УДК 669.712

В.Н.БРИЧКИН, *д-р техн.наук, профессор, kafmetall@mail.ru*
Е.Е.ГОРДЮШЕНКОВ, *студент, kafmetall@mail.ru*
В.В.ВАСИЛЬЕВ, *аспирант, kafmetall@mail.ru*
Е.А.АЛЕКСЕЕВА, *аспирантка, kafmetall@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

V.N.BRICHKIN, *Dr. in eng. sc., professor, kafmetall@mail.ru*
E.E.GORDJUSHENKOV, *student, kafmetall@mail.ru*
V.V.VASILEV, *post-graduate student, kafmetall@mail.ru*
E.A.ALEKSEEVA, *post-graduate student, kafmetall@mail.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

О НАПРАВЛЕНИЯХ СТАБИЛИЗАЦИИ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ГЛИНОЗЕМА

Представлены материалы физико-химического анализа причин нестабильности гранулометрического состава продукционного гидроксида алюминия при переработке бокситов способом Байера. Показано, что периодичность изменения свойств осадка $Al(OH)_3$, образующегося в процессе декомпозиции алюминатных растворов, определяется зависимостью ростовых процессов от величины относительного пересыщения системы на единицу затравочной поверхности. Установлено определяющее влияние на показатели периодического изменения свойств осадка концентрации вводимой затравки гидроксида алюминия и ее активной поверхности, которая изменяется под воздействием примесей, содержащихся в алюминатном растворе.

Ключевые слова: гидроксид алюминия, гранулометрический состав, периодичность свойств, декомпозиция.

ABOUT DIRECTIONS OF STABILIZATION GRAIN SIZE METALLURGICAL ALUMINA

The materials physical and chemical analysis of the reasons of instability particle size distribution of productional of aluminum hydroxide in the processing of bauxite by Bayer process. Shown that the frequency of changes in the properties precipitate Al(OH)3, formed during the precipitation of aluminate solutions determined by the dependence of the growth processes on the relative supersaturation of the system per unit area of the seed. Found determines the influence of concentration injected seed aluminum hydroxide and its active surface (which varies under the influence of impurities in the aluminate solution) on the parameters of the periodic changes in the properties of sediment.

Key words: aluminum hydroxide, particle size distribution, frequency properties, decomposition.

Нестабильность гранулометрического состава продукционного гидроксида алюминия и периодичность изменения его среднего медианного диаметра представляют собой хорошо известный факт, характерный для предприятий, работающих по технологии способа Байера. Возможность получения более точных данных об этом явлении стала реальной благодаря широкомасштабному использованию лазерного микроанализа для контроля гранулометрического состава гидроксида алюминия и глинозема как

существенного фактора качества этих продуктов. На сегодняшний день имеется большая база данных о периодическом изменении гранулометрического состава гидроксида алюминия и применительно к производству глинозема по технологии параллельного способа Байер-спекание [1, 3, 4]. В то же время природа этого явления остается невыясненной, что создает значительные сложности для разработки технических решений, устраняющих нестабильность гранулометрического состава осажденного гидроксида алюминия и обеспечивающих соответствие качества глинозема современным требованиям электролитического производства алюминия.

Похожие по своему проявлению колебательные химические реакции относятся к широко обсуждаемому виду химических взаимодействий, термодинамическую возможность существования которых дал лауреат Нобелевской премии 1977 г. Илья Романович Пригожин. Он показал, что в открытой системе химические колебания возможны около стационарного состояния, достаточно удаленного от термодинамического равновесия. При этом колеблется только скорость производства энтропии, а ее знак всегда остается положительным [5]. В настоящее время предложено следующее определение колебательных реакций: это периодические процессы, характеризующиеся колебаниями концентраций некоторых промежуточных соединений и соответственно скоростей превращений. Чаще всего такие процессы наблюдаются на границе раздела жидкостей и газов с твердой фазой, как в хорошо известном примере с кольцами Лизеганга и других случаях ритмической кристаллизации. В наиболее общем смысле причина возникновения колебательных явлений заключается в наличии обратных связей (положительных и отрицательных) между отдельными стадиями сложного процесса. По мнению ряда исследователей, отличительной особенностью колебательного режима является его высокая чувствительность к малейшим внешним возмущениям и, в частности, концентрации микропримесей, что отмечается для хорошо изученной реакции Белоусова – Жаботинского [2]. Таким образом, колебательные явления характерны не только для химических реакций, но и других процессов, протекающих в открытых системах.

С этих позиций процесс декомпозиции практически полностью удовлетворяет заявленным признакам, являясь открытым и удаленным от состояния равновесия (по крайней мере, в начальный момент), сложным с точки зрения его механизма и протекающим при участии значительного количества примесей. Обязательным условием колебательного процесса является наличие особых точек, характеризующих область устойчивого или стационарного состояния системы [2]. Применительно к осаждению гидроксида алюминия такой особой точкой является состав среды кристаллизации, удовлетворяющий величине предельного относительного пересыщения для обеспечения послойного роста затравки:

$$(C - C_0)/S < [(C - C_0)/S]_{\text{пред}}, \qquad (1)$$

где $[(C - C_0)/S]_{\text{пред}}$ – предельное значение относительного пересыщения системы, ее особая точка.

При условии $\{[(C - C_0)/S]_{\text{пред}} - (C - C_0)/S\} > 0$ наблюдается послойный рост затравки и увеличение геометрического размера частиц, а при $\{[(C - C_0)/S]_{\text{пред}} - (C - C_0)/S\} < 0$ рост затравки сопровождается перекристаллизацией с измельчением. Таким образом, разница относительных пересыщений системы по кристаллизующемуся компоненту представляет собой движущую силу, имеющую термодинамическую природу и определяющую скорость роста или измельчения затравочного материала. Тогда перемещение растущей или разрушающейся грани, выраженное через определяющий геометрический размер, под действием приложенной силы в соответствии со вторым законом Ньютона

$$m_{\text{з}} \frac{d^2R}{d\tau^2} = K_{\text{п}} \left[\left(\frac{\Delta C}{S} \right)_{\text{пред}} - \left(\frac{\Delta C}{S} \right) \right], \qquad (2)$$

где R – определяющая геометрическая характеристика кристаллической частицы, например ее средний медианный радиус; τ – время; ΔC – абсолютное пересыщение системы, $\Delta C = C - C_0$; S – поверхность затравки; $m_{\text{з}}$ – масса затравки, являющаяся мерой инерции системы; $K_{\text{п}}$ – коэффициент пропорциональности.

Масса затравки, строго говоря, не является постоянной величиной, по сравнению с размером частиц и их количеством, но обладает существенно бóльшей инерционностью. Выразим поверхность затравки через ее массу и введем коэффициент активности, учитывающий отличие геометрической поверхности от активной в отношении процесса кристаллизации:

$$S = \frac{K_{\text{а}} m_{\text{з}}}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho} 2\pi R^2, \qquad (3)$$

где ρ – плотность затравки; $K_{\text{а}}$ – коэффициент активности.

Тогда после подстановки (3) в уравнение (2), получаем

$$\frac{d^2R}{d\tau^2} = \frac{K_{\text{п}}}{m_{\text{з}}}\left(\frac{\Delta C}{S}\right)_{\text{пред}} - \frac{K_{\text{п}} \frac{3}{2} \Delta C \rho}{K_{\text{а}} m_{\text{з}}^{\ 2}} R. \qquad (4)$$

Все величины в правой части этого уравнения постоянные за исключением R. Значит, полученное уравнение нужно привести к виду линейного дифференциального уравнения второго порядка:

$$\frac{d^2R}{d\tau^2} + \frac{K_{\text{п}} \frac{3}{2} \Delta C \rho}{K_{\text{а}} m_{\text{з}}^2} R = \frac{K_{\text{п}}}{m_{\text{з}}}\left(\frac{\Delta C}{S}\right)_{\text{пред}}. \qquad (5)$$

Его решением является функция, представляющая собой простое гармоническое колебание с произвольной амплитудой C и фазой b, а также частотой, равной подкоренному выражению, умноженному на $1/2\pi$:

$$R = C\cos\left(\sqrt{\frac{K_{\text{п}} \Delta C}{K_{\text{а}} m_{\text{з}} S_{\text{пред}}}\left(1 - \frac{\frac{3}{2} S_{\text{пред}}}{V_{\text{з}}}\right)}\tau + b\right), \qquad (6)$$

где $S_{\text{пред}}$ – предельная поверхность затравки при данной величине пересыщения; $V_{\text{з}}$ – объем затравки.

Из уравнения (6) следует существенное влияние массы затравки на частоту колебательного процесса. С ее увеличением, как меры инерции процесса, частота изменения крупности продукционного гидрата должна неизбежно уменьшаться. Этот вывод хорошо совпадает с результатами исследований и рекомендациями, направленными на дальнейшее наращивание концентрации затравки при декомпозиции алюминатных растворов до 900 г/л и более [3]. Понятно, что эффективность этого решения не очень высока, так как влияние затравки не является прямым в соответствии с (6), кроме того, оно связано с естественным возрастанием степени незавершенности производства и ростом цеховых расходов.

Необходимо отметить еще одну особенность подкоренного выражения в уравнении (6), благодаря вхождению в него коэффициента активности. Важным является то, что коэффициент активности и, следовательно, активная затравочная поверхность не остаются постоянными в результате ростовых процессов и взаимодействия материала со средой кристаллизации. В настоящее время у нас отсутствуют достоверные сведения, характеризующие зависимость этой величины от времени и условий кристаллизации, что представляет интерес для последующих исследований. В то же время можно полагать уменьшение этой величины в пределах значительного временного интервала, которое должно приводить к нарушению гармонического колебания размера частиц гидроксида алюминия. Это хорошо согласуется с имеющимися производственными данными, устанавливающими нарушение симметрии пиков в пределах одного полупериода изменения крупности продукционного гидроксида алюминия [1, 3, 4]. Из уравнения (6) следует, что коэффициент активности представляет собой величину, которая независимо от массы затравки может обеспечить стабилизацию гранулометрического состава, по крайней мере, до тех пор, пока вся поверхность затравки не станет активной в отношении процесса кристаллизации. Такому состоянию системы должно отвечать минимальное количество адсорбционно активных примесей, а возникающее при этом периодическое изменение крупности продукта будет происходить с минимальной частотой исключительно за счет механического изменения затравочной поверхности.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственный контракт № 14.740.11.0146 от 13.09.2010 г).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Васильева О.Ю.* Управление зародышеобразованием с использованием системы автоматического анализа изображения «Видеотест» // Цветные металлы. 2005. № 6. С.53-55.

2. *Гарел Д.* Колебательные химические реакции / Д.Гарел, О.Гарел. М., 1986. 148 с.

3. *Кузнецов И.А.* Пути получения крупнокристаллического гидроксида алюминия на Уральском алюминиевом заводе / И.А.Кузнецов, В.С.Черноскутов, М.А.Пересторонина и др. // Цветные металлы. 2007. № 1. С. 57-62.

4. *Луцкая Л.П.* Проблемы освоения производства укрупненного глинозема на Богословском алюминиевом заводе / Л.П.Луцкая, Е.А.Рубан, О.Ю.Васильева // Цветные металлы. 2006. № 5. С.17-19.

5. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М., 1960. 127 с.

REFERENCES

1. *Vasilyeva O.Yu.* Management of nucleation using system of automatic analysis of the image «Videotest» // Nonferrous Metals. 2005. N 6. P.53-55.

2. *Garel J.* Oscillatory chemical reactions / D.Garel, O.Garel. Moscow, 1986. 148 p.

3. *Kuznetsov I.A.* Ways to obtain coarse of aluminum hydroxide in the Urals aluminum plant / I.A. Kuznetsov, V.S. Chernoskutov, M.A. Perestoronina et al. // Nonferrous Metals. 2007. N 1. P.57-62.

4. *Lutzky L.P.* Problems of development of the integrated production of alumina at the Bogoslovskii aluminum plant / L.P.Lutzky, E.A.Ruban, O.Yu.Vasilieva // Nonferrous Metals. 2006. N 5. P.17-19.

5. *Prigogine I.* Introduction to thermodynamics of irreversible processes. Moscow, 1960. 127 p.