

**В.М.СИЗЯКОВ**, д-р техн. наук, профессор, (812) 328-82-65

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

**Л.А.ВОРОПАНОВА**, д-р техн. наук, профессор

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), г.Владикавказ

**V.M.SIZYAKOV**, Dr. in eng. sc., professor, (812) 328-8265

National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

**L.A.VOROPANOVA**, Dr. in eng. sc., professor

North-Caucasus Mining and Metallurgy Institute (state technological university), Vladikavkas

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ КАЛЬЦИНАЦИИ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМА

Проведен термодинамический анализ реакций обезвоживания гидроксидов алюминия в процессе кальцинации при производстве глинозема. Кальцинация гидроксида алюминия в производстве глинозема может осуществляться при стандартных условиях при температуре более 600 К. Обезвоживание диаспора становится возможно путем вымораживания с образованием льда, вытапливанием воды или нагревом при температуре разложения.

**Ключевые слова:** термодинамический анализ, кальцинация, глинозем, обезвоживание.

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF ALUMINIUM HYDROXIDE CALCINATION AT ALUMINA PRODUCTION

The thermodynamic analysis of aluminium hydroxide dehydration during calcination process at alumina production is carried out. The calcination of aluminium hydroxide is possible at ordinary pressure and temperature value more than 600 K. Diaspor dehydration process is possible by way of freeze-out of water as an ice, water rendering or heating till decomposition temperature.

**Key words:** thermodynamic analysis, calcination, alumina, dehydration.

Известно [4], что кальцинация (обезвоживание и обжиг) гидроксида алюминия является завершающей операцией в производстве глинозема. Обезвоживание гидроксида алюминия ведут в трубчатых вращающихся печах при 1150-1200 °С или в печах с кипящим слоем. В процессе обезвоживания важно, чтобы получаемый оксид алюминия был негигроскопичен. При нагреве происходят последовательно следующие структурные превращения:  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд), негигроскопичен, а  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – модификация, полученная при низких температурах, гигроскопична, но при повышении температуры кристаллы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  растут и их способ-

ность поглощать влагу уменьшается. В окончательно прокаленном глиноземе обычно содержится 30-50 %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а остальное  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Полученный глинозем охлаждают в трубчатых холодильниках и транспортируют на заводы электролизного получения алюминия. В данной работе дан термодинамический анализ структурных превращений глинозема.

Термодинамические расчеты выполнены по данным справочников [2, 3, 6] по второму приближению Улиха:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p^\circ(T - 298) - \Delta C_p^\circ T \ln(T/298), \quad (1)$$

причем принято  $\Delta C_p^\circ = \Delta C_{p,298}^\circ = \text{const.}$

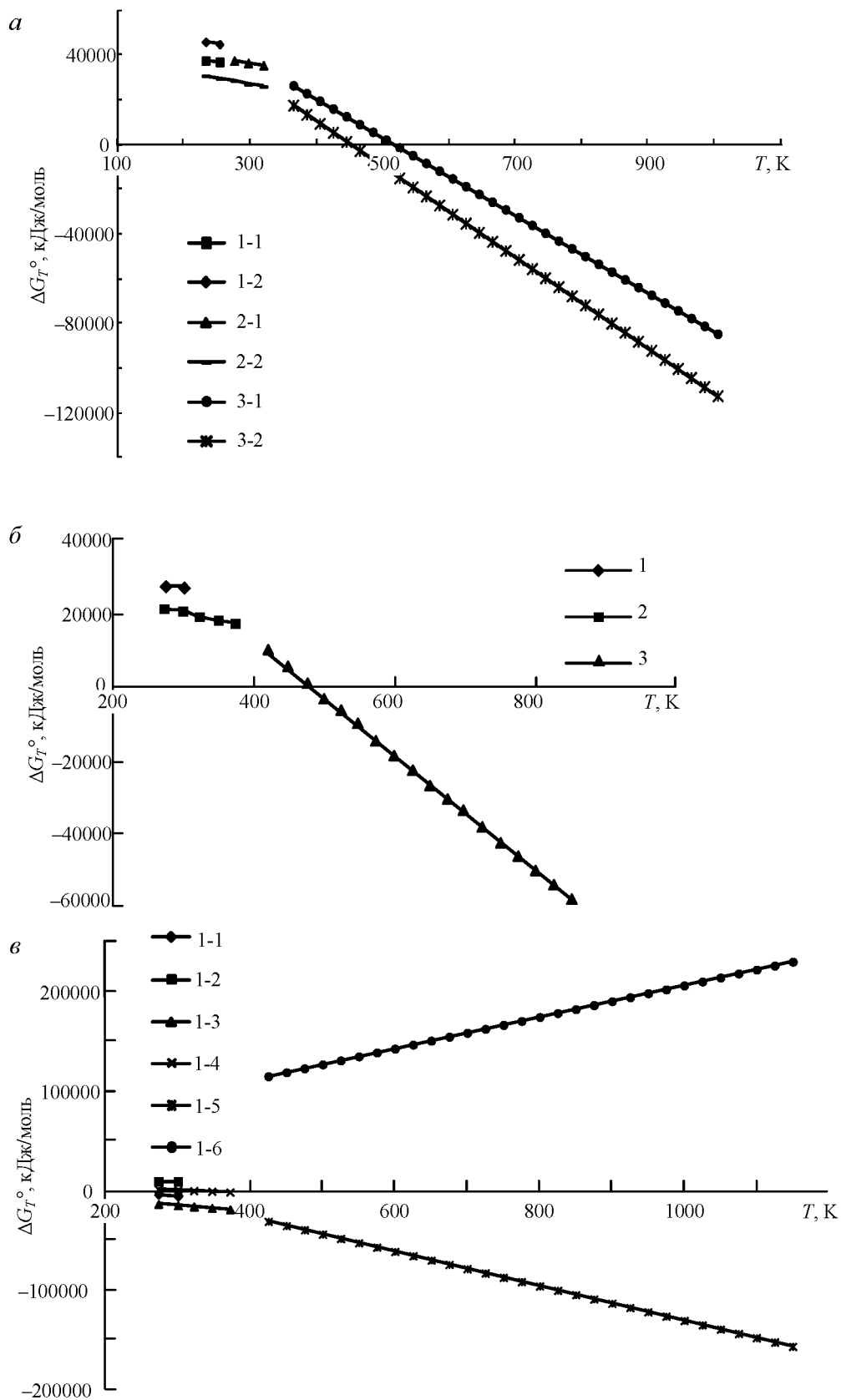
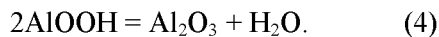
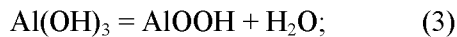


Рис.1. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры с образованием  $\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}}$  (1),  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$  (2) и  $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$  (3) (для диапора соответственно 1-1, 2-1, 3-1, для бемита соответственно 1-2, 2-2, 3-2) для реакций: (2) – а; (3) – б; (4) – в

Реакция термического разложения гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$  модификации гиббсит



состоит из ряда последовательных стадий, основными из которых являются следующие:



Термодинамический анализ реакций (3) и (4) проведен с учетом того, что образуется  $\text{AlOOH}$  в виде модификации диаспор (1) или бемит (2), а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в виде модификации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд).

Реакции (2)-(4) с образованием пара термодинамически возможны ( $\Delta G_T < 0$ ) при внешнем давлении  $P$ , удовлетворяющем условию:  $\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln P$ , причем  $\Delta G_T < 0$ . Тогда

$$\Delta G_T^\circ + RT \ln P < 0,$$

откуда

$$\begin{aligned} (\Delta G_T^\circ / RT) + \ln P < 0; \\ -\ln K_p + \ln P < 0; \ln K_p > \ln P; \quad K_p > P. \end{aligned}$$

Для реакции термического разложения гидроксида  $K_p = P_{\text{равн}}$ , откуда  $P_{\text{равн}} > P$ . Таким образом, равновесное давление водяных паров по реакции термического разложения гидроксида  $P_{\text{равн}}$  должно быть больше внешнего давления насыщенных паров  $P$ .

Согласно закону Рауля давление насыщенного пара над раствором при заданной температуре  $P_{\text{р-р}}$  меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем  $P_{\text{р-ль}}$  при той же температуре:  $P_{\text{р-ль}} > P_{\text{р-р}}$ , значит, тем более при данной температуре будет выполняться условие  $P_{\text{равн}} > P_{\text{р-р}}$ .

Для реакции термического разложения гидроксидов с конденсированными фазами ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}}$ ) внешнее давление не влияет на смещение равновесия, и реакция идет до конца при любом давлении, если  $\Delta G_T^\circ < 0$ .

На рис.1 приведены зависимости изменения энергии Гиббса от температуры для реакций (2) и (4).

На рис.2 приведена зависимость давления от температуры для реакций (2) и (4).

Анализ рис. 1 и 2 показал следующее:

1. Реакция (2) термического разложения гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (рис.1, а) с образовани-

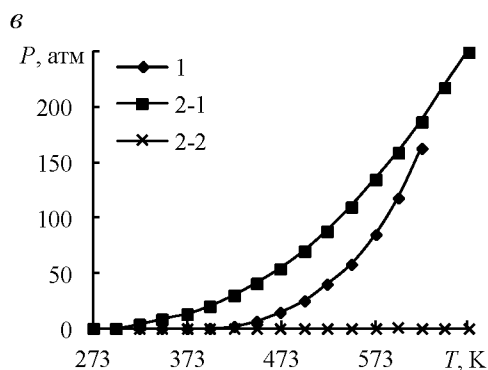
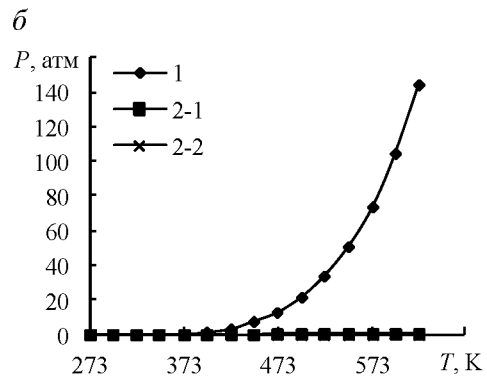
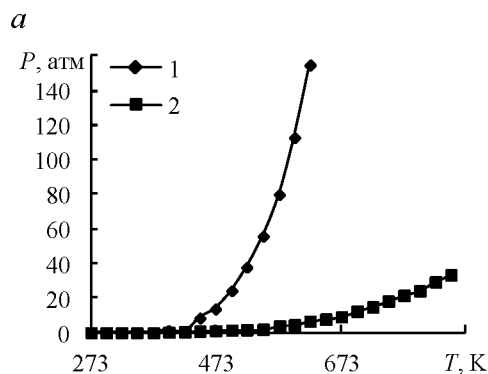


Рис.2. Зависимость давления от температуры, для давлений насыщенного водяного пара и диссоциации гидроксида (для диаспора 2-1, для бемита 2-2) для реакций: (2) – а; (3) – б; (4) – в

ем воды или льда термодинамически невозможна, а с образованием пара возможна при стандартных условиях ( $P = 1$  атм) при  $T \geq 480$  К.

2. Реакция (2) термического разложения гидроксида  $Al(OH)_3$  (рис.2, а) может осуществляться, если давление водяного пара меньше давления насыщенного пара при данной температуре.

3. Реакция (3) термического разложения гидроксида (рис.1, б)  $Al(OH)_3$  с образованием воды или льда термодинамически невозможна, а с образованием пара возможна при стандартных условиях ( $P = 1$  атм) для диаспора при  $T \geq 606$  К, а для бемита – при  $T \geq 524$  К.

4. Реакция (3) может осуществляться (рис.2, б), если давление водяного пара меньше давления насыщенного пара при данной температуре.

5. Реакция (4) термического разложения гидроксида  $AlOOH$  (рис.1, в) с образованием воды или льда находится вблизи равновесия, а с образованием пара при стандартных условиях ( $P = 1$  атм) возможна для диаспора при  $T \geq 266$  К и невозможна для бемита в заданных интервалах температур.

6. Реакция (4) может осуществляться, если давление водяного пара (рис.2, в) меньше давления насыщенного пара при данной температуре для бемита, а для диаспора – даже при давлении насыщенного водяного пара.

Нагрев аморфного гидрофильного влагоемкого осадка гидроксида металла приводит к тому, что в газовую фазу переходят значительные массы воды, что увеличивает энергозатраты.

Эти энергозатраты можно существенно сократить, если учесть, что не нужно испарять всю имеющуюся в осадке воду, достаточно, чтобы при температуре разложения выполнялось определенное условие: равновесное давление водяных паров по реакции термического разложения гидроксида  $P_{\text{равн}}$  было бы больше внешнего давления  $P$ . Такие условия можно реализовать, осуществляя нагрев гидроксида в автоклаве [1, 5] по реакции (3) для диаспора.

## Выводы

1. Кальцинация гидроксида алюминия в производстве глинозема с образованием пара по реакциям (2)–(4) может осуществляться при стандартных условиях при температуре более 600 К.

2. Обезвоживание по реакции (4) для диаспора возможно путем вымораживания с образованием льда, вытапливанием воды или нагревом при температуре разложения, в том числе в автоклаве при давлении насыщенных водяных паров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Воропанова Л.А. Обезвоживание осадка гидроксида цинка, полученного нейтрализацией водным аммиаком слабоконцентрированных растворов сульфата цинка / Л.А.Воропанова, Л.Г.Баратов, В.Н.Ковалев // Журнал прикладной химии. 2010. Т.83. Вып.11.
2. Карапетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х.Карапетьянц, М.Л.Карапетьянц. М., 1968.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. Л., 1983.
4. Metallurgy of ferrous and non-ferrous metals / Е.В.Челищев, П.П.Арсентьев, В.В.Яковлев, Д.И.Рыжонков. М., 1993.
5. Пат.2393249 РФ. С22В 19/34, 3/44, С02F 1/62. Способ получения оксида цинка из сернокислого раствора / Л.Г.Баратов, Л.А.Воропанова. Опубликовано. 27.06.10. Бюл. № 18.
6. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А.Рабинович, З.Я.Хавин. Л., 1991.

## REFERENCES

1. Voropanova L.A., Baratov L.G., Kovalev V.N. The dehydration of zinc hydroxide sediment, which obtained in process of neutralization with ammonium water solution of less concentrated solutions of zinc sulfate // Journal of applied chemistry (Russian edition). 2010. Vol.83. Is.11.
2. Karapet'yanc M.H., Karapet'yanc M.L. The main thermodynamic constant of inorganic and organic compounds. Moscow. 1968.
3. Sort handbook of physical-chemical dates / Ed. A.A.Ravdel, A.M.Ponomareva. Leningrad. 1983.
4. Chelischev E.V., Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V., Ryzhonkov D.I. Metallurgy of ferrous and non-ferrous metals. Moscow. 1993.
5. Pat.2393249 RF. C22B 19/34, 3/44, C02F 1/62. The method of obtaining of zinc oxide from sulfuric acid solution / L.G. Baratov, L.A. Voropanova. Publ. 27.06.10. Bul. N 18.
6. Rabinovuch V.A., Havin P.Ya. Sort handbook of chemical dates. Leningrad, 1991.