено , что шлаки в основном содержат металлической алюминий(-90%),в качестве примесей найдены карбид алюминия и интерметаллическое сплавы алюминия с некоторыми металлами.
3. Проведены лабораторные опыты по сернокислотной переработки шлака с дальнейшим получением сульфата алюминия(коагулянта) и концентрата кальция и серебра. Получение продукты сернокислотной обработка изучены методами рентгенофазового анализа ИК – спектроскопии .Уточнены химический и фазовый состав полученных продуктов.
4. На основе лабораторных опытов предложено предварительная технологическая схема сернокислотной переработки шлака. Предлагается проверить результаты лабораторных опытов в промышленных условиях ,разработать технологический регламент и технико- экономические расчеты с и добиться целью получения ценных материалов полной утилизации шлаков.
5. Согласно данных лабораторных опытов при сернокислотной переработке из одной тонны шлака образуется 5.7 тонн сульфата алюминия и 1.75 тонн концентрата кальция и серебра.

Литературы

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия .-М ” Мир”.-1969.-С.281-288.
2. Интернет -2014.
3. Scholder R.Maghamm M.// Z.anorg.chem.-1963.-V.- 321.-р.246.
4. Aveston J.J. ChemSoc.-1965.-р.4438
5. Патент США “Способ получения кристаллов альфа-окси алюминия из окиси алюминия” №3615306. Кл .НКИ 51-309 от. 26.10.1971.
6. Способ получения альфа – окиси алюминия . Авт.Свид .СССР.№8355959 Оpubл.07.06.1981, Бюллетен 1981.№21.
7. Гапенко Г.Н. Исследование свойств и условий получения неметаллургического глинозема. Автореф . Дисс.канд.тех.наук. Ленинград.1976.
8. Афанасев А.Д.,Пермяков В.Н.,Буянов В.А. и др. Способ получения кристаллов альфа-окси алюминия. Патент Российской Федерайии. №2140876. Оpubл .10.11.1999.
9. Шмидт Х.В., Ран Мартин, Штокхаузен В. И.др. Способ получения окиси алюминия из гидроокиси алюминия. №ЕА 199800451 от 02.11.1996.
10. Ходжаев О.Ф., Хусанов Б.М., Парпиев Н.А. Научные основы химической переработки металлосодержащих отходов.// В кн. “75 лет ИОНХ АН РУз” -2008.-т.2.С.319-321.
11. Ходжаев О.Ф.,Болтаев Н.Н. “Алюминий бирикмаларини махаллий хомаше асосида олиш” Фармацияда таълим фан ва ишлаб чикариш муаммолари . Конф. Туп.2008.1356 б.
12. Пришибл .Р. Комплексоны в химиеском анализе.
13. Миркин Л.Н. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.-1961.-С.437-440.
14. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. М. “Мир” -1966.

15. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М. “Высшая школы”. -1985.С.181.
16. Абикенова Г.К. Распределение серы и стабилизация баланса по сере в глиноземного производства // Аллюминий Сибири -2002.С.347-349
17. Запольский А.К. Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды : свойства . Применение / А.К. Запольский.А.А Баран.-Л:Химия,1987-208 С
18. Позин М.Е. Технология минеральных солей/ М.Е. Позин.-Л: Химия изд.4-е,испр.,1974. Ч.1
19. Куренков В.Ф. Применение катионных полимеров в качестве органических коагулянтов в водоочистке тепловых электростанций.В.Ф. Куренков [и др] //Журн.Прикл.Химия 2003.Т.76.№12.С.2003-2000
20. Буркат В.С. Калужский Н.А. Смола В.И. Сафарова Л.Е. Современное состояние и пути повышения экологической безопасности производства алюминия// Цветные металлы -2001,№ 12.С.89-94
21. Агафонов В.В Грибанов А.В. Колмогерцев Л.Г. Очистка отходящих газов на Уральском алюминиевом заводе// Цветные металлы . 1999. №8.-С 36-37.
22. [http// тикрасна.народ.ру](http://тикрасна.народ.ру).
23. Беломери Н.И. Матвиенко В.Г. Исследования шамотно-каолиновой пыли при производстве технического глинозема – Донецк.
24. Б.М. Ишутин. Повлодарский алюминиевый.-Алма-Ата-Казахстан.-1986
25. Жаданов В.Б. Баранов К.В. Чекулава Е.Ю. Сенник Б.Н. Анализ поверхностей твердых материалов методом ИК спектроскопии тезисы докладов и международной конференции “Наукоемкие химические технологии 2006” Самара. 2006.С.191.
26. E.E.Grinberg. E.Y. Sudarikova ,I.E. Strelnikova .V.V. Potelov and K.V. Baranov. Technological aspects of preparation of high purity compounds for Sol-

Gel and prolytic synthesis methods // Glass Physics and Chemistry. 2008.-V.34.№ 4.-P.515

27. Абикенова Г.К. Ковзаленко В.А. Тастанов Е.А. Изучение поведения органических примесей в процессе разложения алюминатных растворов и при их выделении из маточных растворов.// Комплексное использование минерального сырья .2008. -№3. С.9-15.

28. Абикенова Г.К. Ковзаленко В.А. Утилизация пылей электрофильтров печей спекания с выделением соединений сырья //Алюминия Сибири-2007. Сб.науч ст.Красноярск 2007.С. 247-249

29. Пр.пат. №36164 Республики Казакхтан. Способ удаления органических веществ из растворов процесса Байера / Абикенова Г.К. Амбарникова Г.А. Красных А.И. Заявитель и патентообладатель А.О. “Алюминий Казакхстана” №12933/2002/0318.1.

30. Белаев А.П. Металлургия легких металлов. С.-144-145.

31. П.В.Дыбана Получения сернокислого глинозема из глин Подмосковного района Ж.П.Х. 1945. С- 5-15.