

Ю.П. Насекан⁽¹⁾, професор, к.т.н.
Є.О. Зайцев⁽²⁾, аспірант
В.М. Очинський⁽¹⁾, ст. викладач
Т.В. Яригіна⁽¹⁾, ст. наук. співробітник

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ АГЛОМЕРАЦІЇ У ГЛИНОЗЕМНОМУ ВИРОБНИЦТВІ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ДИСПЕРСНОЇ ЗАТРАВКИ

⁽¹⁾Запорізька державна інженерна академія,

⁽²⁾ВАТ «Миколаївський глиноземний завод»

Исследованы процессы формирования агломератов гидроксида алюминия в условиях декомпозиции с применением дисперсной затравки при затравочных отношениях от 0,1 до 0,5. Установлено, что наиболее активно агломерация происходит в первые восемь часов декомпозиции и ее скорость может превышать $8 \dots 10^{-6}$ м·год⁻¹. С повышением затравочного отношения и длительности декомпозиции процесс агломерации замедляется, становится нестабильным и сопровождается периодическим разрушением крупных агломератов.

Досліджено процеси формування агломератів гідроксиду алюмінію за умов декомпозиції із застосуванням дисперсної затравки при затравочних відношеннях від 0,1 до 0,5. Встановлено, що найбільш активно агломерація відбувається в перші вісім годин декомпозиції та її швидкість може перевищувати $8 \dots 10^{-6}$ м·год⁻¹. З підвищенням затравочного відношення та тривалості декомпозиції процес агломерації сповільнюється, стає нестабільним і супроводжується періодичним руйнуванням значних агломератів.

Вступ. Особливі вимоги у глиноземному виробництві пред'являють до гранулометричного складу та питомої поверхні гідроксиду алюмінію. Розмір часток гідроксиду зрештою визначає розмір часток продукційного глинозему. Прагнення одержувати значнозернистий гідроксид пов'язано з бажанням виробляти з нього глинозем піщаного (*sandy*) типу.

Стан питання. Одержання гідроксиду алюмінію необхідного гранулометричного складу неможливо без інформації про процес утворення зародків. Розрізняють два механізми створення зародків кристалів: гомогенний, коли нова фаза зароджується в обсязі старої, та гетерогенний, коли це відбувається на межі розділу фаз. Особливістю кристалізації гідроксиду алюмінію в пересичених розчинах алюмінатів є їх здатність, за певних умов, до агломерації [1,2]. Агломерація є об'єднанням декількох дрібних кристалів і зрощення (цементация) їх в один агломерат гідроксидом, що виділяється з розчину. Швидкість цього процесу перевищує $1 \cdot 10^{-6}$ м/год.

На процеси агломерації гідроксиду алюмінію під час декомпозиції значною мірою впливає поверхня розділу твердої та рідкої фази. Для прискорення розкладання алюмінатних розчинів до них додають значну кількість гідроксиду алюмінію. Затравочні відношення (*ЗВ*) сягають значень від 1,5 до 4,5. Високі значення *ЗВ* дозволяють підвищити швидкість та глибину розкладання розчинів, стабілізувати дисперсний склад твердої складової продуктів декомпозиції [3]. В той же час за високих значень *ЗВ* знижується корисний об'єм декомпозерів, погіршується дискретний склад гідроксиду алюмінію, підвищується навантаження на фільтровану та відстійну апаратуру та зростають транспортні витрати [4].

Активні властивості гідроксиду алюмінію як затравки особливо виявляються під час використання дисперсної затравки, а також за малих значень ZB , коли найбільш помітним є вплив різної величини поверхні розділу фаз. До того ж зниження ZB дає змогу знайти ту мінімальну кількість затравки, за якої розкладання розчину протікає зі значною швидкістю та глибиною, виявити особливості формування значних часток гідроксиду алюмінію та механізм цього процесу.

Постановка завдання. Метою роботи є дослідження на основі даних про зміну дисперсного складу гідроксиду алюмінію впливу ZB на процеси агломерації часток і на формування структури продукційного гідроксиду алюмінію.

Головна частина досліджень. Методику досліджень наведено у роботі [5]. Для дослідів використовували промислові алюмінатні розчини та дисперсний гідроксид алюмінію (ДГА). ДГА готували на основі промислового гідроксиду алюмінію шляхом триразової декантації в воді великих часток. Хімічний склад алюмінатних розчинів і умови проведення дослідів наведені в табл. 1.

Таблиця 1 - Умови проведення дослідів ($T = 73 \pm 0,2$ °C)

Номер дослідів	Вміст, г/дм ³		Каустичний модуль (α_k)	Затравочне відношення
	Na_2O	Al_2O_3		
1	136,2	149,8	1,58	0,1
2	138,4	145,9	1,56	0,2
3	140,4	151,0	1,53	0,3
4	144,1	159,1	1,49	0,4
5	146,0	154,0	1,56	0,5

Гранулометричний склад затравочного гідроксиду алюмінію наведено в табл. 2.

Таблиця 2 - Гранулометричний склад затравочного гідроксиду алюмінію

Номер дослідів	Розмір часток, мкм											
	-1	-2	-3	-5	-10	-15	-30	-40	-45	-60	-80	-100
1	1,7	2,5	3,0	4,3	9,7	22,1	67,0	84,3	89,5	97,3	99,9	100
2	1,6	2,5	3,1	4,3	10,0	21,7	63,2	81,0	86,9	96,4	99,8	100
3	1,6	2,5	3,1	4,3	10,0	21,7	63,2	81,0	86,9	96,4	99,8	100
4	1,6	2,4	3,0	4,4	9,7	20,7	64,6	83,1	88,8	97,3	99,9	100
5	1,6	2,4	3,0	4,4	9,7	20,7	64,6	83,1	88,8	97,3	99,9	100

Приклад динаміки змінювання дисперсного складу гідроксиду алюмінію за $ZB = 0,1$ та $ZB = 0,5$ наведено у табл. 3 і 4.

Результати досліджень свідчать, що дисперсний склад продуктів декомпозиції залежить від ZB (рис. 1). Найбільш суттєві зростання частки крупних фракцій зафіксовано за $ZB = 0,1$. Якщо на диференційній кривій розподілу часток затравочного гідроксиду алюмінію максимум має значення 20 мкм, то за $ZB = 0,1$ максимум на кривій продуктів декомпозиції відповідає 80 мкм.

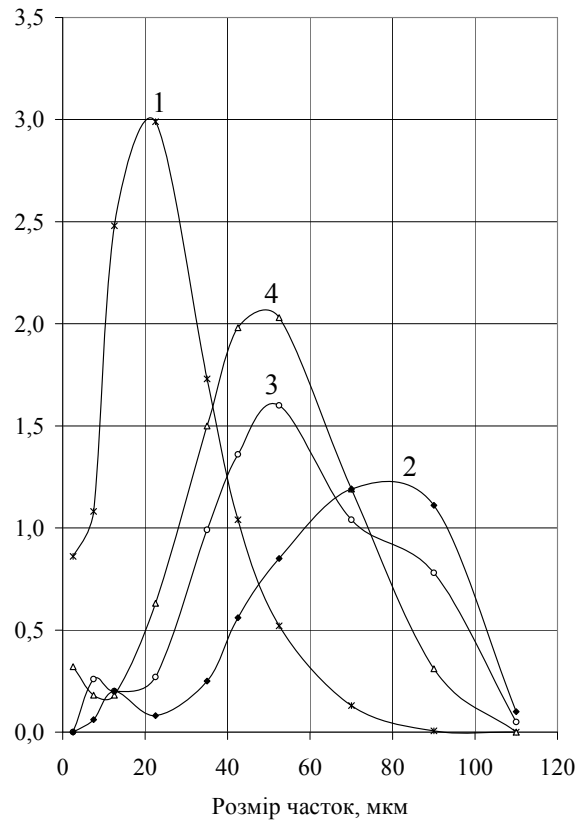
При $ZB = 0,3$ і $ZB = 0,5$ дисперсний склад продуктів декомпозиції майже однаковий, і максимум знаходиться на рівні 50 мкм. За $ZB = 0,1$ (рис. 2) частка фракцій -15 мкм майже зникає в перші чотири години декомпозиції. Їх вміст зменшується з 20,7 до 2,3% (у 9 разів). Частка фракцій +15.. -30 мкм зменшується за 6 годин з 43,9 до 3,8% (у 11,6 разів). Така швидкість зникнення цих фракцій може бути пов'язана з процесами їх агломерації та формуванням часток фракцій +30 -45 мкм, +45 -100 мкм і +100 мкм.

Таблиця 3 - Дисперсний склад гідроксиду алюмінію під час розкладання алюмінатного розчину при $3B = 0,1$

Час досліду, (τ), год.	Ступінь розкладання (η), %	Кількість гідрату алюмінію, г/дм ³	Гранулометричний склад, % / Вміст фракції, г/дм ³									
			-5	+5-10	+10-15	+15-30	+30-40	+40-45	+45-60	+60-80	+80-100	+100
			МКМ									
почат.	-	23,6	4,4 1,0	5,3 1,3	11,0 2,6	43,9 10,4	18,5 4,4	5,7 1,3	8,5 2,0	2,6 0,6	0,1 0,02	0 0
2 год.	5,5	36,6	2,1 0,8	1,3 0,5	0,9 0,3	27,4 10,0	26,8 9,8	11,3 4,1	20,8 7,6	8,3 3,0	1,1 0,4	0 0
4 год.	9,8	46,7	0,3 0,1	1,8 0,8	0,2 0,1	9,5 4,4	18,0 8,4	10,7 5,0	28,9 13,5	21,4 10,0	7,3 3,4	1,9 0,9
6 год.	12,8	53,8	0 0	1,4 0,8	0,6 0,3	3,8 2,0	11,4 6,1	7,9 4,3	26,4 14,2	27,6 14,8	14,1 7,6	6,8 3,7
8 год.	17,0	63,7	0 0	0,8 0,5	0,9 0,6	1,6 1,0	7,6 4,8	5,7 3,6	22,0 14,0	29,3 18,7	18,8 12,0	13,3 8,5
9 год.	18,3	66,7	0 0	1,0 0,7	0,8 0,5	1,6 1,1	7,4 4,9	5,8 3,9	22,1 14,7	29,2 19,5	18,7 12,5	13,4 8,9
13 год.	19,2	68,8	0 0	0,6 0,4	1,0 0,7	0,7 0,5	4,9 3,4	4,3 3,0	17,8 12,2	28,1 19,3	21,6 14,9	21,0 14,4
16 год.	22,0	75,4	0 0	0,4 0,3	1,0 0,8	0,5 0,4	3,6 2,7	3,4 2,6	15,0 11,3	26,0 19,6	22,2 16,7	27,9 21,0
18 год.	22,8	77,3	0 0	0,3 0,2	1,0 0,8	0,4 0,3	2,9 2,2	3,0 2,3	13,6 10,5	24,6 19,0	22,3 17,2	31,9 24,7
20 год.	23,9	79,9	0 0	0,3 0,2	1,0 0,8	0,5 0,4	3,3 2,6	3,2 2,6	14,4 11,5	25,3 20,2	22,2 17,7	29,8 23,8
22 год.	24,3	80,9	0 0	0,3 0,2	1,0 0,8	0,3 0,2	2,5 2,0	2,8 2,3	12,7 10,3	23,7 19,2	22,2 18,0	34,5 27,9
24 год.	25,7	84,2	0 0	0,4 0,3	1,0 0,8	0,3 0,3	3,0 2,5	3,2 2,7	14,3 12,0	25,4 21,4	22,3 18,8	30,1 25,3
Δ 22 год.		57,3	-4,4 -1,0	-5,0 -1,1	-10,0 -1,8	-43,6 -10,1	-15,5 -1,9	-2,5 1,4	5,8 10,0	22,8 20,8	22,2 18,8	30,1 25,3

Таблиця 4 - Дисперсний склад гідроксиду алюмінію під час розкладання алюмінатного розчину при $3B = 0,5$

Час досліду, (τ), год.	Ступінь розкладання (η), %	Кількість гідрату алюмінію, г/дм ³	Гранулометричний склад, % / Вміст фракції, г/дм ³									
			-5	+5-10	+10-15	+15-30	+30-40	+40-45	+45-60	+60-80	+80-100	+100
			МКМ									
почат.	-	108,5	4,3	5,4	12,4	44,9	17,3	5,2	7,8	2,6	0,1	0
			4,7	5,9	13,5	48,7	18,8	5,6	8,5	2,8	0,1	0
2 год.	15,5	142,1	2,5	1,4	3,6	33,3	27,1	10,1	16,3	5,5	0,2	0
			3,6	2,0	5,1	47,3	38,5	14,4	23,2	7,8	0,3	0
4 год.	23,3	159,1	2,2	1,4	1,8	24,8	26,8	12,0	22,2	7,8	1,0	0
			3,5	2,2	2,9	39,5	42,6	19,1	35,3	12,4	1,6	0
6 год.	25,5	163,8	2,1	1,3	1,5	22,0	25,5	12,4	24,3	9,5	1,4	0
			3,4	2,1	2,5	36,0	41,8	20,3	39,8	15,6	2,3	0
8 год.	28,2	169,7	2,1	1,2	1,0	18,2	23,3	12,4	27,2	12,3	2,3	0
			3,6	2,0	1,7	30,9	39,5	21,0	46,2	20,9	3,9	0
9 год.	28,8	171,0	2,0	1,4	0,9	18,6	25,5	13,1	26,9	10,1	1,5	0
			3,4	2,4	1,5	31,8	43,6	22,4	46,0	17,3	2,6	0
13 год.	30,1	173,8	1,8	1,2	1,1	16,5	21,0	11,9	28,4	15,1	2,8	0,2
			3,1	2,1	1,9	28,7	36,5	20,7	49,4	26,2	4,9	0,3
16 год.	31,6	177,1	1,9	1,0	0,9	10,3	16,5	10,9	32,0	21,2	4,6	0,7
			3,4	1,8	1,6	18,2	29,2	19,3	56,7	37,5	8,1	1,2
18 год.	33,1	180,3	1,8	1,2	0,8	11,9	18,5	11,9	31,9	18,3	3,4	0,3
			3,2	2,2	1,4	21,5	33,4	21,5	57,5	33,0	6,1	0,5
20 год.	34,2	182,7	1,9	1,1	1,0	13,6	18,6	11,2	29,6	18,3	4,1	0,6
			3,5	2,0	1,8	24,8	34,0	20,5	54,1	33,4	7,5	1,1
22 год.	32,2	178,4	1,6	0,9	0,9	9,5	15,0	9,9	30,4	23,7	6,1	2,0
			2,9	1,6	1,6	16,9	26,8	17,7	54,2	42,3	10,9	3,6
24 год.	34,4	183,1	1,9	1,3	0,6	14,3	21,5	12,6	30,2	15,0	2,5	0,1
			3,5	2,4	1,1	26,2	39,4	23,1	55,3	27,5	4,6	0,2



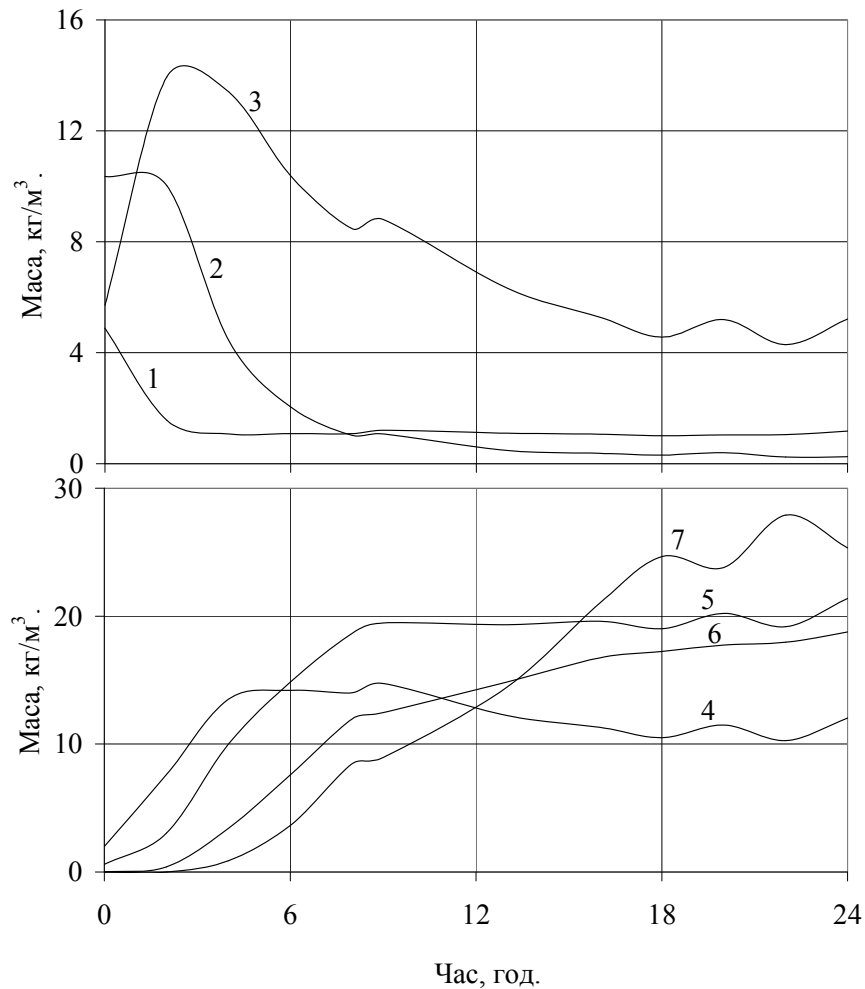
1 – затравочний гідроксид, 2 – $3B = 0,1$; 3 – $3B = 0,3$; 4 – $3B = 0,5$

Рисунок 1 – Диференційні криві розподілу складу затравочного гідроксиду алюмінію та продуктів декомпозиції через 20 годин

Враховуючи що вірогідність одночасної участі в агломерації більш двох часток є низькою, слід припустити, що частки з розмірами -15 мкм, в першу чергу, утворюють агломерати з розмірами +30 -45 мкм. Частки з розмірами +15 -30 мкм переважно утворюють агломерати з розмірами +45 мкм. У подальшому, через 2...4 години новостворені агломерати з розмірами +30 -45 мкм і +45 -60 мкм беруть участь у створенні більш крупних агломератів. Наприклад, хід кривої 3 (рис. 2) свідчить, що в перші дві години відбувається створення часток з розмірами +30 -45 мкм з подальшим зменшенням їх кількості за рахунок участі у процесах агломерації під час створення часток з розмірами +100 мкм (рис. 2, крива 7).

Аналогічні перетворення відбуваються за участю часток з розмірами +45 -60 мкм (рис. 2, крива 4) і +60 -80 мкм (крива 5), відповідно через 4 та 8 годин. Після 8 годин декомпозиції в досліджених зразках є практично відсутні частки з розмірами -30 мкм (рис.2, криві 1 і 2), а вміст фракції +80 -100 мкм і +100 мкм зростає (криві 6 і 7). Зіставлення кривих 4 і 7 вказує, що формування часток фракції +100 мкм супроводжується процесами їх незначної руйнації в інтервалах 8...9 годин і 18...20 годин з виділенням переважно часток з розмірами +45 -60 мкм. Аналогічні процеси відбуваються за затравочних відношень 0,3 і 0,5. З підвищенням $3B$ в твердих продуктах декомпозиції зростає частка фракції -30 мкм до 13,5% (рис. 3) та зменшується частка фракції +80 мкм з 56,2% ($3B = 0,1$) до 23,1% ($3B = 0,3$) і 8,1% ($3B = 0,5$). Під час зростання $3B$ від 0,1 до 0,5 процеси агломерації гідроксиду алюмінію становляться менш стабільними, супроводжуються періодичними значними руйнаціями новоство-

рених агломератів з створенням додаткової кількості часток фракцій +15 -30 мкм і +30 -45 мкм.



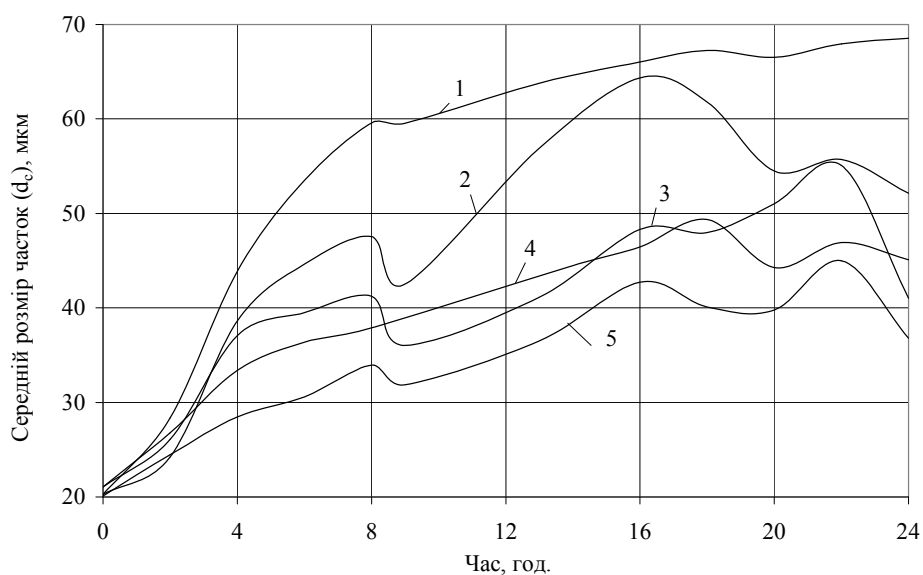
Фракції, мкм: 1 – (-15); 2 – (15...30); 3 – (30...45); 4 – (45...60); 5 – (60...80); 6 – (+100)
Рисунок 2 – Змінювання фракційного складу гідроксиду алюмінію при декомпозиції ($3B = 0,1$)

Хід процесу агломерації визначається швидкістю зростання розмірів зерен заправки за період τ_i

$$V_i = \frac{\delta_{сер}^i - \delta_{сер}^0}{\tau_i}, \quad (1)$$

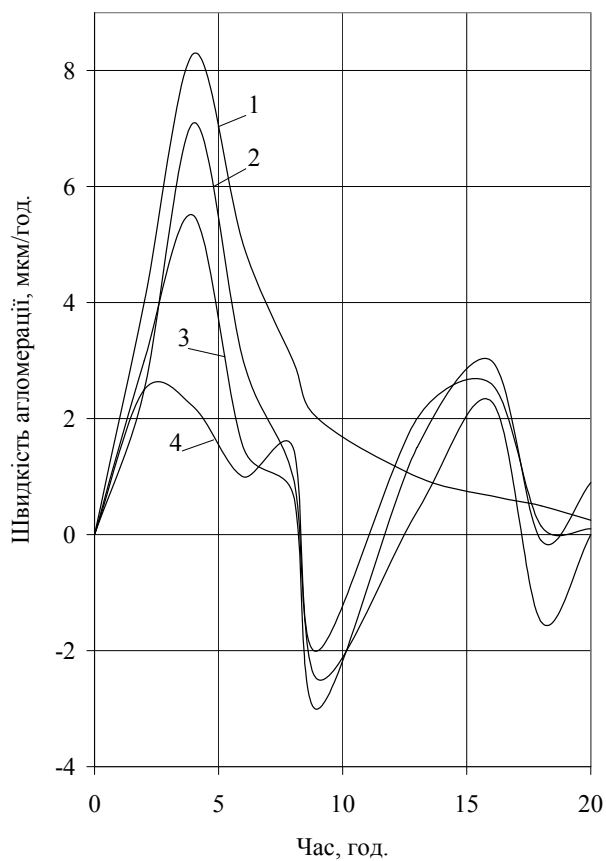
де V_i - швидкість зростання розмірів зерен, мкм/год.; $\delta_{сер}^0$, $\delta_{сер}^i$ - середньозважений розмір часток твердої фази відповідно на початку дослідів та через визначений час, мкм.

Найбільш активно агломерація відбувається в перші 4...8 годин розкладання розчинів (рис. 3, рис. 4). Середньозважений розмір часток твердої фази через 8 годин за $3B = 0,1$ зростає у 3 рази, за $3B = 0,2$ зростає у 2,1 разів, за $3B = 0,5$ зростає у 1,6 разів (рис. 3). Як свідчать наведені дані, тільки за $3B = 0,1$ процеси агломерації відбуваються стабільно, за інших значень $3B$ періодично, починаючи з 8 годин, мають місце процеси руйнації агломератів, що супроводжується зменшенням середнього розміру часток.



ZV: 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,4; 5 - 0,5

Рисунок 3 – Змінювання середньозважених розмірів часток твердої фази



ZV: 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,4

Рисунок 4 – Швидкість агломерації часток твердої фази за різних затравочних відношень

Через чотири години з початку дослідів з підвищенням *ZV* з 0,1 до 0,5 швидкість агломерації знижується з 8,3 до 2,2 мкм/год. тобто у 3,6 разів (рис. 5).

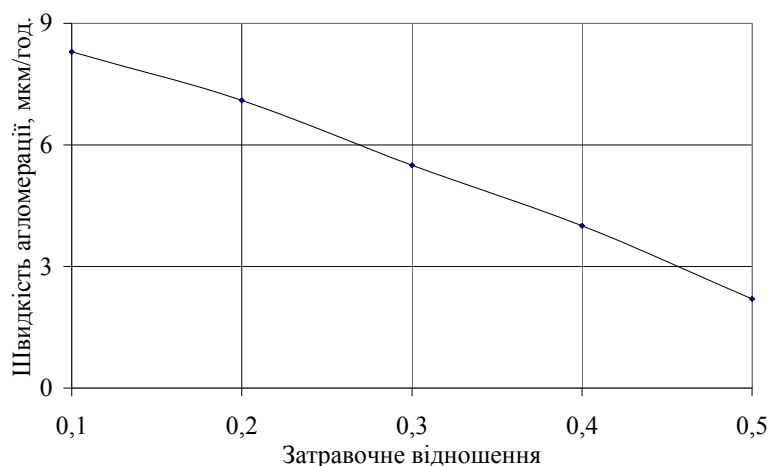


Рисунок 5 – Вплив затравочного відношення на швидкість агломерації через 4 години розкладання розчину

В дослідженому інтервалі ZB за чотирьох годин розкладання залежність між кількістю затравки та швидкістю агломерації є лінійною. З підвищенням ZB ефективність агломерації знижується.

Висновки.

1. Використання високодисперсної затравки забезпечує активізацію процесів зростання часток гідроксиду алюмінію під час декомпозиції алюмінатних розчинів.

2. Середня швидкість зростання середньозваженого розміру часток гідроксиду алюмінію залежно від затравочного відношення складає 2,2...8,3 мкм/год., що відповідає механізму кристалізації за законом агломерації.

3. Найбільш активно процеси агломерації відбуваються в перші вісім годин з початку введення затравки. Максимальна швидкість агломерації в досліді зафіксована через чотири години з часу введення затравочного гідроксиду алюмінію.

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

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пути повышения крупности глинозема / Л. П. Луцкая, Д. Н. Еремеев, Е. П. Устич [и др.] // Цветные металлы. – 2000. – № 6. – С. 102-106.
2. Ананьева Н. Н. К вопросу кристаллизации гидроксида алюминия из алюминатных растворов / Н. Н. Ананьева, И. У. Ахметов, Р. Я. Дашкевич // Цветные металлы. – 2003. – № 3. – С. 78-85.
3. Кузнецов С. И. Физическая химия производства глинозема по способу Байера / С. И. Кузнецов, В. А. Деревянкин. – М.: Металлургиздат, 1964. – 352 с.
4. Абрамов В. Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы) / В. Я. Абрамов, Г. Д. Стельмакова, И. В. Николаев. – М.: Металлургия, 1985. – 288 с.
5. Особливості декомпозиції з малим затравочним відношенням / Ю. П. Насекан, Є. О. Зайцев, В. М. Очинський, Т. В. Яригіна // Металургія (Наукові праці ЗДІА). – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2009. – Вип. 19. – С. 44-50.

Стаття надійшла до редакції 14.01.2010 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов