

Ю.П. Насекан<sup>(1)</sup>, професор, к.т.н.

Є.О. Зайцев<sup>(2)</sup>, аспірант

В.М. Очинський<sup>(1)</sup>, асистент

Т.В. Яригіна<sup>(1)</sup>, ст. наук. співробітник

## ОСОБЛИВОСТІ ДЕКОМПОЗИЦІЇ З МАЛИМ ЗАТРАВОЧНИМ ВІДНОШЕННЯМ

<sup>(1)</sup>Запорізька державна інженерна академія,

<sup>(2)</sup>ВАТ «Миколаївський глиноземний завод»

Исследовано влияние дисперсного состава и затравочного отношения затравки гидроксида алюминия на основные показатели декомпозиции. Рост затравочного отношения от 0,1 до 0,5 обеспечивает повышение степени разложения алюминатных растворов до 35%. В то же время снижаются показатели эффективности использования затравки, процесс агломерации становится нестабильным и степень агломерации гидроксида алюминия снижается с 99 до 50%.

Досліджено вплив дисперсного складу та затравочного відношення затравки гідроксиду алюмінію на головні показники декомпозиції. Зростання затравочного відношення з 0,1 до 0,5 забезпечує збільшення ступеню розкладання алюмінатних розчинів до 35%. У той же час знижуються показники ефективності використання затравки, процес агломерації стає нестабільним і ступінь агломерації знижується з 99 до 50%.

*Вступ.* Гідроксид алюмінію з алюмінатних розчинів виділяють за способом декомпозиції. Процес декомпозиції, або викручування, пересичених алюмінатних розчинів проводять за наявності затравки гідроксиду алюмінію.

Основні задачі удосконалення процесу декомпозиції складаються в одержанні гідроксиду алюмінію необхідного дисперсного складу та чистоти, підвищення ступеню та швидкості розкладання розчинів, удосконаленні технологічної схеми викручування та її апаратного оформлення.

*Стан питання.* Питанням кристалізації гідроксиду алюмінію з алюмінатних розчинів присвячено багато робіт, але вони містять суперечну інформацію про механізм процесу, способи регулювання крупності та якості осадів і вплив різних чинників на показники викручування. Вважається загальноприйнятим, що за наявності затравки під час розкладання алюмінатних розчинів мають місце такі етапи: створення центрів кристалізації, зростання кристалів, їх агломерація та руйнування. Кожний з цих етапів домінує за певних умов [1].

Залежно від способу розкладання, концентрації розчинів, затравочного відношення та температури одержують різний за фракційним складом та морфологією продукт.

Більшість глиноземних заводів світу орієнтована на випуск «піщаного» чи комбінованих з «піщаним» типів глинозему. В такому глиноземі вміст фракції -45 мкм ( $4,5 \cdot 10^{-5}$  м) не перевищує 15%, середній розмір частинок складає 90 мкм. Глинозем і гідроксид алюмінію «піщаного» типу має багато переваг. Такий гідроксид легше відокремити й відмити від маточного розчину, він має кращу споживчу цінність і товарну ціну, на нього значно більший попит. Заводи України та Росії випускають глинозем переважно борошняного типу. Гідроксид борошняного типу має середній розмір часток менше 50 мкм, а вміст фракції -45 мкм може сягати 50%. Виробники алю-

мінію віддають перевагу глинозему «піщаного» типу [2].

Одержання гідроксиду алюмінію необхідного гранулометричного складу неможливо без інформації про процес зародкоутворення. Розрізняють два механізми створення зародків кристалів: гомогенний, коли нова фаза зароджується в обсязі старої, та гетерогенний, коли це відбувається на меж розділу фаз.

Для кристалізації гідроксиду алюмінію з пересичених алюмінатних розчинів типовим є механізм гетерогенного осадження. Вірогідність мимовільного розкладання алюмінатних розчинів невелика [1-3]. Це обумовлено особливостями їх будови. Відомо, що аніони алюмінію в лужних розчинах мають переважно структуру  $Al(OH)_4^-$ , і створюють складні асоціати, які містять додатково іони гідроксиду, натрію та молекули води. Це заважає процесам полімеризації алюмінатних іонів і створенню центрів кристалізації [3,4]. Для розкладання алюмінатних розчинів необхідно вносити затравочні кристали та змінювати структуру розчинів. При цьому можливі два механізми зростання розмірів затравочного гідроксиду алюмінію: лінійне зростання кристалів та агломерація. Прийнято, що лінійне зростання кристалів відбувається за рахунок виділення з розчинів на поверхні затравки часток гідроксиду алюмінію зі швидкістю менш ніж  $0,04 \cdot 10^{-6}$  м/год. Процес утворення та накопичення мікрочасток на поверхні твердої фази може частково супроводжуватися відриванням них з переходом до розчину. Основну роль відіграють властивості та наявність активних центрів на поверхні затравки [5].

Агломерація – це процес об'єднання та зростання декількох кристалів з подальшим скріпленням створеного агломерату гідроксидом алюмінію, що виділяється з розчину. Швидкість зростання розмірів часток (агломерату) перевищує  $1 \cdot 10^{-6}$  м/год.

В останні роки формуються нові уяви щодо ролі та властивостей затравочного гідроксиду алюмінію на процеси кристалізації з алюмінатних розчинів. Вважають, що основний механізм впливу затравки – наявність на її поверхні активних центрів. Активні властивості гідроксиду алюмінію як затравки повинні особливо виявлятися за малих затравочних відношень, коли найбільш помітний вплив змінювання поверхні розділу фаз. До того ж, зниження затравочного відношення дозволить виявити мінімальну кількість затравки, яка забезпечує формування гідроксиду «піщаного» типу з достатньою глибиною та швидкістю розкладання розчинів.

*Постановка завдання.* Мета наших досліджень – вивчення процесів кристалізації з алюмінатних розчинів з формуванням гідроксиду алюмінію «піщаного» типу за умов малих затравочних відношень.

*Методика досліджень.* Дослідження процесів декомпозиції проводили з використанням лабораторної термостатної установки, що складається з шести декомпозерів місткістю  $0,3 \text{ дм}^3$  кожний. Декомпозери закріплювали в спеціальних гніздах, що дозволяло їм обертатися навкруги центрального валу зі швидкістю  $18 \text{ хв}^{-1}$ . Необхідну температуру у декомпозерах підтримували з точністю  $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

В дослідах використовували синтетичні алюмінатні розчини ( $Na_2O = 134,8 \dots 144,7 \text{ г/дм}^3$ ;  $Al_2O_3 = 144,8 \dots 158,1 \text{ г/дм}^3$  при  $\alpha_k = 1,49 \dots 1,53$ ), склад яких відповідав концентраціям промислових алюмінатних розчинів, що використовують у способі Байєра. Для затравки брали зразки гідроксиду алюмінію з вакуум-фільтрів.

Затравочний гідроксид алюмінію заданої кількості вводили в 250 мл алюмінатного розчину та проводили декомпозицію пульпи за температури  $72 \text{ }^\circ\text{C}$  тривалістю 24 години. Підвищена температура розкладання повинна зменшити вірогідність формування нових часток у розчині. Через кожні дві години відбирали проби пульпи на аналіз. Аналізували вміст  $Na_2O$  і  $Al_2O_3$  в розчині та вміст  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  і  $Na_2O$  в твердих фа-

зах на початку і в кінці кожного досліду. Гранулометричний склад кожної проби гідроксиду алюмінію і твердих продуктів розкладання пульпи визначали на установці «Мастерсайзер».

Ступінь розкладання ( $\eta_A$ ) розраховували за змінюванням каустичного модулю розчину [1]. Ступінь агломерації ( $A$ ) визначали за формулою:

$$A = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100, \quad (1)$$

де  $C_n, C_k$  – вміст фракції -40 мкм відповідно в затравочному гідроксиді алюмінію та твердому продукті розкладання алюмінатного розчину, %.

Для порівняння результатів розкладання й агломерації використовували також усереднений загальний показник  $AP$  і ефективність використання затравки ( $E_3$ )

$$AP = \frac{\eta + A}{2}; \quad (2)$$

$$E_3 = \frac{m_k}{m_3}, \quad (3)$$

де  $m_k, m_3$  – відповідно маса твердої фази після розкладання розчинів і маса затравочного гідроксиду алюмінію, кг.

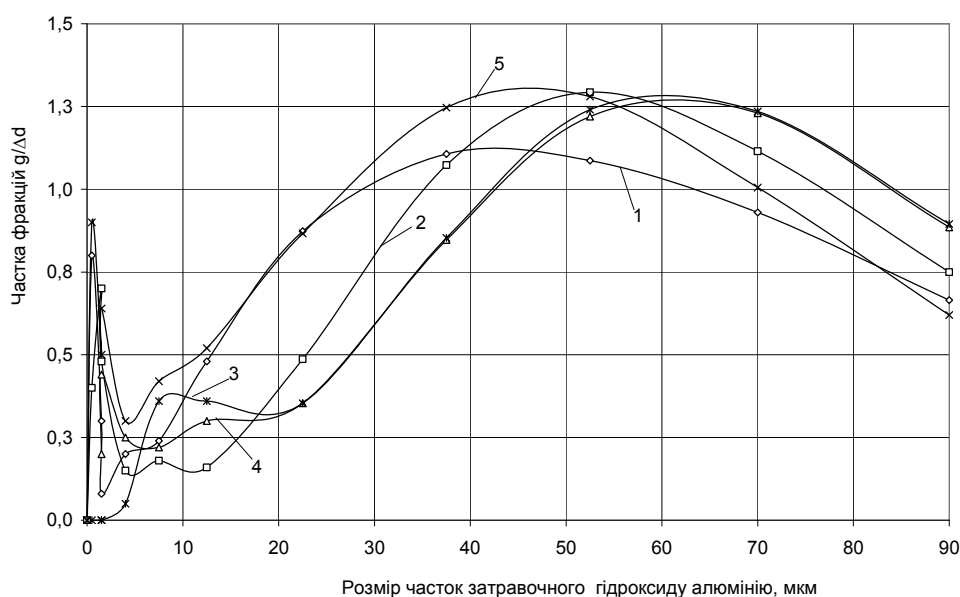
Середньозважені розміри часток ( $\delta_{cp}$ ) твердої фази розраховували за розподілом їх за масою

$$\delta_{cp} = \frac{\sum(m_i \cdot \delta_i)}{\sum m}, \quad (4)$$

де  $m_i, \delta_i$  – відповідно маса часток твердої фази та середній розмір  $i$ -ої фракції.

Частки з розміром +100 мкм в розрахунках не враховували.

Аналіз зразків затравочного гідроксиду алюмінію, які відбирали через кожні п'ять діб показав, що їх дисперсний склад є нестабільним (рис. 1).



**Рисунок 1** – Диференціальні криві розподілу часток затравки гідроксиду алюмінію:  
1, 2, 3, 4, 5 - проби відібрано з фільтрів відповідно на 1, 6, 11, 15 і 21 добу

Середньозважений розмір часток затравки змінюється від 41,20 мкм (зразок № 5) до 49,03 мкм (зразок № 4), що напевно пов'язано з періодичними коливаннями дисперсного складу гідроксиду алюмінію на декомпозиції. Змінювання дисперсного складу відбуваються, в першу чергу, за рахунок часток з розміром менш 30 мкм і часток з розміром більше 60 мкм (рис. 1, табл. 1).

**Таблиця 1** - Дисперсний склад затравочного гідроксиду алюмінію, (%)

Номер зразка	Розмір часток, мкм												$d_{cp}$
	-1	-2	-3	-5	-10	-15	-30	-40	-45	-60	-80	-100	
1	0,8	1,1	1,3	1,7	2,9	5,3	18,4	29,4	35,0	51,3	69,9	83,2	43,14
2	0,4	1,1	1,2	1,5	2,4	3,2	10,5	20,5	26,6	46,0	68,3	83,3	47,17
3	0,0	0,0	0,0	0,1	1,9	3,7	9,0	16,6	21,8	40,4	65,1	83,0	49,52
4	0,0	0,2	1,1	1,6	2,7	4,2	9,5	17,1	22,2	40,5	65,1	82,8	49,03
5	0,9	1,4	1,6	2,2	4,3	6,9	19,9	32,1	38,6	57,8	77,9	90,3	41,20

Наприклад, у зразку № 3 вміст фракції -30 мкм та +60 мкм складає відповідно 9,0 та 59,6%, а в зразку № 5 – 19,9 та 42,2%. Вміст фракцій 30...60 мкм у всіх досліджених зразках знаходився на одному рівні:  $32,0 \pm 3$  мкм. Враховуючи, що процес декомпозиції триває 45...60 годин і наприкінці його вірогідність утворення з розчину нових зародків гідроксиду алюмінію є малою, можна припустити, що збільшення долі фракцій -30 мкм пов'язано з періодичним руйнуванням під час декомпозиції часток гідроксиду алюмінію. З підвищенням частки фракцій +60 мкм у зразках знижується, в першу чергу, частка фракцій -10 мкм (рис. 1, криві 3, 4 та 1, 5).

Умови проведення досліджень наведено в табл. 2.

**Таблиця 2** - Умови проведення і результати досліджень ( $T = 72$  °C)

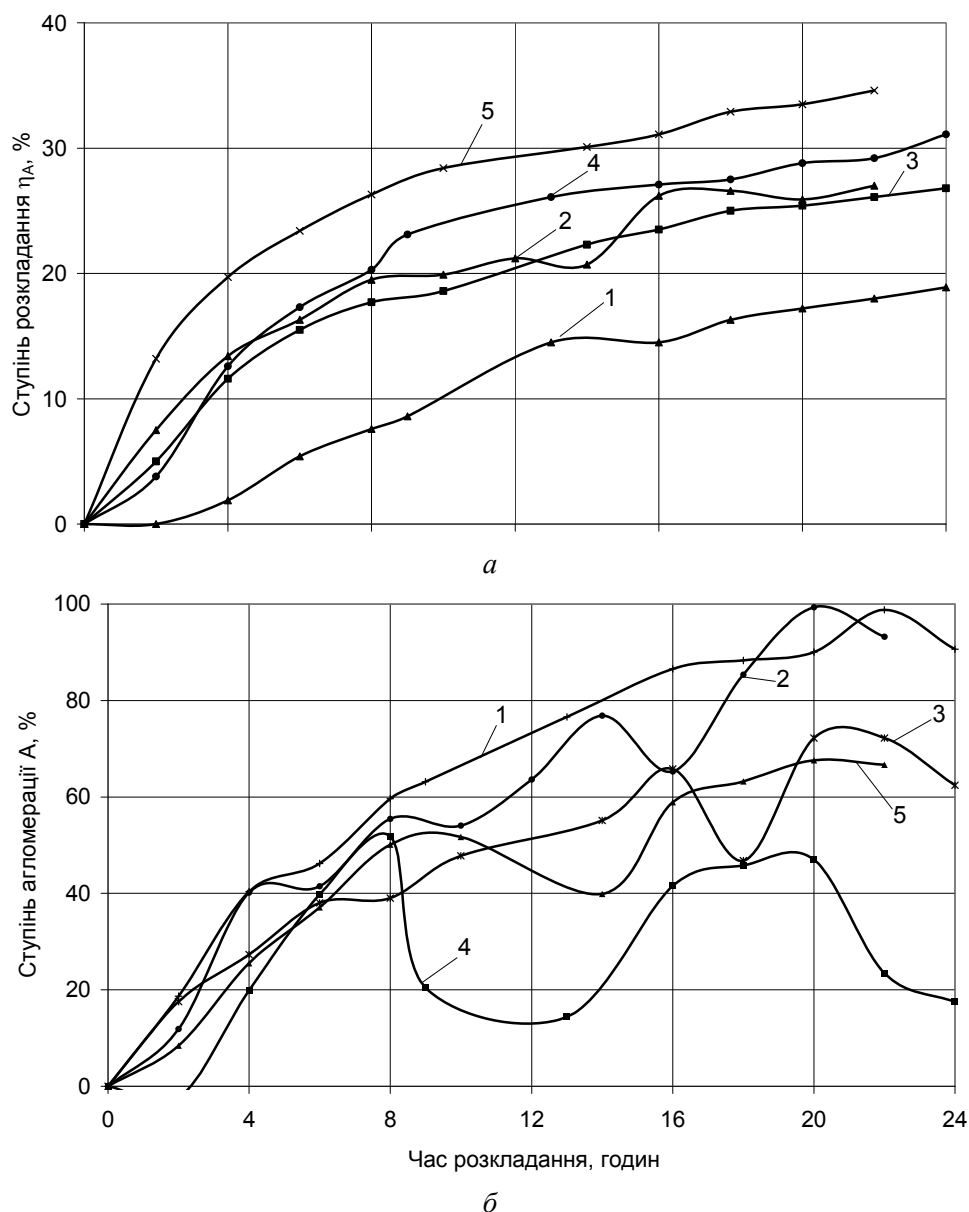
Номер досліджу	Затравочне відношення	Номер затравки	$Na_2O$ , г/дм <sup>3</sup>	$Al_2O_3$ , г/дм <sup>3</sup>	$\alpha_k$	$A$ , %	$\eta_A$	$AP$	$E_3$
1	0,2	1	143,2	158,1	1,49	99,3	27,0	63,15	2,35
2	0,3	2	144,7	155,6	1,53	72,2	26,8	49,5	1,90
3	0,4	3	142,3	153,0	1,53	47,0	31,1	39,1	1,78
4	0,1	4	140,0	144,8	1,59	98,8	18,9	58,5	2,89
5	0,5	5	134,8	146,9	1,51	46,2	34,6	40,4	1,69

Динаміку розкладання алюмінатних розчинів і змінювання фракційного складу твердої фази за показником агломерації наведено на рис. 2.

Результати досліджень свідчать, що з підвищенням затравочного відношення ( $ZB$ ) ступінь розкладання алюмінатних розчинів зростає і за 20...24 години сягає 18,9% при  $ZB = 0,1$  (рис. 2,а) та 34,6% при  $ZB = 0,5$ . Ступінь агломерації часток гідроксиду алюмінію, навпроти, знижується з 98,8% при  $ZB = 0,1$  до 67,6% при  $ZB = 0,5$  (рис. 2,б).

Звертає увагу значне коливання ступеню агломерації на протязі всього терміну розкладання алюмінатних розчинів. Це, на нашу думку, свідчить про наявність періодичного руйнування частини крупних агломерованих новоутворень, що супроводжується зростанням частки фракцій з розмірами -40 мкм. В найбільшій мірі це притаманно процесам при  $ZB$  більш 0,1. В деяких випадках поява додаткових часток з розмірами -40 мкм забезпечує підвищення швидкості розкладання алюмінатних розчинів і подальшу агломерацію (рис. 2, крива 2). Каустичний модуль алюмінатних розчинів за досліджених умов практично не впливає на ступінь агломерації часток гідроксиду алюмінію. Наприклад, у дослідах 1 і 4 (табл. 2) каустичний модуль розчинів

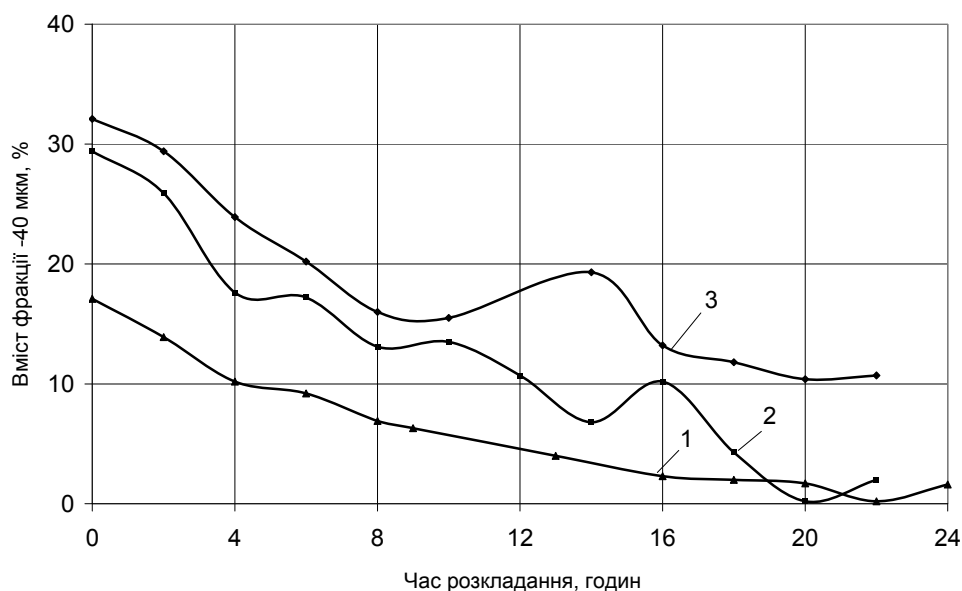
був відповідно 1,49 і 1,59 при  $ZB = 0,2$  і  $0,1$ . Ступінь агломерації в обох випадках вже через 8 годин перевищував 50%, а через 20 годин – 90%. В той же час змінювання значень  $\alpha_k$  алюмінатного розчину позначилася на ступені їх розкладання, який зменшився з 27,0% ( $\alpha_k = 1,49, ZB = 0,2$ ) до 18,9% ( $\alpha_k = 1,59, ZB = 0,1$ ).



**Рисунок 2** – Розкладання алюмінатних розчинів (а) та агломерація алюмінатної пульпи (б) за затравочним відношенням: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3; 4 – 0,4; 5 – 0,5

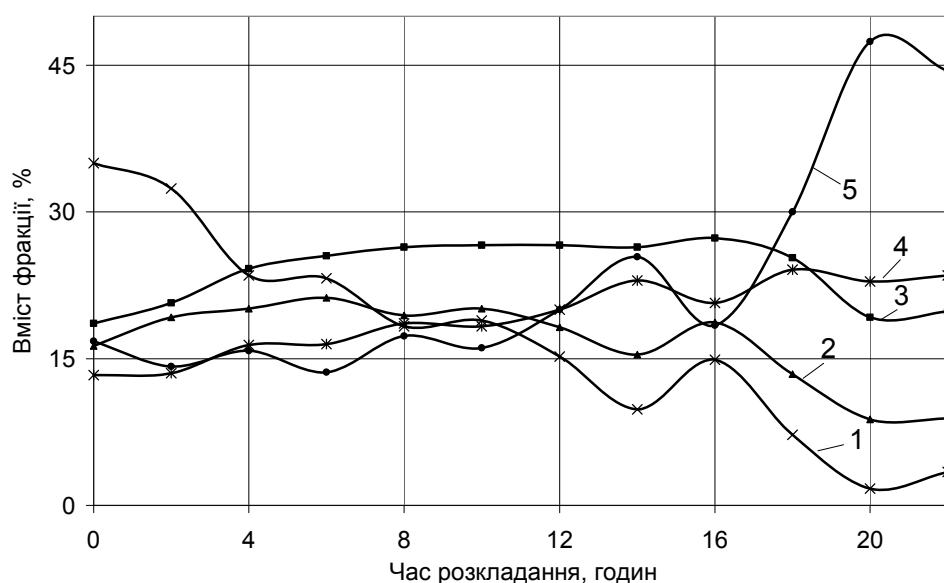
За усередненим загальним показником  $AP$  найкращі результати розкладання й агломерації були зафіксовані при  $ZB = 0,1 \dots 0,2$  (табл. 2) завдяки, в першу чергу, значного ступеню агломерації.

Ефективність використання затравки з підвищенням  $ZB$  погіршується з 2,89 ( $ZB = 0,1$ ) до 1,59 ( $ZB = 0,5$ ). Динаміка змінювання частки фракцій з розміром  $-40$  мкм показує (рис. 3), що тільки при  $ZB = 0,1$  спостерігається стабільне поступове зменшення маси дрібних фракцій, що відповідає процесу стабільної агломерації. За інших значень  $ZB$  вміст фракцій  $-40$  мкм під час розкладання алюмінатних розчинів періодично зростає, що свідчить про руйнування крупних агломератів.



**Рисунок 3** – Вміст фракції -40 мкм із затравочним відношенням: 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,5

Результати досліджень за затравочного відношення 0,2 свідчать, що поступове зменшення вмісту часток з розмірами менш 45 мкм (рис. 4, крива 1) у перші чотири години декомпозиції супроводжується відповідним зростанням часток з розміром 60...80 мкм і в меншому ступені часток з розміром 45...60 мкм, 80...100 мкм та +100 мкм. Надалі через 10 годин починають активно формуватися частки розмірами більш 100 мкм (рис. 4 крива 5) за рахунок зменшення часток розмірами менш 45 мкм і 45...60 мкм (крива 1, 2). В подальшому, на 14 годині, вірогідно внаслідок слабкої агломерації спостерігається руйнування частки фракції 80...100 мкм і +100 мкм з появою додаткової кількості часток з розмірами 30...60 мкм. Процес агломерації проходить нестабільно, супроводжується руйнуванням агломератів з виділенням часток, які приймали участь в формуванні агломератів. Такі частки мають підвищену активність, знову приймають участь у створенні нових агломератів, що значно прискорює швидкість зростання частки фракції +100 мкм.



**Рисунок 4** – Динаміка змінювань дисперсного складу гідроксиду алюмінію ( $ZB = 0,2$ ):  
1 - (-45) мкм, 2 - (-45...-60) мкм, 3 - (-60...-80) мкм, 4 - (-80...-100) мкм, 5 - (+100) мкм

Дана закономірність зберігається й за умов інших затравочних відношень (0,1...0,5). При зростанні  $ZB$  до 0,5 частка фракцій розмірами -45 мкм зменшується більш повільно, як і швидкість формування агломератів з розміром +100 мкм. Наприклад при  $ZB = 0,2$  частка фракції +100 мкм зростає за 20 годин з 16,8 до 47,4% тобто в 2,82 рази, а при  $ZB = 0,5$  - з 9,7 до 18,2% - лише в 1,87 рази.

Частки з розмірами -30 мкм приймають участь у процесах агломерації переважно на початкових стадіях декомпозиції й забезпечують зростання частки агломератів з розмірами 60...100 мкм.

Поява нових продуктів руйнування агломератів прискорює подальше розкладання алюмінатних розчинів.

#### *Висновки.*

1. Зростання затравочного відношення з 0,1 до 0,5 забезпечує підвищення ступеню розкладання алюмінатних розчинів з 18 до 35% за 20 годин. У той же час знижуються в 1,6 разів показники ефективності використання затравки, процес агломерації стає нестабільним і ступінь агломерації знижується з 99 до 50%.

2. На першому етапі тривалістю 4...8 годин найбільш активну участь в агломерації беруть частки з розмірами менш 45 мкм. В подальшому створені агломерати з розмірами 45...100 мкм здатні утворювати між собою нові агломерати з розмірами більш 100 мкм.

3. З підвищення затравочного відношення з 0,1 до 0,5 процес агломерації стає нестабільним, сповільнюється й супроводжується періодичним руйнуванням частки крупних агломератів, зростанням вмісту дрібних часток, зменшенням середнього розміру зерен.

### **ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ**

1. *Кузнецов С. И.* Физическая химия производства глинозема по способу Байера / С. И. Кузнецов, В. А. Деревянкин. – М.: Metallurgizdat, 1964. – 352 с.
2. *Абрамов В. Я.* Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы) / В. Я. Абрамов, Г. Д. Стельмакова, И. В. Николаев. – М.: Metallurgia, 1985. – с.
3. *Еремин Н. И.* Некоторые вопросы структуры и поведения алюминатных растворов / Н. И. Еремин, Ю. А. Волохов, В. Е. Миронов // Успехи химии. – 1974. – Т.18. – № 2. – С.
4. *Konak A.* Difficulties Associated with the Oviess of Irowth from Solutionst / A. Konak // J. Iristal Irowth. – 1973. – № 19. – P. 247-252.
5. *Yamada K.* Iristallization of Aluminium Trihydrate / K. Yamada, M. Iochihara // Extractive Metallurgy of Aluminium. – 1962. – № 1. – P. 19-38.

Стаття надійшла до редакції 30.06.2009 р.  
Рецензент – проф. Г.О. Колобов