

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО РАЗЛОЖЕНИЮ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Федосеев Д.В.¹, Кремчеева Д.А.¹

¹ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный» (199106, Санкт-Петербург, В.О. 21-линия, дом 2), e-mail: kr.dinara@mail.ru.

Техника разложения алюминатных растворов представляет собой один из ключевых моментов в формировании продукционных свойств гидроксида алюминия. Качество полученного гидроксида алюминия напрямую влияет на качество глинозема. В связи с этим представляет значительный интерес получение экспериментальных данных о кинетике этого процесса. В данной статье представлена методика, позволяющая моделировать процесс декомпозиции в лабораторном масштабе и получить хорошую сходимости результатов исследования. Описана приборная база и параметры процесса декомпозиции, необходимые для проведения данного исследования, что обеспечивает воспроизводимость сделанных автором опытов при необходимости моделирования подобных процессов в других лабораториях. Также описана методика получения затравочной гидроокиси алюминия, которая непосредственно влияет на рост и конечные размеры кристаллов гидроксида алюминия.

Ключевые слова: методика, декомпозиция, глинозем

TECHNIQUE OF ALUMINATE SOLUTION DECOMPOSITION EXPERIMENTAL RESEARCH

Fedoseev D.V.¹, Kremcheeva D.A.¹

¹ Mining University Saint-Petersburg, Russia (199106, Saint-Petersburg, V.O. 21-line, 2), e-mail: kr.dinara@mail.ru

Technology of aluminate solutions decomposition is one of the key moments in the formation of production properties of aluminum hydroxide. The quality of the aluminum hydroxide directly affects the quality of alumina. In this connection it is of considerable interest to obtain experimental data on the kinetics of the process. This article presents a method which allows to simulate the process of decomposition in the laboratory scale and get a good convergence of the results. Described instrument base and the parameters of the decomposition process necessary for this study, which provides reproducible experiments made by the author, if necessary we can also do the simulation of such processes in other laboratories. Also a technique to obtain the lime of aluminum hydroxide is described. This technique directly affect the growth and the finite dimensions of aluminum hydroxide crystals.

Keywords: technique, decomposition, alumina

Техника разложения алюминатных растворов представляет собой один из ключевых моментов в формировании продукционных свойств гидроксида алюминия. Качество полученного гидроксида алюминия напрямую влияет на качество глинозема. Высокая чувствительность выхода гидроксида алюминия требуемого гранулометрического состава к условиям разложения алюминатных растворов вызывает необходимость исследования данного процесса в лабораторных условиях. Для моделирования процесса предлагается следующая методика.

Установка для разложения алюминатных растворов состоит из реактора объёмом 1,2л, термостатирование которого осуществляется за счёт погружения в водяной термостат (водяную баню) без принудительного перемешивания заполняющей его дистиллированной воды. Термостат выполнен из металлического алюминия с толщиной стенок 1,2мм. Общая высота водяной бани 75мм. Реактор вводится в термостат через алюминиевые

уплотнительные кольца и резиновый уплотнитель, облегающий реактор, что минимизирует испарение воды из термостата и сохраняет её объём постоянным при проведении длительных опытов. Глубина погружения реактора 70мм. Нагрев термостата осуществляется через днище, при его установке на электрическую плитку с закрытым нагревательным элементом. Диаметр нагревателя – 180мм. Диаметр водяного термостата – 200мм.

Электрическая плитка трёх позиционная с установкой потребляемой мощности величиной 200, 400 или 600Вт. Электрическая плитка запитана от теристорного регулятора мощности, позволяющего плавно регулировать выходное напряжение в диапазоне от 0 до 220В. Максимально допустимая мощность теристорного регулятора составляет 2500Вт. Поддержание постоянной температуры реактора выполняется по температуре воды в термостате, что обеспечивается с помощью ртутного контактного термометра, в качестве первичного регулирующего прибора, стационарно установленного в термостате и включённого в схему теристорного регулятора мощности. Контроль температуры раствора в реакторе производится путём периодических измерений с помощью переносного термометра. Для уменьшения тепловой инерции нагревателя, за счёт перегрева при высокой потребляемой мощности, нами был отработан режим, обеспечивающий поддержание температуры с высокой точностью при включении нагревателя на максимальную потребляемую мощность 400Вт и снижения питающего напряжения подаваемого от теристорного регулятора на нагреватель до 120В.

Реактор для декомпозиции алюминатных растворов выполнен из нержавеющей стали, с толщиной стенок 3мм. Герметичность аппарата обеспечивается резиновым уплотнителем, размещённым на верхнем фланце реактора, и установкой съёмной крышки, имеющей конические прижимы. Толщина крышки 4мм. Толщина верхнего фланца реактора 3мм. В крышке имеется центральное отверстие диаметром 10,5мм для ввода мешалки, оборудованное гидрозатвором, что исключает упарку раствора находящегося в реакторе. Дополнительно в периферийной части крышки имеется отверстие диаметром 14мм для введения контрольного термометра и отбора проб. Отверстие постоянно закрыто резиновой пробкой. Наружный диаметр реактора 100мм, внутренний диаметр – 94мм. Высота реактора от днища до верхней кромки 179мм (по внутренним измерениям). Объём заполнения реактора при проведении стандартного разложения составляет 800мл по алюминатному раствору. Высота заполнения реактора раствором – 117мм.

Перемешивание растворов и пульп, находящихся в реакторе, осуществляется с помощью механической мешалки. Привод мешалки электрический, а регулировка режима перемешивания осуществляется с помощью электронной схемы управления, обеспечивающей стабилизацию числа оборотов мешалки. Во всех проведённых нами опытах

скорость вращения мешалки составляла 150 оборотов в минуту. Диаметр вала мешалки 10мм. Мешалка двухлопастная с общей шириной лопастей 60мм и высотой – 60мм. В каждой лопасти имеется по три вертикально расположенных отверстия диаметром 10мм. В рабочем состоянии промежуток между нижней гранью мешалки и дном реактора составляет 5-10мм. Мешалка с валом изготовлены из нержавеющей стали и на их поверхность нанесено заводское антикоррозионное покрытие (следов коррозии мешалки и реакторов в алюминатном щелочном растворе не наблюдается). Общий вид трёх однотипных установок приведён на рисунке 1.

Выделение затравки требуемой крупности производится с помощью вибро-ситового анализатора крупности частиц заводского изготовления. Рассев сухой. Диаметр сит 200мм. Имеющийся у нас в наличии набор сит позволял выделить для стандартного разложения затравку крупностью -63(60)+40мкм. Общий вид вибро-ситового анализатора с пробами рассеянного гидроксида алюминия приведён на рисунке 2.



Рисунок 1 - Общий вид трёх однотипных установок для декомпозиции



Рисунок 2 - Общий вид вибро-ситового анализатора в вытяжном шкафу

Сушка затравочного гидроксида алюминия и полученного в результате декомпозиции алюминатных растворов выполняется в воздушном термостате заводского изготовления не оборудованном системой принудительной вентиляции. Во всех проведенных опытах сушка материалов осуществлялась в однотипных условиях при температуре 60°C. При сушке материал размещается в фарфоровых чашках диаметром 210мм.

Фильтрация растворов и пульп осуществляется под вакуумом на лабораторной установке, состоящей из фарфоровой воронки Бюхнера и стеклянной колбы Бунзена. В качестве фильтрующего материала используется химически стойкую фильтровальную ткань (первый слой), позволяющую равномерно распределить вакуум по поверхности фильтрования; узкопористый беззольный бумажный фильтр – синяя полоса (второй слой); широкопористый беззольный фильтр – белая полоса (верхний – третий слой). При необходимости, регулировка разряжения в колбе Бунзена осуществляется за счёт подсоса атмосферного воздуха в ресивер, расположенный между вакуумным насосом и колбой Бунзена.

Обязательным элементом приготовления растворов технологических концентраций пригодных для разложения в лабораторных условиях является получение растворов с концентрацией NaOH в пересчете на Na₂O около 300 г/л и $\alpha_k = 1,45 \div 1,60$. Такие растворы близки по составу к равновесным и, обладая высокой вязкостью, даже в пересыщенном состоянии имеют высокую метастабильную устойчивость относительно самопроизвольного разложения. В качестве реагентов использовали гидроксид натрия (NaOH) марки ЧДА и заводской гидроксид алюминия марки Г-00 с содержанием SiO₂ < 0,013%; Fe₂O₃ < 0,02%; $\Sigma(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) < 0,26\%$.

Для приготовления двух литров раствора в реактор из нержавеющей стали наливается холодная дистиллированная вода в количестве около 1500 мл. В нее порционно, при перемешивании раствора механической мешалкой из нержавеющей стали, вносится расчетное количество NaOH (содержание NaOH в реактиве не менее 90%):

$$\text{масса NaOH} = \frac{600 \cdot 80}{62 \cdot 0,9} = 860,22 \text{ г}.$$

После растворения NaOH в раствор вводится расчетное количество Al(OH)₃ (содержание Al(OH)₃ не менее 98,5%):

$$\text{масса Al(OH)}_3 = \frac{1,645}{1,45} \cdot \frac{600 \cdot 156}{102 \cdot 0,985} = 1056,91 \text{ г}.$$

Раствор доводится дистиллированной водой примерно до 2000 мл, нагревается до 100÷105°C и выдерживается при постоянном перемешивании до полного растворения

Al(OH)₃. Затем в горячем состоянии при температуре около 60°C фильтруется под вакуумом через плотный узкопористый фильтр №90 (синяя полоса). Фильтрат переливают в полипропиленовую колбу и охлаждают до комнатной температуры. Раствор хранится в закрытой полипропиленовой бутылки при температуре в лаборатории около 20°C.

По результатам анализа концентрированных растворов определяется истинное содержание Na₂O и Al₂O₃.

Для приготовления разбавленных растворов рассчитывают необходимый для этого объем концентрированного раствора, содержащего эквивалентное количество Na₂O и Al₂O₃. Например, для приготовления 1л раствора с концентрацией Al₂O₃ 90 г/л потребуется следующий объем концентрированного раствора:

$$\frac{90}{300} = 0,3 \text{ л},$$

где 300 – концентрация Al₂O₃ г/л, определенная по результатам анализа.

Отмеренный объем раствора разбавляется при постоянном перемешивании дистиллированной водой и доводится до 1 л.

Приготовление концентрированных растворов с концентрацией КОН в пересчете на K₂O = 300 г/л и молярным отношением K₂O/Al₂O₃ = 1,6 ведется аналогично приготовлению алюминатных растворов в системе Na₂O-Al₂O₃-H₂O. Для приготовления растворов в системе K₂O-Al₂O₃-H₂O используется КОН марки ЧДА с содержанием основного компонента около 90%, а на один литр синтетического раствора расчётные количества реактивов составят:

$$\text{масса КОН} = \frac{300 \cdot 112}{94 \cdot 0,9} = 397,2 \text{ г};$$

$$\text{масса Al(OH)}_3 = \frac{1,085}{1,6} \cdot \frac{300 \cdot 156}{102 \cdot 0,995} = 312,7 \text{ г},$$

где 1,085 = 102/94 переходной коэффициент от молярных отношений K₂O/Al₂O₃ к массовым.

Для приготовления разбавленного раствора с заданным молярным составом по Na₂O и K₂O необходимые объемы исходных концентрированных растворов определяются следующими соотношениями:

$$V_1A_1 + V_2A_2 = 120,$$

$$\frac{V_1N_1}{62} \Big/ \left(\frac{V_1N_1}{62} + \frac{V_2K_2}{94} \right) = n \text{ или } 1 - n = \frac{nV_2K_2 \cdot 62}{94V_1N_1},$$

где V₁, V₂ – соответственно объемы алюминатных щелочных растворов, приготовленных в системе Na₂O-Al₂O₃-H₂O и K₂O-Al₂O₃-H₂O, л;

N₁, K₂ - концентрации в них Na₂O и K₂O, г/л.;

n – мольная доля Na₂O в смешанном растворе;

A_1, A_2 - концентрации Al_2O_3 соответственно;

120 – заданная концентрация Al_2O_3 в разбавленном растворе, г/л.

Например, для растворов с одинаковой массовой концентрацией Na_2O и K_2O равной 300г/л расчетные концентрации Al_2O_3 соответственно составят:

$$A_1 = \frac{1,645}{\alpha_{\hat{e}}} N_1 = \frac{1,645}{1,6} 300 = 308,4 \text{ г/л};$$

$$A_2 = \frac{1,085}{\alpha_{\hat{e}}} \hat{E}_2 = \frac{1,085}{1,6} 300 = 203,4 \text{ г/л}.$$

Наконец для приготовления раствора в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$, например, с мольной долей Na_2O 90% ($n = 0,9$), расчетные уравнения запишутся в виде:

$$V_1 \cdot 308,4 + V_2 \cdot 203,4 = 120;$$

$$1 - 0,9 = \frac{0,9V_2 \cdot 300 \cdot 62}{94V_1 \cdot 300}.$$

Отсюда $V_1 = 0,350$ л, $V_2 = 0,059$ л.

Расчетные объемы растворов сливаются в мерную колбу из полипропилена объемом 1л, при необходимости корректируются по содержанию карбонатов, доводятся до 1л дистиллированной водой, перемешиваются. От приготовленного раствора отбирается аликвота для анализа разбавленного раствора на содержания Na_2O_k , $Na_2O_{об}$ и Al_2O_3 в соответствии с отраслевой методикой анализа алюминатных растворов глинозёмного производства.

По отдельной методике выполнялась подготовка затравочного гидроксида алюминия. Эта методика, прежде всего, обеспечивала модельность условий оборота затравки в соответствии производственными технологическими схемами и стабильность её физических характеристик. При этом применялось двухстадийное виброситовое выделение фракции затравочного гидроксида алюминия крупностью -60+40 мкм с промежуточной гидрохимической обработкой затравки алюминатным раствором, отвечающим усреднённому составу раствора в конце декомпозиции с учётом молекулярного соотношения щелочей. При этом возникает необходимость в промывке гидроксида алюминия и его сушке.

Разбавленный алюминатный раствор требуемого состава заливается в реактор (рисунок 1), где обеспечивается его нагрев и термостатирование, а по достижении заданной температуры вводится расчётное количество затравки. Момент введения затравки является точкой отсчёта для начала процесса декомпозиции. В ходе процесса контролируется температурный режим, число оборотов мешалки и работа гидрозатвора. Периодически в соответствии с принятой картой производится отбор проб на анализ. Анализ алюминатных растворов на содержание оксида алюминия, общей и каустической щелочи выполнялся по

отраслевой методике, включающей кислотно-основное титрование при определении щелочей и обратное комплексометрическое титрование при определении алюминия.

Данная методика была использована при проведении значительного количества опытов по декомпозиции алюминатных растворов. Она показала хорошую воспроизводимость результатов и высокую чувствительность показателей разложения к технологическим воздействиям различного характера. [1] [2] [3].

Список литературы

1. Бричкин В.Н. Физическое и математическое моделирование процесса декомпозиции в производстве глинозема / В.Н. Бричкин, Д.А. Кремчеева, В.В. Радько, В.В. Васильев // Цветные металлы -2010. Красноярск: ООО «Версо», 2010. С. 384 – 387.
2. Кремчеева Д.А. Методика и оборудование для экспериментального исследования режима разложения алюминатных растворов// Приложение к журналу «Современные проблемы науки и образования».-2014.-№6 URL: <http://online.rae.ru/1884> (дата обращения: 29.05.2014)
3. Кремчеева Д.А. Математическое моделирование процесса декомпозиции алюминатных растворов // Записки Горного института. СПб, 2007. Т.173 С. 132-135.
4. Кремчеева Д.А. Математическое моделирование процесса декомпозиции алюминатных растворов в каскаде аппаратов идеального перемешивания / Д.А. Кремчеева, Ю.В. Шариков // Записки Горного института. СПб, 2008. Т.177 С. 140-143.
5. Шариков Ю.В. Математическое моделирование разложения алюминатных растворов в производстве глинозема и его использование для создания модели в каскаде реакторов идеального перемешивания / Ю.В. Шариков, Д.А. Кремчеева, В.Н. Кордаков// Металлург. Москва, 2008. № 11. С. 37–40.

Рецензенты:

Иванов С.Л., д.т.н., профессор кафедры Машиностроения, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург.

Дубовиков О.А., д.т.н., доцент кафедры Печных технологий и переработки энергоносителей, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург.