УДК 669.71

Д.А.КРЕМЧЕЕВА
Металлургический факультет, группа АПМ-02,
ассистент профессора

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕКОМПОЗИЦИИ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Дана краткая характеристика процесса декомпозиции алюминатных растворов. Приведены основные параметры и реакции процесса. Составлена математическая модель процесса с учетом затравки и ее гранулометрического состава. Моделирование проводится в программном комплексе ReactOp.

A brief characteristic of the aluminate solution decomposition process is given. Main parameters and reactions of the process are described. A mathematical model of the process with provision for the coars and its granulometric composition is created. Simulation of the decomposition process has been carried out with application of the ReactOp software complex.

Декомпозиция – один из наиболее сложных физико-химических процессов при производстве глинозема. Этот процесс занимает больше половины времени от всего производства глинозема по Байеру. Назначением процесса декомпозиции является разложение алюминатного раствора за счет снижения его температуры и введения затравки, выделение из образующейся гидратной пульпы гидрата, классификация его по крупности с выделением части гидрата для образования затравки и вывод оставшегося гидрата в продукционный гидроксид алюминия. Задача управления процессом декомпозиции – получение продукционного гидроксида алюминия максимально возможной крупности при заданной производительности отделения. На участок декомпозиции алюминатный раствор подают после контрольного фильтрования с температурой 98-103 °С. Начальная температура процесса декомпозиции, как правило, составляет 60 °С [2]. При разложении алюминатного раствора и выводе гидрата из процесса получают маточный раствор, идущий на выпарку, состав которого регламентирован и влияет на качество образующегося гидрата.

К управляющим факторам, влияющим на ход процесса декомпозиции, относятся: каустический модуль исходного раствора, концентрация Al_2O_3 в исходном растворе, температура процесса, количество и качество затравки, характер перемешивания, чистота исходного раствора [1]. Уменьшение каустического модуля алюминатного раствора увеличивает степень его разложения. Повышение общей концентрации алюминатного раствора уменьшает скорость разложения раствора, приводит к значительному укрупнению получаемых кристаллов гидроксида алюминия, в результате чего возможно самопроизвольное измельчение. Понижение температуры декомпозиции сопровождается уменьшением продолжительности процесса и ростом выхода гидроокиси алюминия. Однако чрезмерно быстрое понижение температуры может способствовать увеличению скорости образования зародышей, что ухудшает свойства осадка за счет расширения гранулометрического состава и фильтруемость раствора и сыпучесть кристаллического продукта. Поэтому для получения качественного продукта требуется тщательное поддержание заданного температурного режима и отсутствие резких колебаний температуры. Увеличение поверхности затравки приводит к увеличению скорости разложения алюминатного раствора [2].

Исходя из перечисленных факторов, была получена математическая модель процесса декомпозиции.

Процесс состоит из двух основных стадий:

1) реакции гидролиза алюмината натрия с водой с образованием щелочи и гидроокиси алюминия;

2) кристаллизации растворенной гидроокиси алюминия.

Кристаллизацию для получения крупных кристаллов и ускорения процесса проводят на поверхности затравки – предварительно введенной кристаллической гидроокиси алюминия. В этом случае при медленном снижении температуры, а следовательно, при малом пересыщении кристаллизация происходит на поверхности затравки без образования новых центров кристаллизации. В резульаье получаем более крупные кристаллы гидроокиси, которые легче промываются, фильтруются и не обладают свойством слеживаемости. Экспериментально подобранный темп снижения температуры обеспечивает кристаллизацию путем роста кристаллов введенной затравки. В этом случае для описания процесса декомпозиции можно использовать следующие уравнения:

$$NaAlO_2 + 2H_2O \underset{k(-1)}{\overset{k(1)}{\Leftrightarrow}} NaOH + Al(OH)_3(\text{ð});$$

$$Al(OH)_3(\text{ð}) \xrightarrow{k(2)} Al(OH)_3(\text{êð}).$$

Скорость 1-й стадии запишем как скорость гомогенной обратимой реакции в соответствии с основным постулатом химической кинетики, а скорость 2-й стадии – как скорость гетерогенной реакции, происходящей на поверхности затравки:

$$w_{r1} = k(1)[NaAlO_2][H_2O]^2 - $$
$$- k(-1)[NaOH][Al(OH)_3(\text{ð})];$$

$$w_{r2} = k(2)F_{\text{ò.ô}}[Al(OH)_3(\text{êð})],$$

где $k(1)$ и $k(–1)$ – константы скорости прямой и обратной реакции 1-й стадии процесса; $k(2)$ – константа скорости кристаллизации на поверхности затравки, м/мин; $F_{\text{т.ф}}$ – удельная поверхность твердой фазы (затравки), м^2/м^3.

Удельная поверхность контакта фаз

$$F_{\text{ò.ô}} = \pi d_{\text{êð}}^2 N / V_{\text{ð}},$$

где $d_{\text{кр}}$ –средний диаметр кристаллических частиц, м; N – число частиц в объеме реактора; $V_{\text{р}}$ – объем реактора, м^3.

Число частиц в объеме реактора можно определить зная вес затравки, средний диаметр частиц в затравке и считая, что число частиц не меняется, а происходит только рост их диаметра за счет кристаллизации растворенной гидроокиси на их поверхности.

Число частиц и удельную поверхность определим следующим образом:

$$G_0 = N\frac{1}{6}\pi d_0^3 \rho_{Al(OH)_3(\text{êð})};$$

$$N = \frac{6G_0}{\pi d_0^3 \rho_{Al(OH)_3(\text{êð})}};\quad G = N\frac{1}{6}\pi d_{\text{êð}}^3 \rho_{Al(OH)_3(\text{êð})};$$

$$d_{\text{êð}} = \left(\frac{6G}{N\pi\rho_{Al(OH)_3(\text{êð})}}\right)^{1/3};$$

$$F_{\text{ì.ò.ô}} = N\pi d_{\text{êð}}^2 = \frac{6G_0}{\pi d_0^3 \rho_{Al(OH)_3(\text{êð})}}\pi \times$$

$$\times\left(\frac{6G}{N\pi\rho_{Al(OH)_3(\text{êð})}}\right)^{2/3} = \frac{6G_0^{1/3}G^{2/3}}{d_0\rho_{Al(OH)_3(\text{êð})}};$$

$$F_{\text{ò.ô}} = \frac{6G_0^{1/3}G^{2/3}}{d_0\rho_{Al(OH)_3(\text{êð})}V_{\text{ð}}};\quad d_{\text{êð}} = d_0\left(\frac{G}{G_0}\right)^{1/3};$$

$$G = G_0 + V_{\text{ð}}c_{Al(OH)_3(\text{êð})}M_{Al(OH)_3};$$

$$\frac{dG}{dt} = V_{\text{ð}}M_{Al(OH)_3}\frac{dc_{Al(OH)_3(\text{êð})}}{dt};$$

$$\frac{dG}{dt} = V_{\text{ð}}M_{Al(OH)_3}w_{r2},$$

где G_0 – начальный вес затравки, кг; d_0 – начальный средний диаметр частиц в затрав-

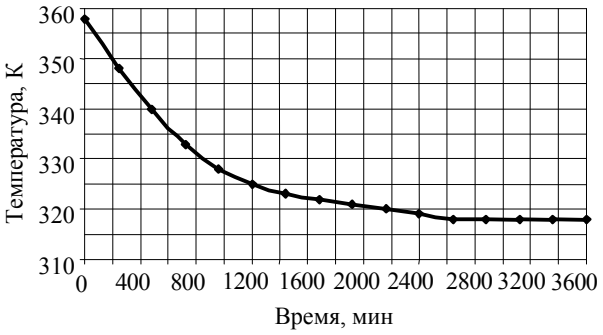


Рис.1. Экспериментальные данные по изменению температуры в процессе декомпозиции во времени

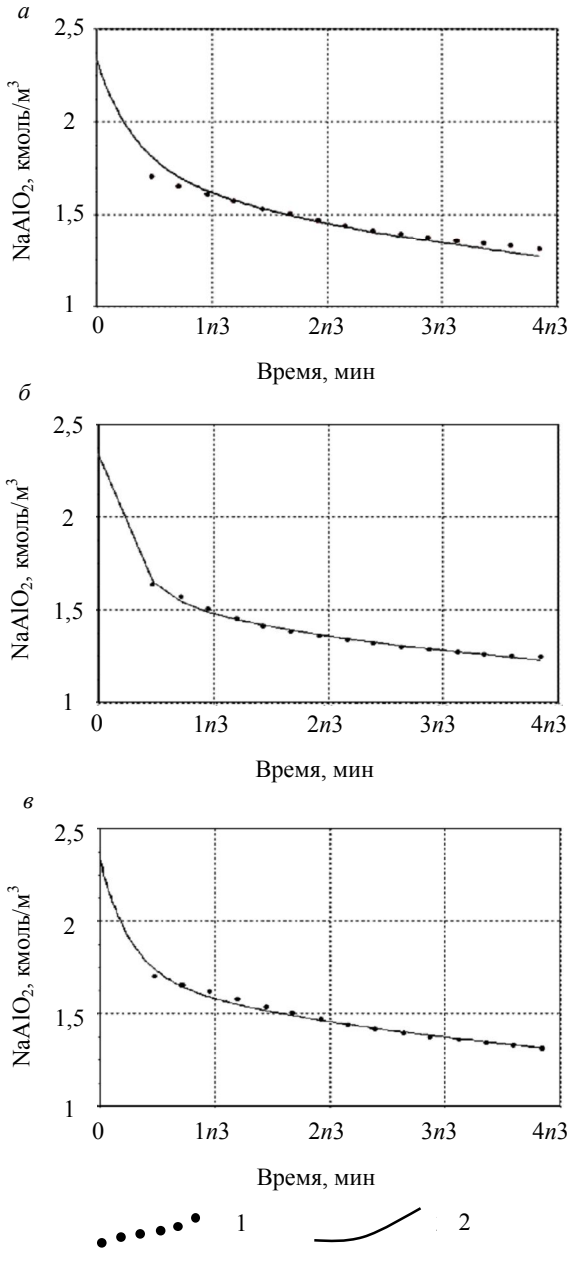


Рис.2. Изменение концентрации алюмината натрия в растворе в процессе декомпозиции
а, б, в – затравочное отношение 1,5; 2,0; 3,0 соответственно

1 – экспериментальные данные [2]; 2 – результаты решения уравнений модели с найденными значениями констант

ке, м; $\rho_{Al(OH)_3(\text{êð})}$ – плотность кристаллов гидроокиси алюминия, кг/м^3; G – текущее значение веса твердой фазы в растворе, кг; $d_{кр}$ – текущее значение среднего диаметра частицы, м; $M_{Al(OH)_3}$ – молекулярная масса гидроокиси алюминия, кг/кмоль; $F_{о.т.ф}$ – общая поверхность твердой фазы в произвольный момент времени, м^2.

Для решения уравнений модели использовался программный комплекс ReactOp, предназначенный для задач разработки и решения уравнений математических моделей технологических объектов, в которых происходит превращение исходных продуктов в конечные за счет различных химических превращений. Программирование в данном пакете ведется на языке фортран.

В процессе моделирования была решена обратная задача – поиск коэффициентов модели по экспериментальным значениям. Поиск кинетических параметров производился из условия минимума расхождения между экспериментальными и расчетными данными. Для поиска минимума использовался комбинированный метод – попеременное движение с использованием линейного и квадратичного методов. Численное решение системы уравнений математической модели производили с использованием метода LSODA, специально приспособленного для решения «жестких» систем обыкновенных дифференциальных уравнений. В качестве начальных условий были заданы концентрация $NaAlO_2$, концентрация NaOH, количество затравки и диаметр кристаллов (рис.1).

На рис.2 приведены результаты моделирования процесса декомпозиции при различных затравочных отношениях, исходя из перечисленных начальных условий.

Графики рис.2 иллюстрируют хорошее соотношение результатов моделирования с экспериментальными данными. Расхождение составляет не более 2 %.

Выводы

1. Разработана математическая модель процесса декомпозиции алюминатных растворов.

2. Решена обратная кинетическая задача и определены параметры разработанной модели.

3. Разработанная модель может быть использована для моделирования процесса

декомпозиции в проточном аппарате и в каскаде проточных аппаратов идеального перемешивания.

4. Полученная модель с найденными значениями кинетических параметров адекватно описывает процесс декомпозиции и подходит для построения системы управления этим процессом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мазель В.А.* Производство глинозема. Л-М.: Металлургиздат, 1955. 504 с.

2. *Савченко А.И.* Декомпозиция и повышение качества гидроксида алюминия / А.И.Савченко, К.Н.Савченко. М.: Металлургия, 1992. 156 с.

3. *Шариков Ю.В.* Моделирование процессов и объектов в металлургии: Учеб. пособие / Ю.В.Шариков, И.Н.Белоглазов, А.Ю.Фирсов / Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб., 2006. 83 с.

Научный руководитель д.т.н. проф. *Ю.В.Шариков*