

UTICAJ ADITIVA NA KINETIKU NASTANKA α - Al_2O_3 U TOKU ZAGRIJAVANJA INDUSTRIJSKOG ALUMINIJUM-HIDROKSIDA

Mitar Perušić¹, Zoran Obrenović², Miladin Gligorić¹
mperusic@teol.net

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, RS, BiH

²Fabrika „Birač“ Zvornik, RS, BiH

Izvod

U ovom radu su prezentovani rezultati uticaja osnovnih aditiva u postupku zagrijavanja (kalcinacije) industrijskog aluminijum-hidroksida i nastanka konačne stabilne faze α - Al_2O_3 .

Sam uticaj aditiva (mineralizatora) se fokusirao na rezultat uticaja, tj. na kinetiku kristalizacije α - Al_2O_3 , te su uporednim analizama određene pripadajuće energije aktivacije za svaki od korištenih aditiva. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata, korištenjem pogodnih fundamentalnih principa Arrheniusove jednačine i pogodnih statističkih alata, došlo se do zaključka o mogućem kvantitetu uticaja pojedinih aditiva na kinetiku procesa kristalizacije, čiji su rezultati prikazani u ovom radu.

Ključne riječi: aditivi, alumina, zagrijavanje.

1. UVOD

Usljed različitog tumačenja mehanizma i hemizma uticaja aditiva u procesu kalcinacije aluminijum-hidroksida, u industrijskoj praksi se ovom načinu i mogućnosti snižavanja temperature kalcinacije ne daje dovoljno značaja iz više razloga, koji, između ostalog, mogu imati uticaj na samu kristalnu strukturu finalnog proizvoda. U ovom radu je obrazložen mehanizam uticaja različitih aditiva, tj. onih koji se potencijlno nalaze u kupki za elektrolitičko dobijanje aluminijuma, ovim aditivima treba posvetiti posebnu pažnju, kako sa aspekta njihovog djelovanja u procesu kalcinacije, posebno kinetiku ovog procesa nastanka α - Al_2O_3 , tako i sa drugih aspekta koji se njihovim dodatkom u procesu kalcinacije postižu a nisu predmet ovog rada. Analitikom ove problematike, omogućava se bolje razumijevanje hemizma i mehanizma kalcinacije aluminijum-hidroksida i bolje upravljanje rezultatima, koji se postižu dodatnim različitih aditiva. Imajući u vidu realnu industrijsku praksu i upravljanje sirovinskom osnovom, korisno je efekat uticaja mineralizatora na proces kalcinacije aluminijum-hidroksida razmotriti korištenjem onih aditiva koji su prisutni u kupki ćelije za elektrolitičko dobijanje aluminijuma. Ovakav pristup omogućava da se izvrši selekcija onih aditiva koji imaju određenog efekta u procesu zagrijavanja aluminijum-hidroksida, što omogućava korištenje raspoloživih aditiva u unaprijed zadatim količinama kako bi se u procesu kalcinacije aluminijum-hidroksida ostvario željeni rezultat.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Izotermska ispitivanja procesa kristalizacije α -Al₂O₃ vršena su tako što je uzeta odgovarajuća količina industrijskog aluminijum-hidroksida odgovarajućeg hemijskog sastava, te podijeljeni uzorci prethodno zagrijavani na 823 K 10 sati, da bi se postigla potpuna dehidratacija uzoraka. Tako pripremljeni uzorci su zatim na zadatoj temperaturi zadržavani 5, 10, 15 i 20 minuta. Granulometrija i odvaga uzoraka u svim slučajevima je bila ista. Eksperimentalni podaci predstavljani su u slijedećim proračunima. Izotermske temperature se odabrane na osnovu empirijskih saznanja o stepenu odvijanja reakcije. Kao što je poznato, brzina hemijske reakcije po pravilu raste sa povećanjem temperature. Zavisnost konstante brzine reakcije od temperature i energije aktivacije daje Arrhenius-ova jednačina:

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT} \quad [1]$$

gdje je:

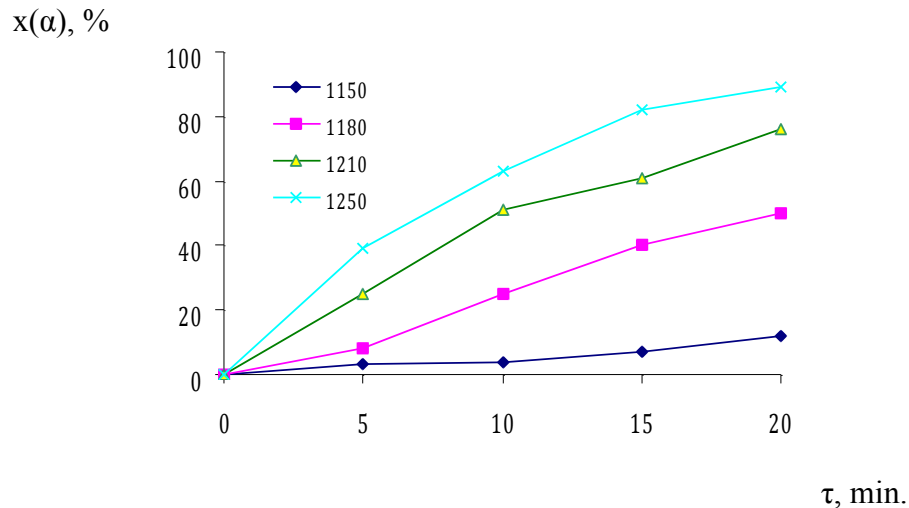
- k - konstanta brzine reakcije
- A - predeksponencijalni faktor
- E_A - energija aktivacije
- R - univerzalna gasna konstanta
- T - apsolutna temperatura

Primjenom odgovarajuće jednačine za heterogene reakcije, te na osnovu eksperimentalnih rezultata, oristi se funkcija $\ln k = f(\ln T)$. Ova funkcionalna jednačina linearizuje prethodnu eksponencijalnu zavisnost, te olakšava određivanje vrijednosti energije aktivacije E_a.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Proces nastanka i kristalizacije analiziran je sa kinetičkog aspekta, za slučaj bez dodatka aditiva i sa dodatkom aditiva u određenim količinama, koji mogu imati određeni uticaj na isti, pri izotermkim uslovima.

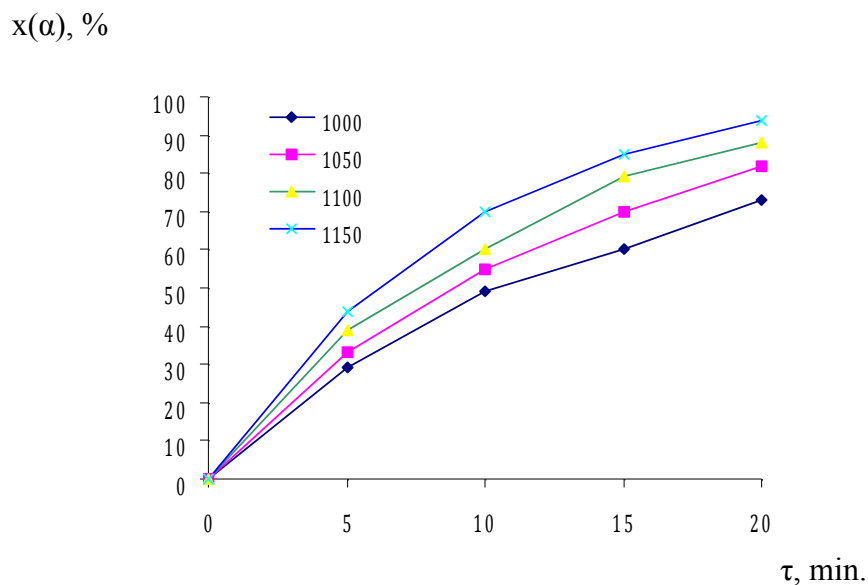
Kinetika procesa nastanka α -Al₂O₃ bez dodatka aditiva. Proces kristalizacije α -Al₂O₃ praćen je na temperaturama 1423K, 1453K i 1523K, za vremena 5, 10, 15 i 20 minuta. Eksperimentalno dobijeni rezultati prikazani su u vidu funkcije $x(\alpha) = f(t)$, gdje $x(\alpha)$, predstavlja % udio α -Al₂O₃.



Slika 1. Uticaj temperature i vremena zagrijavanja na udio $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u postupku zagrijavanja industrijskog aluminijum-hidroksida

Iz prikazanih rezultata jasno se vidi da je uticaj temperature na stepen odvijanja reakcije jako izražen. Na temperaturama ispod 1423 K nije moguće postići veliki stepen odvijanja reakcija za neko realno vrijeme (npr. vrijeme prolaska čestice kroz peć za kalcinaciju u industrijskim uslovima). Na većim temperaturama, za kraće vrijeme, se postiže veći stepen odvijanja reakcije.

Kinetika procesa nastanka $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sa dodatkom AlF_3 . Kinetika procesa kristalizacije $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ praćena je na temperaturama 1273 K, 1323 K, 1373 K, 1423 K, u trajanju od 5, 10, 15 i 20 minuta, a polaznom $\text{Al}(\text{OH})_3$ dodano je 1% maseno F, preračunato na AlF_3 .

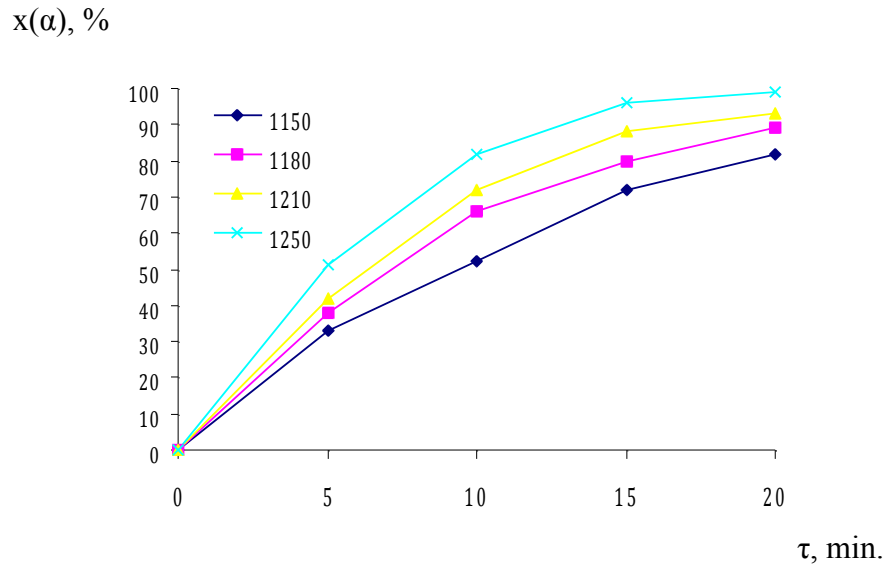


Slika 2. Uticaj temperature i vremena zagrijavanja na udio $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u postupku zagrijavanja industrijskog aluminijum-hidroksida uz dodatak 1% AlF_3

Objašnjenje koje smo dali za sličan dijagram za proces kristalizacije $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bez dodataka mineralizatora, važi i u ovom slučaju. U ovom slučaju je evidentno da na nižim temperaturama pri dodatku 1% maseno AlF_3 imamo veći stepen odvijanja reakcije tj. veći udio $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Kinetika procesa nastanka α - Al_2O_3 sa dodatkom CaF_2 polaznom aluminijum-hidroksidu.

Kinetika procesa kristalizacije α - Al_2O_3 praćena je na temperaturama 1423 K, 1453 K, 1483 K i 1523 K u trajanju 5, 10, 15 i 20 minuta, polaznom $\text{Al}(\text{OH})_3$ dodano je 1% maseno F, preračunato na CaF_2 . Eksperimentalno dobijeni rezultati prikazani su u obliku funkcije $\alpha=f(t)$, slika 3.

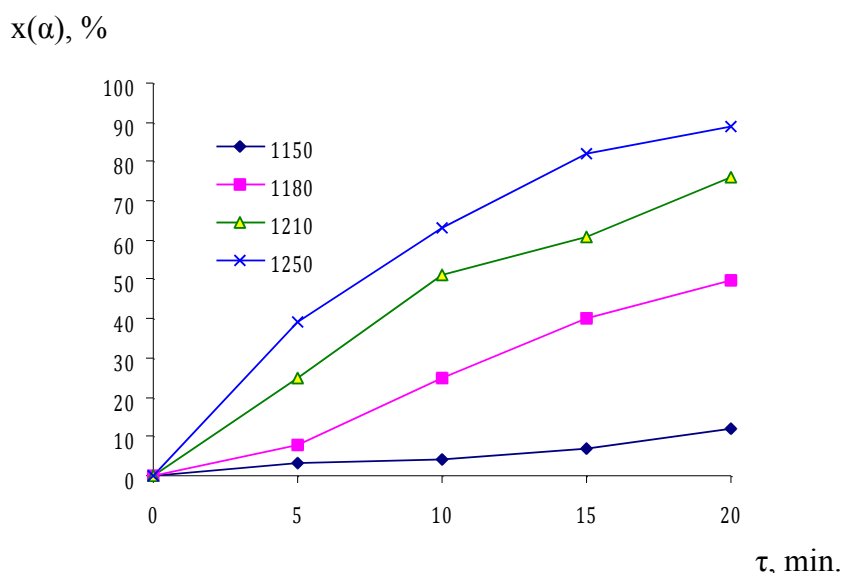


Slika 3. Uticaj temperature i vremena zagrijavanja na udio α - Al_2O_3 u postupku zagrijavanja industrijskog aluminijum-hidroksida uz dodatak 1% CaF_2

Sa slike se može vidjeti da za iste temperature i vremena zagrijavanja, imamo veći udio α - Al_2O_3 sa dodatkom CaF_2 , nego bez dodatka mineralizatora.

Kinetika procesa kristalizacije α - Al_2O_3 sa dodatkom H_3BO_3 polaznom aluminijum-

hidroksidu. Kinetika procesa kristalizacije α - Al_2O_3 praćena je na temperaturama 1423 K, 1453 K, 1483 K i 1523 K u trajanju od 5, 10, 15 i 20 minuta, polaznom $\text{Al}(\text{OH})_3$ dodano je 1% maseno BO_2 , preračunato na H_3BO_3 . Eksperimentalno dobijeni rezultati prikazani su u obliku funkcije $\alpha=f(t)$, slika 4.



Slika 4. Uticaj temperature i vremena zagrijavanja na udio α - Al_2O_3 u postupku zagrijavanja industrijskog aluminijum-hidroksida uz dodatak 1% H_3BO_3

Na osnovu obrade rezultata evidentno je da proces kristalizacije α - Al_2O_3 najbolje opisuje jednačina $1-(1-\alpha)^{1/3} = k \cdot t$. Jedino ova jednačina krivu $\alpha=f(t)$ linearizuje u koordinatnom sistemu $1-(1-\alpha)^{1/3} = k \cdot t$, što daje mogućnost da na osnovu nagiba pravca odredimo vrijednosti za konstantu brzine. Statističkom metodom najmanjih kvadrata, kao pogodnim statističkim alatom, određen je koeficijent pravca i izračunate odgovarajuće energije aktivacije, koje su prikazane u tabeli 1.

Tabela 1. Vrijednosti energije aktivacije za proces nastanka α - Al_2O_3

R/br	Iznos, E_a , kJ/mol	Aditiv
a)	427	-
b)	415	1%, H_3BO_3
c)	109	1%, CaF_2
d)	58	1%, AlF_3

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata dobijenih pri proučavanju kinetike procesa kristalizacije α - Al_2O_3 , funkcija R_3 po Sharp-u, linearizuje eksperimentalno dobijene izoterme, što znači da brzinu procesa kristalizacije α - Al_2O_3 možemo definisati jednačinom:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = k \cdot t$$

Za uzorke aluminijum-hidroksida bez dodatka mineralizatora, zatim za uzorke aluminijum-hidroksida sa dodatkom od 1% maseno, AlF_3 , CaF_2 i H_3BO_3 , određene su energije aktivacije i data zavisnost stepena odvijanja reakcije kristalizacije α - Al_2O_3 od temperature i vremena.

Dodatak mineralizatora, snižava energiju aktivacije procesa kristalizacije α -Al₂O₃. Najveći efekat na smanjenje energije aktivacije ima AlF₃, zatim CaF₂, a veoma mali efekat na smanjenje energije aktivacije kristalizacije α -Al₂O₃ ima H₃BO₃. Prikazani rezultati mogu imati praktičnu primjenu, jer stvaraju pretpostavke za bolje upravljanje procesom kalcinacije aluminijum-hidroksida posebno u cilju dobijanja proizvoda unaprijed zadatih karakteristika.

LITERATURA

- [1] R. Vračar, Ž. Živković, Ekstraktivna metalurgija aluminijuma, Naučna knjiga, Beograd 1993.
- [2] Ž. Živković, N. Štrbac, J. Šestak, *Thermodynamica Acta*, 266 (1995) 293.
- [3] N. Tezuka, et. al., Effect of Fluoride and Oxide Additives on the Phase Transformations in Alumina/Clay Ceramics, *Journal of the Australian Ceramic Society*, Vol. 45, No. 1 (2009) 19.
- [4] B. M. Fedorov, et. al.; *Kinetika i kataliz*, 3 (1990) 760.
- [5] Ž. Živković; *Teorija metalurških procesa*, Tehnički fakultet, Bor, 1991.
- [6] E. Wallin *et al*, Effects of additives in α - and θ -alumina: an ab initio study, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 16, No. 49. (2004) 8971.

M. Perušić, Z. Obrenović, Miladin Gligorić

UDK 543.632.5
Scientific paper

THE EFFECT OF ADDITIVES ON α -Al₂O₃ OCCURRENCE KINETICS DURING HEATING OF INDUSTRIAL ALUMINUM HYDROXIDE

Mitar Perušić¹, Zoran Obrenović², Miladin Gligorić¹
mperusic@teol.net

¹*University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, RS, BiH*

²*Factory of Alumina „Birac“ Zvornik, RS, BiH*

Abstract

This paper presents the results of the impact of basic additives in the process of heating (calcinations) of industrial aluminum hydroxide and the formation of the final stable phase α -Al₂O₃. The influence of additives have been focused on the result of the impact, ie. on the kinetics of crystallization of α -Al₂O₃, and the comparative analysis of the corresponding activation energies determined for each of the additives used. Based on the experimental results, using a suitable fundamental principles of the Arrhenius equation and suitable statistical tools, it can be concluded about the possible impact of certain quantity additives on the kinetics of the crystallization process, whose results are presented in this paper.

Key words: *additives, alumina, heating.*