

В.В.РАДЬКО, аспирант, *kafmetall@mail.ru*

В.Н.БРИЧКИН, д-р техн. наук, профессор, *kafmetall@mail.ru*

Н.В.НИКОЛАЕВА, канд. техн. наук, ассистент, *opiopi@bk.ru*

Е.Е.ГОРДЮШЕНКОВ, магистрант, *kafmetall@mail.ru*

Санкт-Петербургский государственный горный университет

V.V.RADKO, post-graduate student, *kafmetall@mail.ru*

V.N.BRICHKIN, Dr. in eng. sc., professor, *kafmetall@mail.ru*

N.V.NIKOLAEVA, PhD in eng. sc., assistant lecturer, *opiopi@bk.ru*

E.E.GORDJUSHENKOV, undergraduate student, *kafmetall@mail.ru*

Saint Petersburg State Mining University

АДСОРБЦИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЗМ ДЕКОМПОЗИЦИИ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Представлены материалы кинетического анализа массопереноса, осложненного установлением адсорбционных равновесий, при декомпозиции алюминатных растворов глиноземного производства. Показано, что присутствие сильно адсорбирующейся примеси является одним из определяющих факторов интенсивности химического осаждения гидроксида алюминия. Приведены результаты экспериментальных исследований по декомпозиции алюминатных растворов при участии адсорбционно активных компонентов.

Ключевые слова: адсорбция, кинетика, массоперенос, осаждение, гидроксид алюминия.

ADSORPTION AND ITS INFLUENCE ON THE MECHANISM OF ALUMINA LIQUOR PRECIPITATION

The materials of mass transfer kinetic analysis of complicated by the establishment of adsorption equilibrium, during alumina liquor precipitation of alumina production. It is shown that the presence of strongly adsorbing impurities is one of the determinants of the intensity of the aluminum hydroxide chemical precipitation. The results of experimental studies on the alumina liquor precipitation with the participation of adsorption active components.

Key words: adsorption, kinetic, mass-transfer, precipitation, aluminum hydroxide.

Активность затравки гидроксида алюминия в отношении процесса декомпозиции алюминатных растворов является одним из определяющих факторов стабилизации качества продукционного гидроксида и возможности ведения процесса в интенсивном режиме, т.е. при минимальном количестве затравки. В соответствии с этим достижение предельной величины потока кристаллизации определяется выражением

$$dm/d\tau = -js, \quad (1)$$

где m – масса кристаллизующегося вещества; τ – продолжительность процесса; s – по-

верхность раздела фаз; j – поток кристаллизации – количество вещества, переходящее из раствора в твердую фазу за единицу времени.

Ограничение количества затравки, используемой в процессе массовой кристаллизации, а следовательно, и величины ее поверхности при известном распределении частиц по крупности, вызвано механизмом реального кристаллообразования и обеспечением устойчивости форм роста. Это ограничение применительно к процессу декомпозиции алюминатных растворов обычно формулируется в виде критерия, устанавли-

вающего предельное пересыщение раствора на единицу затравочной поверхности гидроксида алюминия:

$$(C - C_0)/S \leq \max, \quad (2)$$

где C , C_0 – соответственно концентрация Al_2O_3 в растворе перед декомпозицией и ее равновесное значение; S – поверхность затравки.

Справедливость этого критерия не только подтверждена практикой, но и имеет фундаментальное научное обоснование с позиций реализации термодинамически предпочтительного неравновесного процесса, отвечающего минимуму производства теплоты диссипации (рассеяния) в единицу времени на единице поверхности кристаллизации [3]. Таким образом, существует предельная скорость или поток кристаллизации для известного состава пересыщенного раствора, которым соответствует минимальная поверхность затравки. В то же время количество затравочного гидроксида алюминия, вводимого на декомпозицию, существенно отличается на предприятиях, использующих данную технологию, что связано с особенностями изменения свойств затравочной поверхности под воздействием внешних факторов.

Из опыта ростовой кристаллографии хорошо известно, что одним из наиболее значимых факторов морфологической изменчивости кристаллического продукта является адсорбция примесей. При этом концентрация примеси имеет подчиненное значение по сравнению с энергией адсорбции, что вытекает из уравнения Шишковского для понижения свободной межфазной энергии, обусловленной адсорбцией:

$$\Delta\gamma = \gamma_o - \gamma_c = C_\infty RT \ln(1 + CVe^{E_{\text{адс}}/RT}), \quad (3)$$

где γ_o , γ_c – межфазные энергии на границе с чистым растворителем и раствором, содержащим активное вещество с концентрацией C ; C_∞ – концентрация насыщения примеси в граничном слое; V – молярный объем адсорбированных молекул в граничном слое; $E_{\text{адс}}$ – теплота адсорбции; T – абсолютная температура.

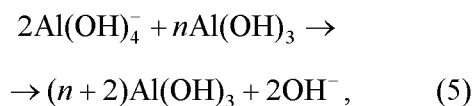
Относительный вклад адсорбции примеси на гранях с различной межфазной энергией в изменение скорости их роста и в конечном итоге габитуса кристалла из уравнения Я.Де Бура

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{E_1 - E_2}{kT}, \quad (4)$$

где S_1 , S_2 – площади, занимаемые примесью на разных гранях; E_1 , E_2 – соответственно энергии адсорбции примеси; k – постоянная Больцмана.

Из зависимости (4) следует, что влияние температуры на соотношение площадей, занимаемых адсорбированными частицами, наиболее заметно при низкой температуре и при большой разности E_1 и E_2 , т.е. при резкой специфичности адсорбции примеси на гранях с различными кристаллографическими индексами.

Количественная оценка влияния адсорбции на скорость выделения из раствора гидроксида алюминия может быть выполнена на основе анализа массопереноса в процессе декомпозиции. При этом количество алюмината натрия, вступающее во взаимодействие на единице поверхности затравки в единицу времени, можно определить исходя из кинетики обратимого химического взаимодействия:



для которого поток химической реакции составит

$$j_2 = \bar{k}(C_A)^2 - \bar{k}(C_N)^2 = \bar{k}(C_A^2 - \frac{1}{K_p} C_N^2), \quad (6)$$

где C_A и C_N – концентрации $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и OH^- на границе диффузионного слоя в отсутствии диффузионного сопротивления, примерно равные концентрациям этих ионов в объеме раствора; \bar{k} , \bar{k} – константы скорости прямого и обратного процесса, K_p – константа равновесия.

При участии адсорбированных ионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и OH^- и лимитирующей роли хи-

мического взаимодействия скорость этого процесса запишем в виде [1]:

$$j = \bar{k}\theta_A^2 - \bar{k}'\theta_N^2,$$

где θ_A и θ_N – доля поверхности затравки занятая соответственно ионами $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и OH^- .

Поскольку скорость адсорбции значительно больше, чем скорость химического взаимодействия, то θ_A и θ_N – равновесные значения. Эти величины можно определить, исходя из кинетических уравнений адсорбции

$$\begin{aligned} d\theta_A/d\tau &= K_A C_A (1 - \theta_A - \theta_N - \theta_{\text{пр}}) - K'_A \theta_A, \\ d\theta_N/d\tau &= K_N C_N (1 - \theta_A - \theta_N - \theta_{\text{пр}}) - K'_N \theta_N, \\ d\theta_{\text{пр}}/d\tau &= \\ &= K_{\text{пр}} C_{\text{пр}} (1 - \theta_A - \theta_N - \theta_{\text{пр}}) - K'_{\text{пр}} \theta_{\text{пр}}, \end{aligned} \quad (7)$$

где K_A , K_N , $K_{\text{пр}}$ – константы скорости адсорбции ионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, OH^- и примеси; K'_A , K'_N , $K'_{\text{пр}}$ – константы скорости десорбции компонентов; $C_{\text{пр}}$, $\theta_{\text{пр}}$ – соответственно концентрация и доля поверхности затравки, занятая примесью.

При равновесии $d\theta_i/d\tau = 0$

$$K_A C_A (1 - \theta_A - \theta_N - \theta_{\text{пр}}) = K'_A \theta_A, \quad (8)$$

$$K_N C_N (1 - \theta_A - \theta_N - \theta_{\text{пр}}) = K'_N \theta_N, \quad (9)$$

$$K_{\text{пр}} C_{\text{пр}} (1 - \theta_A - \theta_N - \theta_{\text{пр}}) = K'_{\text{пр}} \theta_{\text{пр}}. \quad (10)$$

Решение уравнений (7) и (8) относительно θ_A и θ_N при условии введения новых

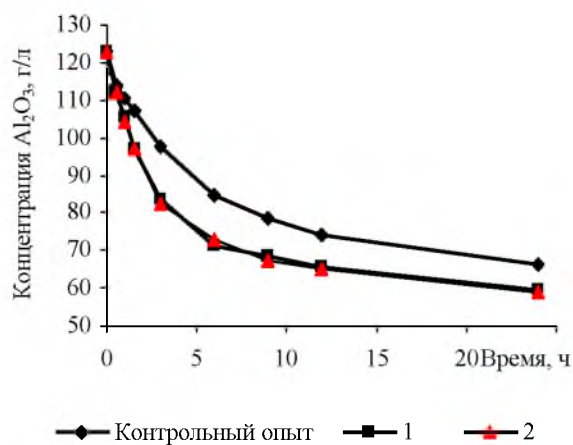


Рис. 1. Кинетика декомпозиции алюминатных растворов с добавкой фуллерена

обозначений $K_A/K'_A = b_A$; $K_N/K'_N = b_N$; $K_{\text{пр}}/K'_{\text{пр}} = b_{\text{пр}}$, которым соответствуют константы адсорбционного равновесия индивидуальных компонентов, запишем в виде

$$\begin{aligned} \theta_A &= \frac{b_A C_A}{1 + b_A C_A + b_N C_N + b_{\text{пр}} C_{\text{пр}}}; \\ \theta_N &= \frac{b_N C_N}{1 + b_A C_A + b_N C_N + b_{\text{пр}} C_{\text{пр}}}; \quad (11), \\ \theta_{\text{пр}} &= \frac{b_{\text{пр}} C_{\text{пр}}}{1 + b_A C_A + b_N C_N + b_{\text{пр}} C_{\text{пр}}}. \end{aligned}$$

С учетом полученных значений скорость химической стадии

$$\begin{aligned} j &= \bar{k} \left(\frac{b_A C_A}{1 + b_A C_A + b_N C_N + b_{\text{пр}} C_{\text{пр}}} \right)^2 - \\ &- \bar{k}' \left(\frac{b_N C_N}{1 + b_A C_A + b_N C_N + b_{\text{пр}} C_{\text{пр}}} \right)^2. \end{aligned} \quad (12)$$

Из уравнений (11), (12) следует, что присутствие сильно адсорбируемой примеси заметно влияет на активную поверхность затравки, вплоть до ее полной пассивации при очень больших значениях $b_{\text{пр}} C_{\text{пр}}$, которым соответствует максимальное заполнение поверхности адсорбированными молекулами примеси ($\theta_{\text{пр}} = 1$). Результатом этого является увеличение потока кристаллизации и превышение критерия морфологической устойчивости затравочной поверхности, что вызывает нарушение установленного технологического режима.

На рис. 1 приведены кинетические кривые декомпозиции алюминатных растворов при введении сильно адсорбируемой примеси, в качестве которой использованы пробы фуллерена C_{60} [1].

Фуллерен вводился в виде насыщенного раствора в толуоле и водного коллоида. При этом его дозировка составляла не более 2,8 мг на 800 мл алюминатного раствора, что соответствует его растворимости в 1 мл толуола. Как показала экспериментальная проверка, собственной затравочной активностью препараты фуллерена, при введении

в указанном количестве, не обладают. В то же время их высокая адсорбционная активность, отражающая наличие деформированных связей, обеспечивает заметное понижение активной затравочной поверхности гидроксида алюминия, что вызывает нарушение механизма линейного роста. Результатом этого является образование тонкодисперсного гидроксида алюминия, увеличение поверхности твердой фазы и как следствие – наблюдаемое увеличение суммарной скорости процесса.

Другим примером участия сильно адсорбируемой примеси в процессе декомпозиции является образование малорастворимых гидроалюминатов кальция. Известь дозировалась в расчете на получение глинозема с заданным содержанием CaO от 0,1 до 0,5 % (рис.2). Наблюдается anomальное поведение затравки в начальный период декомпозиции при дозировке извести 0,3 и 0,5 %. Данный эффект вполне объясним термодинамической неустойчивостью оксида кальция в алюминатных растворах. Это приводит к образованию метастабильных гидроалюминатов кальция переменного состава и единственного устойчивого в этих условиях соединения $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Адсорбируясь на активных центрах, алюминаты кальция препятствуют нормальному росту затравки, а система в целом требует больших затрат энергии в соответствии с термодинамикой гетерогенного зародышеобразования.

Таким образом, на определенный временной период обеспечивается кинетическое преимущество процесса растворения, что является отражением второго постулата химической кинетики о независимости скоростей элементарных стадий. Другой особенностью декомпозиции растворов при участии соединений кальция является специфичность адсорбции на частицах затравки различной крупности. Вследствие этого реализуется механизм перекристаллизации с укрупнением (рис.3).

Результаты проведенного исследования свидетельствуют, что адсорбция примесей в

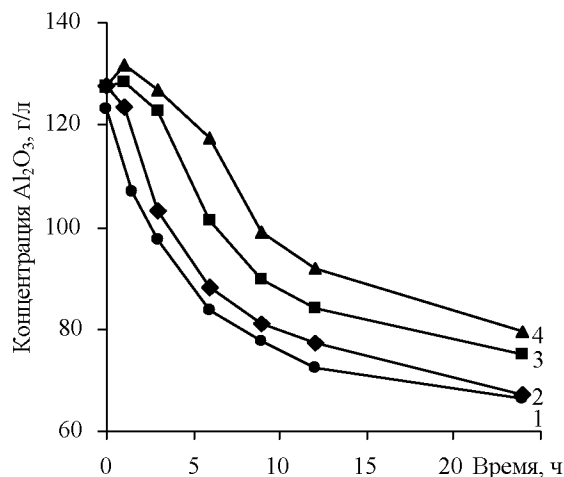


Рис.2. Кинетика декомпозиции алюминатных растворов с добавкой извести CaO, %:
1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 0,5

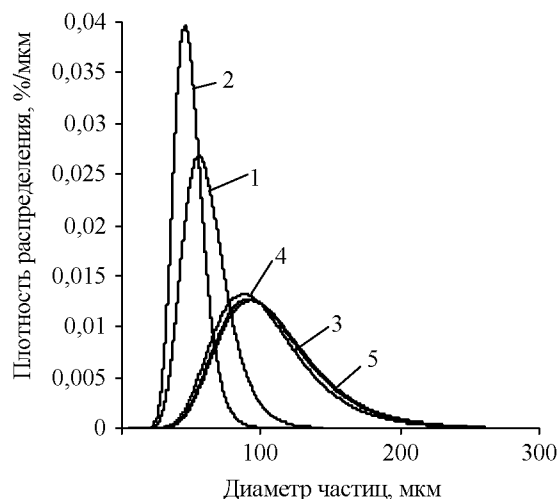


Рис.3. Плотность распределения по крупности осадков гидроксида алюминия, полученных декомпозицией алюминатных растворов
1 – 0 % CaO; 2 – затравка; 3 – 0,1 % CaO; 4 – 0,5 % CaO; 5 – 0,3 % CaO

процессе декомпозиции алюминатных растворов на затравке гиббсита является одним из ведущих факторов, влияющих как на возможность интенсификации процесса, так и стабилизации его показателей по качеству получаемого продукта. Следовательно, повышение затравочной активности гидроксида алюминия должно быть связано с техническими решениями, обеспечивающими снижение негативного воздействия сильно адсорбирующихся примесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Государственный контракт № 16.525.11.5004 от 20.05.20011 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеликман А.Н. Теория гидromеталлургических процессов / А.Н.Зеликман, Г.М.Вольдман, Л.В.Беляевская. М., 1975. 504 с.

2. Елецкий А.В. Фуллерены и структуры углерода / А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов // Успехи физических наук. 1995. Т.165. № 9. С.977-1009.

3. Трейбус Е.Б. Кинетика роста и растворения кристаллов. Л., 1979. 248 с.

REFERENCES

1. Zelikman A.N., Voldman G.M., Beljaevskaya L.V. Theory of hydrometallurgical processes. Moscow, 1975. 504 p.

2. Eleckii A.V., Smirnov B.M. Fullerenes and carbon structures // Successes of physical sciences. 1995. Vol.165. N 9. P.977-1009.

3. Treibus E.B. The crystal growth and dissolution kinetics. Leningrad, 1979. 248 p.