

Ю.П. Насекан, професор, к.т.н.

П.В. Жмурков, аспірант

В.М. Очинський, ст. викладач

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ АГЛОМЕРАЦІЇ КРИСТАЛІВ ГІДРОКСИДУ АЛЮМІНІУ В УМОВАХ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ДЕКОМПОЗИЦІЇ

Запорізька державна інженерна академія

Исследовано влияние затравочного отношения на способность частиц гидроксида алюминия к агломерации в процессе разложения алюминатных растворов байеровского цикла на примере использования мелкодисперсной затравки. Показано ухудшение важнейших показателей агломерации при повышении затравочного отношения. Обоснована неуместность использования высоких затравочных отношений при декомпозиции в режиме агломерации.

Досліджено вплив затравочного відношення на здатність часток гідроксиду алюмінію до агломерації під час розкладання алюмінатних розчинів циклу Байєра на прикладі використання тонкодисперсної затравки. Зафіксовано погіршення найважливіших показників агломерації з підвищенням затравочного відношення. Обґрунтовано недоречність використання високих затравочних відношень під час декомпозиції у режимі агломерації.

Вступ. У зв'язку з удосконаленням технології електролізу та прагненням до підвищення показників процесу споживачі металургійного глинозему в наш час пред'являють до нього високі вимоги. Перевагу віддають глинозему піщаного типу, адже фізико-хімічні властивості глинозему визначають його поведінку в процесі електролізу. В свою чергу, фізико-хімічні властивості глинозему залежать від гранулометричного складу та міцності гідроксиду алюмінію, тобто від способу розкладання та концентрації алюмінатного розчину, затравочного відношення та температури процесу [1].

Стан питання. На глиноземних заводах, які працюють за схемою Байєра, гідроксид алюмінію виділяють шляхом розкладання алюмінатних розчинів на переділі декомпозиції.

Знання та правильне розуміння процесів, що відбуваються при кристалізації гідроксиду алюмінію з пересичених алюмінатних розчинів, робить можливим управління якістю продукції.

Відомо, що агломерація є найефективнішим прийомом для укрупнення кристалів та поліпшення гранулометричного складу гідроксиду алюмінію та глинозему. Тому для покращення якості та споживчих властивостей глинозему вивчення цього процесу на промислових розчинах є вкрай необхідним.

Під час кристалізації гідроксиду алюмінію з алюмінатних розчинів, незалежно від способу розкладання, відбуваються наступні процеси [2,3]:

- зародкоутворення;
- агломерація дрібних кристалів;
- лінійне зростання кристалів;
- руйнування та стирання частини кристалів.

Зазначені процеси призводять до змінювання гранулометричного складу гідроксиду алюмінію.

Крупність кристалів гідроксиду алюмінію залежить від того, які механізми (лінійне зростання, агломерація або зародкоутворення) переважають під час кристалізації.

Аналіз літературних джерел [3-5] показує, що на сьогоднішній день немає єдиного погляду на механізм формування кристалів гідроксиду алюмінію під час декомпозиції лужно-алюмінатних розчинів.

Постановка завдання. Метою роботи є дослідження процесів, що відбуваються під час кристалізації гідроксиду алюмінію з алюмінатних розчинів способу Байєра;

Головна частина досліджень. За основу було взято дані дослідів, що наведено у роботі [6]. Умови проведення дослідів подано в табл. 1.

Таблиця 1 – Умови проведення дослідів [6]

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

Всі досліди проводили за постійної температури агломерації $73 \pm 0,2$ °С.

Як затравку використовували спеціально підготовлений тонкодисперсний гідроксид алюмінію. Визначення дисперсних характеристик твердої фази здійснювали за допомогою лабораторного пристрою «Mastersizer».

Гранулометричний склад затравочного гідроксиду алюмінію подано у табл. 2

Таблиця 2 – Гранулометричний склад затравочного гідроксиду алюмінію [6]

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

В роботі [6] було показано, що підвищення затравочного відношення ($ЗВ$) від 0,1 до 0,5 зумовлює зменшення ступеню агломерації часток $Al(OH)_3$ за фракцією «-45 мкм». Але для виробництва не менш важливим є контроль за поведінкою найдрібніших фракцій з розміром часток до 15 мкм, так званих пилоутворюючих фракцій, наявність яких слугує однією з основних причин втрат товарного глинозему.

Ступінь агломерації розраховували за формулою:

$$A = \frac{c_{i \div} - c_{e \div}}{c_{i \div}} \cdot 100 \% , \quad (1)$$

де $c_{поч}$, $c_{кінц}$ – відповідно вміст фракції на початку та у кінці досліджуваного інтервалу часу.

Приклад динаміки змінювання дисперсного складу твердої фази при $3B = 0,2$ наведено у табл. 3.

Таблиця 3 – Змінювання дисперсного складу твердої фази при $3B = 0,2$

Час дослідж., год.	Ступінь розкл. (η), %	Кількість $Al(OH)_3$, г/дм ³	Гранулометричний склад, %									
			Розмір фракції, мкм									
			-5	+5 -10	+10 -15	+15 -30	+30 -40	+40 -45	+45 -60	+60 -80	+80 -100	+100
0	-	23,6	4,4	5,3	11,0	43,9	18,5	5,7	8,5	2,6	0,1	5,3
2	5,5	36,6	2,2	1,3	0,9	27,4	26,8	11,3	20,8	8,3	1,1	1,3
4	9,8	46,7	1,5	1,8	0,2	9,5	18,0	10,7	28,9	21,4	7,3	1,8
6	12,8	53,8	1,3	1,4	0,6	3,8	11,4	7,9	26,4	27,6	14,1	1,4
8	17,0	63,7	1,3	0,8	0,9	1,6	7,6	5,7	22,0	29,3	18,8	0,8
9	18,3	66,7	1,5	1,0	0,8	1,6	7,4	5,8	22,1	29,2	18,7	1,0
13	19,2	68,8	0,0	0,6	1,0	0,7	4,9	4,3	17,8	28,1	21,6	0,6
16	22,0	75,4	0,0	0,4	1,0	0,5	3,6	3,4	15,0	26,0	22,2	0,4
18	22,8	77,3	0,0	0,3	1,0	0,4	2,9	3,0	13,6	24,6	22,3	0,3
20	23,9	79,9	0,0	0,3	1,0	0,5	3,3	3,2	14,4	25,3	22,2	0,3
22	24,3	80,9	0,0	0,3	1,0	0,3	2,5	2,8	12,7	23,7	22,2	0,3
24	25,7	84,2	0,0	0,4	1,0	0,3	0,0	6,2	14,3	25,4	22,3	0,4

На рис. 1 показано змінювання ступеню агломерації за фракціями «-45 мкм» та «-15 мкм» за часом.

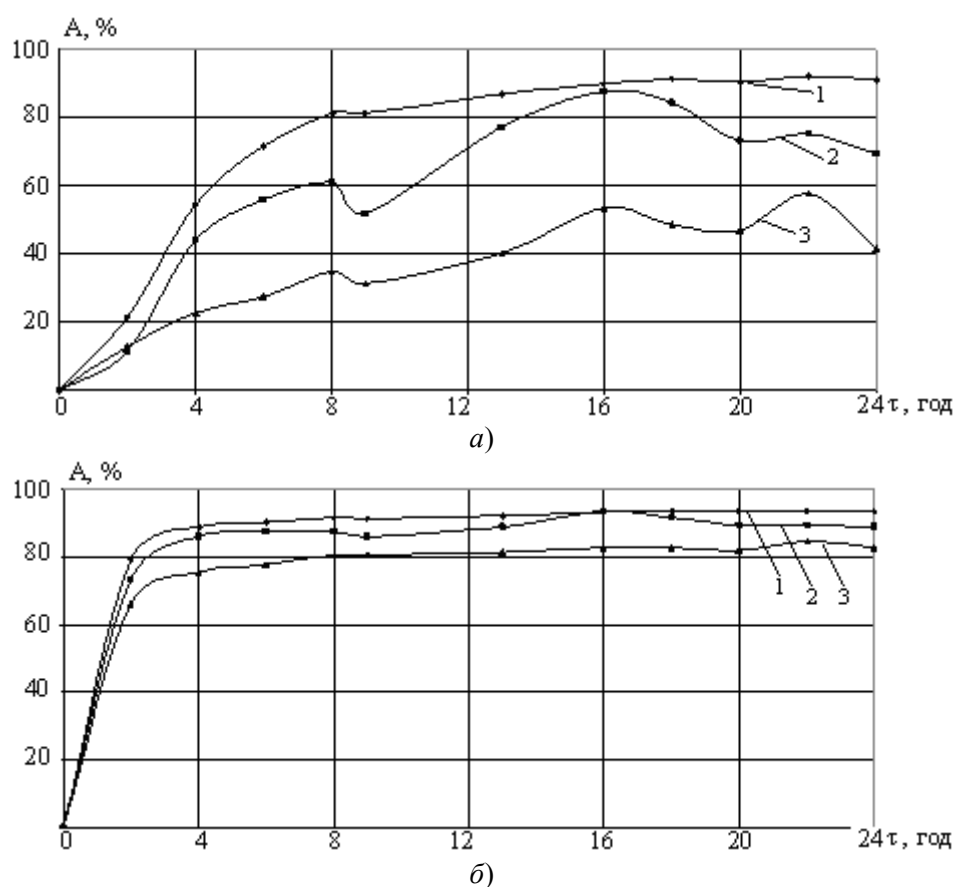


Рисунок 1 – Ступінь агломерації (A) за фракцією «-45 мкм» (а); «-15 мкм» (б)
1 - $3B = 0,1$; 2 - $3B = 0,2$; 3 - $3B = 0,5$

Динаміка змінювання ступеню агломерації за фракціями «-15 мкм» та «-45 мкм» (рис. 1) свідчить про те, що агломерація пилоутворюючих фракцій є більш стабільною та повною. Це вказує на переважну участь у процесі агломерації дрібних фракцій. Також видно, що незалежно від затравочного відношення найбільш інтенсивно відбувається процес агломерації упродовж перших восьми годин з початку декомпозиції, а з підвищенням затравочного відношення показники агломерації погіршуються.

Оскільки процеси агломерації супроводжуються виділенням з розчину гідроксиду алюмінію, який відіграє роль цементуючої фази між частками затравки, велике значення, на нашу думку, має відносна кількість і динаміка виділення твердої фази.

На рис. 2 наведено змінювання відношення маси гідроксиду алюмінію, що виділився, до маси затравки.

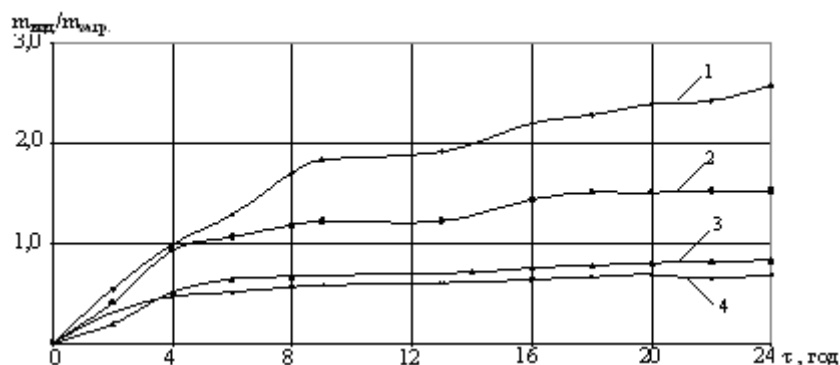


Рисунок 2 – Динаміка змінювання відношення маси $Al(OH)_3$, що виділився, до маси затравки $[m_{\text{вид}} / m_{\text{зат}}]$
1 - $ZB = 0,1$; 2 - $ZB = 0,2$; 3 - $ZB = 0,4$; 4 - $ZB = 0,5$

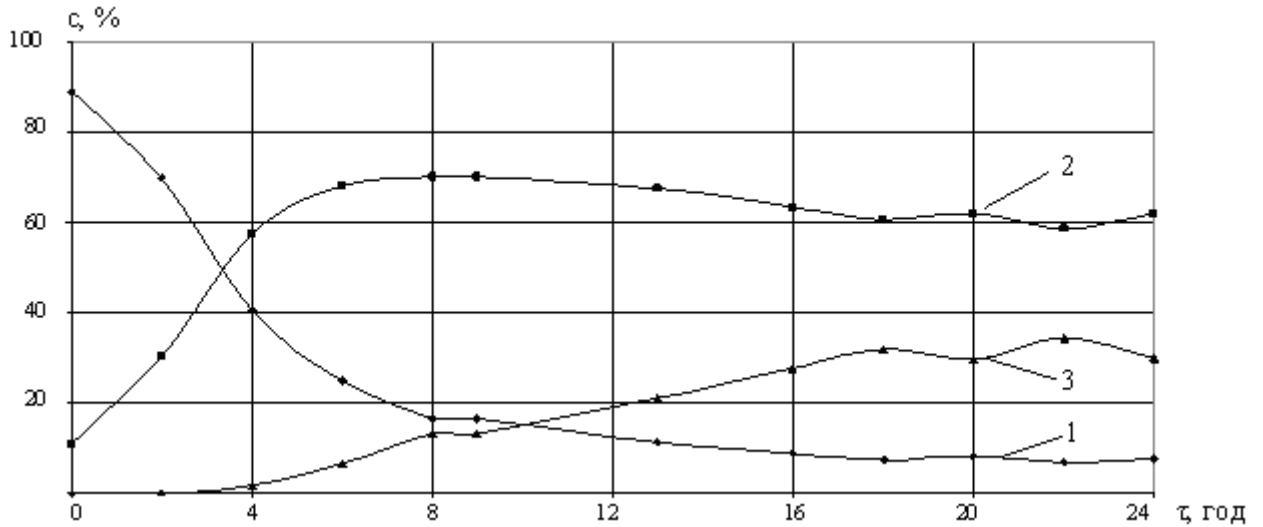
З порівняння рис. 1 і 2 можна припустити, що можливість утворення та збереження агломератів залежить від співвідношення маси гідроксиду алюмінію, що виділяється, до маси затравки. При зростанні співвідношення процес агломерації стабілізується за часом і дрібні фракції (-20 мкм) практично зникають. Напроти, якщо це співвідношення стабілізується, то процес агломерації погіршується, стає нестійким і супроводжується періодичною руйнацією існуючих агломератів. Підтвердженням цього є дані рис. 3. Зображені криві розподілу маси за фракціями свідчать про те, що в цілому процеси агломерації є більш стабільними за найменших затравочних відношень. Це видно також з поведінки фракції розміром часток більше 100 мкм, вміст якої постійно зростає впродовж всього досліджуваного періоду декомпозиції при $ZB = 0,1$ та майже не змінюється при $ZB = 0,4$. Слід відмітити, що при $ZB = 0,1$ вже після 8 годин декомпозиції частка фракції «-45 мкм» не перевищує 17 % (зменшується у п'ять разів), тоді як вміст фракції «+45...-100 мкм» сягає 70 %. Натомість при $ZB = 0,4$ частка фракції «-45 мкм» упродовж всього досліджуваного періоду декомпозиції не зменшується нижче ніж 31 %.

З метою проведення кількісного аналізу агломераційних процесів було розраховано площі поверхні та кількість часток твердої фази.

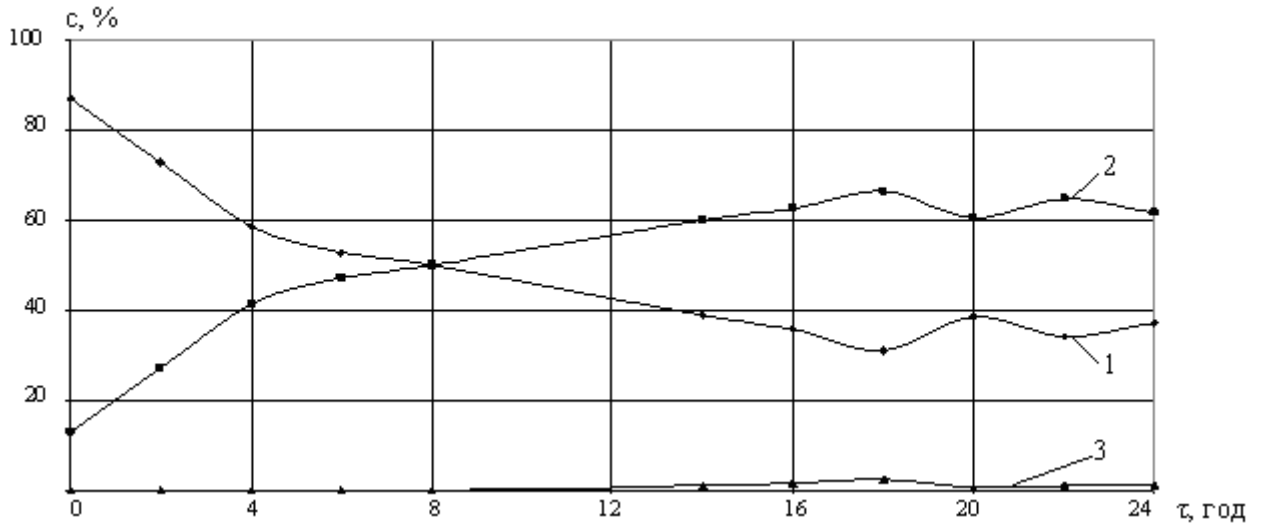
Для знаходження сумарної кількості часток твердої фази затравки та продуктів декомпозиції слід, враховуючи нерівномірність розподілу маси за фракціями, розрахувати кількість часток твердої фази за кожною фракцією, тобто

об'єм твердої фази для кожної фракції розділити на об'єм однієї частки середнього діаметру.

Об'єм твердої фази обчислювали за масою з розрахунку, що щільність $Al(OH)_3$ складає 2400 кг/м^3 .



а)



б)

Рисунок 3 – Змінювання дисперсного складу твердої фази при $ZB = 0,1$ (а) та $ZB = 0,4$ (б)
1 - «-45»; 2 - «+45...-100»; 3 - «+100»

Середній об'єм однієї частки (приймаємо, що кристали $Al(OH)_3$ мають сферичну форму) для кожної фракції визначали за формулою:

$$V_{\text{част.}} = \frac{\pi \cdot d_{\text{сер}}^3}{6}, \quad (2)$$

де $d_{\text{сер}}$ – середній розмір часток фракції.

Сумарну кількість часток твердої фази (N) розраховували як суму кількостей часток кожної фракції.

За результатами обчислень побудовано діаграму, що характеризує змінювання сумарної кількості часток та площі поверхні твердої фази за часом за різних затравочних відношень (рис. 4).

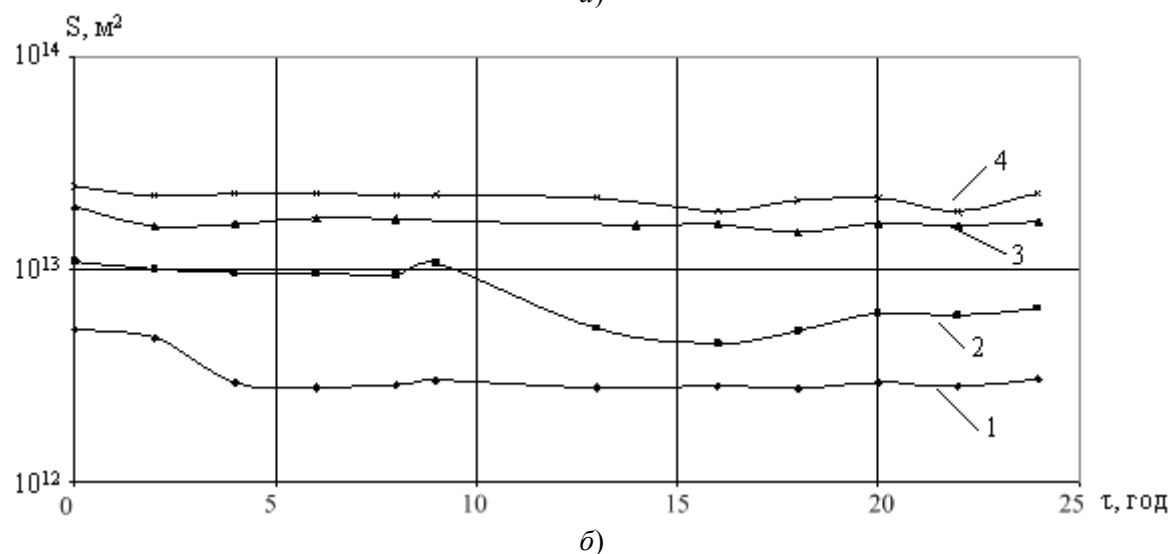
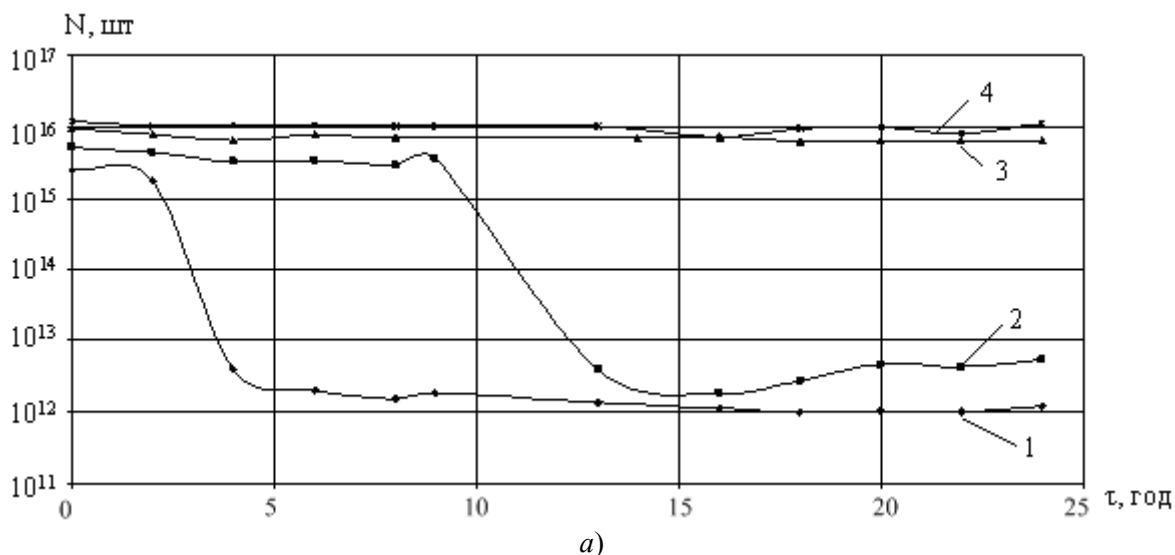


Рисунок 4 – Змінювання сумарної кількості часток твердої фази (а) та сумарної площі поверхні за різних затравочних відношень (б)
 ZB : 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,4; 4 - 0,5

Спостерігається різке зменшення кількості часток у проміжку часу з 2-ої по 4-ту годину декомпозиції для $ZB = 0,1$ та з 8-ої по 13-ту годину – для $ZB = 0,2$. На нашу думку, це зумовлено агломерацією та зміцненням часток агломерату за рахунок гідроксиду алюмінію, що виділяється. Натомість при затравочних відношеннях 0,4 та 0,5 значного змінювання кількості часток не спостерігається. Це може свідчити про «дефіцит» цементуючої речовини, тобто з розчину виділяється недостатньо гідроксиду алюмінію для утворення міцних агломератів.

Площу поверхні часток твердої фази $Al(OH)_3$ розраховували як суму поверхні часток кожної фракції. Очевидно, що площа поверхні змінюється залежно від тривалості декомпозиції аналогічно кількості часток, оскільки при агломерації частки, що зіпились, цементуються, прагнучи до набуття сферичної форми, отже й найменшої площі поверхні.

Враховуючи все вищезазначене можна припустити, що збереження створених агломератів та їх міцність визначається співвідношенням кількості $Al(OH)_3$, що виділився, та кількості, що введено як затравку.

Більш детально механізми агломерації часток $Al(OH)_3$ в умовах декомпозиції будуть подані у наступних роботах.

Висновки

1. Із зростанням затравочного відношення здатність твердої фази в обсязі алюмінатного розчину до створення міцних агломератів знижується та при $3B = 0,4$ та $3B = 0,5$ практично є відсутньою, хоча частки найдрібніших фракцій більш здатні до агломераційних процесів, що підтверджується результатами досліджень.

2. Зростання затравочного відношення негативно впливає на процеси агломерації часток гідроксиду алюмінію, які з підвищенням затравочного відношення стають менш стабільними та повними.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Лайнер, А. И.* Производство глинозема [Текст] / А. И. Лайнер. – М. : Metallurgizdat, 1961. – 619 с. – Библиография в конце разделов.
2. *Хамский, Е. В.* Кристаллизация из растворов [Текст] / Е. В. Хамский. – Л. : Наука, Ленинградское отделение, 1967. – 150 с. – Библиогр. : с. 148.
3. *Тесля, В. Г.* Кинетика агломерации кристаллов гидроксида алюминия при разложении алюминатных растворов [Текст] / В. Г. Тесля, Ю. А. Волохов // Цветные металлы. – 1989. – № 10. – С. 62-64.
4. *Романов, Л. Г.* Разложение алюминатных растворов [Текст] / Л. Г. Романов. – Алма-Ата : Наука, 1981. – 216 с. – Библиогр. : с. 205.
5. *Кузнецов, С. И.* Физическая химия производства глинозема по способу Байера [Текст] / С. И. Кузнецов, В. А. Деревянкин. – М. : Metallurgizdat, 1964. – 352 с. – Библиография в конце разделов.
6. Особливості декомпозиції з малим затравочним відношенням [Текст] / *Ю. П. Насекан, Є. О. Зайцев, В. М. Очинський, Т. В. Яригіна* // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2009. – Вип. 20. – С. 44-50.

Стаття надійшла до редакції 09.04.2012

р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов