УДК 669.712

Д.А.КРЕМЧЕЕВА, *аспирантка*, *kafmetall@mail.ru*
В.Н.БРИЧКИН, *д-р техн. наук, профессор*, *kafmetall@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

D.A.KREMCHEEVA, *post-graduate student*, *kafmetall@mail.ru*
V.N.BRICHKIN, *Dr. in eng. sc.*, *professor*, *kafmetall@mail.ru*
Saint Petersburg State Mining Institute (*Technical University*)

МАССОПЕРЕНОС И ПОТОК КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ДЕКОМПОЗИЦИИАЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Представлены материалы кинетического анализа многостадийного процесса массопереноса при декомпозиции алюминатных растворов глиноземного производства. Показано, что роль эффективной концентрации в уравнении массопереноса могут играть концентрационные показатели, учитывающие распределение реагентов и продуктов в диффузионном слое. Приведены результаты экспериментальных исследований потоков кристаллизации на затравке различного фракционного состава.

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

MASS-TRANSFER AND THE CRYSTALLIZATION STREAM AT DECOMPOSITION OF ALUMINATE SOLUTIONS

Materials of the kinetic analysis of multistage mass-transfer process at decomposition of aluminate solutions in alumina production are presented. It is shown that in the mass-transfer equation concentration indicators which take into consideration distribution of reagents and products in a diffusive layer can play a role of effective concentration. Results of experimental researches of crystallization streams on a various fraction structure are resulted.

***Keywords*:** kinetic, mass-transfer, sedimentation, aluminum hydroxide.

Декомпозиция алюминатных растворов относится к широко распространенному типу процессов, используемых для осаждения химических соединений с различными целями. В качестве решаемых при этом задач могут рассматриваться такие, как получение химически чистых осадков, очистка растворов от примесей, синтез реакционных материалов и ряд других. Не зависимо от решаемых задач и требований которые предъявляются к качеству осадка и показателям процесса, общим для них является массоперенос, включающий химическую стадию и кристаллизацию твердых продуктов. Особым случаем массопереноса можно считать осаждение на затравке, который позволяет не только интенсифицировать выделение осадков из растворов метастабильного состава, но также контролировать фракционный состав и морфологию кристаллического продукта, что создает условия для направленного формирования свойств получаемых материалов. При исследовании декомпозиции алюминатных растворов накоплен достаточно богатый экспериментальный материал, который не всегда имеет полноценное объяснение с позиций массопереноса, что затрудняет его трактовку и использование в целях оптимизации и интенсификации существующей промышленной технологии. Отчасти восполнить этот пробел можно на основе анализа механизма массопереноса с

использованием известных приемов, применяемых для оценки кинетики последовательных стадий в теории гетерогенных процессов*.

В наиболее общем виде массоперенос при декомпозиции алюминатных растворов включает следующие элементарные стадии:

– диффузию алюминатного раствора к поверхности затравки;

– адсорбцию компонентов раствора на затравке:

– химическое взаимодействие с накоплением продуктов в адсорбционном слое;

– десорбцию растворенных продуктов;

– диффузию растворимых продуктов в объем потока и поверхностную диффузию твердых продуктов к точкам роста.

Без учета адсорбционных процессов и кинетики поверхностных явлений, которые протекают с высокими скоростями, можно представить упрощенную модель массопереноса с использованием ключевого понятия, каким является поток взаимодействия или поток кристаллизации по компоненту, выделяемому в твердую фазу:

$$dm/d\tau = -js,$$

где m – масса кристаллизующегося вещества в растворе; τ – продолжительность процесса; s – общая поверхность раздела фаз (поверхность затравки); j – поток кристаллизации, т.е. количество вещества, переходящее (расходуемое) в единицу времени в твердую фазу.

Считая, что в пределах внешнего диффузионного слоя концентрация алюмината натрия (гидроксокомплексов алюминия) изменяется линейно от $C_{A,0}$ до $C_{A,1}$, получаем в соответствии первым законом Фика:

$$j_1 = DA/\delta A(C_{A,0} - C_{A,1}), \qquad (1)$$

где D_A – коэффициент диффузии реагента в растворе; δ_A – толщина диффузионного слоя, примыкающего к поверхности затравки.

Количество алюмината натрия, вступающее во взаимодействие на единице поверхности затравки в единицу времени можно определить, исходя из кинетики обратимого химического взаимодействия**

$$2\mathrm{Al(OH)}_4^- + n\mathrm{Al(OH)}_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (n+2)\mathrm{Al(OH)}_3 + 2\mathrm{OH}^-, \qquad (2)$$

для которого поток химической реакции

$$j_2 = \vec{k}(C_{\mathrm{A},1})^2 - \overleftarrow{k}(C_{\mathrm{N},1})^2 = \vec{k}(C_{\mathrm{A},1}^2 - \frac{1}{K_p}C_{\mathrm{N},1}^2), \qquad (3)$$

где $C_{\mathrm{N},1}$ – концентрация каустической щелочи на поверхности затравки, $\vec{k}, \overleftarrow{k}$ – константы скорости прямого и обратного процесса, K_p – константа равновесия. С учетом, что активная поверхность затравки относительно прямого и обратного процесса составляет неравные доли от общей поверхности, соответственно n_1 и n_2, поток обратимого химического взаимодействия запишется в виде:

$$j_2 = n_1\vec{k}(C_{\mathrm{A},1}^2 - \frac{n_2}{n_1 K_p}C_{\mathrm{N},1}^2), \qquad (4)$$

Диффузия каустической щелочи через внешний диффузионный, по аналогии с диффузией алюмината натрия, может быть выражена соответствующим потоком:

$$j_3 = D_N/\delta_N(C_{N,1} - C_{N,0}), \qquad (5)$$

где D_N – коэффициент диффузии щелочи в растворе; δ_N – толщина диффузионного слоя при отводе щелочи; $C_{\mathrm{N},0}$ – концентрация каустической щелочи в объеме раствора.

Ввиду известной стехиометрии между количеством образованного каустика и израсходованного алюмината в соответствии с уравнением (2), поток j_3 не требует корректировки, так как сохраняет равенство при

---

* *Зеликман А.И.* Теория гидрометаллургических процессов / А.И.Зеликман, Г.М.Вольдман, Л.В.Беляевская. М.: Металлургия, 1975. 504 с.

Zelikman A.I. Theor of hydrometallurgical processes / A.I.Zelikman, G.M.Voldman, L.V.Beljaevskaya. Moscow: Metallurgy, 1975. 504 p.

** *Бричкин В.Н.* Физическое и математическое моделирование процесса декомпозиции в производстве глинозема / В.Н.Бричкин, Д.А.Кремчеева, В.В.Радько, В.В.Васильев// Цветные металлы Сибири-2010 (сборник докладов). Красноярск. С.384-387.

Brichkin V.N. Physical and mathematical modeling of decomposition process in alumina production / V.N.Brichkin, D.A.Kremcheeva, V.V.Radko, V.V.Vasilev // Siberian nonferrous metals-2010 (collection of reports). Krasnoyarsk. P. 384-387.

его выражении по продукту и по исходному реагенту. Следует отметить, что по мере разложения алюминатного раствора изменяются концентрации алюмината и свободной каустической щелочи, а также другие параметры процесса, что приводит к постепенному уменьшению потоков на каждой стадии. Однако с учетом низкой скорости декомпозиции, при достаточно быстром переходе процесса в стационарное состояние, можно принять, что все потоки изменяются одновременно и в любой момент времени выполняется условие $j_1 = j_2 = j_3 = j$.

Тогда после преобразования уравнений (1),(4) и (5) получаем суммарное уравнение потока массовой кристаллизации гидроксида алюминия:

$$j = ((C_{A,0} - C_{A,1} + C_{A,1}^2) - \frac{n_2}{n_1 K_p} \times \times (C_{N,0} - C_{N,1} + C_{N,1}^2)) / /(\frac{\delta_A}{D_A} + \frac{1}{n_1}\vec{k} + \frac{n_2}{n_1 K_p}\frac{\delta_N}{D_N}). \quad (6)$$

Из этого уравнения следует, что в случае второго порядка по продуктам и реагентам обратимой химической реакции роль эффективной концентрации, определяющей массоперенос вещества выполняют функции соответственно $C_{N,0} - C_{N,1}(1 - C_{N,1})$ и $C_{A,0} - C_{A,1}(1 - C_{A,1})$. Также существенным для процесса массовой кристаллизации является зависимость потока от соотношения эффективных поверхностей прямого и обратного процесса, которое позволяет перейти к оценке затравочной активности используемого материала. Важным следствием, вытекающим из общего уравнения потока, является режим ограничения суммарного массопереноса скоростью обратимого химии ческого взаимодействия. Для этого случая характерно выполнение неравенств (см. неравенства 7), следствием которых является следующее распределение концентраций $C_{A,1} \approx C_{A,0}$ и $C_{N,1} \approx C_{N,0}$, т.е. диффузионный слой не оказывает сопротивления и лимитирующей стадией становится обратимая химическая реакция. Исключая из знаменателя уравнения (6) малозначимые слагаемые, после замены концентраций в соответствии с их приближенным распределением получаем следующее выражение суммарного потока при декомпозиции алюминатных растворов:

$$\frac{1}{n_1\vec{k}} >> \frac{\delta_A}{D_A}; \frac{1}{n_1\vec{k}} >> \frac{n_2\delta_N}{n_1 K_p D_N}; \quad (7)$$

$$j = n_1\vec{k}(C_{A,0}^2 - \frac{n_2}{n_1 K_p} C_{N,0}^2).$$

Экспериментальное исследование декомпозиции алюминатных растворов выполнялось с целью установления зависимости показателей процесса от величины затравочной поверхности и соответствия практических данных уравнению потока. Как известно, в заводской практике поверхность осаждения задается количеством вводимой затравки и ее гранулометрическим составом, что имеет первостепенное значение для получения продукции требуемого качества при достижении приемлемых технико-экономических показателей. Исследования выполнялись в лабораторном масштабе с поддержанием усред ненных параметров ведения процесса, характерных для промышленных условий. В качестве затравки использовали узкие фракции производственного гидроксида алюминия, предварительно выделенные с использованием ситового виброанализатора. Кинетика осаждения гидроксида алюминия приведена на рис.1 и 2.

Полученные результаты позволяют определить потоки кристаллизации по данным о начальном размере кристаллических частиц и количестве затравки. Так как при линейном росте кристаллов геометрические размеры изменяются не значительно, то средний поток кристаллизации можно рассчитать по уравнению, выразив изменение массы осадка в относительных единицах:

$$j_{ср} = \Delta\alpha / S_з \Delta\tau,$$

где $\Delta\alpha$ – изменение степени разложения алюминатного раствора (%) во временном интервале $\Delta\tau$, ч; $S_з$ – расчетная поверхность затравочного гидроксида алюминия.

Для частиц, приближающихся по форме к сферическим, затравочная поверхность рассчитывается по данным о среднем медианном диаметре:

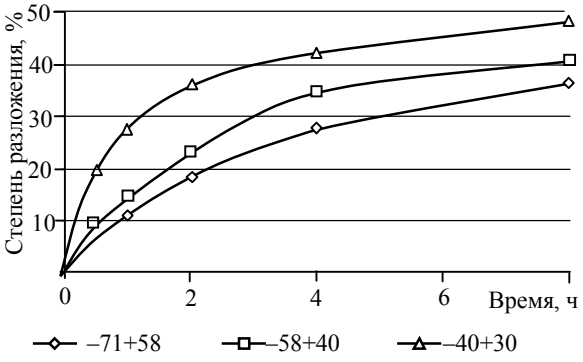


Рис.1. Кинетика декомпозиции алюминатных растворов по степени разложения

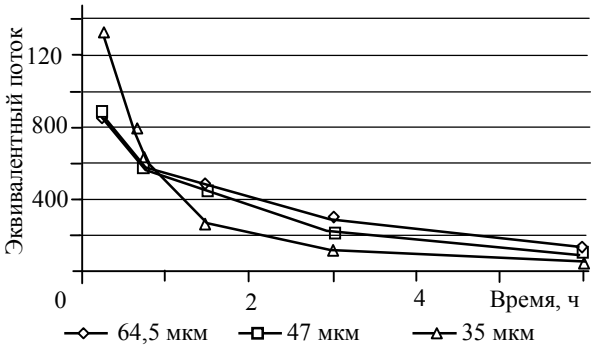


Рис.2. Зависимость эквивалентного потока кристаллизации гидроксида алюминия от времени декомпозиции для затравки с различным медианным диаметром

$$S_з = K_п N_ч \pi d_м^2/2;$$
$$N_ч = 6m_з/K_{об}\pi d_м^3\rho;$$
$$S_з = 3m_з K_п/K_{об} d_м \rho,$$

где $N_ч$ – число частиц в затравке, имеющих средний медианный диаметр $d_м$; $m_з$, ρ – масса и плотность затравочных кристаллов гидроксида алюминия; $K_п$, $K_{об}$ – коэффициенты формы для поверхности и объема затравочных кристаллов, учитывающие их отличие от сферы.

В опытах были использованы пробы со средним медианным диаметром частиц 64,5 мкм (расчетное значение) для фракции –71+58, 47 мкм (экспериментальные данные) для фракции -58+40 и 35 мкм (расчетное значение) для фракции –40+30 мкм. На рис.2 приведены зависимости эквивалентных потоков, рассчитанных по формуле:

$$j_{экв} = j_{ср}(\rho K_{об}/K_п 3m_з) = \Delta\alpha d_м/\Delta\tau,$$

что при условии постоянства величин, входящих в сомножитель, выделенный скобками, позволяет исключить из рассмотрения коэффициенты формы, а также плотность затравочных кристаллов и массу затравки.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

– соотношение эффективных поверхностей кристаллизации и растворения являются важным фактором затравочной активности гидроксида алюминия

– экспериментально установлена корреляция потока кристаллизации на затравке гидроксида алюминия от ее фракционного состава. При этом установлена аномально высокая плотность потока для затравки со средним медианным диаметром 35 мкм, что говорит о понижении количества центров кристаллизации с уменьшением размера частиц затравки.