

Ю.П. Насекан ⁽¹⁾, профессор, к.т.н.
Е. А. Зайцев ⁽²⁾, аспирант
В.Н. Очинский ⁽¹⁾, ст. преподаватель

ОСОБЕННОСТИ ДЕКОМПОЗИЦИИ НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ПРОЦЕССА

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ ОАО «Николаевский глиноземный завод»

Досліджено вплив відношення затравочного відношення на процеси агломерації на початкових стадіях розкладання алюмінатного розчину. Показано зв'язок між затравочним відношенням та змінюванням кількості частинок твердої фази у пульпі декомпозиції.

Исследовано влияние затравочного отношения на процессы агломерации на начальных стадиях разложения алюминатного раствора. Показана связь между затравочным отношением и изменением количества частиц твердой фазы в пульпе декомпозиции.

Введение. Для выделения гидроксида алюминия из алюминатных растворов в способе Байера применяют метод декомпозиции, то есть в растворы вводят затравку гидроксида алюминия и выдерживают их длительное время (40...60 ч) при постоянном снижении температуры.

В зависимости от принятой технологии декомпозиции, затравочного отношения, температуры и концентрации раствора получают различный по фракционному составу и морфологии гидроксид алюминия. На зарубежных заводах используют специальные технологические приемы, такие как введение добавок, промежуточную классификацию, активирование затравки и при этом получают крупнодисперсный «песчаный» глинозем с содержанием фракции менее 45 мкм не более 15 % [1].

Состояние вопроса. Вопросам кристаллизации гидроксида алюминия при декомпозиции посвящены работы [2-4].

Отмечено, что в условиях повышенной температуры декомпозиции и использования низких затравочных отношений (менее 0,5) на начальных этапах разложения растворов создаются условия для активного роста затравочных кристаллов гидроксида алюминия, что связывают как с ростом линейных размеров частиц вследствие разложения пересыщенного раствора, так и с процессами агломерации частиц затравки. Агломерация в дальнейшем может сопровождаться упрочнением с последующим ростом размеров новообразований или их частичным механическим разрушением на последующих стадиях декомпозиции. Процессы разрушения, вероятнее всего, могут быть обусловлены недостаточным количеством «цементирующей связки» между кристаллами, составляющими основу агломератов. Такое явление преимущественно должно наблюдаться при использовании высоких затравочных отношений (более 3), так как. относительное количество выделенного из алюминатного раствора гидроксида алюминия не превышает 20 % массы затравки. Практика работы глиноземных заводов свидетельствует, что при повышенных затравочных отношениях повышается глубина и скорость выкрутки растворов, продукционный гидроксид алюминия характеризуется стабильным дисперсным составом, но с повышенным содержанием фракций размером менее 45 мкм.

Форма и строение кристаллов гидроксида алюминия, а по сути механизм их формирования, оказывают значительное влияние на прочность гидрата при кальцинации и глинозема при транспортировке. Кристаллы гидроксида алюминия, полученные при декомпозиции алюминатных растворов, могут иметь радиальную, псевдо-радиальную, листовато-пластинчатую и мозаичную структуру [4]. Радиальная структура образуется при линейном росте кристаллов из центральной части, мозаичная структура формируется в результате процессов агломерации. Остальные структурные формы являются результатом совместного линейного роста и агломерации.

Агломерация обеспечивает максимальную скорость роста частиц при декомпозиции - более $1 \cdot 10^{-6}$ м/ч, достигая величины $15 \cdot 10^{-6}$ м/ч. В условиях декомпозиции на действующих глиноземных заводах преимущественно развиваются процессы линейного роста частиц, и скорость роста гидрата составляет $(0,04 \dots 0,2) \cdot 10^{-6}$ м/ч. Сохранение в продукционном гидрате высокой доли фракций $-4,5$ мкм при продолжительности декомпозиции 40...50 ч свидетельствует, по нашему мнению, о частичном разрушении растущих кристаллов. Учитывая используемые высокие затравочные отношения, логично предположить, что снижение количества затравки и повышение температуры декомпозиции даже при ожидаемом снижении степени разложения растворов позволит уменьшить долю мелких фракций, обеспечит развитие процессов роста кристаллов и их агломерации, уменьшит вероятность механического разрушения образовавшихся частиц гидроксида алюминия. Особенно явно эти показатели должны проявляться на начальных этапах декомпозиции в условиях значительного пересыщения алюминатных растворов.

Постановка задачи. Цель исследования – определить влияние количества затравочного гидроксида алюминия на скорость и механизм роста кристаллов на начальных этапах декомпозиции алюминатных растворов.

Методика исследований. Исследования проводили на лабораторной термостатной установке, описанной в работе [5]. В опытах использовали промышленные алюминатные растворы и предварительно отмытый затравочный гидроксид алюминия повышенной дисперсности. Крупные частицы из затравочного гидроксида алюминия удаляли путем трехкратной декантации в воде при $J : T = 10 : 1$. Использовали затравочные отношения 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5. Состав алюминатного раствора, г/дм³: Na_2O – 136...146; Al_2O_3 – 146...154, его каустический модуль – 1,53...1,58, температура декомпозиции – $73 \pm 0,2$ °С. Отбор проб производили через каждые 2 ч. Продолжительность каждого цикла декомпозиции – 24 ч. Жидкую составляющую каждой пробы анализировали на содержание $Na_2O_{общ}$, Na_2O_k и Al_2O_3 . Твердую фазу отделяли на фильтровальной воронке Бюхнера, промывали водой и определяли содержание частиц на установке «Мастерсайзер».

Степень разложения растворов в процессе декомпозиции (η_A) рассчитывали по изменению каустических модулей растворов. На основании значений η_A определяли количество выделившегося гидроксида алюминия и рассчитывали показатель эффективности использования затравки (E_3) как

$$E_3 = \frac{m_g}{m_3} = \frac{m_{mв}}{m_3} - 1, \quad (1)$$

где m_g , m_3 – соответственно масса выделившегося гидроксида алюминия и масса затравки, г; $m_{mв}$ – масса твердой фазы пульпы, г.

Степень агломерации (A) определяют по изменению доли фракций -45 мкм с использованием формулы:

Таблица 1 – Результаты экспериментов по разложению алюминатных растворов и изменению гранулометрических характеристик твердой фазы при затравочных отношениях 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5

Затравочное отношение	Количество $Al(OH)_3$, г/дм ³	η_A , %	Время, ч	Содержание фракции, мкм, %						d_{cp}	$\frac{d_{cp}}{d_3}$	A , %	n_τ	$\frac{n_\tau}{n_0}$	$\frac{m_{TB}}{m_3}$
				-15	-30	-45	-60	-80	-100						
0,5	108,5		0	22,1	67,0	89,5	97,3	99,9	100	20,10			$1,06 \cdot 10^{+10}$	1,0	1,0
	159,1	23,3	4	5,4	30,2	69,0	91,2	99,0	100	28,46	1,42	22,91	$5,49 \cdot 10^9$	0,52	1,47
	169,7	28,2	8	4,3	22,5	58,2	85,4	97,7	100	33,95	1,69	34,97	$3,45 \cdot 10^9$	0,32	1,56
	177,1	31,6	16	3,8	14,1	41,5	73,5	94,7	99,3	42,71	2,12	53,63	$1,81 \cdot 10^9$	0,17	1,63
	182,7	34,2	20	4,0	17,6	47,4	77,0	95,3	99,4	39,78	1,98	47,04	$2,31 \cdot 10^9$	0,22	1,68
	183,1	34,4	24	3,8	18,1	52,2	82,4	97,4	99,9	36,78	1,83	41,68	$2,93 \cdot 10^9$	0,28	1,69
0,4	89,3		0	21,7	63,2	86,9	96,4	99,8	100	21,07			$7,59 \cdot 10^9$	1,0	1,0
	134,8	20,4	4	3,9	20,9	58,6	86,8	98,2	100	33,39	1,58	32,57	$2,88 \cdot 10^9$	0,38	1,51
	149,1	26,8	8	3,5	16,3	50,0	81,7	97,0	99,9	37,89	1,80	42,46	$2,18 \cdot 10^9$	0,29	1,67
	156,3	30,0	16	3,3	12,1	35,8	66,2	91,1	98,4	46,44	2,20	58,80	$1,24 \cdot 10^9$	0,16	1,75
	161,2	32,2	20	3,2	12,3	38,7	71,3	94,0	99,2	44,28	2,10	55,47	$1,48 \cdot 10^9$	0,19	1,81
	163,0	33,0	24	3,3	11,7	37,3	69,7	93,3	99,0	45,08	2,14	57,08	$1,41 \cdot 10^9$	0,19	1,83
0,3	69,3		0	21,7	63,2	86,9	96,4	99,8	100	21,07			$5,89 \cdot 10^9$	1,0	1,0
	108,1	16,8	4	3,4	19,5	53,0	79,6	95,5	99,6	37,05	1,76	39,01	$1,69 \cdot 10^9$	0,29	1,56
	123,6	23,5	8	3,1	15,1	45,2	73,4	92,7	98,7	41,23	1,96	47,99	$1,40 \cdot 10^9$	0,24	1,78
	135,8	28,8	16	2,6	10,2	33,7	61,0	85,4	96,2	48,31	2,29	61,22	$9,58 \cdot 10^8$	0,16	1,96
	138,8	30,1	20	3,0	8,9	29,2	55,3	81,3	94,2	51,01	2,42	66,40	$8,32 \cdot 10^8$	0,14	2,00
	143,2	32,0	24	3,3	15,1	45,4	73,6	92,9	98,8	41,04	1,95	47,76	$1,65 \cdot 10^9$	0,28	2,07
0,2	48,7		0	20,7	64,6	88,8	97,3	99,9	100	20,25			$4,66 \cdot 10^9$	1,0	1,0
	91,8	17,7	4	2,9	16,1	49,5	77,7	94,9	99,3	38,60	1,91	44,26	$1,27 \cdot 10^9$	0,27	1,89
	106,1	23,6	8	2,6	9,8	34,5	62,9	86,9	96,9	47,54	2,35	61,15	$7,85 \cdot 10^8$	0,17	2,18
	118,5	28,7	16	1,3	3,7	10,8	24,1	47,0	67,8	64,33	3,18	87,84	$3,54 \cdot 10^8$	0,08	2,43
	120,3	29,4	20	2,2	5,9	23,8	49,1	77,0	92,1	54,48	2,69	73,20	$5,92 \cdot 10^8$	0,13	2,47
			24	3,3	15,1	45,4	73,6	92,9	98,8	41,04	1,95	47,76	$1,65 \cdot 10^9$	0,28	2,07
0,1	23,6		0	20,7	64,6	88,8	97,3	99,9	100	20,25			$2,26 \cdot 10^9$	1,0	1,0
	46,7	20,4	4	2,3	11,8	40,5	69,4	90,8	98,1	43,88	2,17	54,39	$4,40 \cdot 10^8$	0,19	1,98
	63,7	26,8	8	1,7	3,3	16,6	38,6	67,9	86,7	59,57	2,94	81,31	$2,40 \cdot 10^8$	0,11	2,70
	75,4	31,0	16	1,4	1,9	8,9	23,9	49,9	72,1	66,02	3,26	89,98	$2,16 \cdot 10^8$	0,09	3,19
	79,9	32,8	20	1,3	1,8	8,3	22,7	48,0	70,2	66,54	3,29	90,65	$2,08 \cdot 10^8$	0,10	3,39
			24	3,3	15,1	45,4	73,6	92,9	98,8	41,04	1,95	47,76	$1,65 \cdot 10^9$	0,28	2,07

$$A = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100, \quad (2)$$

где C_n , C_k – содержание фракций -45 мкм и -30 мкм (или -20 мкм) в затравочном гидроксиде алюминия и твердых продуктах декомпозиции соответственно.

Средневзвешенные размеры частицы (δ_{cp}) твердой фазы рассчитывали как

$$\delta_{cp} = \frac{\sum(m_i \cdot \delta_i)}{\sum m}, \quad (3)$$

где m_i – масса частиц каждой фракции, %; δ_i – средний размер каждой фракции, мкм; $\sum m$ – общая масса частиц выделенных фракций, %.

Результаты экспериментов по разложению алюминатных растворов и изменению гранулометрических характеристик твердой фазы при затравочных отношениях от 0,1 до 0,5 приведены в табл. 1. Предварительный анализ полученных результатов показал, что процесс укрупнения гидроксида алюминия с понижением затравочного отношения (з.о.) от 0,5 до 0,1 ускоряется. Если через 6 ч разложения средневзвешенный размер частиц при з.о. = 0,1 увеличился от 20,25 мкм до 53,5 мкм, то есть в 2,6 раза, то при з.о. = 0,5 средневзвешенный размер увеличился лишь в 1,5 раза (рис. 1). Соответственно, через 20 ч при з.о. = 0,1...3,3 значение данного показателя составило, а для з.о. = 0,5 только 2,0. Отмеченная закономерность наблюдалась и при других затравочных отношениях (рис. 1).

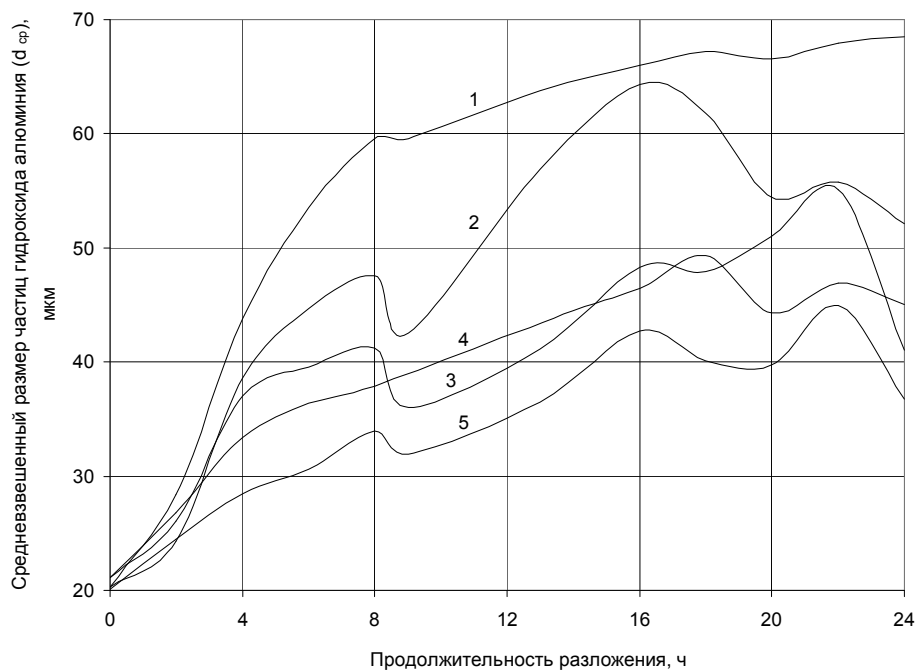


Рисунок 1 – Кинетика изменения средневзвешенных размеров частиц в процессе декомпозиции при затравочных отношениях: 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,4; 5 - 0,5

Активный рост размеров частиц наблюдался при продолжительности декомпозиции 8...10 ч и в дальнейшем практически прекращался. Повышение затравочного отношения до 0,5 и продолжительности процесса свыше 16 ч приводит к частичному разрушению частиц, уменьшению достигнутого соотношения средневзвешенных размеров продуктов разложения и исходной затравки (рис. 1, кривая 5).

Аналогичные зависимости наблюдали для соотношений изменения твердой фазы в пульпе к массе затравочного гидроксида алюминия (рис. 2).

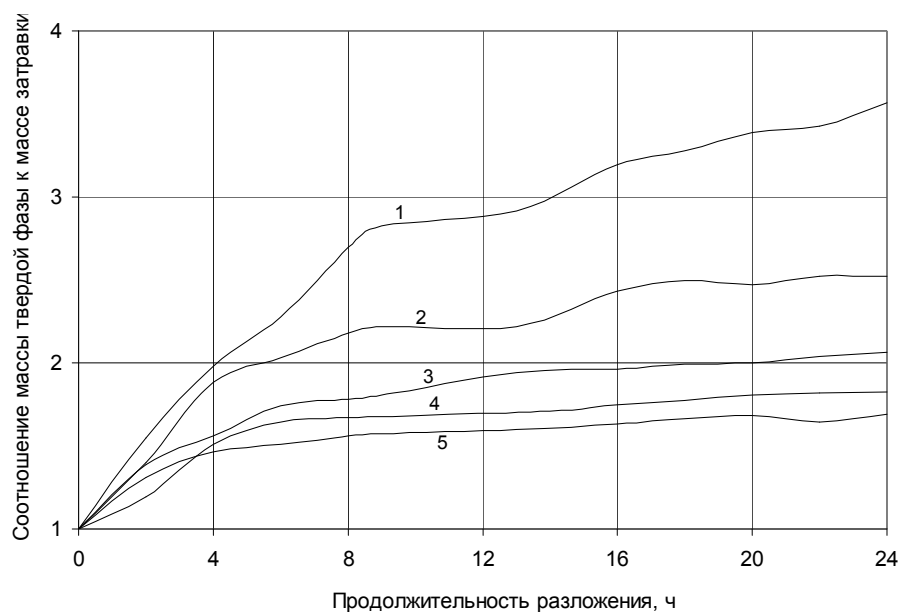


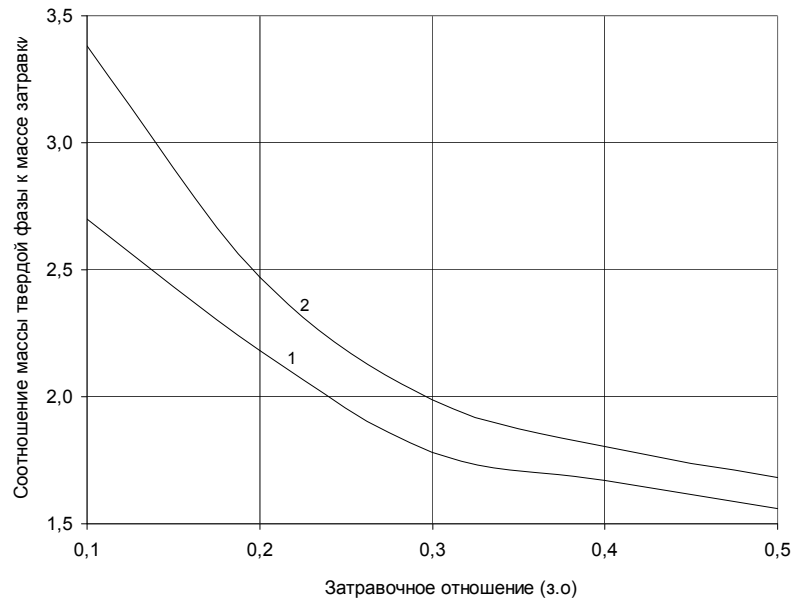
Рисунок 2 – Изменение соотношений массы твердой фазы в пульпе к массе затравочного гидроксида алюминия $m_{тв}/m_z$ в процессе декомпозиции при затравочных отношениях: 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,4; 5 - 0,5

Сопоставление соотношений изменения массы твердой фазы пульпы и соответствующих соотношений изменения средневзвешенных размеров частиц (табл. 1) дает основание утверждать, что при малых затравочных отношениях увеличение размеров частиц в основном связано с процессами их линейного роста. Например, при з.о = 0,1 за 8 ч декомпозиции масса твердой фазы в пульпе увеличилась в 2,7 раза, а средневзвешенный размер частиц практически – в 2,9 раза. При з.о = 0,5 за 8 ч декомпозиции масса твердой фазы увеличилась в 1,56 раз, а средневзвешенный размер частиц – в 1,7 раз (рис. 2). За 24 ч декомпозиции для з.о = 0,1 эти соотношения составили 3,57 и 3,36, а для з.о = 0,5, соответственно, 1,69 и 1,82. Таким образом, увеличение средних размеров частиц происходит пропорционально увеличению их массы. В то же время с увеличением затравочного отношения от 0,1 до 0,5 относительный прирост массы по отношению к массе затравочных кристаллов снижается (рис. 3). Соответственно уменьшается и показатель эффективности использования затравки с 2,38 до 0,68 при 20 ч разложения и изменении з.о. от 0,1 до 0,5.

Увеличение средневзвешенного размера частиц в первые 8 ч разложения раствора может быть связано как с процессами быстрого линейного роста мелких фракций затравки и перехода их в более крупные фракции, так и с процессами агломерации, сопровождающимися дополнительным выделением на поверхности агломератов гидроксида алюминия из растворов. В первом случае количество частиц затравки должно оставаться практически неизменным, а во втором случае количество частиц затравки должно резко уменьшиться. Для перерасчета фактической массы твердой фазы в пульпе декомпозиции по числу частиц (n_τ) со средневзвешенным размером d_{cp} использовали формулу [6]:

$$n_\tau = \frac{m_\tau}{0,524 \cdot d_{cp} \cdot \rho} \cdot 10^9, \quad (4)$$

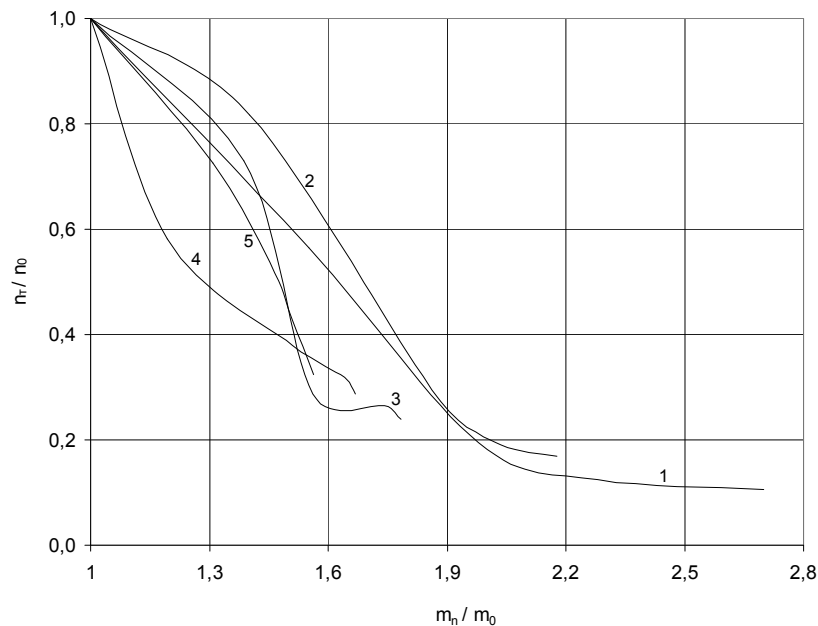
где n – расчетное число частиц, шт.; m_τ – общая масса гидроксида алюминия, кг; ρ – плотность гидроксида алюминия, $\rho = 2400 \text{ кг/м}^3$.



продолжительность декомпозиции: 1 - 8 ч, 2 - 20 ч

Рисунок 3 – Влияние затравочного отношения на относительный прирост массы твердой фазы при разложении растворов

Результаты расчетов приведены в табл. 1 в виде расчетного числа частиц (n_τ) и изменения соотношения частиц в пульпе к количеству частиц в затравке (n_τ/n_0). Расчеты показывают, что при з.о = 0,1 количество частиц через 4 ч уменьшилось практически в 5 раз, а через 8 ч – в 10 раз. С повышением з.о эти изменения массы менее выражены. Например, при з.о = 0,3 через 4 ч количество частиц уменьшилось в 3,4 раза, через 8 ч – в 4 раза. При з.о = 0,5 через 4 и 8 ч эти значения составили соответственно 1,9 и 3,1 раза. После 10 ч разложения при з.о = 0,1...0,3 количество частиц практически стабилизируется, а при з.о = 0,4 и 0,5 наблюдали периодическое увеличение количества частиц, связанное, по нашему мнению, с процессами разрушения агломератов.



затравочные отношения: 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,5

Рисунок 4 – Влияние затравочного отношения на относительный прирост массы твердой фазы при разложении растворов

Влияние количества выделившегося гидроксида алюминия на процесс агломерации в первые 8 ч разложения приведены на рис. 4. Зависимости свидетельствуют, что с увеличением з.о от 0,1 до 0,5 уменьшается относительное количество выделяющейся твердой фазы (соотношение m_t/m_3) и, соответственно ухудшаются показатели агломерации.

Чем больше относительный прирост массы гидроксида алюминия по отношению к массе введенной затравки, тем выше степень агломерации, тем большее количество частиц участвует в агломерации, что сопровождается уменьшением общего их количества и упрочнением образовавшегося агломерата.

Выводы

1. Повышение затравочного отношения при декомпозиции от 0,1 до 0,5 незначительно повышает степень разложения раствора, но степень агломерации при этом снижается практически в два раза и сопровождается разрушением агломератов, сформировавшихся на начальных стадиях декомпозиции.

2. Масса выделившегося при декомпозиции гидроксида алюминия при з.о = 0,1 в 2,7...3,4 раза превышает массу введенной затравки, тогда как при з.о = 0,5 этот показатель не превышает 1,7.

3. Процесс агломерации наиболее активно развивается в течение первых 8 ч декомпозиции и сопровождается уменьшением количеств частиц твердой фазы от 10 раз (з.о = 0,1) до 4 раз (з.о = 0,5). Увеличение массы выделившегося гидроксида алюминия по отношению к массе затравки способствует упрочнению образовавшихся агломератов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов А. И.* Технология производства глинозема / А. И. Иванов, Ю. П. Насекан, Л. П. Иванова. – Запорожье: Изд-во ЗГИА, 2005. – 262 с.
2. Производство глинозема / *А. И. Лайнер*, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер. – М.: Металлургия, 1978. – 344 с.
3. *Романов Л. Г.* Разложение алюминатных растворов / Л. Г. Романов. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 216 с.
4. *Ни А. П.* Физико-химия гидрощелочных способов производства глинозема / А. П. Ни, Л. Г. Романов. – Алма-Ата: Наука, 1975. – 346 с.
5. Особливості декомпозиції з малим затравочним відношенням / *Ю. П. Насекан*, В. М. Очинський, Є. О. Зайцев, Т. В. Яригіна // *Металургія: наукові праці ЗДІА*. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2009. – Вип. 18. – С. 44-50.
6. *Градус Л. Я.* Руководство по дисперсному аналізу методом мікроскопії / Л. Я. Градус. – М.: Химия. 1979. – 232 с.

Стаття надійшла до редакції 10.04.2011 р.

Рецензент, проф. Г.О. Колобов