

Деление линии на участки с однообразным накоплением разностей d субъективно. В инструкции по вычислению нивелировок [2] на рис. 15 приведен график, где накопления d_1 , d_2 и d_5 по условной линии Ивановка – Воробьевка разбиты на четыре участка, а накопления d_3 , d_4 и d_6 – на три.

З.С. Хаимов в своей статье [6] эти же накопления d_1 , d_2 и d_5 разбивает на шесть участков, а d_3 , d_4 и d_6 – на семь и получает существенно различные σ от вычисленных в инструкции [2].

В другой работе П.В. Павлив [7] приводит примеры субъективного подхода к выбору длины участков с однообразным накоплением и получает различные σ для одной и той же линии.

Согласимся с автором [6], что систематические ошибки σ , вычисленные по предлагаемым формулам инструкции [2] или по каким либо другим, никакой ценности не представляют, но оговоримся – только в том случае, когда накопления на отдельных участках или по всей линии не выходят за пределы коридора $\pm 3\eta\sqrt{L}$.

В случае явного выхода за пределы коридора, как, например, по линиям Курган – Новосибирск (1960-1962 гг.), Чокурдах – Оймякон (1981-1983 гг.), Култук – Чита (1989 г.), Татаурово – Новый Уоян (1999-2001 гг.) и многим другим можно уверенно говорить о существенной систематической ошибке и подвергнуть данную линию тщательному анализу, в том числе оценив работу исполнителей.

В случае, когда по какой-либо линии, как Татаурово – Новый Уоян, по разностям d на первой половине ее шло интенсивное накопление отрицательных d_4 , а потом – положительных, и анализ показал выход за пределы коридора возможного случайного накопления, – необходимо выявление причин накоплений систематических ошибок противоположных знаков.

Литература

1. Инструкция по вычислению нивелировок. М.: Недра, 1971. 108 с.
2. Инструкция по нивелированию I, II, III и IV классов. М.: ЦНИИГАиК, 2004. 226 с.
3. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 416 с.
4. Математический энциклопедический словарь /сост. К.С. Виденский М.: Сов. энциклопедия, 1988. 847с.
5. Иванов В.Г. Погрешности нивелирования I класса высотной основы России // Сб. материалов науч. конгресса ГЕО-Сибирь - 2005. Новосибирск: СГГА, 2005. Т.1. С. 42-48.
6. Хаимов З.С. Закон арксинуса и оценка точности высокоточного нивелирования // Геодезия и картография. 1999. № 10. С. 7-14.
7. Павлив П.В. К методике определения систематических погрешностей нивелирования I и II классов // Геодезия и картография. 1979. № 4. С. 19-20.

УДК 669.713

А.Н. Баранов, Л.В. Гавриленко, А.В. Моренко, А.А. Блашков, С.И. Пентюхин*

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ФТОРА ИЗ РАСТВОРОВ ГАЗООЧИСТКИ ЭЛЕКТРОЛИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

В статье рассмотрены проблемы регенерации и очистки от соединений серы растворов газоочистки электролизеров для получения алюминия. Рассмотрена возможность использования соединений кальция в целях регенерации и очистки от серы газоочистных растворов, сделан расчет термодинамической вероятности протекания реакций по методу Темкина-Шварцмана. Показана необходимость изучения кинетики протекания реакций.

Ключевые слова: сера, газоочистка, термодинамика, регенерация газоочистных растворов, соединения кальция.

Существующие в настоящее время схемы очистки отходящих газов электролизеров для производства алюминия условно можно разделить на две группы: «сухая» и «мокрая». Обе схемы имеют как положительные, так и отрицательные стороны [1].

Схемы «сухой» очистки отходящих электролизных газов основаны на способности веществ сорбировать на своей поверхности фтор и другие вредные примеси, которыми насыщены отходящие электролизные газы. В процессе эволюции систем «сухой» очистки отходящих газов большое внимание в различных исследованиях было уделено выбору сорбентов. В качестве сорбента чаще всего предлагалось использовать глинозем. Основным преимуществом глинозема является возможность его возврата в процесс электролиза алюминия. Исследовались также и альтернативные сорбенты: гидроксид калия и/или натрия, смесь декагидрата соды, алюмината натрия и оксида алюминия, содержащего оксид щелочного металла, гранулированную известковую массу, природные фосфаты, однако широкого применения вышеперечисленные альтернативные сорбенты в силу разных причин (в первую очередь невозможность дальнейшего использования или регенерации) не нашли [2, 3].

Безусловным преимуществом систем «сухой» очистки отходящих газов является высокая степень очистки отходящих газов от фтора, пыли, смолистых веществ и бенз(а)пирена. Основным недостатком систем «сухой» очистки отходящих газов является низкая (20-30 %) эффективность улавливания серы.

Схемы «мокрой» очистки отходящих газов основаны на способности различных жидкостей сорбировать в своем объеме вредные примеси из отходящих газов. В качестве абсорбента, как правило, используется фторсодобикарбонатный раствор. Насыщенный раствор регенерируется добавлением алюминатного раствора с дальнейшим получением выпадающего в осадок криолита. Широкое использование фторсодобикарбонатного раствора в целях очистки отходящих электролизных газов в России связано с комплексом работ, выполненных работниками Иркутского филиала ВАМИ в 60-70-е годы XX века. Данный способ обеспечивает относительно неплохую степень очистки отходящих газов от основных примесей, однако имеет ряд специфических особенностей:

– высокий криолитовый модуль (3,0 ед.) получаемого регенерационного криолита ограничивает его использование в процессе электролитического получения алюминия;

– частичная регенерация кальцинированной соды при варке криолита приводит к повышенному расходу кальцинированной соды;

– получаемый криолит загрязнен сульфатом натрия;

– не достигается необходимая степень очистки от смолистых веществ и бенз(а)пирена.

Проводились исследования по изучению возможности использования иных абсорбентов, как то техническая вода или раствор извести. Использование воды ограничено, так как требует высоких капитальных вложений при монтаже газоочистного и регенерационного оборудования ввиду их дальнейшей работы в агрессивных средах, содержащих плавиковую кислоту. Также появляется проблема утилизации кислых стоков, содержащих плавиковую и серную кислоту. Использование раствора извести в качестве абсорбента изучалось в промышленном масштабе норвежскими исследователями. Получаемый при этом шлам, состоящий преимущественно из водонерастворимого фторида кальция, сливался в океан без малейшего риска его загрязнения. Однако исследователи отмечали образование отложений CaF_2 , понижающих эксплуатационную надежность оборудования и потому требующих проведения частой трудоемкой очистки.

Для повышения эффективности газоочистных установок имеется также практика использования комбинированных систем очистки отходящих газов. В комбинированных системах на первой стадии используется схема «сухой» очистки с использованием в качестве адсорбента глинозема, на второй стадии – «мокрая» очистка содобенкарбонатным раствором. Использование такой схемы позволяет существенно повысить качество очистки отходящих газов по содержанию серы. Данное техническое решение представляется весьма интересным в случае модернизации отечественных заводов, оснащенных, как правило, системами «мокрой» очистки отходящих газов, т. к. позволяет при проведении модернизации оставить существующие системы «мокрой» очистки для доочистки от серы.

Как было показано выше, проблема высокого содержания серы является весьма острой для алюминиевой промышленности. Даже

проведение модернизации комплексно не решает проблему вывода серы из газоочистных растворов, поскольку происходит дальнейшее ее кумулятивное накопление в циркулирующих растворах. Проблеме вывода серы из газоочистных растворов и/или очистке регенерационного криолита от серы посвящен ряд исследований. Исследователями предлагались различные методы вывода сульфатов:

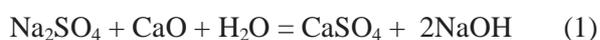
- отмывка регенерационного криолита от растворимых солей натрия. Данная технология внедрена в промышленном масштабе на ОАО «РУСАЛ Братский алюминиевый завод». Ее внедрение позволило повысить качество получаемого вторичного криолита, однако не решило проблему кумулятивного накопления серы в циркулирующих растворах [4];

- кристаллизация и последующее плавление глауберовой соли из растворов газоочистки с получением сульфата натрия. По ряду причин получить десятиводный сульфат натрия необходимого потребителю качества не удалось. К тому же следует отметить, что опытно-промышленные испытания данной технологии на ОАО «РУСАЛ Братский алюминиевый завод» и «РУСАЛ Красноярский алюминиевый завод» показали отсутствие положительного экономического эффекта технологии [5].

На сегодня проблема кумулятивного накопления серы в газоочистных растворах не решена и будет усугубляться как в среднесрочной, так и в долгосрочной перспективе, из-за увеличения содержания серы в используемых на алюминиевых заводах коксах. Соответственно, решение проблемы кумулятивного накопления серы в газоочистных растворах сводится к переводу серы из растворов в твердое, нерастворимое в воде соединение, которое затем может быть захоронено либо направлено на получение вторичного сырья.

Из нерастворимых соединений серы особое внимание в данном контексте привлекают соединения серы с кальцием.

Исследование термодинамической возможности использования соединений кальция для очистки газоочистных растворов от серы. Для оценки возможного использования соединений кальция для перевода серы из газоочистного раствора в твердое соединение была рассмотрена реакция (1):



Термодинамическая вероятность протека-

ния реакции (1) была оценена методом Темкина-Шварцмана, результаты приведены на рис. 1. На всем интервале рассматриваемых температур величина энергии Гиббса реакции (1) отрицательная, что свидетельствует о смещении равновесия вправо и возможности самопроизвольного протекания данной химической реакции. Соответственно, оксид кальция может быть использован для перевода серы из газоочистных растворов в нерастворимое твердое состояние.

Соответственно, соединения кальция могут эффективно использоваться в комбинированных («сухая» + «мокрая») схемах газоочистки для регенерации газоочистных растворов второй ступени очистки (вывод серы в твердое нерастворимое состояние).

Исследование термодинамической возможности использования соединений кальция для регенерации газоочистных растворов с получением фторсолей. Представляет определенный интерес использование соединений кальция при регенерации газоочистных растворов с получением фторида кальция (плавикошпатового концентрата).

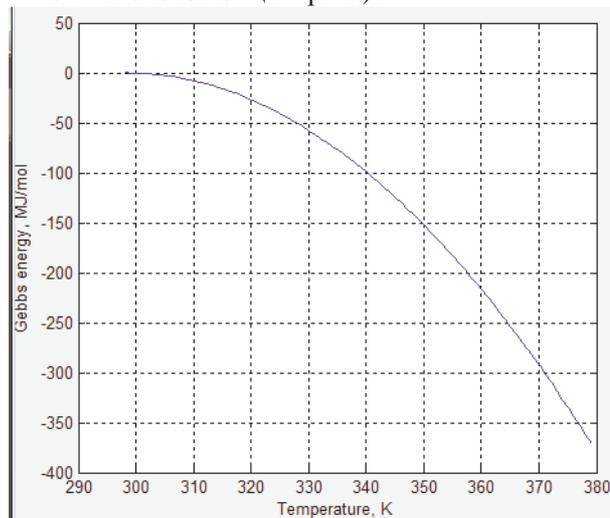
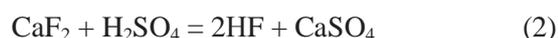


Рис. 1. Термодинамическая вероятность протекания реакции (1).

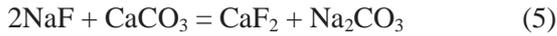
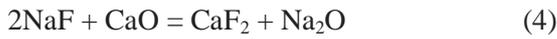
Регенерация газоочистных растворов с получением фторида кальция позволит решить проблему профицита производства фторсолей на алюминиевых заводах, оснащенных системами «мокрой» очистки газов.

Технология производства фторида алюминия на криолитовых заводах основана на выщелачивании плавикошпатового концентрата серной кислотой по реакции (2):



Потому возможное наличие в плавишкопатовом концентрате гипса (сульфата кальция) по реакции (1) непринципиально.

Для оценки возможного использования соединений кальция для регенерации газоочистных растворов с получением фторида кальция были рассмотрены реакции (3 – 5):



Термодинамическая вероятность протекания реакций (3 – 5) была оценена методом Темкина-Шварцмана, результаты приведены на рис. 2, 3 и 4 соответственно.

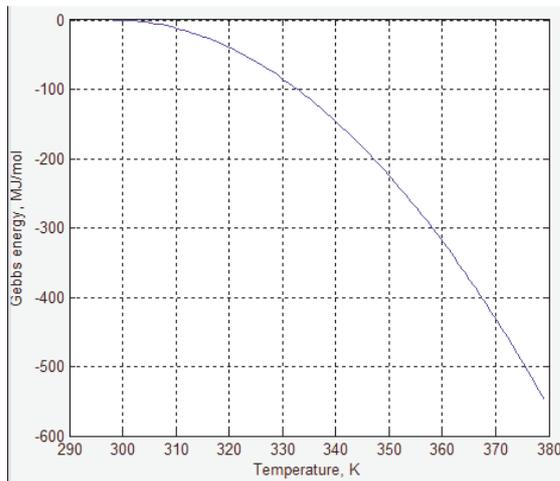


Рис. 2. Термодинамическая вероятность протекания реакции (3).

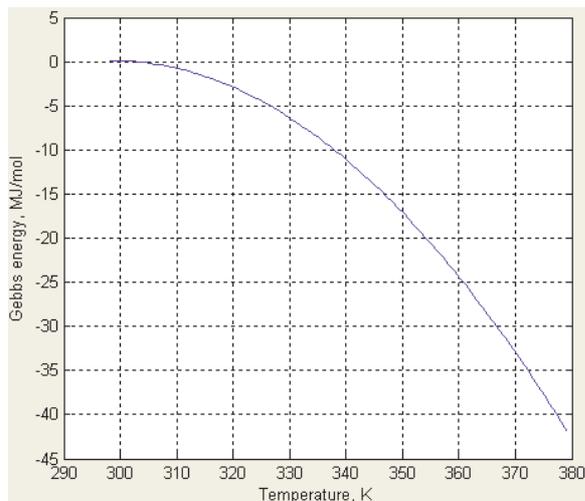


Рис. 3. Термодинамическая вероятность протекания реакции (4).

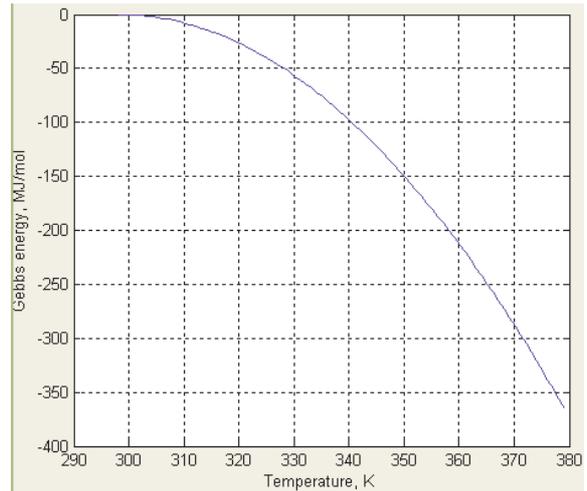


Рис. 4. Термодинамическая вероятность протекания реакции (5).

На всем интервале рассматриваемых температур энергия Гиббса реакций (3 – 5) лежит в отрицательной области, что свидетельствует о смещении равновесия вправо и возможности самопроизвольного протекания данных химических реакций.

Выводы.

1. Соединения кальция могут эффективно использоваться в комбинированных («сухая» + «мокрая») схемах газоочистки для регенерации газоочистных растворов второй ступени очистки (вывод серы в твердое нерастворимое состояние).

2. Использование соединений кальция для регенерации фторосолей из газоочистных растворов позволит решить проблему профицита (перепроизводства) вторичного криолита с высоким криолитовым модулем на алюминиевых заводах, оснащенных системами «мокрой» очистки отходящих газов.

3. Совместное соосаждение соединений серы и фтора из растворов газоочистки соединениями кальция требует более глубокого изучения кинетики протекающих реакций для подбора наиболее оптимальных параметров регенерации газоочистных растворов и разделения выпадающих в осадок фтор- и серосодержащих солей.

Литература

1. Бородин И.Г., Вальдберг А.Ю., Мустафин Г.Ф. Очистка технологических газов в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1992. 342 с.

III. Современные технологии

2. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. М.: Атомиздат, 1975. 240 с.

3. Буркат В.С., Смола В.И., Истомин А.Г. Сборник научных трудов ВАМИ. СПб., 2001. 324 с.

4. Способ очистки регенерационного криолита от соединений серы: пат. 2401323

РФ. № 2009117055; заявл. 04.05.2009; опубл. 04.06.2010, Бюл. № 12. 03 с.

5. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. Красноярск: Классик-Центр, 2004. 480 с.