

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ТОПОГРАФИЮ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ РАЗЛИЧНЫХ ГЛИНОЗЕМОВ

Юшкова (Белоногова) О.В., Юшков В.В., Журавлева Е.Н., Антонов М.М., Орелкина Т.А., Пономарева С.В.

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

Изучено влияние механоактивации (МА) различных глиноземов на изменение физико-механических свойств, структуры и на скорость растворения в расплаве фторидов. Установлено уменьшение частиц 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 структуры и гранулометрического состава глиноземов после МА в мельницах: непрерывного действия АГО-9 энерговооруженностью $\approx 20\text{g}$ и периодического действия планетарной мельнице М-3 энерговооруженностью $\approx 50\text{g}$. Установлено, что механическая активация первичного глинозема в мельнице непрерывного действия, как и в мельнице периодического действия, увеличивает реакционную способность глинозема и приводит к агрегации частиц. После механоактивации наблюдается изменение поверхности частиц.

Ключевые слова: глинозем, механоактивация.

THE INFLUENCE MECHANICAL ACTIVATION ON TOPOGRAPHY OF SURFACE PARTICLES VARIOUS ALUMINAS

Yushkova (Belonogova) O.V., Yushkov V.V., Zhuravleva E.N., Antonov M.M., Orelkina T.A., Ponomareva S.V.

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

There was studied the influence mechanical activation (MA) various aluminas on change of physic-mechanical properties, structure and dissolution rate the melt fluorides. It was determined reduction particles of mechanically activated alumina compared to non-activated for: the Achinsk refinery, secondary alumina after gas cleaning (fluorinated alumina) at the Nikolaevsk alumina Refinery. It was given results about analyze of structure and granulated composition of aluminas after mechanical activation in the mills: continuous action (AGO-9) energy $\approx 20\text{g}$ and periodical actions in the planetary Mill energy $\approx 50\text{g}$. It was Found that the mechanical activation of primary alumina in the Mill continuous action, in the same manner as in the mill of periodical action, increases the reactivity ability of alumina and leads to aggregation of particles. It is observed that the surface of particles changes After mechanical activation

Keywords: alumina, mechanical activation.

Памяти
Кулебакина Виктора Григорьевича
докт. техн. наук, посвящается

Введение

При электролитическом способе получения алюминия происходит электрохимическое разложение глинозема, растворенного в криолитовом расплаве. Знание величины напряжения разложения Al_2O_3 очень важно, так как эта величина позволяет судить о коэффициенте использования энергии при электролизе [7]. В расход электроэнергии включаются затраты на нагрев и растворение глинозема, электрохимический процесс его разложения, нагрев и плавление криолита и фторида алюминия, потери в окружающую среду [8].

Высокая температура в электролизере – недостаток процесса, поэтому продолжается поиск новых способов повышения скорости растворения глинозема с одновременным снижением температуры [5, 9]. Первичный глинозем медленно растворяется в электролите, что приводит к образованию коржей, разрушению подины, снижению выхода по току и других технологических показателей. Если осадки и «коржи» занимают 45% площади подины, то это вызывает увеличение падения напряжения в катоде на 30 мВ, а при полном «закоржевании» подины этот показатель достигает 400 мВ [3]. Скорость растворения Al_2O_3 зависит от тепло- и массопереноса, которые зависят от структуры расплава, его состава, от степени упорядоченности решетки, структуры частиц, количества дислокаций в них.

Экономически приемлемо использовать способы улучшения свойств глинозема путем его механической активации (МА) [10, 11]. При воздействии на твердое тело МА изменяются свойства не отдельных молекул, а их совокупности, образующей кристалл. При этом реакционная способность твердых веществ зависит от их предыстории, способа получения, условий хранения и предварительной обработки. Установлено, что развитие химической реакции в твердой фазе происходит не только во времени, но и в пространстве, а процессы переноса в ней осуществляются посредством переноса дефектов, в первую очередь, точечных.

Достижение частицами активированного вещества размеров, соизмеримых с размерами элементарной ячейки, приводит к значительному изменению его физико-химических свойств, проявляющихся, например, в аморфизации кристаллической решетки, повышении растворимости, химической активности [2].

Разрушение, деформирование и трение твердых тел сопровождается переходом упругой (механической) энергии в другие ее виды: потенциальную, характеризующуюся нарушением межатомных связей, кинетическую, приводящую в движение атомы, возбуждающую электроны и приводящую вещество в ионизованное состояние [4].

Измельчение веществ в настоящее время рассматривается как процесс увеличения их поверхности и энергии Гиббса, то есть как химический, что приводит к смещению химических и фазовых равновесий. Изменение энергии осуществляется за счет фазовых переходов, аморфизации, локального повышения температуры в момент удара мелющих тел, образования различного вида дефектов [6].

Целью исследования было определение физико-механических свойств, гранулометрического состава, структуры частиц, скорости растворения глинозема Ачинского глиноземного комбината (АГК) и Николаевского глиноземного завода (НГЗ), сравнение этих свойств: первичного, а также после механоактивации в мельнице непрерывного действия АГО-9 и в мельнице периодического действия – планетарной – М-3.

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 натирания железом. Конструкция измельчителя активатора АГО-9 приведена в монографии [1]. Механоактивацию глинозема НГЗ проводили в планетарной мельнице М-3 [10, 11].

Методы измерений

Измерение физико-механических свойств глинозема проводили по 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 «Ареаметре-11»;
- Гранулометрический состав первичного глинозема АГК в двух параллельных определениях измеряли ситовым методом (механоактивированный продукт ситовым методом измерять из-за агрегации невозможно);
- Изменение поверхности и структуры частиц исследовали с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 50. Взаимодействие электронов с объектом изменяется от точки к точке при изменении химического состава вещества или топографии поверхности. Растровый микроскоп позволяет изучить структуру объекта по формирующемуся контрасту. Различают два основных вида контраста: контраст, зависящий от химического состава, а именно от атомного номера элемента (*Z фазовый контраст*), и контраст от рельефа поверхности (*топографический контраст*). Контраст по химическому составу позволяет получить информацию по принадлежности изображения к присутствующим в структуре фазам.

Топографический контраст возникает вследствие того, что отражение электронов и вторичная электронная эмиссия зависят от угла падения пучка. Угол падения меняется в зависимости от рельефа поверхности, приводя к образованию контраста, связанного с неровностью поверхности или формой отдельных частиц. Вследствие большой глубины фокуса в растровом микроскопе возможно стереоскопическое изображение объекта.

В растровом микроскопе *EVO 50* для реализации топографического контраста используется детектор вторичных электронов (SE – secondary electrons детектор).

- Снимки исходных и активированных фракций нефторированного и фторированного глинозёмов выполняли на растровом электронном микроскопе «РЭМ-100У».

Результаты измерений

Результаты измерений показателей физико-механических свойств (ФМС) глиноземов представлены в табл. 1. Агрегация частиц показана на рис. 1. Топографии частиц представлены на рис. 2, 3, 4. Результаты определения гранулометрического состава глиноземов различных заводов (первичных и вторичных) указаны в таблицах 2, 3 и на рис. 5. Топография поверхности вторичного глинозема (после газоочистки) представлена на рис. 4.

Таблица 1

Исходные показатели глиноземов НГЗ и АГК марки Г00 до МА

Заводы	Показатели			
	УЕО, град	Насыпная плотность, г/см ³	S _{уд} , м ² /г	α-Al ₂ O ₃ , %
АГК	37,3	0,91	94	12,2
НГЗ	32	1,1	69	2,2

Таблица 2

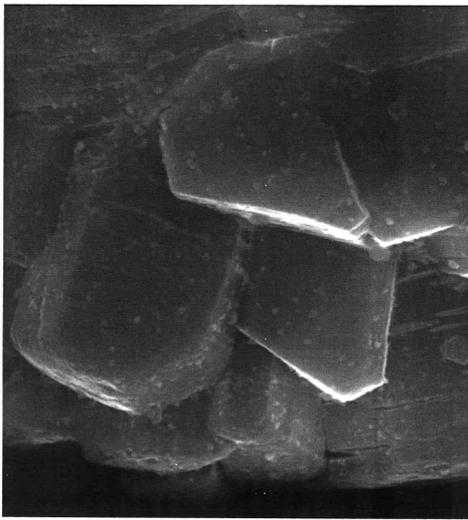
Гранулометрический состав первичного глинозема АГК (ситовой метод)

Грансостав в % (сертификат)	+156 мкм	+ 125 мкм	- 45 мкм
АГК Г00	12,08	23,10	22,90

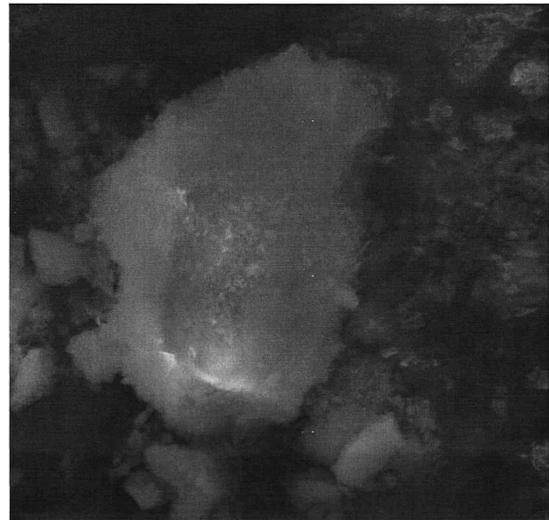
Таблица 3

Результаты опытов по определению влияния продолжительности МА (τ_{МА}) глинозема НГЗ (навеска 200 г, мелющих тел 1000 г, режим сухой) на его гранулометрический состав (Микросайзер – 201 С)

τ _{МА} , мин	Фракция, мкм										
	<10	10-20	20-32	32-45	45-63	63-80	80-100	100-125	125-200	200-250	250-300
0	5,1	8,3	10,5	13,6	30,0	14,3	11,4	8,3	7,6	0,7	0,2
5	70,9	14,7	10,1	3,1	1,2	0	0	0	0	0	0

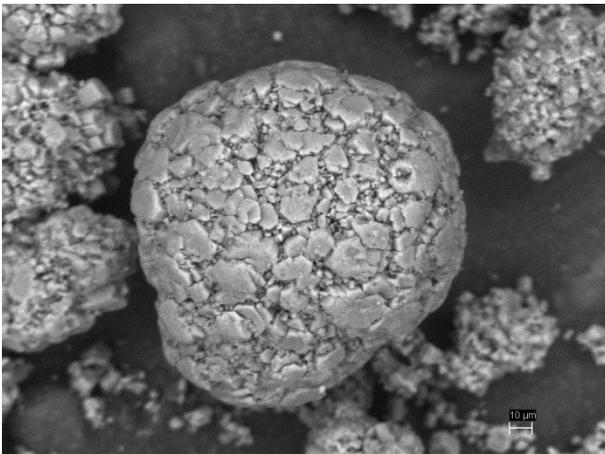


а

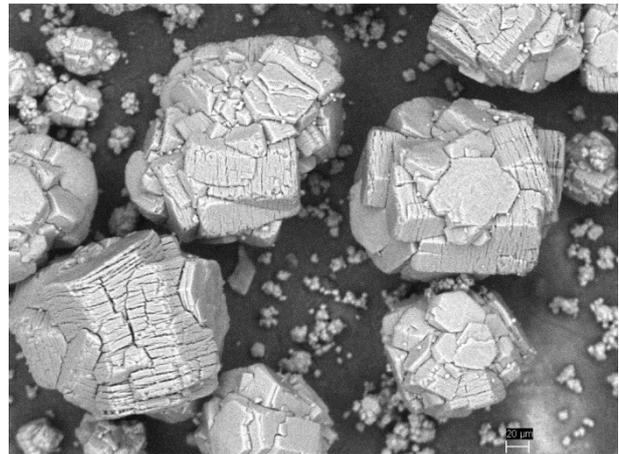


б

Рисунок 1. Микроструктура глинозема: а – исходного и б – активированного в М-3 в сухом режиме в воздушной среде в течение 10 с, $\times 3000$.

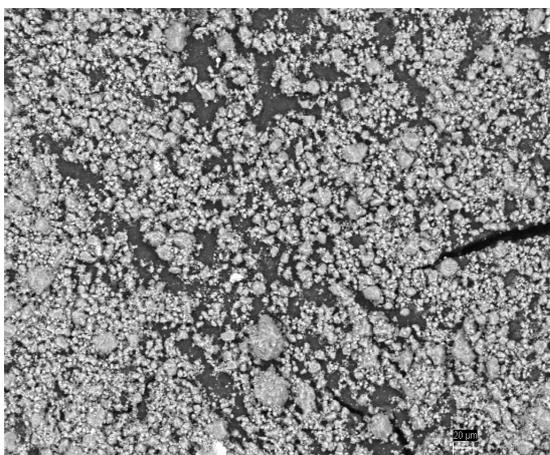


а

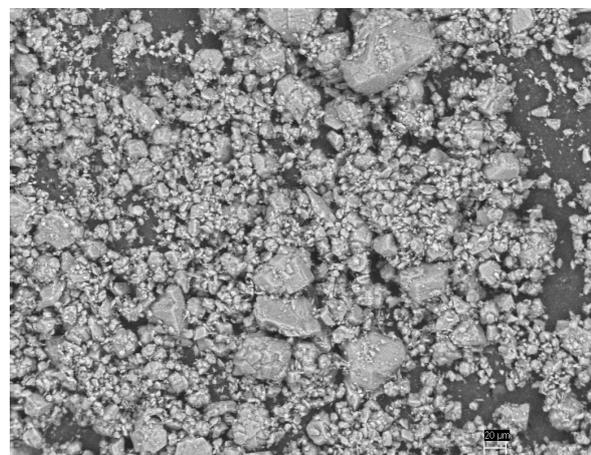


б

Рисунок 2. Топография поверхности частиц глиноземов Г00 до механической активации: а – АГК; б – НГЗ

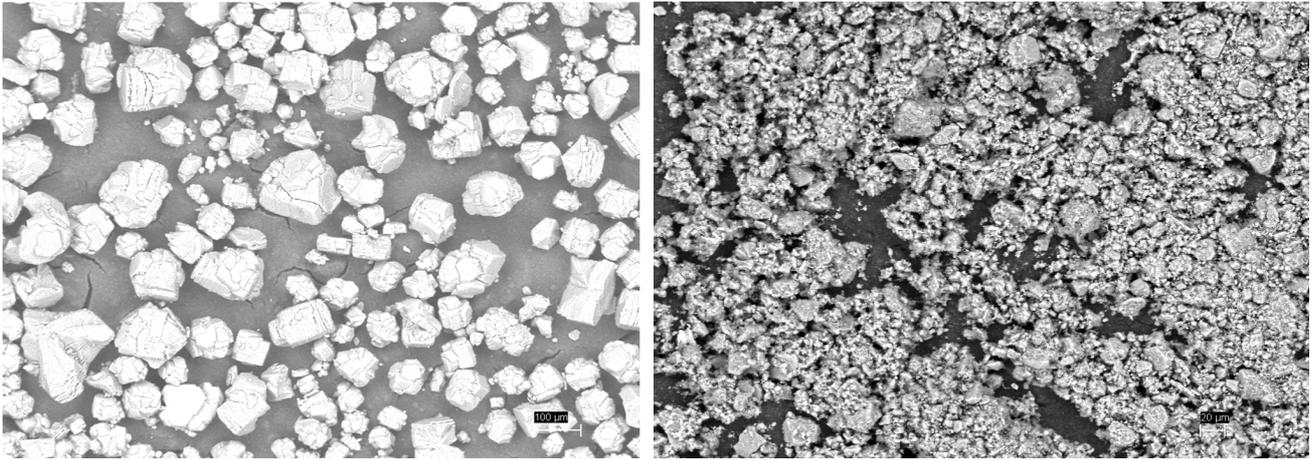


а



б

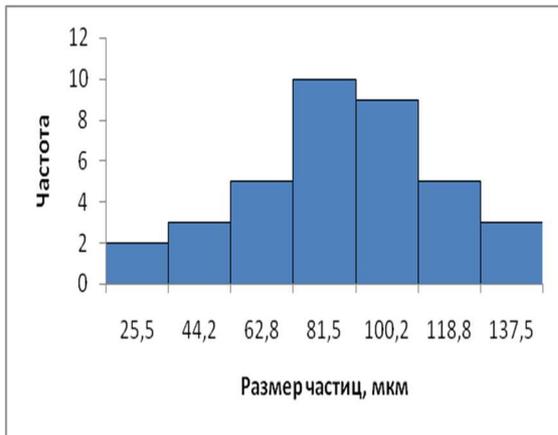
Рисунок 3. Топография поверхности частиц глиноземов Г00 после механической активации: а – АГК; б – НГЗ.



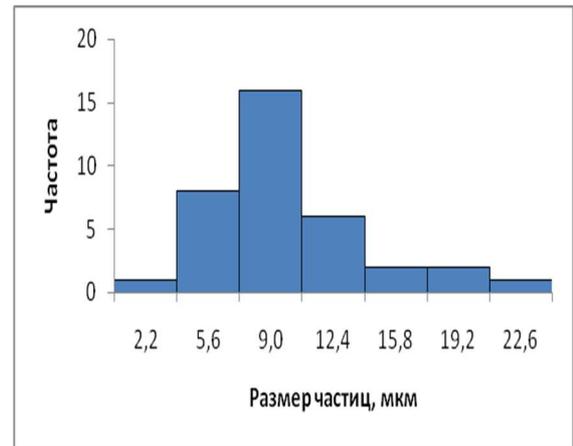
а

б

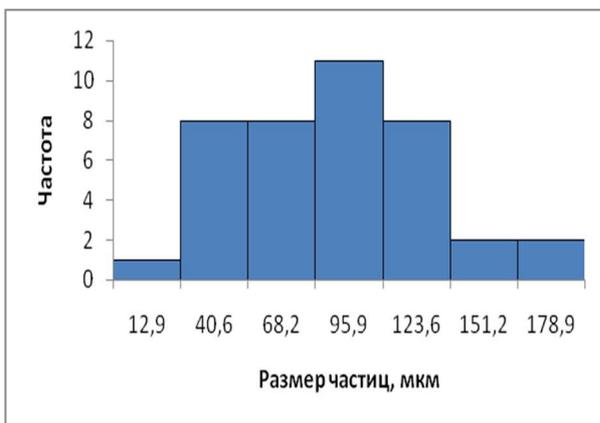
Рисунок 4. Топография поверхности частиц фторированного глинозема ГФ-НГЗ: а – до механической активации; б – после механической активации, x 1000



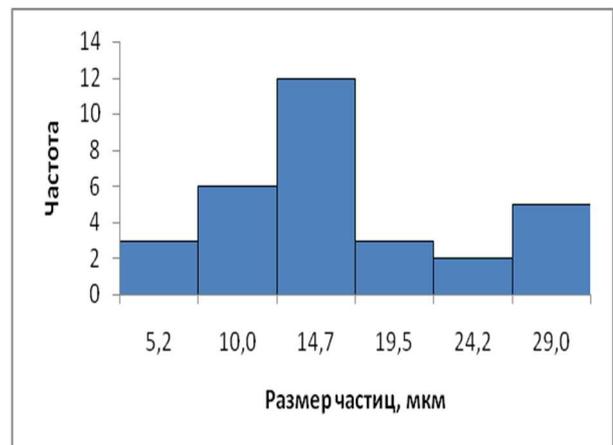
а



б



в



г

Рисунок 5. Распределение частиц глинозема АГК (а, б) и НГЗ (в, г) по размерам: а, в – до МА, б, г – после МА

Обсуждение результатов

По результатам исследования выявлено различие строения частиц глинозёмов. Частицы первичного глинозёма АГК представлены в форме пористых шаров разного диаметра. Частицы первичного глинозёма НГЗ представлены в форме призм разного размера. Площадь контакта шаров меньше, чем площадь контакта призм, этим можно объяснить различие индексов пыления первичных глинозёмов АГК и НГЗ.

Гранулометрический состав изученных глинозёмов, показанных на гистограммах, после МА изменяется в сторону мелких фракций, рисунок 5. Максимальное количество частиц размером 10-15 мкм – 50-70 %.

Химический состав глинозёмов показывает наличие натира железа, что подтверждает необходимость защиты контактирующих поверхностей мельницы и частиц глинозёмов покрытием корундовым или из карбида вольфрама.

После МА мелкие частицы глинозёмов собраны в агрегаты, что показывает положительный эффект механоактивации – снижение пыления за счет агрегирования.

Для неактивированного глинозёма уменьшение размера частиц обычно приводит к уменьшению скорости растворения и текучести и к увеличению индекса пыления. Для механоактивированного глинозёма АГК и НГЗ уменьшение размера частиц привело к увеличению скорости растворения и снижению индекса пыления, что является положительным фактором и можно объяснить изменением внутренней энергии частиц после МА.

Выводы

1. Форма и размер частиц оказывает существенное влияние на физико-механические свойства глинозёмов.
2. Гранулометрический состав глинозёма после МА изменяется в сторону мелких фракций.
3. После МА мелкие частицы глинозёмов собраны в агрегаты, что показывает положительный эффект механоактивации – снижение пыления за счет агрегирования.
4. Изменение формы и уменьшение размера частиц механоактивированного глинозёма привело к увеличению его реакционной способности, увеличению скорости растворения и снижению индекса пыления, что является положительным фактором, сказанное свидетельствует о высокой перспективности механической активации.

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. Болдырев В.В. Реферативный обзор работ Сибирского отделения АН СССР в области механохимии / В.В. Болдырев, В.И. Молчанов, Е.Г. Авакумов // Механохимические явления при сверхтонком измельчении: сборник науч. трудов ИГиГ СО АН СССР. – Новосибирск. – 1971. – С. 5-22.
3. Бузунов В.Ю. Напряжение на ванне. Анодный эффект / В.Ю. Бузунов, П.В. Поляков // VIII Высшие российские алюминиевые курсы. Красноярск: КГУЦМиЗ, НТЦ «Легкие металлы». – 2005. – С. 2-26.
4. Бутягин П.Ю. Химические силы в деформационном перемешивании и механохимическом синтезе / П.Ю. Бутягин // Дезинтеграторная технология: сборник статей и докл. – Таллин. – 1990. – Т.2. – С. 3-47.
5. Исаева Л.А. Глинозем в производстве алюминия электролизом / Л.А. Исаева, П.В. Поляков // VIII Высшие российские алюминиевые курсы. Красноярск: Изд-во ГУЦМ и З; Легкие металлы, 2005. – С. 1- 13.
6. Медведев А.С. Современные методы интенсификации гидрометаллургических процессов / А.С. Медведев, Б.Г. Коршунов // Цветные металлы. – 1993. - № 9. – С. 10-19.
7. Минцис М.Я. Электрометаллургия алюминия / М.Я. Минцис, П.В. Поляков, Г.А. Сиразудинов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 368 с.
8. Панов Е.Н. Тепловая и энергетическая эффективность алюминиевых электролизеров. Лекция на III высших Российских алюминиевых курсах (Красноярск, май 2000). – Красноярск, 2000. – С. 3.
9. Сизяков В.М. Проблемы развития производства глинозема в России / В.М. Сизяков // Сб. докладов I Международного Конгресса «Цветные металлы Сибири – 2009». – Красноярск, 8-10.09.2009. – С.120 – 134.
10. 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.
11. 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.

Рецензенты:

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

Фёдоров В.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой «Неорганическая химия» Сибирского государственного технологического университета, г. Красноярск.