УДК. 669.053.4.001

О.А.ДУБОВИКОВ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛУБОКОПРОКАЛЕННОГО ГЛИНОЗЕМА

Исследована новая энергосберегающая технология получения глубокопрокаленного глинозема, отличающаяся от существующих тем, что внесение минерализатора бора в виде борной кислоты одновременно нейтрализует остаточное содержание щелочи. Это позволяет проводить обжиг в одну стадию.

Предложен и опробован метод химического контроля за содержанием α-модификации оксида алюминия при кальцинации глинозема. Метод позволяет следить не только за качеством полученного продукта, но и производить количественную оценку содержания в глиноземе корунда. Результаты эксперимента были подтверждены кристаллооптическими и рентгеноструктурными исследованиями.

A new energy saved technology of a heavy calcined alumina receiving has been researched. This technology differs from others in the including of boron mineralize as boracic acid at the same time neutralizing the rest of alkali. It helps us carry out burn at one stage.

The method of chemical control over the content of oxide aluminum α-modification during the alumina calcine was proposed and researched. The method allow us not only to control over the received product quality, but also to conduct qualitative evaluation of oxide aluminum content calcine. The experiments result were confirmed by crystal-optical and X-ray structural researches.

При получении специальных марок глинозема большое внимание уделяется фазовому составу, контроль за которым на предприятиях осуществляют кристаллооптическим способом по показателю преломления агрегатов с последующим их подсчетом. Однако данный способ обладает рядом недостатков. Так, наряду с трудоемкостью проведения он остается субъективным методом. Для определения возможности использования рентгеноструктурного метода анализа по определению не только качественного, но и количественного состава нами были проведены исследования. Снимались дифрактограммы образцов с различным содержанием α-модификации глинозема. В качестве 100 % корунда использовался плавленый глинозем цеха белого электрокорунда. Плав измельчался в пробоистирателе и подвергался выщелачиванию в соляной кислоте для удаления железа. Затем промывался, отделялся центрифугированием от жидкой фазы, обезвоживался в сушильном шкафу и рассеивался на фракции. Выход фракции –53 мкм составлял 100 %.

С целью получения образцов глинозема с содержанием 95, 90 и 85 % α-модификации Al_2O_3 добавлялись навески промышленного гидроксида алюминия, предварительно обожженного при 1100 °С.

Набор межплоскостных расстояний (0,209, 0,232, 0,255 и 0,349 нм) и (0,212, 0,257 и 0,281 нм), характерных для кристаллической решетки, соответственно α- и γ-модификаций Al_2O_3, позволяет провести только качественную, но не количественную оценку [5].

Зная о различной химической активности модификаций глинозема [6], была запланирована серия опытов. Образцы корунда и обожженного при 1100 °С гидроксида алюминия выщелачивались при различной температуре в течение двух часов раствором NaOH, содержащим ~ 250 г/л Na_2O.

Извлечение оксида алюминия в раствор, с учетом упаривания, определялось по выражению

$$\frac{C_{Al_2O_3}}{m} V \frac{C^{í}_{Na_2O}}{C^{ê}_{Na_2O}} 100\ \%,$$

где $C_{Al_2O_3}$ – содержание оксида алюминия, г/л; $C^{н}_{Na_2O}, C^{к}_{Na_2O}$ – исходное и конечное содержание оксида натрия соответственно, г/л; m – масса навески, г; V – объем раствора, л.

Оптимальным, с точки зрения объема информации, является температурный интервал 100-150 °С (рис.1), а учитывая, что выше точки кипения раствора необходимо применение автоклавов, усложняющих процесс, была выбрана температура 110 °С.

Далее проводилось химическое опробование специальных марок глинозема при соблюдении оптимальных условий, определенных выше. Образцы более чем на 94 % состояли из α-модификации, что косвенно было подтверждено рентгеноструктурным анализом (табл.1).

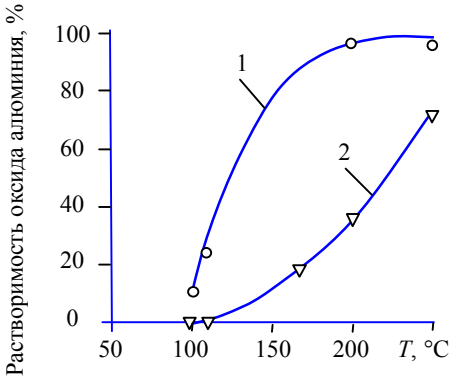


Рис.1. Влияние температуры выщелачивания на растворимость оксида алюминия

1 – γ-модификация Al_2O_3; 2 – α-модификация Al_2O_3

Из табл.1 видно, что извлечение оксида алюминия при выщелачивании глинозема данного фазового состава не превышает грамма на литр раствора.

Таблица 1

Результаты химического опробования специальных марок глинозема

Проба	Навеска, г	Содержание в растворе, г/л				Извлечение в раствор, %	Время выщелачивания, мин
		$Na_2O_{общ}$	$Na_2O_к$	Al_2O_3	SiO_2		
Щелочной раствор							
Щелочной раствор чистый	Нет	291,3	290,1	–	0,65	Нет	60
	– " –	308,7	308,2	–	0,55	– " –	60
	– " –	291,7	290,6	–	0,97	– " –	120
	– " –	302,1	301,5	–	1,00	– " –	120
Япония	5,9598	286,1	280,5	0,18	0,74	0,28	120
США	1,3955	302,6	300,7	0,15	0,80	0,94	120
Англия	2,1770	310,2	306,9	0,15	1,05	0,59	120
Венгрия	3,4318	298,1	291,4	0,10	1,05	0,26	120
Россия	3,9121	292,1	285,2	0,15	0,80	0,35	120

Таблица 2

Основные различия проб в содержании микропримесей, % по массе

Элемент	Япония	США	Англия	Венгрия	Россия				
Be	–	–	–	10^{-4}-10^{-3}	–	–	–	–	–
Si	0,1-0,3	0,3-1	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,3	0,1-0,3
Mn	$\le 10^{-3}$	10^{-3}-10^{-2}	10^{-3}-10^{-2}	10^{-3}-10^{-2}	10^{-3}-10^{-2}	10^{-3}-10^{-2}	10^{-3}-10^{-2}	10^{-3}-10^{-2}	$\le 10^{-3}$
Cr	–	–	–	–	$\le 10^{-2}$	–	–	$\le 10^{-2}$	–
Fe	0,1-1	~1	0,1-1	0,1-1	0,1-1	10^{-2}-10^{-1}	10^{-2}-10^{-1}	10^{-2}-10^{-1}	10^{-2}-10^{-1}
Ni	–	–	–	$\le 10^{-3}$	–	$\le 10^{-3}$	$\le 10^{-3}$	$\le 10^{-3}$	$\le 10^{-3}$
Mo	–	–	–	$\le 10^{-4}$	–	–	$\le 10^{-4}$	$\le 10^{-4}$	$\le 10^{-4}$
V	–	–	–	10^{-3}-10^{-2}	–	–	$\le 10^{-3}$	$\le 10^{-3}$	$\le 10^{-3}$
Na	0,1-1	10^{-2}-10^{-1}	0,1-1	0,1-1	0,1-1	0,1-1	0,1-1	0,1-1	0,1-1
Zn	–	–	–	$<10^{-2}$	–	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	$<10^{-2}$	–
B	$>>10^{-2}$	$>>10^{-2}$	$>>10^{-2}$	$>>10^{-2}$	10^{-3}-10^{-2}	10^{-3}-10^{-2}	$>>10^{-2}$	10^{-3}-10^{-2}	10^{-3}-10^{-2}

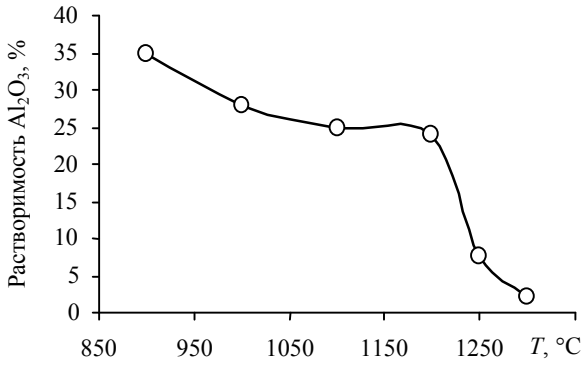


Рис.2. Зависимость растворимости оксида алюминия от температуры прокалки

Полуколичественным спектральным анализом во всех образцах специальных марок глинозема было обнаружено содержание Si, Mn, Fe, Na и повышенное содержание B [2, 4, 7] в зарубежных образцах по сравнению с отечественными (табл.2).

Возможность использования борной кислоты в качестве минерализатора фазовых превращений глинозема исследовалась следующим образом. Промышленный гидроксид алюминия прокаливался для удаления воды в муфельной печи при 500 °C. Затем навеска материала в алундовом тигле помещалась в печь с программным регулирова-

Таблица 3

Влияние условий прокалки и внесения минерализатора на оксид алюминия

Условия прокалки		Навеска, г	Содержание раствора, г/л			Извлечение в раствор, %
Температура, °C	Выдержка, мин		$Na_2O_{общ}$	$Na_2O_к$	Al_2O_3	
Без минерализатора						
900	Нет	5,0378	300,7	298,1	20,2	35,19
1000	– " –	4,9596	297,6	295,1	16,3	29,17
1100	– " –	4,9968	322,4	317,7	15,0	24,57
1200	– " –	4,5922	305,3	301,1	12,5	23,53
1250	– " –	6,4290	313,2	311,7	5,7	7,47
1300	– " –	5,0014	280,5	–	1,1	2,07
1300	60	4,9629	256,0	252,3	1,2	2,20
1-й вариант внесения минерализатора						
900	Нет	4,9999	265,0	260,0	34,4	61,38
1000	– " –	5,0005	268,0	266,6	17,1	30,16
1100	– " –	5,0086	242,4	239,0	19,1	37,19
1200	– " –	4,9996	323,7	322,0	23,6	34,47
1250	– " –	5,0022	320,7	285,2	26,1	38,60
1300	– " –	4,9914	308,2	306,9	23,4	35,96
1300	60	5,0042	257,3	256,0	4,26	7,82
1300	60	4,5538	257,5	256,5	4,10	8,26
2-й вариант внесения минерализатора						
1100	60	5,4346	296,6	289,8	14,0	22,92
1300	60	5,0170	251,5	250,0	2,9	5,43
1300	60	3,8019	263,5	262,0	5,5	12,98
3-й вариант внесения минерализатора						
1100	Нет	5,0010	296,6	296,0	15,4	24,54
1300	– " –	4,9924	281,6	280,5	2,0	3,36
1300	60	4,9866	253,0	248,0	0,27	0,51
1300	60	4,9968	266,5	266,0	0,37	0,66
1300	60	5,0022	254,0	253,0	0,42	0,78
1300	60	4,9460	248,0	247,0	0,40	0,77

нием температурного режима. В нашем случае задавалась скорость нагрева 20 град./мин с последующей временной выдержкой или без нее при максимальной температуре. Охлаждение осуществлялось в печи естественным образом после ее выключения. После охлаждения материал квартовался и подвергался исследованию рентгеноструктурным и химическим методами.

Для сопоставления полученных результатов производился обжиг в температурном интервале 900-1300 °С гидроксида алюминия без минерализатора с последующим химическим опробованием [1, 3, 6].

Результаты по растворимости образцов обожженного материала (рис.2) полностью совпадали с рентгенофазовым анализом. Так, значительное падение растворимости оксида алюминия при температуре обжига выше 1200 °С связано с появлением на дифрактограммах корунда в качестве основной фазы. Кроме этого, из дифрактограммы обожженного продукта до и после выщелачивания замечено, что независимо от температуры обжига растворению подвергается в первую очередь рентгеноаморфный материал, так как на дифрактограммах материала после выщелачивания не наблюдается обогащения какой-либо фазой. Результаты химического опробования и данные рентгеноструктурного анализа хорошо согласовались с характеристиками кристаллооптического метода.

Минерализатор вносился различными способами. Так, гидроксид алюминия обрабатывался при интенсивном перемешивании холодным или нагретым раствором борной кислоты различной концентрации Ж:Т = 5:1. Далее пульпа отфильтровывалась на воронке Бюхнера при разряжении, создаваемом водоструйным насосом, без промывки сушилась и подвергалась термической обработке в заданном температурном режиме. Основные результаты опытов приведены в табл.3.

Обработка нагретым до кипения 10 %-ным раствором борной кислоты (1-й вариант) приводила к тому, что при последующей фильтрации и охлаждении пульпы происходила интенсивная кристаллизации кислоты. В дальнейшем концентрация H_3BO_3 была снижена до концентрации насыщенного раствора (5,04 % при 20 °С). При этом по 2-му варианту гидроксид алюминия обрабатывался при комнатной температуре, а по 3-му варианту – кипящим раствором.

Из табл.3 видно, что достичь характеристик, свойственных специальным маркам глинозема (содержание α-модификации глинозема не менее 94 %), возможно только при внесении минерализатора по 3-му варианту. Напротив, для 1 и 2-го варианта характерно возрастание растворимости глинозема по сравнению с эталонной серией опытов.

ЛИТЕРАТУРА

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

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

3. *Гопиенко Г.Н.* Изменение физико-химических свойств окиси алюминия при кальцинации гидраргиллита и бемита / Г.Н.Гопиенко, Т.А.Заварницкая, О.И.Аракелян // Цветные металлы. 1972. № 3. С. 29-30.

4. *Калинина А.М.* О связи между структурой и характером термических превращений различных соединений окиси алюминия // Химия и технология глинозема: Тез. докл. Новосибирск, 1972. С.360-369.

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

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

7. *Роберт Б.* Способ получения спеканием активной альфа-окиси алюминия / Пат.2235086. Франция. Приоритет ФРГ от 27.06.73. Кл. cosF 7/02. Заявл. 25.06.74. Опубл.28.02.75.