

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

кафедра металургії
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

другого, спеціалізованого рівня вищої освіти
(рівень вищої освіти)

на тему "Аналіз та впровадження технології первинного
створення сталі, що вживають у автомобільній про-
дукції"

Виконав: студент 2 курсу, групи Р 138-01-01-3
спеціальності 136 "Металургія"
(код і назва спеціальності)

спеціалізації 136-02 "Металургія коксифікації"
(код і назва спеціалізації)

освітньої програми "136 - Металургія"
(назва освітньої програми)

І.Т. Семітиснюк
(ініціали та прізвище)

Керівник доцент каф. металургії, Р.М. Мисюк Р.М.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут _____
Кафедра електрифікації
Рівень вищої освіти другий, магістерський
Спеціальність 156 - Електрифікація
(код та назва)
Спеціалізація 156.02 - Електрифікація комплексних об'єктів
(код та назва)
Освітня програма 156 - Електрифікація

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри _____
« _____ » _____ 20 _____ року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Семіска Ілія Дмитрівна
(прізвище, ім'я, по батькові)

- Тема роботи (проєкту) Аналіз та проєктування технології підключення нової ділянки, що отримав у галузь енергетики
керівник роботи Мисирко Юрій Вікторович, канд. техн. наук
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом ЗНУ від « _____ » _____ 20 _____ року № _____
- Строк подання студентом роботи _____
- Вихідні дані до роботи сировина для виготовлення продукції, виготовлення об'єктів, зображення згідно з технічними умовами
- Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ, розрахунок потужності, електричних параметрів, проектування розподільчих пристроїв
- Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) план, розробка, конструктивні рішення та технічне рішення роботи, розрахунок та інші дані згідно з умовами завдання та додаток до нього

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Моссаєв Ю.В.	16.09.10 - 15.09.10	Сенд
2	Моссаєв Ю.В.	26.09.10 - 17.10.10	Сенд
3	Моссаєв Ю.В.	18.10.10 - 30.10.10	Сенд

7 Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Прим.
1	Возв. Реферат	05.09.10 - 15.09.10	
2	Збірник задач	16.09.10 - 25.09.10	
3	Самостійна робота	26.09.10 - 18.10.10	
4	Висновки	15.10.10 - 20.10.10	
5	Перевірка реферату	01.12.10 - 10.11.10	

Студент Сенд (підпис) Сендієнко І.Г. (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проєкту) [Підпис] (підпис) Моссаєв Ю.В. (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер [Підпис] (підпис) Воллер Р.М. (ініціали)

АНОТАЦІЯ

Смітєнко І.Г. Аналіз та вдосконалення технології підвищення якості галію, що отримують у глиноземному виробництві.

Кваліфікаційна робота магістра на здобуття вищої освіти за спеціальністю 136 «Металургія», науковий керівник Ю.В. Мосейко. Запорізький національний університет, Інженерний науково-навчальний інститут, кафедра металургії. Запоріжжя, 2020.

У роботі виконано комплекс досліджень, спрямованих на розробку і вдосконалення технології видобутку галію способом вилуговування. Знайдена можливість розширити асортимент готового продукту, знизити основні технологічні витрати на процес видобутку галію.

Запропонована інноваційна технологія, що передбачає розробку та застосування установки кристалізації, що забезпечить зниження вмісту забруднюючих домішок і дозволить видобувати Ga з чистотою 99,999987%, 99,9999958% і 99,9999928% відповідно.

Ключові слова: СИРОВИННА БАЗА, БОКСИТИ, ТЕХНОЛОГІЯ ВИЛУГОВУВАННЯ, КРИСТАЛІЗАЦІЯ, УСТАНОВКА ІНДУКЦІЙНОГО РАДІАЛЬНОГО ОЧИЩЕННЯ, ТЕХНОЛОГІЧНІ ПОКАЗНИКИ

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ МАГІСТРА

1. Смітєнко І.Г. Аналіз та вдосконалення технології підвищення якості галію, що отримують у глиноземному виробництві. [Текст] / І.Г.Смітєнко // Матеріали XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ІННІ ЗНУ. Металургія як основа сучасної промисловості. Том I. 23-26 листопада 2020 р. - Запоріжжя: ЗНУ, 2020. - С.11.

ANNOTATION

Smitienko I.G. Analysis and perfection of technology of increase qualities of gallium, which get in an aluminous production.

Qualifying work of master's degree on the receipt of higher education after speciality 136 «Metallurgy», scientific leader Yu.v. Moseyko. Zaporozhia national university, Engineering науково-нвчальний institute, department of metallurgy. Zaporozhia, 2020.

The complex of researches, directed for development and perfection of technology of booty of gallium by the method of lixiviating is in-process executed. Found possibility to extend the assortment of the prepared product, reduce basic technological charges on the process of booty of gallium.

Innovative technology, which foresees development and application of setting of crystallization which will provide the decline of content of contaminating admixtures and will allow to obtain Ga with a cleanness 99,999987%, is offered, 99,9999958% and 99,9999928% accordingly.

Keywords: SOURCE of raw materials, BAUXITS, TECHNOLOGY LIXIVIATING, CRYSTALLIZATION, SETTING of INDUCTION RADIAL CLEANING, TECHNOLOGICAL INDEXES

АННОТАЦИЯ

Смитиенко И.Г. Анализ и совершенствование технологии повышения качества галлия, которые получают в глиноземном производстве.

Квалификационная работа магистра на получение высшего образования за специальностью 136 «Металлургия», научный руководитель Ю.В. Мосейко. Запорожский национальный университет, Инженерный науково-нвчальний институт, кафедра металлургии. Запорожье, 2020.

В работе выполнен комплекс исследований, направленных на разработку и совершенствование технологии добычи галлия способом

выщелачивания. Найденная возможность расширить ассортимент готового продукта, снизить основные технологические расходы на процесс добычи галлия.

Предложена инновационная технология, которая предусматривает разработку и применение установки кристаллизации, которая обеспечит снижение содержания загрязняющих примесей и позволит добывать Ga с чистотой 99,999987%, 99,9999958% и 99,9999928% соответственно.

Ключевые слова: СЫРЬЕВАЯ БАЗА, БОКСИТЫ, ТЕХНОЛОГИЯ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, УСТАНОВКА
ИНДУКЦИОННОЙ РАДИАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ПОКАЗАТЕЛИ

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ	9
ВСТУП.....	10
1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА	13
1.1 Сировинна база і первинна переробка алюмінієвої сировини	13
1.2 Боксити перспективних родовищ Росії і Казахстану.....	20
1.2.1 Боксити Північного Уралу	21
1.2.2 Боксити Казахстану.....	21
1.2.3 Північно-онежські боксити	22
1.2.4 Вісловське родовище	22
1.2.5 Тіманські боксити.....	22
1.2.6 Чадобецьке і Татарське родовища.....	23
1.3 Світові запаси бокситової сировини і темпи зростання видобутку бокситів.....	23
1.4 Фізико-хімічні властивості глинозему	27
1.4.1 Кількісний і якісний аналіз сировини	28
1.4.2 Технологічна проба	29
1.4.3 Оксиди і гідроксиди алюмінію	30
1.5 Класифікація способів здобуття глинозему	43
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	51
2.1 Винкнення, видобуток і використання галію	51
2.2 Комплексна переробка бокситової сировини.....	59
2.3 Витягання галію.....	61
2.3.1 Здобуття галію з розчинів алюмінатів	61
2.3.2 Здобуття галію з розчинів від вилуговування спеков	62
2.3.3 Вапняний метод здобуття галію	63
2.3.4 Карбонізуючий спосіб здобуття галію.....	64
2.3.5 Здобуття галію з розчинів способу Байера.....	65
2.4 Здобуття 6N, 7N високочистого галію шляхом кристалізації	66

2.4.1 Передумови методу.....	66
2.4.2 Матеріали і методи.....	68
2.4.3 Методи виявлення.....	70
2.5 Вплив температури охолодження на морфологію насіння.....	71
2.6 Вплив параметрів процесу на процес кристалізації.....	73
2.6.1 Вплив температури охолоджуючої води на процес кристалізації.....	73
2.6.2 Вплив потоку води, що охолоджує, на процес кристалізації.....	76
2.6.3 Вплив кількості кристалічних ядер на процес кристалізації.....	78
2.7 Вплив параметрів процесу на швидкість кристалізації.....	81
2.8 Аналіз результатів очищення.....	81
ВИСНОВКИ.....	84
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ.....	85

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

Ga - галій;

СУБР - Середнє-Уральська бокситова копальня;

СТЕР - Середнє-Тіманський енергетичний розріз;

СТБР - Середнє-Тіманська бокситова копальня;

ВАМИ - Всеросійський науково-дослідний і проектний інститут алюмінієвої, магнієвої і електродної промисловості;

ПАТ - приватне акціонерне товариство;

ДАЗ - Дніпровський алюмінієвий завод (м. Запоріжжя);

УАЗ - Уральський алюмінієвий завод;

ТШС - тверда шлакова суміш.

X_S - кратність шлаку;

V - основність шлаку;

L_S - коефіцієнт розподілу сірки в металі;

n_S - ступінь десульфурації, %;

$T_{роз.}$ - температура розкладання, °С;

$T_{ст}$ - температура сталі на випуску, °С;

C_p - теплоємність сталі, МДж/т;

T - зміна температури, °С;

ШСТ - маса сталі, т;

$T_{УЕ}$ - витрата первинного умовного палива на вироблення електроенергії, т у.п.

ВСТУП

Актуальність теми. У 1970 роках було виявлено, що з'єднання, що містять елементи галію і групи IIIA, володіють чудовими напівпровідниковими властивостями. З тих пір галій (Ga) поступово використовується як сировина в напівпровідниковій промисловості. Останніми роками використання Ga було повністю технологічно розроблене. З безперервним розвитком науки і техніки і прагненням людей до низьковуглеродної економіки і екологічно чистої енергії, Ga став одним з найбільш важливих сировинних матеріалів в області сучасних напівпровідників (приблизно 80% загального вжитку галію), сонячна енергія (близько 10% від загального вжитку галію), магнітні матеріали (~ 5% від загального вжитку галію), також широко використовуються в оборонній галузі, волоконно-оптичному зв'язку, аерокосмічному і інших областях. В даний час технологія виробництва галію низької якості (чистота < 99,99%) удосконалюється день за днем. Статистичні дані Геологічної служби США (USGS) від 2018 показують, що обсяг виробництва низькосортного первинного галію в 2017 у всьому світі склав ~ 315 тонн, що є збільшенням на 15% в порівнянні з 2016 274 тонн. Попит на галій високої чистоти збільшився з розробкою ефективних напівпровідникових приладів, оскільки в продукті вже присутні дуже невеликі кількості домішок, таких як Cu, Pb, Fe, Mg, Zn і Cr.

Мета і задачі роботи. Наукове обґрунтування і розробка технологічних вирішень способу видобутку галію, що забезпечують підвищення кількості готового продукту, за рахунок глибокого індукційного радіального очищення шляхом кристалізації для здобуття кристалів приманок надвисокої чистоти 6N, 7N і зниження екологічного навантаження на довкілля.

Завдання досліджень:

- Визначення ролі сировинної бази і первинної переробки алюмінієвої сировини;
- Вивчення особливостей фізико-хімічних основ в процесі вилугування бокситового концентрату за способом Байера;

- Оцінка різних способів видобутку первинного неочищеного галію 4N;
- Визначення впливу параметрів процесу управління ростом приманок (швидкість та температура охолоджуючого потоку) на процес кристалізації;
- Вибір ефективної схеми очищення від забруднюючих елементів для переробки неочищеного Ga 4N в високочистий Ga 6N;
- Екологічна оцінка вживання запропонованого способу.

Об'єкт дослідження. спосіб очищення від забруднюючих елементів неочищеного Ga 4N та здобуття більш чистого Ga 6N.

Предмет дослідження. Процес та установка кристалізації Ga 6N.

Методи дослідження. Промислово-дослідна експлуатація установки кристалізації та статистична обробка результатів експерименту.

Наукова новизна одержаних результатів. Запропонована інноваційна технологія передбачає розробку та застосування установки кристалізації, що забезпечить зниження вмісту забруднюючих домішок і дозволить видобувати Ga з чистотою 99,999987%, 99,9999958% і 99,9999958% відповідно.

З різних джерел інформації були зібрані та проаналізовані відомості про дану проблему; розроблено власну методіку промислових досліджень; проведено ряд промислових експериментів, за результатами яких, запропоновано модернізовану технологію кристалізації галію з морфологічного насіння (приманок).

- *Практичне значення одержаних результатів.* Пропонується усунути домішки досліджуваного Ga і виконати процес очищення кристалізації з використанням індукції кристалу. Метод, запропонований в дослідженні для радіальної кристалізації, викликаною приманкою, пропонує переваги простоти експлуатації, зручного технологічного процесу, низького енергоспоживання, екологічно чистого і простого у вживанні автоматичного управління процесом

очищення і дає нову ідею для великомасштабного промислового виробництва Ga високої чистоти.

Особистий внесок дослідника. Кваліфікаційна робота магістра є самостійною роботою автора, в якій узагальнені результати теоретичних і експериментальних досліджень, отриманих в ході виконання науково-дослідних робіт. Аналіз літературних даних, моделювання технології десульфурзації при виробництві чавуну та сталеплавильному виробництві, теоретичні аспекти фізико-хімічних процесів цієї технології і узагальнення їх результатів.

Апробація результатів роботи. Основні положення і результати магістерської роботи доповідалися і обговорювалися на: XXV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ІННІ ЗНУ. *Металургія як основа сучасної промисловості. Том I* (23-26 листопада 2020 р., м. Запоріжжя); доповіли на науковому семінарі кафедри металургії Інженерного науково-навчального інституту Запорізького національного університету (2020 р., м. Запоріжжя).

Публікації. Основні результати роботи викладені в збірці магістерських робіт і в тезах XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ІННІ ЗНУ.

Структура та обсяг магістерської роботи. Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, переліку джерел посилання з 50 найменувань, викладена на 90 сторінках машинописного тексту, включаючи 27 рисунків, 10 таблиць та 15 листів ілюстрованого матеріалу презентації.

1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

1.1 Сировинна база і первинна переробка алюмінієвої сировини

Ідея будівництва алюмінієвого заводу в Росії виникла ще в дореволюційні часи. Проте відсутність джерел дешевої електроенергії, недолік фінансових коштів, погане вивчення сировинної бази не дозволили царському уряду налагодити промислове виробництво алюмінію.

Лише в кінці 1920-х - початку 1930-х років починається будівництво бокситової копальні і перших алюмінієвих заводів: Тіхвінського, Волховського і Дніпровського. Тоді ж в Санкт-Петербурзі був заснований Всеросійський науково-дослідний і проектний інститут алюмінієвої, магнієвої і електродної промисловості (ВАМИ), що став головною науковою організацією країни. Датою народження алюмінієвої промисловості Росії вважається 14 травня 1932 року, коли на Волховському алюмінієвому заводі був отриманий перший алюміній. У 1933 році запущений Дніпровський алюмінієвий завод (м. Запоріжжя). У 1938 році був введений в експлуатацію глиноземний завод Тіхвінський (м. Бокситогорськ). У 1939 році приступив до роботи УАЗ (Уральський алюмінієвий завод, м. Каменськ-Уральськ Свердловської обл.), що випускає як глинозем, так і алюміній. У 1945 році був отриманий глинозем і метал на базі Богословського алюмінієвого заводу, (м. Краснотур'їнськ Свердловської обл.). У 1967 році вступив в експлуатацію Ачинський глиноземний комбінат (Західний Сибір), що працює на нефеліновій сировині. У 1964 році приступив до роботи Павлодарський глиноземний комбінат (Казахстан). У 1980 році - Миколаївський глиноземний завод (Україна).

При розпаді СРСР в 1990-і роки, глиноземні заводи перейшли тим країнам СНД, на території яких вони були побудовані в роки Радянської влади. У Росії після цього сталося декілька змін. До 2007 року у Російській алюмінієвій галузі діяли дві компанії: ТОВ «РУСАЛ» - Російський алюміній і

ВАТ «СУАЛ-холдинг» - Сибірсько - Уральська алюмінієва компанія. Концентрація фінансових ресурсів в цих компаніях дозволила створити умови для вирішення найважливіших стратегічних завдань і перш за все по розвитку власної сировинної бази і підвищенню конкурентної здатності продукції, що випускалася. У прил. 1 приведений перелік підприємств, які належали цим компаніям до їх об'єднання.

У березні 2007 року сталося об'єднання ТОВ «РУСАЛ», ВАТ «СУАЛ-холдинг» і глиноземних активів Glencore в UC RUSAL (РУСАЛ). Компанія «РУСАЛ» зараз є лідером світової алюмінієвої галузі. Її продукція експортується споживачам в 70 країн світу, на долю компанії доводиться близько 12,5 % світового ринку алюмінію і 16 % глинозему. У компанії працює близько 100 тис. чоловік. Об'єднана компанія присутня в 19 країнах світу на п'яти континентах.

Одній з найважливіших проблем, що стоять перед російською алюмінієвою промисловістю, в осяжній перспективі залишається забезпечення алюмінієвих заводів Росії глиноземом. Особливо різко зросла залежність країни від імпорту глинозему після розпаду СРСР і припинення постачань глинозему з Югославії і Угорщини, яка здійснювалася по довгострокових угодах в рамках колишньої співдружності країн-членів СЕВ. У самій Росії зараз розташовано більше 81 % встановлених в СНД потужностей по здобуттю первинного алюмінію і лише близько 62 % по виробництву глинозему.

Дефіцит глинозему в 1998 році склав 3,64 млн т або близько 60 % від загальної потреби в ньому, з яких 1,77 млн т було закрито постачаннями з України і Казахстану (Миколаївський глиноземний завод і Павлодарський алюмінієвий завод). Інша частина - 1,87 млн т - дефіциту була закрита постачаннями глинозему зі світового ринку.

У цих умовах виникає постійна необхідність створення нових потужностей по виробництву глинозему на базі вітчизняної сировини, а також підтримка потужностей, що діють, СУБРа. Освоєння бокситових

родовищ Середнього Тімана (Вежано-Вориквінське родовище) дозволить не лише створити стабільну сировинну базу для глиноземних заводів Уралу, що діють, але і побудувати нові потужності по виробництву глинозему в об'ємі до 1,65 млн т в рік (БАЗ-2). Необхідно також залучати до переробки бокситову сировину Північно - Онежського (із запасами сировини в об'ємі 400 млн т), Курсько - Білгородського і Східно - Сибірського регіонів. Дані про передбачувану потужність алюмінієвих і глиноземних заводів Росії представлені.

По поширеності в природі алюміній займає перше місце серед металів і третє місце серед всіх елементів, поступаючись лише кисню і кремнію. Відсоток вмісту алюмінію в земній корі, за даними різних дослідників, складає від 7,45 до 8,14 % від маси земної кори.

Унаслідок своєї високої хімічної активності алюміній в природі зустрічається лише в зв'язаному вигляді (тобто самородного металу не буває). Алюміній - метал, що володіє амфотерними властивостями, тобто він може реагувати з кислотами, утворюючи відповідні солі, і з лугами, утворюючи алюмінати. Це істотно розширює можливості витягання алюмінію з руд різного складу.

За даними академіка Ферсмана, число мінералів, що містять алюміній, налічує близько 250 різновидів. Вони діляться на дві приблизно рівні по кількості видів групи. До першої відносяться первинні мінерали, що утворюються при кристалізації магми і її похідних. Серед них головна роль належить алюмосилікатам, типовими представниками яких є ортоклаз, альбіт, лейцит і нефелін. Значно менше поширення мають силікати алюмінію - силіманіт, андалузит, дистен. Відносно рідкими є шпинели і вільний оксид алюмінію - корунд.

Під впливом процесів вивітрювання в земній корі утворюються різні вторинні з'єднання алюмінію. Серед них широко поширені мінерали гідросилікатів алюмінію - каолініт і його різновиди, а також різні гідрослюди, хлорити, цеоліти. Також широко поширені різні гідроксиди і

оксиди алюмінію, які є найважливішим складником основних алюмінієвих руд, - бокситів. До них відносяться мінерали гіббсит, беміт, діаспор, а також алуніт (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 - Алюмінійвмістні мінерали, що мають промисловий інтерес

Найменування мінералу	Хімічна формула	Вміст Al_2O_3 , %
Корунд	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	100,0
Діаспор	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-AlOOH}$	85,0
Беміт	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-AlOOH}$	85,0
Шпинель	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$	71,0
Гіббсит (гидраргилліт)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$	65,4
Кианіт Андалузит Силліманіт	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	63,0
Каолініт	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39,5
Серицит Мусковит	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38,4
Алуніт	$(\text{K}, \text{Na})_2 \text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$	37,0
Анортит	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	36,7
Нефелін	$(\text{K}, \text{Na})_2 \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	32,3–35,9
Лейцит	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	23,5
Альбіт	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	19,3
Ортоклаз	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	18,4

Таким чином, алюмінійвмістні руди залежно від складових їх мінералів підрозділяються на бокситову сировину (діаспор, беміт, гіббсит), нефеліни, алуніти і алюмосилікатну безлугову сировину (каоліни, кіаніти, каменновугільні золи).

Алуніти представляють інтерес як алюмінієва руда за умови комплексної переробки. Найбільш вивчене Заглікське родовище (Азербайджан), руда якого перероблялася на Кіровабадському алюмінієвому заводі. Вміст алуніту в руді - не більше 55 %, останнє - кварц і каолініт. Хімічний склад заглікської руди %: 22 - Al_2O_3 ; 22 - SO_3 ; R_2O (у перерахунку на Na_2O) - 8; 40 - SiO_2 . Окрім Заглікського досить крупними родовищами алунітів є Акташське (Казахстан) і Гушсайське (Узбекистан). У

світі відомо декілька великих родовищ алуніту: Фаншан і Тайху (КНР); Ла-Тальфа (Італія); Юта (США); Новий Південний Уельс (Австралія).

Каоліни у сьогодення використовують для здобуття алюмінієвого сплаву - силікоалюмінія карботермічним відновленням; вони є також можливою сировиною для здобуття глинозему кислотними способами і способом спікання.

Сировиною для здобуття глинозему можуть служити також каменновугільні золи, відходи збагачення кам'яного вугілля і глиноземисті шлаки, що утворюються при відновній плавці деякого залізняку. Вміст Al_2O_3 в золі від спалювання деякого вугілля, а також в хвостах від збагачення вугілля досягає 30-40 %, останнє - в основному кремнезем.

Найважливішою алюмінієвою рудою в глиноземному виробництві в світовій практиці є *боксити*. Як сировина вони вперше були виявлені у Франції в 1821 році біля місцевості Ле-Бо (Lech Beaux, Південь Франції), звідси і виникла їх назва. Боксит - це складна гірська порода, що складається з оксидів або гідроксидів алюмінію, заліза, кремнію і титану. Як домішки в них присутні карбонати кальцію, гідросілікати, сульфіди і органічні сполуки. Основними глиноземвмісними мінералами бокситів є гіббсит (гідраргіліт), беміт і діаспор. Проте мономінеральні бокситові руди в природі зустрічаються рідко, набагато частіше - руди змішаного типу - гіббсит-бемітові або діаспор- бемітові. На вигляд боксити нагадують глину, хоча відрізняються від неї істотно по складу, оскільки в їх основі гідроксиди алюмінію. У перерахунку на Al_2O_3 в бокситі міститься Al_2O_3 від 30 до 80 %, Fe_2O_3 до 50 %, SiO_2 до 20 %, TiO_2 до 10 %.

Виділяють два генетичних типи родовищ бокситу:

- Остаточо-хемогенний
- Осадочно-хемогенний

Залишкові породи утворюються з різних алюмосилікатних порід в процесі вивітрювання останніх. Основні світові поклади бокситів є остаточо-хемогенними.

Осадові родовища утворюються в результаті накопичення продуктів хімічного і механічного вивітрювання в котлованах різного походження. До цього типу бокситів відносять більшість родовищ бокситів в Росії.

Залишкові боксити залягають у вигляді простих форм: горизонтальних або злегка нахилених покладів, розташованих на материнських алюмосилікатних породах. Усередині покладів можливе збереження порід іншого мінералогічного складу, зокрема кварцу або прошарків глин, які відповідають рівням вагання ґрунтових вод.

Залишкові боксити легко піддаються збагаченню промиванням. Поклади бокситів осадового типу складніші - вони часто складаються з одного або декількох шарів, що відрізняються за якістю.

Частина бокситів в них може бути заміщена бокситовими або звичайними глинами. Такі боксити важче піддаються механічному збагаченню.

Виробництво глинозему у всьому світі здійснюється переважно з високоякісних бокситів гіббситового або гіббсит-бемітового типу, які переробляються за способом Байера. Якість бокситу і спосіб його подальшої переробки можна визначити по кремневому модулю бокситу:

$$\mu_{\text{Si}} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\%)}{\text{SiO}_2(\%)}$$

У Росії запаси високоякісних бокситів обмежені, вони знаходяться на Уралі і відносяться до найважче розкриваних бокситів діаспор і діаспор-бемітового типу. Ці боксити добуваються на Північноуральській бокситовій копальні (СУБР) з глибини близько 1000 метрів і добувалися на Південноуральській бокситовій копальні (ЮУБР) з глибини від 500 метрів. Руди цих родовищ представлені наступними мінералами: діаспор, беміт, каолінит, шамозит, гематит, кальцит, сидерит, пірит, мельниковіт, рутил, анатаз, хлорити. Боксит - маса не пластична, може бути щільною із землистим

зламом, може бути пористою з комірчастим зламом, питома вага вагається від 1,2 до 3,5 г/см³, твердість від 2 до 7, колір від білого до цегельного.

Особливості текстур і структур у бокситів різні, і залежно від міцності цементу виділяються кам'янисті, рихлі і глиністі боксити. Найбільш типовою і поширеною є бобова структура бокситів. Існує декілька її різновидів, які визначаються кількісним співвідношенням об'єму бобовин і маси, що цементує їх. Вони відповідають різним етапам формування бокситів як гірської породи. Речовий і хімічний склад бобовин і цементуючої маси різний.

Кам'янисті боксити (повнобоби) є міцними породами бобової структури. Загальне забарвлення темно-червоне, буро - червоне, цегельне. Бобовини значно темніші за цемент, їх кількість вагається у великих межах.

Зрідка зустрічаються боксити, майже позбавлені цементу і що повністю складаються з бобовин. Повнобобом називають структуру, що утворюється при тісному зіткненні бобовин, коли майже вся маса речовини поміщена в бобовинах. Ця структура характерна для найбільш високоглиноземистих або високо - залізистих бокситів, що містять незначну кількість алюмосилікатів; вміст оксиду кремнію в них зазвичай невеликий. Форма бобовин - овальна, рідше - кругла. Окрім власних бобовин спостерігається значна кількість їх уламків неправильної або слабоокатанної форми. Розмір бобовин і об'єму вагається від 1-2 мм до 10-15 мм. Цемент кам'янистих бокситів має світліше забарвлення, але зазвичай переважають червоні і бурі тони.

Рихлі боксити (неповнобобова структура) відрізняються від кам'янистих меншою міцністю цементу. Для них характерні світліші рожево-червоні, цегельно-червоні, палеві і жовто - бурі кольори і рідко бобова структура. Кількість бобовин по відношенню до загальної маси бокситу складає 5-20 % і розмір їх вагається від 1-2 мм до 6 мм. Бобовини рихлі, частково вилужені з округлою або овальною формою. Так само як і в кам'янистих різновидах, зустрічаються уламки бобовин і сторонні вclusions. Цемент світліше бобовин. Він цегельно - червоний або рожевий

із земляним зламом. Боксити такої структури зазвичай середньої якості, містять багато алюмосилікатів, що входять в основному до складу цементу.

Глинисті боксити (рідкобобовинні) мало відрізняються від бокситових глин, менш в'язкі і сухі. Мають рідко бобову структуру, кількість бобовин не перевищує 15 % від маси, розмір до 3 мм. Бобовини і цементуюча маса відрізняються по хімічному і мінералогічному складу. Глинисті боксити характеризуються високим вмістом каолініту і низьким вмістом оксидів заліза.

У бокситах міститься в різних поєднаннях до 100 елементів таблиці Менделєєва. З технологічної точки зору всі мінерали бокситу можна розділити на три групи. До першої відносяться алюмінійвмісні мінерали – гіббсит, беміт, діаспор. До другої відносяться мінерали, що порушують технологію здобуття глинозему. Це кремнеземвмісні мінерали, всілякі силікати і алюмосилікати, карбонати, сульфідні, органічні речовини. Третя група - це баластні з'єднання, які в процесі технологічної обробки не зазнають зміни і видаляються з технологічного циклу у вигляді шламу. До них відносяться оксиди заліза і титановмісні з'єднання. Слід зауважити, що це ділення умовне, оскільки воно не враховує всіх якостей мінералів, а також ті обставини, що в різних виробничих умовах поведінка мінералів може бути прямо протилежною. Так, мінерал кальцит, що є шкідливою домішкою в процесі Байера, перетворюється на корисний компонент в способі спікання і так далі. Основні сфери застосування бокситів представлені у таблиці. 1.2.

Таблиця 1.2 - Основні сфери застосування бокситів

Марка	Сфери застосування
ЕБ-1, ЕБ-2	Виробництво електрокорундів
ЦБ-1	Виробництво глиноземистого цементу
ЦБ-2	Виробництво цементу
О	Виробництво вогнетривів
ГБ	Виробництво глинозему
МБ	Мартенівське виробництво

Для виробництва глинозему за способом Байера і спікання вміст сірки не повинен перевищувати 1 %. Вміст CO_2 в бокситах, перероблених за способом Байера, не повинен перевищувати 1,5-4 %, у спекальних бокситах обмеження по CO_2 немає.

1.2 Боксити перспективних родовищ Росії і Казахстану

Боксити майбутніх перспективних родовищ по своїй якості поступаються бокситам СУБРа. До таких родовищ відносяться Горностайсько- Краснооктябрська група, Соколовське і Колчаданське.

Боксити перспективних родовищ характеризуються вмістом глинозему 45-57 %, з'єднанням SiO_2 - 5-20 %. Вони придатні для переробки лише за способом спікання. Порівняльна характеристика бокситів окремих родовищ представлена в таблиці. 1.3.

Таблиці. 1.3 - Основні родовища бокситової сировини Росії і Казахстану

Родовища	Хімічний склад бокситу %			
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	μ
СУБР	48-54	21-23	2-8	6-22
Краснооктябрське	40-55	4-24	5-16	2,7-8
Белінське	40-47	13-25	5-10	4-8
Аятське	42-49	7-21	8-12	3-6
Північноонежське	51-54	6-9	17-19	3-7
Середнетіманське	45-50	до 25	5-12	3-7
Вісловське	48-52	—	7-9	5-8

1.2.1 Боксити Північного Уралу

Боксити Північного Уралу (СУБР) відкриті геологом Н. А. Каржавіним в 1931 році, по мінералогічному складу відносяться до діаспор-бемітового типу з малим вмістом кремнезему. Основними домішками в них є пірит, кальцит і органіка. Боксит добувають шахтним способом з глибини 700-1000

м на родовищах «Червона шапочка», Черемуховське, Івдельське, Калїнське і ін. Дана сировина є основною рудною базою для Богословського і Уральського алюмінієвих заводів.

1.2.2 Боксити Казахстану

Боксити Казахстану (Краснооктябрське, Белінське і Аятське) відрізняються низьким μ_{Si} на всіх родовищах, представлені кам'янистим, рихлим і глинистим різновидами. По мінералогічному складу вони відносяться до каолінит-гіббситовому і каолінит-сидирит-гіббситового типу. Основні домішки в них - кремнезем і CO_2 . Найбільший вміст CO_2 (до 3 %) відмічений в Краснооктябрських бокситах.

1.2.3 Північно-онежські боксити

Північно-онежські боксити (Архангельська обл.) характеризуються високим вмістом глинозему і дуже низьким кременевим модулем. Вони відносяться до гіббсит-каолінит-бемітового типу. В середньому відношення кількості гіббситу до беміту складає 2:3, зустрічаються чисто бемітові різновиди. Основна небажана домішка в них - Cr_2O_3 , вміст якого вагається від 0,6 до 1,0 %. Також значно вміст гіпсу, що досягає 20%. Запаси родовищ оцінюються в об'ємі до 400 млн т, потужність пластів від 0,8 до 16 м, розробляються відкритим способом.

1.2.4 Вісловське родовище

Вісловське родовище (Білгородський район, Курська магнітна аномалія): боксити залягають на великій глибині від 700 до 1000 м і відносяться до шамозит-бемітового і шамозит-гіббситового типу. Залізо в значній частині присутнє у формі Fe^{2+} , а не Fe^{3+} , як завжди. Характерна

висока карбонатність, обумовлена присутністю сидериту, що відносить їх до руд другого сорту.

1.2.5 Тіманські боксити

Тіманські боксити (СТЕР) (Республіка Комі) характеризуються низьким кремневим модулем і підвищеним вмістом оксиду заліза і оксиду титану. По мінералогічному складу це боксити гематит-бемітові і гематит-шамозит-бемітові. Достовірні запаси бокситів Середнього Тімана оцінюються в 280 млн т. За якістю дані родовища перевершують боксити родовищ Тіхвінських і Північно-онежських, але поступаються бокситам СУБРа. Кремневий модуль бокситів в середньому 5 - 6 одиниць, у білих різновидах бокситів незрідка підвищується до 10 і більш одиниць. Руди містять значні концентрації коштовних рідких елементів: скандію, галію, ванадію, ніобію, рідкоземельних елементів. Родовища розташовані в болотистій місцевості і розробляються відкритим способом. Рудною базою є Середне-Тіманська бокситова копальня (СТБР).

1.2.6 Чадобецьке і Татарське родовища

Чадобецьке і Татарське родовища (район правобережжя Ангари): боксити характеризуються великим вмістом заліза - до 30% і високим вмістом TiO_2 - до 7 %. По своєму мінералогічному складу ці боксити є гіббситовими і каолініт-гіббситовими. Зустрічається також вільний оксид алюмінію у формі корунду, вміст якого досягає 10 %.

1.3 Світові запаси бокситового сировини і темпи зростання видобутку бокситів

Світові запаси бокситів (виключаючи СРСР) до початку 1974 роки оцінювалися в 19 млрд т, у тому числі 5,2 млрд т достовірних, тобто розвіданих по промислових категоріях. Розміщення їх по континентах украй нерівномірно. Дві третини запасів бокситів зосереджено в Африці і Австралії, приблизно чверть - в Америці і Азії і порівняно невелика доля (7 %) - в Європі (Франція, Італія, Греція, Чорногорія, Угорщина). У 1975 році в Австралії було здобуто 21 млн т. бокситів, що склало на той час 31,5 % світового видобутку. Другою по масштабах добувною країною на капіталістичному світі була Ямайка, на долю якої в 1975 році доводилося 17,4 % світового видобутку бокситової сировини. У історичному аспекті можна виділити три етапи розвитку видобутку бокситів.

На першому етапі (1930-1935) основна частина бокситів добувалася в розвинених капіталістичних країнах (США, Франція, Італія).

На другому етапі (до середини 1960-х років) головними постачальниками бокситів стають країни Карібського басейну (Ямайка, Суринам, Гайана).

На третьому етапі, починаючи з 1965 року, бурхливий розвиток видобутку бокситів відмічений в Австралії і Гвінейській республіці.

Практично весь товарний глинозем в світі виробляється з бокситів різних родовищ і різного мінералогічного складу. Основна маса бокситу, що переробляється, належить до категорії легко розкриваних гіббситових бокситів. Частина належить до діаспор-бемітових, важковскриваємих. Такі боксити знаходяться в Китаї, Греції, Туреччині, Румунії, Угорщині і на Уралі, в Росії. Зразкове розташування світових запасів бокситів по континентах представлено на рисунку 1.1. Зразковий хімічний склад даних родовищ показаний в таблиці. 1.4.

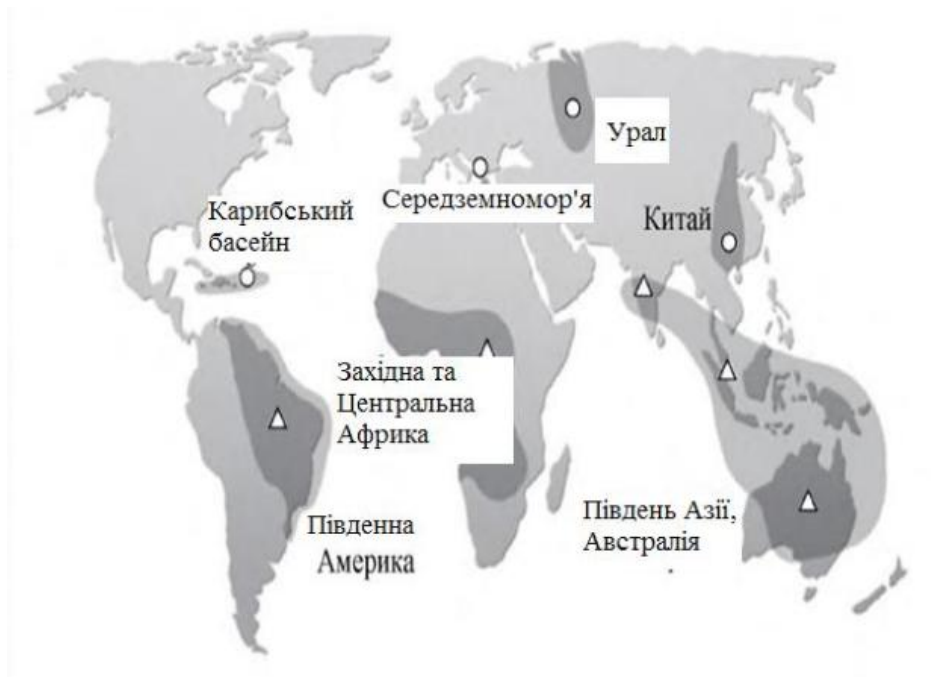


Рисунок 1.1 - Розташування світових запасів бокситів по континентах: О – осадочні; Δ - остаточні

Таблиця 1.4 - Хімічний склад бокситів різних родовищ

Країна	Вміст основних компонентів %							μ_{si}	Мінералогічний тип бокситу
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	п.п.п.	Ga		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Австралія	43,7	3,6	16,4	1,9	—	21,3	6,0	12,1	Гіббсит + беміт
Індія	49,2	2,8	16,1	6,4	ОД	25,1	7,0	17,6	Гіббситовий
Китай	66,1	7,9	5,5	3,3	0,4	13,8	6,0	8,4	Діаспоровий
Ямайка	44,3	1,5	18,2	—	—	25,0	6,0	29,5	Гіббситовий
Росія	53,5	3,7	22,5	2,0	3,8	12,5	5,0	14,5	Діаспоровий
Урал	45,4	8,8	19,4	2,2	7,0	—	—	5,2	Діаспоровий
Тіхвін	45,4	15,9	13,4	0,3	1,3	15,0	5,0	2,9	Беміт + каолініт
Бразилія	49,4	4,5	14,6	1,4	0,3	24,0	5,0	11,0	Гіббситовий
Сурінам	54,5	3,8	8,7	2,6	—	26,0	8,0	14,2	Гіббситовий
Греція	56,6	3,8	21,6	2,5	0,8	12,6	3,0	14,9	Діаспоровий
Казахстан	42,6	11,6	18,4	2,3	0,8	20,5	5,0	3,7	Гіббсит+ аолініт
Угорщина	53,1	4,8	18,8	2,8	—	19,5	3,0	ПД	Беміт + гіббсит
Румунія	63,7	3,6	9,7	—	—	—	3,0	17,7	Діаспоровий

Продовження таблиці 1.4									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Гвінея	56,7	2,7	7,4	3,6	0,2	26,4	3,3	21,0	Гіббситовий
Югославія (до 1990г)	50,9	4,9	22,0	2,9	0,6	18,5	3,0	10,4	Бемітовий
Туреччина	57,4	7,0	18,1	—	—	12,0	4,0	8,2	Діаспоровий

До високоякісного різновиду сировини відносяться гіббситові боксити Ямайки, Гвінеї, Індії і Сурінама, а також діаспорові боксити Греції. До середнього рівня - боксити Бразилії, Австралії, Угорщини, Чорногорії.

Практично на всіх глиноземних заводах світу, за винятком російських підприємств і частини китайських заводів, для переробки бокситової сировини використовується одна і та ж технологічна схема, відповідна відомому способу Байера. У таблиці. 1.5 показані виробничі потужності глиноземного виробництва, що діють, і прогнозовані, в світі.

1.4 Фізико-хімічні властивості глинозему

Останні десятиліття у зв'язку з впровадженням нових типів електролізерів (з обпаленими анодами і верхнім струмопідводом) потужністю до 500 кА,

Таблиця 1.5 - Виробництво глинозему в світі по трьом рівням потужності

Місце в рейтингу, проектна	Країна-виробник глинозему	проектна	Потужність, млн т/рік		Кількість глиноземних заводів в
			виробництво, що діє, в 2000	Прогнозуємо	
1	2	3	4	5	6
1	Австралія	14,550	14,071	18,370	6
2	Індія	7,410	2,020	8,760	10
3	США	6,975	4,191	6,100	7
4	Китай	4,940	4,680	7,580	8
5	Ямайка	4,450	3,324	6,600	5
6	Бразилія	3,670	3,190	5,390	5
7	Росія	2,950	2,856	3,256	6
8	Венесуела	2,500	2,000	3,000	1

Продовження таблиці 1.5					
1	2	3	4	5	6
9	Сурінам	1,700	1,100	1,700	1
10	Греція	1,450	0,640	1,900	2
11	Ірландія	1,400	1,400	1,500	1
12	Україна	1,314	1,314	1,750	2
13	Германія	1,276	1,276	1,276	3
14	Канада	1,200	1,250	1,400	1
15	Казахстан	1,200	1,100	1,500	1
16	Іспанія	1,100	1,000	1,300	1
17	Італія	0,950	0,555	1,000	1
18	Японія	0,925	0,688	0,925	3
19	Угорщина	0,920	0,590	0,590	3
20	Індонезія	0,900	0	0,900	1
21-33	Всі інші країни	4,835	2,633	5,715	17
	Загальна	66,615	49,878	80,062	84

підвищенням рівня автоматизації процесу електролізу, міри очищення газів, що відходять, різко зросли вимоги до фізичних і мінералогічних характеристик глинозему. Зараз у нас в країні і за кордоном існує ділення глинозему по його фізичних властивостях на борошністий, піщаний і недообпалений (див. таблиці. 1.6).

Таблиця 1.6 - Фізичні властивості глинозему

Властивості	Борошністий	Піщаний	Недообпалений
Кількість фракцій -45 мкм %	20-50	<10	10-20
Середній розмір часток, мкм.	40-50	80-100	50-80
Кут природного укосу, град	>45	30-35	30^Ю
Питома поверхня, м ² /г	<5 (30-70)	>35 (60-80)	35
Абсолютна щільність, г/см ³	3,9	Min 3,7	Max 3,7
Насипна щільність, г/см ³	<0,75	>0,85	>0,85

Щільність характеризує міру прожарення глинозему. Кут природного укосу і насипна маса - здібність глинозему до утворення хорошого теплоізоляційного шару на корці електроліту.

Швидкість розчинення є найбільш значимим показником якості глинозему. Промисловий досвід показує, що вузький діапазон часток глинозему +45-100 мкм із великим зрушенням ближче до 100 мкм і вмісту α -

Al_2O_3 не більше 10 % (останнє $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) забезпечують хорошу змочуваність і задовільну швидкість розчинення глинозему в електроліті. Дуже дрібний глинозем порошок при транспортуванні і завантаженні в електролізну ванну; дуже крупний глинозем повільно розчиняється в електроліті, осідає на дні ванни і утворює осідання - коржі.

Крім усього іншого, існує ДСТУ на глинозем, по якому товарний глинозем повинен мати мінімальний вміст шкідливих домішок: Fe_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , оскільки усе більш електропозитивні метали виділятимуться на катоді в першу чергу, знижуючи якості отриманого металу. Домішки лужних металів розкладають кріоліт-глиноземний розплав по реакції $3\text{K}_2\text{O} + 2\text{AlF}_3 = 6\text{KF} + \text{Al}_2\text{O}_3$, де AlF_3 є найбільш дорогою складовою кріоліту. При розкладанні AlF_3 міняється також кріолітне відношення у ванні, що наводить надалі до зміни теплоємності електроліту і температури його плавлення. Шкідливою домішкою є вода (п. п. п.) в Al_2O_3 , яка в розплаві диссоціює, і H_2 виділяється на катоді замість Al , при цьому зменшується вихід по струму. Крім того, H_2O взаємодіє з фтористими солями, внаслідок чого виходить фтористий водень (HF) - дуже леткий і шкідливий для здоров'я і довкілля газ.

У Росії на більшості вітчизняних глиноземних заводів глинозем по хімічному складу відповідає сучасним вимогам. По фізико-мінералогічеським характеристиках його можна віднести до глинозему борошністого типу. Американські заводи отримують і застосовують лише пісочний глинозем. Європейські і японські заводи застосовують борошністий, частково пісочний і недообпалений глинозем.

1.4.1 Кількісний і якісний аналіз сировини

У зв'язку з розширенням сировинної бази глиноземної промисловості за рахунок використання низькоякісної сировини стає актуальною проблема його кількісного і якісного мінералогічного аналізу. Це викликано ще і тим,

що речовий склад руди навіть одного родовища відрізняється за змістом основних мінералів і домішкових з'єднань. Для правильної технологічної оцінки такої сировини необхідний фізико-хімічний аналіз не лише вихідних продуктів, але і хімічних сполук, що утворюються в результаті взаємодії їх з лужно- розчинами алюмінатів.

На підставі отриманих даних і раніше вивчених закономірностей можна скласти детальну картину поведінки всіх мінералів сировини на різних стадіях технологічного процесу, що дозволяє з'ясувати причини втрат коштовних компонентів і знайти шляхи підвищення ефективності їх витягання.

1.4.2 Технологічна проба

Ці види аналізу необхідні для уточнення хімічного складу руди, розподіли елементів по мінералах і ралогічному складу, уточнення діагностики мінералів, характер зростків і асоціацій мінералів.

Вже на рівні дослідження будь-якого вигляду сировини результати петрографічного, хімічного і рентгеноструктурного аналізу, а також дані про процеси формування гірських порід дозволять оцінити можливість застосування до них вже існуючих або нових технологій. Існує можливість вивчити варіанти попереднього збагачення низькоякісної сировини із здобуттям кондиційних продуктів і подальшою їх переробкою із створенням ефективних маловідхідних технологій. Боксити досліджуються тими ж методами, що і інші гірські породи і руди. Для загальної оцінки якості бокситів необхідно виробляти повний хімічний аналіз. Якісне вивчення мінералогічного складу бокситу і продуктів його переробки може бути проведене за допомогою мікроскопічного, гік-спектроскопічного, термічного, електронномікроскопічного, фазового хімічного і рентгенівського методів, так само як і фарбування органічними фарбниками. Фарбування органічними фарбниками використовується як метод вивчення

глинистих порід. Цей метод заснований на здатності органічних фарбників міняти колір залежно від міцності закріплення його на поверхні глинистих мінералів різної будови.

Існує кількісний мінералогічний аналіз бокситів, для якого використовують термічні методи, метод фазового хімічного аналізу, рентгенівський і інколи оптичні методи. Термічний метод дає можливість визначати вміст невеликого числа мінералів за умови чіткого виявлення початку і кінця термічного ефекту. Точність даного методу 5 - 10%. Оскільки гіббсит, діаспор, беміт, каолінит і кварц є основними породостворюючими мінералами бокситів, вперше даний метод був застосований до них. Таким чином, маючи в своєму розпорядженні дані мінералогічного аналізу, можна скласти детальний опис поведінки всіх мінералів сировини, що переробляється, на різних стадіях технологічних переділів і вивчити вплив на них вихідного речового складу бокситу.

1.4.3 Оксиди і гідроксиди алюмінію

У природі знайдено п'ять модифікацій гідроксиду алюмінію: діаспор, беміт, гіббсит, байерит, нордстрандит - і одна модифікація оксиду алюмінію - корунд. Інші оксиди і гідроксиди алюмінію є штучними продуктами.

Природні гідроксиди алюмінію утворюються в наступній послідовності:

алюмогель —> беміт —> байерит —> гіббсит

Причому швидкість процесу залежить від температури і лужності середовища і збільшується з їх підвищенням. У таблиці. 1.7 приведені основні фізичні властивості гідроксидів і оксидів алюмінію.

Гіббсит (гідраргіліт) - гідроксид алюмінію $Al(OH)_3$. Це один з основних глиноземвмісних мінералів бокситу, що є основним проміжним продуктом в лужних способах виробництва глинозему. Він кристалізується в моноклінній системі. У елементарному кристалічному вічку знаходяться

шість іонів Al^{3+} і 24 іони OH^- , тобто шість молекул $Al(OH)_3$. Структура гіббситу побудована з алюмогідроксильних шарів, які складені з подвійних шарів гідроксильних груп з розташованим між ними шаром іонів Al^{3+} . Кожен іон алюмінію Al^{3+} оточений шістьма групами OH^- , створюючими октаедр.

Таблиця 1.7 - Фізичні властивості гідроксидів і оксидів алюмінію

Назва мінералу	Щільність(d), г/см ³	Твердість за шкалою Мооса	Кристалічна система	Елементарне вічко
Гіббсит	2,420	2,5-3,5	Моноклінна	$6Al(OH)_3$
Байеріт	2,487-2,529	2,5	Моноклінна	$4Al(OH)_3$
Беміт	3,010-3,060	3,5-4,0	Ромбічна	$4AlO(OH)$
Діаспор	3,300-3,500	6,5-7,0	Ромбічна	$4AlO(OH)$
$\gamma-Al_2O_3$	3,500-3,770	—	Кубічна	$7Al^{3+} + 32O^{2-}$
Корунд	3,950-4,020	9,0	Тригональна	$2Al_2O_3$

Октаедри зчленовані ребрами, утворюючи гексагональну сітку. Алюмогідроксильні шари зв'язані між собою водневими зв'язками, що є порівняно із звичайними валентними менш міцними, тому в кристалів гіббситу характерна шестивугольнотаблицата подоба і досконала спайність по (001). Кристалічна структура гіббситу шарувата. Кожен шар складається з двох листів, складених гідроксильними іонами паралельно площини (001), між якими розташований аркуш катіонів Al^{3+} . Гідроксильні іони в шарі утворюють декілька спотворену щільну гексагональну упаковку. У проекції на площину (001) виходить мережа шестикутників, утворених групами іонів OH^- . Іони алюмінію, розташовуючись також по кутах правильного шестикутника, займають центри шестикутників, що складаються з іонів OH^- (рис. 1.3, а). У ґратах гіббситу катіони Al^{3+} займають лише дві третини шестикутників. Кожен заповнений шестикутник є спотворений октаедр, склад якого можна виразити формулою $Al(OH)_6^{3-}$. Октаедри об'єднані в кільця по шість штук в кожному (рис. 1.4). Склад кілець $Al_6(OH)_{24}^{6-}$, в них кожен октаедр має по два загальні іони OH^- з обома сусідніми октаедрами. З сукупності кілець $Al_6(OH)_{24}^{6-}$ із загальними гідроксильними іонами і побудовані потрійні шари в ґратах гіббситу.

Потрійні шари зчленовані так, що в кожному аніон OH^- одного шару протистоїть кожному гідроксильному іону наступного шару (рис. 1.3 б). Між собою потрійні шари стримуються гідроксильними зв'язками, які менш міцні в порівнянні із звичайними валентними.

У основній своїй масі гіббсит в земній корі поширений як тонкочешуйчатий або скритнокристалічний. Гіббсит, що утворюється при розкладанні розчинів лужних алюмінатів в процесі декомпозиції, в основному складається з листувато-пластинчастих часток і псевдосферолитів (рис. 1.5).

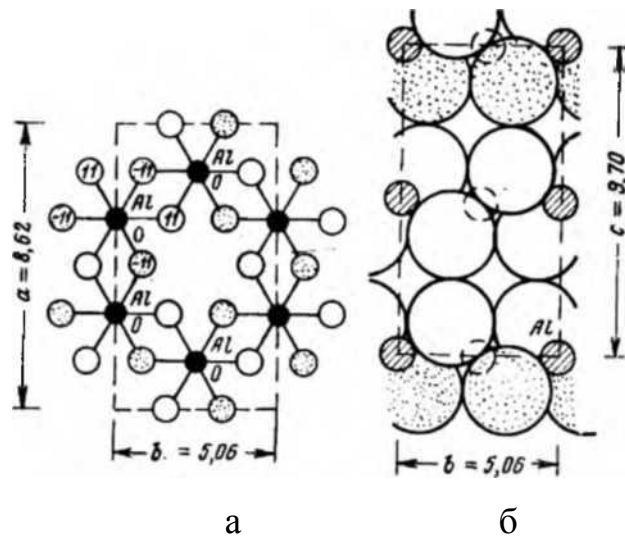


Рисунок 1.3 - Структура гіббситу: а - проєкція ґрат на площину (001), б - поперечний вигляд трьох шарів

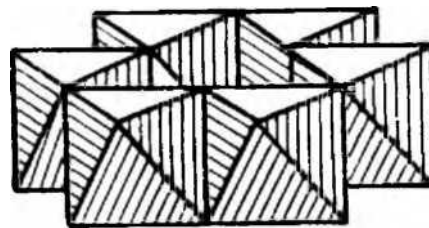


Рисунок 1.4 -. Кільце з шести октаєдрів - полімер $\text{Al}_6(\text{OH})_{24}^{6-}$

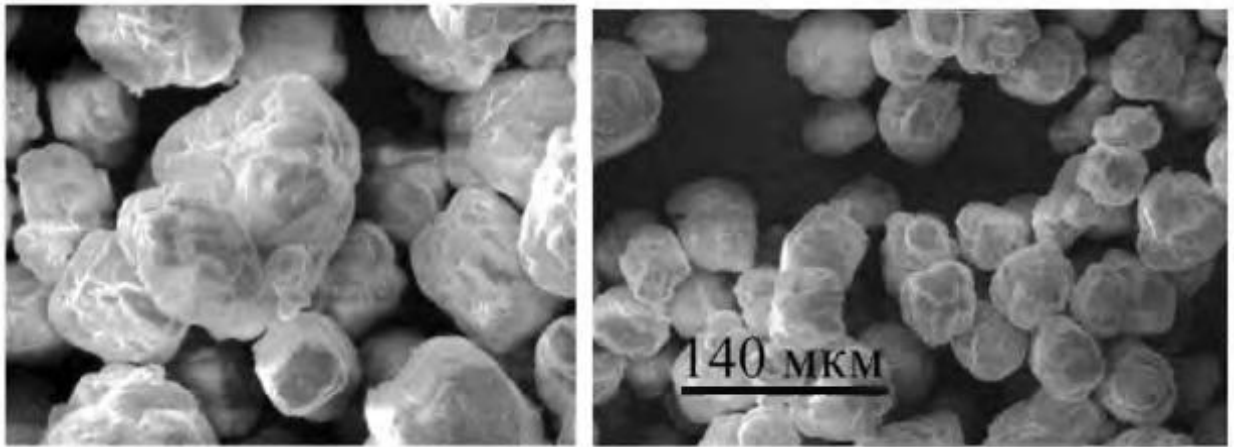


Рисунок 1.5 - Промисловий гідроксид алюмінію (гіббсит), отриманий на Уральському алюмінієвому заводі

Гіббсит є найстійкішим з'єднанням алюмінію в природі. Хімічний склад: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 65,36 \%$, $\text{H}_2\text{O} = 36,64 \%$. У вигляді ізоморфних домішок зустрічаються до 2% Fe_2O_3 , а також $\text{Ga}_2\text{O}_3 = 0,006 \%$. Криві нагрівання гіббситу мають два і три ендотермічні ефекти залежно від його походження. Обезводнення при термічному нагріванні супроводиться перебудовою кристалічної решітки. У інтервалі температур від 200°C до 290°C віддається $0,5$ молекул H_2O ; при $290-320^\circ\text{C}$ – $1,5$ молекули H_2O і утворюється з'єднання беміт; при 500°C віддається останній моль H_2O з кристалізацією $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Гіббсит володіє амфотерними властивостями. З великою швидкістю взаємодіючи і з лужними розчинами, утворюючи відповідні алюмінати, і з кислими розчинами, утворюючи солі алюмінію відповідних кислот. З лужними розчинами швидкість реакції висока вже при $80-100^\circ\text{C}$.

Байеріт ($\text{Al}(\text{OH})_3$), названий на честь К.І. Байера, кристалізується в моноклінній системі. Володіє малою спайністю. Вигляд кристала – шестикутні призми, елементарне вічко – $4\text{Al}(\text{OH})_3$. Подібно до гіббситу, байеріт володіє шаруватою структурою з потрійними шарами. У проміжних потрійних шарах всі октаедри звиродніли в порожні тригональні призми (рис. 1.6). Байеріт відрізняється від гіббситу правильністю розташування гідроксидів сусідніх шарів. Аніони в структурі байерита утворюють

псевдотригональну спотворену щільну упаковку. Третя частина атомів водню розташовується в октаедричних порожнечах усередині кисневих шарів, останні займають порожнечі тетраєдрів між сусідніми пакетами. В байерита досконала спайність по (001) і характерна голкоподібна подоба. Кристали байерита дуже дрібні (1-20 мкм), клиновидні.

Байеріт переважно отримують штучним шляхом, і в бокситах він зустрічається у край рідко. Дане з'єднання кристалізується при карбонізації розчинів алюмінатів, потім переходить в гіббсит. Крива нагрівання аналогічна термограмі гіббситу.

Байеріт штучно може бути також отриманий при швидкому розкладанні розчину алюмінату. Це дуже нестійке з'єднання, швидко переходить в лужному розчині в гіббсит, особливо при підвищеній температурі.

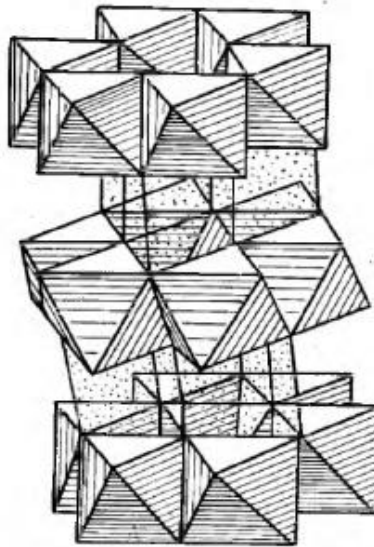


Рисунок 1.6 – Структура байериту

Нордстрандіт - один з політипів гіббситу; найчастіше зустрічаються радіально-променистих агрегатах. Кристалізується в триклинній системі, твердість - 4 од., щільність - $2,4 \text{ г/см}^3$. Крива нагрівання мінералу аналогічна термограмі природного гіббситу і відрізняється лише більшою інтенсивністю ендоефекту при $500\text{-}600^\circ\text{C}$. Штучно може бути отриманий при осадженні

$\text{Al}(\text{OH})_3$ з аміачного розчину хлористого алюмінію при високому рН і тривалому старінні осаду.

Алюмогель - особливе місце серед гідроксидів Al займає алюмогель - аморфний або колоїдний різновид $\text{Al}(\text{OH})_3$, кристалічна будова якого не виявляється на рентгенограмах. До цього різновиду відносять свіжообложені гелі гідроксиду алюмінію, випадні при нейтралізації лугами розчинів солей алюмінію або кислотами розчинів алюмінатів. Для алюмогеля характерна відсутність кристалічної будови, високий вміст води і висока хімічна активність. Висушений при 300-400°C алюмогель володіє високими адсорбційними властивостями. Алюмогель нестійкий і з часом перетворюється на гіббсит.

Беміт - AlOOH , один з основних глиноземовмісних мінералів бокситів, зазвичай дисперсний і знаходиться в слабокристалічній або скритнокристалічній формі. Беміт кристалізується в ромбічній системі. Елементарне вічко має склад $\text{Al}_4\text{O}_4(\text{OH})_4$, що відповідає чотирьом молекулам AlOOH . Кристалічна структура беміту подібна до структури лепідокрокиту FeOOH (рис. 1.7). Кожен іон Al^{3+} оточений шістьма іонами кисню, розташованого по вершинах спотворених октаєдрів. Октаєдри зв'язані між собою в ланцюзі паралельно вісі a, ланцюги сполучені один з одним бічними зв'язками (через ребра октаєдрів) в безперервні подвійні октаєдричні шари паралельно вісі (010), тобто перпендикулярно площини креслення (у вертикальному напрямі).

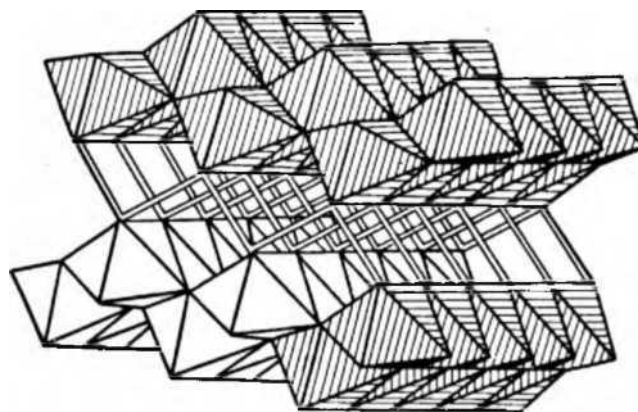


Рисунок 1.7 – Структура беміту

Подвійні шари сполучені між собою водневими зв'язками у вигляді О-Н-О-Н-О. Іони кисню, що знаходяться усередині подвійних октаедричних шарів, пов'язані лише з іонами алюмінію. Зовнішні іони кисню пов'язані з іонами водню і алюмінію. Вважається, що гідроксильні іони в структурі беміту відсутні. Відмінність структури беміту і діаспора полягає в тому, що в діаспорі всі атоми кисню сполучені між собою водневим зв'язком, а в беміті лише половина з них.

Теоретичний хімічний склад мінералу: Al_2O_3 - 85 %, H_2O - 15 %, проте в бокситах беміт завжди містить сторонні оксиди в межах 3-12 %, постійними з яких є TiO_2 і Fe_2O_3 . Штучно беміт може бути отриманий випаленням гіббситу або байериту при 330°C або обробкою гіббситу водою або лужним розчином при температурі вище 130°C , а також при старінні аморфного гідроксиду алюмінію. Розчинність даного мінералу в технологічному циклі залежить від його дисперсності і особливості структури. Тонкодисперсний і полікристалічний беміт добре розчиняється вже при температурі 190°C і концентрації каустичного лугу в розчині 250-280 г/л. Беміт добре ідентифікується по оптичних властивостях і ІЧ-спектрах (ν_{OH} - $3000\text{-}3500\text{ см}^{-1}$).

Діаспор - AlOOH , має той же склад, що беміт. Назва по-грецьки означає «розсіювання», що вказує на здатність цього мінералу при нагріванні розтріскуватися і розпадатися на дрібні частини. Діаспор є одним з основних глинозёмовмісних мінералів бокситу. Кристалізується в ромбічній системі, елементарне вічко містить $\text{H}_4\text{Al}_4\text{O}_8$, що відповідає чотирьом молекулам AlOOH . Структура діаспора і проекція її на площину (100) представлені на рисунках 1.8 і 1.9. У щільній гексагональній упаковці іонів кисню розміщуються іони Al^{3+} кожен з них зв'язаний з трьома іонами O^{2-} . Зазвичай вважають, що іони водню розташовуються симетрично між парами іонів кисню (вірогідні місця положення протонів показані на рисунку 1.9 зірочками), тобто є самостійними катіонами.

Кристали природного діаспору зазвичай тонкопластинчасті, інколи голкові, рідше таблитчасті, поширені у вигляді листових або тонкочешуйчатих зростків. Для синтетичного діаспора зазвичай характерні голкові кристали.

Хімічний склад: Al_2O_3 - 85 %, H_2O - 15 %. Для нього характерний ізоморфне заміщення алюмінію марганцем, хромом, 3-валентним залізом до 4-6 %. Крива нагрівання має один ендоефект (400-650°C). При цьому відбувається виділення конституційної води, руйнування ґрат діаспору і утворення α - Al_2O_3 . Отриманий в даному інтервалі температур α - Al_2O_3 добре розчиняється в лужних розчинах, завдяки своїй дисперсності і недосконалості структури. Здобуття даного мінералу можна здійснити штучним шляхом, витримуючи беміт в гідротермальній бомбі при 300-500 °C. Діаспор - найбільш наполегливий різновид гідроксиду алюмінію при розчиненні в розчинах лужних алюмінатів. Для досягнення високої швидкості взаємодії в лужних розчинах температура має бути не нижче 230 °C.

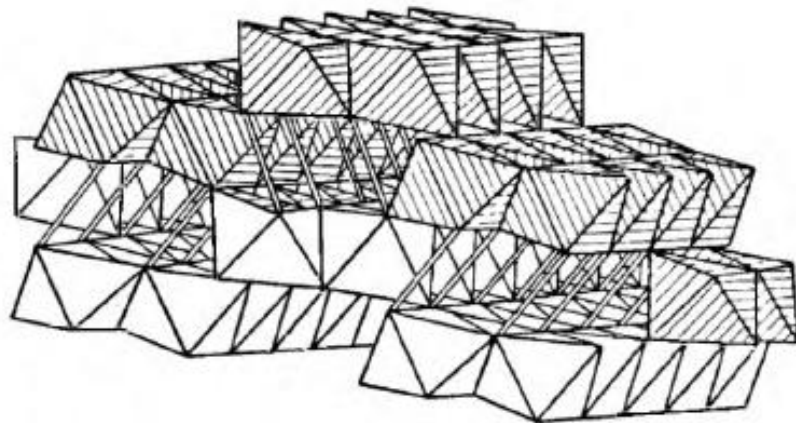


Рисунок 1.8 – Структура діаспору

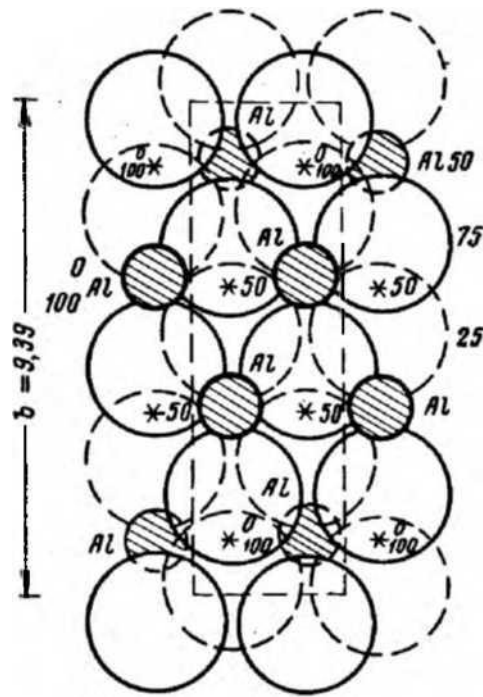


Рисунок 1.9 – Кристалічна структура діаспору

Оксид алюмінію (Al_2O_3) підрозділяється по будові кристалічної решітки на α - і γ -модифікаціях: α - Al_2O_3 і γ - Al_2O_3 . Форма α - Al_2O_3 , або корунд, відома з прадавніх часів, вона є єдиною формою оксиду Al, що зустрічається в природі. Природний корунд представлений як простими (наждак), так і дорогоцінними різновидами (безбарвний лейкосапфір, синій сапфір, червоний рубін і ін.). Штучні рубіни отримують плавленням корунду у присутності невеликої кількості оксиду хрому, а сині сапфіри - оксиду титану. Здобуття штучних рубінів останнім часом знайшло велике вживання в лазерній промисловості і інших галузях техніки.

Кристалізується α - Al_2O_3 в тригональній системі, з характерним веретено- і бочкоподібним габітусом кристалів і повною відсутністю спайності. Елементарне вічко складається з чотирьох іонів Al^{3+} і шести іонів O^{2-} , що відповідає двом молекулам Al_2O_3 . Кристалічна структура α - Al_2O_3 (рис. 1.10) представлена у вигляді груп Al_2O_3 по кутах двох ромбодрів, складових елементарного вічка. Іони O^{2-} знаходяться в щільній гексагональній упаковці і розташовані листами перпендикулярно потрійній вісі, причому листи накладені один на іншій. Іони Al^{3+} розташовані між

двома такими листами - шестикутниками з незаселеним центром - і заповнюють дві третини октаедричних порожнеч.

Корунд оптично негативний, $N_m = 1,767$; $N_g = 1,759$. Для нього характерна висока твердість (9 за шкалою Мооса), відсутність гігроскопічності. Щільність $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 4 г/см^3 ; температура плавлення - 2050°C , кипіння - $3400\text{-}3700^\circ\text{C}$.

Корунд найбільш хімічно стійок по відношенню до багатьох хімічних реагентів і розплавів. Він дуже повільно реагує з розчинами кислот і лугів навіть при високій температурі.

Штучний корунд може бути отриманий плавкою глинозему бокситу в електропічах, а також нагріванням гідроксидів Al або γ -глинозему. Всі види гідроксидів Al при нагріванні до 1200°C перетворюються на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

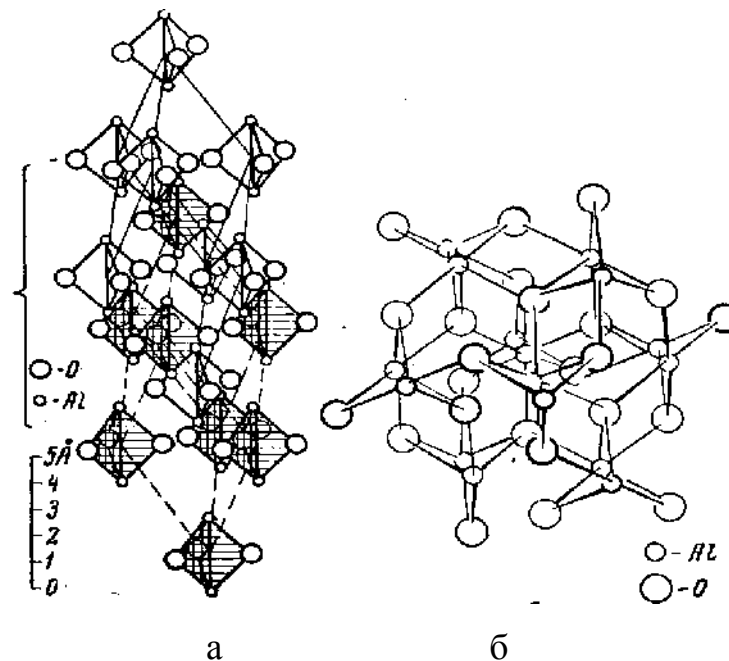


Рисунок 1.10 – Структура корунду - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: а - елементарне вічко (головна вісь - в площині креслення); б - група атомів, обмежена фігурною дужкою на а (головна вісь майже перпендикулярна площині креслення)

Форма $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в природі невідома. Її можна отримати обезводненням гіббситу, байериту і біміту при $400\text{-}950^\circ\text{C}$.

Оксид алюмінію кристалізується в кубічній системі, будучи структурним аналогом шпинелі (рис. 1.11). В шпинелі ($\text{Me}^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$) на 32

іони кисню доводиться 24 іони металу. Елементарне вічко $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ також містить 32 іони кисню, на яких доводиться 21, 1/3 іона металу. Це пов'язано з тим, що в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ іон Al^{3+} грає роль і Me^{2+} , і Me^{3+} катіонів. Іони Al^{3+} розподілені статистично по восьми тетраедром і 16 октаедричним положенням. Скритнокрісталічний $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ відрізняється великою дисперсністю і гігроскопічністю, особливо якщо був отриманий обезводненням при низьких температурах (500-600°C). На цьому засновано вживання його для осушення повітря, для регенерації відпрацьованих мінеральних масел і для інших цілей. Також схильні до коливань залежно від температурних умов здобуття і показник заломлення 1,63-1,69 і щільність 3,22-3,77. Нижні значення відповідають температурі 450-500°C, а верхні - 950-1050°C. При подальшому підвищенні температури $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходить в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Температура переходу γ в α залежить від природи стабілізуючого оксиду. У присутності H_2O температурний інтервал перетворення - 850-1050°C; у присутності Li_2O перехід здійснюється при температурі більше 1500°C.

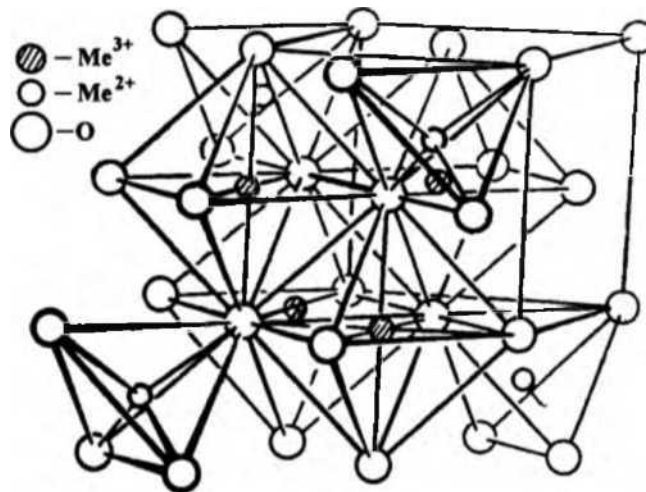


Рисунок 1.11 – Структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Модифікація $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ амфотерна, добре розчиняється в кислотах і лугах. При 490-500°C легко взаємодіє з HF , утворюючи AlF_3 . Це застосовується в системах сухої газоочистки при електролітичному здобутті Al .

γ - Al_2O_3 - проміжний продукт дегідратації всіх гідроксидів алюмінію, він підрозділяється на наступні модифікації:

- *низькотемпературні*, такі, що утворюються при $t < 800^\circ\text{C}$; до них відносяться: χ , η , γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $0 < n < 0,6$.

- *високотемпературні*, отримані при $t > 900^\circ\text{C}$. До них відносяться: χ , θ , δ - Al_2O_3 .

Великий вплив на структуру і температурний інтервал стійкості метастабільних фаз роблять домішки, структура вихідного матеріалу і умови його термообробки.

Гіббсит \rightarrow беміт $\rightarrow \chi \rightarrow \gamma \rightarrow \chi \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 .

Байеріт \rightarrow беміт $\rightarrow \eta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 .

Беміт $\rightarrow \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3

Діаспор $\rightarrow \alpha$ - Al_2O_3

На рисунку 1.12 представлені температурні області стійкості перехідних форм гідроксидів і оксидів алюмінію, отримані при термічній обробці даних зразків.

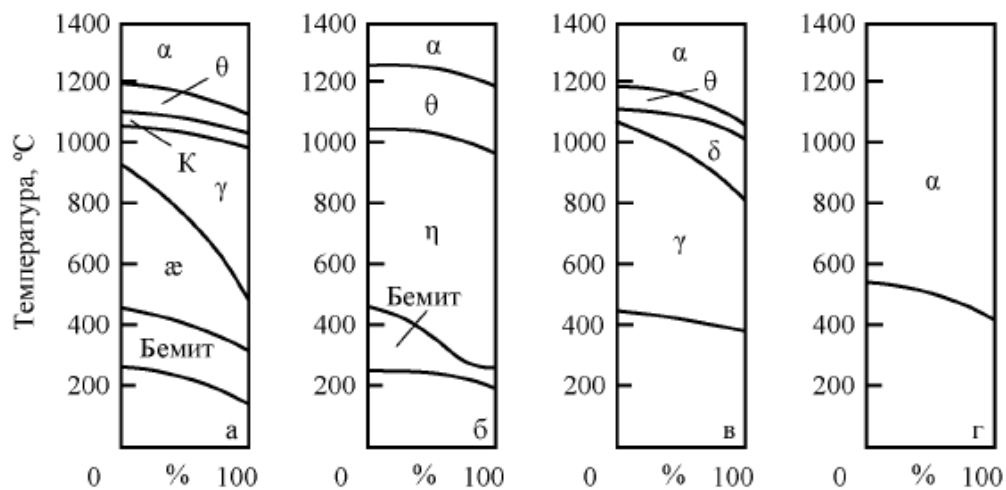


Рисунок 1.12 – Температурні області стійкості перехідних форм гідроксидів і оксидів алюмінію: а) гіббсит; б) байеріт; в) беміт; г) діаспор

Процентний вміст окремих фаз залежно від температури визначається точками пересічення температурних горизонталей з пограничними кривими

областей існування суміжних фаз. Показано, що термічне розкладання гідроксидів алюмінію, за виключенням діаспора, супроводиться створенням спочатку слабкої кристалічної речовини, яка надалі через серію проміжних фаз перетворюється на добре відкрystalізований корунд.

Зараз можна виділити два напрями в поглядах на структуру оксиду алюмінію. Одні дослідники вважають, що існує дві модифікації: γ - Al_2O_3 з щільною кубічною упаковкою і α - Al_2O_3 з гексагональною упаковкою іонів кисню, - а зміну питомої активності оксиду алюмінію з температурою пояснюють різкою величиною питомої поверхні матеріалу.

У ряду «гідроксид-оксид алюмінію» різними дослідниками відмічається декілька варіантів перетворень при одному кінцевому продукті- α - Al_2O_3 . На рисунку 1.13 фазової діаграми Al_2O_3 - H_2O показані поля стабільності гідроксидів алюмінію залежно від температури і тиску (по Ервіну і Осборну). Як видно з діаграми, поле нижче 130°C зайнято гіббситом; поля між 130°C і 385°C при тиску нижче 140 кг/см^2 зайнято бемітом, а при тиску вище 140 кг/см^2 поле беміту тягнеться в температурному інтервалі між 130 і 300°C . Поле стійкості діаспора простирається тільки в області високих тисків в межах температур від 275°C до 415°C . Все останнє поле зайняте корундом.

На діаграмі є точка пересічення трьох пограничних кривих (т. А), зокрема корунд - діаспор, діаспор - беміт, беміт - корунд. У цій точці діаспор, беміт і корунд знаходяться в рівновазі між собою і водяним паром. Тиск в ній відповідає $140,6 \text{ кг/см}^2$.

Для всіх даних схем характерні складність і багатоступінчастість в перетвореннях гіббситу і беміту на відміну від діаспора. Це може бути пояснено вихідними структурами гідроксидів. Однаковий тип упаковки діаспорової і корундової структур дозволяє їм легко здійснювати цей перехід. Дорога ж бемітової структури до тієї ж рівноважною корундовою лежить через ряд модифікацій - від щільної кубічної до щільної гексагональної.

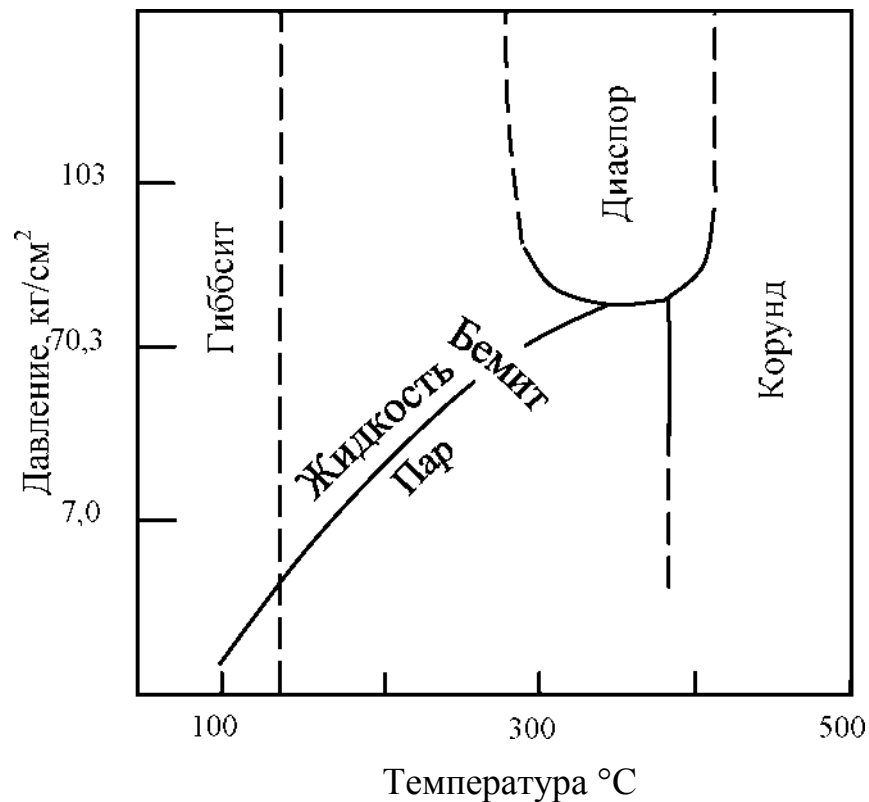


Рисунок 1.13 – Діаграма рівноважного стану Al₂O₃-H₂O за даними вчених Ервіна і Осборна

1.5 Класифікація способів здобуття глинозему

В даний час глинозем виробляється на основі гідро-, піро- і пірогідрометалургійних методів. Вибір того або іншого методу визначається фізико-хімічними властивостями алюмовмісних мінералів і домішок, що містяться в бокситі. Нижче на рисунку 1.14 приведені дані зміни розчинності основних оксидів, що містяться в бокситовій сировині, залежно від рН середовища.

З приведених даних виходить, що оксид алюмінію розчиний як в кислих, так і в лужних розчинах, що пояснюється його амфотерними властивостями і високою спорідненістю до кисню; SiO₂ - переважно розчиний в лужних розчинах; Fe₂O₃ - в кислих. Таким чином, спосіб переробки алюмінієвої руди визначається вмістом основних домішок в ній. В разі наявності великої кількості залізовмісних мінералів в руді, найбільш

ефективними вважаються лужні способи, при яких оксид заліза є баластною складовою, оскільки не переходить в розчин, а залишається в червоному шламi. В даний час у всьому світі застосовують лише лужні, піро- і гідрометалургійні способи виробництва глинозему.

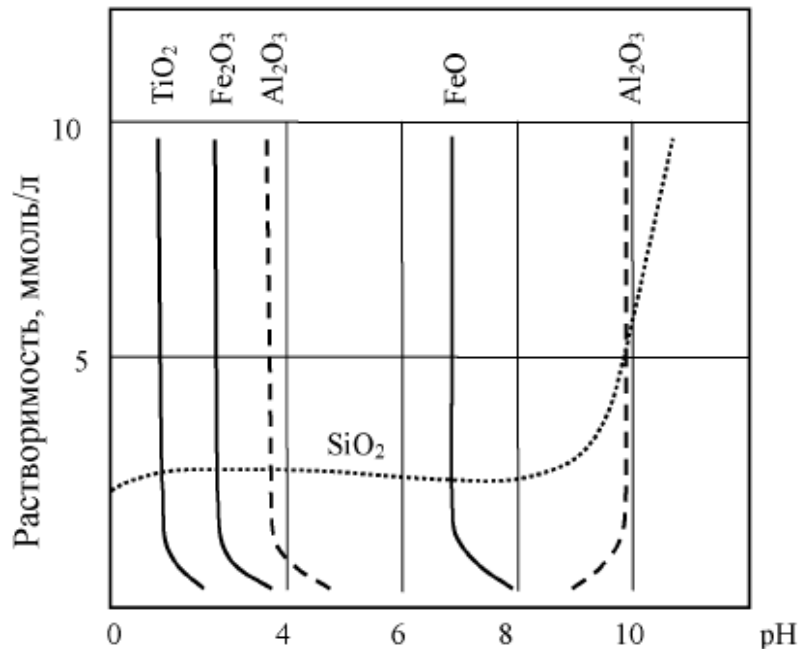


Рисунок 1.14 – Розчинність оксидів деяких металів залежно від рН середовища

Якщо окрім заліза в руді присутній в достатній кількості і кремній, то можуть використовуватися способи, при яких кремнезем зв'язується в малорозчинні з'єднання. До таких способів відносяться піро-гідрометалургійні (спікання). Кремній зв'язується в малорозчинне з'єднання - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

У зв'язку з нерентабельністю лужних методів переробки висококремнистої алюмінієвої сировини (каоліну, глини і ін.) із-за великого матеріального потоку, великої витрати вапняку і соди увага дослідників була направлена на розробку кислотних способів. У цих способах досягається перекид алюмінію до складу відповідної алюмінієвої солі з подальшою її термічною обробкою і здобуттям оксиду алюмінію.

Лужні способи здобуття глинозему залежно від якості сировини, що переробляється, підрозділяються на три групи:

I. Гідрометалургійні способи або гідрохімічні: 1) спосіб Байера (Миколаївський глиноземний завод); 2) гідрохімічний - спосіб Понамарєва-Сажина; 3) спосіб хімічного збагачення сировини;

II. Пірометалургічні способи: 1) спосіб спікання бокситів на основі 2- і 3-компонентної шихти; 2) спосіб спікання червоних шламів на основі 3- і 4-компонентної шихти; 3) спосіб спікання нефелінів; 4) спікання безлужної алюмосилікатної сировини на основі здобуття спеків, що саморозсипаються; 5) попередня термічна обробка сировини (бокситів, алунітів).

III. Комбіновані способи: 1) спосіб Байер-спікання (паралельний варіант) (Богословський і Уральський алюмінієві заводи); 2) спосіб Байер-спікання (послідовний варіант) (Павлодарський глиноземний завод); 3) Байер-гідрохімічні способи.

На рисунках 1.15 - 1.19 представлені ряд технологічних схем основних способів здобуття глинозему з різних видів сировини.

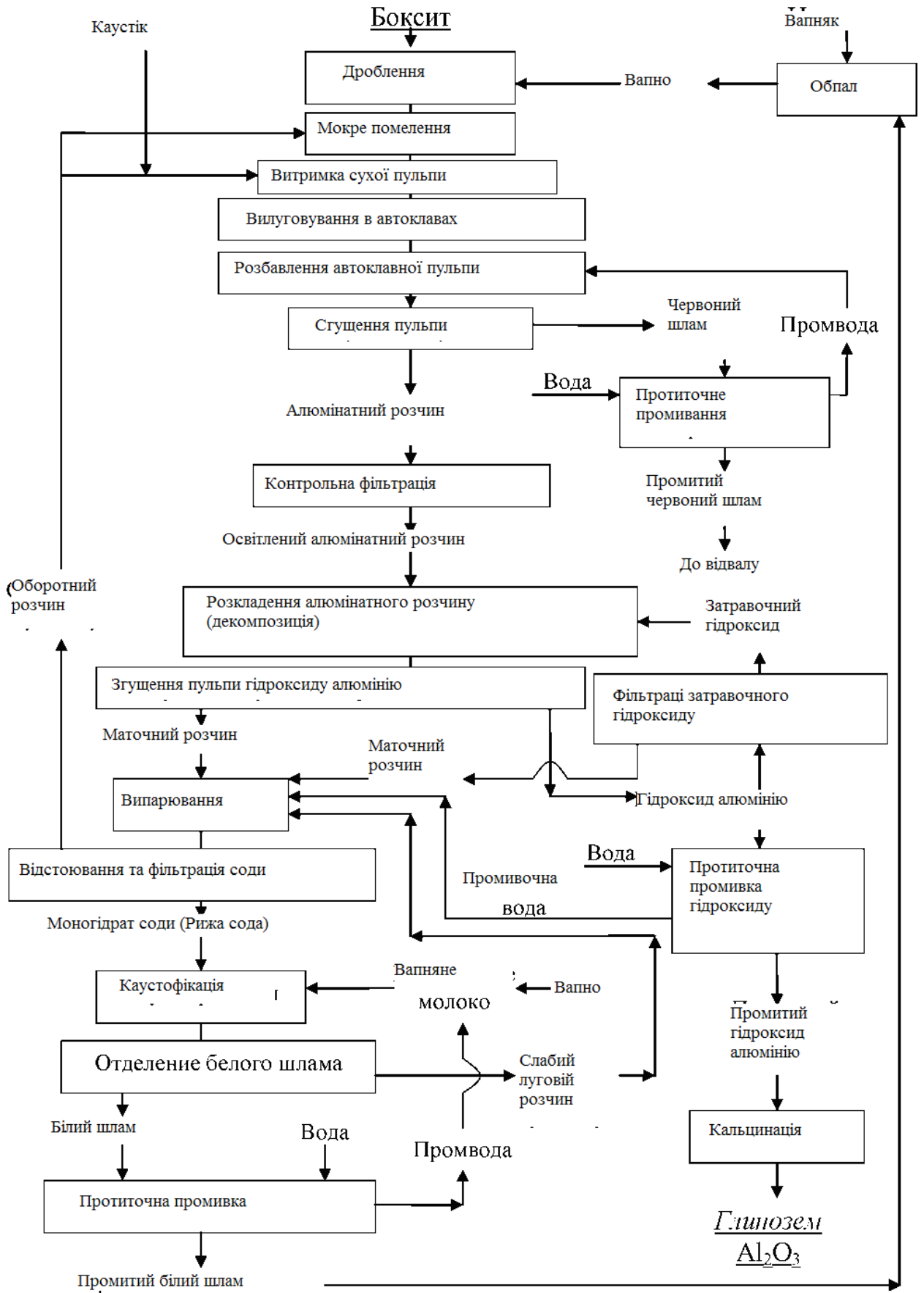


Рисунок 1.15 – Технологічна схема виробництва глинозему з бокситів за способом Байера

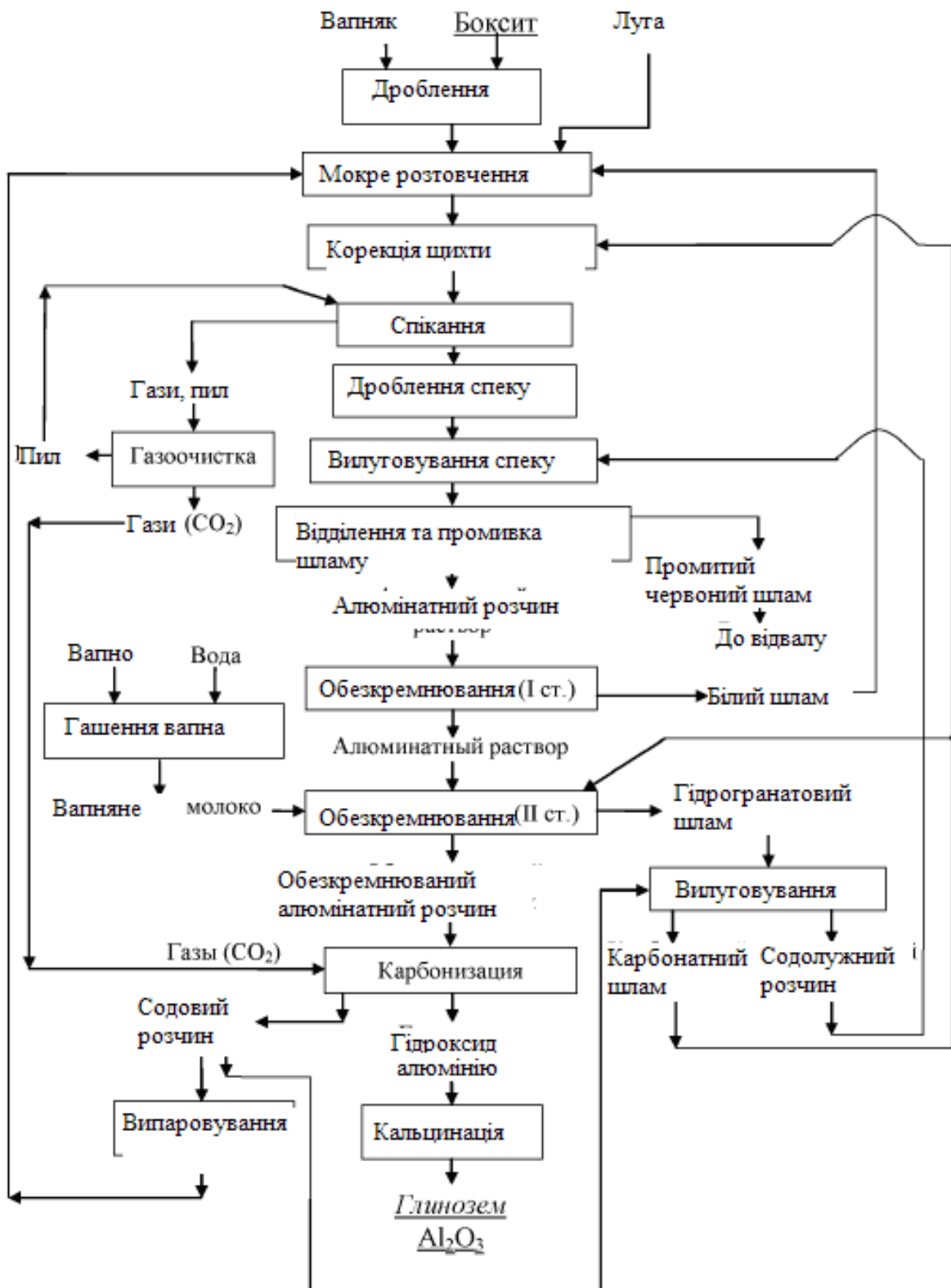


Рисунок 1.16 – Технологічна схема виробництва глинозему з бокситів за способом спікання

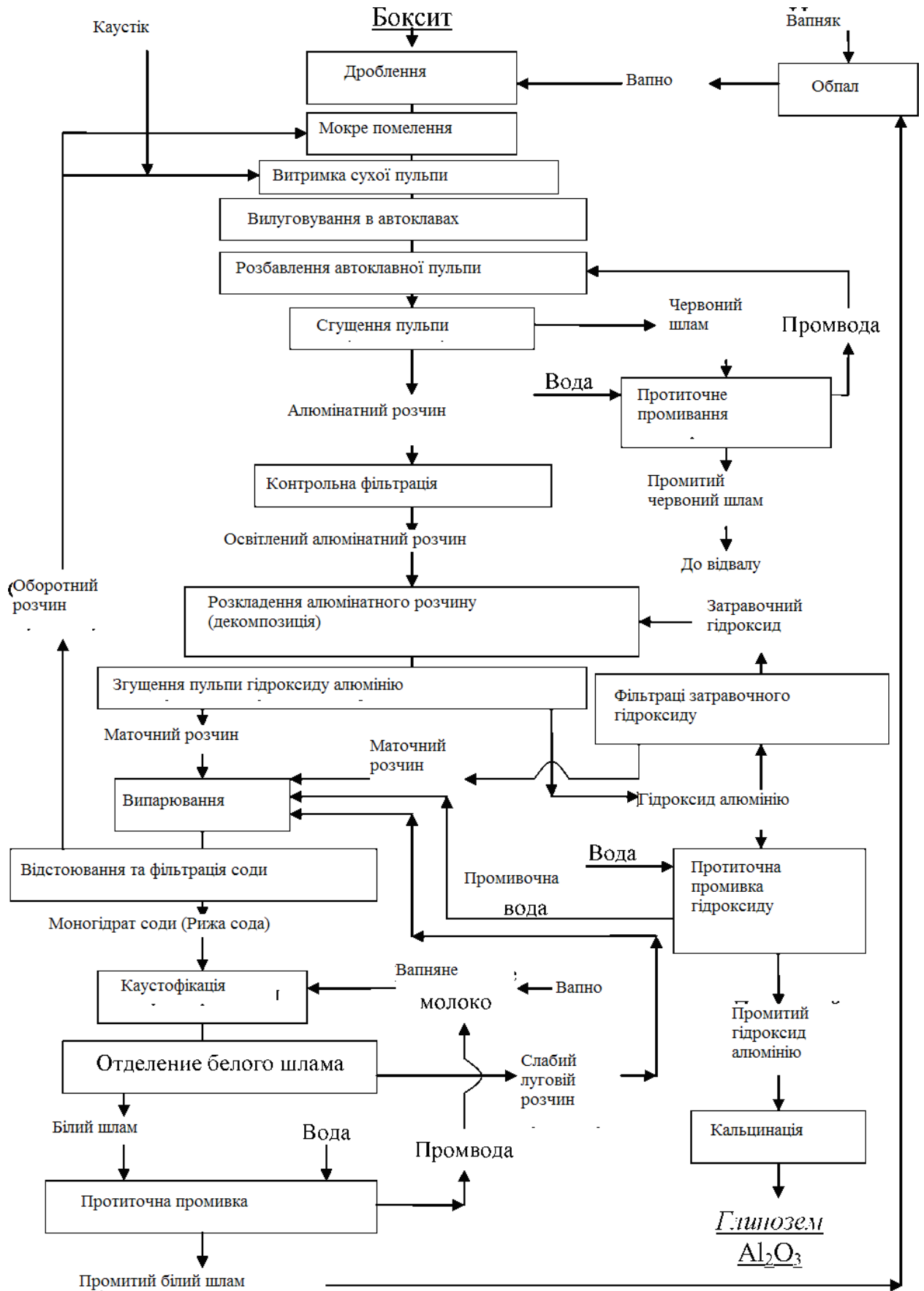


Рисунок 1.17 – Технологічна схема виробництва глинозему за способом Байер-спікання (послідовний варіант) з поверненням пилу на спікання

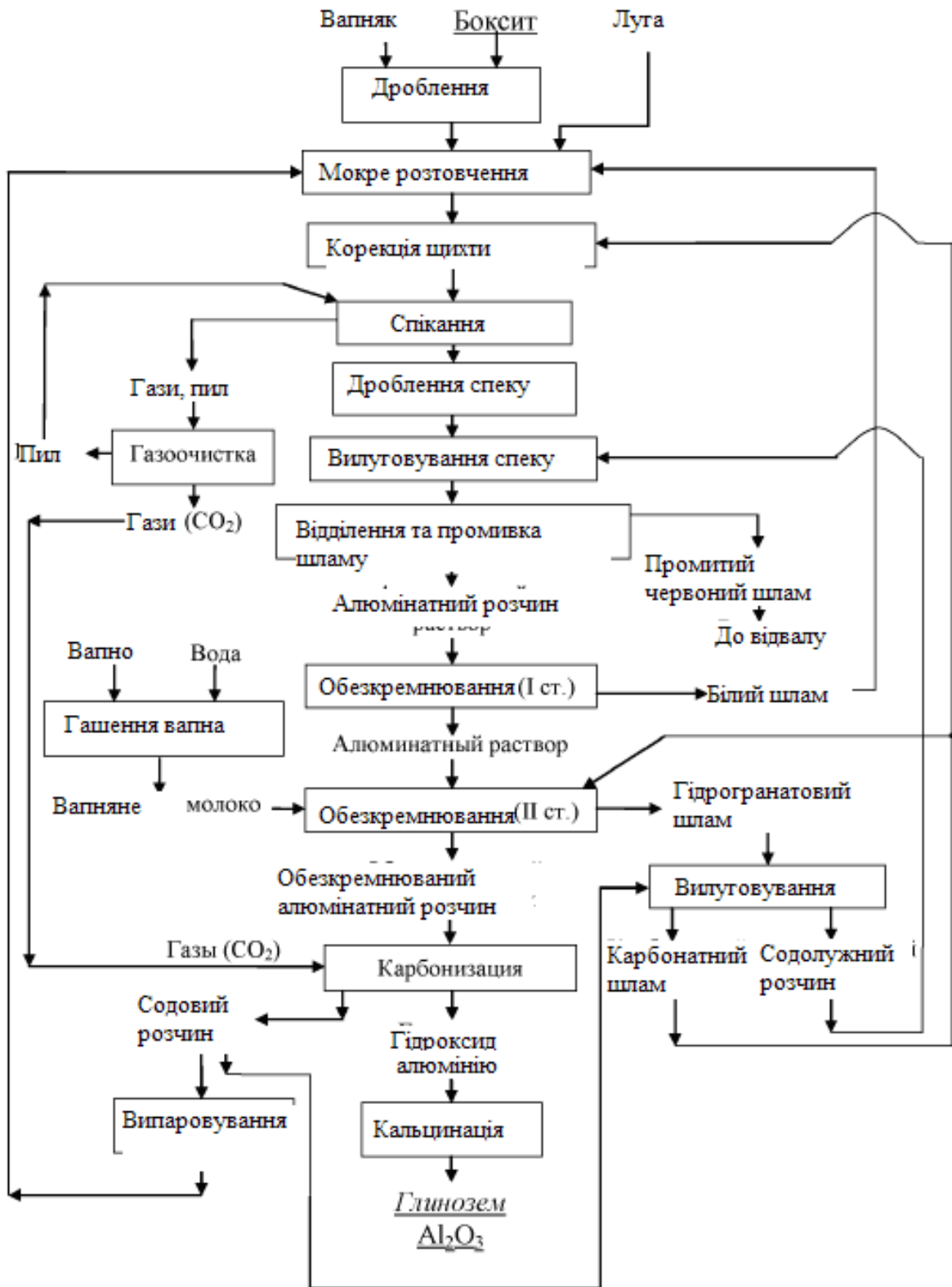


Рисунок 1.18 – Технологічна схема виробництва глинозему за способом Байєр-спікання (паралельний варіант)

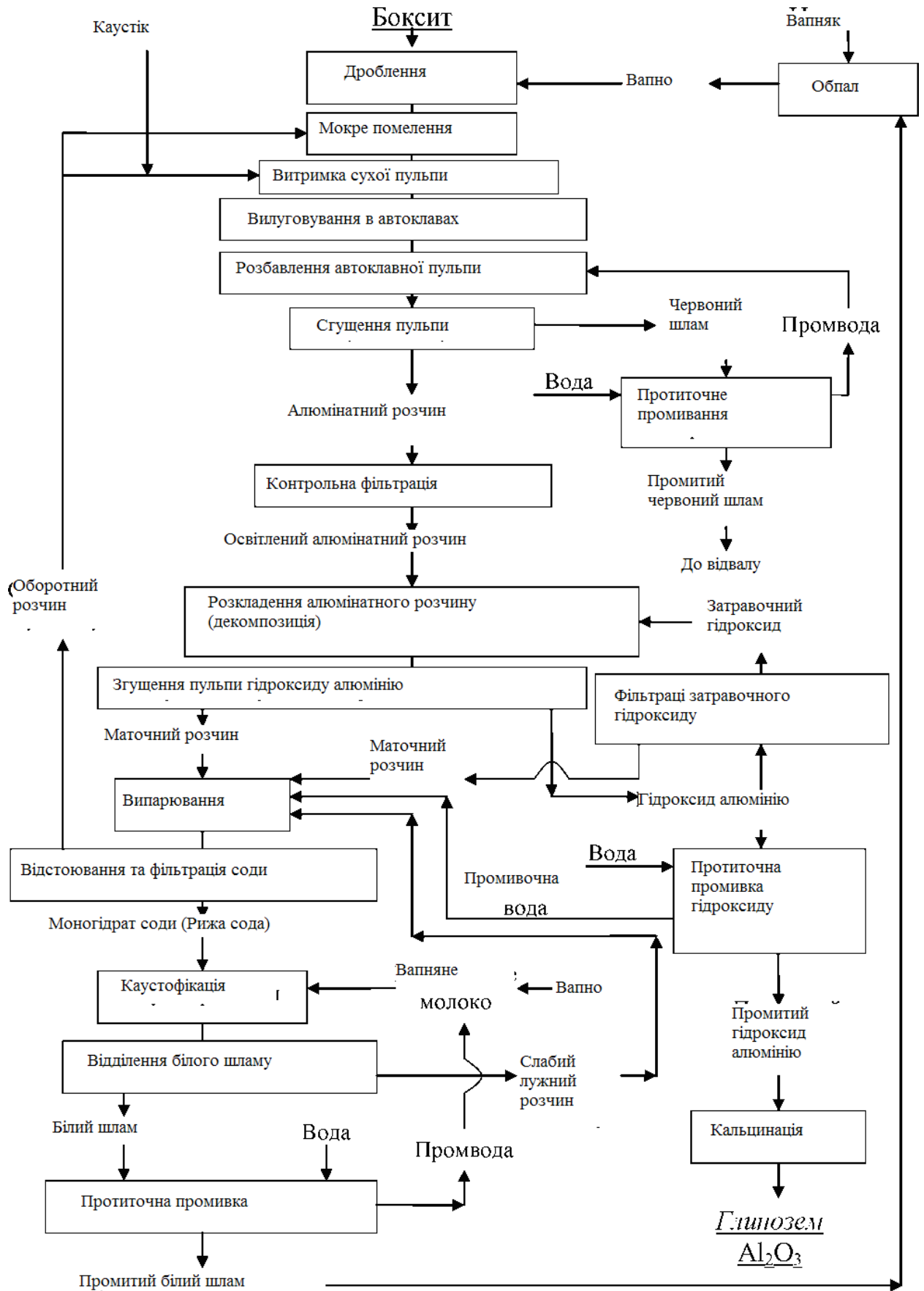


Рисунок 1.19 – Технологічна схема виробництва глинозему за способом нефелінів з вапняком

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Виникнення, видобуток і використання галію

У роки 1970 було виявлено, що з'єднання, що містять елементи галію і групи IIIA, володіють чудовими напівпровідниковими властивостями. З тих пір галій (Ga) поступово використовується як сировина в напівпровідниковій промисловості. Останніми роками вживання Ga було повністю розроблене з безперервним розвитком науки і техніки і прагненням людей до низьковуглецевої економіки і екологічно чистої енергії, і стало одним з найбільш важливих сировинних матеріалів в області сучасних напівпровідників (приблизно 80% загальний вжиток галію), сонячна енергія (близько 10% від загального вжитку галію), магнітні матеріали (~ 5% від загального вжитку галію) і широко використовуються в обороні, волоконно-оптичному зв'язку, аерокосмічному і інших областях. В даний час технологія виробництва галію низької якості (чистота < 99,99%) удосконалюється день за днем. Статистичні дані Геологічної служби США (USGS) від 2018 показують, що обсяг виробництва низькосортного первинного галію в 2017 у всьому світі склав ~ 315 тонн, що є збільшенням на 15% в порівнянні з 2016 274 тонн. Попит на галій високої чистоти збільшився з розробкою ефективних напівпровідникових приладів, оскільки в потоці вже присутні дуже невеликі кількості домішок, таких як Cu, Pb, Fe, Mg, Zn і Cr.

Загальний галій рідкий хімічний елемент з символом **Ga** і атомним номером 31. У періодичній таблиці він знаходиться в 4-му Періоді і є третім елементом 3. Основна група (група 13) або група бору. Це сріблясто-білий, легко розріджуваний метал. Галій не кристалізується в одну з металевих структур, що найчастіше зустрічаються, але в його найбільш стабільній модифікації в ромбічній структурі з димерами галію. Крім того, відомо шість інших модифікацій, які утворюються в особливих умовах кристалізації або під високим тиском. По своїх хімічних властивостях метал дуже схожий на алюміній.

У природі галій зустрічається лише в обмеженій мірі і зазвичай у вигляді домішки в алюмінієвих, цинкових або германієвих рудах; Галій - мінерали дуже рідкі. Відповідно, його також отримують як побічний продукт при виробництві алюмінію або цинку. Велика частина галію переробляється в напівпровідниковий арсенід галію, який в основному використовується для світлодіодів.

Видобуток. Галій є рідким елементом на Землі, з вмістом 19 ppm в континентальній корі, його вміст порівнянний з вмістом літію і свинцю. Це не відбувається елементарно, але лише зв'язано, переважно в алюмінієвих, цинкових або германієвих рудах. До руд, багатих галієм, відносяться боксити, цинкбленди і германіти.

Вміст галію зазвичай низький, тому в суринамському бокситі з найвищим відомим вмістом міститься лише галій 0,008%. Запаси бокситів в бокситах по всьому світу перераховані та оцінені в $1,6 \cdot 10^6$ тонни.

Більш вищі рівні аж до 1% галію зустрічаються в германіті. Лише на копальні Апекс в американському штаті Юта такі високі рівні в рудах, що була зроблена спроба видобутку для витягання галію. Проте це не вдалося через короткий час по причинах рентабельності.

Відомо лише небагато мінералів галію, у тому числі в Цумебе в Намібії галліт (CuGaS_2), Songeite ($\text{Ga}(\text{OH})_3$) і цумгалліт ($\text{GaO}(\text{OH})$).

Витягання і презентація. Галій отримують як побічний продукт виробництва алюмінію з бокситів в процесі Байера. Вихідним матеріалом є суміш алюмінату натрію і галату натрію, розчинена в розчині гідроксиду натрію. Різні методи можуть бути використані для відділення галію від алюмінію. Однією з можливостей є фракційна кристалізація за допомогою діоксиду вуглецю, при цьому гідроксид алюмінію спочатку переважно осідає, тоді як легше розчинний галат натрію накопичується в розчині гідроксиду натрію. Лише після подальших стадій процесу осідає гідроксид галію, змішаний з гідроксидом алюмінію. Потім суміш розчиняють в розчині гідроксиду натрію і галій витягують електролізом. Оскільки цей процес є енергоємним і працемістким, він використовується лише в країнах з низькими витратами, таких як Китайська Народна Республіка.

Галій також може бути отриманий безпосередньо з розчину гідроксиду натрію електролізом. Для цієї мети використовуються ртутні катоди, створюючі амальгаму галію при електролізі. Також можливо додати розчин з амальгамою натрію.

За допомогою спеціальних гідроксихінолінів як хелатотворних лігандів можна витягувати галій з їдкого натра за допомогою гасу і, таким чином, відокремити його від алюмінію. Інші елементи, які також витягуються, можуть бути розділені розбавленими кислотами. З'єднання галію, що потім залишилося, розчиняють в концентрованій соляній або сірчаній кислоті і електролітично відновлюють до металу.

Для багатьох технічних вживань потрібний дуже чистий галій, наприклад, для напівпровідників, він може інколи містити лише одну мільйонну частину сторонніх речовин. Можливими способами очищення є вакуумна дистиляція, фракційна кристалізація або зонна плавка. Кількість виробленого галію низька, 2008 був світовим первинним виробництвом 95 тонн. Іншим важливим джерелом є переробка галійвмісних відходів, з яких 2008 отримано ще 135 тонн галію. Основними країнами-виробниками є Китайська Народна Республіка, Німеччина, Казахстан і Україна, для утилізації галію - також Сполучені Штати, Японія і Великобританія.

У лабораторному масштабі галій можна отримати електролізом розчину гідроксиду галію в їдкому натрі на платинових або вольфрамових електродах.

Фізичні властивості. Галій - сріблясто-білий, м'який (Mohs Hardness: 1,5) метал. Він має незвично низьку температуру плавлення для металів, яка складає близько 29,76°C. Таким чином, це ртуть і металевий цезій з найнижчою температурою плавлення, яка також значно нижче, ніж в сусідніх елементах алюмінію і індія. За це відповідає, ймовірно, незвичайна кристалічна структура, яка на відміну від структур інших металів не володіє високою симетрією і тому не дуже стабільна. Оскільки температура кипіння 2204°C порівняно висока, галій має незвично велику площу, де він є рідким. Із-за складної кристалізації рідкий галій може бути охолоджений трохи нижчим за температуру плавлення (переохолодження) і різко кристалізується під час створення зародків.

Галій, як і кремній, деякі інші елементи і вода, має аномалію щільності, його щільність в рідкому перебуванні приблизно на 3,2% вище, ніж в твердому вигляді. Це типово для речовин, які мають молекулярні зв'язки в твердому стані. Галій є діамагнітним в твердому стані, але стає магнітним в рідкому стані ($= 2,4 \cdot 10^{-6}$ при 40°C).

Характерною рисою його структури є утворення галієвих для галію зв'язків. Відомі різні модифікації, які утворюються за різних умов

кристалізації (чотири відомі модифікації, від α до δ -галію при нормальному тиску) і під тиском (всього три подальші модифікації високого тиску, Ga-II, Ga-III, Ga-IV).

Найбільш стабільною модифікацією при кімнатній температурі є α -галій, який кристалізується в структурі ромбічного шару. В кожному випадку два атоми, зв'язані разом ковалентним зв'язком, утворюють димер. Кожен атом галію є сусідами з шістьма іншими атомами інших димерів. Металеві зв'язки переважають між окремими димерами. Димери галію настільки стабільні, що спочатку зберігаються навіть під час плавлення і можуть також виявлятися в газовій фазі.

Подальші модифікації утворюються при кристалізації переохолодженого рідкого галію. При $-16,3^{\circ}\text{C}$ утворюється β -галлій, який має моноклінну кристалічну структуру. Структура має паралельні зигзагоподібні ланцюжки атомів галію. Якщо кристалізація відбувається при температурі $-19,4^{\circ}\text{C}$, утворюється тригональний δ -галій, в якому, подібно до α -бору, спотворений ікосаедр складається з дванадцяти атомів галію. Вони зв'язані один з одним через окремі атоми галію. Нарешті, при $-35,6^{\circ}\text{C}$ утворюється β -галій. У цій ромбічній модифікації утворюються трубки взаємозв'язаного Ga_7 - Кільця посередині лінійного ланцюжка інших атомів галію.

Якщо галій поміщають під високий тиск при кімнатній температурі, різні модифікації високого тиску утворюються послідовно із збільшенням тиску. Від 30 кбар модифікація кубічного галію II є стабільною, кожен атом оточений вісьма іншими. Коли тиск на 140 кбар збільшується, метал тепер кристалізується у вигляді галію тетрагона III в структурі, подібній структурі індію. Якщо тиск ще більше збільшити до приблизно 1200 кбар, зрештою утворюється кубічна гранецентрована структура галію IV.

Хімічні властивості. Хімічні властивості галію аналогічні властивостям алюмінію. Таким чином, галій пасивується за рахунок створення в повітрі щільного оксидного шару і не реагує. Лише у чистому

кисні при високому тиску метал горить яскравим полум'ям, утворюючи оксид. Так само він не реагує з водою, тому що це формує нерозчинний гідроксид галію. З іншої сторони, якщо галій легований алюмінієм і є рідким при пониженні температури плавлення при кімнатній температурі, він дуже енергійно реагує з водою. Також з галогенами галій швидко реагує з утворенням відповідних солей GaX_3 .

Галій є амфотерним і розчинним в кислотах, а також в лугах з виділенням водню. Кислоти, аналогічні солям алюмінію, утворюють з Ga^{3+} в іони в підставах галлати вигляду $[Ga(OH)_4]$. В розбавлених кислотах він повільно розчиняється, в царській горілці і концентрованій їдкій соді дуже швидко. Азотною кислотою галій пасивується.

Реакція галію з їдким натром. Більшість металів піддаються дії рідкого галію, тому його можна зберігати лише в контейнерах з кварцу, скла, графіту, глинозему, вольфраму до $800^\circ C$ і танталу до $450^\circ C$.

Ізотопи галію. Всього відомо 30 ізотопів галію - між ^{56}Ga і ^{86}Ga і ще сім основних ізомерів. З них два ^{69}Ga і ^{71}Ga стабільні і зустрічаються також в природі. У природному ізотопному складі переважає ^{69}Ga з 60,12%, 39,88% є ^{71}Ga . З нестабільних ізотопів ^{67}Ga має щонайдовший період напіврозпаду 3,26 дня, останні періоди напіврозпаду вагаються від секунд до максимум 14,1 годин (^{72}Ga).

Два ізотопи галію, ^{67}Ga і ^{68}Ga , мають недовгий період напіврозпаду (67,71 хвилин). Причому ^{68}Ga використовується в ядерній медицині як індикатор для позитронно-емісійної томографії. ^{67}Ga генерується в циклотроні, а при генерації ^{68}Ga не потрібний циклотрон. Окрім того, довгоживучий ізотоп германію ^{68}Ge генерується опроміненням ^{69}Ga з протонами. При цьому ^{68}Ga розкладається, в результаті ^{68}Ga можна видобувати в галієвому генераторі 68. Для досліджень галій зазвичай зв'язаний в комплексі з високо хелатируючим лігандом, таким як 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусна кислота (DOTA).

Використовування. Із-за рідкості цього елемента галій використовується лише в обмеженій мірі. Велика частина виробленого галію йде на виробництво різних з'єднань галію. Безумовно, найекономічніше важливими є ті, які містять елементи 5-ї групи, - основної групи. Особливо цінним є арсенід галію, який, між іншим, необхідний для сонячних елементів і світлодіодів, . У 2003 році 95% виробленого галію було перероблено тільки для цих цілей. Крім того, він також служить матеріалом для легування кремнію (ρ -легування).

Великий температурний діапазон, в якому елемент є рідким, і одночасний низький тиск пари використовуються для виготовлення термометрів. Галієві термометри можна використовувати до температури 1200°C . Рідкий галій можна використовувати як бар'єрну рідину для виміру об'єму газів при вищих температурах і як рідкий електродний матеріал при витяганні металів високої чистоти, таких як індій.

Галій володіє високою змочуваністю і хорошою відбивною здатністю і тому використовується як покриття для дзеркал. Крім того, він використовується в плавильних сплавах, для теплообмінників в ядерних реакторах і як заміна ртуті в лампах.

Сплави галію з іншими металами мають різне вживання.

Магнітні матеріали утворюються шляхом легування гадолінієм, залізом, ітрієм, літієм і магнієм. Сплав з ванадієм у складі V_3Ga є надпровідником з порівняно високою температурою переходу $16,8\text{ K}$.

У ядерній зброї він легований плутонієм для запобігання фазових перетворень. Багато сплавів галію, такі як галинстан, при кімнатній температурі є рідкими і можуть замінити токсичну ртуть або дуже реакціездібні натрієво-калієві сплави.

Виявлення. Галій може бути якісно виявлений при різних типових колірних реакціях. Вони включають реакцію з родамином В в бензолі, який флуоресціює від оранжево-жовтого до червоно-фіолетового при додаванні галію. Або морина, який проявляє зелену флуоресценцію, як

в реакції з алюмінієм. Також реакція гексацианоферрата калія (III) з галієм протікає з білим осадком гексацианоферрата галію (III) форми. Крім того, можлива спектральна демонстрація характерних фіолетових спектральних ліній в 417,1 і 403,1 нм. Кількісне виявлення може бути виконане за допомогою комплексометричного титрування, наприклад, за допомогою етилендіамінтетраоцетової кислоти або за допомогою спектрометрії атомної абсорбції.

Токсикологія і біологічне значення. Для металевого галію токсикологічні дані відсутні; Інколи він надає корозійну дію на шкіру і слизисті оболонки. Проте галій вважається малотоксичним і, наскільки відомо, грає роль мікроелемента для людини. З'єднання галію (III): нітрат галію $\text{Ga}(\text{NO})_3$ і оксид галію (III) Ga_2O_3 , власне, використовують як оральні ліки для людини (LD_{50}B) в діапазоні грамів: 4,360 г/кг для нітрату і 10 г/кг для оксиду.

Зв'язки. Галій міститься в з'єднаннях майже виключно в мірі окислення +3. Крім того, відомі рідкі і зазвичай дуже нестабільні з'єднання галію (I), а також з'єднання, які містять як одновалентний, так і тривалентний галій (формальні з'єднання галію (II)).

З'єднання з елементами азотної групи. Найбільш технічно важливими з'єднаннями галію є з'єднання з елементами азотної групи. Нітрид галію, фосфід галію, арсенід галію і антимонід галію є типовими напівпровідниками (напівпровідники III-V) і використовуються для транзисторів, діодів і інших електронних компонентів. Зокрема, світлодіоди різних кольорів виробляються у вигляді з'єднань азотної для галію групи. Колір, залежний від ширини забороненої зони, може регулюватися різним співвідношенням аніонів або заміною галію на алюміній або індій. Арсенід галію також використовується для сонячних елементів. Зокрема, його використовують для сонячних елементів супутників, тому що арсенід галію стійкіший до іонізуючого випромінювання, чим кремній.

Галогеніди. Галогеніди галію форми GaX_3 в багатьох властивостях схожі на відповідні з'єднання алюмінію. За винятком фториду галію (III), вони виявляються у вигляді димерів в структурі броміду алюмінію. Як єдиний галогенід хлорид галію (III) має мало економічного значення. Він використовується як кислота Люїса в реакціях Фріделя - Крафтса.

Подальші зв'язки. Оксид галію (III), як і оксид алюмінію, є безбарвною тугоплавкою речовиною. Це відбувається в п'яти різних модифікаціях, з яких кубічна β -модифікація є найбільш стабільною.

Органічні сполуки галію існують як Gallane GaR_3 , Gallylene GaR і як вищі галановмісні для галію зв'язки. Як і багато інших металоорганічних сполук, вони нестабільні на повітрі і при гідролізі. Одним з небагатьох металоорганічних з'єднань, що мають комерційне значення, є триметілгалій, який використовується як легуючий реагент і для генерації тонких шарів арсеніду галію і нітриду галію в металорганічній парофазній епітаксії.

Приведено статистичні дані розподілення ціни на чистий галій часі (охвачено десятирічний період з 2001 по 2011 роки) (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 - Статистичні дані розподілення ціни на чистий галій в часі

2.2 Комплексна переробка бокситової сировини

В даний час на вітчизняних і зарубіжних глиноземних заводах, що переробляють боксити, в основному отримують глинозем. Насправді боксити можна віднести до поліметалічної сировини, в якій міститься близько 40 коштовних елементів. Комплексне використання бокситів зараз складає менше 10%. Окрім основного продукту – глинозему - на деяких заводах витягують з сировини також рідкі метали - галій і ванадій. Крім того, боксити містять значні кількості заліза, кремнію, титану і малі кількості таких рідких металів, як скандій, германій і ін. Отже, боксити є коштовною сировиною.

За останні роки в різних країнах проведено багато науково-дослідних робіт, направлених на комплексне витягання коштовних складових бокситів і на створення схеми їх переробки, що виключає відходи виробництва. Ці дослідження стосуються витягання з розчинів алюмінатів галію і ванадію і переробки червоних шламів (відходів існуючого виробництва) на глинозем, луг, чавун, цемент і інші будівельні матеріали. Крім того, багато робіт присвячено використанню червоного шламу в різних областях техніки.

При переробці бокситів СУБРа по паралельному варіанту комбінованої схеми Байер-спікання виконаний із застосуванням нейтроно-активаційного методу аналіз розподілу рідкоземельних елементів по продуктах глиноземного виробництва Уральського і Богословського алюмінієвих заводів (табл. 2.1).

Як вже наголошувалося, при переробці бокситів різних родовищ за способом Байера утворюються червоні шлами, які виводяться з процесу у вигляді пульпи і складуються в шламосховищах. Червоні шлами є техногенними відходами. На шламосховищах їх скупчилася величезна кількість. Дані споруди займають великі земельні площі і є джерелом лужних шламових вод. Потрібні значні витрати на експлуатацію шламосховищ і системи гідротранспорту. За кордоном значну масу червоних шламів викидають в море.

Всі рідкоземельні елементи залишаються в червоному шламі як гілки Байера, так і гілки спікання, тобто даний матеріал є потенційним джерелом здобуття з нього надалі концентратів рідкоземельних елементів. Таким чином, червоні шлами глиноземного виробництва є техногенною сировиною.

Таблиця 2.1 - Результати нейтронно-активаційного аналізу вмісту рідкоземельних елементів в продуктах глиноземного виробництва

Найменування продукту	Вміст рідкоземельних елементів %					
	La-10 ⁻²	Th-10 ³	Yb-10 ⁻⁴	Tb-10 ⁻⁴	Sc-10 ⁻³	Ce-10 ⁻²
Боксит СУБРа	1,10	2,20	8,00	5,3	6,90	—
Боксит ЮУБРа	1,50	4,00	14,00	6,9	6,30	2,60
Г линозем	0,02	0,00	0,05	0,0	0,01	0,02
Оборотна сода	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00
Содосульфатна суміш	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00
Червоний шлам галузь гідрохімії	2,00	3,90	24,00	13,0	13,00	—
Червоний шлам галузь гідрохімії	2,00	4,70	28,00	10,0	13,00	—
Червоний шлам спікання (УАЗ)	3,40	6,80	20,00	10,0	11,00	4,30
Червоний шлам спікання (БАЗ)	2,20	6,40	19,00	10,0	11,00	4,10
Вапняк	0,01	0,02	0,00	0,0	0,40	0,010
Магнітна фракція галузь гідрохімії	0,50	1,20	10,00	0,0	20,00	

2.3 Витягання галію

2.3.1 Здобуття галію з розчинів алюмінатів

У різних бокситах міститься 0,004-0,1 % Ga; він ізоморфно заміщає алюміній в мінералах. При вилуговуванні бокситу оборотними лужними розчинами велика частина галію, як і алюміній, переходить в розчин алюмінату. Витягання галію в розчин рівне або трохи вище за витягання

алюмінію.

У розчини алюмінатів галій переходить у вигляді галату натрію $\text{NaGa}(\text{OH})_4^-$, який диссоціює в розчині на іони Na^+ і галлатні іони $\text{GA}(\text{OH})_4^-$. Останні, на відміну від іонів алюмінатів, в значно меншій мірі полімеризуються і знаходяться в розчині у вигляді простих іонів.

Оксид галію по фізико-хімічних властивостях дуже нагадує оксид алюмінію, проте кислотні властивості у нього виражені сильніше, ніж в у- Al_2O_3 . Це відмінність у властивостях використовується при розділенні галію і алюмінію в розчинах алюмінатів.

Існує декілька промислових способів здобуття галію з розчинів алюмінатів при переробці бокситів способом Байера і при переробці бокситів і нефелінів способом спікання.

2.3.2 Здобуття галію з розчинів від вилуговування спеков

У спікальних розчинах алюмінатів після вилуговування бокситових і нефелінових спеков міститься 30-60 мг/л Ga. При карбонізації таких розчинів основна частина галію починає осідати з гідроксидом алюмінію лише на останній стадії, коли концентрація Al_2O_3 в розчині досягає 4-6 г/л. На перехід галію з розчину в осад, як і на процес соосадження, великий вплив роблять приманка, температура і швидкість карбонізації. Підвищення температури розчину, збільшення кількості приманки і тривалості карбонізації знижують кількість соосаджаемого галію.

Якщо карбонізацію розчину алюмінату проводити в дві стадії, то в першу стадію можна виділити велику частину алюмінію і лише незначну частину галію, а в другу - алюміній, що залишився, і практично весь галій. Тому першу стадію карбонізації слід проводити з приманкою $\text{Al}(\text{OH})_3$ до залишкового вмісту Na_2O_K 5-6 г/л (5-6 г/л Al_2O_3). У цих умовах втрати галію з осадом гідроксиду алюмінію на першій стадії карбонізації складають 15-20% від вмісту його у вихідному розчині.

Після відділення осаду основної (першої) стадії карбонізації розчин піддають другій стадії для здобуття осаду, збагаченого галієм. Цю стадію слід проводити в умовах максимального соосадження галію, чому сприяють пониження температури і прискорення процесу. Процес повинен закінчуватися в бікарбонатній області, досягши концентрації бікарбонатного луку 15-20 г/л. За 6-8 ч карбонізації 95-97 % галію переходить в осад.

Вміст галію в осіданнях другої стадії карбонізації вагається в межах від 0,05-0,08 % у нефеліновому виробництві і до 0,1-0,2 % у бокситовому. Осад, отриманий, наприклад, на одному з глиноземних заводів, має наступний зразковий склад %: 0,18 Ga; 25 Na₂O; 28-30 Al₂O₃; 30-32 CO₂.

З осаду другої стадії карбонізації галій може бути витягваним одним з наступних методів.

2.3.3 Вапняний метод здобуття галію

При взаємодії оксиду кальцію з осадом другої стадії карбонізації, що представляє в основному карбонати алюмінію і галію, протікають реакції каустифікації алюмокарбонату і соди, розчинення алюмінію і галію в розчині каустичного луку і осадження алюмінію, що утворюється, у вигляді трьохкальцієвого гідроалюмінату. Аби повніше відокремити галій від алюмінію і звести до мінімуму осадження галію з трьохкальцієвим гідроалюмінатом, необхідно розділити в часі операції каустифікації карбонатного і бікарбонатного луку і розчинення оксидів галію і алюмінію в розчині NaOH і операцію осадження алюмінію. Це досягається введенням в пульпу вапна в два прийоми. Якщо спочатку перемішувати пульпу з такою кількістю вапна, яке потрібне лише для каустифікації $\text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} = 1:1$ мол., то велика частина алюмінію і галію перейде в розчин. Якщо потім ввести ще оксид кальцію в кількості $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ (мол) = 3 : 1, то основна частина алюмінію перейде в осад, а галій залишиться в розчині.

Відповідно до цього першу стадію вапняної обробки осаду слід

проводити при ж:т = 3:1 в термін до 1 години при 90-95°C. При цьому в розчин переходить 65-70% Al і близько 85% Ga. Після закінчення цього часу до пульпи необхідно додати другу порцію вапна і продовжувати перемішування перебігом 1-2 ч. У цих умовах загальне витягання галію в розчин досягає 90-91%, а алюмінію лише 10-12%. Відношення $Ga_2O_3:Al_2O_3$ в розчині збільшується в 7-8 разів в порівнянні з відношенням цих оксидів у вихідному осаді другої стадії карбонізації.

Потім лужний розчин алюмінату і галату натрію відділяють від осаду карбонату і гідроалюмінату кальцію фільтрацією. Осад поступає в зворот на спікання шихти або відразу, або після регенерації глинозему содовим розчином. Розчин алюмінату, збагачений галієм, піддають глибокій карбонізації, отримуючи галієвий концентрат, який розчиняють в каустичному лузі із здобуттям алюмінатно-галатного розчину концентрацією 70-120 г/л Al_2O_3 і 2-10 г/л Ga. З цього розчину електролізом отримують металевий чорновий галій. Як катод застосовують листи з неіржавіючої сталі, нікелю або рідкий галій, розташований на дні електролізера; як анод - нікелеві або сталеві листи або сітку.

Галій можна витягувати з розчину також цементацією на галлами алюмінію або амальгами натрію. В цьому випадку не обов'язково підвищена концентрація галію в розчині. Цементацією можна витягувати галій з розчинів, що містять 0,2-1,0 г/л Ga. Такий розчин може бути отриманий операцією вапняного розчину осаду другої стадії карбонізації з меншою витратою вапна і без подальшого осадження галієвого концентрату карбонізацією.

2.3.4 Карбонізуючий спосіб здобуття галію

За цим способом осідань другої стадії карбонізації розчину алюмінату змішують з розчином алюмінату, що містить підвищену кількість луку (ак = 2,5-3,0), нейтралізуючи його. При перемішуванні в осад переходить

гідроксид алюмінію, а в розчин - частину алюмінію і основну кількість галію. Пульпу фільтрують, гідроксид алюмінію використовують як приманку в глиноземному виробництві, а з розчину глибокою карбонізацією виділяють осад, збагачений галієм (галієвий концентрат). Галієвий концентрат розчиняють в лузі, і з розчину отримують металевий галій електролізом або цементацією.

При комплексній переробці нефелінів частина галію залишається в лугопоташному розчині від карбонізації розчинів алюмінатів. Після виділення з них луку і поташу галій залишається в оборотному матковому поташевому розчині. В даний час з поташевих маточників також почали витягувати галій цементацією. Для цього розчини заздалегідь розбавляють і очищають від шкідливих домішок, наприклад вапном. Після витягання галію розчини повертаються в глиноземний цикл.

2.3.5 Здобуття галію з розчинів способу Байера

Як було показано вище, технологія переробки спікальних розчинів алюмінатів фракційною карбонізацією передбачає первинну концентрацію галію в осіданнях другої стадії карбонізації. Розчини алюмінатів способу Байера переробляються на глинозем декомпозицією, і тому галій накопичується в розчинах алюмінатів до концентрації 100-250 мг/л.

Джерелом здобуття галію в процесі Байера є маткові розчини після декомпозиції або оборотні розчини. У них міститься 100— 200 мг/л Ga. З цих розчинів галій витягують електрохімічним способом цементації на амальгамі натрію, галламі алюмінію або на інших рідких сплавах або електролізом на ртутному катоді.

Електрохімічний ртутний метод витягання галію з розчинів алюмінатів байеровського виробництва, запропонований в 1955 році Бретеком, освоєний промисловістю в багатьох зарубіжних країнах (Угорщина, Франція, Італія і ін.). Унаслідок високого перенапруження водню на ртутному катоді осідають

окрім галію багато інших елементів з негативними електродними потенціалами.

Галій можна витягувати з розчинів алюмінатів також цементацією амальгамою натрію. Є і інші рідкі сплави, з використанням яких ефективно протікає процес цементації галію.

Перед цементацією галію різними іншими (нертутними) способами розчини алюмінатів очищають від шкідливих домішок: кремнію, хлору, ванадію, фосфору, фтору, хрому і ін., що заважають електрохімічному процесу. Це можливо двома способами, добре відомими з практики глиноземного виробництва: 1) способом кристалізації лужних солей (ванадатів, фосфатів і ін.) з упарених розчинів при їх охолодженні і 2) осадженням з трьохкальцієвим гідроалюмінатом ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) при обробці розчинів вапняним молоком.

2.4 Здобуття 6N, 7N високочистого галію шляхом кристалізації

У цьому дослідженні був представлений метод індукційного радіального очищення кристалізації для здобуття кристалів приманок надвисокої чистоти 6N, 7N. Було досліджено вплив температури охолодження на морфологію кристала приманки, а також температуру охолоджуваної води, швидкість потоку і кількість кристалів приманки в процесі кристалізації, а також найкращі параметри процесу очищення. Таким чином були отримані : температура приготування кристалів приманок: 278 K; температура і швидкість потоку охолоджуючої води 293 K або 40 L • h⁻¹; і кількість доданих кристалів приманок - шість. Було досліджено вплив температури і потоку охолоджуючої води на швидкість кристалізації. Швидкість кристалізації лінійно зменшувалася із збільшенням температури охолоджуючої води, але експоненціально збільшувалася із збільшенням потоку охолоджуючої води. Відповідне рівняння для швидкості кристалізації

було визначене експериментально, і були запропоновані три схеми очищення. Коли неочищений галій 4 N очищали відповідно до схеми I, галій 6 N високої чистоти і галій 7 N високої чистоти отримували відповідно до схем II і III. Чистота галію високої чистоти, отриманого на трьох схемах I, II і III, складала 99,999987%, 99,9999958% і 99,9999928% відповідно.

2.4.1 Передумови методу

У роки 1970 було виявлено, що з'єднання, що містять елементи галію і групи IIIA, володіють чудовими напівпровідниковими властивостями. З тих пір галій поступово використовується як сировина в напівпровідниковій промисловості. Останніми роками використання Ga було повністю технологічно розроблене. З безперервним розвитком науки і техніки і прагненням людей до низьковуглецевої економіки і екологічно чистої енергії, Ga став одним з найбільш важливих сировинних матеріалів в області сучасних напівпровідників (приблизно 80% загального вжитку галію), сонячної енергії (близько 10% від загального вжитку галію), магнітних матеріалів (~ 5% від загального вжитку галію), також широко використовуються в оборонній галузі, волоконно-оптичному зв'язку, аерокосмічному і інших областях. В даний час технологія виробництва галію низької якості (чистота < 99,99%) удосконалюється день за днем. Статистичні дані Геологічної служби США (USGS) від 2018 року показують, що обсяг виробництва низькосортного первинного галію в 2017 році у всьому світі склав ~ 315 тонн, що є збільшенням на 15% в порівнянні з 2016 - 274 тонн. Попит на галій високої чистоти збільшився з розробкою ефективних напівпровідникових приладів, оскільки в готовому продукті вже присутні дуже невеликі кількості домішок, таких як Cu, Pb, Fe, Mg, Zn і Cr. Крупні партії галію в промислових масштабах можуть поліпшувати або погіршувати електричні властивості мережі.

Були використані звичайні методи очищення, такі як електролітичне

очищення, регіональна плавка, вакуумна дистиляція і метод витягування монокристалів.

Для виробництва галію високої чистоти процес електролітичного рафінування в даний час є найбільш широко використовуваною технологією в промисловості для виробництва галію високої чистоти. Проте в цих традиційних методах було багато проблем, таких як високе енергоспоживання, відсутність екологічності, низька ефективність виробництва і незручне автоматизоване управління. Тому розробка передових технологій очищення дуже важлива для розвитку сучасної напівпровідникової і сонячної промисловості. Очищення і рафінування галію систематично досліджувалися. На основі звичайного способу кристалізації був запропонований спосіб здобуття кристалізуючихся кристалів, що індуються кристалізацією з кристалами приманок. Процес має переваги низького вжитку енергії, простого устаткування, зручного управління і короткого виробничого циклу. У цьому дослідженні експеримент по кристалізації використовувався для дослідження впливу температури охолодження на морфологію кристала і вплив температури води, що охолоджує, швидкості потоку і кількості кристалів приманок, доданих в процесі кристалізації. Параметри процесу очищення були вивчені з метою оптимізації найкращого процесу очищення, визначення рівняння регулювання швидкості кристалізації і здобуття металевого галію високої чистоти (6N і 7N) в умовах процесу.

2.4.2 Матеріали і методи

Схему технологічного процесу, що показує процес виробництва високочистого біциклічного кристалу галію 6N, 7N шляхом індукції приманки представлено на рисунку 2.2.

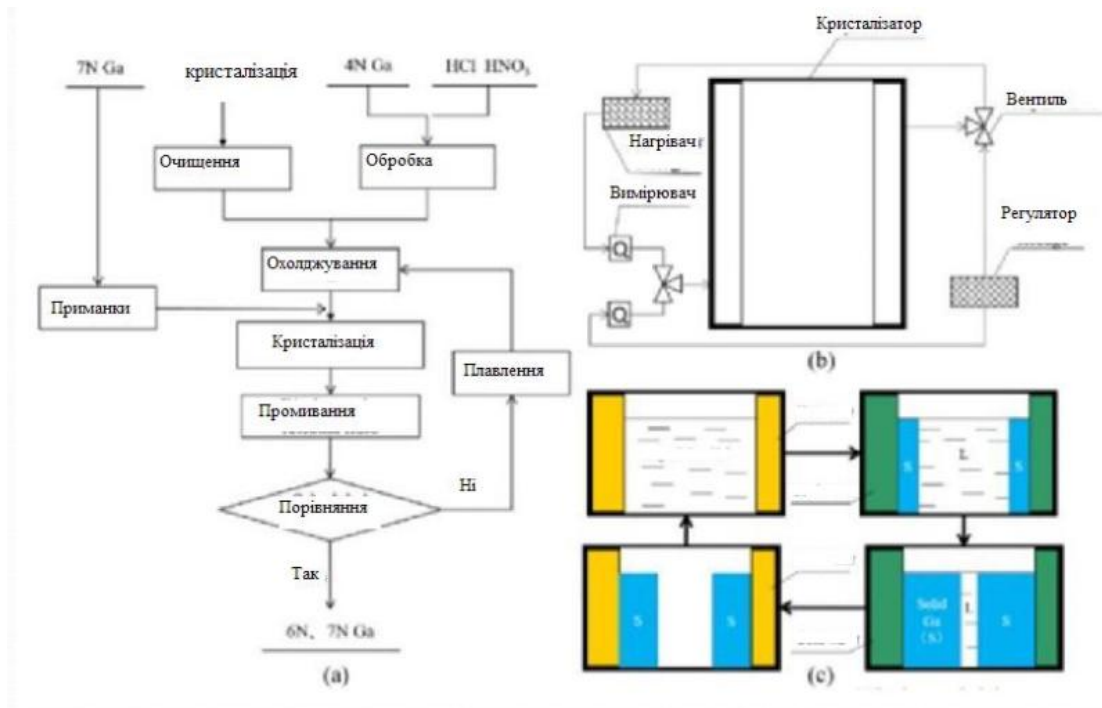


Рисунок 2.2 - Схематичне представлення процесу очищення: (а) послідовність процесів для очищення, (б) збірка пристрою для очищення і (с) повторний процес кристалізації

Основні етапи і процедури полягають в наступному:

Очищення кристалізатора і збірка очисника..

Спочатку кристалізатор промили водою високої чистоти (питомий опір $> 16 \text{ МОм} \cdot \text{см}$), аби видалити пил з поверхні. Потім його очищали ультразвуковим очисником, що містить надчисту воду, протягом 2 годин, аби видалити залишкові забруднення з поверхні. Пристрій очищення був зібраний, як показано на рисунку 2.2(б).

Попередня обробка 4N необробленого галію.

Неочищений галій 4N поміщали на конфорку разом з пакувальною пляшкою, і температуру нагріву встановлювали на 335 К. Після того, як галій розплавився, розплавлений сирий галій перенесли в стакан з політетрафторетилену і змішали з 200 мл 3 моль/л HCl при 335 К протягом 2 годин. Соляну кислоту відсосали за допомогою пластикової піпетки і потім 200 мл 3 моль/л HNO₃; додали в стакан з подальшим перемішуванням протягом 2 годин. Неочищений галій промивали кислотою, а потім тричі промивали надчистою водою. Соляна кислота і

азотна кислота, використовувані при кислотній обробці, були все високої чистоти, а для приготування розчину кислоти використовувалася надчиста вода. Заздалегідь оброблений розплавлений неочищений галій (4N) переносили в чистий кристалізатор. Циркулюючу охолоджуючу воду вводили у водяну сорочку кристалізатора. Охолоджуюча вода подавалася з використанням водяного бака за допомогою вбудованого циркуляційного насоса з постійною низькою температурою. Діапазон температур був між 263 і 373 К, точність контролю температури складала $\pm 0,1$ К, а потік охолоджуючої води контролювався витратоміром із скляним ротором. Коли температура рідкого галію впала до критичної точки кристалізації, були додані зародки і охолоджуюча вода, що циркулювала. Ці кристали приманки були приготовлені з використанням галію 7N як вихідний матеріал для початку тесту очищення. Використовувана процедура є наступною: чашка з політетрафторетилену, що містить розплавлений галій 7N, була нагріта до низької постійної температури для охолодження і кристалізації водою. Рідкий галій безперервно перемішували за допомогою тefлонового стержня, аби диспергувати кристалічне ядро і поліпшити швидкість нуклеації. В процесі перемішування спостерігалася кристалізація рідкого галію. Коли було сформовано зерно бажаного розміру (0,5 см), для витягання кристалів для подальшого використання використовували пінцет з ПТФЕ. Коли рідкий галій кристалізувався до заданого коефіцієнта кристалізації, введення охолоджуючої води припиняли і рідкий галій, що залишився, вивантажували з кристалізатора.

Перемикач з трьома положеннями був включений, і циркулююча гаряча вода була введена в зону охолодження/плавлення кристалізатора. Після того, як твердий галій повністю розплавився, трипозиційний перемикач перемкнувся, і циркулююча охолоджуюча вода знову була введена в зону охолодження/плавлення. Гаряча вода подавалася з використанням водяного бака постійної температури і

вбудованого циркуляційного насоса. Температурний інтервал складав 278 - 373 K, а точність контролю температури складала ± 1 K. Кроки (як показано на рисунку 2.2 (с)) повторювали до заданої кількості кристалізацій. Після завершення очищення визначалася якість продукту.

2.4.3 Методи виявлення

У експерименті вміст домішок в галієвій сировині 4N і очищеному галію 6N, 7N детектували за допомогою мас-спектрометрії з тліючим розрядом високого дозволу (Evans Materials Technology (Shanghai) Co., China, HR-GDMS)), а чистоту продукту визначали розраховунковим різницевим методом. Аргон був використаний як газ виявлення. Параметри мас-спектрометрії наступні: струм розряду 1,9 мА; напруга розряду 1 кВ; променевий струм іона галію 1×10^{-6} мА; ізоляційний шар - алюміній; і дозвіл > 3600 . Перед збором даних джерело іонів HR-GDMS охолоджували до температури рідкого азоту (90 K), аби зменшити вплив іонів у фоновому газі. Потім поверхню випробовуваного зразка (0,2 x 2мм) розпиляли протягом хвилин 5 при температурі рідкого азоту для видалення забруднень з поверхні зразка. Умови до розпилюючого пристрою були постійними, і збір даних був початий. В процесі збору даних час інтеграції було встановлено рівним 80 мс.

2.5 Вплив температури охолодження на морфологію насіння

Морфологія зовнішнього вигляду кристала приманки, отриманого при температурі охолодження в діапазоні 265-295 K, показана на рисунку 2.3. Це показує, що затверділа структура в 265 K містила багато дрібнокристалічних зерен, і зерна перемежались великою кількістю рідкого галію. Коли затверділа структура була видалена, велика кількість рідкого галію зв'язувалася з поверхнею, що наводило до украй неправильної форми приманки, оскільки в 265 K швидкість росту кристалічного ядра після

нуклеації збільшувалася із-за високої міри переохолодження, що наводило до утворення кристалічного ядра і великої кількості дендриту.

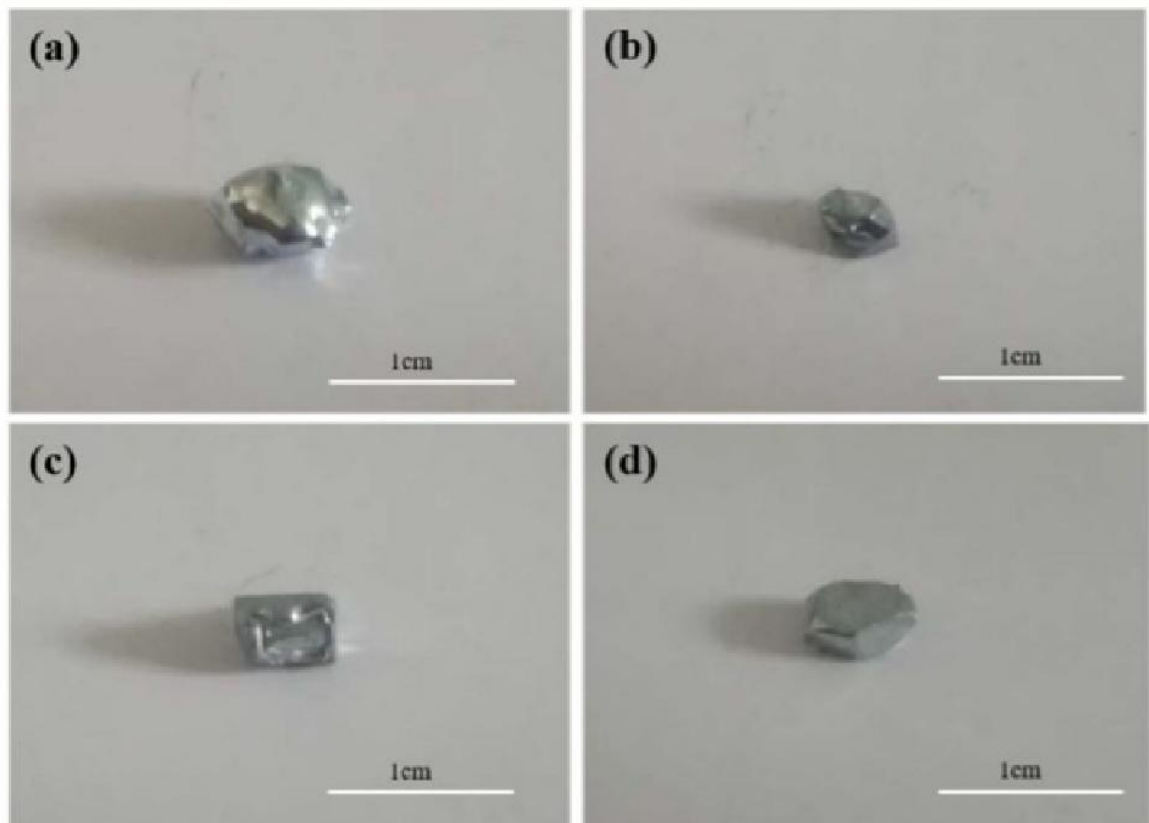


Рисунок 2.3 - Морфологія кристалів приманок, отриманих при різних температурах охолодження ((a) 265 К, (b) 273 К, (c) 278 К і (d) 295 К).

Швидке зростання дендриту не лише змішується з великою кількістю рідкої фази в затверділій структурі, але також викликає багато порожнистої поверхні затверділої структури. При температурі приготування 273 К затверділа структура показала особливості геометричної багатогранної форми, що вказувало на те, що із зменшенням міри переохолодження швидкість росту кристалічного ядра знижувалася, і його режим зростання перемикався із зростання дендриту на зростання пластинчастих форм. Коли температура виробництва складала 278 К, затверділа структура мала правильну гексадральну форму, що вказувало на те, що із зростанням температури міра переохолодження фронту зростання після створення кристалічного ядра продовжувала зменшуватися, а режим зростання змінювався з точки зору зростання в шарах. При температурі приготування

295 К міра переохолодження кордону розділу (тверде тіло – рідина) додатково знижувалася після утворення кристалічного ядра, запобігаючи виділенню прихованої теплоти при кристалізації. В цей час напрям зростання кристалічного ядра змінився на бічній, спотворюючи його геометричну форму, аби швидше вивільнити приховану теплоту кристалізації. Порівнюючи морфологічні властивості ядер, отриманих при чотирьох температурах, оптимальна температура утворення кристала приманки була остаточно визначена на рівні 278 К.

2.6 Вплив параметрів процесу на процес кристалізації

2.6.1 Вплив температури води, що охолоджує, на процес кристалізації

Коли швидкість потоку охолоджуючої води складала $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ і температура знаходилася в діапазоні 288 - 298 К, 2,9774 кг необробленого галію, заздалегідь обробленого травильним способом, охолоджували до критичної точки кристалізації з подальшим додаванням приманки на 15. хвилин. Відповідна морфологія зростання кристалів показана на рисунку 2.4.



Рисунок 2.4 - Кристалічна морфологія рідкого галію після 15-хвилинного додавання ядер при різних температурах охолоджуючої води ((a) 288 К, (b) 290 К і (c) 293 К)

На рисунку 2.4 показано, що коли температура охолоджуючої

води, була 288 і 290 К, режим зростання рідких кристалів галію був в основному зростанням дендриту після додавання кристала приманки, і гілки кристалів були сполучені один з одним, при цьому рідкий галій виявився в кристалі. Це було пов'язано з тим, що при нижчій температурі охолоджуючої води градієнт температури усередині рідкого галію був вищий, а швидкість росту кристалу після додавання кристала приманки була вища. Хоча в цей час формувалася позитивний температурний градієнт, температура на фронті кордону розділу (тверде тіло - рідина) в радіальному напрямі кристалізатора була вища, що запобігало виділенню прихованої теплоти кристалізації в цьому напрямі і, таким чином, зменшувало зростання кристалів в цьому напрямі. Проте, аби полегшити виділення прихованої теплоти кристалізації, орієнтація зростання кристала змінилася і швидко виростає у вигляді дендриту, зрештою руйнуючи гілки кристалів і перекриваючи створення пластинчастих.

Включення рідкої фази.

Зосереджені рідкофазні забруднення не можуть бути видалені із-за зростання кристалів, що впливає на процес очищення. Коли температура охолоджуючої води була 293 К, після додавання кристалів приманок рідкий галій виріс до монокристалу.

Аби додатково проаналізувати закон зростання рідкого галію під час кристалізації, морфологію кристала досліджували в різні моменти часу після додавання ядер кристалів методом динамічного виміру часу при потоці охолоджуючої води $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ і температурі 293 К. Результат показано на рисунку 2,5.

На рисунку 2,5 показано, що після додавання приманки злиток кристалів галію поступово збільшувався із збільшенням часу кристалізації, а режим зростання рідких кристалів галію після додавання кристалів приманок показав типове багатосхарове зростання - зрушення, вказуюче на відповідну температуру. Градієнтне середовище, утворене охолоджуючою водою при 293 К, могло б бути позитивним. В результаті зростання кристалів

утворюється прихована теплота кристалізації до фронту кордону розділу (тверде тіло - рідина), і вони переносяться і випускаються уздовж напрямку градієнта температури назовні. Цей тип зростання кристалів в шарах був вигідний для накопичення домішкових елементів від кордону розділу (тверде тіло - рідина) до рідкої фази, тим самим отримуючи металевий Ga з вищим вмістом Ga. Міра переохолодження на піку зростання була найбільшою, коли кристал зростав, і атоми рідкого галію на кордоні розділу (тверде тіло - рідина) були переважно зв'язані на піку зростання. Тепло передавалося назовні від кристалізованого твердого галію до позитивного градієнта температури в кристалізаторі. Тому зростання кристалів в процесі кристалізації завжди було у формі пірамідального ступінчастого розвитку.

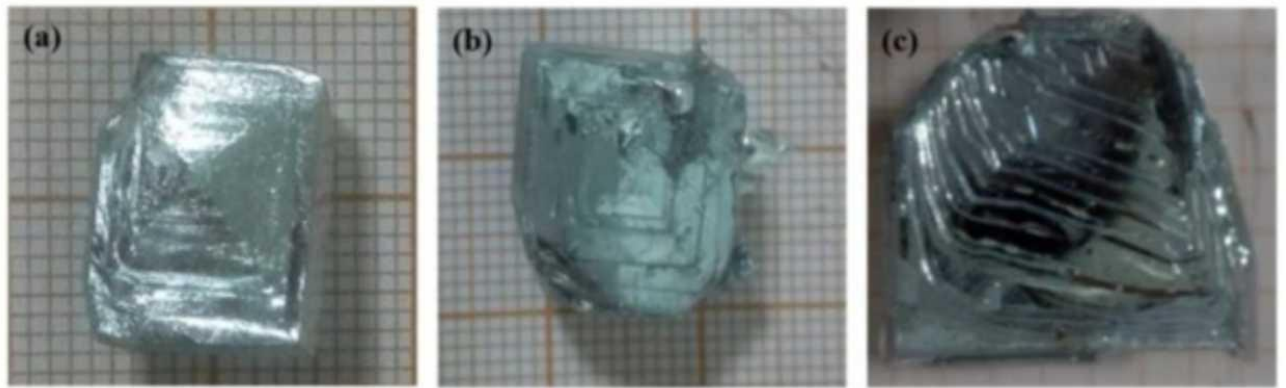


Рисунок 2.5 - Морфологічні зображення кристалічних блоків в різний час після додавання приманки ((a)15min, (b)30min, (c)60min)

У відповідності з кінетикою і термодинамікою зростання кристалів шарувате зростання виявилось сприятливим збільшенню площі поверхні кристалів, сприяючи виділенню прихованої теплоти кристалізації і забезпечуючи безперервне і стійке зростання кристалів в процесі кристалізації. Крім того, згідно теорії розділення і коагуляції домішок в кристалі можна передбачити збагачення домішкових елементів від кордону (тверде тіло - рідина) до рідкого стану і ухилення домішок оболонками рідкої фази із-за неправильного напрямку зростання кристалів. Рисунок 2.5 показує, що із збільшенням часу кристалізації вістря піраміди кристала ставало усе більш очевидним, і етап

нашарування зростання кристала ставав усе більш очевидним, оскільки кристалізація продовжувалася, домішкові елементи постійно накопичувалися в рідкій фазі, і чистота збільшувалася на кордоні розділу (тверде тіло - рідина) так, що здібність до зчеплення поверхні розділу (тверде тіло - рідину) покращувало пік зростання кристалів. Із-за різниці в атомному радіусі і електронегативності між Ga і домішковими елементами домішкові атоми, прикріплені до піку зростання, проникали в грати Ga або у вакансію ґрат і викликали дефект зростання кристалу Ga. Це показало, що видалення домішкових елементів зменшувалося з ходом кристалізації і збігалось з літературними даними.

2.6.2 Вплив потоку охолоджуючої води на процес кристалізації

У попередньому дослідженні, перш за все, було досліджено вплив потоку охолоджуючої води на процес кристалізації. Результати показали, що швидкість росту кристалу галію поблизу вихідного отвору кристалізатора була декілька нижче, ніж в інших областях, коли швидкість потоку охолоджуючої води була $30 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Коли швидкість потоку охолоджуючої води була $50 \cdot \text{h}^{-1}$, швидкість росту кристалу галію в нижній частині кристалізатора була трохи більше, чим у верхній частині, і швидкість росту біля входу в кристалізатор була найбільшою. При швидкості потоку охолоджуючої води $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ швидкість росту кристалів галію була практично однаковою у всіх областях кристалізатора, і жодне локальне явище зростання не спостерігалось дуже швидко або дуже повільно. Для подальшого дослідження впливу цього параметра процесу на процес кристалізації була виявлена морфологія кристалу рідкого галію при різних потоках охолоджуючої води. Результати показані на рисунку 2,6, де видно, що морфологія кристалів галію мала.

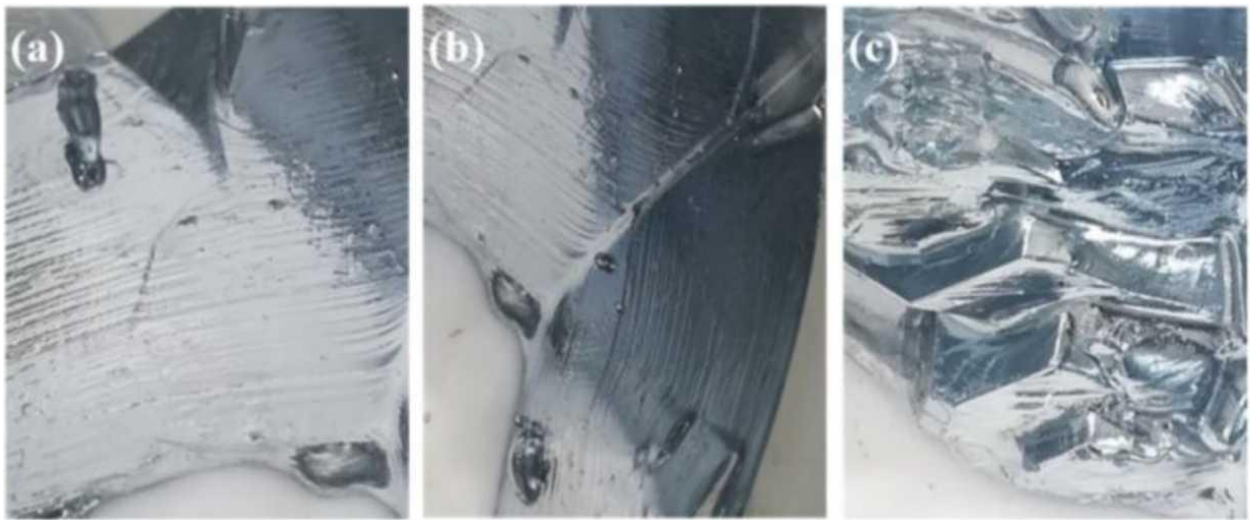


Рисунок 2.6 - Морфологія кристалу галію при різних потоках охолоджуючої води: (a) для $30 \text{ L} \cdot \text{h} \cdot 1$ біля виходу з кристалізатора, (b) для $40 \text{ L} \cdot \text{h} \cdot 1$ біля входу в кристалізатор і (c) для $50 \text{ L} \cdot \text{h} \cdot 1$ - біля входу в кристалізатор

Це пояснюється тим фактом, що у міру кристалізації забруднюючі речовини безперервно накопичувалися в рідкій фазі, і вміст домішок на кордоні розділу (тверде тіло - рідина) збільшувалося, збільшуючи вірогідність того, що забруднюючі елементи прикріплялися до піку зростання кристалів. Із-за різниці в атомному радіусі і електронегативності між Ga і домішковими елементами домішкові атоми, прикріплені до піку зростання, проникали в грати Ga або у вакансію грат і викликали дефект зростання кристала Ga. Це вказує на те, що видалення домішкових елементів зменшується з розвитком кристалізації і відповідає літературним даним. Виразний «малюнок оболонки» з рівномірною відстанню між зернами при швидкості потоку морфологія кристалу рідкого галію при різних потоках охолоджуючої води $40 \text{ L} \cdot \text{h} \cdot 1$. Це вказувало на те, що кристали галію зростали шар за шаром при такій швидкості потоку і сприятливо видаляли домішки. При швидкості потоку води, що охолоджує, $30 \text{ L} \cdot \text{h} \cdot 1$ швидкість росту кристалів на вихідній стороні кристалізатора була трохи повільніша, ніж в інших областях, і морфологія кристалів була такою ж, як при потоці морфологія кристалу

рідкого галію при різних потоках охолоджуючої води $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, що вказує на іншу «структуру оболонки». Це вказувало на те, що в цих умовах потоку кристали галію також зростали шар за шаром, що було сприятливе для видалення домішок. Проте швидкість росту кристалу тут була нижча, ніж в довколишній області, тому не можна унеможливити покриття рідкої фази в процесі кристалізації. Проте, з пропускнуою спроможністю морфологія кристалу рідкого галію при різних потоках охолоджуючої води зростання кристалів було більше, а швидкість росту кристалів була вища, що змінило морфологію кристалів і наявність великої кількості нерегулярних стадій зростання. З цього можна зробити висновок, що кристали в цьому місці не вирощуються повністю в шарах, і процес зростання кристалів може супроводитися дендритним або перитектичним створенням, що наводить до утворення рідкої оболонки, у тому числі домішок, і зниженню міри очищення твердого галію.

2.6.3 Вплив кількості кристалічних ядер на процес кристалізації

При потоці охолоджуючої води 40 l h^{-1} і температурі 293 K додавали рідкий галій, охолоджений до критичної точки кристалізації, і додавали кристали приманок в кількості 3, 4, 5 і 6 (рис. 2.7). Коли кристалізація досягла певного рівня, її морфологічне зображення відображується в рисунку 2.7, вказуючи на те, що кількість доданого насіння визначає форму некристалізованої області. При додаванні трьох кристалів приманок некристалізована область мала трикутну форму. При додаванні чотирьох ядер некристалізована область мала рівносторонню форму.

Проте, коли кількість доданих кристалічних ядер складала 3 або 4, форма і розміри некристалізованої області не збігалися і мали форму воронки з великим верхом і невеликим дном. Це легко привело до точки пересічення зростання кристалів в нижній частині кристалізатора з

безперервним прогресом кристалізації, що викликало розвиток рідкої фази і включення домішок, тим самим впливаючи на ефект дефлаграції. Коли було додано п'ять кристалів приманок, некристалізована область показала п'ятикутну форму, і проблема форми з великою верхньою і невеликою нижньою частинами в некристалізованій області покращилася. В разі додавання шести кристалів приманок некристалізована область мала гексагональну форму правильної форми і однорідного розміру і була найбільш переважною для контролю загального напрямку кристалу під час очищення неочищеного галію. Тому було визначено, що оптимальна кількість додавань в насіння складає шість, коли вихідний галій 4 N очищають з використанням саморобного кристалізатора.

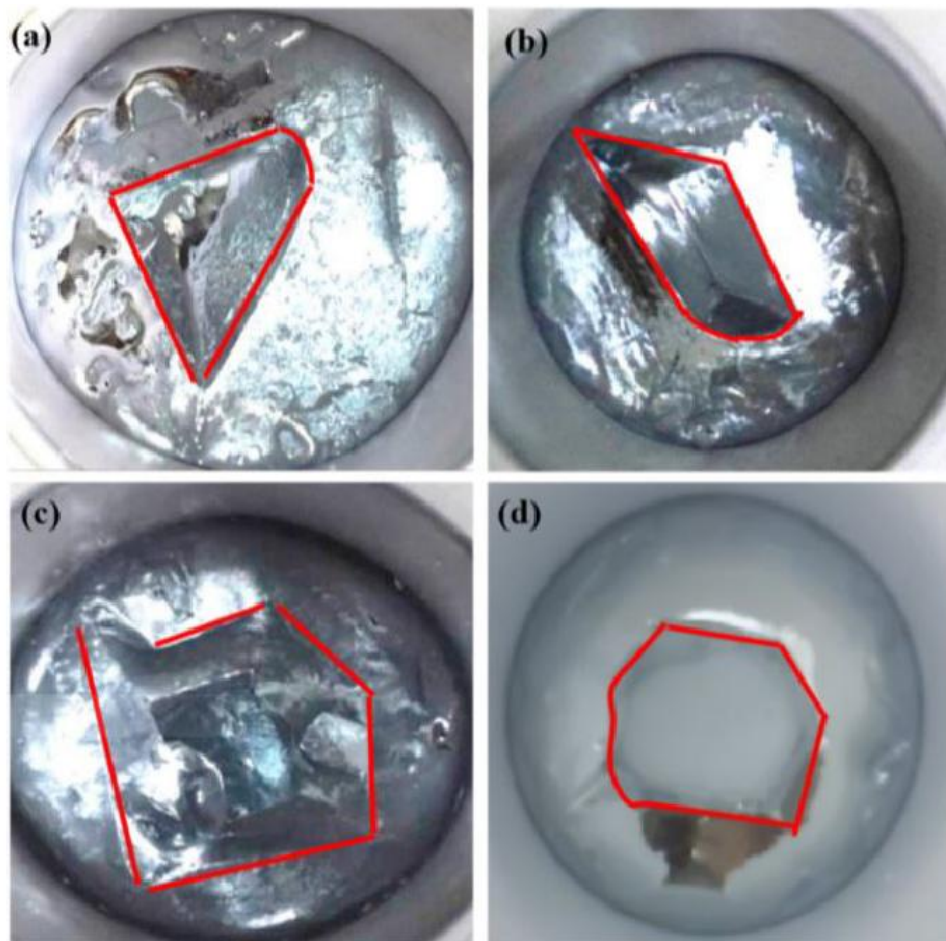


Рисунок 2.7 - Фотографії морфології кристалів з додаванням різного числа ядер ((a) 3, (b) 4, (c) 5 і (d) 6)

2.7 Вплив параметрів процесу на швидкість кристалізації

У реальному процесі кристалізації рідкого галію швидкість кристалізації (тобто швидкість росту кристалів галію при додаванні зародків) залежала від міри переохолодження кордону розділу (тверде тіло – рідина). Міра переохолодження кордону розділу (тверде тіло – рідина) була функцією температури і потоку охолоджуючої води аби підтримувати інші умови процесу постійними. У експерименті залежності між швидкістю кристалізації і температурою і витратою охолоджуючої води вимірювали методом контрольних змінних, а емпіричну контрольну формулу швидкості кристалізації отримували шляхом аналізу експериментальних даних. Аби зменшити похибку експерименту, підвищити точність формули емпіричного контролю і її адаптивність до фактичного виробничого процесу, кожен групу експериментів по виміру повторювали чотири рази і набували середнього значення. Швидкість кристалізації, виміряна в експерименті, була змінена під час повного процесу твердіння рідкого галію після додавання приманки, і формула розрахунку наступна:

$$v = m / t$$

де v - середня швидкість, кг / годину;

m - загальна маса рідкого галію, кг;

t - час, необхідний для повного твердіння рідкого галію, година (ч).

Вплив температури і швидкості потоку охолоджуючої води на швидкість кристалізації, визначену в ході випробування, показаний на рисунку 2.8. Рисунок 2.8(а) показує, що із збільшенням температури охолоджуючої води швидкість кристалізації поступово знижується, і між ними спостерігається очевидна лінійна залежність. Емпірична формула контролю температури охолоджуючої води для швидкості кристалізації

була отримана за допомогою програмного забезпечення Origin.

$$v(T) = -0,09 T + 27$$

де T - температура охолоджуючої води, К; і коефіцієнт лінійної кореляції даних був $R_2 = 0,997$.

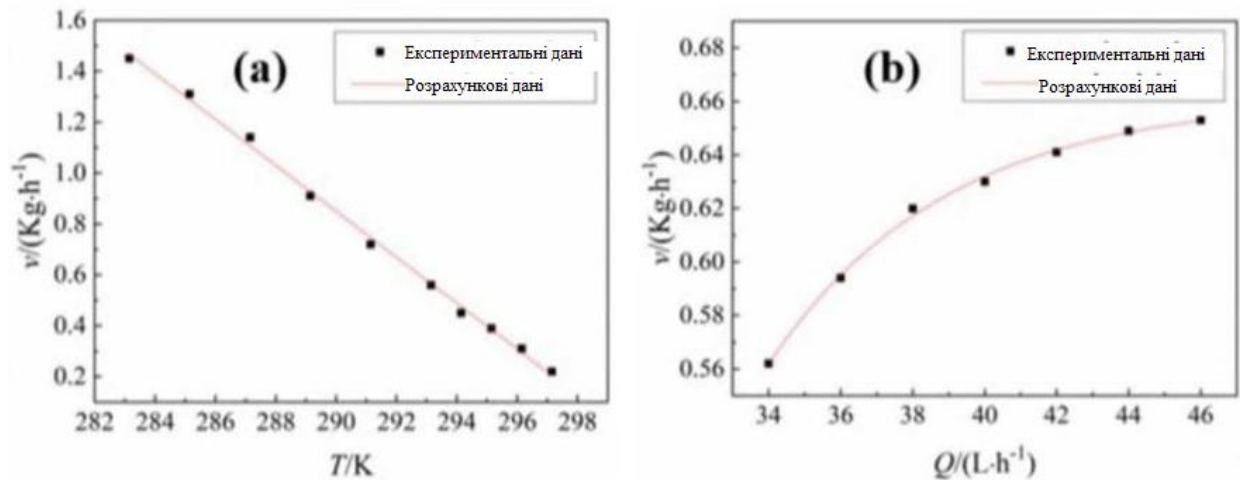


Рисунок 2.8 - Вплив температури (а) та швидкості потоку (б) охолоджуючої води на швидкість кристалізації

Рисунок 2.8(б) показує, що із збільшенням швидкості потоку охолоджуючої води швидкість кристалізації збільшується, і спостерігається значний експоненціальний функціональний взаємозв'язок між ними. Емпірична формула контролю потоку охолоджуючої води до швидкості кристалізації була отримана за допомогою програмного забезпечення Origin.

$$v(Q) = -96,73e^{-Q} + 0,66$$

де Q - витрата охолоджуючої води, л / годину; і стандартне відхилення відповідності даних було $R_2 = 0,997$.

2.8 Аналіз результатів очищення

На підставі вищезазначених досліджень оптимальні технологічні

параметри для очищення кристалів вихідного матеріалу 4N галію були визначені таким чином: температура підготовки насіння, 278 К; температура охолоджуючої води 293 К, витрата охолоджуючої води 40 L • h - 1 і кількість доданих кристалів приманок була шість. У поєднанні з результатами наших попередніх досліджень були створені три схеми очищення.

Таблиця 2.2 - Схема здобуття 6N, 7N високочистого галію кристалічним методом

Номер серії дослідів	Рекристалізація	Кристалізаційна пропорція, %			
	номер	Перший час	Другий час	Третій час	Четвертий час
I	2	70	70	/	/
II	3	70	70	85	/
III	4	70	70	85	85

Рівні домішок в галії високої чистоти, отриманому за трьома схемами очищення, були протестовані і порівняні з сировиною галію, і була розрахована швидкість видалення домішок. Результати показані в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 показує, що після очищення фракції домішок, що містяться в матеріалах, були понижені нижче за межу виявлення HR-GDMS, а останні шість основних домішок також було добре видалено. Міри видалення були наступними: Fe-87,1%, Pb-95,9%, Zn-89,9%, Mg-97,9%, Cu- 98,8% і Cr-93,3%, а масова доля основного металу галію, розрахована по різницевому методу, складала 99,999987%.

Для схеми II швидкості видалення шести основних домішок складала Fe- 93,8%, Pb-98,8%, Zn-95,6%, Mg-99,6%, Cu-99,8% і Cr-97,6%, а масова доля основного металу Ga складала 99,9999958%.

Таблиця 2.3 - Виявлення рівнів забруднення в галієвій сировині і очищеному галії високої чистоти

Елемент	Молекуляр- на маса	Фракція (X10 ⁶)			Ступінь витягнення (%)		
		I	II	III	I	II	III
Mg	76	1.59	0.34	0.07	97.9	99.6	99.9
Al	1	<0.1	<0.1	<0.1	*100	«100	*100
Cr	40	2.66	0.94	0.34	93.3	97.6	99.2
Fe	15	1.94	0.93	0.45	87.1	93.8	97.0
Ci	107	1.32	0.22	0.04	98.8	99.8	>99.9
Zn	24	2.42	1.05	0.45	89.9	95.6	98.2
Pb	56	2.32	0.68	0.20	95.9	98.8	99.6

Для схеми III швидкості видалення шести основних домішок продовжували збільшуватися, і швидкості видалення Mg і Cu перевищували 99,9%. Навпаки, міра видалення залоза, хоча і найнижча, також досягла 97%. Масова доля основного металу Ga складала 99,9999928%.

ВИСНОВКИ

Таким чином, пропонується усунути домішки досліджуваного Ga і виконати процес кристалізаційного очищення з використанням індукції кристалу. Вплив температури охолодження на морфологію кристалу, а також на температуру охолоджуючої води, швидкість потоку і кількість ядер, доданих в досліджуваний процес кристалізації. Був отриманий оптимальний метод очищення; визначено контрольне рівняння швидкості кристалізації; і Ga високої чистоти (6N і 7N) був отриманий в технологічних умовах. Основні висновки цього дослідження полягають в наступному:

- Оптимальні параметри процесу для кристалізаційного очищення сировини 4N галію наступні: температура підготовки насіння 278 K; температура охолоджуючої води 293 K; витрата охолоджуючої води 40 L
- $h - 1$; кількість доданих кристалів приманок 6;
- Швидкість кристалізації лінійно зменшувалася із збільшенням температури охолоджуючої води і експоненціально зростала із збільшенням потоку охолоджуючої води. Формули температури води T і швидкості потоку Q , що охолоджує та управляє, за швидкістю кристалізації v : $v(T) = -0,09T + 27$ і $v(Q) = -96,73e^{-Q/4,94 + 0,66}$;
- Три запропоновані схеми очищення ефективно видаляють забруднюючі елементи. При використанні схеми I для очищення неочищеного Ga 4N був отриманий Ga високої чистоти з чистотою 6N. Використовуючи схеми II і III, 7N був отриманий для Ga високої чистоти за схемами I, II і III, складала 99,999987%, 99,9999958% і 99,9999928% відповідно.
- Метод, запропонований в дослідженні для радіальної кристалізації, викликаною приманкою, пропонує переваги простоти експлуатації, зручного технологічного процесу, низького енергоспоживання, екологічно чистого і простого у вживанні автоматичного управління процесом очищення і дає нову ідею для великомасштабного промислового виробництва Ga високої чистоти.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Абрамов В. Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (Щелочные способы) / В. Я. Абрамов, И. В. Николаев, Г. Д. Стельмакова. М.: Metallurgy, 1985. 288 с.
2. Бенеславский С. И. Минералогия бокситов / С. И. Бенеславский. М.: Недра, 1974. 168 с.
3. Блинкова Е. В. Оценка экономической эффективности инвестиционного проекта в цветной металлургии: учеб.-метод. пособие / Е. В. Блинкова, Н. П. Пенюгалова. Екатеринбург: УрФУ, 2011. 94 с.
4. Блинкова Е. В. Экономическая оценка инженерных решений при реконструкции металлургических предприятий: методическая разработка по выполнению расчетов в курсовых и дипломных проектах / Е. В. Блинкова, Н. П. Пенюгалова. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. 66 с.
5. Еремин Н. И. Процессы и аппараты глиноземного производства / Н. И. Еремин, А. Н. Наумчик, В. Г. Казаков. М.: Metallurgy, 1980. 360 с.
6. Комплексная переработка бокситов / А. И. Иванов, Г. Н. Кожевников, Ф. Г. Ситдинов, Л. П. Иванова. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 180 с.
7. Комплексное использование низкокачественных бокситов / В. А. Деревянкин, С. И. Кузнецов, В. Я. Чупраков, С. И. Бенеславский. М.: Metallurgy, 1972. 240 с.
8. Кузнецов С. И. Физическая химия производства глинозема по способу Байера / С. И. Кузнецов, В. А. Деревянкин. М.: Metallurgy, 1964. 352 с.
9. Логинова И. В. Технично-экономические расчеты в цветной металлургии: метод. разработка по выполнению расчетов в курсовых и дипломных проектах / И. В. Логинова, Е. В. Блинкова, Н. П. Пенюгалова. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 81 с.
10. Методические положения по планированию, формированию и учету затрат на производство и реализацию продукции (работ, услуг) предприятий металлургического комплекса. Производство глинозема, алюминия и фтористых

- солей / Министерство промышленности, науки и технологий РФ. М., 2004.
11. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов: Вторая редакция / М-во экон. РФ, М-во фин. РФ, ГК по стр-ву, архит. и жил. политике; рук. авт. кол.: В. В. Коссов, В. Н. Лившиц, А. Г. Шахназаров. М.: ОАО «НПО «Изд-во Экономика», 2000. 421 с.
 12. Минералогическая энциклопедия / под ред. В. С. Селиванова. JL: Недра, Ленинградское отд-ние, 1985. 512 с.
 13. Москвитин В. И. Metallургия легких металлов: учебник для вузов / В. И. Москвитин, И. В. Николаев, Б. А. Фомин. М.: Интермет Инжиниринг, 2005. 416 с.
 14. Никольская М. П. Технология получения глинозема из бокситов / М. П. Никольская, Е. В. Кузнецова. Каменск-Уральский: ГОУ НПО СО «ПУ № 15», 2007. 184 с.
 15. Ни Л. П. Производство глинозема: справочное издание / Л. П. Ни, В. Л. Райзман, О. Б. Халяпина. Алматы: Институт металлургии и обогащения, 1998. 356 с.
 16. Ни Л. П. Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства / Л. П. Ни, О. Б. Халяпина. Алма-Ата: Наука, 1978. 251 с.
 17. Ни Л. П. Физикохимия гидрощелочных способов производства глинозем / Л. П. Ни, Л. Г. Романов. Алма-Ата: Наука, 1975. 351 с.
 18. Пенюгалова Н. П. Экономика предприятия: учеб.-метод, пособие / Н. П. Пенюгалова, И. В. Логинова. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. 60 с.
 19. Производство глинозема / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И.З. Певзнер. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Metallургия, 1978. 344 с.
 20. Сабирзянов Н. А. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов / Н. А. Сабирзянов, С. П. Яценко. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 385 с.

21. Савченко А. И. Декомпозиция и повышение качества гидроксида алюминия / А. И. Савченко, К. Н. Савченко. М.: Metallургия, 1999. 156 с.
22. Сироткин С. А. Экономическая оценка инвестиционных проектов: учебник / С. А. Сироткин, Н. Р. Кельчевская. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. 287 с.
23. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема / под ред. А. А. Аграновского. М.: Metallургия, 1970. 318 с.
24. Толковый металлургический словарь. Основные термины / под ред. В. И. Куманина. М.: Рус. яз., 1989. 446 с.
25. Троицкий И. А. Производство глинозема из бокситов. Технологические расчеты / И. А. Троицкий. М.: Metallургия, 1972. 175 с.
26. Штрюбель Г. Минералогический словарь / Г. Штрюбель, З. Циммер. М.: Недра, 1987. 494 с.
27. Сусс, А. Г. Влияние показателей размола на удельную производительность [Текст] / А. Г. Сусс, А. Б. Панов, Е. П. Коваленко, М. Б. Столяр // Цветные металлы. - 2000. - № 1. - С. 17-20.
28. Modifiziertes Bayer - Verfahren spart 40% Energie bei der Aluminiumoxid-Herstellung [Тех!] // Metall (W.- Berlin). - 1977. - 31. - № 6.
29. Гейзоболь, М. Размалываемость венгерских бокситов [Текст] / М. Гейзоболь, З. Киш, Б. Саго // Вторая международная конференция ICSOVA. - М. : ЦИИНЦветмет, 1971. - С. 24-25.
30. Лайнер, А. И. Производство глинозема. [Текст] / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер М. : Metallургия, 1978. - 344 с.
31. Абрамов, В. Я. Физико-химические основы комплексной переработки
32. алюминиевого сырья (щелочные способы) [Текст] / В. Я. Абрамов, Г. Д. Стельмакова, И. В. Николаев. - М. : Metallургия, 1985. - 287 с. Лапин, А. А. Особенность кинетики выщелачивания гвинейских бокситов [Текст] / А. А. Лапин, Н. С. Мальц, В. П. Мельникова, Н. Н. Быданова / Совершенствование технологии получения глинозема и повышение комплексности использования сырья. - Л. : ВАМИ, 1980. - С. 90-96.

33. Мальц, Н. С. Автоклавное выщелачивание бокситов [Текст] / Н. С. Мальц. - М.: Metallurgy, 1980. - 80 с. Манвелян, М. Г. Обескремнивание щелочных алюминатных растворов [Текст] / М. Г. Манвелян, А. А. Хамамова. - Ереван : Изд-во АН АрмССР, 1973. - 300 с.
34. Певзнер, И. З. Автоклавные процессы в производстве глинозема [Текст] / И. З. Певзнер, В. Л. Райзман. - М. : Metallurgy, 1983. - 128 с.
35. Берх, В. И. Об экономической эффективности концентрации алюминатного раствора в производстве глинозема [Текст] / В. И. Берх, Т. М. Злоказова, Е. Д. Краснопольский, Е. И. Старков // Цветные металлы. - 1971. - № 3. - С. 48-51. Кузнецов, С. И. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. [Текст] / С. И. Кузнецов, В. А. Деревянкин. - М. : Metallurgy, 1964. - 352 с.
36. Humphreys, D. Aluminium [Text] / D. Humphreys // Metals Miner.-Annu. Rev. - 1996. - Pp 47-53.
37. Федяев, Ф. Ф. Влияние примеси хлорида натрия в алюминатных растворах на технологические показатели производства глинозема [Текст] / Ф. Ф. Федяев, Т. Б. Гаврилова, А. А. Бахтеев, Д. Н. Еремеев // Цветные металлы. - 1989. - № 5. - С. 49-56.
38. Новоженков, В. М. Оптимальная продолжительность выдержки боксит-известковой пульпы перед автоклавным выщелачиванием [Текст] / В. М. Новоженков, Т. И. Татаурова, С. И. Кузнецов // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1980. - № 5. - С. 41-44.
39. Сизяков, В. М. Исследование системы $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $50-175^\circ \text{C}$ [Текст] / В. М. Сизяков, Г. М. Высоцкая, О. А. Борзенко // Цветные металлы. - 1977. - № 8. - С. 41-43.
40. Троицкий, И. А. Металлургия алюминия [Текст] / И. А. Троицкий, В. А. Железнов. - М. : Metallurgy, 1984. - 398 с.
41. Еремин, Н. И. Процессы и аппараты глиноземного производства [Текст] / Н. И. Еремин, А. Н. Наумчик,
42. Г. Казаков. - М. : Metallurgy, 1980. - 360 с.

43. Казаков, В. Г. Регенерация теплоты при автоклавном выщелачивании боксита с пульпо-пульповыми теплообменниками [Текст] / В. Г. Казаков, А. Е. Бобров и др. // Цветные металлы. - 1988. - № 4. С. 69-71.
44. Копытов, Г. Г. Совершенствование регенеративного нагрева сырой пульпы при автоклавном выщелачивании боксита [Текст] / Г. Г. Копытов, К. Ф. Завадский, Г. Г. Завьялова // Цветные металлы. - 1998. - № 6. – с/31-32.
45. Закон України «Про охорону праці» від 14.10.1992 № 49, ст.669 [Електронний ресурс] / Верховна рада України - Режим доступу: <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2694-12> - 23.11.2018 р. - Заголовок з екрану.
46. Кожемякін Г. Б. Охорона праці та техногенна безпека [Текст] : методичні вказівки до виконання розділу магістерських робіт для студентів ЗДІА всіх спеціальностей денної та заочної форм навчання / Г.Б. Кожемякін, В.Г. Рижков, К.В. Белокопць. - Запоріжжя: ЗДІА, 2012. - 48 с.
47. В.Н. Бринза, М.М. Зиньковский. Охрана труда в черной металлургии. М.: Металлургия, 1982. - 335 с.
48. Серіков. Я. О. Основи охорони праці: навчальний посібник для студентів вищих закладів освіти. - Харків: ХНАМГ, 2007. - 227 с.
49. Ткачук К. Н. Безпека праці у промисловості. - К.: Техніка, 1982. – 231с.
50. Щербина Я. Я. Основи пожежної техніки.- К.:Вища школа, 1977. - 236с.