

Ю.П. Насекан⁽¹⁾, профессор, к.т.н.

Е.А. Зайцев⁽²⁾, аспирант

АКТИВАЦИЯ ЗАТРАВОЧНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ С УДАЛЕНИЕМ ПРИМЕСИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ ОАО «Николаевский глиноземный завод»

Досліджено вплив попередньої обробки затравочного гідроксиду алюмінію в алюмінатному маточному розчині за температури 60...100 °С на його знекремнювання та затравочну активність.

Исследовано влияние предварительной обработки затравочного гидроксида алюминия в алюминатном маточном растворе при температуре 60...100 °С на его обескремнивание и затравочную активность.

Введение. Одним из важнейших переделов глиноземного производства является декомпозиция, условия проведения которой, в основном, определяют химический состав, дисперсность и физико-механические характеристики продукционного глинозема.

В последние годы на ряде предприятий, в частности на ОАО «Николаевский глиноземный завод», проявляется тенденция повышения содержания диоксида кремния в глиноземе на фоне ухудшения показателей разложения растворов при декомпозиции.

Состояние вопроса. Изучением процесса разложения алюминатных растворов занимались многие исследователи [1,2]. Принято, что механизм разложения заключается в последовательном прохождении стадий полимеризации ионов алюминия, объединения полимеров в ассоциаты и выделения полимеризованного продукта на поверхности затравки. Образование полимеров и ассоциатов в присутствии затравки происходит легче, так как требуемая для возникновения новой фазы величина изменения свободной энергии в гетерогенной системе ниже, чем образования зародышей в гомогенных растворах. На основании ионно-полимерного строения алюминатных растворов и гидроксидов алюминия частицы затравки можно рассматривать как полиалюморадикалы, имеющие значительное количество свободных радикалов [2]. Поверхностная энергия кристаллов затравки должна возрастать с увеличением числа свободных радикалов и концевых групп. Таким образом, чем больше дефектов кристаллической решетки имеет кристалл затравки, тем больше ее активность. Наибольшая скорость кристаллизации должна наблюдаться на участках с максимальной концентрацией дефектов. В случае растворения процессы перехода в раствор кристалла должны происходить в обратной последовательности. Следовательно, подвергая исходную затравку гидроксида алюминия предварительному частичному растворению, можно обеспечить увеличение суммарного количества дефектных участков.

Известно также, что при температурах выше 100 °С структурная устойчивость кристаллической решетки гидраргиллита снижается и начинается формирование структуры бемита [1]. Температурный интервал и скорость превращения гидраргиллита в бемит зависит от многих факторов, определяющим из которых является концентрация Na_2O в растворе. Растворение и частичная

перекристаллизация в бемит позволит, по нашему мнению, повысить активность гидраргиллитовой затравки.

Основными причинами повышенного содержания диоксида кремния в продукционном глиноземе являются:

- высокое содержание SiO_2 в алюминатном растворе, который поступает на декомпозицию;
- благоприятные условия для выделения части SiO_2 в твердую фазу при декомпозиции.

Содержание SiO_2 в алюминатных растворах определяется растворимостью гидроалюмосиликата натрия (ГАСН), которая, в свою очередь, зависит от условий его формирования. Наибольшей растворимостью обладают гидроалюмосиликаты, полученные при низких температурах в низкомолекулярных алюминатных растворах и имеющие аморфную или слабо кристаллизованную структуру [3]. Таким условиям формирования ГАСН соответствуют режимы выщелачивания с «подслащением», когда часть боксита подают непосредственно в алюминатную пульпу после выщелачивания. Отказ от практики «подслащения», по нашему мнению, позволит снизить содержание диоксида кремния в алюминатном растворе и улучшить показатели его обескремнивания на стадиях отстаивания и промывки красного шлама, а также повысить кремневый модуль раствора от 220 до значений 300...350.

Загрязнение продукционного гидроксида алюминия диоксидом кремния на стадии декомпозиции может происходить за счет:

- высокого содержания SiO_2 в затравочном гидроксиде алюминия (ЗГА) и накопления этой примеси вследствие многократной циркуляции ЗГА при использовании высоких затравочных отношений;
- возникновения условий для активного выделения SiO_2 на ЗГА при наличии структурных участков ГАСН на поверхности гидроксида алюминия;
- температурных режимов, особенно на последних этапах декомпозиции, способствующих активному выделению SiO_2 из раствора.

Задача исследований – определить этапы декомпозиции, на которых происходит преимущественное накопление SiO_2 в гидроксиде алюминия, а также выявить влияние примеси SiO_2 в ЗГА на его затравочную активность.

Методика исследований. Для исследований использовали промышленный ЗГА, который подвергали кратковременной гидротермической обработке с целью очистки от примесей и активации его поверхности.

Гидротермическую обработку ЗГА проводили в производственных алюминатном и маточном растворах при температурах 60...100 °С.

ЗГА брали из вакуум-фильтра после промывки с влажностью 14,8 % и высушивали при температуре 100 °С в течение 24 ч. Содержание SiO_2 в ЗГА составило 0,11 %. Для установления содержания SiO_2 в твердой фазе навеску ЗГА растворяли в синтетическом щелочном растворе, содержащем 200 г/дм³ Na_2O_k и определяли количество диоксида кремния, перешедшего в раствор.

Опыты по термической обработке ЗГА в алюминатном растворе проводили при дозировке 50 г ЗГА на 100 см³ алюминатного раствора (состав алюминатного раствора: 141,1 г/дм³ Na_2O_k и 0,32 г/дм³ SiO_2 при $\alpha_k = 1,51$). Твердую фазу и раствор отдельно подогревали до температуры опыта, смешивали и выдерживали при перемешивании в термостате в течение 15 мин. Гидроксид алюминия фильтровали через горячую воронку. Объем фильтрата после охлаждения замеряли и определяли в

нем содержание SiO_2 . Гидроксид алюминия промывали, сушили и взвешивали.

Опыты по обработке ЗГА в маточном растворе (состав маточного раствора: $139,6 \text{ г/дм}^3 Na_2O_k$ и $0,30 \text{ г/дм}^3 SiO_2$ при $\alpha_k = 2,95$) проводили перемешиванием в автоклавах продолжительностью 30 мин при дозировке 75 г ЗГА на 100 см^3 раствора.

Как показали результаты опытов (рис. 1 и 2), при обработке ЗГА алюминатным или маточным растворами при температуре $95 \dots 100 \text{ }^\circ\text{C}$ практически третья часть SiO_2 , содержащегося в гидроксиде алюминия, переходит в раствор. Удаление диоксида кремния связано с потерей массы ЗГА, особенно при использовании маточного раствора. Учитывая, что растворение частиц гидроксида алюминия начинается с поверхности кристаллов, то примесь SiO_2 располагается преимущественно на поверхности ЗГА и, следовательно, наиболее активно выделяется на частицах гидроксида на последнем этапе декомпозиции, когда маточный раствор имеет высокий каустический модуль и минимальную температуру.

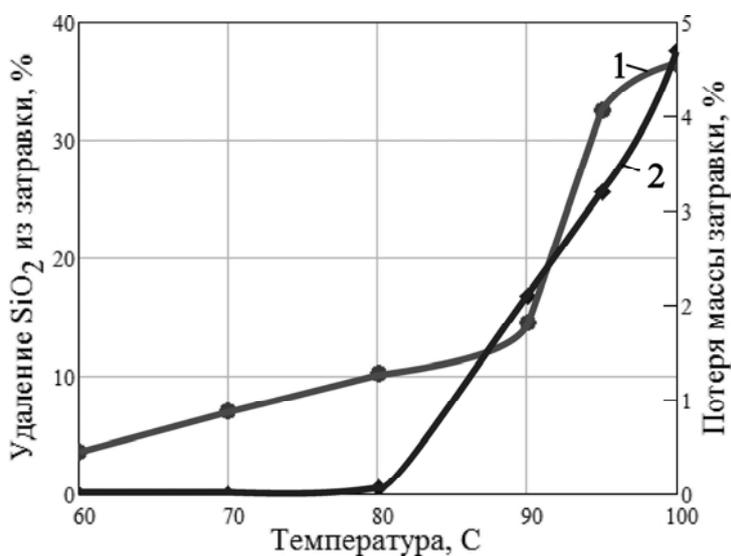


Рисунок 1 – Влияние температуры алюминатного раствора на обескремнивание (1) и потери массы (2) ЗГА (Ж : Т = 2 : 1, продолжительность 15 мин)

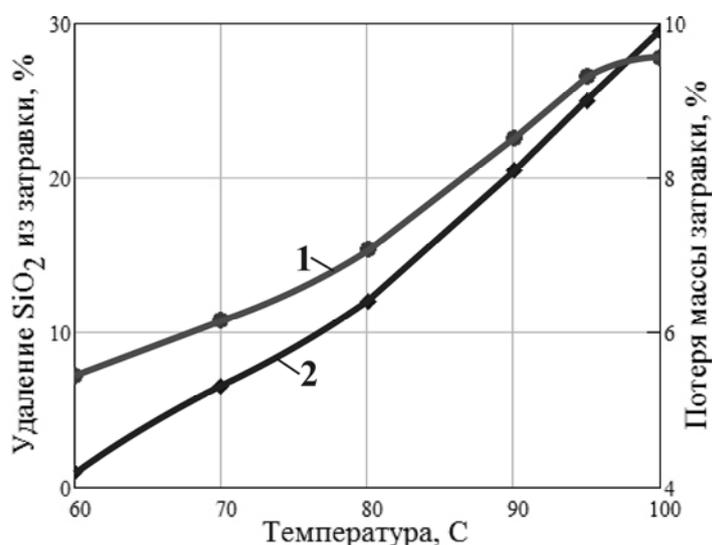


Рисунок 2 – Влияние температуры маточного раствора на обескремнивание (1) и потери массы (2) ЗГА (Ж : Т = 1 : 0,75, продолжительность 60 мин)

С другой стороны, при обработке ЗГА в алюминатных растворах маловероятно растворение гидроксида алюминия даже при высоких температурах, но возможна частичная перекристаллизация гидраргиллитовой структуры затравки в бемитовую. Максимальная потеря массы при перекристаллизации составляет 23,08 %. В результате изменений структуры кристаллической решетки создаются благоприятные условия перехода примесей SiO_2 и, в первую очередь, с поверхностных слоев частиц ЗГА в щелочно-алюминатный раствор.

Оба варианта развития процесса температурной обработки ЗГА указывают на то, что большая часть примеси SiO_2 сконцентрирована в поверхностных слоях ЗГА и может быть удалена. В свою очередь, установленный факт свидетельствует о выделении SiO_2 на поверхности гидроксида алюминия преимущественно на последних этапах разложения алюминатного раствора при пониженной температуре. Выделение SiO_2 пассивирует поверхность частиц гидроксида алюминия. При использовании полученного продукта в качестве затравки наличие примеси SiO_2 на ее поверхности будет способствовать выделению и кристаллизации дополнительного количества силикатной составляющей из алюминатного раствора, замедлению роста зерен затравки и снижению механической прочности частиц. Этот вывод подтверждает данные передела декомпозиции ОАО «Николаевский глиноземный завод».

Исследования динамики изменения содержания примесей в гидроксида алюминия в процессе декомпозиции позволили выявить, что основная масса SiO_2 (практически 80 % общего содержания) выделяется на поверхности кристаллов гидроксида алюминия на конечных стадиях декомпозиции. В соответствии с материальным балансом производства ОАО «Николаевский глиноземный завод» на одну тонну товарного оксида алюминия приходится 12 м³ алюминатного раствора. В алюминатном растворе, поступающем на декомпозицию, содержание SiO_2 достигает 0,68 г/дм³, а в маточном растворе после декомпозиции содержание SiO_2 уменьшается до 0,63...0,64 г/дм³. Таким образом, на 100 кг производимого глинозема на переделе декомпозиции может выделиться до 0,048 кг SiO_2 или 0,048 %, что соответствует его повышенному содержанию в товарном продукте.

Для определения влияния активации затравочного гидроксида алюминия проводили эксперименты по декомпозиции алюминатного раствора с использованием необработанного рядового ЗГА и ЗГА, предварительно активированного в алюминатном растворе в течение 15 мин при температуре 100 °С. Разложение проводили в лабораторных автоклавах при перемешивании. Затравочное отношение составляло 0,3, температура – 80 °С, продолжительность процесса – 10 ч. Для количественной оценки активности затравки при декомпозиции использовали коэффициент активности затравки K :

$$K = \frac{C_n - C_\tau}{P + C_n - C_\tau}, \quad (1)$$

где C_n , C_τ – соответственно начальное и через время τ содержание оксида алюминия в алюминатном растворе, г/дм³; P – количество введенного ЗГА в пересчете на Al_2O_3 , г/дм³.

Результаты разложения алюминатного раствора (табл. 1) показали, что использование активированной затравки ускоряет процесс декомпозиции. При одинаковых условиях проведения опытов через 10 ч декомпозиции степень

разложения раствора с рядовой затравкой составила 24,3 % при $\alpha_k = 2,14$, а при использовании активированной затравки – 27,0 % и $\alpha_k = 2,22$.

Таблица 1 – Кинетика разложения алюминатного раствора и изменения активности ЗГА в процессе декомпозиции (температура - 80 °С, затравочное соотношение - 0,3)

Продолжительность декомпозиции, час	Содержание Al_2O_3 , г/дм ³	Каустический модуль раствора, α_k	Степень разложения раствора, %	Коэффициент активности	
				текущее значение	среднее
рядовой ЗГА					
0	146,4	1,62	-	-	0,28
1	140,1	1,64	1,2	0,13	
2	134,9	1,70	4,7	0,21	
3	131,1	1,77	8,5	0,26	
5	123,3	1,86	12,9	0,34	
10	108,9	2,14	24,3	0,46	
активированный ЗГА					
0	146,4	1,62	-	-	0,32
1	138,7	1,68	3,6	0,15	
2	131,6	1,77	8,5	0,25	
3	125,3	1,86	12,9	0,33	
5	117,7	1,98	18,2	0,40	
10	104,9	2,22	27,0	0,48	

Значения коэффициентов активности в течение первых 10 ч декомпозиции в обоих вариантах возрастали, но коэффициент активности термообработанного ЗГА в среднем был выше, чем для рядового ЗГА, в 1,14 раза.

Заключение.

1. Установлено, что предварительная обработка затравочного гидроксида алюминия алюминатным или маточным растворами в течение 15...60 мин при температурах 90...100 °С позволяет удалить до 30 % примеси диоксида кремния, содержащейся в нем.

2. Показано, что примесь SiO_2 концентрируется преимущественно в поверхностных слоях частиц затравочного гидроксида алюминия, что связано с выделением ее из раствора в конце декомпозиции.

3. После обработки затравочного гидроксида алюминия в щелочных растворах коэффициент активности его как затравки при декомпозиции возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов С. И. Физическая химия производства глинозема по способу Байера / С. И. Кузнецов, В. А. Деревянкин. – М.: ГНТИЦМ, 1964. – 252 с.
2. Ни Л. П. Физико-химия гидрощелочных способов производства глинозема / Л. П. Ни, Л. Г. Романов. – Алма-Ата: Наука, 1975. – 350 с.
3. Манвелян М. Г. Обескремнивание щелочных алюминатных растворов / М. Г. Манвелян, А. А. Ханамирова. – Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1973. – 299 с.

Стаття надійшла до редакції 30.06.2010 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов