УДК 669.712

А.В.ЦЫБИЗОВ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

ФАКТОРЫ КАРБОНИЗАЦИИ ПРИ МАЛОЙ СТЕПЕНИ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Теоретически обоснована многостадийность процесса карбонизации и изменения условий формирования твердой фазы на различных этапах разложения алюминатных растворов. В результате лабораторных исследований получены адекватные математические зависимости показателей процесса от технологически значимых факторов. Их анализ позволил установить решающий вклад технологического режима индукционного периода в формирование фракционного состава осадка гидроксида алюминия. Также показано, что увеличение выхода крупной фракции синтетического гиббсита сферолитовой структуры обеспечивается за счет роста пересыщения алюминатного раствора, связанного с повышением содержания CO_2 в газовой фазе и скорости дутья при всех исследованных значениях температуры.

A multistage nature of the carbonization process and changes in the solid phase formation conditions at different stages of alumina solution decomposition are theoretically proved. As the result of laboratory research, adequate mathematical dependences of the process parameters and technologically significant factors are obtained. Their analysis allowed establishing the decisive role of technical regime of the induction period in formation of fractional composition of aluminium hydrate residue. Also it is shown, that increase of large fraction of synthetic gibbsite of spherolite structure is provided by the increase in aluminate solution supersaturation, resulting from the CO_2 contents increase in the gas phase and the blast speed at all investigated temperatures ranges.

Разложение алюминатных растворов способом карбонизации имеет для глиноземной промышленности России большое практическое значение и к настоящему времени обеспечивает выпуск более 40 % отечественного глинозема.

Одна из независимых задач, решаемых при карбонизации алюминатных растворов, – это обеспечение фракционного состава и структуры осадка, благоприятных для разделения гидратной пульпы, промывки осадка, его кальцинации и в конечном итоге электролитического получения алюминия. При этом существенной характеристикой качества гидроксида алюминия и глинозема становится содержание тонких фракций -40 мкм, а также устойчивость гиббсита и кристаллических модификаций Al_2O_3 к диспергации в результате последующих технологических операций. Решение данного вопроса находится в области механизма массовой кристаллизации синтетического гиббсита. Следовательно, технологически значимыми становятся факторы, определяющие зарождение, рост и взаимодействие образующейся твердой фазы с кристаллизационной средой.

Специфическая особенность осаждения гиббсита при карбонизации алюминатных растворов заключается, прежде всего, в способе создания пересыщения путем изменения состава раствора при химическом взаимодействии с углекислым газом.

Определение роли отдельных технологических факторов и их совокупного влияния на процесс кристаллизации гидроксида алюминия представляет весьма сложную задачу, особенно в приложении к производству. Тем не менее исследования российских ученых последних лет позволили дать направление для совершенствования процесса карбонизации с позиции улучшения кристаллофизических свойств гидроксида алюминия и глинозема. В первую очередь необходимо отметить работы по установлению ведущей роли температурного фактора

Санкт-Петербург. 2004

в формировании прочной сферолитовой структуры осадка, что в совокупности с эффективной гидроклассификацией позволяет значительно улучшить свойства карбонизационного гидроксида и глинозема [1-3].

Дальнейшее совершенствование режима карбонизации, по нашему мнению, связано с уточнением роли отдельных технологических факторов в формировании свойств синтетического гиббсита на различных этапах разложения алюминатного раствора. При проведении лабораторных исследований было отдано предпочтение таким факторам, как температура раствора, скорость газации, содержание CO_2 в газовой смеси и продолжительность газации, а с целью минимизации опытов применено планирование экспериментов.

Нулевой (средний) уровень факторов и интервалы варьирования задавались исходя из имеющегося опыта и реальных возможностей поддержания такого режима в заводских условиях: $X_1 = 10 \pm 5$ % (мас.) – содержание CO_2 в дутье; $X_2 = 6 \pm 2$ ч – теоретическое время полной карбонизации; $X_3 = 70 \pm 10$ °С – температура раствора; $X_4 = 2{,}5 \pm 0{,}5$ ч – длительность этапа.

Математическое описание исследуемого процесса включало расчет коэффициентов уравнения регрессии, определение значимости полученных коэффициентов и проверку адекватности модели реальному процессу с определенным уровнем точности. Это позволило получить адекватную модель процесса по следующим параметрам:

$$Y_1 = 29{,}13 - 10{,}37X_2 + 4{,}87X_3 + 11{,}62X_4 + 1{,}87X_2X_3; \quad (1)$$

$$Y_2 = 52{,}76 - 4{,}71X_1 + 10{,}88X_2 - 28{,}16X_3 - 6{,}74X_4; \quad (2)$$

$$Y_3 = 13{,}19 + 3{,}62X_1 - 6{,}47X_2 + 11{,}32X_3 - 2{,}26X_4 + 3{,}34X_1X_3 - 6{,}08X_2X_3 + 1{,}5X_3X_4. \quad (3)$$

Расчетные (в числителе) и экспериментальные (в знаменателе) показатели карбонизации

Температура, °С	Y_1	Y_2	Y_3
80	55 / 52,12	1,76 / 3,47	48,06 / 52,12
90	60 / 54,8	7,15 / 9,09	72,48 / 71,13

Пригодность уравнений (1)-(3) для описания процесса на границе интервалов и на выходе за их пределы оценивалась сопоставлением результатов, полученных путем расчета, с экспериментальными данными. Для этого был выбран наиболее привлекательный режим с позиции выхода фракции +80 мкм, вытекающий из уравнения (3): содержание CO_2 – 15 %; теоретическое (расчетное) время полной карбонизации – 4 ч; температура раствора 80 и 90 °С; продолжительность карбонизации 3 ч. Полученные при этом расчетные и экспериментальные показатели (см. таблицу) свидетельствуют о достаточно высокой сходимости результа-

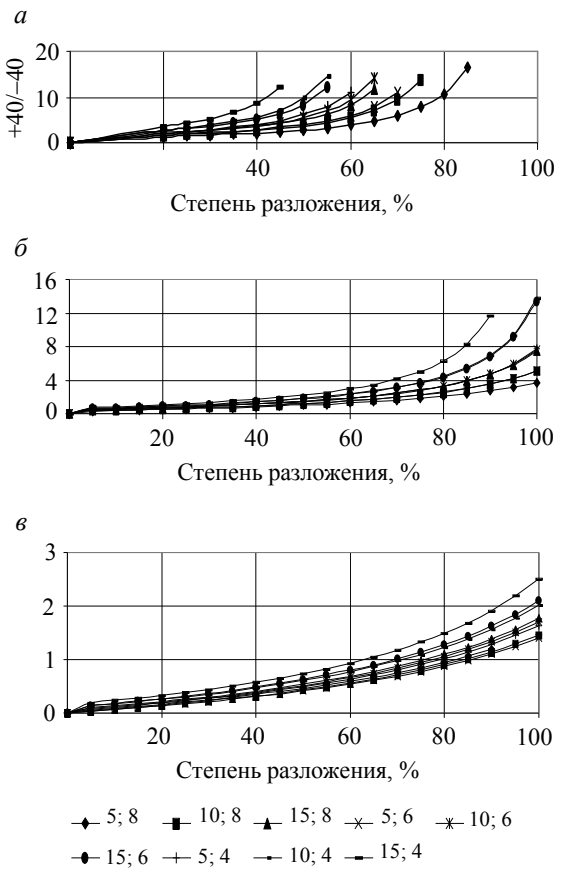


Рис.1. Зависимость фракционного состава от степени разложения алюминатных растворов: *а* – при 80 °С; *б* – при 70 °С; *в* – при 60 °С. В условных обозначениях первое значение X_1, второе – X_2

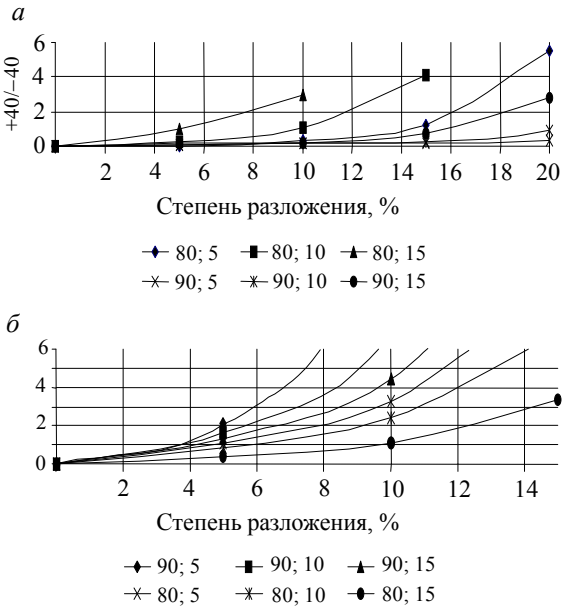


Рис.2. Зависимость фракционного состава от степени разложения алюминатных растворов при расчетной скорости нейтрализации каустической щелочи: *а* – 20 г/(л·ч); *б* – 10 г/(л·ч).
В условных обозначениях первое значение X_3, второе – X_1

тов. Сравнение микрофотографий крупной фракции продукционного гидроксида алюминия, полученного в заводских и лабораторных условиях, показывает идентичность сферолитовой структуры осадков, несколько отличающихся размерами слагающих субиндивидов.

Непосредственное использование уравнений (1)-(3) для сравнительного анализа технологических режимов вызывает затруднения, связанные с зависимостью фракционного состава от степени разложения алюминатных растворов. Вследствие этого в качестве обобщающего параметра карбонизации было выбрано отношение содержания фракций +40 мкм к содержанию фракций −40 мкм и на основе расчетов по уравнениям (1)-(3) установлена связь этого параметра со степенью разложения алюминатного раствора в разных технологических условиях (рис.1). Наибольшая точность этих зависимостей отвечает области разложения 25-50 % в соответствии с исходной базой данных, а выход за эти пределы носит экстраполяционный характер. Вид полученных кривых наглядно устанавливает приоритетную роль температуры, скорости газации и состава газовой смеси в формировании фракционного состава продукта при разных степенях разложения. Необходимо отметить ведущую роль индукционного периода в дальнейшем распределении частиц твердой фазы по крупности.

Ввиду важности вклада начального периода в формирование состава продукционного гидрата, был выполнен ряд опытов, обеспечивающих относительно невысокую степень разложения, что позволило обосновать предпочтительный режим начального периода (рис.2). Его отличие от режима последующего этапа говорит о значительных различиях в механизме формирования свойств твердой фазы в период зародышеобразования и роста гиббсита, что безусловно должно учитываться в производственных условиях.

На основании выполненных исследований можно сделать следующие основные выводы.

1. Установлена определяющая роль технологического режима карбонизации в скрытом (латентном) периоде разложения алюминатных растворов на формирование фракционного состава осадка гидроксида алюминия.

2. Показано, что увеличение выхода крупной фракции гидроксида алюминия сферолитовой структуры обеспечивается за счет роста пересыщения алюминатного раствора, связанного с повышением содержания CO_2 в газовой фазе и скорости дутья при всех исследованных значениях температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бричкин В.Н.* Механизм реального кристаллообразования синтетического гиббсита // Металлургические технологии и экология. СПб: Руда и металлы. 2003. С.41-43.

2. *Сизяков В.М.* Разработка стабилизационных режимов получения песочного глинозема при комплексной переработке нефелинов / В.М.Сизяков, А.Е.Исаков // Труды ВАМИ. 2000. № 154. С.40-48.

3. *Смирнов М.Н.* Условия образования гидроалюмокарбоната натрия / М.Н.Смирнов, Т.А.Понаско, М.В.Мишанина // Производство глинозема / Всесоюз. алюм.-магн. ин-т. Л.; 1979. С.30-40 (Труды ВАМИ. № 103).

Научный руководитель д.т.н. проф. *В.М.Сизяков*