УДК 669.712

В.А.МУХИНА
Московский государственный институт стали и сплавов

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Выполнен аналитический обзор различных способов карбонизации алюминатных растворов. В результате были выбраны наиболее важные факторы, влияющие на крупность гидроксида алюминия: концентрация CO_2 в газовоздушной смеси, температура процесса карбонизации и величина добавки затравочного гидроксида. В ходе последующих экспериментов определены конкретные зависимости влияния этих факторов на дисперсный состав получаемого $Al(OH)_3$. Выявлено, что с повышением температуры увеличивается величина среднего размера частиц, а с повышением концентрации CO_2 размер частиц гидроксида уменьшается. Исследованы зависимости изменения концентрации $Na_2O_{общ}$ и $Na_2O_{каус.}$, Al_2O_3 и крупности получаемого гидроксида алюминия в течение процесса карбонизации. Полученные результаты позволяют создать технологическую схему с получением глинозема любой крупности.

The analytical overview of the different means for carbonization of the aluminates solutions has been performed. As a result, the crucial factors affecting the coarseness of the aluminum hydroxide were chosen, namely, the CO_2 concentration in the gas-aerial mixture, the carbonization process temperature, and the amount of seed hydroxide addition. In the course of the experiments followed, the specific dependences of this factors influence on the dispersed composition of the resulting $Al(OH)_3$ were determined. It is found that the rise of the temperature results in the increase of the particle's average size. Whereas, with the CO_2 concentration being increased the hydroxide particles size diminishes. The dependences of Na_2O_{total}, $Na_2O_{caustic}$, Al_2O_3 concentration alterations as well as the coarseness alteration of the resulting hydroxide during the carbonization process were studied. The results achieved allow one to develop the technological schedule with the resulting alumina of any coarseness.

Основным продуктом переработки алюминийсодержащего сырья является глинозем, которой находит применение не только в производстве первичного алюминия, но и для изготовления алунда, керамики, абразивных материалов, коагулянтов, сорбентов (для химической и фармацевтической промышленности), огнеупоров и др. Цель использования диктует качество глинозема: для металлургических целей используется крупнодисперсный глинозем высокого качества марок Г-000, Г-00, Г-0, Г-1, Г-2 (ГОСТ 30558-98), для производства катализаторов – крупнодисперсный глинозем марки ГСК, для производства керамики, изоляторов и наполнителей – мелкодисперсный глинозем марок ГН, ГНК, ГЭБ, ГК (ГОСТ 30559-98).

Так как глинозем в его различных модификациях находит широкое применение во многих областях народного хозяйства, важно научиться управлять процессами разложения алюминатных растворов с целью получения глинозема с заданными свойствами (крупностью, определенным дисперсным и фазовым составом).

Разлагать алюминатный раствор можно декомпозицией и карбонизацией. Наиболее удобным способом получения кристаллов заданной крупности является процесс карбонизации алюминатных растворов, применяемый в спекательных схемах производства глинозема.

В основе процесса карбонизации лежат следующие реакции:

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O;$$

$$NaAl(OH)_4 \rightarrow NaOH + Al(OH)_3;$$

$$2Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 2H_2O + 2NaOH.$$

В процессе карбонизации происходит нейтрализация каустической щелочи. В результате алюминатный раствор становится нестойким и начинается гидролитическое разложение алюмината. В конце процесса карбонизации, когда в растворе остается менее 2-3 г/дм^3 Al_2O_3, начинается третий период – образование гидроалюмокабоната натрия.

Известно, что на эффективность карбонизации влияют температура, концентрация CO_2 и Al_2O_3, перемешивание, количество затравки, наличие примесей.

Целью работы являлось изучение условий получения кристаллов гидроксида алюминия заданной крупности. В качестве основных факторов, от которых зависит скорость карбонизации и скорость роста кристаллов, были выбраны концентрация Al_2O_3 и CO_2 и температура.

В работе были использованы модельные алюминатные растворы с концентрацией 25 и 100 г/л Al_2O_3 и 130 и 48,8 г/л Na_2O. Исследования проводились на установке карбонизации. Температура поддерживалась в диапазоне 25-70 °С с помощью ультратермостата UTU-4, концентрация CO_2 в газовоздушной смеси регулировалась при помощи газовых кранов по значениям ротаметров. Карбонизацию проводили до полного разложения алюминатного раствора.

Процесс карбонизации контролировался анализами алюминатного раствора на содержание $Na_2O_{общ}$, $Na_2O_{каust}$ и Al_2O_3. Анализы на общую щелочь были проведены титриметрическим методом нейтрализацией кислотой, на каустическую щелочь – при помощи хлорида бария. Анализ на алюминий проводился титриметрическим методом с помощью трилона Б. По окончании процесса гидроксид алюминия подвергался многократной промывке горячей дистиллированной водой на воронке Бюхнера и микроскопическому анализу на дисперсный состав на микроскопе «Биолам» при увеличении 630.

Первая стадия карбонизации – нейтрализация каустической щелочи: $2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$. Процесс нейтрализации идет быстрее при более высоком содержании CO_2 в газовоздушной смеси и более высокой температуре. Нейтрализация каустической щелочи делится на две стадии: нейтрализация избыточной щелочи, находящейся в растворе, и нейтрализация щелочи, образующейся в результате разложения гидроалюмината натрия.

От концентрации Al_2O_3 в процессе карбонизации зависит продолжительность индукционного периода, который характеризуется замедленным разложением алюминатного раствора. После его окончания концентрация $Na_2O_{каust}$ падает до 30-40 % относительно исходного содержания, а pH снижается до 12. Продолжительность разложения алюминатных растворов повышенной концентрации Al_2O_3 и Na_2O значительно больше.

Изучена зависимость крупности получаемых кристаллов $Al(OH)_3$ от времени карбонизации при различных исходных условиях (см. таблицу). Для получения тонкодисперсного гидроксида алюминия нужно вести процесс при следующих условиях:

- крупность 1,9 мкм – $C(Al_2O_3) = 25$ г/л, $C(Na_2O) = 48{,}8$ г/л, $C(CO_2) = 100$ %, $T = 70$ °С;
- крупность 2,85 мкм – $C(Al_2O_3) = 25$ г/л, $C(Na_2O) = 48{,}8$ г/л, $C(CO_2) = 100$ %, $T = 25$ °С;
- крупность 1,9 мкм – $C(Al_2O_3) = 25$ г/л, $C(Na_2O) = 48{,}8$ г/л, $C(CO_2) = 15$ %, $T = 25$ °С;
- крупность 2,68 мкм – $C(Al_2O_3) = 100$ г/л, $C(Na_2O) = 130$ г/л, $C(CO_2) = 100$ %, $T = 70$ °С,
- крупность 1,9 мкм – $C(Al_2O_3) = 100$ г/л, $C(Na_2O) = 130$ г/л, $C(CO_2) = 100$ %, $T = 25$ °С;

Зависимость крупности кристаллов $Al(OH)_3$ от времени карбонизации

Состав раствора, г/л		Содержание CO_2, %	Температура процесса, °С	Продолжительность процесса, ч	Крупность $Al_2(OH)_3$, мкм
Al_2O_3	Na_2O				
25	48,8	15	25	2	2-3
100	130	15	25	2	15
25	48,8	15	70	1,5	20-25
100	130	15	70	1,5	40

Таким образом, меняя условия карбонизации, можно получить гидроксид алюминия заданной крупности.

Научные руководители: к.т.н. ассист. *И.В.Воробьев*, д.т.н проф. *И.В.Николаев*