

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен гранулят оксида алюминия пиролизом карбоксильного катионита КМ-2П с сорбированными ионами алюминия, который может быть использован в качестве сорбента, а также как добавка при прессовании.

Данный метод может быть востребован для получения оксидов металлов, а также карбидов, нитридов и других тугоплавких соединений. Он позволяет получать как плотные, так и полые гранулы сферической формы с заданными физико-химическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пахолков В.С.* Металлооксидные неорганические и высокотемпературные сверхпроводящие материалы. Химия и технология: Учеб.-метод. пос. Ч. 2. Методы синтеза и получения порошков оксидов металлов. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 1999.
2. Pat. 3438749 (USA). Ion exchange method for preparing metal oxide microspheres / F. D. Lonadier. 1989.
3. *Малахова В.А., Петров Ю.Н., Кульварская Б.С.* // Атомная техника за рубежом. 1978. № 10. С. 8.
4. *Eun H.C., Yang H.C., Cho Y.Z., Lee H.S.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 281, № 3. P. 585.
5. *Juang R.-S., Lee T.-S.* // J. Hazardous Mater. 2002. Vol. 92, № 3. P. 301.
6. *Huang Y.-J., Wang H.P., Liu S.H., Hsiao M.C.* // Nucl. Technol. 2002. Vol. 138, № 2. P. 206.
7. *Apblett A.W., Kuriyavar S.I., Kiran B.P.* // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13, № 5. P. 983.
8. *Skubiszewska-Zieba J., Leboda R., Charnas B. et al.* // J. Thermal Anal. Calorim. 2006. Vol. 86, № 1. P. 187.
9. *Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Г.А.* Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: ВГУ, 1989.
10. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976.
11. *Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов Л.В.* Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах: Метод. указания к лаб. раб. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2006.
12. *Тулупов П.Е.* Стойкость ионообменных материалов. М.: Химия, 1984.

УДК 669.712

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ГЛИНОЗЕМА

© 2014 г. **И.В. Логинова, А.А. Шопперт**

Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 30.09.12 г., доработана 16.10.12 г., подписана в печать 26.12.12 г.

Исследовано получение активного гидроксида алюминия из щелочно-алюминатного раствора процесса Байера с помощью соли алюминия. Для этого была использована способность неравномерного роста кристаллов при низких температурах и без перемешивания. В результате образуется осадок с высокой удельной поверхностью, который легко растворяется в кислотах и щелочах. Экспериментально определена энергия активации получения активного гидроксида алюминия, которая составила 155,4 кДж/моль, что указывает на кинетический режим протекания процесса, несмотря на отсутствие перемешивания. Показана возможность применения полученного активного гидроксида алюминия в ка-

Логинова И.В. – канд. техн. наук, профессор кафедры металлургии легких металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-48-77. E-mail: loginova_irina@mail.ru.

Шопперт А.А. – аспирант той же кафедры.

честве затравки для производства хорошо откристиллизованного мелкодисперсного порошка гидроксида алюминия, который может быть использован для получения оксида алюминия неметаллургического назначения.

Ключевые слова: активный гидроксид алюминия, декомпозиция, алюминатный раствор, сульфат алюминия, глинозем.

Active aluminum hydroxide production from alkaline aluminate solution of the Bayer process by means of aluminum salt has been investigated. For this purpose the capacity of non-uniform growth of crystals at low temperatures and without mixing is used. Deposit of high specific surface, which is easily dissolved in acids and alkalis, is formed as consequence. Activation energy of produced active aluminum hydroxide being equal to 155.4 kJ/mole has been determined experimentally, thus indicating the kinetic mode of the process despite no mixing. The possibility of the produced active aluminum hydroxide application as a inoculating crystal for production of well-crystallized small-sized aluminum hydroxide powder, which can be used for production of aluminum oxide of non-metallurgical application, is shown.

Key words: active aluminum hydroxide, decomposition, aluminate solution, aluminum sulfate, alumina.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальным направлением глиноземного производства становится получение специальных видов оксидов и гидроксидов алюминия, необходимых для химической, нефтехимической, газоперерабатывающей, строительной и других отраслей промышленности [1]. Опыт зарубежных глиноземных заводов показывает, что частичная или полная модернизация производства с переходом на выпуск продукции неметаллургического назначения позволяет решить комплекс производственных проблем и значительно повысить экономическую эффективность предприятий. Более того, с учетом возрастающей потребности в специальных марках оксида и гидроксида алюминия выпуск такой продукции становится высокорентабельным.

Существует большое количество технических решений, защищенных патентами разных стран, направленных на получение активных гидроксидов или оксидов алюминия, которые используются для образования коагулянтов, различных катализаторов и осушителей. Высокая активность данных веществ необходима для быстрого их растворения в различных кислотах и получения гидроксихлоридов алюминия нужной основности [2]. Для быстрого растворения в кислотах гидроксид должен быть аморфным, так как хорошо откристиллизованные кристаллы растворяются хуже. Выявлено, что растворение идет тем быстрее, чем выше удельная поверхность активного гидроксида, так как при этом большая поверхность находится в контакте с кислотой.

Существуют различные технологии получения активных оксидов и гидроксидов алюминия: нейтрализация растворов солей алюминия или алюминатного раствора [3, 4], термическое разложение солей алюминия [5] и частичная дегидратация гидроксида алюминия (гиббсита) [6].

Целью нашего исследования являлось изучение возможности получения активного гидроксида алюминия на стадии декомпозиции алюминатного раствора процесса Байера, при этом полученный продукт должен легко растворяться в кислотах без предварительной дегидратации.

В щелочно-алюминатном растворе при определенных условиях возможно формирование гидроксида алюминия с различными типами поверхности.

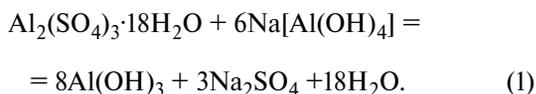
Механизм образования гидроксида алюминия, легко растворяющегося в щелочах и кислотах, при отсутствии перемешивания в растворах процесса Байера был описан еще в 1964 г. С.И. Кузнецовым [7]. Им вместе с другими исследователями с помощью электронного микроскопа были проведены наблюдения за характером роста кристаллов гиббсита в различных условиях процесса декомпозиции. Они показали, что в отдельных пунктах поверхности частиц гиббсита могут вырастать дендритоподобные ветви, особенно в благоприятных для этого условиях — при отсутствии перемешивания, низких температурах и затравочных отношениях (ЗО).

Рост ветвей объясняется неравномерным увеличением отдельных кристаллов затравки, при этом гидроксид алюминия из раствора кристаллизуется преимущественно на активных точках. В промышленных условиях из-за высокого ЗО и значительного истирания частиц друг о друга эти ветви образуются в небольшом количестве. С увеличением температуры и каустического отношения снижается степень пересыщения растворов по отношению к кристаллам затравки. Что касается ветвей, имеющих очень малые размеры, то раствор становится по отношению к ним насыщенным или, что тоже возможно, ненасыщенным. При этом дендритоподобные ветви начинают растворяться или разрушаться, что при-

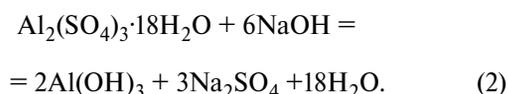
водит к образованию мелкодисперсного осадка. При использовании в качестве центров кристаллизации заводской затравки процесс идет очень медленно — несколько суток. Тогда как для получения аморфного гидроксида алюминия процесс должен протекать достаточно быстро, чтобы осадок не успел откристаллизоваться. К тому же возникают проблемы с разделением активного гидроксида и частичек заводской затравки.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При выполнении работы была сформулирована гипотеза, заключающаяся в том, что при нейтрализации щелочно-алюминатного раствора солями алюминия, добавленными в твердом виде, образуется гидроксид алюминия с высокой удельной поверхностью, а значит, и с большим количеством центров кристаллизации. На поверхности такого гидроксида начинает интенсивно осажаться гидроксид алюминия из раствора. Так, кристаллогидрат сульфата алюминия будет взаимодействовать со связанной щелочью раствора по реакции



В то же время возможно прохождение реакции со свободной щелочью:



В соответствии с этими реакциями формируется нерастворимый гидроксид алюминия, который выпадает в осадок, на поверхности которого из раствора начинают осажаться частицы гидроксида алюминия. За счет большого числа центров кристаллизации и протекания процесса без перемешивания рост кристаллов происходит неравномерно. Образовавшиеся частицы, имеющие размер меньше 1 мкм, объединяются в агломераты. В итоге формируется пористый осадок с большой удельной поверхностью (более 30 м²/г), поэтому он легко растворяется в щелочах и кислотах.

Микрофотография гидроксида алюминия, полученного при разложении алюминатного раствора с помощью сульфата алюминия при отсутствии перемешивания, показана на рис. 1, из которого вид-

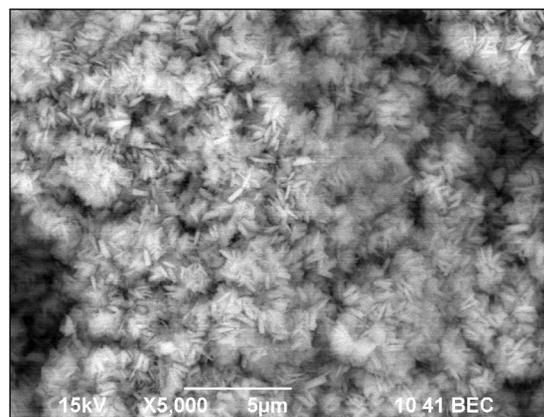


Рис. 1. Микрофотография структуры полученного активного гидроксида алюминия

но, что осадок представляет собой агломерат мельчайших частичек игольчатой формы.

В качестве исходных материалов в эксперименте использовали: 18-водный сульфат алюминия (Al₂(SO₄)₃·18H₂O) и гидроксид натрия (NaOH) — оба квалификации ЧДА. Алюминатный раствор с концентрацией 130 г/л Na₂O и 130 г/л Al₂O₃ (α_к = 1,65) был получен растворением гидроксида алюминия (ЧДА) в растворе химически чистого гидроксида натрия.

Методика экспериментов заключалась в следующем. В колбы объемом 250 мл помещали щелочно-алюминатный раствор в количестве 150 мл и нагревали до необходимой температуры. Затем туда добавляли соли алюминия в количестве 5 % от содержания Al₂O₃. Экспериментально было определено, что оно является оптимальным [8]. При меньшей добавке соли алюминия процесс протекает недостаточно быстро, а при большей — повышение скорости незначительно, зато увеличивается расход щелочи на нейтрализацию. После выдержки раствора вместе с сульфатом алюминия при заданных параметрах в термостате без перемешивания выпавший осадок отделяли с помощью вакуум-фильтра. Раствор анализировали на конечный каустический модуль. По известным методикам рассчитывали степень разложения раствора (α), а данные табулировали. Осадок просушивали в сушильной камере при температуре 110 °С и проводили химический, ИК-спектроскопический анализы и оценку удельной поверхности.

Для исследования кинетики образования активного гидроксида алюминия осуществляли разложение щелочно-алюминатного раствора в интервале T = 293÷308 К. Зависимость степени разложения

алюминатного раствора от времени при различных температурах показана на рис. 2. По графикам видно, что максимальная скорость процесса осаждения активного гидроксида наблюдается после того, как раствор разложился на 10 % при $T = 308$ К, когда в системе накапливается определенное количество центров кристаллизации. После достижения $\alpha = 60$ % процесс сильно замедляется в связи с повышенным содержанием свободной щелочи, которая начинает растворять образовавшийся гидроксид алюминия. Заметное увеличение скорости разложения при росте температуры можно объяснить снижением вязкости раствора.

Для оценки энергии активации (E_a) процесса при 10 %-ном разложении раствора кинетические кривые были обработаны и полученные данные сведены в таблицу. Величина E_a была определена графически в соответствии с методикой [9] — по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах $\lg(d\alpha/dt) - 10^3/T$ (рис. 3). При этом было учтено урав-

Данные обработки кинетических кривых осаждения активного гидроксида алюминия в зависимости от температуры при $\alpha = 10$ %

T, K	$10^3/T, 10^3/K$	$d\alpha/dt$	$\lg(d\alpha/dt)$
293	3,41	0,02	-1,70
298	3,36	0,05	-1,30
303	3,30	0,13	-0,89
308	3,25	0,40	-0,40

нение $E_a = 2,3Rtg\alpha$. Установлено, что $tg\alpha = 8,12$ и $E_a = 155,4$ кДж/моль. Полученное значение E_a говорит о том, что процесс протекает в кинетическом режиме. Из этого следует, что, несмотря на отсутствие перемешивания, диффузия не является лимитирующей стадией процесса и скорость может быть повышена увеличением температуры. Но нужно иметь в виду, что при $T > 313$ К очень маленькие частички, из которых состоит осадок, начинают растворяться в свободной щелочи раствора и структура разрушается, становится полностью аморфной, что создает сложности с отделением осадка от маточного раствора. Та же картина наблюдается при длительной выдержке и высокой степени разложения ($\alpha > 55 \div 60$ %) из-за действия большого количества свободной щелочи.

Способность полученного активного гидроксида алюминия легко растворяться в щелочи даже при низких температурах может быть использована для приготовления мелкодисперсного порошка гидроксида алюминия крупностью 1–2 мкм. Как показали дополнительные исследования, полученный осадок имеет свойство хорошо растворяться в неорганических кислотах без предварительной дегидратации.

Результаты опытов по использованию активного гидроксида в качестве затравки для декомпозиции раствора процесса Байера приведены на рис. 4. Анализ кривых показывает, что основная масса осадка выпадает за первые 8 ч процесса, затем осаждение замедляется из-за большого количества свободной щелочи. При затравочном отношении $3O = 0,77$ декомпозиция протекает настолько быстро, что кристаллическая решетка не успевает сформироваться, и осадок трудно отделяется от маточного раствора. В то же время при $3O = 0,077$ разложение раствора идет значительно медленнее и образуется хорошо откristаллизованный осадок крупностью от 1 до 2 мкм.

По аналогичному процессу работает «KC Corporation» [10], где алюминатный раствор подверга-

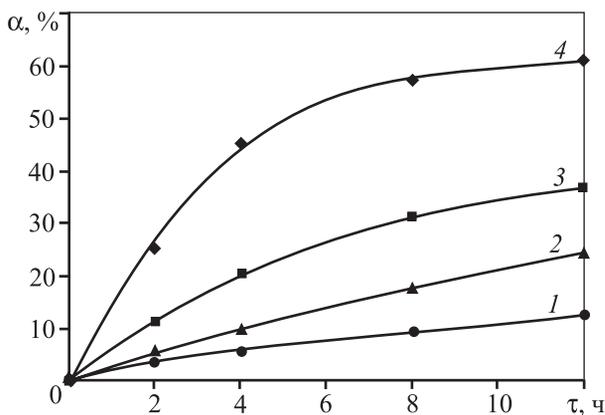


Рис. 2. Зависимость степени разложения алюминатного раствора от продолжительности процесса $Al_2O_3 - 130$ г/л, $\alpha_k = 1,65$
 $T, K: 1 - 293, 2 - 298, 3 - 303, 4 - 308$

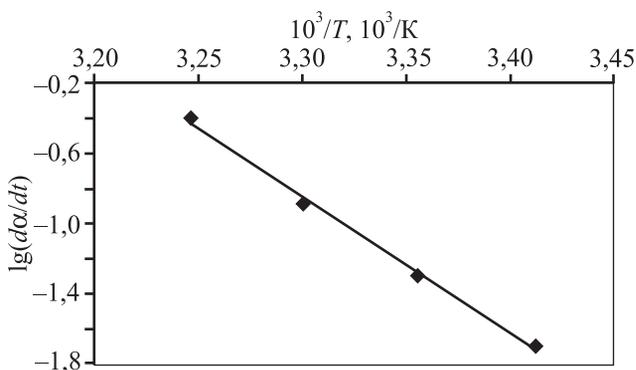


Рис. 3. Зависимость $\lg(d\alpha/dt) - 10^3/T$ разложения алюминатного раствора

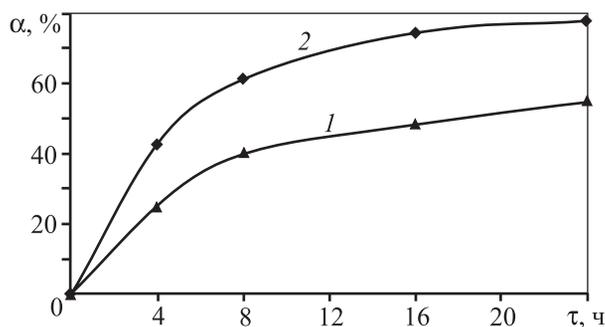


Рис. 4. Зависимость степени разложения алюминатного раствора от продолжительности процесса $Al_2O_3 - 130$ г/л, $\alpha_k = 1,65$, $T = 333$ К, $v = 300$ об/мин, $ZO = 0,077$ (1) и $0,77$ (2)

ется разложению в 3 стадии: на первой — он нейтрализуется раствором сульфата алюминия; на второй — полученная пульпа выступает в качестве затравки следующих порций алюминатного раствора; на третьей — затравкой служит пульпа, полученная на второй стадии. По сравнению с этой схемой предлагаемая нами технология позволит избежать стадии полной нейтрализации алюминатного раствора сульфатом алюминия, что, соответственно, снизит затраты.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследован процесс получения активного гидроксида алюминия декомпозицией щелочно-алюминатного раствора процесса Байера с помощью сульфата алюминия без перемешивания раствора.

2. В результате обработки экспериментальных кривых разложения щелочно-алюминатного раствора при различных температурах определено значение энергии активации данного процесса, ко-

торое составило 155,4 кДж/моль, что указывает на кинетический режим его протекания.

3. Показана возможность дополнительного использования полученного активного гидроксида алюминия крупностью 1–2 мкм для производства глинозема неметаллургического назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мазалов Ю.А., Федотов А.В., Берш А.В. и др. // *Технология металлов*. 2008. № 1. С. 8.
2. Тужилин А.С., Лайнер Ю.А., Сурова Л.М. // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2007. № 2. С. 18.
3. Пат. 2175951 (РФ). Способ получения активного гидроксида алюминия / Ю.А. Лайнер, Л.М. Сурова. Г.И. Гашков, Г.И. Вольфсон. 2000.
4. Аптикашева А.Г. Формирование пористой структуры гидроксидов алюминия в условиях сульфатно-алюминатного способа осаждения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань: КГУ, 2006.
5. Pat. 4292295 (US). Highly reactive alumina and process for the preparation thereof / M. Pajot, L. Seigneurin. 1981.
6. Бричкин В.Н., Васильев В.В., Беседин А.А., Гордюшенков Е.Е. // Сб. докл. 3-го Междунар. конгр. «Цветные металлы-2011» (г. Красноярск, 7–9 сент. 2011 г.). С. 142.
7. Кузнецов С.И., Деревянкин В.А. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. М.: Металлургия, 1964.
8. Пат. 2447023 (РФ). Способ переработки глиноземсодержащего сырья / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, А.А. Шопперт. 2012.
9. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Металлургия, 2003.
10. Sung Oh Lee, Kyoung Hun Jung, Chi Jung Oa et al. // *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 98. P. 156.