УДК 669.712.1

В.И.ДАВЫДОВ
Металлургический факультет,
группа МЦ-97, ассистент профессора

О МЕХАНИЗМЕ ГИДРОЛИЗА АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ

В настоящее время на алюминиевых заводах востребован глинозем более высокого по физическим свойствам качества. Поэтому многие исследования направлены на получение песочного глинозема. Рассмотрен способ получения песочного глинозема, предложенный Санкт-Петербургским горным институтом, и процесс формирования структуры глинозема. Большое внимание уделено индукционному периоду процесса карбонизации, так как формирование структуры крупнозернистого гидроксида протекает именно в этот период. Дан анализ связи индукционного периода при карбонизации и структуры будущей основной фазы, выделяющейся из алюминатного раствора при массовой кристаллизации, механизма индукционного периода в процессе карбонизации. Предложенный способ производства глинозема находится на стадии научного исследования и пока не готов к внедрению.

At present, aluminum plants require a reception alumina more high quality on physical characteristics. So many study are directed on the reception sand alumina. In given work is considered way a reception sand alumina, offered by the SANKT-PETERSBURG mountain institute. In work will be considered process, on which goes a shaping a structure alumina. The Greater attention specific indukthion period of the process an karbonizathion, since shaping a structure sand alumina runs exactly in this period. Also in the article is considered relationship period at karbonizathion and structure of future main phase, standing out from alumina dissolve under mass crystallizations. Also considered questions of changing a mechanism indukthion period in the process an karbonizathion. Offered way of production alumina inheres on stage of the scientific study and so on introduction in the technology a speech until goes.

Схематично процесс гидролиза алюминатных растворов описывается реакцией

$$NaAl(OH)_4 \Leftrightarrow Al(OH)_3 + NaOH\,. \qquad (1)$$

В технологии байеровской декомпозиции реакция (1) смещается вправо в присутствии большого количества свежеосажденной затравки $Al(OH)_3$ и при снижении температуры; в технологии комплексной переработки нефелинов реакция (1) смещается вправо в результате нейтрализации каустической щелочи углекислым газом (отходящим газом печей спекания нефелино-известняковых шихт).

Традиционный процесс карбонизации алюминатных растворов начинается при температуре 80-85 °С после глубокого обескремнивания. Температура начала процесса карбонизации отвечает конечной температуре глубокого обескремнивания, в конце процесса температура снижается до 75 °С.

Большое значение для формирования структуры крупнозернистого гидроксида алюминия имеет индукционный период. До сих пор никто из исследователей не обратил внимания на связь индукционного периода при карбонизации (появление зародышей в виде тонких иголок ГАСН) и структуры будущей основной фазы, выделяющейся из алюминатного раствора при массовой кристаллизации, – гиббсита, представляющего собой известные «ежики» – сросшиеся агломераты иголок и их блоков. Дело в том, что алюмокарбонат натрия как фаза неустойчивая трансформируется в гиббсит, но перестройка идет по топохимическому механизму, т.е. при перекристаллизации ГАКН

в гиббсит наблюдается явление псевдоморфизма. Поэтому в исследованиях ставилась задача изменить механизм индукционного периода. Изучено влияние следующих изменений параметров процесса:

- снижение температуры карбонизации с 80-85 до 60 °С;
- ввод затравки в содовую ветвь без газации раствора в виде отклассифицированного гидроксида алюминия из содощелочной ветви;
- ввод модификатора роста кристаллов – гидроалюмокарбоната кальция.

Снижение температуры создает благоприятные предпосылки для получения песочного глинозема на стадии индукционного периода. Во-первых, существенно уменьшается выход игольчатого ГАКН, во-вторых, возникновение зародышей протекает преимущественно по схеме образования незаряженных асимметричных частиц с участием мономерных анионов посредством протонного обмена.

Ввод затравки в негазируемый раствор приближает процесс образования кристаллов гиббсита к условиям байеровской декомпозиции алюминатных растворов. Использование модификатора в виде ГКАК способствует росту кристаллов и их упрочнению.

Изучение взаимодействия затравки с алюминатным раствором в условиях сильного пересыщения (83,5 г/дм^3 Al_2O_3; каустический модуль $\alpha_к = 1,65$; 12,2 г/дм^3 $Na_2O_{угл}$) показали, что процесс зародышеобразования в присутствии карбонизационной затравки при температуре 60 °С протекает в две стадии (см. таблицу). На первой стадии продолжительностью около часа наблюдается растворение адсорбционного слоя.

Кинетика вторичного зародышеобразования на карбонизационной затравке

Время, ч	Уровень разложения, %	Содержание, г/дм^3			
		Al_2O_3	$Na_2O_к$	$Na_2O_{угл}$	$\alpha_к$
0	0,0	83,5	83,5	12,2	1,65
0,5	1,0	82,6	83,6	12,4	1,66
1,0	2,0	81,8	83,4	12,6	1,68
2	4,8	79,5	83,1	13,0	1,72
3	12,5	73,1	82,9	12,8	1,87

Результаты электронно-микроскопического исследования на электронном микроскопе «Camebax» показывают, что адсорбционный аморфный слой на карбонизационном гидрате значительно тоньше, чем на байеровском гидрате, причем он не образует сплошной пленки. После 1 ч контакта карбонизационной затравки с алюминатным раствором он почти исчезает, и через 2 ч после начала взаимодействия на затравке происходит значительное накопление зародышей (размер вторичных кристалликов 0,3-1,0 мкм), величина удельной поверхности при этом почти не меняется, т.е. в этот период идет перестройка структуры поверхности. Через 3 ч количество вторичных зародышей существенно возрастает.

С началом газации алюминатного раствора при 60 °С наблюдается процесс агломерации частичек. При дальнейшей карбонизации кристаллы в форме сферолитов срастаются в образования округлой формы, количество иголок и «ежиков» значительно уменьшается по сравнению с режимом беззатравочной карбонизации при повышенной температуре.

Результаты промышленного внедрения технологии карбонизации при пониженной температуре 60 °С (затравка пока не вводится) подтвердили предположение о том, что рост карбонизационного гидроксида алюминия происходит за счет агломерации частиц $Al(OH)_3$.

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