ВЫВОДЫ

- 1. Выполнено исследование по определению сравнительного влияния олова, германия и сурьмы (частного и совместного) на выход по току цинка в процессе электролиза сульфатных растворов. Установлено, что указанные примеси относятся к одному кластеру и располагаются по уровню отрицательного влияния на величину η (по убыванию) следующим образом: германий, олово, сурьма.
- **2.** Экспериментально показано, что в диапазоне концентраций 0,001-0,200 мг/л зависимость выхода по току цинка от концентрации сурьмы в электролите является экстремальной с максимальным значением $\eta = 0,941$ (94,1%). При [Sb] > 0,2 мг/л начинается резкое снижение выхода по току.
- 3. Получены адекватные регрессионные модели, связывающие катодный выход по току цинка и удельный расход энергии с содержанием германия, олова, сурьмы, животного клея в электролите и

- плотностью тока на катоде при постоянной температуре.
- **4.** Экспериментально выявлено, что примеси Ge, Sn и Sb совместно (в условиях принятых ограничений) оказывают отрицательное воздействие на выход по току цинка в меньшей мере, чем раздельно.
- **5.** На основе анализа моделей получены оптимальные значения плотности тока, концентрации примесей и клея в электролите.

ЛИТЕРАТУРА

- Mackinnon D.J., Fenn P.L. // J. Appl. Electrochem. 1984.
 Vol. 14, № 6. P. 401.
- 2. Алкацев М.И., Алкацев В.М., Дарчиев И.В. // Сб. докл. 4-го Междунар. конгр. «Цветные металлы-2012» (Красноярск, 5—7 сент. 2012 г.). Красноярск: Версо, 2012. С. 135.
- 3. *Liebscher R.* // Neue Hutte. 1969. Bd 14, № 11. S. 651.
- 4. *Баймаков Ю.В., Журин А.И.* Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1977.

УДК 669.713

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГЛИНОЗЕМНОЙ ШИХТЫ С КРИОЛИТОГЛИНОЗЕМНЫМ РАСПЛАВОМ

© 2014 г. В.М. Сизяков, В.Ю. Бажин, А.А. Власов, Р.Ю. Фещенко, А.Н. Храпкова

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 28.01.13 г., доработана 20.04.13 г., подписана в печать 25.04.13 г.

Исследовали влияние насыпной плотности порошка глинозема на скорость его растворения в криолитоглиноземном расплаве следующего состава, мас.%: $5.5\,\mathrm{CaF_2}$; $1.5\,\mathrm{MgF_2}$; $0.3\,\mathrm{Al_2O_3}$; криолитовое отношение $\mathrm{KO}=2.28$. Температура расплава составляла $950\,^{\circ}\mathrm{C}$, скорость растворения определяли визуально и по изменению концентрации оксида алюминия в расплаве. Установлено, что скорость растворения глинозема увеличивается пропорционально повышению его насыпной плотности.

Ключевые слова: электролиз, алюминий, растворение глинозема, насыпная плотность, криолитоглиноземный расплав.

Сизяков В.М. – докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии университета «Горный» (199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2). E-mail: kafmetall@mail.ru.

Бажин В.Ю. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры, декан химико-металлургичекого факультета. E-mail: bazhin-alfoil@mail.ru.

Власов А.А. – канд. техн. наук, ассистент этой кафедры. E-mail: wlasow87@mail.ru.

Фещенко Р.Ю. – аспирант этой кафедры. E-mail: rfeshka@mail.ru.

Храпкова А.Н. – аспирант этой кафедры. E-mail: KhrapkovaAl@vandex.ru.

There was investigated influence of alumina powder's bulk density on the rate of its dissolving in cryolite-alumina melt of the following composition (wt.%): $5.5 \, \text{CaF}_2$, $1.5 \, \text{MgF}_2$, $0.3 \, \text{Al}_2 \, \text{O}_3$; bath ratio – 2.28. The melt temperature was $950 \, ^{\circ} \, \text{C}$; rate of solution was defined visually and by means of change of alumina concentration in the melt. There was established that the rate of alumina dissolving increased proportional to its bulk density.

Keywords: electrolysis, aluminium, alumina dissolving, bulk density, Cryolite-alumina melts.

В отечественной алюминиевой промышленности используются глиноземы различных поставщиков [1], которые отличаются по своим физикохимическим свойствам. При смене глинозема система автоматического питания (АПГ) адаптируется к особенностям его растворения от 3 до 6 мес. [2]. Значительная длительность периода адаптации системы АПГ прямо пропорционально влияет на диссипацию электролизера и не позволяет получать высокие технико-экономические показатели. Выявление факторов, способствующих повышению скорости растворения глинозема, позволит сократить указанный период адаптации и тем самым уменьшить вероятность отклонения параметров процесса от оптимальных. Дифференцированный подход к расположению пробойников и алгоритмизация подачи глинозема являются актуальным направлением повышения эффективности электролитического производства алюминия. Одним из важных этапов создания технологии интеллектуального питания является изучение влияния насыпной плотности глинозема на скорость его растворения.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Способ определения скорости растворения глинозема основан на измерении содержания оксида алюминия в электролите (его состав, мас.%: CaF_2 — 5,5; MgF_2 — 1,5; Al_2O_3 — 0,3; криолитовое отношение KO=2,28), отобранном через фиксированные промежутки времени (10, 30, 60 и 120 с) после загрузки порции.

Экспериментальный стенд состоял из шахтной печи (рис. 1), в которую была помещена электрохимическая ячейка (рис. 2). Динамику расплава (на уровне 18 см/с) обеспечивали две мешалки с импеллерами из нержавеющей стали. Температуру контролировали с использованием хромель-алюмелевой (ХА) термопары, подключенной к измерителю температуры ТРМ 200. Данные об изменении температуры записывались на компьютере при помощи программного пакета «Оwen». Глинозем подавали посредством мобильного питателя, его порция составляла 1 мас.% от электролита. После заверше-

ния растворения расплав очищали электролизом до исходного содержания оксида алюминия $(0,2-0,4\,\mathrm{Mac}.\%)$.

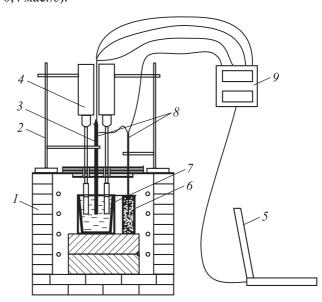


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

I — шахтная печь сопротивления; 2 — штатив с держателями; 3 — термопара XA в стальном чехле; 4 — мешалка верхнеприводная со стальными импеллерами; 5 — компьютер; 6 — прокаленный глинозем; 7 — исследуемый расплав; 8 — дифференциальная термопара; 9 — термометр многоканальный TPM 200

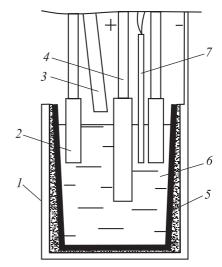


Рис. 2. Электрохимическая ячейка

1— стальная реторта; 2— мешалка верхнеприводная со стальными импеллерами; 3— питатель; 4— анод; 5— графитовый тигель; 6— исследуемый расплав; 7— термопара XA

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Скорость растворения определяли для глиноземов следующих производителей: «Friguia» (г. Фрия, Гвинея), ПО «Глинозем» (г. Пикалево), УАЗ (г. Каменск-Уральский), АГК (г. Ачинск). Характеристики образцов представлены в табл. 1.

В табл. 2 приведены экспериментальные результаты растворения навесок глинозема № 133.

На рис. 3 графически показано влияние температуры электролита на скорости погружения (V_{Π}) и растворения ($V_{\rm p}$) образцов с различной насыпной плотностью. Видно, что с ростом температуры электролита скорости погружения и растворения глиноземов увеличиваются. Образец № 131 (после прохождения участка сухой очистки газов), по сравнению с обр. № 133 (первый силос после разгрузки вагонов), характеризуется меньшей насыпной плот-

Таблица 1 **Характеристики образцов глинозема**

№ образца	T. 6	Плотность, r/cm^3		Степень уплотнения,
	Тип образца, место отбора, производитель	насыпная	после уплотнения	г/см ³ (%)
113	Первич. глинозем прикорпусного силоса ВАЗа (ПО «Глинозем», г. Пикалево)	1,0467	1,2267	0,3342 (37,4)
121	Первич. глинозем прикорпусного силоса УАЗа (УАЗ, г. Каменск-Уральский)	0,9327	1,251	0,3183 (34,1)
123	Первич. глинозем внутрикорпусного силоса УАЗа (УАЗ, г. Каменск-Уральский)	0,9715	1,2788	0,3073 (31,6)
128	Первичный глинозем (АГК, г. Ачинск)	0,9178	1,306	0,3882 (42,3)
129	Первичный глинозем на входе газоочистного участка КрАЗа (АГК, г. Ачинск)	0,8621	1,2243	0,3622 (42,0)
131	Фторированный глинозем после газоочистного участка КрАЗа («Friguia», г. Фрия, Гвинея)	0,8874	1,2493	0,3619 (40,8)
133	Первич. глинозем прикорпусного силоса KpA3a («Friguia», г. Фрия, Гвинея)	0,959	1,172	0,213 (22,2)

Таблица 2 Экспериментальные результаты определения скорости растворения глинозема № 133 (производство «Friguia», г. Фрия, Гвинея)

№ опыта	Масса навески глинозема, г	Температура электролита, °С	Скорость погружения, г/с	Скорость растворения, г/с	Температурный отклик, °С	Время температурного отклика, с		
Насыпная плотность 0,959 г/см ³								
1	7	940	0	0	1,98	20		
2	7	950	0,583	0,412	2,91	20		
3	7	960	0,636	0,551	4,28	20		
4	7	970	0,787	0,71	4,65	20		
Плотность после уплотнения 1,172 г/см ³								
5	7	940	0,538	0,302	2,78	20		
6	7	950	0,778	0,495	3,59	20		
7	7	960	0,875	0,656	4,42	20		
8	7	970	1	0,837	4,88	20		

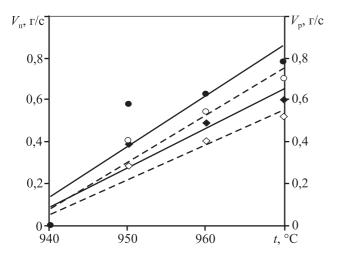


Рис. 3. Зависимости скоростей погружения и растворения образцов глинозема № 131 и 133 с насыпной плотностью от температуры электролита

133, погружение; ◆ 131, погружение; ○ 133, растворение;
 131, растворение
 \$\rho_{131} = 0.887 \, \rac{r}{cm^3}\$, \$\rho_{133} = 0.959 \, \rac{r}{cm^3}\$

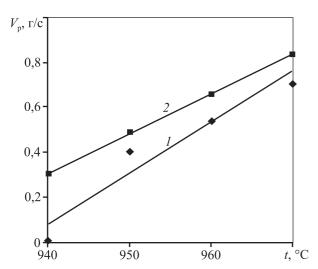


Рис. 4. Зависимость скорости растворения глинозема № 133 с насыпной плотностью (I) и после уплотнения (2) от температуры электролита р, г/см³: 0,959 (I) и 1,172 (2)

ностью и, как следствие, более длительным растворением в электролите.

На рис. 4 представлены зависимости скорости растворения металлургического глинозема с насыпной плотностью и после уплотнения загружаемой навески.

Очевидно, что уплотнение глинозема способствует повышению скорости его растворения вследствие более быстрого погружения глинозема в электролит.

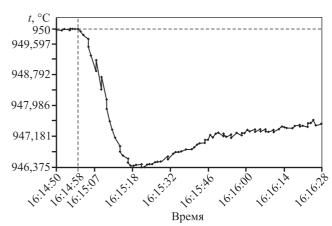


Рис. 5. Температурный отклик опыта № 6

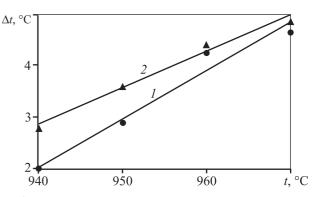


Рис. 6. Зависимость снижения температуры электролита при загрузке порции глинозема № 133 с насыпной плотностью (1) и после уплотнения (2) от температуры электролита

В результате загрузки глинозема в электролит возникаюттепловые эффекты, которые приводят к снижению температуры расплава. На рис. 5 показан пример температурного отклика электролита. После загрузки глинозема температура электролита падает, достигая своего минимума через 20 с, а затем постепенно повышается до значения, близкого к исходному.

На рис. 6 представлены графики зависимости температурного отклика от температуры электролита при растворении образца глинозема № 133 с насыпной плотностью и после уплотнения порошка. Видно, что кривые температурного отклика точно соответствуют изменениям скорости растворения глинозема (см. рис. 4). Для определения ее функциональной зависимости от насыпной плотности преобразуем данные в дифференциальный вид (табл. 3).

Получаем, что

$$\frac{d\overline{V_p}}{d\rho} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{dV_p}{d\rho}}{\sum_{i} n} = 0,47 \text{ cm}^3/\text{c}.$$

Таблица 3 Влияние насыпной плотности глинозема на скорость его растворения

№ образца	d ρ, Γ /c M ³	$dV_{\rm p}$, Γ/c	$dV_{ m p}/d ho$
113	0,3342	0,162	0,48474
121	0,3183	0,146	0,458687
123	0,3073	0,133	0,432802
128	0,3882	0,201	0,517774
129	0,3622	0,187	0,516289
131	0,362	0,175	0,483425
133	0,213	0,083	0,389671

Таким образом, изменение насыпной плотности глинозема на 1 г/см 3 вызывает увеличение его скорости растворения на 0.47 см 3 /с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Насыпная плотность глинозема является одним из немногих свойств сырья, которое необходимо

контролировать, управляя при этом процессом подачи глинозема в расплав: изменяя частоту и массу дозировки. С целью повышения скорости растворения глинозема можно проводить предварительное уплотнение сырья в бункерах АПГ.

Таким образом, изучение влияния свойств глиноземов различных поставщиков является необходимым условием для разработки новой технологии интеллектуального питания, что позволит повысить показатели процесса за счет более эффективного растворения глинозема. Данная технология актуальна для электролизеров большой мощности (>250÷300 кA), а также при использовании низкотемпературных электролитов (850—900 °C).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. *Бузунов В.Ю., Печерская Т.Д., Таянчин А.С.* // Сб. докл. 1-го Междунар. конгр. «Цветные металлы Сибири-2009» (Красноярск, сент. 2009 г.). Красноярск: ООО «Версо», 2009. С. 248.
- 2. Oye H.A. // Light Metalls. 2000. P. 3.
- 3. Keller R. // Light Metalls. 2005. P. 147.

УΔК 669.536

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ЦИНКОВЫХ КЕКОВ

© 2014 г. **В.М. Алкацева**

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (СКГМИ) (государственный технологический университет), г. Владикавказ

Статья поступила в редакцию 02.10.12 г., доработана 15.10.12 г., подписана в печать 25.10.12 г.

На основании исследований по переработке цинковых кеков методом сульфатизации олеумом с последующим выщелачиванием сульфатного спека раствором серной кислоты, а также анализа литературных источников по выщелачиванию сульфата свинца из промпродуктов предложена технологическая схема переработки цинковых кеков.

Ключевые слова: технологическая схема, цинковый кек, сульфатизация, сульфатный спек, выщелачивание, хлорид натрия, известь.

On the ground of investigations on zinc cakes treatment using method of sulphatization by oleum with subsequent leaching of sulfated cake by sulfuric acid solution, as well as analysis of literary sources on leaching of lead sulphate from middling products was offered process flow diagram of zinc cakes treatment.

Keywords: process flow diagram, zinc cakes, sulphatization, sulphate cake, leaching, sodium chloride, lime.

Алкацева В.М. – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов СКГМИ (ГТУ) (362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44). Тел.: (8672) 40-73-29. E-mail: Alviking@mail.ru.