

ИРИНА ПОСТНИКОВА, ВАЛЕРЬЯН БЛИНИЧЕВ, НАТАЛЬЯ КОКИНА¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГРАНУЛИРОВАНИЯ ФТОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

ALUMINIUM FLUORIDE GRANULATION PROCESS

Аннотация

В данной статье рассмотрены проблемы получения и использования фтористого алюминия в промышленности. Изучена возможность гранулирования фтористого алюминия в высокоскоростном грануляторе с одновременной механоактивацией исходного порошка. Предложен способ и оборудование для получения гранулированного фтористого алюминия.

Ключевые слова: фтористый алюминий, грануляция, высокоскоростной гранулятор, механоактивация

Abstract

In this article discusses the problem of obtaining and use of aluminium fluoride for industrial use. Possibility of aluminium fluoride granulation in high-speed Priller with mechanical activation of original powder. A method and equipment for getting of granulated aluminum fluoride.

Keywords: aluminum fluoride, granulation, high speed granulator, mechanical activation

¹ К.т.н., доцент Ирина Викторовна Постникова, д.т.н., профессор Валерьян Николаевич Блиничев, к.т.н., доцент Наталия Роальдовна Кокина, Ивановский государственный химико-технологический университет.

1. Введение

Область применения фтористого алюминия: трифторид алюминия используется как компонент электролита (примерно $5 \div 7\%$) в производстве алюминия – применяется для корректировки состава электролита. Он понижает точку плавления ниже 1000°C и повышает электропроводность полученного расплава. Входит в состав флюсов, эмалей, стекло, глазурей, керамики, покрытий сварочных электродов; является катализатором в органическом синтезе. [10]

Фторид алюминия (AlF_3) – белый кристаллический, иногда с розоватым оттенком порошок, инертный и практически нерастворимый в воде (таблица 1) и слабых растворах кислот и щелочей. В химически чистом фториде алюминия содержится 32,14% Al и 67,86% F. [1]

Таблица 1

Растворимость $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в воде

Температура, $^\circ\text{C}$	0	10	25	50	75	90	100
AlF_3 , %	0,25	0,28	0,50	0,68	0,88	1,17	1,64

Молекулярная масса – 83,98 г

Плотность – $1,882 \text{ г/см}^3$

Теплоемкость $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – $1,433 \text{ кДж/кг}\cdot\text{K}$ ($0,342 \text{ ккал/кг}\cdot\text{K}$)

AlF_3 – $1,09 \text{ кДж/кг}\cdot\text{K}$ ($0,26 \text{ ккал/кг}\cdot\text{K}$)

Насыпная плотность – от 680 до 750 кг/м^3 ;

Динамический угол естественного откоса от 33 до 40° .

Алюминий фтористый технический по физико-химическим показателям должен соответствовать нормам, указанным в таблице 2 [2]

Фтористый алюминий – сыпучий, не слеживающийся материал, пожаро- и взрывобезопасен, токсичен. Токсичность его обусловлена присутствием фтор – иона.

В Российской федерации фторид алюминия производится в ОАО «ЮУКЗ» и ОАО «ПКЗ» из флюоритового концентрата, а также на производствах минеральных удобрений, утилизирующих концентрированную фосфорную вакуумную кислоту (КФВК), полученную при вакуум-концентрировании экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) – ЗАО «АМКО» и цех фтористых солей ОАО «ВМУ».

Потребности в гранулированном фториде алюминия в РФ представлены в таблице 3 [2].

Таблица 2

Физико-химические показатели алюминия фтористого технического

Наименование показателя	Норма для сортов	
	высший сорт	первый сорт
1 Потери при прокаливании, %, не более	2,5	3,5
2 Массовая доля фтористого алюминия (AlF ₃), %, не менее	93	88
3 Массовая доля свободной окиси алюминия (Al ₂ O ₃), %, не более	4	7
4 Массовая доля суммы двуокиси кремния и окиси железа (SiO ₂ + Fe ₂ O ₃), %, не более	0,3	0,4
5 Массовая доля двуокиси кремния (SiO ₂), %, не более	Не нормируется	Не нормируется
6 Массовая доля окиси железа (Fe ₂ O ₃), %, не более	Не нормируется	Не нормируется
7 Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,1	0,2
8 Массовая доля пятиокиси фосфора (P ₂ O ₅), %, не более	0,05	0,05
9 Массовая доля фракции более 0,045 мм, %, не менее	Не нормируется	Не нормируется
10 Гигроскопическая влага, %, не более	Не нормируется	Не нормируется
11 Угол естественного откоса, °, не более	Не нормируется	Не нормируется

Таблица 3

Потребление фторида алюминия алюминиевыми заводами РФ и стран СНГ в 2003г.

Компания	Предприятие	Мощность производс-тва Al, тыс. т/год	Объём производс-тва Al, тыс. т/год	Норма расхода кг AlF ₃ /т Al	Кол-во AlF ₃ , тыс. т/год
РУСАЛ*	Братский ал. з-д	900	895	35	31,3
	Красноярский ал. з-д	860	830	28	23,2
	Саянский ал. з-д	400	350	17	5,9
	Новокузнецкий ал. з-д	280	278	40	11,1
СУАЛ*	Иркутский ал. з-д	270	267	35	9,4
	Богословский ал. з-д	180	170	40	6,8
	Волгоградский ал. з-д	170	125	35	4,4
	Уральский ал. з-д	90	70	30	2,1
	Кандалакшский ал. з-д	70	66	30	1,98
	Надвоицкий ал. з-д	70	76	25	1,90
	Волховский ал. з-д	20	12	30	0,36
	Таджикский ал. з-д	300	240	35	8,40
	ИТОГО	3610	3250		107

*ОАО «Русский алюминий» (РУСАЛ),

*ОАО «Сибирско-Уральская алюминиевая компания» (СУАЛ).

Одной из ключевых задач в проблеме улучшения экологической обстановки на алюминиевых заводах является сокращение выбросов в атмосферу вредных соединений, таких как твёрдые и газообразные фториды, смолистые и оксиды серы.

Сокращение выбросов твёрдых и газообразных фторидов – самых экологически опасных соединений возможно различными путями.

Известны два взаимодополняющих варианта, наиболее радикальных с точки зрения сокращения выбросов фторидов. Первый – это применение более эффективных систем очистки и переработки электролизных газов, чем те, которые пользуются в настоящее время на отечественных алюминиевых заводах. Второй – это сокращение потерь фтора в газовую фазу за счёт использования гранулированных фтористых солей или путём организации жидкого питания алюминиевых электролизеров расплавленным электролитом. Известно, что при использовании гранулированных фтористых солей потери фтора могут быть сокращены на $20 \div 25\%$ по сравнению с порошкообразными [3].

2. Постановка задачи исследования

Цель исследования – изучение возможности гранулирования фтористого алюминия методом окатывания с одновременной механоактивацией порошка в аппарате с высокоскоростными рабочими органами.

3. Разработка метода и оборудования для грануляции

Гранулирование — это совокупность физических и физико-химических процессов, обеспечивающих формирование частиц определенного спектра размеров, формы, необходимой структуры и физических свойств.

В общем случае гранулирование позволяет существенно уменьшить склонность продукта к слеживанию, а следовательно, упростить хранение, транспортирование и дозирование; повысить сыпучесть при одновременном устранении пылимости и тем самым улучшить условия труда в сферах производства, обращения и использования. Всё это способствует интенсификации процессов, в которых используются гранулированные продукты, повышению производительности труда и культуры производства.

Целями использования гранулированных материалов являются:

- уменьшение пыления, что частично исключает их унос, значительно сокращает расходы на воздухоочистку, уменьшает опасность отравления ядовитой или раздражающей пылью;
- свободная текучесть, что облегчает рассев, транспортировку и дает равномерную укладку в случае загрузки в пресс-формы, позволяет применять для гранулированных материалов объемное дозирование и дозирование по времени истечения;
- уменьшение слеживаемости во время хранения вследствие уменьшения числа контактов;
- возможность создания многокомпонентных, многослойных гранул;

- увеличение насыпного веса гранулированного материала, что снижает транспортные затраты;
- облегчение усреднения многокомпонентных смесей;
- увеличение проницаемости газа или жидкости через слой гранулированного материала;
- удлинение продолжительности растворения отдельных гранул.

Для обеспечения формирования гранулы технология гранулирования фтористого алюминия предусматривает его измельчение до нескольких микрон, только в этом случае поверхностная энергия частиц возрастает настолько, что фторид алюминия становится гранулируемым материалом.

В качестве основных методов гранулирования мелкодисперсных порошков можно выделить следующие:

- прессование сухих порошков;
- разбрызгивание расплавов и охлаждение их в грануляционных башнях;
- распыливание и гранулирование в псевдооживленном слое.
- окатывание, в том числе распыливание пульпы на поверхность частиц, сочетаемое с последующим окатыванием и сушкой [4].

Гранулирование порошкообразных материалов методом окатывания осуществляется в присутствии жидкой фазы, которая вводится с исходными сыпучими компонентами. Образование и рост гранул в грануляторе происходит благодаря увлажнению раствором отдельных частиц смеси при их сближении. Большое влияние на этот процесс оказывает содержание жидкой фазы, которая представляет собой раствор солей, входящих в состав гранулируемой смеси. Частицы, покрытые раствором, обладают способностью агломерироваться. Образование гранул и рост их в зависимости от влажности в гранулируемой смеси можно представить следующим образом (рисунок 1).

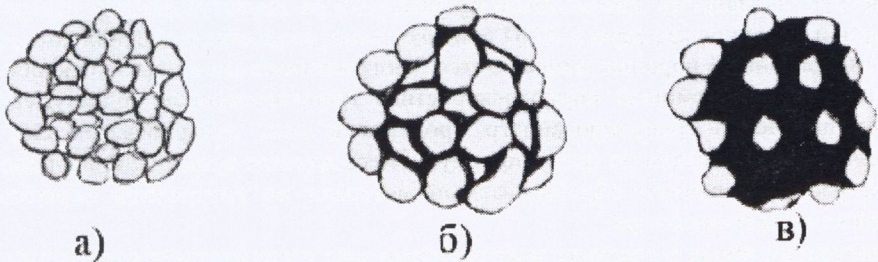


Рис. 1. Распределение раствора в гранулируемой смеси при различном соотношении жидкой и твердой фазы

а) при незначительном содержании влаги; б) при полном заполнении пор жидкостью; в) при полном покрытии твердых частиц пленкой жидкости

Fig. 1. The solution distribution in granulate mixture at different ratio of liquid and solid phase
а) with little moisture content; б) completely filled pore fluid; в) with full coverage of solid particles with liquid

Гранулирование сыпучих компонентов начинается уже при незначительном содержании влаги, по мере введения влаги происходит частичное заполнение пор свободного объема смеси, в результате чего между частицами образуются подвижные прослойки жидкой фазы (рисунок 1а). По мере дальнейшего увлажнения жидкость постепенно заполняет свободный объем между частицами, достигает края пор и там образует вогнутую поверхность. В этом случае агломерирование частиц осуществляется под действием капиллярных сил сцепления, действующих только на поверхности гранул (рисунок 1б). Когда твердые частицы полностью покрываются пленкой жидкости, то возникают условия для слипания частиц путем слияния близ лежащих „капель” (рисунок 1в).

При гранулировании методом окатывания в процессе агрегации или наслаивания материала на твердые частицы порошкообразного материала образуются твердофазные мостики, или сращения между частицами, которые возникают вследствие диффузии молекул или атомов в точке соприкосновения частиц. При этом скорость диффузии, как правило, увеличивается с повышением температуры. Для большинства твердых тел образование твердофазных мостиков происходит при температурах выше $1/2$ или $2/3$ температуры плавления [5].

Так как фтористый порошкообразный алюминий чрезвычайно плохо растворим, возникла необходимость разработки такой технологии и оборудования для его гранулирования, которые бы позволяли агломерировать частицы в пересыщенном растворе связующего с последующей кристаллизацией – т.е. позволяли бы получать прочные гранулы продукта.

Для улучшения растворимости частиц фтористого алюминия в жидкофазном связующем применялась механоактивация порошка. Одним из видов механоактивации является измельчение в ударном, ударно-истирающем или истирающем режимах, что приводит к накоплению структурных дефектов, увеличению кривизны поверхности, фаз, превращениям и даже аморфизации кристаллов, что влияет на их химическую активность. Измельчение происходило на двухступенчатой центробежно-ударной мельнице кафедры МАХП при различных скоростях вращения ротора.

Активированный порошок направляется для гранулирования в высокоскоростной гранулятор. Под термином «высокоскоростное гранулирование» подразумевается процесс получения гранулированного продукта в поле центробежных сил при интенсивном воздействии на гранулируемую смесь лопаток вращающегося рабочего органа, распределяющего обрабатываемый материал по внутренней поверхности рабочей камеры гранулятора.

В настоящее время в практике высокоскоростного гранулирования мелкодисперсных материалов наибольшее распространение получили агрегаты с горизонтальным расположением цилиндрического корпуса, снабжённого патрубками для загрузки порошкообразного материала, ввода связующего компонента и выгрузки готового продукта. Внутри корпуса гранулятора установлен вращающийся вал с рядом закреплённых на нём радиальных лопаток или штырей.

Нами предполагается в качестве скоростного гранулятора использовать конструкцию, представленную на рисунке 2. Данный гранулятор включен в технологическую цепочку, изображенную на рисунке 3.

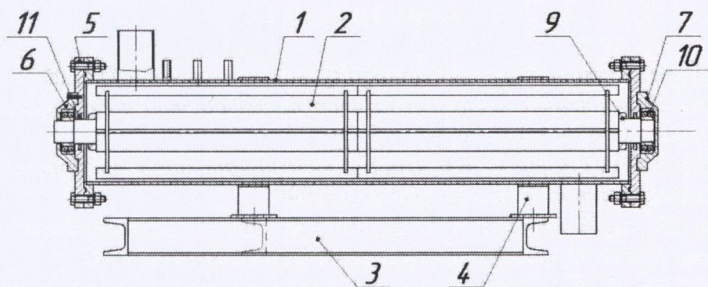


Рис. 2. Принципиальная конструкция скоростного гранулятора

1 – корпус; 2 – ротор; 3 – рама; 4 – опора; 5 – фланец; 6 – крышка сквозная; 7 – крышка глухая; 9 – гайка стопорная; 10 – подшипник; 11 – манжета уплотнительная

Fig. 2. Concept design high-speed Pelletizer;

1 – chassis; 2 – rotor; 3 – frame; 4 – support; 5 – flange; 6 – cover end-to-end; 7 – lid blanking; 9 – nut lock; 10 – bearing; 11 – sealing cuff

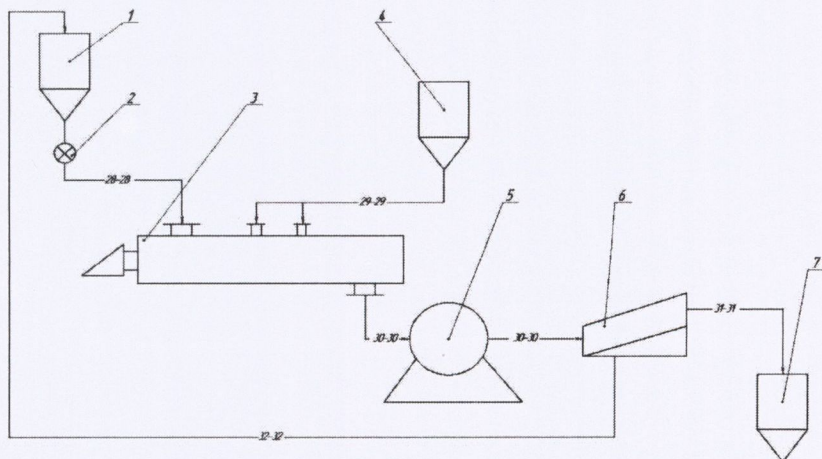


Рис. 3. Экспериментальная схема получения гранулированного фтористого алюминия

Fig. 3. The pilot scheme for granulated aluminum fluoride

Процесс гранулирования организован следующим образом: из бункера поз. 1 через питатель поз. 2 подаётся порошкообразный фтористый алюминий в скоростной гранулятор, туда же поступает связующее из расходной ёмкости поз. 4. Далее влажный гранулированный фтористый алюминий поступает в сушильный шкаф поз. 5. Затем готовый продукт поступает на вибросито поз. 6, где происходит разделение продукта по фракциям: товарная фракция поступает в бункер готового продукта поз. 7, ретур, т.е. порошкообразный продукт, возвращается в бункер исходного материала поз. 1. Сушка гранул с одновременной кристаллизацией возможна, также, при наружном обогреве части корпуса гранулятора.

Литература

- [1] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January, 2003.
- [2] *Постоянный технологический регламент производства фтористого алюминия*, № 252-1-2008. ОАО «Аммофос».
- [3] Богачёв Г. Н., Гузь С. Ю.: *Производство криолита, фтористого алюминия и фтористого натрия*, Metallurgizdat, 1940.
- [4] Зайцев В. А., Новиков А. А., Родин В. И.: *Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья*, Химия, 1982.
- [5] Кравченко Г. И.: *Получение фтористого алюминия их кремнефтористоводородной кислоты, являющейся отходом при переработке природных фосфатов*, Автореферат дисс. канд. хим. наук. – Иваново, 1971.