

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В МЕЛЬНИЦАХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО И НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ НА ИНДЕКС ПЫЛЕНИЯ И СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА

Юшкова (Белоногова) О.В., Исаева Л.А., Михалев Ю.Г., Агапитов С.В., Поляков П.В.

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Институт цветных металлов и материаловедения.  
Россия, г. Красноярск, (660041, пр-т Свободный, 79), <http://www/sfu-kras.ru>, e-mail: [office@sfu-kras.ru](mailto:office@sfu-kras.ru)

Изучено влияние механоактивации (МА) глинозема Ачинского глиноземного комбината (АГК) на изменение его физико-механических свойств (угол естественного откоса (УЕО), удельная поверхность, granulometric composition, dusting index, flowability), на скорость растворения в криолитоглиноземном расплаве. Установлено уменьшение индекса пыления механоактивированного глинозема по сравнению с неактивированным для глиноземов: Ачинского глиноземного комбината (АГК), Николаевского глиноземного завода (НГЗ) вторичного, после газоочистки (ГФ – глинозема фторированного). Приведены результаты анализа пыления и скорости растворения глинозема АГК после МА (в мельнице непрерывного действия АГО-9 энерговооруженностью  $\approx 20$ г). Установлено, что механическая активация первичного глинозема АГК в мельнице непрерывного действия АГО-9 снижает индекс пыления глинозема в 2,3 раза. Скорость растворения глинозема после МА при его концентрациях, используемых в промышленных условиях, выше, чем неактивированных, в 1,5-2 раза.

Ключевые слова: глинозем, механоактивация.

## INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION PERIODICALLY AND CONTINUOUSLY WORKING MILLS ON INDEX OF DUSTING AND RATE OF ALUMINA DISSOLUTION

Yushkova (Belonogova) O.V., Isaeva L.A., Mikhalev Y. G., Agapitov C.V., Polyakov P.V.

«Siberian federal university», Krasnoyarsk, Russia, Svobodny, St 79, Nonferrous metals and material science institute.

Influence of mechanical activation (MA) of Achinsk refinery alumina on its physico-mechanical properties (angle of repose (AOR), specific surface, grading, dusting index, flowability), rate of dissolution in cryolite melts are studied. Dusting indexes after MA for Achinsk and Nikolaev refineries for secondary aluminas (after Jas treatment center) are low. Dust indexes and rates of dissolution for Achinsk refinery aluminas after MA in continuous working AGO – 9 activation mill with energy = 20 g. Found that the mechanical activation in the primary alumina AGC continuous mill AGO-9 reduces dusting alumina index 2.3 times. The dissolution rate of alumina after MA at a concentration used in industrial environments higher than to unactivated 1.5-2 times.

Keywords: alumina, mechanical activation.

*Памяти  
Кулебакина Виктора Григорьевича,  
доктора технических наук,  
посвящается.*

### Введение

Электролитический способ является основным и единственным в промышленном производстве алюминия. Метод заключается в разложении глинозема, растворяющегося в расплаве фторидов с образованием оксифторидных комплексов [4]. Первичный глинозем сильно пылит (что приводит к ухудшению экологической ситуации и потерям дорогостоящего сырья) и медленно растворяется в электролите, что приводит к образованию коржей, разрушению подины, снижению выхода по току и другим технологическим показателям.

Пыление тонкой фракции (крупностью около 1 мкм) представляет опасность для здоровья окружающих (ПДК пыли глинозема составляет 6 мг/см<sup>3</sup>) [2]. За счет пыления при

транспортировке теряется более 17 кг глинозема на 1 т алюминия. Около 20 кг/т Al для электролизеров Содерберга и 30 кг/т Al для электролизеров с обожженными анодами уносятся в систему газоотсоса и аэрационный фонарь [3].

Экономически приемлемо использовать способы улучшения свойств глинозема путем его механической активации (МА) [7; 8].

Растворение глинозема – результат химических реакций. Растворимость связана с температурой и составом электролитов [4]. Скорость растворения связана с физическими и химическими свойствами глинозема и условиями конвективной диффузии. Скорость растворения глинозема связана с его фазовым составом. Гамма-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяется быстрее, чем альфа-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4].

**Целью исследования** было определение индекса пыления, текучести и скорости растворения глинозема Ачинского глиноземного комбината (АГК) и сравнение этих свойств: первичного и после МА в мельнице непрерывного действия АГО-9.

#### **Материалы и оборудование**

Для проведения механической активации глинозема АГК использовали центробежную дисковую мельницу непрерывного действия – АГО-9 энерговооруженностью – 20 г, поскольку в обычных аппаратах эффекты активации незначительны. Мелющие тела имеют циркониевое покрытие для защиты глинозема от натира железа. Конструкция измельчителя активатора АГО-9 приведена в монографии [1].

Для нахождения индекса пыления был использован метод, описанный в [9], в основе которого лежит принцип действия пылемера Перра.

Исследовали влияние МА на физико-механические свойства глинозема (индекс пыления, текучесть, скорость растворения).

#### **Методы измерений**

Измерение физико-механических свойств глинозема проводили согласно стандартным методикам.

- Угол естественного откоса (УЕО) оценивали по методике согласно ГОСТ 27802-93 (ИСО 902-76).
- Удельную поверхность ( $s_{уд}$ ) измеряли методом низкотемпературной адсорбции газообразного азота на поверхности вещества на «Ареамetre-11».
- Гранулометрический состав первичного глинозема АГК в двух параллельных определениях измеряли ситовым методом (механоактивированный продукт ситовым методом измерять из-за агрегации невозможно).
- Индекс пыления определяли на пылемере.

- Для определения скорости растворения глинозема в расплаве были использованы одновременно два метода: потенциометрического титрования и визуальный [6; 10].

#### *Методика проведения эксперимента*

Опыты по определению **индекса пыления** глинозёмов проводили в следующей последовательности:

- массу навески глинозема  $m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (250 \text{ г})$  измеряли с точностью до 0,01 г;
- коллекторный стакан взвешивали и помещали на дно камеры под рассекательный конус;
- опустив стопор, закрывали отверстие воронки;
- в воронку установки засыпали глинозем, прикрывая сверху листом, чтобы предотвратить пыление из воронки, избегая потери пыли, спустя 3 минуты открывали пробку, перекрывающую выход глинозема;
- глинозем высыпался из воронки и, падая на нижнюю (обратно расположенную воронку), рассыпался вокруг воронки, под которой по центру был установлен коллекторный стакан диаметром  $d = 46 \text{ мм}$ ;
- после выдержки ( $\tau = 5 \text{ мин}$ ), чтобы осела пыль, убирали ограждающий корпус-цилиндр ( $D = 19 \text{ см}$ ), взвешивали стакан с пылью и, вычитая вес пустого стакана, определяли массу пыли ( $m_{\text{п}}$  в мг), и опыт повторяли три раза для каждой пробы.

Индекс пыления рассчитывали по формуле (1):

$$ИП = m_{\text{п}} \cdot D^2 / m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot d^2, \text{ в мг / г}, \quad (1)$$

где  $D$  – диаметр камеры, мм (190 мм);  $d$  – диаметр коллектора, мм (46 мм).

Величина *ИП* показывает количество пыли, выделившейся на единицу массы испытуемого порошка, и выражена в миллиграммах пыли на грамм порошка.

Схема лабораторной установки, использованной для определения скорости растворения глинозема, описана в работе [6; 10].

По известным массам расплава и навесок глинозёма рассчитывается скорость растворения глинозема по уравнению (2):

$$v = m_{\text{н}} / (M \cdot V_{\text{р}} \cdot \tau), \quad (2)$$

где  $v$  – скорость растворения глинозема, моль/м<sup>3</sup>·с;  $m_{\text{н}}$  – масса навески глинозема, загружаемой в электролит, г;  $M$  – молярная масса глинозема, г/моль;  $V_{\text{р}}$  – объем расплава электролита, м<sup>3</sup>;  $\tau$  – время растворения навески глинозема, с.

#### **Результаты измерений**

Результаты измерений показателей физико-механических свойств (ФМС) глинозема представлены в таблице 1 и на рис. 1. Результаты определения индекса пыления глиноземов различных заводов (первичных и вторичных) представлены в таблицах 2, 3. Вторичный – глинозем после газоочистки.

Таблица 1

Результаты определения исходных показателей глиноземов марки ГОО НГЗ и АГК до МА

Заводы	Показатели			
	УЕО, град.	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	α <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> , %
АГК	37,3	0,91	94	12,2
НГЗ	32	1,1	69	2,2

Таблица 2

Результаты определения гранулометрического состава первичного глинозема АГК ситовым методом

Грансостав в % (сертификат)	+156 мкм	+ 125 мкм	- 45 мкм
АГК ГОО	12,08	23,10	22,90

Таблица 3

Результаты определения индекса пыления первичного глинозема (АГК) до и после МА и ГФ (НГЗ)

Наименование	Результаты трех измерений		
	m <sub>п</sub> , мг	ИП, мг/г	Среднее значение ИП, мг/г
ГОО АГК до МА	70	4,76	4,76
		4,76	
		4,76	
ГОО АГК после МА в мельнице непрерывного действия энерговооруженностью 20 g	30	2,04	2,04
		2,04	
		2,04	
Глинозем фторированный (ГФ) НГЗ до механической активации	70	4,76	4,53
	60	4,08	
	70	4,76	

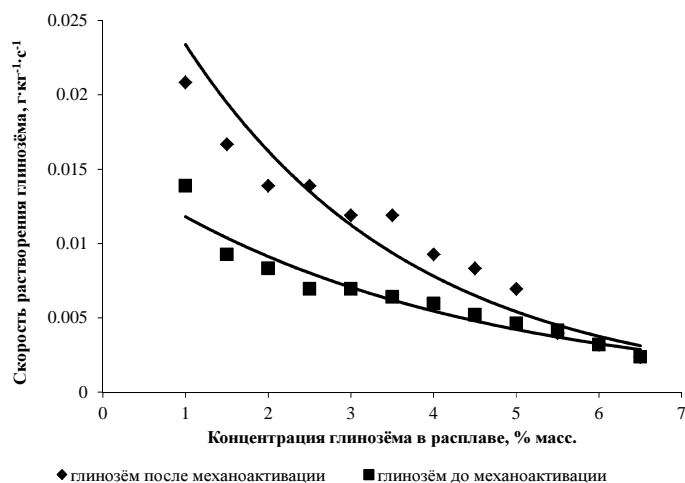


Рисунок 1. Скорость растворения глинозёмов

Изучение текучести глинозема Г00 АГК до и после МА по трем независимым экспериментам показало, что после механоактивации текучесть глинозема уменьшилась. Использовали методики, описанные ранее [3].

На рис. 1 приведены результаты одного из трех опытов, проведенных в идентичных условиях, по определению времени растворения глинозема Г00 АГК в расплаве NaF-AlF<sub>3</sub> с криолитовым отношением (КО), равным 2,2, при 950 °С. Масса навески глинозема составляла 0,2 г.

### Обсуждение результатов

Наши результаты показали, что **индекс пыления** первичного глинозема АГК после МА в АГО-9 уменьшается примерно в 2,3 раза. Если принять, что потери с пылью при загрузке глинозема в электролизеры пропорциональны индексу пыления, то можно утверждать, что они после механической активации снизятся в 2,3 раза.

До активации **текучесть** первичного глинозема Г00 НГЗ хуже, чем глинозема Г00 АГК, а глинозема неактивированного ГФ-НГЗ – лучше, чем глинозема Г00 АГК.

После механической активации текучесть глинозёма Г00 АГК снижается, и он не вытекает из воронки. Такое поведение обусловлено агрегацией измельченных в результате МА частиц глинозема.

Механоактивированный глинозём агрегирует при протекании и через отверстие в воронке диаметром 10 мм в опытах по определению индекса пыления.

Следует отметить, что текучесть зависит от материала, из которого изготовлена воронка, и в частности наконечник (в наших опытах по текучести это – латунь, а в опытах по определению индекса пыления – оцинкованная жечь). Из латунной воронки с отверстием 2,4 мм и из воронки, изготовленной из оцинкованной жести, механоактивированный глинозем Г00 АГК не вытекает. В то же время при загрузке глинозёмов Г00 АГК в тигель при

определении скорости растворения механоактивированный глинозем АГК свободно пролетал через кварцевую и керамическую трубки диаметром 5 мм.

Растворение глинозема после МА занимает меньше времени, чем до МА, при этом скорость растворения глинозема после МА существенно увеличивается. Эти результаты свидетельствуют об увеличении реакционной способности глинозема после МА, которая, по видимому, обусловлена как аморфизацией структуры активированного глинозема, так и нарушением структуры вследствие роста числа структурных дефектов.

При начальной концентрации 1% масс. скорость растворения глинозема после МА в среднем в 2 раза больше скорости растворения глинозема до МА. При концентрации глинозема, используемой в промышленных электролизерах (3-4,5% масс.), скорость растворения активированного глинозема больше в среднем в 1,5 раза скорости растворения глинозема до МА.

По мере увеличения содержания глинозема в расплаве различие в скоростях растворения активированного и неактивированного глинозема уменьшается, и при относительно больших концентрациях (6-6,5% масс.) скорости растворения активированного и неактивированного глинозема примерно одинаковы. Такое изменение скоростей растворения с ростом концентрации глинозема в расплаве, возможно, связано с изменением вида лимитирующей стадии растворения. Действительно, при малом содержании глинозема в расплаве интенсивность отвода продуктов растворения от границы агрегата глинозема с расплавом (стадия массопереноса) может быть велика, и процесс растворения в большей степени лимитируется скоростью химического взаимодействия оксида алюминия с компонентами расплава (кинетическая стадия). В этом случае увеличение реакционной способности глинозема после МА проявляется наиболее сильно. По мере роста концентрации глинозёма в расплаве скорость отвода продуктов реакции уменьшается, и лимитирующей становится стадия массопереноса. В этом случае увеличение реакционной способности глинозема после МА уже слабо сказывается на скорости его растворения. Так как наблюдаемое выравнивание скоростей растворения активированного и не активированного глинозёма происходит при относительно большой концентрации глинозема, не используемой в промышленных условиях, **сказанное свидетельствует о высокой перспективности механической активации.** Кроме того, в промышленных условиях интенсивного перемешивания расплава анодными газами, возможно, и не имеет места смена лимитирующей стадии. В наших опытах расплав перемешивался только в результате естественной конвекции.

## **Выводы**

1. В результате МА глинозема АГК изменяются физико-механические свойства, текучесть, происходит агрегирование и уменьшается индекс пыления, увеличивается скорость растворения.
2. Механическая активация первичного глинозема АГК в мельнице непрерывного действия АГО-9 снижает индекс пыления глинозема в 2,3 раза после МА глинозема в мельнице непрерывного действия АГО-9 с энерговооруженностью 20 г.
3. Скорость растворения глинозема после МА при его концентрациях, используемых в промышленных условиях, выше, чем неактивированных, в 1,5-2 раза.

***Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного контракта от 01 июля 2013 г. № 14.516.11.0080***

### Список литературы

1. Авакумов Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / СО РАН, ИХТТ и МА. – Новосибирск : Академическое издательство «Гео», 2009. - 155 с.
2. Баймаков Ю.В. Электролиз расплавленных солей / Ю.В. Баймаков, М.М. Ветюков. - М. : Металлургия, 1966. - 560 с.
3. Исаева Л.А., Поляков П.В. Глинозем в производстве алюминия электролизом // VIII Высшие российские алюминиевые курсы. – Красноярск : Изд-во ГУЦМиЗ; Легкие металлы, 2005. - С. 1-13.
4. Минцис М.Я. Электрометаллургия алюминия / М.Я. Минцис, П.В. Поляков, Г.А. Сиразудинов. – Новосибирск : Наука, 2001. – 368 с.
5. Панов Е.Н. Тепловая и энергетическая эффективность алюминиевых электролизеров // Лекция на III Высших российских алюминиевых курсах (Красноярск, май 2000). - Красноярск, 2000. - С. 3.
6. Письмак В.Н. Физико-химические основы получения активного оксида алюминия, легкоплавкого электролита и активной анодной массы для низкотемпературного производства алюминия : дис. ... канд. тех. н. // Екатеринбург : УрФУ им. первого президента России Б.Н. Ельцина, 2011. – 104 с.
7. Юшкова О.В. Механохимическая активация как способ повышения реакционной способности глинозема и подавления пыления / О.В. Юшкова, В.Г. Кулебакин // Журнал СФУ. Техника и технологии. - 2011. - Вып. 6. - С. 75-76.

8. Юшкова О.В. Превращения глинозема при механохимической активации / О.В. Юшкова, В.Г. Кулебакин, П.В. Поляков [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. – Вып. 12. – С. 123-124.
9. Hsien H.P. Measurement of flowability and dustiness of alumina // Light metals. – 1986. - P. 139-149.
10. Kryukovsky V., Frolov A., Tkatcheva O., Redkin A., Zaikov Yu., Khokhlov V., Apisarov A. // Lightmetals. - 2006. - 2. - P. 409-413.

**Рецензенты:**

Прошкин А.В., д.т.н., профессор, начальник ЛУФМ ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск.

Павлов В.Ф., д.х.н., заведующий лабораторией № 2 СКТБ «НАУКА» Красноярского научного центра СО РАН, г. Красноярск.