


На правах рукописи

МХЧАН Ромела Владимировна



**УЛАВЛИВАНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ ФТОРИДОВ
ГЛИНОЗЕМОМ ПРИ СУХОЙ ОЧИСТКЕ ГАЗОВ
ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ**

Специальность 05.16.02
«Металлургия черных,
цветных и редких металлов»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2006г

Работа выполнена в открытом акционерном обществе «РУСАЛ Всероссийский Алюминиево-магниевый Институт»

Научный руководитель: Кандидат технических наук Буркат Владимир Соломонович

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук,
Цымбалов Сергей Дмитриевич

Кандидат технических наук,
Соловейчик Эльза Яковлевна

Ведущее предприятие:

Некоммерческое партнерство «ОБЪЕДИНЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ АЛЮМИНИЯ» (НП «АЛЮМИНИЙ»)

Защита диссертации состоится 27 декабря 2006 года в 14.00 на заседании диссертационного совета К 520.006.01 при открытом акционерном обществе «РУСАЛ Всероссийский Алюминиево-магниевый Институт» (ОАО «РУСАЛ ВАМИ») по адресу: 199106, г.С.-Петербург, В.О., Средний пр., д. 86, факс: (812) 320-5101.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОАО «РУСАЛ ВАМИ» по указанному адресу.

Автореферат разослан 27 ноября 2006 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Мельникова Г.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы:

Эффективное обезвреживание технологических газов при электролитическом получении алюминия является одним из необходимых условий развития алюминиевой промышленности. Специфика производства алюминия связана с применением сырьевых компонентов, содержащих фтористые и сернистые соединения, углерод, каменноугольный пек. В результате термохимических и электрохимических процессов при электролизе криолито-глиноземных расплавов из электролизеров выделяются фтористый водород, фтористые соли, диоксид серы, оксид углерода, пыль и смолистые вещества, содержащие полициклические ароматические углеводороды, ряд из которых обладает канцерогенными свойствами. Многие из этих веществ классифицируются как загрязняющие вещества 1 и 2 классов опасности.

Для минимизации негативного воздействия производства алюминия на окружающую среду необходимо решение двух ключевых проблем: эффективная локализация и удаление загрязняющих веществ, выделяющихся из электролизеров, укрытиями и системой газоотсоса и обеспечение максимально возможного обезвреживания загрязняющих веществ в газоочистных установках.

Наиболее эффективным методом очистки электролизных газов является сухая адсорбционная очистка. Глинозем, являющийся сырьем для производства алюминия, обладает хорошими адсорбционными свойствами и эффективно улавливает фтористый водород и ПАУ. В результате получается фторированный глинозем, поступающий в электролизеры. Это обеспечивает практически полную утилизацию уловленных фторидов путем возврата его в электролизеры без дополнительной переработки. В то же время изучение вопросов, связанных с утилизацией фторированного глинозема, в большинстве случаев ограничивается химическим анализом – определением содержания в нем фтора.

Учитывая, что фторированный глинозем, образующийся в результате сухой очистки газов, по существу является сырьем для производства алюминия, актуальным является получение более полных представлений о характере взаимодействия фтористого водорода и оксида алюминия при сухой очистке газов, структуре фторированного глинозема и его свойствах.

Целью работы является исследование улавливания фторидов глиноземом, в т.ч. изучение структуры, состава и свойств фторированного глинозема при сухой очистке электролизных газов.

Задачи работы состояли в следующем:

1. Теоретический анализ равновесия в системе фтористый водород – оксид алюминия применительно к сухой очистке электролизных газов;

2. Исследование структуры фторированного глинозема методом ЯМР¹⁹F и ¹H;
3. Изучение состава, физических и адсорбционных свойств фторированного глинозема;
4. Изучение изменения состава фторированного глинозема в условиях загрузки его в электролизер;
5. Разработка рекомендаций по питанию электролизеров фторированным глиноземом.

Наиболее существенные результаты и научная новизна

Впервые экспериментально путем измерения спектров ЯМР ядер ¹⁹F доказано, что уже на стадии адсорбции фтористого водорода оксидом алюминия (глиноземом) при сухой очистке электролизных газов происходит практически полное замещение атомов кислорода атомами фтора в решетке молекулы Al₂O₃.

Показано, что в условиях загрузки фторированного глинозема после сухой очистки в электролизер, выделение фтористых соединений происходит не в большей степени, чем при традиционном использовании фтористого алюминия.

Практическая значимость исследования заключается в подтверждении и научном обосновании возможности возврата фторированного глинозема после сухой очистки газов в электролизеры при электролитическом производстве алюминия.

Реализация и внедрение результатов работы

Результаты работы внедрены на Красноярском и Кандалакшском алюминиевых заводах.

Личный вклад автора

В диссертацию вошли результаты исследований адсорбционных, физических свойств глинозема при сухой очистке электролизных газов, выполненных автором самостоятельно.

Исследования спектров ЯМР ядер ¹⁹F на импульсном спектрометре фирмы «Брукер» и интерпретация их результатов выполнены автором с участием специалистов кафедры ЯМР-спектроскопии Санкт-Петербургского Государственного университета.

Формулирование цели исследования, разработка методик, обсуждение результатов выполнены автором совместно с научным руководителем.

Апробация результатов работы

Основные положения работы изложены и обсуждены на научно-практических и международных конференциях: «Международной научно-технической конференции молодых специалистов и учёных алюминиевой, магниевой и электродной промышленности», ОАО ВАМИ, С-Пб, 2000 г., «Международной научно-технической конференции молодых специалистов и

учёных алюминиевой, магниевой и электродной промышленности», ОАО ВАМИ, С-Пб, 2002 г., «Научно-практической конференции молодых специалистов ОАО «ВАМИ» «Проектирование и внедрение новых технологий на предприятиях цветной металлургии, ОАО ВАМИ, С-Пб, 2003 г. «Алюминий Сибири» (г.Красноярск, 2004 г.), «Научно-практической конференции молодых специалистов ОАО «ВАМИ» «Проектирование и внедрение новых технологий на предприятиях цветной металлургии, ОАО ВАМИ, С-Пб, 2005 г., St.Petersburg, 2003, 15-я международная конференция ИКСОБА, С-Пб, 2004 г., International Symposium and Summer School in Saint Petersburg. 2nd Meeting “NMR in Life Sciences”, St.Peterburg, 2005.

Публикации

Основное содержание работы изложено в 9 научных публикациях.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов по работе и списка литературы из 95 источников. Диссертация изложена на 117 стр., содержит 63 рис.

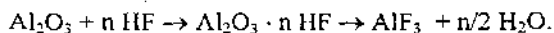
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен обзор научно-технической литературы по сухой очистке электролизных газов, исследованию процесса адсорбции фтористого водорода оксидом алюминия, рассмотрены основные факторы, влияющие на адсорбционную активность оксида алюминия. Отмечено, что отсутствуют достаточно представительные данные о процессах, связанных с утилизацией фторированного глинозема, в частности о структуре продукта адсорбции фтористого водорода оксидом алюминия – фторированного глинозема, его химическом составе и свойствах.

В главе 2 представлено описание экспериментальных установок и методов исследования. Показано, что использованы современные методы исследования - структуру фторированного глинозема исследовали на спектрометре фирмы «Брукер» и спектрометре широких линий РЯ-2101, величину удельной поверхности определяли методом БЭТ на приборе «Сорби», фазовый состав исследовали по кристаллооптической методике с использованием Системы анализа изображений.

В главе 3 приведены результаты теоретического анализа гетерогенного взаимодействия фтористого водорода с оксидом алюминия.

Процесс хемосорбции фтористого водорода глиноземом может быть представлен в виде:



или в виде реакции:



Теоретический анализ равновесия в данной системе $\text{HF} - \text{Al}_2\text{O}_3$ применительно к сухой очистке электролизных газов с определением констант равновесия реакции и изучением условия ее протекания в диапазоне температур от 298 до 1400К показал характер изменения константы равновесия в зависимости от температуры. На рис. 1 видно, что при температуре 298-500 К преимущественно протекает прямая реакция с образованием AlF_3 , в то время как при температуре 800-1000К равновесие сдвигается в сторону выделения HF .

Эта же тенденция проиллюстрирована изменением энергии Гиббса в зависимости от температуры (рис.2).

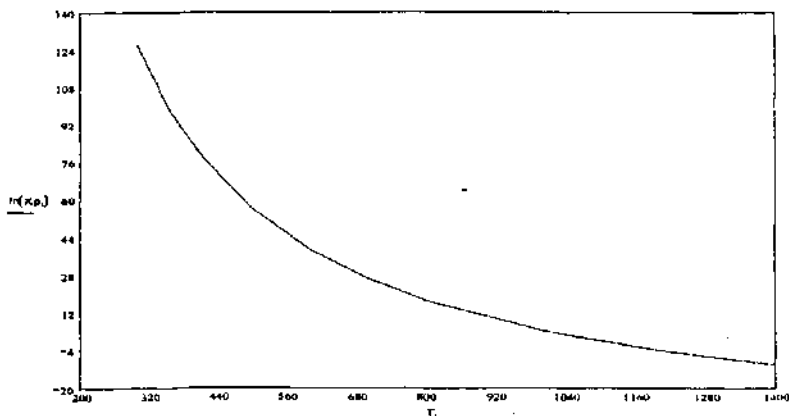


Рис. 1. Зависимость константы равновесия от температуры

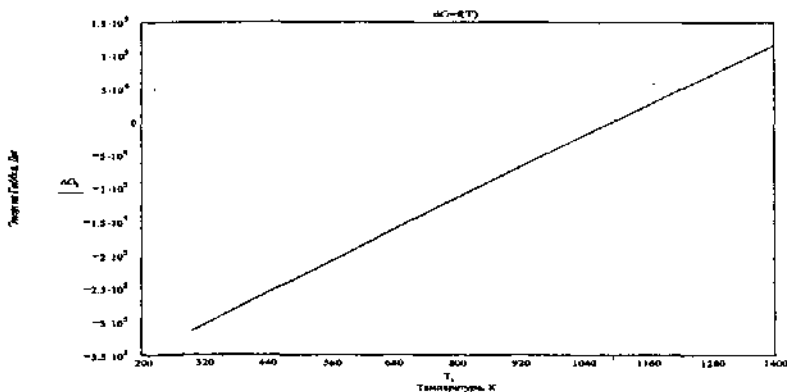


Рис. 2. Зависимость величины энергии Гиббса от температуры

Из соотношения равновесных концентраций $(\text{H}_2\text{O})/(\text{HF})^2$ следует, что в условиях адсорбции фтористого водорода глиноземом в установках сухой очистки и глиноземной засыпки на корке электролита при парциальном давлении водяного пара, соответствующем максимально возможной относительной влажности воздуха в электролизном корпусе, парциальное давление фтористого водорода над глиноземом, в том числе над верхним слоем глинозема, находящегося на корке электролита, составляет пренебрежимо малую величину. Это теоретически подтверждает выявленное на практике отсутствие вторичного выделения адсорбированного глиноземом фтористого водорода при загрузке фторированного глинозема после сухой очистки газов в электролизер.

В главе 4 приведены результаты исследования структуры фторированного глинозема.

С целью уточнения структуры ряд образцов глинозема, адсорбировавшего фтористый водород, был исследован методом ЯМР ^{19}F и ^1H .

Исследовали глинозем, используемый при сухой очистке электролизных газов на Красноярском алюминиевом заводе (КрАЗ). Удельная поверхность глинозема (БЭТ) составляла $80 \text{ м}^2/\text{г}$, влажность $W - 1,95 \%$, фазовый состав представлен в основном γ -, θ - Al_2O_3 , содержание α - $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3 \%$.

Исследование кристаллической структуры является классической задачей ЯМР-спектроскопии твердых тел и часто применяется для определения положения атомов легких элементов.

Были измерены спектры ЯМР ^{19}F в ряде образцов на импульсном спектрометре фирмы «Брукер» и спектрометре широких линий РЯ-2101.

Исследовали спектры образцов фторированного глинозема с разным количеством адсорбированного фтористого водорода с термообработкой и без нее (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов глинозема

№ образца	Содержание F, %масс	Температура прокали, $^{\circ}\text{C}$
1	4,53	без прокали
2	4,53	100
3	2,96	без прокали
4	3,01	200
5	3,04	без прокали
6	3,56	300
7	3,11	без прокали
8	3,44	400

Условия записи при измерении спектров ЯМР были следующими: частота генерации -40,266 МГц; постоянная времени синхронного детектора 10 сек; амплитуда модуляции 2,2 гс; амплитуда генерации 10 дел.

Как видно на рис.3, интенсивность линий после прокалки почти не изменяется, но зависит от концентрации атомов фтора в образце. Более точный анализ зависимости интегральной интенсивности спектров представлен в таблице 2. Там же указаны экспериментальные значения второго момента линий ЯМР ^{19}F в разных образцах и среднеквадратичная ширина линии.

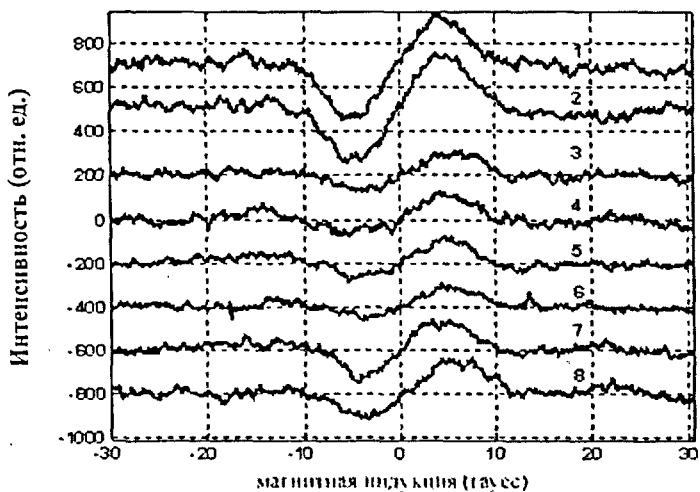


Рис. 3. Спектры ЯМР

Таблица 2

Результаты измерения спектров ЯМР ^{19}F

Номер образца	Второй момент с поправкой на модуляцию, гс ²	Среднеквадратичная ширина, гс
1	15±5	4±2
2	14±5	4±2
3	13±5	4±2
4	13±5	4±2
5	13±5	4±2
6	14±5	4±2
7	13±5	4±2
8	14±5	4±2

Отношения интегральных интенсивностей составили: $I_1/I_2=0,7\pm 0,3$; $I_3/I_4=0,8\pm 0,3$; $I_7/I_8=0,7\pm 0,3$; $I_3/I_1=0,8\pm 0,3$; $I_7/I_1=0,7\pm 0,3$. Как видно из табл. 2 второй момент и ширины линий не зависят в пределах погрешности от концентрации фтора в образце и от прокалки. Интенсивности линии в пределах погрешности коррелируют с концентрацией фтора в образце. Наблюдаемые ширины линий и второй момент линий ЯМР могут быть обусловлены либо атомами фтора, расположенными в монослое на поверхности Al_2O_3 , либо атомами фтора, замещающими атомы кислорода в кристаллической структуре Al_2O_3 . Чтобы проверить предположение, что атомы фтора входят в структуру Al_2O_3 , были проведены расчеты второго момента, для которых использовались структурные данные для Al_2O_3 . Результаты этих расчетов представлены в табл. 3 в зависимости от радиуса сферы вокруг ядра фтора. В первых четырех колонках приведены значения вторых моментов, полученные как от атомов фтора, так и от атомов алюминия, в последней колонке вклад во второй момент обусловлен только атомами алюминия.

Таблица 3

Расчетные значения второго момента

Атом	Второй момент, $гс^2$				
	R=2Å	R=3Å	R=4Å	R=20Å	R=20Å Учитываются только атомы алюминия
Фтор	10,5	20,3	21,5	23,3	11,5

Для исследованных образцов содержание атомов фтора не превышает 4,53% и, следовательно, в ближайшем окружении данного атома фтора мало вероятно появление второго атома фтора. Поэтому можно предположить, что только атомы алюминия дают вклад во второй момент и ширину линии ЯМР. Экспериментальный второй момент оказался даже несколько больше значения, указанного в колонке 5, что свидетельствует о вхождении атомов фтора в структуру Al_2O_3 . Измерены сигналы свободной прецессии от ^{19}F в образцах 1-6 на спектрометре «Брукер». Условия записи спектров следующие: несущая частота 60,454 МГц, интервалы дискретизации – 3 мкс, период повторения – 1 с, все спектры измерены при одном и том же коэффициенте усиления. Для повышения отношения сигнал/шум использовалось накопление сигнала ЯМР от 100 до 10000 раз. В результате измерений по осциллографу оценены начальная амплитуда прецессии, время спин-спиновой релаксации T_2 , которое связано с шириной спектра ЯМР соотношением $\Delta\nu = 1 : \pi T_2$. Результаты измерений в исследованных образцах сравнивались с эталонным образцом, что позволило оценить количество атомов F в образце, от которых наблюдается сигнал ЯМР (табл. 4).

Таблица 4

Сравнение результатов измерений с эталонным образцом

Номер образца	Начальная амплитуда прецессии, В	Время спин-спиновой релаксации T_2 , мкс	Время спин-решеточной релаксации T_1 , мкс	Число атомов F в исследуемом образце
1	$1,0 \pm 0,2$	7 ± 1		
2	$1,3 \pm 0,2$	8 ± 1	116 ± 4	$1,1 \cdot 10^{21}$
Эталон $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{COOK}$ (масса 219 мг, молекулярная масса 268)	$4,4 \pm 0,1$	26 ± 1	724 ± 4	$3,5 \cdot 10^{21}$

Как видно из табл. 4, после прокалки (образец 2) начальная амплитуда свободной прецессии и время спин-спиновой релаксации не изменяются в пределах экспериментальной погрешности.

Оценим количество ядер F на один моль, содержащихся в объеме поверхностного монослоя. Поверхностная площадь равна $79,9 \text{ м}^2/\text{г}$. Масса образца $P_{\text{обр}}$ составляет 0,5 г, следовательно, поверхностная площадь исследуемого образца составляет 40 м^2 . Если предположить, что площадь, занимаемая одним атомом фтора составляет 20 \AA^2 , то количество поверхностных атомов фтора в исследуемом веществе не превышает $2 \cdot 10^{20}$, что в пять раз меньше, чем количество атомов, от которых регистрируется сигнал ЯМР. Эти оценки дополнительно свидетельствуют, что атомы фтора вошли в кристаллическую решетку.

Как видно на рис. 4, спектры ЯМР от всех исследованных образцов не содержат узкой линии.

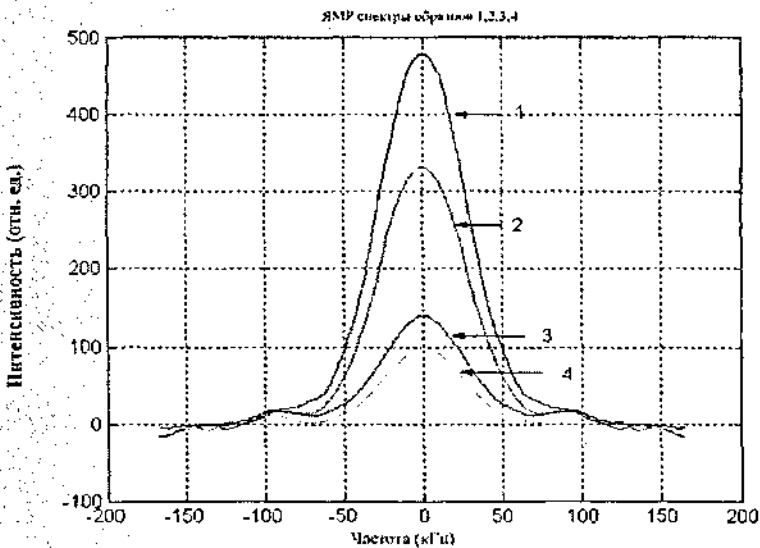


Рис.4. Спектры ЯМР

Выводы, сделанные по результатам измерений на спектрометре РЯ2101, подтверждаются и измерениями, проведенными на спектрометре «Брукер»: для всех образцов ширины линий не изменяются в пределах экспериментальной погрешности.

На рис. 5 показаны спектр ЯМР ^{19}F для образца 2, измеренный на спектрометре широких линий РЯ-2101, и спектр, полученный на импульсном спектрометре фирмы «Брукер».

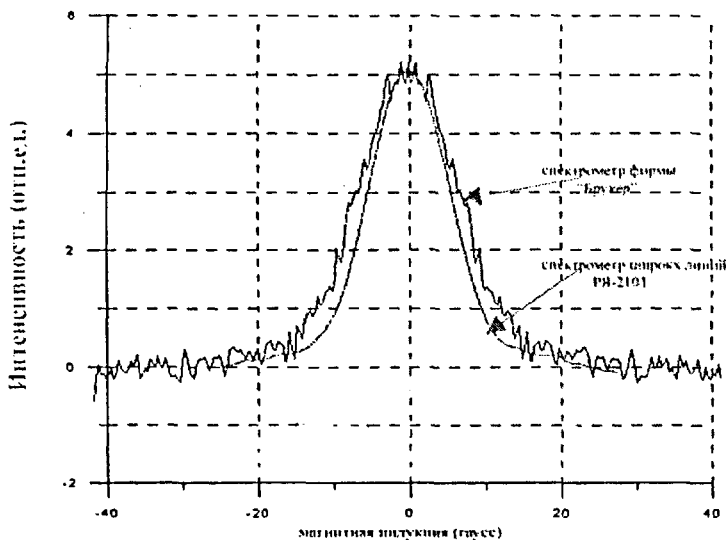


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{19}F для образца 2

Результаты исследования показали, что в спектре ЯМР от ядер фтора наблюдается одна уширенная линия, второй момент которой сопоставим с вычисленным вторым моментом для случая, когда атомы фтора замещают атомы кислорода в решетке Al_2O_3 .

Таким образом, результаты исследования показали, что в спектре ЯМР от ядер фтора наблюдается одна уширенная линия, второй момент которой сопоставим с вычисленным вторым моментом для случая, когда атомы фтора замещают атомы кислорода в решетке Al_2O_3 . Узкая компонента, которая могла бы соответствовать слабо связанным поверхностным атомам фтора, в спектре ЯМР не зарегистрирована. Рассчитанный вклад связанных поверхностных атомов фтора в первой координационной сфере в интенсивность сигнала ЯМР по крайней мере в пять раз меньше наблюдаемой интенсивности линии ЯМР. После прогрева образцов интенсивность и ширина линии ЯМР изменяется слабо, что свидетельствует о практически полном замещении атомов кислорода атомами фтора в решетке Al_2O_3 уже на стадии адсорбции фтористого водорода глиноземом.

Полученные результаты подтверждают и научно обосновывают сложившуюся практику возврата фторированного глинозема после сухой очистки в электролизеры при электролитическом производстве алюминия.

В главе 5 приведены результаты исследования свойств фторированного глинозема при сухой очистке газов. Учитывая, что конечный продукт «сухой» очистки газов – фторированный глинозем – возвращают в качестве вторичного сырья в электролизеры без какой-либо дополнительной переработки, важно знать его свойства, состав и изменения этих параметров в процессе «сухой» очистки в сравнении с исходным (первичным) глиноземом.

С этой целью проведены исследования физических свойств и химического состава образцов промышленных свежих и фторированных глиноземов, полученных с Красноярского, Братского, Кандалакшского и Уральского алюминиевых заводов, т.е. с заводов, где имеются установки «сухой» очистки. Результаты определения угла естественного откоса и насыпной плотности глиноземов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты определения угла естественного откоса и насыпной плотности глиноземов

Место отбора	Наименование пробы	Физические свойства	
		Угол естественного откоса, град. ГОСТ 27802-93	Насыпная плотность, ρ_n , г/см ³ ГОСТ 27801-93
КрАЗ, «сухая» газоочистка	свежий глинозем	36	0,98
	фторированный глинозем	37	0,95
БрАЗ, «сухая» газоочистка	свежий глинозем	41	0,98
	фторированный глинозем	47,5	0,95
УАЗ, «сухая» газоочистка	свежий глинозем	33	1,06
	фторированный глинозем	35	1,04
КАЗ, «сухая» газоочистка, блок №1, распределительная коробка	свежий глинозем	34	1,05
КАЗ, «сухая» газоочистка, блок №1, бункер фториров. глинозема	фторированный глинозем	37	1,02
КАЗ, «сухая» газоочистка, блок №2, бункер фториров. глинозема	фторированный глинозем	38	1,03

Для всех глиноземов прослеживается увеличение угла естественного откоса в процессе «сухой» газоочистки, объясняемое поглощением смолистых веществ, приводящих к увеличению слипаемости глинозема. Наблюдается тенденция небольшого уменьшения насыпной плотности, которую можно объяснить смешением глинозема с электролизной пылью, имеющей значительно меньшую насыпную плотность, чем глинозем. Исследование удельной поверхности и содержания α -модификаций глинозема (наиболее высокопрокаленной и наименее активной фазы глинозема) показало взаимосвязь этих величин: с увеличением содержания в глиноземе α - Al_2O_3 значение удельной поверхности снижается.

Определение содержания в глиноземе α - Al_2O_3 выполнено на Системе анализа изображения (САИ), основанной на гостированной кристаллооптической методике «Кристаллооптический метод определения содержания α - Al_2O_3 в глиноземе металлургических марок» (ГОСТ 25733-83). В основу методики положен иммерсионный метод разделения твердых фаз по показателям преломления в иммерсионной среде.

На рис. 6, 7 приведены общий вид свежего и фторированного глинозема. Как видно из рисунков 6, 7 общий вид структуры фторированного глинозема отличается большей яркостью темных тонов (контрастностью), более четкими границами агрегатов. Все агрегаты фторированного глинозема уплотнились, сжались, приобрели рельефность, их поверхность стала сильно изъеденной и менее прозрачной по сравнению с агрегатами свежего глинозема. Необходимо также отметить действие фтора на все продукты дегидратации – не только на активные: γ - Al_2O_3 , бемит, аморфный глинозем, но и на α - Al_2O_3 . Наглядные различия в структуре свежих и фторированных глиноземов косвенно свидетельствуют о том, что в процессе «сухой» очистки в результате хемосорбции фтористого водорода глиноземом атомы фтора входят в кристаллическую решетку Al_2O_3 .



Рис. 6. Общий вид свежего глинозема КАЗа, (ув. 470^x). $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = 12\%$



Рис. 7. Общий вид фторированного глинозема КАЗа, 2 блок г/о, (ув. 470^x).
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = 14\%$

Определение дисперсного состава глиноземов на анализаторе частиц «Микросайзер» показало некоторое увеличение содержания мелкой фракции с $d_p < 10$ мкм, что обусловлено смешением глинозема с электролизной пылью, содержащейся в газах, поступающих на очистку, а также измельчение более крупной фракции с $d_p \geq 60$ мкм.

Исследование химического состава исходных и вторичных глиноземов показало, что в процессе «сухой» очистки происходит увеличение содержания примесей практически по всем анализируемым компонентам (табл. 6). Как показывает практика эксплуатации установок «сухой» очистки такое увеличение содержания примесей является допустимым.

Обнаружение фтора в водных вытяжках обусловлено растворимостью фтористого алюминия – $S=0,5$ г/100г H_2O при температуре $25^\circ C$, причем количество фтора в водных вытяжках составляет порядка 10 % от общего содержания фтора в образцах глинозема. Разница в содержании фтора отработанными глиноземами разных заводов обусловлена не только адсорбционными свойствами исходных глиноземов, но и наличием рециркуляции глинозема в контактном реакторе, степенью рециркуляции.

Изменение химического состава глиноземов в процессе «сухой» очистки. Содержание примесей в глиноземах

За-вод	Наименование пробы	Влажность (W _{вл})	Т _{ПП} (1000°С)	Содержание примеси, % масс.															
				SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	CaO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	ZnO	F _{возраст.}	F _{общ.}	Смол. в-ва	Бенз(а)-пирен
КрАЗ	свежий глинозем	1,66	0,41	0,013	0,095	0,410	0,003	<0,002	0,00007	0,015	<0,001	<0,002	<0,0001	0,0012	<0,001	-	-	-	-
	фторирован. глинозем	2,81	2,7	0,040	0,096	0,600	0,050	0,003	0,00061	0,097	0,020	0,012	0,0014	0,0091	<0,001	0,17	1,24	0,39	6,3 · 10 ⁻⁴
БрАЗ	свежий глинозем	2,03	0,67	0,010	0,014	0,430	0,030	0,002	0,00011	0,018	0,001	0,007	<0,0001	0,0009	<0,001	-	-	-	-
	фторирован. глинозем	2,68	5,3	0,030	0,099	1,100	0,110	0,002	0,00034	0,018	0,027	0,022	0,0003	0,0015	<0,001	0,20	2,19	1,04	4,3 · 10 ⁻³
УАЗ	свежий глинозем	0,64	0,68	0,009	0,023	0,280	0,014	0,003	0,00005	0,006	0,070	0,030	0,0018	0,0012	0,006	-	-	-	-
	фторирован. глинозем	1,98	3,4	0,010	0,120	0,790	0,140	0,003	0,0018	0,006	0,070	0,030	0,0018	0,0012	0,006	0,09	1,76	не обнаружен	не обнаружен
КАЗ	свежий глинозем	1,35	1,1	0,004	0,023	0,190	0,012	0,005	0,00008	<0,003	0,001	0,007	0,0008	0,0009	<0,001	-	-	-	-
	фторирован. глинозем, «сухая» г/о, блок №1	1,72	2,9	0,004	0,069	0,430	0,040	0,002	0,00031	0,003	0,011	0,013	0,0009	0,0018	<0,001	0,071	0,72	0,28	6 · 10 ⁻⁴
	фторирован. глинозем, «сухая» г/о, блок №2	1,99	2,9	0,006	0,095	0,620	0,500	0,008	0,00045	0,056	0,008	0,020	0,0013	0,0035	<0,001	0,098	0,87	0,33	4,6 · 10 ⁻⁴

В связи с тем, что фторированный глинозем является вторичным сырьем и возвращается на корку электролита, температура которой в нижних слоях достигает 500 °С, в верхних слоях порядка 150 °С (при условии целостности корки), проведены исследования зависимости выделения фтора отработанным глиноземом от температуры его нагревания.

Фторированные глиноземы КАЗа, КраЗа, БраЗа, УАЗа подвергались нагреву от 100 °С до 900 °С с шагом 100 °С в течение 2-х часов, после чего анализировались на содержание остаточного фтора. Результаты исследования приведены на рисунках 8, 9. Содержание фтора начинает заметно уменьшаться при температуре 500 °С и выше. Стабильное содержание фтора, адсорбированное глиноземами разных заводов до 500 °С можно объяснить тем, что атомы фтора жестко закреплены либо в кристаллической структуре, либо в монослое на поверхности глинозема. Соответственно, это доказывает, что процесс очистки заключается в хемосорбции HF глиноземом, физическая адсорбция «заметного» места не имеет, так как до 500 °С десорбции HF не наблюдается. Выделение фтора от 500 °С и выше объясняется гидролизом AlF_3 кристаллизационной водой. При нагревании до 100 °С теряется основная часть слабосвязанной воды, дальнейшее прогревание до 300 °С приводит к уменьшению координационно-связанной воды. Нагрев до 500 °С и выше ведет к выделению кристаллизационной воды и изменению структуры глинозема. Содержание фтора начинает заметно уменьшаться при температуре 500 °С и выше. Чем выше содержание влаги в исходном фторированном глиноземе, тем интенсивнее идет выделение фтора при прокатке, начиная от 500 °С.

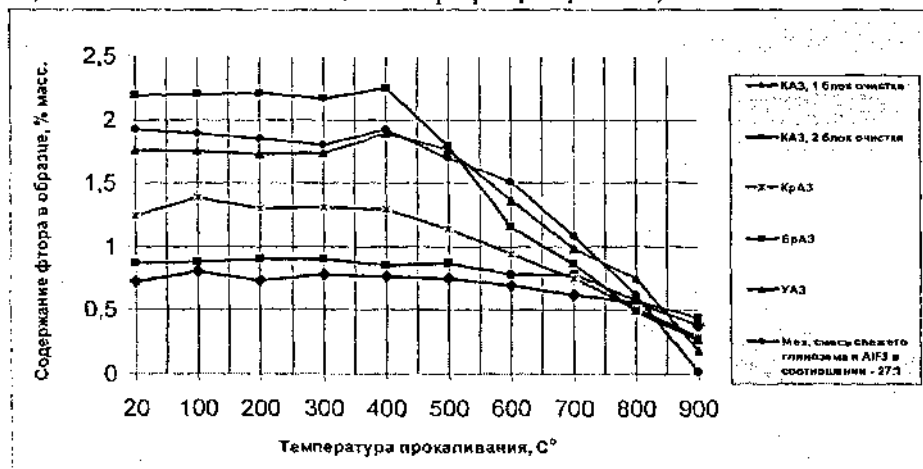


Рис. 8. Содержание фтора во фторированном глиноземе в зависимости от температуры прокаливания (от 20 °С до 900 °С) в течение 2-х часов

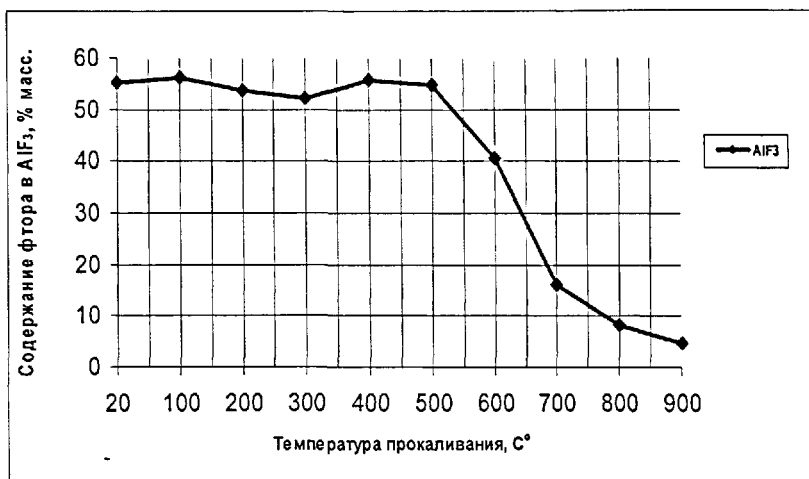


Рис. 9. Содержание фтора в AlF_3 в зависимости от температуры прокаливании (от $20^\circ C$ до $900^\circ C$) в течение 2-х часов

Для подтверждения наших предположений исследовали также промышленный AlF_3 и приготовленную механическую смесь, состоящую из свежего глинозема и AlF_3 , в соотношении – 27:1 (содержание фтора в этой смеси соответствует содержанию фтора во фторированных глиноземах; массовая концентрация фтора – 1,92 %). Выделение фтора из кристаллической решетки AlF_3 и механической смеси, также как и во фторированных глиноземах, начиналось с $500^\circ C$, что еще раз доказывает, во-первых, что фтор в процессе «сухой» очистки входит в кристаллическую решетку глинозема; во-вторых, что выделение фтора при температуре $500^\circ C$ и выше идет в результате гидролиза кристаллизационной водой. Исследование потерь фтора при термообработке фторированных глиноземов показало, что фторированный глинозем можно возвращать на корку электролита без опасения вторичного загрязнения фтористым водородом воздуха рабочей зоны.

Для проверки этого положения в промышленных условиях были проведены исследования качества воздуха рабочей зоны электролизных корпусов. На рабочем месте электролизника среднее содержание фтористого водорода в воздухе рабочей зоны в корпусе электролиза, оснащенного «сухой» газоочисткой, работающем на фторированном глиноземе, составило $0,39 \text{ мг/м}^3$, в корпусе, работающем на чистом глиноземе также составило $0,39 \text{ мг/м}^3$. По твердым фторидам эти величины составляют, соответственно, $0,4$ и $0,39 \text{ мг/м}^3$, по возгонам пека $0,09$ и $0,04$, а на рабочем месте анодчика – $0,4$ и

0,72 мг/м³. Очевидно, что концентрация загрязняющих веществ зависит не только от свойств глинозема, но приведенные данные свидетельствуют о том, что применение фторированного глинозема, подаваемого в электролизеры через АПГ, не вызывает загрязнения рабочей зоны фторидами.

Для получения дополнительной информации в рамках данной работы был выполнен отбор и анализ проб на содержание HF и бенз(а)пирена непосредственно над коркой электролита электролизеров в ряде корпусов электролиза. Пробоотборник размещали на высоте 10 см над электролитной коркой в середине продольной стороны электролизера. Усредненные результаты измерений показаны на рис.10, 11.

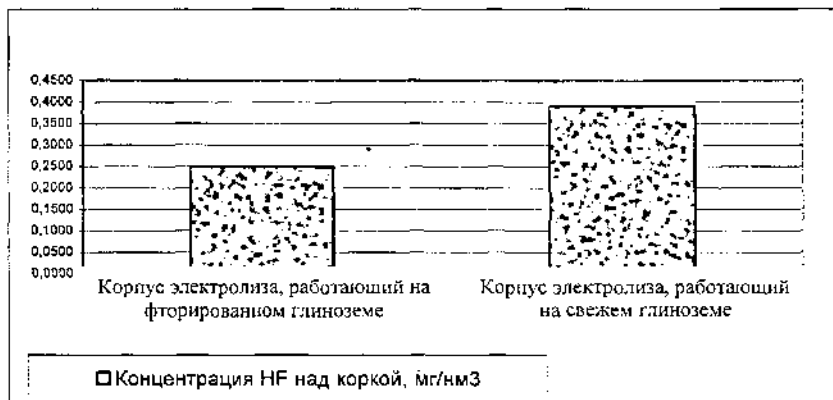


Рис. 10. Концентрации HF над коркой в корпусах электролиза



Рис. 11. Концентрации бенз(а)пирена над коркой в корпусах электролиза

Из рисунков видно, что содержание HF и бенз(а)пирена в газах над коркой электролита в корпусе, где используется фторированный глинозем, ниже, чем в корпусе, где фторированный глинозем не используется.

Из полученных нами данных может быть сделан вывод о возможности и обоснованности утилизации фторированного глинозема после сухой очистки путем непосредственного возврата его в электролизеры без дополнительной переработки.

ВЫВОДЫ

1. Получен теоретический и экспериментальный материал о характере взаимодействия фтористого водорода и промышленного оксида алюминия (глинозема) при улавливании фтористого водорода в установках сухой очистки газов.
2. Выполнен теоретический анализ реакции фторирования глинозема при адсорбции им фтористого водорода из электролизных газов. Показано, что в условиях адсорбции фтористого водорода глиноземом в установках сухой очистки и глиноземной засыпки на корке электролита при парциальном давлении водяного пара, соответствующем максимально возможной относительной влажности воздуха в электролизном корпусе, парциальное давление фтористого водорода над глиноземом, находящимся на корке электролита, составляет пренебрежимо малую величину. Это теоретически подтверждает выявленное на практике отсутствие вторичного выделения адсорбированного глиноземом фтористого водорода при загрузке фторированного глинозема после сухой очистки газов в электролизер.
3. Исследована структура продукта адсорбции фтористого водорода оксидом алюминия. Измерения спектров ЯМР ядер ^{19}F проводились на импульсном спектрометре фирмы «Брукер» и спектрометре широких линий РЯ-2101. результаты исследования показали, что в спектре ЯМР от ядер фтора наблюдается одна уширенная линия, второй момент которой сопоставим с вычисленным вторым моментом для случая, когда атомы фтора замещают атомы кислорода в решетке Al_2O_3 . Узкая компонента, которая могла бы соответствовать слабо связанным поверхностным атомам фтора, в спектре ЯМР не зарегистрирована. После термообработки образцов интенсивность и ширина линии ЯМР изменяется слабо, что свидетельствует о практически полном замещении атомов кислорода атомами фтора в решетке Al_2O_3 уже на стадии адсорбции фтористого водорода глиноземом.

Полученные результаты подтверждают и научно обосновывают сложившуюся практику утилизации фторидов, улавливаемых в установках су-

хой очистки электролизных газов путем возврата фторированного глинозема в электролизеры при электролитическом производстве алюминия, что имеет существенную практическую значимость.

4. Исследовано влияние сухой очистки газов на физические характеристики и химический состав глинозема, использованного в качестве адсорбента. Проанализированы изменения угла естественного откоса, дисперсного состава, величины удельной поверхности и ряда других параметров. Сравнительное исследование образцов исходного и фторированного глиноземов кристаллооптическим методом показало изменение структуры поверхности оксида алюминия. Хемосорбированный фтористый водород оказывает воздействие на все продукты дегидратации - γ - Al_2O_3 , бемит, α - Al_2O_3 и др. Наглядное различие в структуре свежих и фторированных глиноземов косвенно свидетельствует о том, что в процессе сухой очистки электролизных газов атомы фтора входят в кристаллическую решетку Al_2O_3 .
5. Проведены исследования влияния термообработки на выделение фтора из фторированного глинозема в условиях, моделирующих его загрузку в электролизер. Показано, что при нагревании до 500°C содержание F во фторированном глиноземе не меняется, что свидетельствует о хемосорбционном характере взаимодействия HF , Al_2O_3 . Выделение фтора при температуре выше 500°C связано с гидролизом образовавшегося фторида алюминия ($\text{AlOOF} - \text{AlF}_3$) кристаллизационной водой. Указанная модель подтверждена аналогичным влиянием термообработки на механическую смесь AlF_3 со свежим глиноземом с содержанием F близким к содержанию его во фторированном глиноземе.
6. На промышленных электролизерах проведены исследования качества воздуха рабочей зоны при загрузке в электролизер фторированного глинозема. Показано, что качество воздуха рабочей зоны (содержание в нем загрязняющих веществ) не ухудшается. Отбор и анализ проб газа непосредственно над коркой электролита показал, что вторичные выделения фтористых соединений при загрузке фторированного глинозема в электролизер отсутствуют.

Основное содержание диссертационной работы отражено в научных и научно-технических работах автора:

1. Мхчан Р.В., Смола П.В., Меркулов Д.В., Смола В.И., Буркат В.С., Мисуна И.И., Тетьяк А.Я., Мурсалимов М.М., Струнина Л.П. «О классификации и систематизации твердых отходов на алюминиевых заводах России». Тезисы докладов «Международной научно-технической конференции молодых специалистов и учёных алюминиевой, магниевой и электродной промышленности», ОАО ВАМИ, С-Пб, 2000 г.

2. Буркат В.С., Смола В.И., Мхчан Р.В. «Влияние повышения содержания серы в анодных материалах на экологические показатели на БрАЗе, КрА-Зе, АЗ ОКСА». Тезисы докладов «Международной научно-технической конференции молодых специалистов и учёных алюминиевой, магниевой и электродной промышленности», ОАО ВАМИ, С-Пб, 2002 г.

3. Буркат В.С., Зорько Н.В., Ратнер А.Х., Мхчан Р.В. «Исследование состава и свойств фторированного глинозема при сухой очистке электролизных газов». Тезисы докладов «Научно-практической конференции молодых специалистов ОАО «ВАМИ» «Проектирование и внедрение новых технологий на предприятиях цветной металлургии, ОАО ВАМИ, С-Пб, 2003г

4. В.С. Буркат, Н.В. Зорько, В.П. Куликов, Д.В. Меркулов, Р.В. Мхчан. «Оценка эффективности вторичных укрытий электролизеров Содерберга». Сборник научных трудов «Совершенствование технологических процессов получения глинозёма», С-Пб 2005г.

5. Буркат В.С., Зорько Н.В., Куликов В.П., Меркулов Д.В., Мхчан Р.В. «Испытание вторичных укрытий электролизеров Содерберга».

Тезисы докладов «Научно-практической конференции молодых специалистов ОАО «ВАМИ» «Проектирование и внедрение новых технологий на предприятиях цветной металлургии, ОАО ВАМИ, С-Пб, 2005 г.

6. Буркат В.С., Мхчан Р.В., Касперович В.А., Ратнер А.Х., «Исследование структуры фторированного глинозема при сухой очистке электролизных газов». Сборник научных трудов «Совершенствование технологических процессов получения глинозема, ОАО «ВАМИ», СПб, 2005 г.

7. Буркат В.С., Мхчан Р.В., Смола В.И., Утков В.А. «Повышение экологической безопасности предприятий алюминиевой промышленности Российской Федерации».

15th International symposium of ICSOBA "Aluminium Industry within World Economy: Problems and Trends of Development". St.Petersburg, 2004

8. Е.В. Шишмакова, В.С. Буркат, В.С. Касперович, Р.В. Мхчан. «¹⁹F and ¹H NMR in saturated with hydrogen fluoride powder of Al₂O₃»

International Symposium and Summer School in Saint Petersburg. 2nd Meeting "NMR in Life Sciences". Book of Abstracts.

9. Буркат В.С., Зорько Н.В., Меркулов Д.В., Мхчан Р.В., Мантрова Е.В. Касперович В.С. (СПбГУ), Прокопенко А.И. (СПбТИ). «Теоретические аспекты сухой очистки электролизных газов». Цветные металлы № 12, 2006. с.

ОАО "РУСАЛ ВАМИ". 24.11.2006г. Зак.5276. Тираж 75 экз.
199106, Санкт-Петербург, Средний пр., 86

