УДК 669.712:541.183

**В.М.СИЗЯКОВ**, *д-р техн. наук, профессор, (812)328-84-65*
**О.А.ДУБОВИКОВ**, *канд. техн. наук, доцент, (812)328-86-60*
**Н.В.НИКОЛАЕВА**, *канд. техн. наук, ассистент, (812)328-86-60*
*Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург*
**М.И.КАЛАШНИКОВА**, *д-р техн. наук, зав. лабораторией*
*ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург*

**V.M.SIZYIAKOV**, *Dr. in eng. sc., professor, (812)328-84-65*
**O.A.DUBOVIKOV**, *PhD in eng. sc., associate professor, (812)328-86-60*
**N.V.NIKOLAEVA**, *PhD in eng. sc., assistant lecturer, (812)328-86-60*
*National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg*
**M.I.KALASHNIKOVA**, *Dr. in eng. sc., head of laboratory*
*«Gipronickel» Co, Saint Petersburg*

# О РОЛИ МИНЕРАЛИЗУЮЩИХ ДОБАВОК В ПРОЦЕССАХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГЛИНОЗЕМА

Статистический анализ позволил выявить добавки, существенно влияющие на процесс образования корунда. Так, фтористые соединения натрия, кальция, алюминия, оксиды железа и хрома способствуют образованию α-$Al_2O_3$. Противоположное влияние оказывают оксид натрия, соединения лития и диоксид титана.

***Ключевые слова:*** выщелачивание, глинозем, бокситы, обескремнивание, метод случайного баланса.

# THE ROLE OF MINERALIZED ADDITIVIES IN THE ALUMINA PHASE TRANSFORMATION PROCESS

The statistical analysis has allowed to reveal the additives essentially influencing process of formation of corundum. So, fluoric connections of sodium, calcium, aluminum, oxide of iron and chrome promote formation. Opposite influence is rendered oxide of sodium, by connections of lithium and a dioxide of the titan. Besides, influence of a dioxide of the titan and oxide of chrome is estimated.

***Key words*:** extraction, alumina, bauxites, desiliconization, a method of casual balance.

В ряде случаев при производстве глинозема из бокситов предварительный обжиг позволяет улучшить качество исходного сырья [6, 8]. Основные глиноземсодержащие минералы бокситов – гиббсит, бемит и диаспор – претерпевают при этом превращения, которые определяют поведение оксида алюминия на последующих стадиях гидрометаллургических переделов. Разнообразие схем, последовательностей и температур этих превращений, описанных в литературе [3-5, 10], можно объяснить различными условиями проведения эксперимента, которые необходимо учитывать в каждом конкретном случае. Однако, хотя в ряду гидроксид-оксид алюминия и отмечается несколько вариантов твердофазных превращений [5]:

$$Al(OH)_3 \left\{ \begin{array}{l} x-Al_2O_3 \xrightarrow{500^\circ C} Al_2O_3^* \xrightarrow{800-1000^\circ C} \\ \xrightarrow{800-1000^\circ C} \chi-\text{фаза} \xrightarrow{1050-1200^\circ C} \alpha-\text{фаза} \\ \hline AlOOH \xrightarrow{500^\circ C} \gamma-Al_2O_3 \xrightarrow{900-940^\circ C} \\ \xrightarrow{900-940^\circ C} \theta-\text{фаза} \xrightarrow{1050-1200^\circ C} \alpha-\text{фаза} \end{array} \right.$$

конечным продуктом является корунд – весьма устойчивое при гидрохимических переделах соединение.

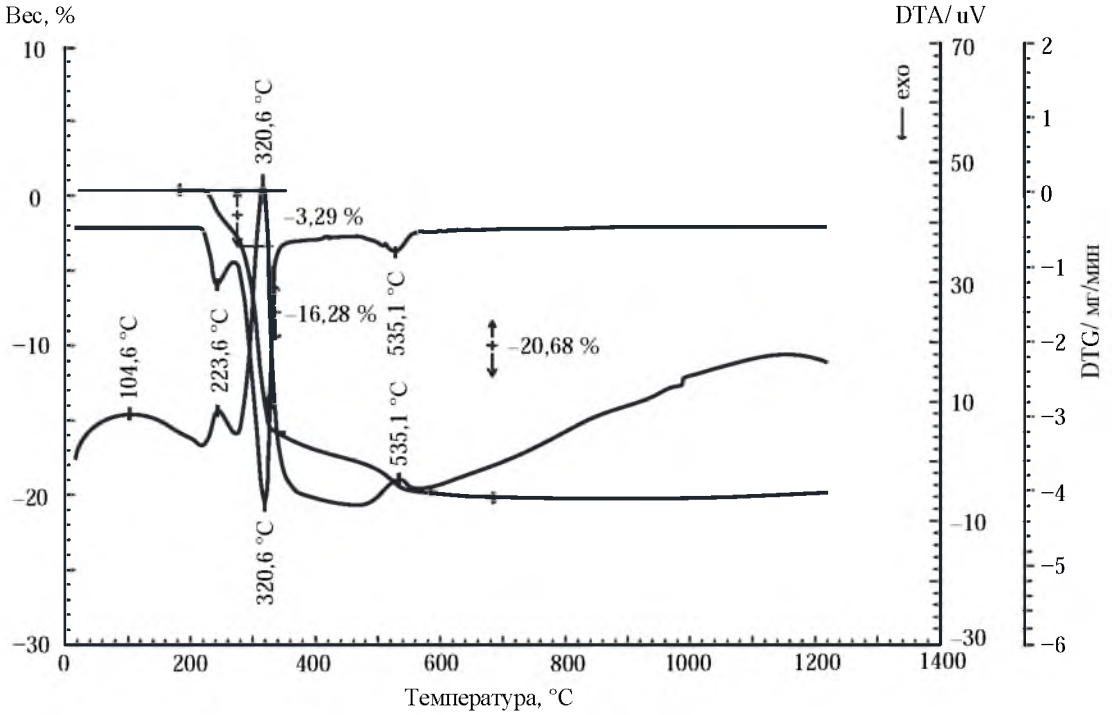


Рис.1. Дериватограмма гидроксида алюминия

В работе [9] расшифрованы и определены тепловые эффекты, сопровождающиеся потерей веса при кальцинации гидроксида алюминия, которые хорошо согласуются с результатами, полученными нами на промышленном гидроксиде (рис.1):

1) $\Delta H$ = 46,09 кДж/моль при 80 °С – десорбция физически связанной воды;

2) $\Delta H$ = 153,35 кДж/моль при 260 °С – $Al_2O_3 \cdot 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2{,}5H_2O + 0{,}5H_2O$;

3) $\Delta H$ = 240,09 кДж/моль при 380 °С – $Al_2O_3 \cdot 2{,}5H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot H_2O + 1{,}5H_2O$ – образование бемита;

4) $\Delta H$ = 281,57 кДж/моль при 580 °С – $Al_2O_3 \cdot H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot H_2O$ – образование $\gamma$-$Al_2O_3$, дегидратация неполная.

Примерно 0,05 моля оставшейся связанной воды удаляется при температуре выше 700 °С [2]. Оставшееся некоторое количество ОН-групп на поверхности приводит к образованию двух центров адсорбции на $\alpha$-$Al_2O_3$ – льюисовских и бренстедовских. С увеличением продолжительности прокаливания уменьшается количество активных поверхностных ОН-групп.

Дегидратация бемита сопровождается образованием $\gamma$-$Al_2O_3$ со шпинелеподобной структурой. Стабильный шпинелевый характер этой фазы могут обеспечить, вероятно, ионы двухвалентного железа или магния. При дальнейшем нагревании $\gamma$-$Al_2O_3$ претерпевает ряд полиморфных превращений с образованием корунда.

Для получения обожженного материала применялась установка, состоящая из электропечи с силитовыми нагревателями и автоматического программного регулятора температуры. Принципиальная схема печной установки приведена на рис.2.

Используемый программный регулятор температуры позволял осуществлять подъем, стабилизацию и снижение температуры по заранее установленному графику. Скорость нагрева 1-20 °С/мин, а скорость охлаждения 1-10 °С/мин. Отклонение точности стабилизации воспроизведения заданного температурного режима не превышало 2 %.

Навеска материала помещалась в платиновый тигель со специальной крышкой, который подвешивался на платиновой цепочке внутри трубки, изготовленной из алунда. Верхний конец платиновой цепочки прикреплялся к коромыслу торсионных

ISSN 0135-3500. Записки Горного института. Т.202

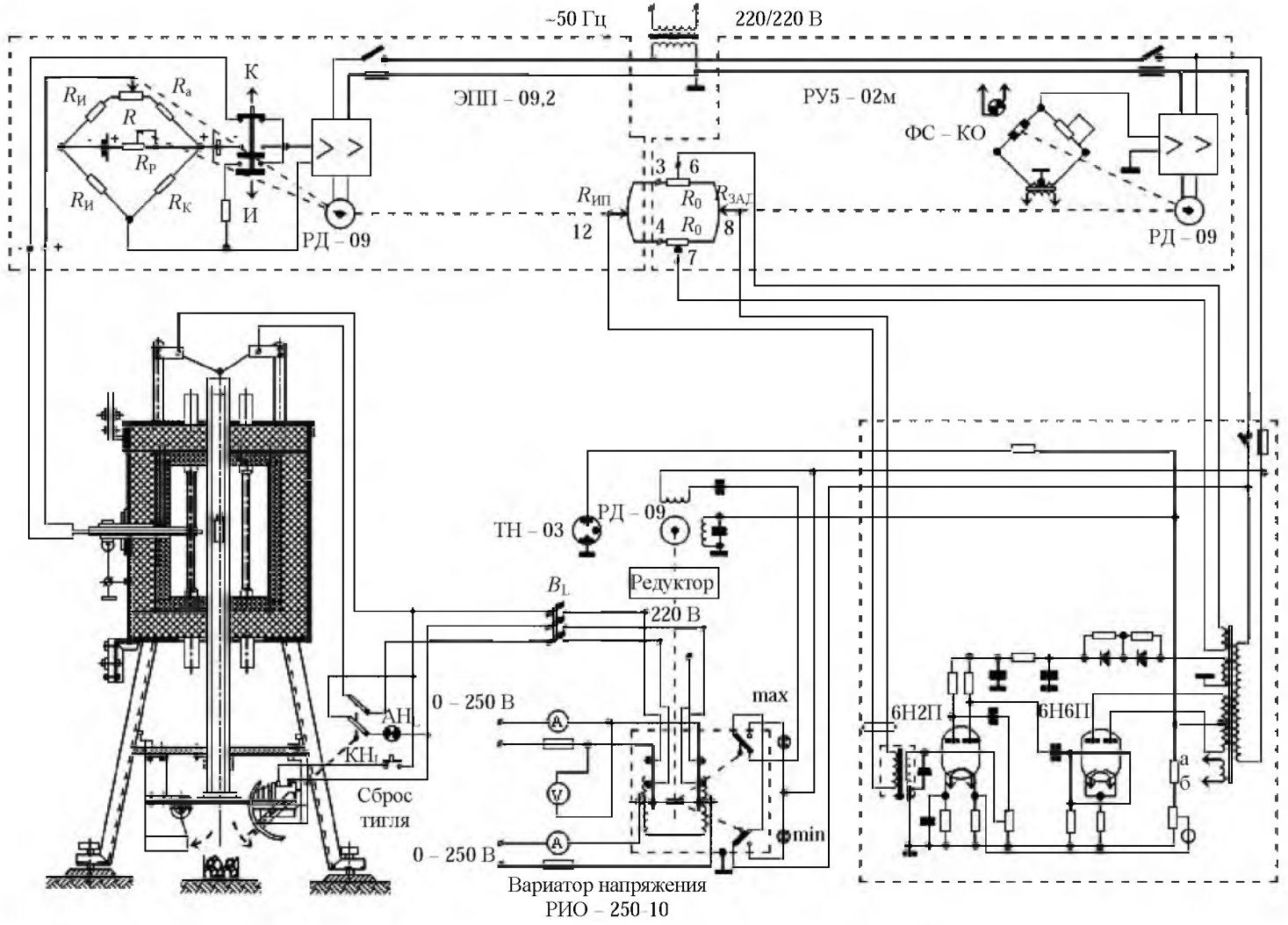


Рис. 2. Принципиальная схема печной установки

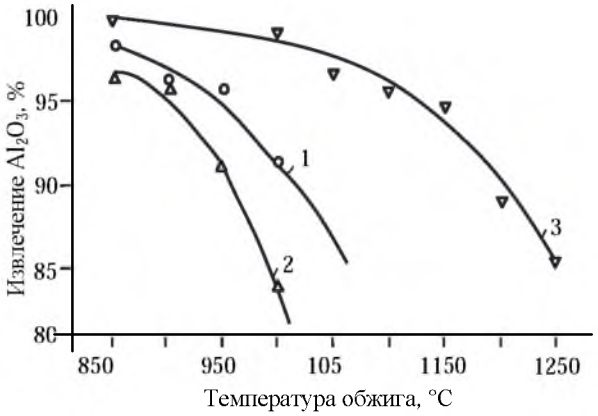


Рис.3. Извлечение $Al_2O_3$ при автоклавном выщелачивании обожженных бокситов Тургайского (1); Вежаю-Ворыквинского месторождений (2) и чистого гидроксида алюминия (3)

весов, являющихся составной частью датчика измерения массы навески в процессе обжига.

Для проверки работы схемы автоматического регулирования температурного режима была снята кривая «разгона» температуры печи. Анализ кривой «разгона» показал, что печь является инерционным звеном с постоянной времени $t$ приблизительно 9 мин и запаздыванием $\tau$ около 1 мин. Так как отношение $\tau:t \sim 1/9$, то можно считать, что выбранный способ поддержания температурного режима в печи не противоречит рекомендациям по выбору типа регулятора, согласно которым при отношении $\tau:t < 1$ возможно использование регулятора пропорционального типа. Эксплуатация печной установки показала, что точность поддержания температурного режима составляет ±5 °С.

Обжиг при одной и той же температуре (рис.3) бокситов и чистого гидроксида алюминия приводит к более значительному недоизвлечению глинозема от теоретически возможного при выщелачивании обожженных бокситов, а не обожженного чистого гидроксида алюминия. На основании этого было выдвинуто предположение о минерализующем влиянии бокситообразующих минералов на процесс образования корунда.

Для проверки этого предположения был выбран заводской гидроксид, в котором полуколичественным спектральным анализом было обнаружено следующее содержание, % по массе: $10^{-3}$-$10^{-2}$ Ga; $10^{-3}$ Mg; $10^{-3}$ Si; $10^{-3}$ Fe; основа Al. Отмытый по стандартной методике, гидроксид алюминия подвергался обжигу в присутствии добавок или без них. Нагрев осуществляли со скоростью 10 град./мин до заданной температуры, при которой он выдерживались в течение 1 ч, после чего следовало охлаждение со скоростью 10 град./мин. Фазовый состав определяли рентгеноструктурным и кристаллооптическим анализом, при котором агрегаты с показателем преломления более 1,73 принято относить к $\alpha$-$Al_2O_3$ [4].

Для определения вскрываемости обожженные без минерализатора образцы глинозема были подвергнуты выщелачиванию в течение 2 ч раствором $Na_2O_к$ 150 г·дм$^{-1}$ при температуре 240 °С.

Из табл.1 видно, что процесс пассивации чистого оксида алюминия при обжиге в данных условиях начинается при температуре выше 1000 °С. Значительное развитие он получает при обжиге выше 1050 °С. Однако следует заметить, что образующаяся фаза плохо окристаллизованной $\alpha$-модификации достаточно хорошо вскрывается в автоклавных условиях (рис.4-7, табл.2).

Один из самых распространенных методов планирования эксперимента – метод Дж.Бокса-К.Уилсона, или метод крутого восхождения [1] – рассчитан на тщательное

*Таблица 1*

**Вскрываемость глинозема**

| Параметры | Температура обжига, °С | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1000 | 1050 | 1100 | 1150 | 1200 | 1250 |
| $Na_2O_к$, г·дм$^{-1}$ | 254,2 | 266,6 | 263,5 | 254,2 | 263,8 | 263,5 |
| $Al_2O_3$, г·дм$^{-1}$ | 179,8 | 183,9 | 179,9 | 171,9 | 167,7 | 160,1 |
| $\alpha_к$ | 2,32 | 2,38 | 2,41 | 2,43 | 2,59 | 2,71 |
| Извлечение в раствор, % | 98,9 | 96,4 | 95,4 | 94,5 | 88,8 | 84,9 |

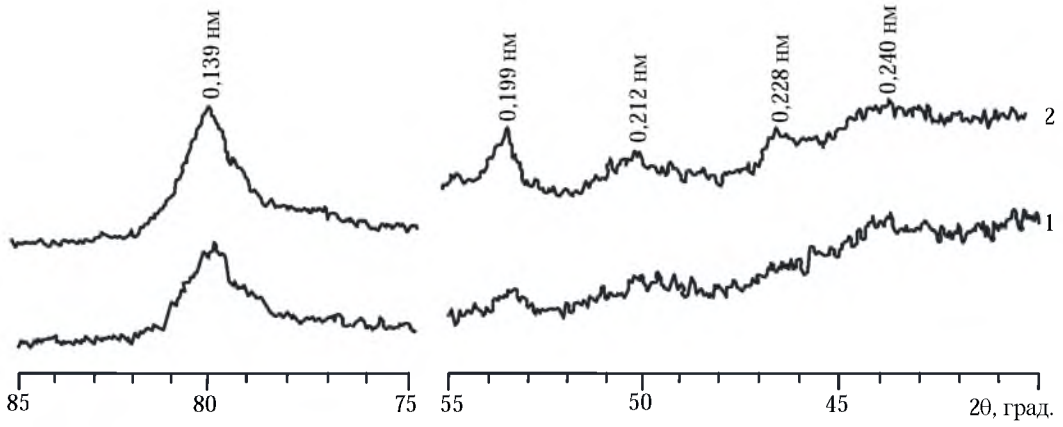


Рис.4. Дифрактограмма обожженных при температуре 1050 °С продуктов. Основная фаза – плохо раскристаллизованный γ-$Al_2O_3$

1 – обожженный материал, 2 – обожженный материал после выщелачивания

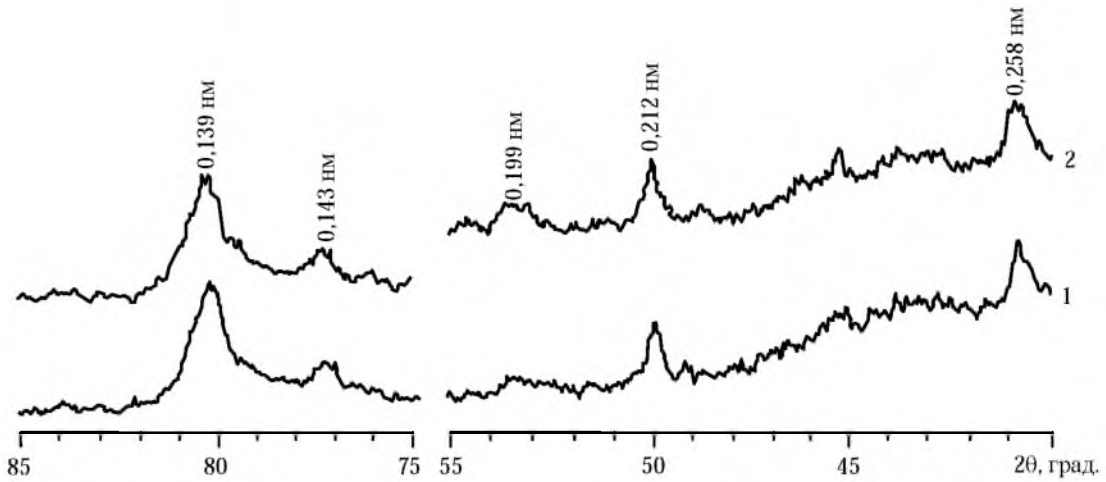


Рис.5. Дифрактограмма обожженных при температуре 1100 °С продуктов. Основные фазы – хорошо раскристаллизованные γ-$Al_2O_3$, χ-$Al_2O_3$

Условные обозначения см. на рис.4

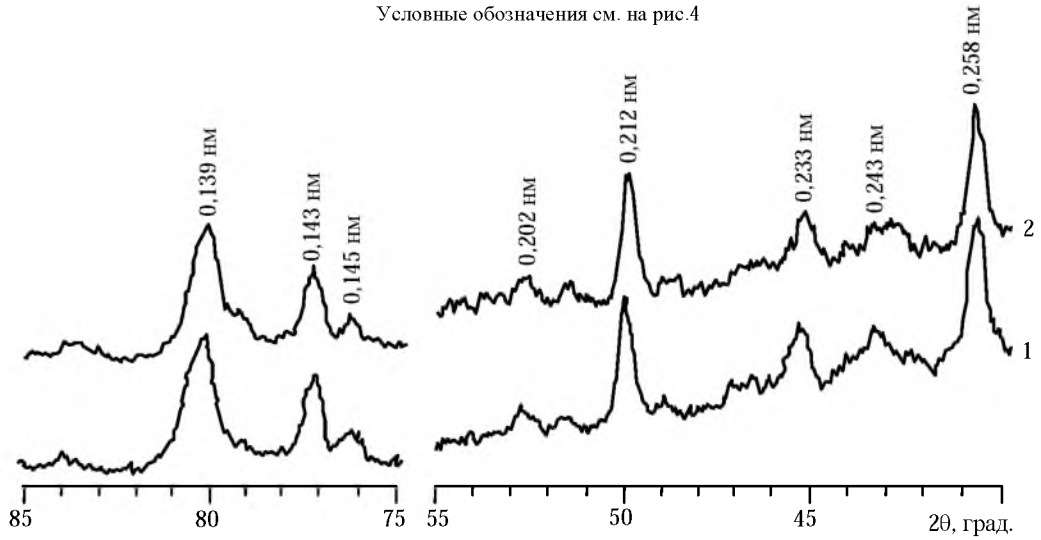


Рис.6. Дифрактограмма обожженных при температуре 1200 °С продуктов. Основная фаза – хорошо раскристаллизованная χ-$Al_2O_3$

Условные обозначения см. на рис.4

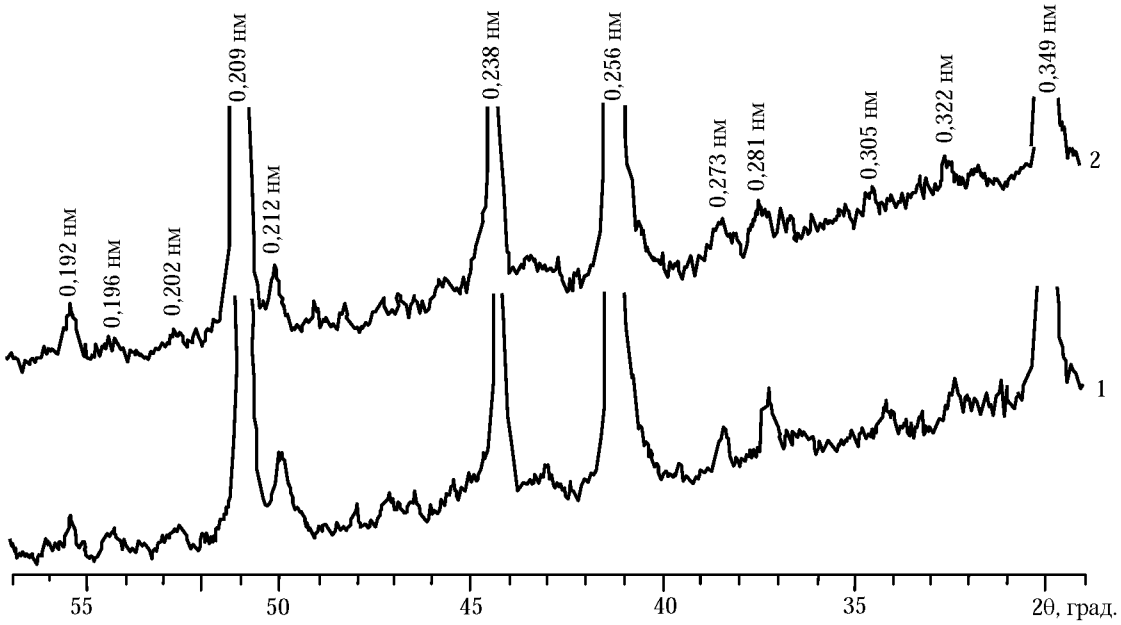


Рис.7. Дифрактограмма обожженных при температуре 1250 °С продуктов. Основная фаза – хорошо раскристаллизованная α-$Al_2O_3$, незначительное количество χ и Θ

Условные обозначения см. на рис.4

*Таблица 2*

**Кристаллооптический анализ обожженных образцов**

| Обжиг, °С | Характеристика образцов |
|---|---|
| 1000 | Проба на 99 % состоит из β-$Al_2O_3$ ($N_{ср}$ ~ 1,680-1,684, редко 1,689); $N_q$–$N_p$ – среднее. Единичные зерна γ-$Al_2O_3$ ($N_{ср}$ ~ 1,697, изотропный). Размер зерен 9-120 мкм, преобладают 30-45 мкм |
| 1050 | На 90 % проба состоит из фазы, имеющей $N_{ср}$ ~ 1,689 ± 0,004; $N_q$–$N_p$ – среднее. Единичные зерна γ-$Al_2O_3$. В отличие от предыдущей мелкозернистая |
| 1100 | Значительное количество фазы $N_{ср}$ < 1,74. Проба более равнозернистая с размером зерен 9-60 мкм, преобладают 15-30 мкм |
| 1150 | Более крупнозернистая, чем предыдущая. Размер зерен 15-225 мкм, преобладают 40-75 мкм. Зерна I фазы – кристаллы, тройниковые сростки $N_{ср}$ ~ 1,74; $N_q - N_p$ ~ 0,008; бесцветные, почти не содержат включений. Зерна мелкие, реже среднекрупные. Фазы не более 10 %. Зерна II фазы с $N_{ср} \leq 1{,}74$; $N_q$–$N_p$ > 0,008 до 0,01; большое число включений. Общее количество α-фазы $Al_2O_3$ ~ 50 % |
| 1200 | В основном идентична предыдущей пробе. Изменениями затронуты почти все зерна |

изучение поверхности отклика. Число опытов для отсеивающих экспериментов можно резко сократить, если наложить некоторые дополнительные ограничения при самой постановке задачи. В 1956 г. Ф.Сатерзвайтом был предложен метод случайного баланса. Идея метода заключается в постановке эксперимента по плану, содержащему координаты точек, выбранных случайным образом. Число точек должно превышать число факторов. Если постулировать, что не все факторы будут оказывать влияние на процесс, то можно реализовать сверхнасыщенный план. При этом число точек будет меньше числа факторов, взятых на подозрение.

Опыты по определению примесей, влияющих на процесс образования корунда, проводили с использованием сверхнасыщенного плана. Для этого в образцы обжигаемого гидроксида алюминия вносили различные добавки (1 % каждой) по плану (табл.3) с минимальной неортогональностью для выделенных

*Таблица 3*

**План внесения добавок по методу случайного баланса**

| Добавка | Номер опыта | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| $Li_2CO_3$ | + | + | – | + | + | + | – | – | – | + | – | – |
| MgO | + | – | + | + | + | – | – | – | + | – | – | + |
| CaO | + | + | + | + | – | – | – | + | – | – | + | – |
| $CaF_2$ | + | + | + | + | – | – | – | + | – | – | + | – |
| NaF | + | + | – | – | – | + | – | – | + | – | + | + |
| $AlF_3$ | + | – | – | – | + | – | – | + | – | + | + | + |
| $Cr_2O_3$ | + | – | – | + | – | – | + | – | + | + | + | – |
| $Fe_2O_3$ | + | – | + | – | – | + | – | + | + | + | – | – |
| NaCl | + | + | – | – | + | – | + | + | + | – | – | – |
| KCl | + | – | – | + | – | + | + | + | – | – | – | + |
| $TiO_2$ | + | – | + | – | + | + | + | – | – | – | + | – |
| $Na_2CO_3$ | – | – | + | – | + | + | + | + | + | – | – | – |
| NaOH | – | – | + | + | + | + | – | – | + | + | – | – |
| CoO | – | – | – | + | – | + | + | + | + | + | – | – |
| $H_2SiO_3$ | – | – | + | + | + | – | + | – | + | – | + | – |
| $K_2SO_4$ | – | – | + | + | – | + | + | + | – | – | + | – |

*Примечание.* Плюс – добавка внесена.

линейных эффектов (дисперсия $G\{r\} = 13{,}1$) [7]. Было проведено три серии опытов при температурах 1050; 1100 и 1150 °С.

По данным гидрохимического опробования, рентгеноструктурного и кристаллооптического анализов обожженного с различными добавками гидроксида алюминия проводили ранжирование. При этом в качестве выбранной шкалы было принято содержание $\alpha$-$Al_2O_3$, определяемое в процентах. Статистический анализ позволил выявить добавки, существенно влияющие на процесс образования корунда. Так, фтористые соединения натрия, кальция, алюминия, оксиды железа и хрома способствуют образованию $\alpha$-$Al_2O_3$. Противоположное влияние оказывают оксид натрия, соединения лития и диоксид титана.

## Выводы

Результаты эксперимента подтвердили имеющиеся литературные данные. Кроме этого, было оценено влияние диоксида титана и оксида хрома. Вероятно, именно этим объясняется содержание формулировки предмета изобретения на способ получения активной альфа-окиси алюминия [11], где в качестве спекающей добавки предложено использовать окиси железа или хрома при ограничении до 0,1 % окиси натрия и окиси титана.

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Адлер Ю.П.* Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П.Адлер, Е.В.Маркова, Ю.В.Грановский. М., 1976. 280 с.

2. *Арлюк Т.А.* О дегидратации гидроокиси алюминия, отличающейся способом получения / Т.А.Арлюк, Г.В.Телятников // Цветные металлы. 1977. № 8. С.44-47.

3. *Арлюк Т.А.* О факторах, влияющих на скорость кристаллизации глинозема. / Т.А.Арлюк, Г.В.Телятников, Т.Н.Кухоткина // Труды ВАМИ. 1974. № 88. С.105-109.

4. *Гопиенко Г.Н.* Влияние различных минерализаторов на образование $\alpha$-$Al_2O_3$ из гидраргиллита и бемита / Г.Н.Гопиенко, Т.А.Заварицкая, Л.А.Пашкевич // Цветные металлы. 1970. № 4. С.53-55.

5. *Калинина А.М.* О полиморфизме и термических превращениях окиси алюминия // Материалы Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. Новосибирск, 1960. С.5-14.

6. *Наумчик А.Н.* Производство глинозема: Учеб. пособие / А.Н.Наумчик, О.А.Дубовиков. Л., 1987. 99 с.

7. *Налимов В.В.* Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В.В.Налимов, Н.А.Чернова. М., 1965. 340 с.

8. Обжиг бокситов Курской магнитной аномалии / А.И.Иванов, Ю.К.Талько-Побыванец, В.Н.Клекль, Н.И.Голивкин // Цветная металлургия. 1977. № 2. С.27-30.

9. *Ткач О.Д.* Влияние времени термообработки гидроокиси алюминия на поверхность получившихся активных окислов / О.Д.Ткач, В.В.Онуфриенок // ЖПХ. 1979. Вып.1. № 52. С.30-33.

10. *Taichi Sato*. Thermal Transformation of Alumina Trihidrate, Hydrargillite // Apll. Chem., 1964. Vol. 14. № 7. P.303-308.

11. Пат. 2235086 Франция. CO1F7/02 Способ получения спеканием активной альфа-окиси алюминия / Б. Роберт. Заявл. 25.06.74. Опубл. 28.02.75.

## REFERENCES

1. *Adler Ju.P., Markova E.V., Granovsky Ju.V.* Experiment planning by search of optimum conditions. Moscow, 1976. 280 p.

2. *Arljuk T.A., Teljatnikov G.V.* About degradation of hydroxides of the aluminum, different in the way of reception // Nonferrous metals. 1977. N 8. P.44-47.

3. *Arljuk T.A., Teljatnikov G.V., Kuhotkina T.N.* About the factors influencing for speed of crystallization of alumina // Works by VAMI. 1974. N 88. P.105-109.

4. *Gopienko G.N, Zavaritskaja T.A., Pashkevich L.A.* Influence various mineralizer on formation $\alpha$-$Al_2O_3$ from hydrargillite and boehmite // Nonferrous materials. 1970. N 4. P.53-55.

5. *Kalinina A.M.* About polymorphism and thermal transformations of an oxide of aluminum // Materials of All-Union meeting on chemistry and technology of alumina. Novosibirsk, 1960. P.5-14.

6. *Naumchik A.N., Dubovikov O.A.* Alumina manufacture. Leningrad, 1987. 99 p.

7. *Nalimov V.V., Chernova N.A.* Statistical methods of planning of extreme experiments. Moscow, 1965. 340 p.

8. *Ivanov A.I., Talko-Pobyvanej J.K., Klekl V.N, Golivkin N.I.* The burning roasting of bauxites of Kursk magnetic anomaly // Nonferrous metallurgy. 1977. N 2. P.27-30.

9. *Tkach O.D., Onufrienok V.V.* Influence of time of heat treatment of a hydroxide of aluminum on a surface of the turned out active oxides // MAC. 1979. N 52. Issue 1. P.30-33.

10. *Taichi Sato.* Thermal Transformation of Alumina Trihidrate, Hydrargillite // Apll. Chem., 1964. Vol. 14. N 7. P.303-308.

11. Pat.2235086 France.CO1F7/02. A way of reception by sintering active an alpha – aluminum oxides / B.Robert. Publ. 28.02.75.