УДК 669.712

А.В.СТАРШИНОВ, А.В.ЦЫБИЗОВ
Металлургический факультет, группа МЦ-98,
ассистенты профессора

РАВНОВЕСНАЯ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Представлены материалы по перекристаллизации синтетического гиббсита. Дано теоретическое обоснование равновесной перекристаллизации на основе различия в растворимости макро- и микро частиц. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие теоретическое обоснование.

Presented material on recrystallization of synthetic gibbsite. Given theoretical motivation an balance an recrystallization on the base of difference in dissolvetion particles macro and micro of size. Brought experimental given confirming theoretical motivation.

Значительным недостатком производимого гидроксида алюминия и глинозема является высокое содержание мелких фракций (–40 мкм). В техническом гидрате их присутствие в основном связано со спецификой осаждения синтетического гиббсита из алюминатных растворов. К этим особенностям можно отнести: массовое зародышеобразование, пассивацию центров роста за счет адсорбции примесей, расщепление кристаллов, механические разрушения и т.д. Существующие методы борьбы с измельчением гидрата включат оптимизацию технологического режима разложения и гидроклассификацию. Повышенный выход мелких фракций глинозема в основном связан с механическим измельчением в печах и на пневмотранспортерах, в том числе из-за разрушения агрегатов. С позиций улучшения физико-механических свойств глинозема, с одной стороны, требуется полное изменение технологии кальцинации и транспорта, а с другой – повышение устойчивости агрегатов синтетического гиббсита.

Таким образом, совершенствование технологии производства крупнокристаллического гиббсита и песочного глинозема в основном связано с подавлением истирания продуктов и их классификацией, т.е. использованием чисто механических приемов.

Альтернативным направлением кондиционирования продукционного гидроксида алюминия является его перекристаллизация. Перекристаллизация веществ с укрупнением размера зерен хорошо известна геологам и кристаллографам и находит применение в химических технологиях [2]. Это явление заключается в постепенном переотложении вещества с одних зерен на другие, что приводит к укрупнению индивидов и уменьшению их числа.

Перекристаллизация связана с упругостью паров над кристаллами разных размеров, которая применительно к растворам описывается уравнением Оствальда [2]

$$Ln\frac{S_r}{S_\infty}=\frac{2M\sigma}{RTr\rho},$$

где S_r и S_∞ – растворимость для частиц условного радиуса r и $r \to \infty$; σ – поверхностная энергия; ρ – плотность материала; M – молекулярная масса; Т – абсолютная температура; К – универсальная газовая постоянная.

Согласно этой зависимости мельчайшие частицы растворяются потому, что по отношению к ним раствор оказывается ненасыщенным. Крупные кристаллы растут, так как растворение мелких частиц приводит к временному пересыщению по отношению к ним.

Другим фактором, влияющим на характер перераспределения вещества, является степень дефектности зерен, при этом неод-

нородные кристаллы имеют преимущество в скорости роста перед однородными [3]. При более или менее одинаковой степени дефектности зерен перекристаллизация скорее всего будет определяться различием скоростей роста и растворения частиц неодинакового размера. Иначе говоря, для процесса перекристаллизации с укрупнением в агрегатах одинаковой однородности и размером более 10 мкм определяющим фактором оказывается различная скорость роста и растворения зерен с разной кривизной поверхности, а не различие в поверхностных энергиях и дефектности кристаллов. В этом случае необходимым условием становится колебание какого-либо фактора, определяющего динамику процесса, т.е. изменение растворимости относительно точки равновесного состава.

Равновесная перекристаллизация по Оствальду была изучена в лабораторном масштабе с использованием синтетического алюминатного щелочного раствора и пробы гидроксида алюминия комбината «Пикалевский глинозем» следующего фракционного состава, %(мас.): +80 мм – 58,56; –80+70 мм – 8,74; –70+40 мм – 16,61; –40 мм – 16,10. Для выполнения опытов использовали реакторы открытого типа с механическим перемешиванием, автоклавную установку, вакуум-фильтровальную установку, установка для виброситового анализа, а также химико-аналитическое оборудование для анализов на содержание свободной и общей щелочи, оксида алюминия.

Равновесные составы растворов принимали по справочным данным для следующих технологических условий: Ж:Т = 3:1; температура растворов 40; 80 и 120 °С; концентрация каустической щелочи Na_2O – 4 и 8 % (мас.); продолжительность опытов – 3 и 6 ч. Результаты равновесной перекристаллизации

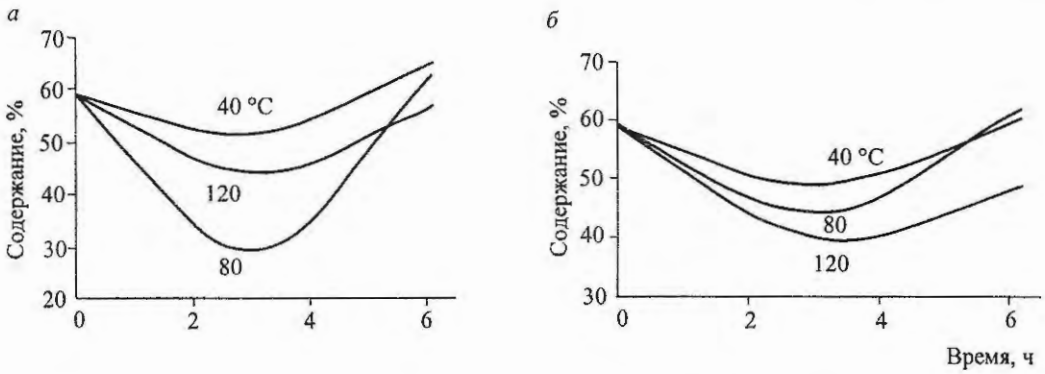


Рис.1. Кинетика изменения содержания фракции +80 мкм в зависимости от температуры и концентрации каустической щелочи: *а* – N_2O = 4 %; *б* – N_2O = 8 %

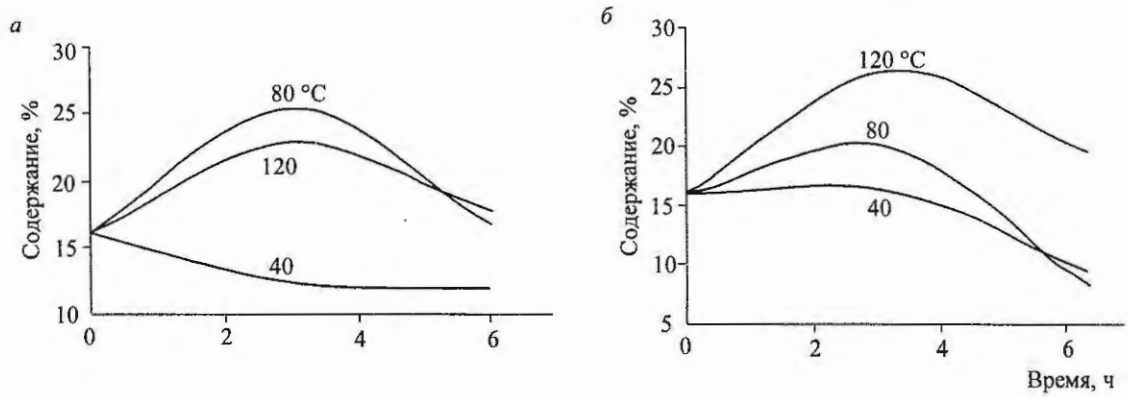


Рис.2. Кинетика изменения содержания фракции –40 мкм в зависимости от температуры и концентрации каустической щелочи: *а* – N_2O = 4 %; *б* – N_2O = 8 %

приведены в таблице. Графоаналитическая обработка данных, выполненная для фракций +80 мкм и –40 мкм, содержащихся в конечном продукте, в зависимости от продолжительности обработки, температуры и концентрации раствора приведена на рис.1, 2.

Результаты опытов равновесной перекристаллизации гидроксида алюминия

Номер опыта	Температура, °С	Концентрация $Na_2O_к$, % (мас.)	Фракционный состав гидроксида алюминия, %			
			+80	–80+71	–71+40	–40
1	40	4	51,65 64,80	18,14 8,13	21,19 15,04	12,31 12,01
2	40	8	49,31 60,42	9,12 7,99	25,41 17,28	16,16 9,82
3	80	4	29,64 62,42	15,63 6,79	29,41 14,07	25,32 16,72
4	80	8	44,3 62,09	10,99 11,82	24,79 13,91	19,91 9,18
5	120	4	44,16 56,7	10,82 10,11	22,18 15,42	22,85 17,76
6	120	8	39,96 48,76	10,03 10,28	23,57 21,44	26,44 19,52

Примечание. В числителе и знаменателе при продолжительности опыта соответственно 3 и 6 ч.

Из приведенных зависимостей видно, что содержание мелких фракций в наиболее благоприятных условиях уменьшается до 9 %, т.е. снижается почти на 40 %.

Необходимо отметить, что конечный результат отражает совокупный вклад двух тенденций: механического разрушения агрегатов гиббсита и их перекристаллизации. В то же время достигается положительный эффект по снижению содержания фракций – 40 мкм и увеличению доли материала крупнее 80 мкм, что позволяет охарактеризовать данный процесс, с учетом его технической простоты, как альтернативный по отношению к гидроклассификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зеликман А.Н.* Теория гидрометаллургических процессов / А.Н.Зеликман, Г.М.Вольдман, Л.В.Беляевская. М.: Металлургия, 1975.

2. *Краснова Н.И.* Генезис минеральных индивидов и агрегатов / Н.И.Краснова, Т.Г.Петров. СПб: Невский курьер, 1997.

3. *Шефталь Н.Н.* Закономерности реального кристаллообразования и некоторые принципы выращивания монокристаллов // Рост кристаллов. М.: Наука, 1974. Т.10.

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