

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

ФЕДОСЕЕВ Дмитрий Васильевич



**СИНТЕЗ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИДА И ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ
Доктор технических наук
В.Н. Бричкин

Санкт-Петербург – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1 Анализ областей применения и способов получения материалов высокой дисперсности, обоснование требований предъявляемых к качеству тонкодисперсного оксида и гидроксида алюминия. Выбор направления исследований.	10
Глава 2 Физико-химические основы разложения алюминатных растворов глинозёмного производства с получением осадков высокой дисперсности ..	22
Глава 3 Экспериментальное исследование закономерностей синтеза тонкодисперсных материалов на основе гидроксида алюминия.	65
Глава 4 Определение показателей при проведении экспериментальных исследований в укрупненном масштабе и наработка экспериментальных образцов.....	118
Глава 5 Разработка и технико-экономическая оценка аппаратурно-технологических решений Синтеза тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия при переработке нефелинового сырья.....	155
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	172
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	177

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. К настоящему времени получение специальных сортов оксидов и гидроксидов алюминия высокой дисперсности оформилось в самостоятельное крупнотоннажное производство, объёмы которого неизменно возрастают, а сферы потребления этой продукции постоянно расширяются, что объясняется высокой эффективностью использования таких материалов как в традиционных областях, так и в современных высокотехнологичных производствах. Среди приоритетных областей применения оксидов и гидроксидов алюминия высокой дисперсности можно выделить их использование в составе катализаторов, композиционных и керамических материалов, в качестве антипиренов, сорбентов, регуляторов гидратации портландцементов, для производства искусственных сапфиров и так далее. При этом возникает необходимость в обеспечении специфических характеристик материалов, включая требования по крупности частиц и однородности фракционного состава, форме частиц и агрегатов, их фазовому составу, содержанию примесей, величине удельной поверхности и пористости, ряду дополнительных требований.

Степень разработанности исследуемого направления. Разработаны и продолжают совершенствоваться способы получения оксидов и гидроксидов алюминия высокой дисперсности, основанные на использовании высокотемпературного и электрохимического окисления алюминия, гидротермального синтеза, золь-гель технологии, гидролитического разложения органических и неорганических соединений алюминия, пиролиза летучих веществ и другие. С учётом возрастающих объёмов потребления таких материалов заметное место может занять их получение в рамках существующих технологических процессов переработки алюминийсодержащего сырья, которое преимущественно ориентировано на выпуск глинозёма металлургических сортов для производства электролитического алюминия. Несмотря на ранее выполненные исследования и работу в этом направлении таких организаций, как ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, ИХТРЭМС КНЦ РАН, МИСИС, УРФУ, Гор-

ный университет, ИТЦ РУСАЛ и производственных коллективов глинозёмных предприятий, проблема получения оксидов и гидроксидов высокой дисперсности с заданными характеристиками далека от своего окончательного решения, а их производство в Российской Федерации заметно отстаёт от мировых лидеров в этой области и существующей потребности.

Исследования выполнялись в соответствии с государственным заданием № 10.1392.2014/К «Исследование технически значимых систем глинозёмного производства, разработка и оптимизация технологических решений для повышения его эффективности» и соглашением № 14.577.21.0127 «Разработка технологии и создание опытной установки для переработки низкосортного алюминиевого сырья».

Цель работы. Научное обоснование синтеза тонкодисперсного оксида и гидроксида алюминия, разработка технических и технологических решений для их производства при переработке нефелинового сырья.

Задачи исследования:

- анализ известных способов получения и областей применения гидроксида и оксида алюминия высокой дисперсности, выбор перспективного способа их получения в технологических системах глинозёмного производства;
- физико-химическое обоснование условий интенсивного зародышеобразования и направленного развития ростовых процессов для получения гидроксида алюминия высокой дисперсности с заданными характеристиками;
- методическая проработка экспериментальных исследований, включая обоснование методов математического планирования и оптимизации технологических режимов;
- экспериментальное исследование закономерностей и показателей осаждения гидроксидов алюминия высокой дисперсности в системах глинозёмного производства, включая их математическое описание;
- определение рациональных технологических режимов получения гидроксида алюминия высокой дисперсности применительно к условиям су-

существующего производственного комплекса и уточнённых технологических показателей процесса по результатам укрупнённого эксперимента с отработкой режимов промывки и кальцинации гидроксида алюминия;

- разработка аппаратурно-технологической схемы получения тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия при переработке нефелинового сырья и оценка эффективности разработанных технических решений.

Объект исследования: технология комплексной переработки нефелинового сырья.

Предмет исследования: разработка научно обоснованных технических решений для получения оксида и гидроксида алюминия высокой дисперсности применительно к существующему производству глинозёма.

Методология и методы исследования. В работе были использованы экспериментальные и теоретические методы исследований, включая термодинамический и кинетический анализ систем и протекающих в них процессов, математическое и физическое моделирование технологических процессов. Для изучения свойств и составов жидких и твердых технологических продуктов использовались физические и физико-химические методы: дифференциально-термический анализ, оптическая микроскопия, лазерный микроанализ фракционного состава, рентгенофлуоресцентная спектроскопия и рентгеновская дифрактометрия, классический химический анализ. На отдельных этапах работы применялись известные отраслевые методики, а обработка данных выполнялась с использованием стандартных программных пакетов.

Научная новизна работы:

1. Показан динамический характер границы метастабильной устойчивости щелочных алюминатных растворов для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от скорости их нейтрализации углекислым газом и её расширение с понижением температуры, а также обоснована возможность развития плёночного механизма формирования устойчивых кристаллических зародышей и получение на этой основе осадков высокой дисперсности при нейтра-

лизации растворов промышленного состава.

2. Установлено явление изотермического растворения термоактивированного гиббсита в метастабильных алюминатно-щелочных растворах промышленного состава с увеличением их концентрации относительно начального уровня более чем на 30г/л, что в условиях декомпозиции алюминатных растворов приводит к интенсивному зародышеобразованию, перекристаллизации затравки и получению осадка гидроксида алюминия высокой дисперсности.

3. Разработан способ разложения алюминатных растворов, отличающийся тем, что разложение алюминатного раствора выполняется путём карбонизации при температуре от 20 до 40°C, при начальной концентрации каустической щёлочи в растворе от 26 до 95г/л в пересчёте на Na_2O_k и каустическом модуле раствора от 1,5 до 1,9, при содержании CO_2 в газе от 12 до 98% и скорости нейтрализации каустической щёлочи, составляющей в пересчёте на Na_2O_k от 2,2 до 80 г/л·час, до достижения требуемой концентрации углекислой щёлочи и степени разложения алюминатного раствора, что обеспечивает получение гидроксида алюминия высокой дисперсности, обладающего частицами заданной структуры и с высоким выходом конечного продукта (Патент РФ №RU2638847C1

4. Разработан способ получения гидроксида алюминия, отличающийся тем, что декомпозиция алюминатного раствора выполняется при введении затравки в количестве от 20 до 100 г/л, в качестве которой используется гидроксид алюминия после его термической обработки с высокоскоростным нагревом частиц до температуры 340-630°C и их последующим охлаждением, технический результат которого заключается в получении высокодисперсного гидроксида алюминия и оксида алюминия на его основе с заданным средним диаметром частиц при высокой скорости и полноте завершения технологического процесса (Патент РФ №RU2612288C1).

Основные защищаемые положения:

1. Получение гидроксида алюминия высокой дисперсности при перера-

ботке алюминатных растворов глинозёмного производства достигается их карбонизацией в температурном диапазоне от 10 до 80°C и установленном режиме процесса по концентрации раствора, составу газа, скорости и продолжительности его подачи или декомпозицией с использованием термоактивированной затравки, отличающейся фазовым составом от продуктов массовой кристаллизации (гиббсита).

2. Технологическая схема получения гидроксида и оксида алюминия высокой дисперсности при переработке нефелинового сырья должна включать выделение требуемых по объёму потоков алюминатных растворов после 1-ой и 2-ой стадии обескремнивания, их дополнительную подготовку с достижением заданных характеристик по температуре и концентрации, проведение процесса разложения способом карбонизации или декомпозиции в установленном режиме, отделение и промывку осадков, их сушку или кальцинацию с получением конечных продуктов.

Практическая значимость работы:

1. Совокупность полученных результатов имеет значение для формулировки научно-технологических задач последующего развития технологии получения оксидов и гидроксидов алюминия высокой дисперсности и оптимизации её технологических режимов, а также для подготовки исходных данных на проведение опытно-конструкторских и проектно-технологических работ, обеспечивающих создание опытно-промышленной технологической линии получения гидроксида и оксида алюминия высокой дисперсности;

2. Методические разработки представляют интерес для их использования при выполнении исследований применительно к аналогичным процессам и системам, в том числе при выполнении экспериментальных исследований в рамках подготовки квалификационных работ разных уровней;

3. Научные и практические результаты рекомендуется использовать в учебном процессе с их включением в лекционные курсы и лабораторные практикумы при реализации основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки «Металлургия»

и программ подготовки научно-педагогических кадров высшей квалификации по направлению 22.06.01 «Технологии материалов» и профилю программы «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов».

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертации.

Научные положения и выводы диссертационной работы базируются на фундаментальных закономерностях теории металлургических процессов, базовых положениях производства алюминия и попутной продукции, а также результатах выполненных экспериментальных исследований. Основные результаты диссертационной работы соотносятся с ранее выполненными исследованиями и объясняются с позиций теории глинозёмного производства. Достоверность результатов подтверждается корректностью постановки и проведения экспериментальных исследований, выполненных в лабораторном и укрупнено-лабораторном масштабе, применением статистических методов обработки данных, а также использованием современного технологического и аналитического оборудования.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации докладывались на Российских и международных научных конференциях: 10-ый Коллоквиум молодых учёных Фрайберга и Санкт-Петербурга, Технический университет «Фрайбергская горная академия», Фрайберг (Германия), 18-20 июня 2015; Нанозифика и наноматериалы 2015, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, 24 – 25 ноября 2015 г; III Международная научно-практическая конференция «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке», Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, 20 – 21 октября 2016 г; IX Международной конгресс Цветные металлы и минералы 2017, Красноярск, 11 – 15 сентября 2017 г.

Публикации.

Основные результаты исследования опубликованы в 8 научных рабо-

тах: 2 статьи в изданиях ВАК, 4 публикации в сборниках докладов, 2 патента на изобретение.

Объем и структура работы: Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и библиографического списка, включающего 118 наименований. Работа изложена на 190 страницах машинописного текста, содержит 39 таблиц и 88 рисунков.

Личный вклад автора: состоит в анализе существующих способов получения тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия, физико-химическом обосновании условий выделения гидроксида алюминия высокой дисперсности из щелочных алюминатных растворов, планировании и проведении экспериментальных исследований в лабораторном и укрупнённо-лабораторном масштабе, разработке технических решений, обработке и обобщении полученных результатов, а также их апробации и подготовке материалов к публикации.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ И СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОЙ ДИСПЕРСНОСТИ, ОБОСНОВАНИЕ ТРЕБОВАНИЙ ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫХ К КАЧЕСТВУ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА И ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ. ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.

В настоящий момент на территории Российской Федерации отсутствует серийное производство тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия. Большая часть потребителей импортирует данные продукты из-за границы, что в конечном итоге сказывается на высокой стоимости мелкодисперсных порошков на основе гидроксида алюминия.

В таблице 1.1 представлена статистика импорта тонкодисперсных гидроксидов и оксидов алюминия, а также средняя стоимость в \$/кг за последние 4 года. Анализ импорта проведен на основе актуальных данных с сайта Федеральной Таможенной службы [1].

Таблица 1.1 – Статистика импорта и средняя стоимость тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия за период 2014-2018 г.

Страна	Вес, кг	Стоимость, \$	Стоимость за 1кг в \$
Бельгия	3500,8	3564,34	0,98
Китай	1659398,9	1445556,06	1,15
Германия	39552298,90	11691221,84	3,38
Дания	850,55	40166,29	0,02
Испания	50238046,55	18601184,69	2,70
Франция	14915	70206,16	0,21
Греция	51375	263635,91	0,19
Венгрия	715151	508391,73	1,41
Италия	103083,2	151934,48	0,68
Казахстан	9000	15014,17	0,60
Нидерланды	6123375,613	2903578,55	2,11
Турция	3240000	860048,82	3,77

Продолжение таблицы 1.1

Украина	3921800	1063375	3,69
США	736152,505	1084630,73	0,68
Япония	3400	34431,52	0,10
Корея	0,756	99,5	0,01
Эстония	20000	115800	0,17
Индия	44000	12113,12	3,63
Латвия	2000	5523,19	0,36
Австрия	0,04	128,21	0,00
Канада	10362,139	19883,14	0,52
Швейцария	1080	8897,71	0,12
Великобритания	886,806	3910,06	0,23
Румыния	2604950	528052,17	4,93

Наиболее популярные направления импорта тонкодисперсных порошков на основе гидроксида и оксида алюминия осуществляется из таких стран, как Испания, Германия, Дания (рисунок 1.1). Дорогостоящие продукты импортируются по цене 3-5\$ за килограмм из Румынии, Индии, Германии и Испании (рисунок 1.2).



Рисунок 1.1 - Объем импорта тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия за 2014-2018 г.

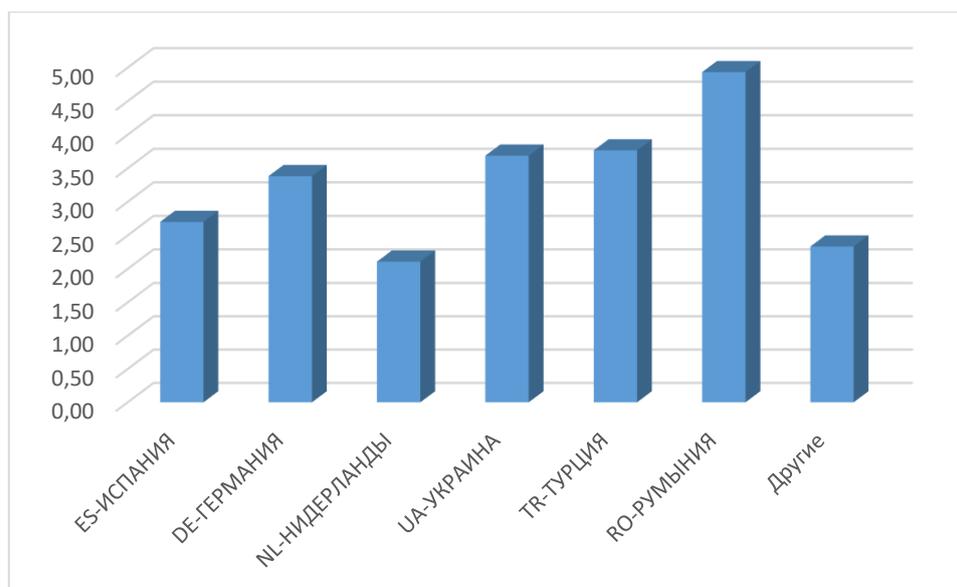


Рисунок 1.2 - Средняя стоимость за килограмм тонкодисперсных гидроксидов и оксидов алюминия, импортируемых из-за рубежа.

Основные сферы применения тонкодисперсных продуктов на основе гидроксида и оксида алюминия состоят из следующих отраслей:

- Антипирены [2].

Мировое потребление антипиренов с каждым годом увеличивается на 3-5%. Основные потребители антипиренов: Америка, Япония, Китай и многие другие страны Азии. На рисунке 1.3 приведена сравнительная статистика импорта антипиренов за 2015 и 2018 года. Основные компоненты, которые являются ключевой составляющей при производстве антипиренов являются такие продукты, как: тригидроксид алюминия [3] – $\text{Al}(\text{OH})_3$; гидроксид магния [3] - $\text{Mg}(\text{OH})_2$; бромированные (бром содержащие [4]) антипирены (декабромдифениловый эфир, гексабромциклододекан и др.); оксид сурьмы - Sb_2O_3 ; органофосфорные соединения (фосфатные эфиры, амиды, фосфиновые кислоты и их сложные эфиры). Общий объем потребления (рисунок 1.4) бромированных антипиренов, органофосфорных соединений и хлоридов составляет около 45% от общего объема потребления за 2015 год. Потребление $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 38%.

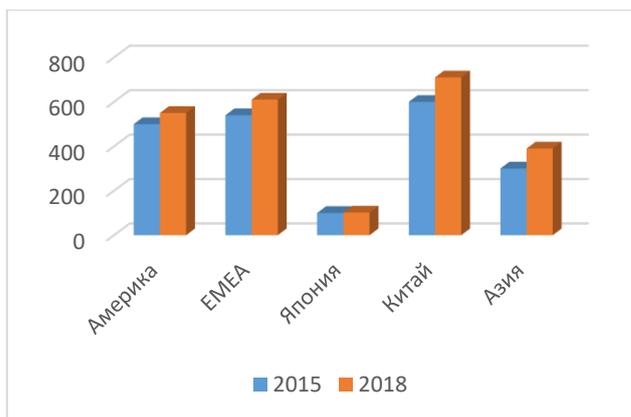


Рисунок 1.3 - Сравнительная статистика импорта антипиренов на основе тонкодисперсных гидроксидов и оксидов алюминия за 2015-2018 года. Общий объем импорта составил около 2,3 млн. тонн за 2015 год.

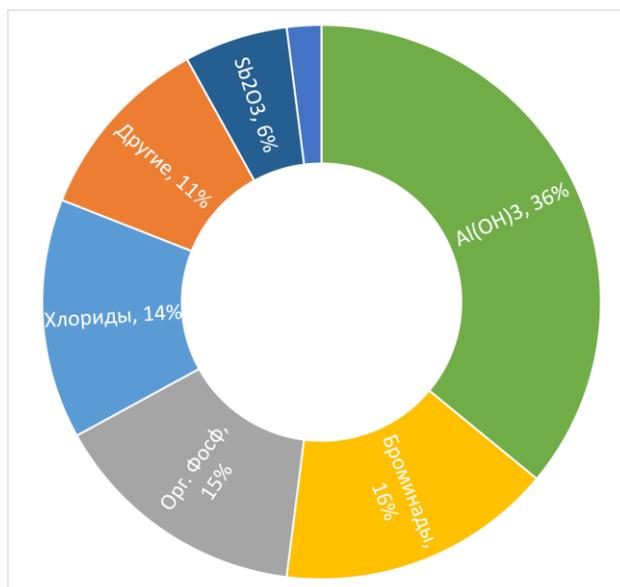


Рисунок 1.4 - Общий объем потребления продуктов для синтеза антипиренов на основе статистики за 2015 год.

Производители антипиренов предъявляют требования по физическим и физико-химическим свойствам для каждого компонента, который используется на производстве [5-8]. В частности, нами выявлена основная характеристика – крупность тригидрида алюминия, которая представлена в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Основные виды гидроксидов алюминия и их крупность, которые используются для производства антипиренов

Вид Al(OH) ₃	Крупные осадки	Тонкоизмельченные	Осажденные
Среднемедианный диаметр частиц, мкм	40-80	2,5-20	0,8-2,5

Особый интерес и наиболее дорогую стоимость среди гидроксидов алюминия представляют тонкодисперсные осадки, цена на которые в десятки раз превышает среднюю стоимость металлургического глинозема Г-00, Г-000.

Применение тригидроксида алюминия в качестве составляющей оболочки для кабелей позволяет сократить выбросы токсичных материалов, сведя их к минимуму. Правильно подобранная система компонентов в соответствии с технологически-значимыми параметрами, позволяет получить относительно дешевый ингибитор горения, который выделяет минимальное количество токсичных веществ при разложении.

Механизм действия антипиренов на основе гидроксида алюминия описывается эндотермической реакцией с выделением трех молей воды. Разложение проходит под воздействием достаточно высоких температур. За счет выделения воды, происходит разбавление горючих и токсичных газов, которые образуются при горении кабельных оболочек или иных изделий из ПВХ. В результате горения, $3\text{H}_2\text{O}$ повышают точку горения материала, пропорционально уменьшая скорость горения веществ. По завершению реакции разложения тригидрата алюминия, происходит образование теплоизолирующего слоя, который предотвращает выделение дыма.



Интенсивность терморазложения гидроксида алюминия напрямую зависит от гранулометрического состава, который задает площадь поверхности используемого реагента. Рабочий температурный интервал гидроксидных антипиренов находится в пределах от 190 до 230°C.

Известен способ получения мелкодисперсного гидроксида алюминия, согласно которому происходит смешение алюминатного раствора с измельченной затравкой, выдержка полученной суспензии при перемешивании и ее обработка углекислым газом с последующим отделением осадка [9]. Характер производства гидроксида алюминия при совмещении нескольких процессах роста кристаллов, не позволяет использовать оборудование для одновременной декомпозиции и карбонизации при переработке нефелинового сырья, т.к. большая часть времени будет уделена сверхтонкому измельчению гидроксида во время процесса выкручивания.

Для получения нанодисперсных тригидратов алюминия с заданным

размером крупности и правильно сформированным кристаллами используют вибрационные или шаровые мельницы, которые позволяют измельчать частицы гидроксида алюминия до 1 - 10 мкм. [10]. Такая технология производства гидроксида и оксида алюминия освоена компанией Nabaltec. По регламенту проводится дополнительное доизмельчение в шаровой мельнице пересаженного гидроксида алюминия.

- Пластмассы.

Тригидроксид алюминия используется для синтеза поливинилхлорида, акрилатных полиэстеров, полиэфиров. Тонко измельченный ТГА, произведенный процессом осаждения или тонкого перетирания, из сорта, поверхностно-обработанного ТГА, можно использовать в производстве проводов и кабелей, главным образом это касается ПВХ. ТГА оказывает следующие воздействия, подавляющие горение: охлаждение полимера и уменьшение количества продуктов пиролиза; изоляция подложки посредством сочетания оксида алюминия (производного ТГА при удалении из него воды) с образующимся нагаром; растворение газообразных продуктов горения путем выделения водяного пара. [11].

- Очистка воды и водоподготовка.

Тригидроксид алюминия используется в производстве алюминиевых химикатов, которые позволяют очищать сточные воды от растворенных примесей [12]. Основные сферы применения такого подхода в очистке воды – пищевая и химическая промышленность.

Известен способ [13] получения порошка гидроксида алюминия за счет травления алюминиевой ленты в травильном растворе при различной температуре и длительности. Основным недостатком такого способа является выделение водорода и нерастворимых загрязнений, что представляют особую опасность для здоровья и жизни человека.

Способ получения высокодисперсного гидроксида алюминия с дальнейшей коагуляцией включает в себя обработку золи гидрооксида алюминия в коаксиальном электролизере при анодной плотности тока 300-500 А/м². По-

лученный осадок выкручивают в маточном растворе, далее подвергают термической обработке при 500-550°C с целью получения оксида алюминия [14]. Синтезированные осадки также могут быть использованы в качестве модифицирующих добавок для полимерных и строительных материалов [15].

По химическому составу гидроксид алюминия подразделяется не только на: тригидраты, из которых наибольшее значение для приготовления катализаторов имеет гиббсит и байерит, но и на моногидраты – хорошо окристаллизованные [16] бёмит и диаспор и плохо окристаллизованный псевдобёмит, аморфный оксид алюминия переменного состава.

- Производство катализаторов.

Нанопорошки гидроксида алюминия, в частности на основе бёмита, являются наиболее ценным сырьем в производстве формованной продукции из оксида алюминия, так как из них можно получить осушители, катализаторы и носители катализаторов [17-20].

Известны способы кристаллизации гидроксида алюминия при различных значениях рН 8-12 из растворов NaAlO_2 . Основным недостатком такого способа является дополнительное использование кислоты при осаждении гидроксидов алюминия различного фазового состава. Стабильность полученных структур, образующихся в результате использования данного способа значительно ниже, чем в алюминатном растворе. В результате этого градиент рабочих параметров значительно выше, чем в алюминатном способе, что приводит к большей фазовой неоднородности образующихся гидроксидов алюминия. [21].

Наиболее распространенный носитель катализаторов гидрогенизационной переработки нефтепродуктов – активный оксид алюминия. Поскольку в составе катализаторов носитель играет роль не только инертного разбавителя, а участвует в формировании активных фаз и служит в качестве структурного промотора, создающего специфическую пористую структуру, способы приготовления и модифицирования активного оксида алюминия являются важной составной частью технологии катализаторов гидрогенизационной пе-

реработки [33].

Активный оксид алюминия высокой чистоты с большой удельной поверхностью может быть получен гидролизом алюминийорганических соединений. В основе способа лежит реакция алюминийорганических соединений и их комплексов с водой в присутствии алифатических, алициклических или ароматических углеводородов либо без них с образованием тонкодисперсной суспензии гидроксида алюминия. Гидроксид алюминия получают гидролизом алкоголятов алюминия, содержащих C2—C2 на каждую группу спиртового остатка, с образованием суспензии, содержащей до 32% оксида алюминия. Водную фазу отделяют от органических продуктов, обрабатывают органическим растворителем (например, алифатическим спиртом C1—C4 или ацетоном) с последующей термической обработкой. Полученный оксид алюминия имеет удельную поверхность от 250—300 до 400—500 м²/г, объем пор от 0,6—1,1 до 2—2,5 см³/г и насыпную плотность от 120—160 до 320—560 кг/м³; он свободен от примесей натрия, железа и серы [22].

Фирма «UnionCarbide» предлагает готовить активный оксид алюминия с использованием двух несмешивающихся фаз: воды и раствора алкоголята алюминия в алифатическом спирте C1—C24 [23]. Реакционную смесь нагревают до температуры образования азеотропной смеси воды со спиртом при атмосферном давлении и снизу-вверх барботируют водяной пар. Из нижней части реактора непрерывно отводят водную суспензию гидратированного оксида алюминия. Сырьем для получения активного оксида алюминия по такой технологии являются алкогольаты алюминия, получающиеся в качестве побочного продукта в процессе Циглера [23].

Для получения оксида алюминия с большой удельной поверхностью [24] гидролиз алкоголятов алюминия рекомендуется проводить в водном растворе, содержащем 8—20% соединения, от которого при термической обработке отщепляется NH₃ и/или CO₂, например, карбонат аммония или мочевины в количестве 5—30% от алкоголята алюминия при температуре 40—90°C. С целью снижения насыпной плотности оксида алюминия гидролиз можно

проводить контактированием алкоголята алюминия с водой, содержащей более 0,6% ионов лития [25].

Фирма «SumitomoChemical» предлагает двухстадийную технологию получения гидроксида алюминия гидролизом алкилалюминиевых соединений. Вначале соединения общей формулы AlR_2R' (где R = H, алкил C₁—C₆ или алкоксил) взаимодействуют с простым эфиром с образованием комплекса, затем протекает неполный гидролиз комплекса в присутствии инертного растворителя при температуре 150°C и перемешивании до взаимодействия 0,8 моль воды с 1 моль комплекса без выделения гидроксида алюминия. Во второй стадии проводят полный гидролиз при повышенной температуре при расходе 2—10 моль воды на 1 моль исходного алюминийорганического соединения [26].

Чистый коллоидный раствор моногидрата алюминия получают взаимодействием 1 моль алкоголята алюминия с 8 моль воды в присутствии 0,03—0,25 моль кислоты, например, азотной, соляной, уксусной, с последующим нагреванием раствора при температуре >80°C.

Таким образом, гидролизом алюминий-органических соединений можно получать активный оксид алюминия высокой чистоты, большой удельной поверхности и высокой пористости. Указанный способ осуществлен в промышленности некоторыми зарубежными фирмами. Недостатками этого способа являются специфичность исходного сырья, необходимость применения органических веществ, а, следовательно, специального оборудования, а также наличие значительных объемов сточных вод [27].

- Производство монокристаллов.

Важная сфера применения гидроксидов и оксидов алюминия – производство керамических материалов для многочисленных применений, выращивание лейкосапфира [28-30]. Алюмооксидные материалы нашли широкое применение и без них невозможно повышение интенсивности работы существующих агрегатов, развитие электронной, приборостроительной, ядерной техники и энергетики [31-32].

Известна установка для получения оксидов алюминия высокой частоты, которая основана на использовании реактора высокого давления и дополнительных средств для гидротермального окисления алюминия. Актуальной задачей при получении оксидов алюминия высокой чистоты по указанной технологии является обеспечение полноты реакции гидротермального окисления алюминия. Несмотря на то, что реактор снабжен средствами для периодической загрузки и перемешивания реагентов, использование в производственном цикле дополнительного оборудования, которое работает под высоким давлением, несет определенную долю затрат и расходов на его обслуживание. [34].

В течение последнего десятилетия активно развивался гидротермальный синтез (ГТС) - перспективный высокопроизводительный метод получения наноструктурного моногидроксида алюминия (бёмита) и технологии его применения в различных областях [35-37]. Одно из основных достоинств ГТС – применение промышленных порошков мелкодисперсного алюминия. Процесс гидротермального синтеза бёмита путем окисления в водной среде микронных порошков алюминия протекает во влажном насыщенном паре в до и околокритической области при температуре 330 °С и давлении 15 МПа в течении нескольких минут. По окончании синтеза наноструктурный бёмит выводится из реактора ГТС в виде суспензии, состоящей из наноструктурного бёмита и воды приблизительно в соотношении 1:1 по массе при 250 °С.

Приведенный способ имеет существенное отличие в аппаратурно-технологическом оформлении, по сравнению с существующей технологией переработки нефелинового сырья. Дополнительные мощности и потоки, которые требует ветвь получения ГТС бёмита алюминия, существенно повлияет на экономическую эффективность предприятия в целом.

Текущее состояние глиноземной промышленности в России напрямую зависит от спроса и качества производимых продуктов. Как правило, глиноземные металлургические комплексы, которые расположены в РФ, не занимаются выпуском гидроксида алюминия тонкодисперсных размеров. Основ-

ная цель предприятий – серийное многотоннажное производство металлургического глинозема различных сортов, который по своим характеристикам не отвечает требованиям и не соответствует производству мелкодисперсного гидроксида и оксида алюминия. Серийная попутная технология производства тонкодисперсных гидроксидов на основе алюминия, позволит повысить экономическую эффективность предприятия в целом, расширить горизонты сотрудничества с большим количеством производителей керамических изделий, антипиренов, катализаторов и др.

В мировой практике металлургических комбинатов, намечена тенденция перевода мелких глиноземных предприятий на выпуск продуктов с высокой добавочной стоимостью, что в дальнейшем приводит к рентабельности предприятия в целом. Одним из таких продуктов является гидроксид алюминия высокой частоты, качества и заданного дисперсного состава.

К настоящему времени получение специальных сортов оксидов и гидроксидов алюминия высокой дисперсности оформилось в самостоятельное крупнотоннажное производство, объёмы которого неизменно возрастают, а сферы потребления этой продукции постоянно расширяются, что объясняется высокой эффективностью использования таких материалов как в традиционных областях, так и в современных высокотехнологичных производствах. Исходя из проведенного обзора и анализа приоритетных областей применения оксидов и гидроксидов алюминия высокой дисперсности, можно выделить их использование в составе катализаторов [38-41], композиционных и керамических материалов [42-46], в качестве антипиренов, сорбентов, регуляторов гидратации портландцементов, для производства искусственных сапфиров и так далее. При этом возникает необходимость в обеспечении специфических характеристик материалов, включая требования по крупности частиц и однородности фракционного состава, форме частиц и агрегатов, их фазовому составу, содержанию примесей, величине удельной поверхности и пористости, ряду дополнительных требований. Разработаны и продолжают совершенствоваться способы получения оксидов и гидроксидов алюминия

высокой дисперсности, основанные на использовании высокотемпературного и электрохимического окисления алюминия, гидротермального синтеза, золь-гель технологии, гидролитического разложения органических и неорганических соединений алюминия, пиролиза летучих веществ и другие. С учётом возрастающих объёмов потребления таких материалов заметное место может занять их получение в рамках существующих технологических процессов переработки алюминий содержащего сырья, которое преимущественно ориентировано на выпуск глинозёма металлургических сортов для производства электролитического алюминия. Несмотря на ранее выполненные исследования и работу в этом направлении таких организаций, как ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, ИХТРЭМС КНЦ РАН, МИСИС, УРФУ, Горный университет [47-50], ИТЦ РУСАЛ [50] и производственных коллективов глинозёмных предприятий, проблема получения оксидов и гидроксидов высокой дисперсности с заданными характеристиками далека от своего окончательного решения, а их производство в Российской Федерации заметно отстаёт от мировых лидеров в этой области и существующей потребности [51-55].

Выводы к Главе 1

Рассмотренные вопросы синтеза и потребления тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия, позволяют сделать следующие выводы:

1. Основной областью применения тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия, является производство антипиренов, катализаторов, пластмасс, ускорителей схватывания и добавок для цементно-песчаных смесей, производство искусственных сапфиров, химическая промышленность и др. потребители, включая высокотехнологичные сектора экономики;

2. Известные методы получения тонкодисперсных гидроксидов обладают недостаточной эффективностью, что затрудняет их промышленную реализацию, и требуют дополнительной проработки, в том числе применительно к существующим производственным объектам.

ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИНОЗЁМНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПОЛУЧЕНИЕМ ОСАДКОВ ВЫСОКОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Вопросы термодинамики, механизма и кинетики производства глинозёма при переработке бокситового и нефелинового сырья составляют на сегодняшний день развитое учение, которое насчитывает многие десятилетия исследований и продолжает развиваться в современных условиях. Основные задачи теории производства глинозёма в первую очередь подчинены повышению его эффективности и выпуску продукции требуемого качества. Это позволило создать высоко автоматизированные современные производства и перейти к решению вопросов следующего уровня, включающих повышение экологической безопасности и увеличение комплексности переработки исходного сырья. Одним из приоритетов отечественного глинозёмного производства, безусловно, является расширение номенклатуры производимой продукции за счёт получения специальных марок гидроксида и оксида алюминия. Значительные перспективы связаны и с синтезом материалов высокой активности в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 (\text{SO}_2)$, которая является базовой для целого ряда производственных процессов при комплексной переработке нефелинового сырья и позволяет получать продукты известные под названием гидрокарбоалюминатов кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (ГКАК), являющиеся производными гидроалюминатов кальция следующего типа $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (C_4AH_x)

Хорошо известно, что современное получение глинозёма из нефелинового сырья является высокотехнологичным производством, обеспечивающим выпуск около 40% отечественного глинозёма и производство значительного количества попутной продукции, определяющей высокую эффективность и безотходный характер применяемой технологии. Дальнейшее расширение ассортимента продукции в значительной степени связывается с получением востребованных и дорогостоящих материалов, к которым относятся гидроксиды и оксиды алюминия высокой дисперсности. При этом промышленная

переработка нефелинового сырья в наибольшей степени соответствует требованиям выпуска такой продукции, благодаря высокой глубине очистки алюминатных растворов, применению разнообразных приёмов их разложения и дополнительной обработки осадков. В то же время современное производство ориентировано на получение металлургических сортов глинозёма, для которых характерна высокая крупность частиц, отсутствие требований по их структуре и незначительная глубина прокалки, что существенно отличается от назначения и характеристик высокодисперсных оксидных материалов. Определяющим моментом технологии производства оксидов и гидроксидов алюминия высокой дисперсности, безусловно, является формирование требуемого гранулометрического состава осадка на основе наиболее распространённых в практике глинозёмного производства процессов карбонизации и декомпозиции алюминатных растворов. Это приводит к необходимости научного анализа систем и процессов глинозёмного производства с позиций обеспечения технологических режимов для получения материалов высокой дисперсности.

2.1 Физико-химические системы для осаждения гидроксида алюминия методом декомпозиции и карбонизации

Растворимость Al_2O_3 в технологически значимой области растворов, применяемых для выделения гидроксида алюминия при переработке различных типов алюминийсодержащего сырья, достаточно хорошо изучена и может быть представлена изотермами растворимости в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, что позволяет определить основные поля существования растворов и твёрдых фаз (рисунок 2.1) [56-58]. Из приведённой диаграммы видно, что вне зависимости от температуры изотермы состоят из двух ветвей, пересекающихся в точке, отвечающей максимальному содержанию Al_2O_3 и соответствующей инвариантному состоянию системы, при котором две твёрдые фазы находятся в равновесии с раствором единственного состава. Поле алюми-

натных растворов, расположенное ниже левых ветвей, отвечает их не насыщенному состоянию по отношению к гидроксиду алюминия. При введении в эти растворы гидроксида алюминия, например, в составе бокситов, он будет растворяться. При этом состав раствора будет изменяться по лучу, соединяющему точку исходного состава раствора с точкой, отвечающей составу растворяемого соединения в бинарной системе $Al_2O_3 - H_2O$ (ось ординат) до точки пересечения луча с изотермой соответствующей температуре процесса. Необходимо отметить, что растворы, расположенные выше левых ветвей изотерм пересыщены оксидом алюминия и при подходе к состоянию равновесия их составы, будут изменяться по лучу, соединяющему точку состава кристаллизующегося компонента с исходным составом раствора в направлении соответствующей изотермы.

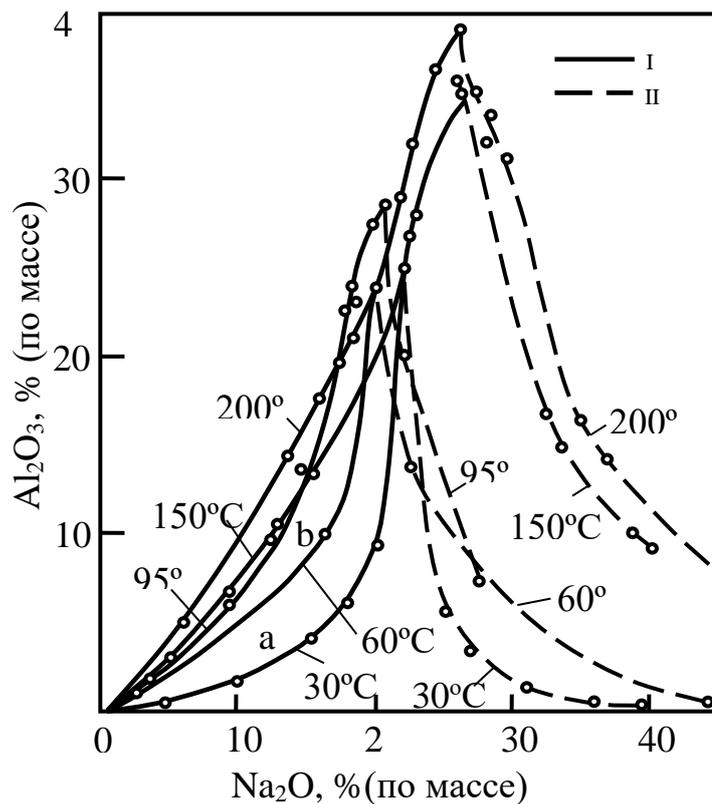


Рисунок 2.1 - Изотермы системы $Al_2O_3-Na_2O-H_2O$ для 30, 60, 95, 150 и 200°C:
I – с гиббситом и бемитом; II – с алюминатом натрия [59,60]

Подробный анализ таких изменений неоднократно проводился, а его графическая интерпретация представлена на рисунке 2.2 [56,57,59]. Приме-

нительно к природным минералам алюминия, гиббситу, бемиту и диаспору были установлены заметные отличия в их растворимости по сравнению с синтетическими аналогами, что заметно изменяет положение изотерм [57]. Нет сомнений, что получение материалов высокой дисперсности и возможно дефектности также оказывает существенное влияние на равновесия фаз данной системы. В первом приближении такое влияние вытекает из уравнения Оствальда и приводит к необходимости экспериментальной проверки показателей получения продуктов высокой дисперсности в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и её близких аналогах:

$$\ln \frac{S_r}{S_\infty} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r},$$

где S_r, S_∞ – растворимость для частиц условного радиуса r и $r \rightarrow \infty$; σ – поверхностная энергия; ρ – плотность материала [61].

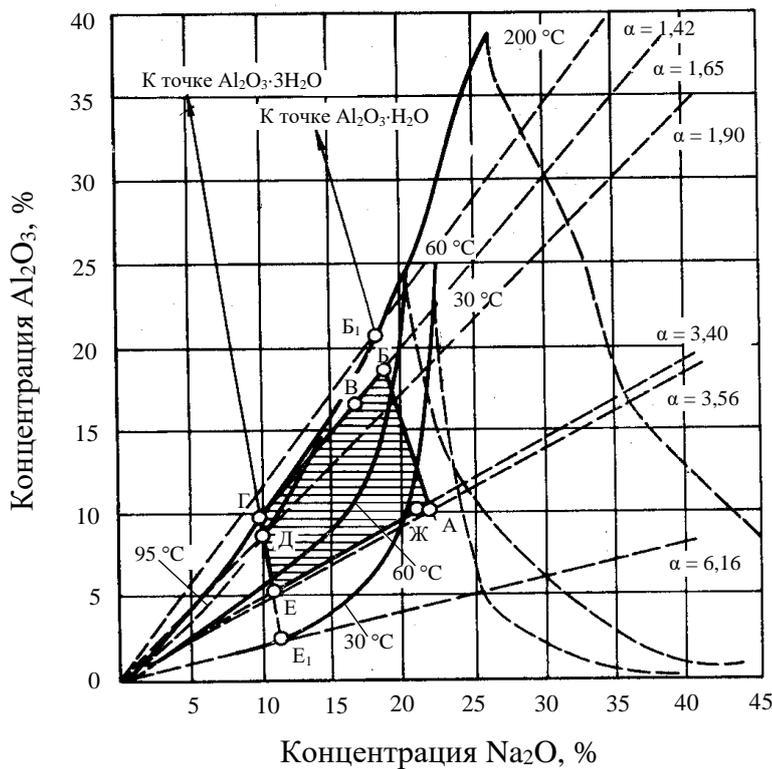


Рисунок 2.2 - Цикл процесса Байера в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ [56,57,58]

В связи с использованием для производства глинозема нефелинов, которые содержат не только натриевую, но и калиевую щелочь, термодинами-

ческий анализ системы $K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ (рисунок 2.3), а также системы $Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ представляет известный практический интерес [62]. В то же время необходимо отметить, что количество известных литературных данных о состоянии калийсодержащих алюминатных растворов существенно меньше по сравнению с материалами о системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$. На рисунке 2.4 приведено сопоставление изотерм растворимости в системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ и $K_2O - Al_2O_3 - H_2O$.

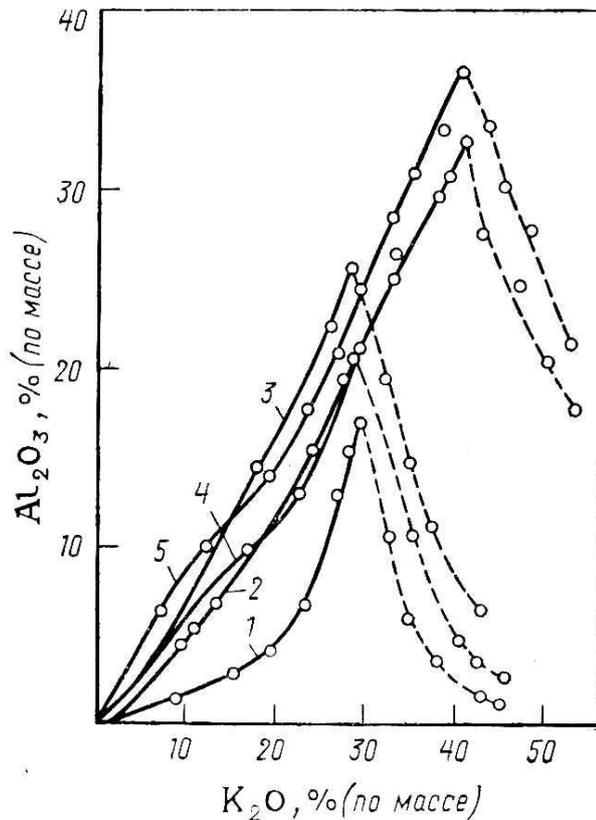


Рисунок 2.3 - Изотермы системы $K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ при температуре, °С:

1 – 30; 2 – 60; 3 – 95; 4 – 150; 5 – 200 [59]

Изотермы обеих систем по общему характеру аналогичны. Изотермы системы $K_2O - Al_2O_3 - H_2O$, как и системы $Na_2O - Al_2O_3 - H_2O$ состоят из двух ветвей, пересекающихся в остром максимуме с равновесными твердыми фазами: $Al(OH)_3$ – для левой и $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$ – для правой ветви. Однако изотермы системы $K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ расположены правее и ниже соответствующих изотерм системы $Na_2O - Al_2O_3 - H_2O$, т.е. равновесные точки на

изотермах первой системы при одной и той же концентрации Al_2O_3 отвечают большим концентрациям щелочи (K_2O). По данным работы [57] в гидроалюминате калия отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ строго соответствует единице, что отличает эту фазу от гидроалюмината натрия, в котором это соотношение колеблется от 1 до 1,35. Избыточная щёлочь, по мнению ряда исследователей, может рассматриваться как межкристаллитная и адсорбированная развитой поверхности осадка.

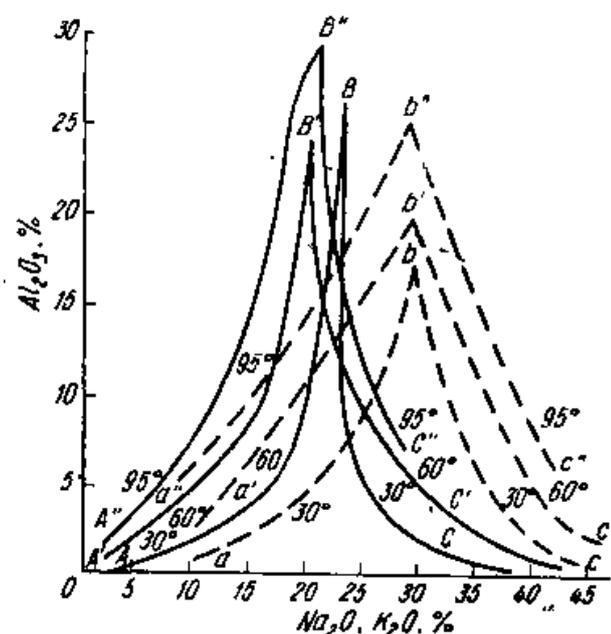


Рисунок 2.4 - Сопоставление изотерм равновесных растворов систем $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [59]

Равновесие в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ имеет большое практическое значение в связи с её использованием для разложения алюминатных растворов, синтеза тонкодисперсных и высокоактивных модификаций гидроксида алюминия, концентрирования галлия в твёрдых осадках [59, 63]. Одно из первых исследований этой системы принадлежит М.Н. Смирнову с сотрудниками, которые установили области существования твёрдого гидроалюмокарбоната натрия, особенности его кристаллизации и равновесные с этой фазой составы растворов [64]. В таблице 2.1 приведены данные о влиянии исходного состава алюминатного раствора на образование гидроалюмокарбоната натрия (ГАКН).

В таблице 2.2 и 2.3 соответственно представлены материалы о влиянии затравки гидроокиси алюминия и гидроалюмокарбоната натрия на образование ГАКН. Приведённые результаты экспериментальных исследований формирования твёрдых продуктов в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ позволяют установить существенное влияние на количество образующегося ГАКН концентрации карбоната натрия в исходном растворе и химической природы используемой затравки.

Таблица 2.1 - Влияние состава алюминатного раствора на образование гидроалюмокарбоната натрия по материалам [64]

Состав исходного алюминатного раствора, кг/м ³			Продолжительность карбонизации, мин	Содержание Al_2O_3 в твердой фазе, %	
Al_2O_3	Na_2O_k	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$		Гидроокись алюминия	ГАКН
86,6	87,5	91,9	180	96,1	3,9
53,8	60,7	85,6	90	88	12
25,4	29,2	85,6	40	14	86
9,4	10,6	85,6	15	-	100
53,8	60,7	61,9	90	92	8
25,4	29,2	61,7	40	18	90
25,4	29,2	38,7	40	66	34
9,4	10,6	12,7	15	73	27

Таким образом, можно говорить не только о существовании составов, отвечающих термодинамически устойчивому состоянию ГАКН, но и области его метастабильной устойчивости, что подтверждается кинетическими факторами двух конкурирующих процессов при разложении алюминатных растворов, один из которых связан с образованием гидроксида алюминия, а другой с образованием гидроалюмокарбоната натрия. Области устойчивого образования стабильных и метастабильных фаз при карбонизации алюминатных растворов определены в работе [65].

Таблица 2.2 - Влияние затравки гидроокиси алюминия на образование гидроалюмината натрия при карбонизации алюминатных растворов [64]

Состав исходного раствора, кг/м ³			Продолжительность карбонизации, мин	Введено затравки Al(OH) ₃ , кг/м ³	Количество выделившегося Al ₂ O ₃ , %	
Al ₂ O ₃	Na ₂ O _к	Na ₂ O _{общ}			Al(OH) ₃	ГАКН
24,5	29,2	85,6	40	-	14	86
24,5	29,2	85,6	40	10	72	28
24,5	29,2	85,6	40	50	78	22
24,5	29,2	85,6	30	80	98,3	1,7
17,2	18,6	85,6	40	-	4	96
17,2	18,6	85,6	30	10	56	44
17,2	18,6	85,6	30	50	64	36
17,2	18,6	85,6	30	80	98,9	1,1
24,5	29,2	38,7	40	-	66	34
24,5	29,2	38,7	40	10	83	17
24,5	29,2	38,7	40	50	91	9
9,4	10,6	12,7	15	-	73	27

С учётом растворимости Al₂O₃ в системе Na₂O – Al₂O₃ – H₂O – CO₂ изменение состава раствора при его карбонизации представлено на рисунке 2.5 [60]. В силу особенности технологии способа спекания (отсутствие операции разбавления растворов после выщелачивания и наличие в растворах некоторого количества Na₂CO₃, повышающего их стойкость) алюминатные растворы, поступающие на карбонизацию, являются равновесными или ненасыщенными по Al(OH)₃.

Таблица 2.3 - Влияние затравки гидроалюмокарбоната натрия на состав выделяющихся осадков при карбонизации алюминатных растворов [64]

Состав исходного раствора, кг/м ³			Количество затравки ГАКН, % к Al ₂ O ₃ в растворе	Продолжительность карбонизации, мин	Состав полученного раствора, кг/м ³			Количество выделившегося Al ₂ O ₃ , %	
Al ₂ O ₃	Na ₂ O _к	Na ₂ O _{общ}			Al ₂ O ₃	Na ₂ O _к	Na ₂ O _{общ}	Al(OH) ₃	ГАКН
85,3	80,9	95,1	-	180	2,2	1,3	94,7	97,4	2,6
85,3	80,9	95,1	30	180	2,8	1,7	84,8	79,6	20,4
85,3	80,9	95,1	50	180	1,6	0,7	75,8	62,2	37,8
85,3	80,9	95,1	80	180	2,5	1,6	58,4	27,7	72,3
52,3	46,3	94,7	-	110	1,9	1,2	89,8	84,9	15,1
52,3	46,3	94,7	30	110	1,3	0,7	79,1	50,8	49,2
52,3	46,3	94,7	30	110	1,2	0,6	70,7	23,7	76,3
52,3	46,3	94,7	80	110	0,7	0,4	63,7	1,3	98,7
18,6	15,1	98,3	-	60	1,3	0,9	85,6	18,1	81,9
18,6	15,1	98,3	30	60	0,8	0,5	80,8	-	100

Состав их отвечает области устойчивости (рисунок 2.5), поэтому для того, чтобы начался процесс разложения, необходимо перевести их в область пересыщенных растворов. Это достигается за счет реакции нейтрализации каустической щёлочи углекислым газом, в результате чего концентрация Al₂O₃ в растворе изменяется по прямой *AB* (рисунок 2.5, период I) и раствор становится пересыщенным. С этого момента начинается период II карбонизации – выделение Al(OH)₃ и одновременное взаимодействие образующегося NaOH с CO₂. Если последовательно осуществлять каждую из этих стадий, то в системе Na₂O-Al₂O₃-H₂O им будет соответствовать ломаная линия, состоящая из участков кристаллизации Al(OH)₃ (*BC*, *B'C'* и т.д.) и образования Na₂CO₃ (*B'S*, *B''C'* и т.д.). Поскольку оба эти процесса происходят одновременно, суммарному изменению концентрации раствора будет отвечать линия *BO*, расположенная несколько выше равновесной кривой *OM*. В конце процесса

карбонизации, когда в растворе остается Al_2O_3 меньше 2-3 г/л, начинается образование гидроалюмината $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Теоретически, как следует из рассмотрения процесса карбонизации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, он может быть осуществлен при любой температуре, так как во всех случаях вследствие изменения состава раствора за счёт его нейтрализации углекислым газом) можно попасть в область пересыщенных растворов.

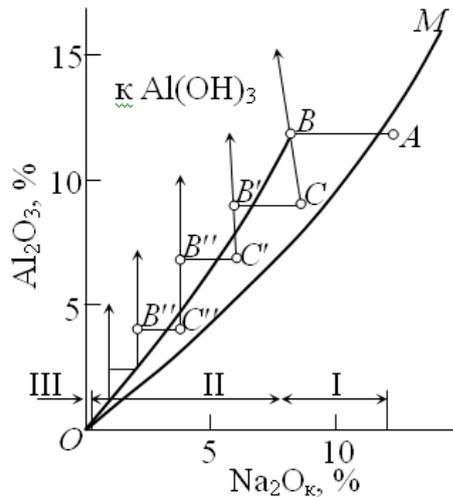


Рисунок 2.5 - Изменение концентрации алюминатного раствора в процессе карбонизации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. OM – изотерма растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ при температуре 80°C [60]

Заметным шагом в развитии термодинамики алюминатных растворов стало математическое и физико-химическое моделирование равновесий, обеспечивающее непрерывность описания функции стояния системы в многофакторном пространстве. Одна из первых работ в этой области представляет математическое описание известных экспериментальных данных о равновесии в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, что обеспечило решение большого класса технологических задач с приемлемой точностью [67]. Авторами получен ряд аналитических зависимостей, описывающих с различной точностью равновесные концентрации оксида алюминия в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ как функции температуры, и содержания в растворе каустической и карбонатной щёлочи. Это позволило на основе статистической обработки значительного количества экспериментальных данных получить следующие адекватные

ватные уравнения:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = K_1 \cdot \text{Na}_2\text{O}_e^{K_2+K_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}_y + K_4 t}; \quad (2.1)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = K_1 \cdot \text{Na}_2\text{O}_e^{K_2+K_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}_y + K_4 t + K_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}_k}, \quad (2.2)$$

где: Na_2O_k , Na_2O_y - концентрация в растворе каустической и общей щелочи, г/л; Al_2O_3 - растворимость гидроксида алюминия в пересчёте на его оксид, г/л; t - температура, °C; K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_5 - эмпирические статистические коэффициенты.

Уравнения (2.1, 2.2) дают описание равновесных составов в диапазоне концентраций Na_2O_k от 10 до 340 г/л при концентрации углекислой щёлочи (Na_2O_y) от 0 до 150г/л, для температурного интервала 30÷95°C. К сожалению, точность этих уравнений и производных от них уравнений (2.3 и 2.4) достаточно невысока и составляет в зависимости от концентрационного диапазона ±10÷15%.

$$\begin{aligned} \ln \text{Al}_2\text{O}_3 = & -2,16251 + (1,0739972 + 0,0003614 \cdot \text{Na}_2\text{O}_y + \\ & + 0,0036923 \cdot t) \cdot \ln \text{Na}_2\text{O}_k, \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} \ln \text{Al}_2\text{O}_3 = & -0,28114 + (0,5441288 + 0,0006398 \cdot \text{Na}_2\text{O}_y + 0,0034992 \cdot t + \\ & + 0,0009493 \cdot \text{Na}_2\text{O}_k) \cdot \ln \text{Na}_2\text{O}_k \end{aligned} \quad (2.4)$$

Приведённые ниже уравнения (2.5, 2.6) обладают существенно большей точностью, составляющей ±5÷6%, в диапазоне составов, применяемых для декомпозиции и карбонизации алюминатных растворов в температурном диапазоне 60÷95°C:

$$\begin{aligned} \ln \text{Al}_2\text{O}_3 = & -1,49971 + (0,8705661 + 0,0002877 \cdot \text{Na}_2\text{O}_y + \\ & + 0,0044934 \cdot t) \cdot \ln \text{Na}_2\text{O}_e, \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \ln \text{Al}_2\text{O}_3 = & -0,65634 + (0,6540642 + 0,0004583 \cdot \text{Na}_2\text{O}_y + \\ & + 0,0037454 \cdot t + 0,0006678 \cdot \text{Na}_2\text{O}_k) \cdot \ln \text{Na}_2\text{O}_e. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Это позволяет определить не только равновесные составы растворов в технологически значимой области, но и показатели их абсолютного и относительного пересыщения, что имеет большое практическое значение с позиций создания условий для управления фракционным составом осадков гид-

роксида алюминия. Результаты расчётов по уравнению 2.6 для температуры 70°C, диапазона концентраций каустической щёлочи (Na_2O_k) от 80 до 170 г/л, углекислой щёлочи (Na_2O_y) от 16 до 34 г/л и каустических модулей от 1,4 до 3,4 приведены в таблице 2.4, а графическая интерпретация поля относительного пересыщения растворов приведена на рисунке 2.6.

Таблица 2.4 – Показатели пересыщения системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 70°C в зависимости от каустического модуля раствора и концентрации каустической щёлочи

Абсолютное пересыщение ($c-c_0$) по Al_2O_3 , г/л	Концентрация каустической щёлочи (N_k), г/л	Концентрация Al_2O_3 (с), г/л	Каустический модуль раствора (α_k)	Равновесная концентрация Al_2O_3 (c_0), г/л	Концентрация углекислой щёлочи (N_y), г/л	Коэффициент пересыщения, $\gamma = c/c_0$
46,80261	80	94	1,4	47,19739	16	1,991636
50,6167	90	105,75	1,4	55,1333	18	1,918079
53,81289	100	117,5	1,4	63,68711	20	1,844957
56,33921	110	129,25	1,4	72,91079	22	1,772714
58,14069	120	141	1,4	82,85931	24	1,70168
59,1589	130	152,75	1,4	93,5911	26	1,6321
59,3316	140	164,5	1,4	105,1684	28	1,564158
58,59237	150	176,25	1,4	117,6576	30	1,49799
56,87027	160	188	1,4	131,1297	32	1,433695
54,08939	170	199,75	1,4	145,6606	34	1,371338
35,05261	80	82,25	1,6	47,19739	16	1,742681
37,39795	90	92,53125	1,6	55,1333	18	1,678319
39,12539	100	102,8125	1,6	63,68711	20	1,614338

Продолжение таблицы 2.4

40,18296	110	113,0938	1,6	72,91079	22	1,551125
40,51569	120	123,375	1,6	82,85931	24	1,48897
40,06515	130	133,6563	1,6	93,5911	26	1,428087
38,7691	140	143,9375	1,6	105,1684	28	1,368638
36,56112	150	154,2188	1,6	117,6576	30	1,310742
33,37027	160	164,5	1,6	131,1297	32	1,254483
29,12064	170	174,7813	1,6	145,6606	34	1,199921
25,91372	80	73,11111	1,8	47,19739	16	1,54905
27,1167	90	82,25	1,8	55,1333	18	1,491839
27,70178	100	91,38889	1,8	63,68711	20	1,434967
27,61699	110	100,5278	1,8	72,91079	22	1,378778
26,80736	120	109,6667	1,8	82,85931	24	1,323529
25,21446	130	118,8056	1,8	93,5911	26	1,269411
22,77604	140	127,9444	1,8	105,1684	28	1,216567
19,42571	150	137,0833	1,8	117,6576	30	1,165104
15,09249	160	146,2222	1,8	131,1297	32	1,115096
9,700497	170	155,3611	1,8	145,6606	34	1,066597
18,60261	80	65,8	2	47,19739	16	1,394145
18,8917	90	74,025	2	55,1333	18	1,342655
18,56289	100	82,25	2	63,68711	20	1,29147
17,56421	110	90,475	2	72,91079	22	1,2409
15,84069	120	98,7	2	82,85931	24	1,191176
13,3339	130	106,925	2	93,5911	26	1,14247
9,981599	140	115,15	2	105,1684	28	1,094911
5,717374	150	123,375	2	117,6576	30	1,048593
0,470267	160	131,6	2	131,1297	32	1,003586

Продолжение таблицы 2.4

-5,83561	170	139,825	2	145,6606	34	0,959937
12,62079	80	59,81818	2,2	47,19739	16	1,267404
12,16216	90	67,29545	2,2	55,1333	18	1,220596
11,08561	100	74,77273	2,2	63,68711	20	1,174064
9,339215	110	82,25	2,2	72,91079	22	1,128091
6,867967	120	89,72727	2,2	82,85931	24	1,082887
3,613447	130	97,20455	2,2	93,5911	26	1,038609
-0,48658	140	104,6818	2,2	105,1684	28	0,995373
-5,49853	150	112,1591	2,2	117,6576	30	0,953267
-11,4934	160	119,6364	2,2	131,1297	32	0,912351
-18,547	170	127,1136	2,2	145,6606	34	0,87267
7,635945	80	54,83333	2,4	47,19739	16	1,161787
6,554203	90	61,6875	2,4	55,1333	18	1,118879
4,854554	100	68,54167	2,4	63,68711	20	1,076225
2,485048	110	75,39583	2,4	72,91079	22	1,034083
-0,60931	120	82,25	2,4	82,85931	24	0,992647
-4,48693	130	89,10417	2,4	93,5911	26	0,952058
-9,21007	140	95,95833	2,4	105,1684	28	0,912426
-14,8451	150	102,8125	2,4	117,6576	30	0,873828
-21,4631	160	109,6667	2,4	131,1297	32	0,836322
-29,1398	170	116,5208	2,4	145,6606	34	0,799947
3,417996	80	50,61538	2,6	47,19739	16	1,072419
1,809011	90	56,94231	2,6	55,1333	18	1,032812
-0,41788	100	63,26923	2,6	63,68711	20	0,993439
-3,31463	110	69,59615	2,6	72,91079	22	0,954539

Продолжение таблицы 2.4

-6,93623	120	75,92308	2,6	82,85931	24	0,916289
-11,3411	130	82,25	2,6	93,5911	26	0,878823
-16,5915	140	88,57692	2,6	105,1684	28	0,842239
-22,7538	150	94,90385	2,6	117,6576	30	0,80661
-29,899	160	101,2308	2,6	131,1297	32	0,771989
-38,1029	170	107,5577	2,6	145,6606	34	0,738413
-0,19739	80	47	2,8	47,19739	16	0,995818
-2,2583	90	52,875	2,8	55,1333	18	0,959039
-4,93711	100	58,75	2,8	63,68711	20	0,922479
-8,28579	110	64,625	2,8	72,91079	22	0,886357
-12,3593	120	70,5	2,8	82,85931	24	0,85084
-17,2161	130	76,375	2,8	93,5911	26	0,81605
-22,9184	140	82,25	2,8	105,1684	28	0,782079
-29,5326	150	88,125	2,8	117,6576	30	0,748995
-37,1297	160	94	2,8	131,1297	32	0,716847
-45,7856	170	99,875	2,8	145,6606	34	0,685669
-3,33072	80	43,86667	3	47,19739	16	0,92943
-5,7833	90	49,35	3	55,1333	18	0,895103
-8,85378	100	54,83333	3	63,68711	20	0,86098
-12,5941	110	60,31667	3	72,91079	22	0,827267
-17,0593	120	65,8	3	82,85931	24	0,794117
-22,3078	130	71,28333	3	93,5911	26	0,761647
-28,4017	140	76,76667	3	105,1684	28	0,72994
-35,4076	150	82,25	3	117,6576	30	0,699062
-43,3964	160	87,73333	3	131,1297	32	0,669058
-52,4439	170	93,21667	3	145,6606	34	0,639958

Продолжение таблицы 2.4

-6,07239	80	41,125	3,2	47,19739	16	0,871341
-8,86767	90	46,26563	3,2	55,1333	18	0,839159
-12,2809	100	51,40625	3,2	63,68711	20	0,807169
-16,3639	110	56,54688	3,2	72,91079	22	0,775563
-21,1718	120	61,6875	3,2	82,85931	24	0,744485
-26,763	130	66,82813	3,2	93,5911	26	0,714044
-33,1997	140	71,96875	3,2	105,1684	28	0,684319
-40,5483	150	77,10938	3,2	117,6576	30	0,655371
-48,8797	160	82,25	3,2	131,1297	32	0,627241
-58,27	170	87,39063	3,2	145,6606	34	0,599961
-8,49151	80	38,70588	3,4	47,19739	16	0,820085
-11,5892	90	43,54412	3,4	55,1333	18	0,789797
-15,3048	100	48,38235	3,4	63,68711	20	0,759688
-19,6902	110	53,22059	3,4	72,91079	22	0,729941
-24,8005	120	58,05882	3,4	82,85931	24	0,700692
-30,694	130	62,89706	3,4	93,5911	26	0,672041
-37,4331	140	67,73529	3,4	105,1684	28	0,644065
-45,0841	150	72,57353	3,4	117,6576	30	0,61682
-53,718	160	77,41176	3,4	131,1297	32	0,590345
-63,4106	170	82,25	3,4	145,6606	34	0,564669

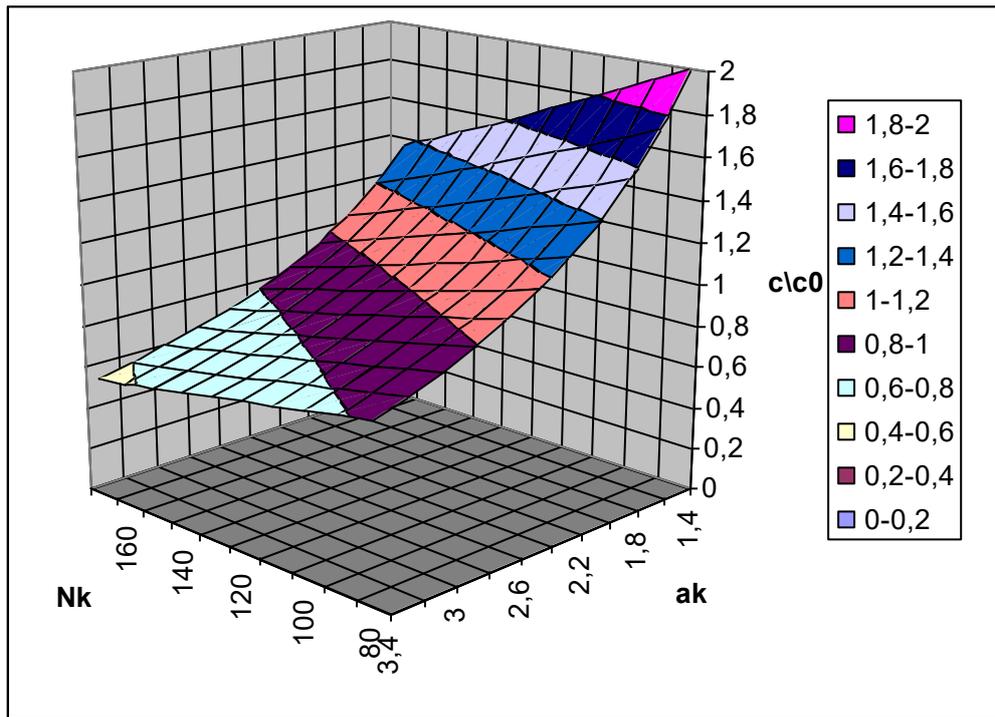


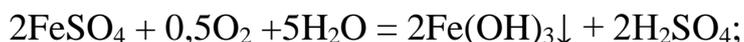
Рисунок 2.6 – Показатели пересыщения системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 70°C в зависимости от каустического модуля раствора и концентрации каустической щёлочи

Результаты, приведённые на рисунках 2.6, позволяют сделать вывод о том, что независимо от каустического модуля алюминатного раствора наблюдается общая тенденция к увеличению коэффициента пересыщения системы, который способствует интенсификации процесса зародышеобразования согласно теории Фольмера - Гиббса, а, следовательно, и понижению устойчивости пересыщенных растворов [61]. Это создаёт не только термодинамические предпосылки для разложения алюминатных растворов глинозёмного производства, но и даёт понимание путей придания этому процессу более интенсивного характера с позиций образования твёрдой фазы и формирования её свойств.

2.2. Механизм карбонизации алюминатных растворов и его влияние на свойства образующихся твёрдых продуктов

Процессы при участии газовой фазы в водных растворах играют замет-

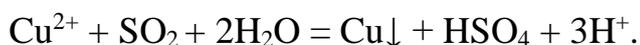
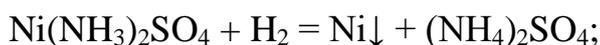
ную роль в металлургии и химических технологиях, обеспечивая осуществление целого ряда окислительно-восстановительных реакций, конверсионных и осадительных взаимодействий [68]. Известным примером таких взаимодействий является окисление поливалентных ионов, которое используется в технологии очистки никелевых электролитов от железа и кобальта:



Уникальная технология осаждения элементарного селена и теллура основана на окислении селенидов и теллуридов натрия в щелочных растворах:



В автоклавных условиях при использовании газов возможно восстановление и селективное осаждения значительного количества тяжёлых цветных металлов и малорастворимых оксидов низшей валентности:

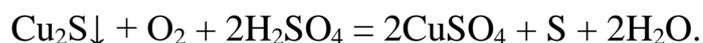
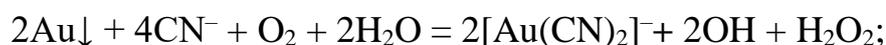


Значительное количество процессов связано с использованием углекислого газа в качестве реагента для осаждения малорастворимых продуктов химического и металлургического назначения при переработке алюминатных растворов глинозёмного производства и аммонизированных рассолов в производстве соды:



Все приведённые взаимодействия являются сложными по своему механизму, который в отношении газового компонента характеризуется абсорбцией, последующим гомогенным или каталитическим взаимодействием при участии адсорбированного газа, зарождением и выделением твёрдой фазы. При этом лимитирующими могут быть различные элементарные стадии, включая подвод газового реагента, образование активированного комплекса, зародышеобразование и другие.

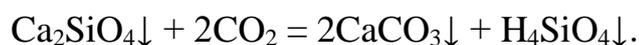
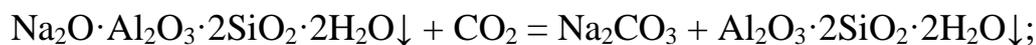
Не меньшей, а возможно и большей сложностью, отличаются гетерогенные процессы в системе «газ – жидкость – твёрдое», так как они связаны с массопереносом компонентов в фазах, отличающихся агрегатным состоянием. Процессы такого типа широко применяются на стадии выщелачивания рудного сырья, химической конверсии материалов и в других случаях. В заводской практике находит применение окислительное выщелачивание золотосодержащих руд, разнообразных сульфидных руд и концентратов. При этом необходимо обеспечить эффективное взаимодействие компонента газовой фазы с рудными минералами:



Не меньшее значение имеют реакции конверсии при участии газов для переработки полубожежённого доломита и гипсовых отходов от производства экстракционной фосфорной кислоты:



В системах глинозёмного производства гидрохимическая углекислотная обработка является основой для извлечения щелочей из отвальных шламов, их активации и получения сырьевых портландцементных смесей оптимального состава:



Исследование подобных процессов зачастую позволяет выявить необычные кинетические эффекты в результате разнонаправленного влияния технологически значимых факторов, таких как температура, концентрация реагентов в растворе, давление газа, концентрация твёрдого в пульпе и других [61, 69-72]. В связи с этим представляет технологический интерес установление и учёт такого влияния с целью оптимизации режимных показателей процессов и операций.

Как известно наибольшее сопротивление массопереносу оказывает диффузия реагентов к поверхности взаимодействия при условии накопления продуктов и соответствия осадка критерию Пиллинга – Бедвордса, устанавливающего соотношение молярных объёмов исходного вещества и продуктов. В этом случае поток взаимодействия имеет следующее выражение [61]:

$$j = \frac{dG}{S \cdot d\tau} = \frac{DC_0}{\delta_{\text{прод}}}, \quad (2.7)$$

где: G – количество прореагировавшего вещества в составе твёрдой фазы; S – поверхность взаимодействия; τ – время; D – коэффициент диффузии реагента в слое продукта реакции; C_0 – концентрация реагента в объёме раствора; $\delta_{\text{прод}}$ – толщина слоя продукта.

Если поверхность и концентрация реагента изменяются незначительно, то после интегрирования уравнения (2.7) с учётом, что $d\delta_{\text{прод}}/d\tau = j/d_{\text{прод}}$, получаем выражение для количества твёрдых продуктов:

$$G_{\text{прод}} = S(2D \cdot C_0 \cdot d_{\text{прод}} \cdot \tau)^{0.5}, \quad (2.8)$$

где: $d_{\text{прод}}$ – плотность продукта взаимодействия.

Уравнение (2.8) позволяет установить характерный признак процесса, ограниченного стадией внутренней диффузии в виде линейной зависимости $G_{\text{прод}}$ от $\tau^{0.5}$. Дополнительно становится понятной роль концентрации газового реагента в растворе и коэффициента диффузии, имеющего для жидкостей следующее выражение [73]:

$$D = \frac{8,2 \cdot 106T}{\mu V_A^{1/3}} \left[1 + \left(\frac{3V_B}{V_A} \right)^{2/3} \right], \quad (2.9)$$

где: T – абсолютная температура, К; V_A и V_B – мольные объёмы взаимодействующих веществ, см³/моль; μ – вязкость жидкости, в которой происходит диффузия, Па·с.

Из этого уравнения вытекает положительная роль температуры как фактора, интенсифицирующего массоперенос, что находит выражение в со-

ответствующей величине кажущейся энергии активации, рассчитанной по уравнению Аррениуса. Необходимо учитывать, что кажущаяся величина активации процесса при его диффузионном ограничении – величина условная, формально характеризующая зависимость скорости диффузии от температуры и ни в коей мере не соответствует энергии, затрачиваемой на образование активированного комплекса. При наличии быстро протекающей химической стадии повышение температуры, естественно, отражается на образовании активированного комплекса, но не находит проявления в наблюдаемой кинетике процесса в виду её ограничения процессом иной природы

Ещё более сложной является зависимость растворимости газового реагента от состава раствора и его температуры, а вследствие этого и скорости взаимодействия. Известный пример такого влияния связан с протеканием реакции окисления молибденита в щелочной среде [61]:



С ростом концентрации щелочного раствора растворимость кислорода существенно уменьшается, что приводит к изменению лимитирующей стадии и заметному снижению скорости процесса, несмотря на положительную зависимость растворимости кислорода от температуры.

Для абсорбционного равновесия в отсутствие химического взаимодействия с растворителем концентрация газа в растворе определяется уравнением Генри:

$$x = p/H, \quad (2.10)$$

где: p – концентрация газа над раствором; x – концентрация газа в растворе, мольные доли; H – коэффициент пропорциональности (коэффициент Генри).

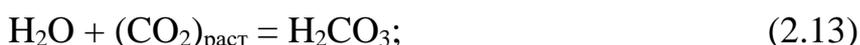
Коэффициент Генри зависит от природы растворителя и температуры [73,74]:

$$\ln H = -\frac{q}{RT} + C, \quad (2.11)$$

где: q – теплота растворения газа, R – универсальная газовая постоянная; C – постоянная, зависящая от природы газа и жидкости.

Из уравнения (2.10) и (2.11) следует, что с ростом температуры растворимость газов в жидкости уменьшается [72]. Данная закономерность хорошо согласуется с известными экспериментальными результатами [74]. При условии ограниченной продолжительности взаимодействия газовой фазы и раствора в технологическом процессе можно говорить об установлении неравновесной концентрации газа, также подчиняющейся этой закономерности. Следовательно, рост температуры оказывает противоположное влияние на концентрацию газового реагента в ядре потока и интенсивность его массопереноса, что в сочетании может приводить как к положительным, так и отрицательным значениям кажущейся энергии активации в уравнении Аррениуса.

Растворимость газа при химическом взаимодействии с растворителем отличается большей сложностью. Характерным примером такого взаимодействия является растворимость углекислого газа в водных растворах карбоната натрия, что характерно для систем глинозёмного производства и их аналогов:



Устанавливаемое при этом равновесие описывается следующим уравнением [74]:

$$P = \frac{x^2 N}{(1-x)SK}, \quad (2.15)$$

где: N – нормальность раствора; x – доля щелочи, присутствующей в виде бикарбоната натрия; K_1 и K_2 – константы равновесия соответственно реакции (2.13) и (2.14); $S = (I + K_1)/H$ – физический смысл которой – общая растворимость диоксида углерода в воде при нормальном давлении; $K = K_1 K_2 / (I + K_1)$.

Представляя зависимость K как функцию температуры и нормальности

раствора, для N от 0,5 до 2,0 в пределах температур 20 – 70 °С получено следующее уравнение, устанавливающее нелинейное влияние температуры на растворимость CO_2 и её рост с понижением температуры [74]:

$$P = \frac{76x^2 N^{1,29}}{S(1-x)(185-t)}, \quad (2.16)$$

где: t – температура раствора, °С.

Как известно, принципиальная возможность получения крупнозернистого (песчаного) глинозёма связана с осаждением крупнокристаллического гидроксида алюминия в метастабильной области пересыщенных растворов, которая не допускает самопроизвольного зародышеобразования. В этом случае становится неизбежным введение затравочной фазы, природа которой в известной степени определяет условия кристаллизации. При соответствии структуры подложки (затравки) отлагающемуся материалу среда кристаллизации испытывает наименьшее сопротивление осуществляемому процессу. Структурное несоответствие фаз приводит к дополнительным термодинамическим и кинетическим сопротивлениям, которые проявляются в виде индукционного периода различной продолжительности [75-77]. К сожалению, современная теория массовой кристаллизации не позволяет в полной мере оценить влияние качества и количества затравки на показатели процесса, что сохраняет в данном вопросе значение экспериментальных исследований и их влияние на развитие теоретических представлений. В присутствии развитой затравочной поверхности проявляется тенденция, связанная со стремлением системы к минимуму поверхностной энергии согласно принципу Кюри-Гиббса, которая проявляется в укрупнении частиц и кристаллических индивидов, и сопровождается проявлением форм, отвечающих минимуму межфазной энергии. Границей проявления этих тенденций служит величина предельного пересыщения, отнесённого к единице поверхности раздела фаз

$$[(C - C_0)/S]_{\text{пред}},$$

где: C , C_0 – соответственно концентрация пересыщенного и равновесного раствора; S – поверхность раздела фаз.

Тогда условию $\{(C - C_0)/S - [(C - C_0)/S]_{\text{пред}}\} < 0$ соответствует послыйный рост затравки и увеличение геометрического размера частиц, а при условии $\{(C - C_0)/S - [(C - C_0)/S]_{\text{пред}}\} > 0$ рост затравки сопровождается перекристаллизацией с измельчением. Закономерности последней в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и её промышленных аналогах недостаточно изучены, что затрудняет использование данного подхода для получения соответствующих оксидных материалов повышенной дисперсности [76,77].

Большие возможности для получения осадков высокой дисперсности заключаются в создании условий для самопроизвольного зародышеобразования при пересыщениях, допускающих выход состава растворов за пределы области их метастабильной устойчивости [78]. В этом случае для оценки количества образующихся центров кристаллизации и их зависимости от технологически значимых факторов можно использовать кинетическое описание скорости зародышеобразования согласно теории Гиббса - Фольмера [61]:

$$I = K e^{-\frac{k\sigma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^3 \ln^2 \frac{C}{C_n}}}, \text{ с учётом, что } I = (dn/d\tau)(V_k)^{-1}, \quad (2.17)$$

где: I – интенсивность (скорость) образования зародышей; n – число зародышей; V_k – общий объем кристаллообразующей среды; τ – время; σ – поверхностное натяжение; ρ – плотность кристаллической фазы; M – молекулярный вес; T – температура кристаллообразующей среды; C , C_0 – соответственно концентрации пересыщенного и равновесного раствора по кристаллизующемуся компоненту, и $C/C_0 = \gamma$ – относительное пересыщение системы; R – универсальная газовая постоянная; K – константа скорости процесса; k – коэффициент пропорциональности.

При этом одним из ключевых пунктов теории массовой кристаллизации является понятие о критическом или устойчивом зародыше, определяющем минимальный размер частицы, образование которой термодинамически вероятно в условиях заданного пересыщения

$$r_{\text{крит}} = 2\sigma M / \rho R T \ln(C_{\text{крит}}/C_0), \quad (2.18)$$

где: $C_{\text{крит}}$ – величина критического (минимального) пересыщения системы, необходимого для образования устойчивого зародыша и определяющая ширину области метастабильного существования пересыщенной системы.

Из уравнения (2.17) и (2.18) следует, что размер устойчивого зародыша и интенсивность образования частиц твёрдой фазы определяются как свойствами кристаллизующегося вещества (σ , M , ρ), так и внешними условиями – степенью пересыщения раствора и температурой. Согласно современным представлениям устойчивый зародыш может содержать различное число молекул, которое для простых неорганических веществ составляет от единиц и до сотен, а его размер может находиться в пределах от 1 до 100 нм [61]. Эти значения можно расценивать, как предельные (минимальные) размеры частиц, достигаемые при образовании новой фазы по гомогенному механизму и реализуемые при выходе состава среды кристаллизации за пределы метастабильной устойчивости. Относительное изменение размера критического зародыша в зависимости от ширины метастабильной области и пересыщения системы может быть представлено на основе модифицированного уравнения (2.18) с учётом постоянства остальных физических параметров, рисунок 2.7:

$$r_{\text{крит}}/r = [\ln(C/C_0)] / [\ln(C_{\text{крит}}/C_0)]. \quad (2.19)$$

При условии равенства массы образовавшейся фазы и идентичности формы частиц, можно записать

$$(4/3)Nk_{\text{ф}}\pi r^3 = (4/3)N_{\text{крит}}k_{\text{ф}}\pi (r_{\text{крит}})^3 \text{ и } N/N_{\text{крит}} = (r_{\text{крит}}/r)^3, \quad (2.20)$$

что позволяет дать упрощённое представление об относительном изменении числа частиц новой фазы, образовавшихся по гомогенному механизму в зависимости от величины пересыщения и ширины метастабильной области. Результаты, приведённые на рисунке 2.7, позволяют установить существенное влияние на показатели образования новой фазы, как ширины метастабильной области, так и относительного пересыщения системы. При этом рост ширины метастабильной области является фактором, снижающим влияние общего пересыщения системы на изменение размера устойчивых частиц новой фазы и их количество. Технически важными для получения продуктов

высокой дисперсности являются и показатели интенсивности образования частиц новой фазы, которые в первом приближении можно оценить по модифицированному уравнению (2.19)

$$\ln(I_2/I_1) = A[1/(\ln\gamma_1)^2 - 1/(\ln\gamma_2)^2], \quad (2.21)$$

где: I_1 и I_2 – интенсивность образования частиц новой фазы, соответствующая относительно пересыщению раствора γ_1 и γ_2 ; A – коэффициент пропорциональности, принимаемый за постоянную величину с учётом постоянства физических величин σ , M , ρ и T в уравнении (2.20).

Результаты расчётов по уравнению (2.21) приведены на рисунке 2.8, который показывает приведённое изменение интенсивности зародышеобразования в зависимости от ширины метастабильной области и относительного пересыщения системы. Аналогичным способом можно показать влияние второго внешнего фактора, которым является температура, на изменение интенсивности зародышеобразования:

$$\ln(I_2/I_1) = A' / (\ln\gamma)^2 [(1/T_2)^3 - (1/T_1)^3], \quad (2.22)$$

где: T_1 и T_2 – температура кристаллообразующей среды; A' – коэффициент пропорциональности, принимаемый за постоянную величину с учётом постоянства физических величин σ , M , ρ .

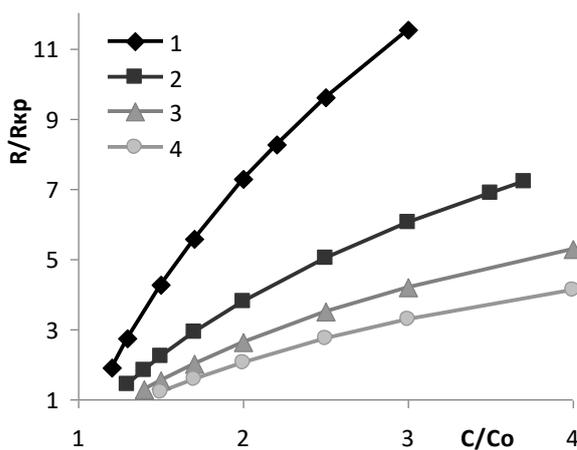


Рисунок 2.7 - Уменьшение размера устойчивого зародыша по отношению к размеру зародыша критическо-

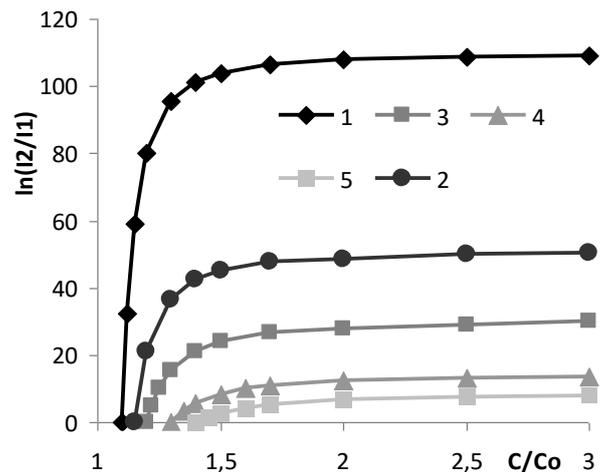
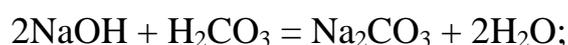
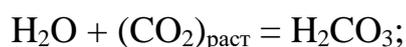
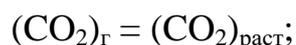


Рисунок 2.8 - Относительное изменение скорости образования частиц в зависимости от величины пересыще-

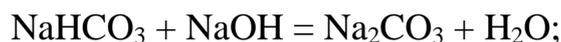
го размера в зависимости от пересыщения раствора (C/C_0) и границы метастабильной устойчивости по величине ($C_{\text{крит}}/C_0$): 1 – 1,1; 2 – 1,2; 3 – 1,3; 4 – 1,4

ния раствора (C/C_0) и границы метастабильной устойчивости по величине ($C_{\text{крит}}/C_0$): 1 – 1,1; 2 – 1,15; 3 – 1,2; 4 – 1,3; 5 – 1,4

Проведённый анализ показывает, что при формировании осадков высокой дисперсности исключительную роль играет возможность создания условий для выхода системы за пределы области метастабильной устойчивости растворов, что применительно к алюминатным растворам глинозёмного производства наиболее просто реализуется в условиях их нейтрализации углекислым газом и делает предпочтительным выбор соответствующего технологического процесса. При этом сохраняется известная неопределённость в отношении механизма зародышеобразования и условий образования осадков высокой дисперсности. Эта неопределённость связана с особенностями механизма взаимодействия алюминатного раствора и углекислого газа в составе дутья. Хорошо известно, что массоперенос в газовой фазе происходит с большими скоростями, чем в жидкой фазе, что приводит к формированию на границе газового пузыря со стороны жидкой фазы диффузионного слоя, в котором возможно достижение составов близких к равновесным. Это означает практически полную нейтрализацию щелочного компонента и развитие следующих химических взаимодействий, приводящих к образованию твёрдых продуктов гидролиза по гомогенному механизму образования устойчивых кристаллических зародышей:



Последующее попадание твёрдых и жидких продуктов приведённых химических реакций в объём раствора приводит к их вторичному взаимодействию с алюминатным раствором, что обеспечивает достижение термодинамически предпочтительного состава в соответствии с равновесием в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ при условии протекания следующих химических взаимодействий:



При этом остаётся открытым вопрос о полноте протекания этих реакций, возможности участия твёрдых продуктов в процессе кристаллизации и возможности реализации гомогенного механизма зародышеобразования в объёме раствора. Решение последнего вопроса является исключительно важным, так как позволяет обосновать один из предполагаемых механизмов гомогенного зародышеобразования, условия формирования затравочной фазы и свойств дисперсного осадка.

Экспериментальное определение ширины метастабильной области выполнялось методом карбонизации алюминатных растворов углекислым газом в составе газовой смеси при концентрации CO_2 на уровне 10%. Синтетические алюминатные растворы имели следующий усреднённый состав, г/л: $\text{Na}_2\text{O}_k - 67,9$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 65,3$; каустический модуль (α_k) – 1,71. Интенсивность карбонизации задавалась расходом газо-воздушной смеси, что позволяет установить зависимость длительности индукционного периода от скорости нейтрализации каустической щёлочи с учётом ранее приведённых химических реакций. Тогда граница метастабильной устойчивости алюминатных растворов может быть определена как предел, к которому стремится пересыщение жидкой фазы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при скорости нейтрализации каустической щёлочи, стремящейся к нулю, чему соответствует бес-

конечная длительность индукционного периода для идеальной термодинамической системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Для технических систем это означает устойчивость растворов в течение времени, обусловленного процессами реального кристаллообразования и значимого для практической реализации требуемого технологического процесса или режима. Результаты экспериментального определения границы метастабильной устойчивости алюминатных растворов приведены на рисунке 2.9 и 2.10, что позволяет установить существенное влияние скорости нейтрализации и температуры среды на её положение. При этом снижение температуры задаёт более высокий уровень относительного пересыщения для условий гомогенного образования, что позволяет рассчитывать на получение частиц меньшего критического размера. В то же время снижение температуры является отрицательным фактором с позиций интенсивности зародышеобразования и последующего роста частиц. С учётом кинетических особенностей последних процессов затруднительно дать оценку предполагаемой тенденции в изменении крупности осадка гидроксида алюминия, получаемого методом карбонизации алюминатных растворов, и для её установления необходимо проведение дополнительных исследований.

Результаты экспериментального изучения процесса карбонизации алюминатных растворов приведены на рисунке 2.11 и 2.12, которые устанавливают заметные изменения в кинетике разложения алюминатных растворов с понижением температуры процесса от 30 до 10°C. В этих опытах были использованы растворы близкие по составу к производственным растворам при переработке нефелинового сырья, которые после глубокого обескремнивания поступают на разложение методом карбонизации, г/л: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ – 97,1; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$ – 86,0; Al_2O_3 – 91,1; $(\alpha_{\text{к}})$ – 1,55. Несмотря на общие черты в поведении Al_2O_3 , связанные с выраженным индукционным периодом на начальном этапе карбонизации, последующее осаждение имеет более интенсивный характер при понижении температуры процесса до 10°C. При этом изменение величины

каустического модуля раствора даёт указание на преимущественную нейтрализацию каустической щёлочи в начале процесса, опережающее осаждение гидроксида алюминия различной интенсивности на втором этапе и подход к состоянию равновесных растворов с опережающей нейтрализацией щёлочи на завершающей стадии процесса. Это позволяет говорить о том, что независимо от температуры процесса, начальный период характеризуется выходом раствора за границу метастабильной устойчивости и последующее автокаталитическое развитие процесса.

Более тонкое понимание различий в ходе осаждения гидроксида алюминия возможно по данным о фракционном составе полученных осадков, который содержит информацию о генерации затравки, её росте и развитии вторичных процессов перекристаллизации, т.е. совокупности всех стадий кристаллизации, рисунок 2.13 и 2.14.



Рисунок 2.9 - Продолжительности индукционного периода в зависимости от скорости карбонизации (нейтрализации) алюминатных растворов при температуре процесса: 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80°C. Исходный состав раствора, г/л: $\text{Na}_2\text{O}_к$ – 67,9; Al_2O_3 – 65,3; $(\alpha_к)$ – 1,71

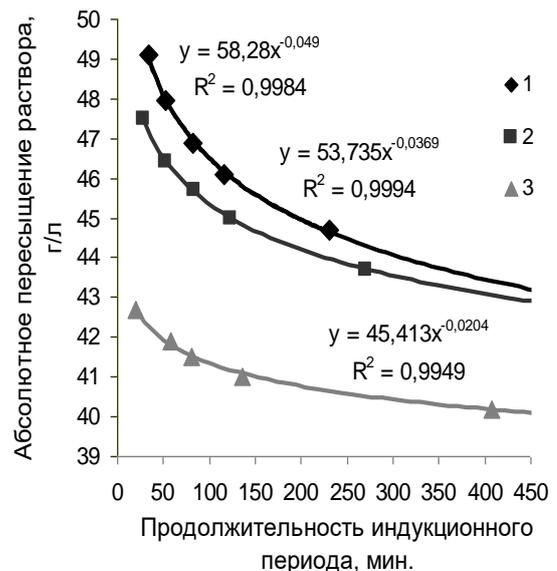


Рисунок 2.10 - Абсолютное пересыщение алюминатных растворов достигаемое в конце индукционного периода при скорости нейтрализации в соответствии с рис. 3 и температуре процесса: 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80°C. Исходный состав раствора в соответствии с рис. 3

Приведённые данные говорят об однотипности развития процессов нейтрализации растворов и кристаллизации гидроксида алюминия при температуре 20 и 30°C (рисунок 2.11, 2.12), что с учётом достаточно высокой крупности осадка позволяет говорить о зарождении основного количества устойчивых зародышей на начальном этапе карбонизации. По данным рисунка 2.12 наиболее низкие значения каустического модуля раствора достигаются примерно через 1 час от начала процесса и в полной мере соответствуют значениям каустических модулей, при которых происходил выход составов за пределы метастабильной области при определении границы устойчивости растворов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, (рисунок 2.9, 2.10).

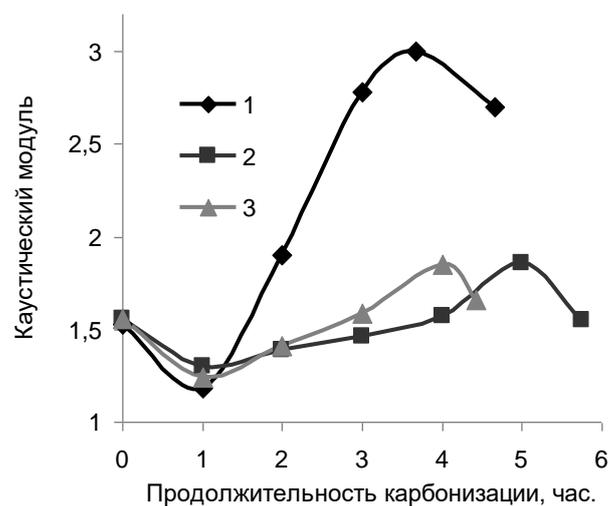
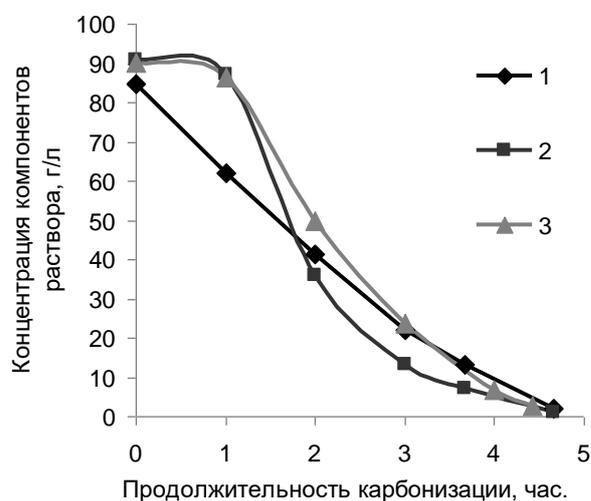


Рисунок 2.11 - Изменение концентрации компонентов в растворе при заданной скорости нейтрализации каустической щёлочи в алюминатном растворе: 1 – концентрация каустической щёлочи в пересчёте на Na_2O_k ; 2, 3 – концентрация Al_2O_3 , при температуре процесса 10 и 30°C. Исходный состав раствора отвечает началу координат, г/л: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ – 97,1; Na_2O_k – 86,0; Al_2O_3 – 91,1; (α_k) – 1,55

Рисунок 2.12 - Изменение каустического модуля в растворе в процессе карбонизации щелочных алюминатных растворов производственного состава при температуре: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30°C. Исходный состав раствора в соответствии с рис. 5

Существенные отличия в распределении по крупности частиц осадка и ходе кривой осаждения Al_2O_3 наблюдаются при температуре $10^\circ C$, рисунок 2.11-2.14. При этом на дифференциальной кривой распределения по крупности можно выделить две обособленные области, которым должны соответствовать различные механизмы их формирования, рисунок 2.13 и 2.14. Особенно отчётливое обособление в распределении по крупности двух частей осадка наблюдается при проведении анализа в отсутствие ультразвуковой обработки, рисунок 2.14. Это позволяет сделать предположение о том, что формирование более крупнокристаллической части осадка связано с ранее рассмотренным механизмом выхода состава раствора за границу его метастабильной устойчивости в начале процесса карбонизации. Тогда формирование тонкодисперсной части осадка можно объяснить ранее рассмотренным плёночным механизмом образования устойчивых кристаллических зародышей на различных временных этапах и их последующим ростом. Таким образом, снижение температуры процесса карбонизации алюминатных растворов при заданной интенсивности нейтрализации каустической щёлочи позволяет изменить механизм формирования устойчивых кристаллических зародышей в растворах глинозёмного производства и обеспечить формирование осадка высокой дисперсности.

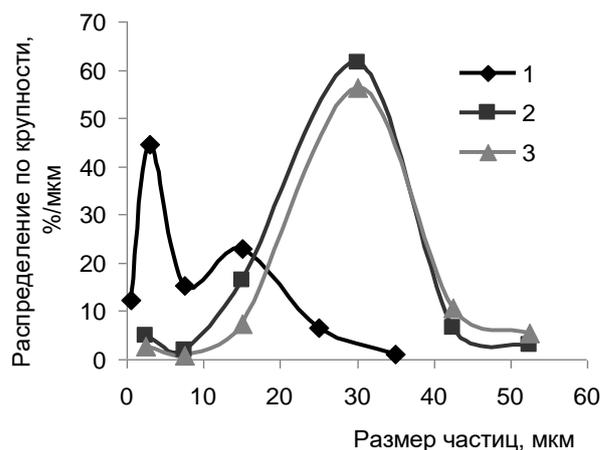


Рисунок 2.13 - Дифференциальные кривые распределения по крупности частиц осадка с использованием функции ультразвуковой диспергации. Осадок получен при температуре карбонизации алюминатных растворов: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30°C. Исходный состав раствора в соответствии с рисунком 2.11

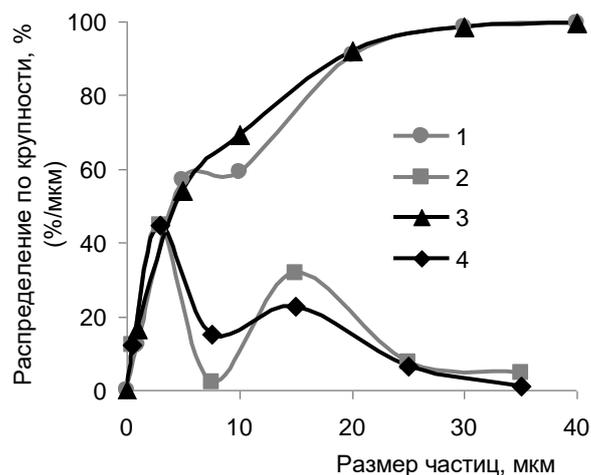


Рисунок 2.14 - Интегральные (1, 3) и дифференциальные (2, 4) кривые распределения по крупности частиц осадка, полученного при температуре карбонизации алюминатных растворов 10°C: 1, 2 - без ультразвуковой диспергации; 3, 4 - с использованием функции ультразвуковой диспергации. Исходный состав раствора в соответствии с рисунком 2.11

2.2 Физико-химические закономерности перехода метастабильных алюминатных растворов в лабильную область и их влияние на получение осадков высокой дисперсности в процессе декомпозиции

С учётом высокой вязкости алюминатных растворов и соответственно метастабильной устойчивости, их перевод в лабильную область представляет значительную задачу, которая в условиях производственного процесса не решается простым снижением температуры, так как в этом случае с ростом пресыщения растёт и область метастабильной устойчивости [60]. Возможное решение этой проблемы связано с созданием условий, которые обеспечивают выход системы в лабильную область за счёт использования доступных тер-

модинамических и кинетических факторов, определяющих её состояние и скорость соответствующих процессов.

С учётом, что движущей силой процесса растворения является энергия гидратации ионов, изменение энергии Гиббса при химическом растворении идеальной кристаллической фазы макроразмера можно записать в следующем виде [61]

$$\Delta G_{\text{раств}} = -RT \ln K_p = \Delta G_{\text{гидр}} + \Delta G_{\text{кр}} - \Delta G_s, \quad (2.23)$$

где: $\Delta G_{\text{гидр}}$ – энергия Гиббса гидратации ионов (величина отрицательная, так как связана с понижением энергии системы за счёт образования в растворе химических связей и ассоциатов); $\Delta G_{\text{кр}}$ – изменение энергии Гиббса при разрушении кристаллической решётки (величина положительная, так как связана с разрывом связей в кристаллической решётке и увеличением энергии системы); ΔG_s – изменение энергии Гиббса при возникновении поверхности раздела фаз (величина положительная, так как связана с совершением работы при образовании поверхности и в процессе растворения приводит к понижению энергии системы).

При растворении частиц микроразмера, с реальной кристаллической структурой величина изменения энергии Гиббса согласно уравнению (2.23) понизится на величину работы, связанной с увеличением энергии на границе раздела фаз согласно уравнению, В. Оствальда и энергии образования дефектов

$$\Delta G^*_{\text{раств}} = -RT \ln K_p^* = \Delta G_{\text{раств}} - \Delta G_{\text{пов}} - \Delta G_{\text{деф}}, \quad (2.24)$$

где: $\Delta G_{\text{пов}}$ и $\Delta G_{\text{деф}}$ – соответственно изменение энергии Гиббса при образовании частиц микроразмера и образовании дефектов кристаллической решётки (величины положительные, так как связаны с совершением работы для образования дополнительной поверхности раздела фаз и в ходе деформации кристаллической структуры).

Тогда процесс химического растворения реального кристаллического вещества или активированного, каким-либо способом, будет отличаться от процесса растворения идеального кристалла макроразмера на величину до-

полнительно изменения энергии Гиббса [61]

$$\Delta G_{\text{доп}} = \Delta G_{\text{раств}}^* - \Delta G_{\text{раств}} = -RT \ln(K_p^*/K_p). \quad (2.25)$$

Для процесса растворения алюминийсодержащей оксидной фазы, например, гиббсита, его стехиометрия соответствует уравнению



что позволяет представить константу равновесия, при традиционном пересчёте концентрации растворённых веществ на оксиды, и говорить о повышении растворимости алюминийсодержащей фазы в условиях реального процесса, с учётом неизбежного следствия из уравнения (2.25) $(K_p^*/K_p) > 1$:

$$K_c = \frac{[\text{Al}_2\text{O}_3]}{C_{\text{Na}_2\text{O}} - [\text{Al}_2\text{O}_3]}, \quad (2.27)$$

где: K_c – концентрационная константа равновесия уравнения (2.26); $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ – растворимость твёрдой фазы в пересчёте на оксид алюминия; $C_{\text{Na}_2\text{O}}$ – общая концентрация каустической щёлочи в растворе.

Следовательно, использование в процессе растворения активированных материалов обеспечивает достижение более высоких значений равновесных концентраций кристаллизующегося компонента, но не позволяет ответить на вопрос о достижении предельных пересыщений с выходом за границу метастабильной устойчивости и начала самопроизвольного процесса кристаллизации. Из теории активации вытекает не только неизбежное повышение равновесных концентраций алюминатных растворов, но и интенсификация процесса растворения вследствие уменьшения энергии активации на величину $\Delta E_{\text{доп}}$ и соответствующего увеличения константы скорости реакции согласно уравнению Аррениуса. Тогда константа скорости реакции, при участии твёрдой фазы, содержащей дефекты или эквивалентные изменения, составит [61]:

$$K^* = K_0 e^{-(E_{\text{акт}} - \Delta E_{\text{доп}})/RT} = K_0 e^{-E_{\text{акт}}/RT} \cdot e^{\Delta E_{\text{доп}}/RT} = K e^{\Delta E_{\text{доп}}/RT}, \quad (2.28)$$

где: K , K^* , K_0 – соответственно константа скорости реакции при участии идеальной кристаллической фазы, реального (активированного) материала, постоянная уравнения Аррениуса; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации для процесса при

участии идеальной кристаллической фазы.

Уравнения 2.28, 2.24 и 2.26 содержат неизвестные величины, определение которых возможно только в результате экспериментальных исследований, что позволяет перейти к количественной оценке эффективности активации и её влияния на показатели химического растворения.

Дополнительная возможность получения пересыщенных растворов связана с переходом системы в термодинамически предпочтительное неравновесное состояние. Такая возможность определяется кинетической независимостью элементарных стадий взаимодействия, согласно второму постулату химической кинетики, и наиболее быстрым достижением состояния с минимумом производства теплоты диссипации [79]. Необходимым условием реализации этого подхода является кинетическое торможение процесса кристаллизации гидроксида алюминия, что позволяет сформулировать требования к продуктам активации с позиций их участия в осаждении $\text{Al}(\text{OH})_3$ по уравнению (2.26). Согласно теории гетерогенного зародышеобразования изменение энергии Гиббса, связанное с образованием новой фазы на поверхности исходного твёрдого материала (затравки), определяется величиной [61,80]

$$\Delta G_{\text{гет.обр}} = \Phi \Delta G_{\text{max}}, \quad \Delta G_{\text{зет.обр}} = \Phi \cdot \Delta G_{\text{max}}, \quad (2.29)$$

где ΔG_{max} – изменение энергии Гиббса при образовании устойчивого кристаллического зародыша по гомогенному механизму; Φ – коэффициент, учитывающий поверхностное натяжение на границе раздела фаз «раствор – кристалл – твёрдая фаза (затравка)».

Согласно М. Фольмеру $0 < \Phi < 1$, и в условиях полного соответствия структуры затравки осаждаемому соединению $\Phi = 0$, что обеспечивает возможность его кристаллизации при любых пересыщениях в пределах метастабильной области. При структурном несоответствии $\Phi = 1$ и работа образования кристаллического зародыша достигает максимума, что делает возможным процесс осаждения только при выходе за пределы метастабильной области. Таким образом, выбор материала и условий его дополнительной подго-

товки, для получения высоко пересыщенных алюминатных растворов должны обеспечивать получение активированного реагента с высокоразвитой поверхностью и не идентичного структуре осаждаемого гиббсита.

Для модифицирования кристаллической структуры синтетического гиббсита и увеличения его активности в отношении процесса растворения, был выбран метод термической обработки, который предполагает получение оксида алюминия аморфной структуры с высокоразвитой поверхностью. Данный подход известен и применяется в сухом способе производства фтористого алюминия, а также для фторирования оксида алюминия отходящими газами электролизного производства. В основе этих процессов лежит образование метастабильных фаз Al_2O_3 при термическом разложении гидроксида алюминия [60]. Понятно, что высокая скорость нагрева и охлаждения твёрдой фазы должна способствовать получению продуктов со слабо окристаллизованной структурой. Таким образом, задачи экспериментального исследования включали установление условий активации производного гидроксида алюминия в ходе термообработки и определение закономерностей его изотермического взаимодействия с алюминатным раствором.

Получение активированного реагента выполнялось с использованием установки CEFLAR, которая представляет собой высокотемпературный реактор для непрерывной высокоградиентной термической обработки сыпучих материалов, а также в высокотемпературной муфельной печи Nabertherm (Германия) с точностью поддержанием температуры не ниже 1 град в исследованном диапазоне от 350 до 650°C, с последующей закалкой образцов на воздухе [81,82]. В качестве исходной пробы использовался производственный гидроксид алюминия, полученный методом декомпозиции в производственных условиях. В последующем, пробы термоактивированного оксида алюминия были использованы в качестве затравочных материалов для разложения синтетических алюминатных растворов в однотипных условиях ведения процесса. Данный этап работы проводился с использованием реакторов парал-

лельного синтеза Auto-Mate и Auto-lab компании HEL, которые обеспечивали поддержание требуемых технологических параметров по скорости перемешивания, температуре и количеству растворителя в системе.

Исследование продуктов термоактивации синтетического гиббсита выполнялось с использованием метода рентгеновской дифрактометрии (XRD), дифференциально-термического и термовесового анализа (ТА), тепловой десорбции (ВЕТ), а также лазерного микроанализа крупности частиц (PSD). Согласно рентгеновской дифрактометрии (рисунок 2.15), все активированные образцы содержат аморфную фазу, доля которой растёт с повышением средней температуры термообработки от 340 до 630°C. При пониженных температурах фиксируется наличие частично дегидратированного гиббсита, а при повышенных отмечается начало формирования новой кристаллической фазы γ -Al₂O₃. Эти выводы в значительной степени подтверждаются результатами термического анализа. По результатам лазерного микроанализа существенных изменений крупности материала при термообработке не происходит, а средний диаметр частиц исходного и конечного материала сохраняется на уровне 70 мкм. По данным анализа продуктов методом тепловой десорбции удельная поверхность исходного гиббсита составляет 1,8 м²/г и в процессе термообработки возрастает до 256 м²/г (таблица 2.5).

Активность полученных материалов оценивалась по эффективности их влияния на показатели декомпозиции алюминатных растворов [83]. При этом сохранялись нормы осуществления процесса, принятые в лабораторной практике, т.е. постоянная температура 60°C, состав и концентрация алюминатных растворов, отвечающие заводским условиям разложения алюминатных растворов, начальная концентрация затравочной фазы в растворе – 100г/л, постоянство гранулометрического состава затравки в диапазоне -40+60 мкм. Результаты применения термоактивированных материалов в качестве затрав-

ки приведены на рисунке 2.16. Ход полученных кинетических кривых устанавливает существенные отличия от стандартного процесса, что проявляется в активном растворении введённой затравки на начальном этапе процесса и высокой скорости его завершения. Таким образом, установлено явление изотермического растворения, активированного гиббсита в алюминатно-щелочных растворах метастабильного состава, которое создаёт условия для интенсивного развития процессов гомогенного и гетерогенного зародышеобразования с получением тонкодисперсных осадков гидроксида алюминия.

Гранулометрические характеристики продуктов декомпозиции алюминатных растворов определялись по результатам экспериментов с использованием активированного гиббсита исходного гранулометрического состава, средний медианный диаметр частиц которого находится на уровне 70 мкм. В остальных условиях проведения опытов не отличались от ранее выполненных исследований.

Таблица 2.5 - Условия осуществления и показатели декомпозиции алюминатных растворов с использованием затравки термоактивированного гиббсита

№ опыта	Средняя температура активации гиббсита, °С	Удельная поверхность затравки, м ² /г	Концентрация затравки при декомпозиции, г/л	Средний диаметр частиц осадка, мкм	Степень разложения растворов, %
1	340	51	100	3,12	53,18
2	340	51	20	3,77	53,56
3	435	146	100	4,97	52,77
4	530	217	100	5,83	49,95
5	630	256	100	-	51,56

Соответствующие кинетические кривые приведены на рисунке 2.17, 2.19, а результаты лазерного микроанализа осадков на рисунке 2.18 и 2.20. Средние медианные диаметры частиц осадка и степень разложения растворов для продолжительности процесса 24 часа приведены в таблице. Эти результаты устанавливают возможность получения осадков высокой дисперсности и однородности по гранулометрическому составу при разложении алюминатных растворов традиционного для заводских условий состава. При этом наблюдается незначительная дифференциация в показателях процесса в зависимости от условий термоактивации затравки, что создаёт условия для последующей оптимизации и получения продуктов с заданными характеристиками. Необходимо отметить, что достаточно близкие результаты по скорости разложения и крупности осадков получаются при использовании неоднородной по гранулометрическому составу затравки, что иллюстрирует ход кинетической кривой контрольного опыта на рисунке 2.17 и соответствующая гранулометрическая характеристика, приведённая на рисунке 2.18. Это говорит о существенном вкладе в процесс формирования кристаллического осадка механизма основанного на перекристаллизации затравочного материала, что имеет подчинённое значение при использовании узких фракций затравки [84].

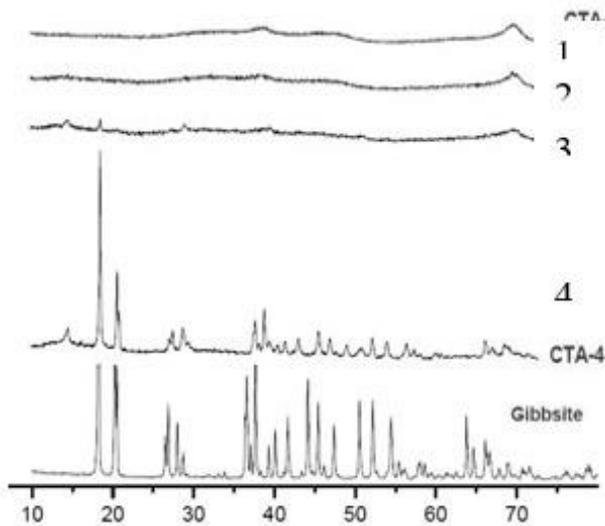


Рисунок 2.15 - Результаты рентгено-дифрактометрического анализа (XRD) исходного гиббсита и продуктов его активации при средней температуре процесса: 1 – 630; 2 – 530; 3 – 435; 4 – 340°C

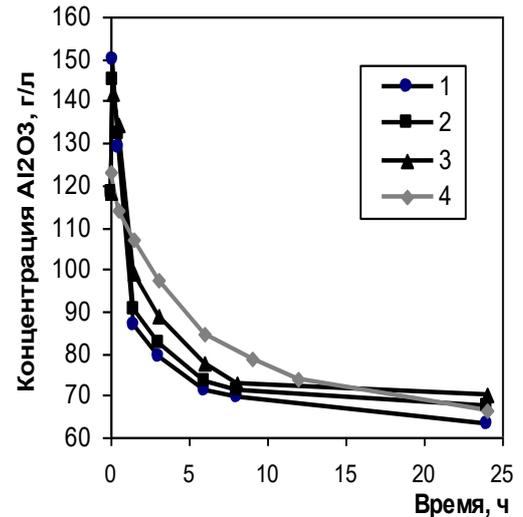


Рисунок 2.16 - Кинетика декомпозиции алюминатных растворов с использованием выделенной фракции затравочных материалов (-40+60мкм). Температура активации: 1 – 340°C; 2 – 435°C; 3 – 530°C; 4 – без термообработки

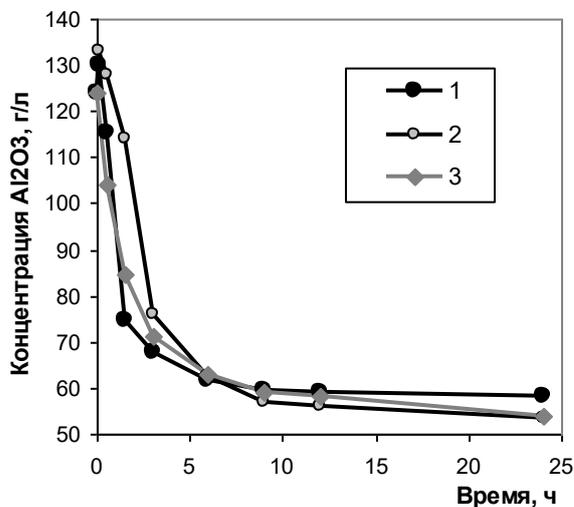


Рисунок 2.17 - Кинетика декомпозиции алюминатных растворов с использованием термоактивированной затравки. Температура активации: 1,2 – 340 °С; 3 – без термообработки. Концентрация затравки: 2 – 20г/л

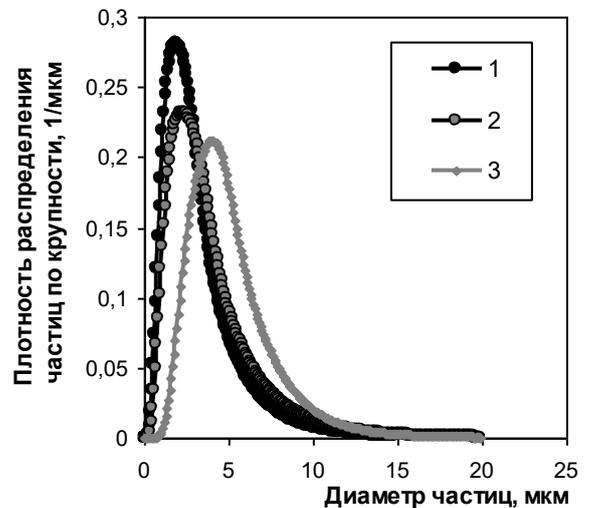


Рисунок 2.18 - Распределение по крупности осадка гидроксида алюминия, полученного с использованием термоактивированной затравки. Легенда в соответствии с рис. 2.16

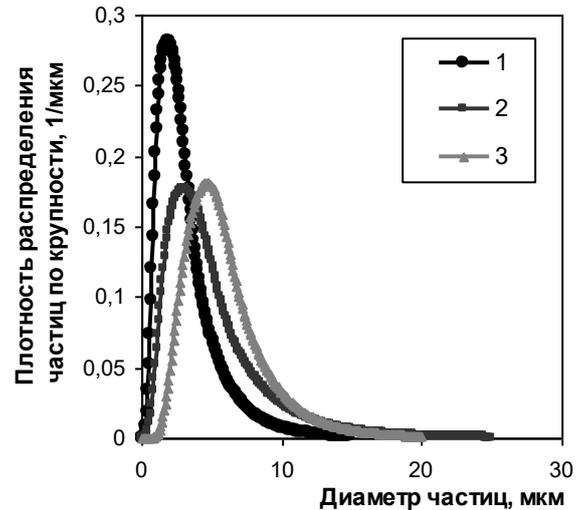
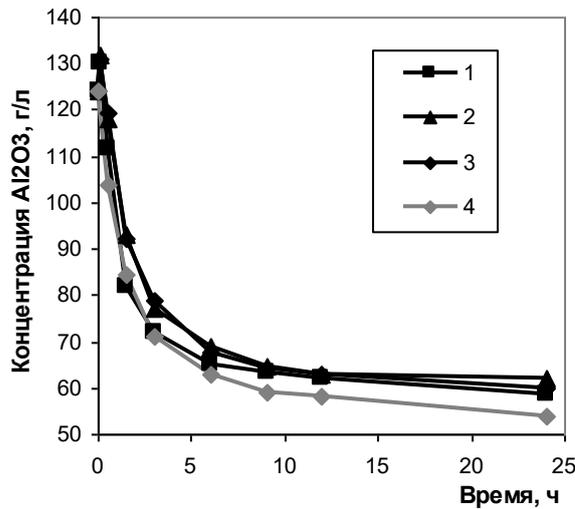


Рисунок 2.19 - Кинетика декомпозиции алюминатных растворов с использованием термоактивированной затравки широкого гранулометрического состава. Температура термоактивации: 1 – 435 °С; 2 – 530 °С ; 3 – 630 °С; 4 – без термообработки.

Рисунок 2.20 - Распределение по крупности осадка гидроксида алюминия, полученного с использованием термоактивированной затравки. Температура термоактивации: 1 – 340 °С; 2 – 435 °С; 3 – 530 °С

Выводы к Главе 2

1. Показан динамический характер границы метастабильной устойчивости алюминатных растворов для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от скорости нейтрализации щелочных алюминатных растворов углекислым газом и её расширение с понижением температуры от 80 до 40°С, что позволяет прогнозировать сохранение данной зависимости и при переходе к системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

2. Экспериментально установлены существенные изменения в кинетике осаждения оксида алюминия из щелочных алюминатных растворов глиноземного производства и фракционном составе полученных продуктов при понижении температуры процесса карбонизации в диапазоне от 30 до 10°С. Это позволяет высказать предположение о двойственном механизме формирования устойчивых кристаллических зародышей в условиях низких темпе-

ратур и возможности получения на этой основе осадков высокой дисперсности при нейтрализации алюминатных растворов промышленного состава.

3. Теоретически обоснованы требования к реагенту и условиям его активации, обеспечивающие перевод алюминатных растворов за пределы области метастабильной устойчивости.

4. Экспериментально установлено, что высокоградиентная термическая обработка гиббсита в интервале температур от 340 до 630 °С вызывает закономерные изменения фазового и химического состава, а также многократный рост удельной поверхности продуктов термообработки без существенных изменений гранулометрического состава продуктов, при этом количество аморфной фазы возрастает в указанном диапазоне примерно с 70 и почти до 100%.

5. Установлено явление изотермического растворения термоактивированного гиббсита в метастабильных алюминатно-щелочных растворах промышленного состава с увеличением их концентрации относительно начального уровня более чем на 30г/л.

6. Показано, что применение термоактивированного гиббсита в качестве затравки, приводит к резкому увеличению скорости процесса декомпозиции, которая сопровождается образованием осадка гидроксида алюминия высокой дисперсности.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА ТОНКОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ.

3.1 Лабораторный синтез тонкодисперсных оксидов и гидроксидов алюминия

Экспериментальные исследования синтеза тонкодисперсных гидроксидов и оксидов алюминия проводились в соответствии со схемой постановки эксперимента, которая приведена на рисунке 3.1.

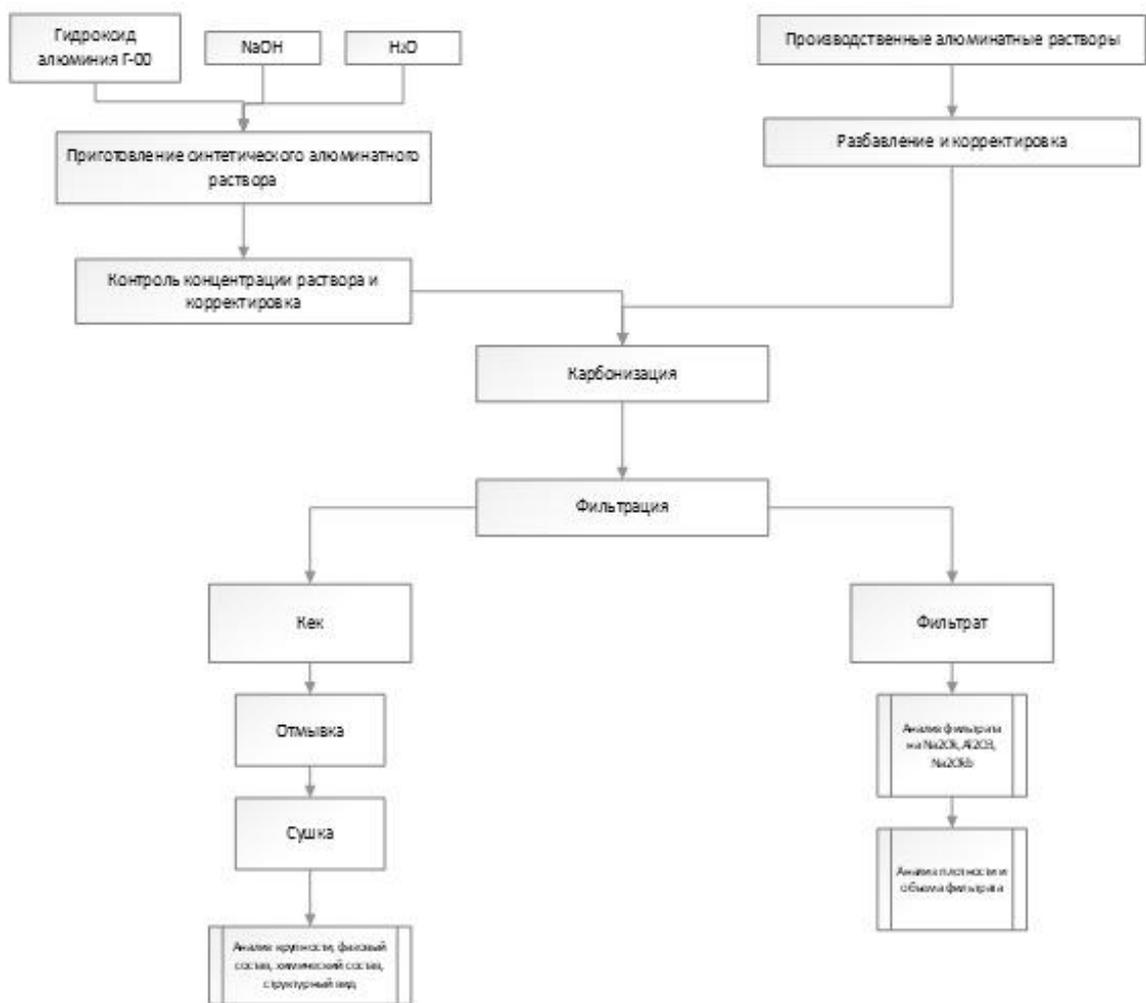


Рисунок 3.1 - Схема проведения экспериментальных исследований карбонизации алюминатных растворов

Подробный анализ литературных источников [85-98] позволил выделить основные факторы процесса карбонизации и декомпозиции алюминатных растворов, которые оказывают существенное влияние на степень разложения раствора, получаемую фазу тонкодисперсных осадков и их средне-

медианный диаметр. При производстве глинозема способом спекания, щелочной алюминатный раствор, после стадии обескремнивания отправляется на операции декомпозиции и карбонизации, где происходит гидролитическое разложения раствора, как в присутствии затравки, так и без нее, за счет влияния внешних факторов

Для установления необходимых зависимостей, эксперимент прорабатывался на алюминатных растворах различных концентраций. Каждая серия исследований начиналась с приготовления концентрированного упаренного алюминатного раствора. Хранение алюминатного раствора в лабораторных условиях в течении длительного времени невозможно, из-за чувствительности системы к окружающей среде. Мы приготавливали алюминатные растворы с повышенной концентрацией каустической щелочи и повышенным каустическим модулем раствора. Изменение параметров и характеристик алюминатного раствора, приводит к существенному разложению и выпадению гидроокиси алюминия, что в конечном итоге сказывается на качестве раствора и его метастабильном состоянии. В связи с этим, приготовление алюминатного раствора для экспериментальных исследований, возможно, разделить на три стадии. В первой стадии, приготовление раствора, не смотря на проведенные расчеты и относительно точное добавленное кол-во реагентов, концентрация алюминия и щелочи в растворе находится в приближенном состоянии к заданным параметрам. На второй стадии происходит анализ и корректировка щелочного алюминатного раствора до заданных параметров по концентрации Na_2O_k и Al_2O_3 . При этом, содержание NaOH в пересчете на Na_2O_k составляет около 300-350 г/л и $\alpha_k = 1,45-1,8$ в зависимости от параметров эксперимента. Каустический модуль с таким значением, говорит о равновесном составе алюминатного раствора и его устойчивости. В случае, если $\alpha_k \leq 1,45$, раствор подвергался разложению за наиболее короткий срок, чтобы не создавать погрешностей по составляющим компонентам в равновесной системе. Если, параметры эксперимента не позволяют отработать алюминатный раствор за наиболее короткое время, чтобы не протекала естественная декомпозиция, раствор помещался в термостатический стакан на постоянный подогрев и перемешивание при параметрах по $t=65^\circ\text{C}$ и $V_{\text{меш}}= 350$ об/мин.

Стакан накрывался крышкой для сбора конденсата, в последствии влага возвращалась в систему с раствором.

Исходными реагентами для приготовления алюминатного раствора являлись гидроксид натрия NaOH и продукционный гидроксид алюминия Al_2O_3 марки Г-00. Содержание примесей приведено в таблице 3.1

Таблица 3.1 - Содержание примесей в продукционном гидроксиде алюминия Г-00

Марка	SiO ₂ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Σ(Na ₂ O+K ₂ O), %
Г-00	0,013	0,02	0,26

Стандартный рабочий объем алюминатного раствора рассчитывался исходя из параметров эксперимента. Как правило, реагенты рассчитывались на 1-2 литра щелочного раствора.

Методика приготовления синтетического алюминатного раствора включает в себя несколько шагов. На первой стадии происходит порционное растворение гидроксида натрия в рассчитанном объеме воды. Добавление расчетного количества NaOH следует проводить при постоянном перемешивании, для того чтобы избежать резкого выброса кипящей щелочи в окружающую среду.

Расчет массы и добавление гидроксида натрия:

$$m_{NaOH} = \frac{m_{Na_2O} \cdot M_{NaOH}}{M_{Na_2O} \cdot 0,9} = \frac{300 \cdot 80}{62 \cdot 0,9} = 430,11 \text{ г},$$

где: m_{NaOH} и $m_{Na_2Oк}$ – соответственно расчётное количество NaOH и $Na_2Oк$; M_{NaOH} и $M_{Na_2Oк}$ – соответственно молекулярные массы NaOH и $Na_2Oк$; 0,9 – влажность пробы NaOH.

Во время растворения гидроксида натрия, щелочная среда имеет мутную составляющую. Необходимо выждать определенное количество времени до тех пор, пока раствор не станет прозрачным.

Расчет массы и добавление гидроксида алюминия:

$$m_{Al_2O_3} = \frac{M_{Al_2O_3} \cdot m_{Na_2O}}{M_{Na_2O} \cdot \alpha_K} = \frac{102 \cdot 300}{62 \cdot 1,5} = 329,03 \text{ г}, \text{ и в пересчете на } Al_2O_3$$

$$m_{Al(OH)_3} = \frac{329,03 \cdot 156}{102 \cdot 0,985} = 510,89 \text{ г}$$

где: $m(Al_2O_3)$ и $m(Al(OH)_3)$ – расчетное количество оксида алюминия, пересчитанное на тригидратную формулу Г-00; $M(Al_2O_3)$ – молекулярная масса Al_2O_3 равная 102 г/моль; α_K – каустический модуль раствора.

Приготовление навесок гидроксида алюминия и гидроксида натрия для синтетического алюминатного раствора осуществлялось с помощью аналитических электронных весов SHIMADZU (рисунок 3.3). Определение влажности гидроксида алюминия происходило на весовом анализаторе влажности МОС – 120Н (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 – Весовой анализатор влажности МОС – 120Н



Рисунок 3.3 - Аналитические электронные весы SHIMADZU

Нами было установлено (таблица 3.2), что порционное добавление гидроксида алюминия, позволяет приготовить раствор гораздо быстрее однократного добавления расчетного количества гидроксида алюминия.

Таблица 3.2 - Скорость приготовления щелочного алюминатного раствора

Тип приготовления	Время, мин
Порционное добавление реагентов	303
Однократное добавление реагентов	379

В процессе приготовления, щелочной раствор нагревается до ~100-104 °С. Порционно добавляется гидроксид алюминия и выдерживается при постоянном перемешивании и нагреве до осветления раствора, и прозрачной консистенции. При длительном приготовлении раствора происходит его упаривание. Для точности проведения экспериментальных исследований, каждые 30 минут происходит корректировка заданного объема раствора, путем добавления в него, подогретой до 80°С дистиллированной воды. Затем, убедившись в отсутствии нерастворенного продукционного гидроксида алюминия на дне термостойкого стакана [99], раствор фильтруется под вакуумом 0,5-0,6 г/см³ через фильтр белая и синяя полоса до отсутствия видимых примесей в фильтрате. Экспериментально установлены параметры фильтрации, при которых раствор фильтруется под вакуумом и не кипит (таблица 3.3). Исходные параметры для эксперимента фильтрации алюминатных растворов представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.3 – Исходный состав алюминатных растворов для экспериментов по фильтрации.

$C(\text{Al}_2\text{O}_3)$, г/л	$C(\text{Na}_2\text{O})$, г/л	α_k	$V_{\text{р-ра}}$, л	ρ , г/см ³
658,06	600	1,5	2	1,42

$C(\text{Al}_2\text{O}_3)$, (Na_2O) - прогнозируемая концентрация гидроксида алюминия и каустической щелочи в растворе после фильтрации в г/л; α_k – прогнозируемый каустический модуль алюминатного раствора (безразмерная единица измерения); $V_{\text{р-ра}}$ – исходный объем раствора, в литрах; ρ – плотность полученного алюминатного раствора после его фильтрации в г/см³;

Исходя из проведенных экспериментальных исследований подобран оптимальный режим фильтрации №4 (таблица 3.4) алюминатных растворов в результате которого отфильтрованный раствор незначительно упаривается и общее время фильтрации не занимает длительный период.

Для приготовления разбавленных растворов по заданным параметрам

концентрации щелочи, алюминия и величины каустического модуля, происходит контроль жидкой фазы традиционными химическими методами анализа алюминатных растворов, которые по настоящее время широко используются в исследовательских лабораториях на глиноземных предприятиях и научно-исследовательских комплексах металлургии.

Таблица 3.4 – Параметры фильтрации синтетически приготовленных алюминатных растворов для экспериментов по карбонизации и декомпозиции.

№ п/п	P, г/см ³	T, мин	Кипение	V, л
1	0,5	197	Нет	1,9
2	0,6	141	Нет	1,89
3	0,7	129	Нет	1,85
4	0,8	107	Да	1,4
5	0,9	85	Да	1,4
6	1	87	Да	1,4

P, г/см³ – вакуумное давление в системе во время фильтрации; T, сек – скорость фильтрации свежеприготовленного синтетического алюминатного раствора; кипение – наличие или отсутствие кипения в процессе фильтрации; V, л – объем полученного фильтрата. После фильтрации, синтетический раствор переливается в химически-стойкую полипропиленовую колбу или канистру объемом 1,5-2 литра, и храниться до приготовления разбавленного раствора и начала экспериментальных исследований по разложению алюминатных растворов.

Различают несколько видов титрования: кислотное и основное. В первом случае в качестве титранта используют растворы серной или соляной кислоты, в другом случае, титрантом служат, как правило растворы гидроксида натрия или калия.

В ходе титрования изменяется концентрация водородных и гидроксильных ионов в растворе [99]. В точке эквивалентности концентрации водо-

родных и гидроксильных ионов должны быть равны, и в этом случае она совпадает с точкой нейтрализации. Однако это возможно только при взаимодействии сильной кислоты и сильного основания. Если в реакции участвует слабое основание или слабая кислота, то в точке эквивалентности наблюдается некоторый избыток водородных или гидроксильных ионов, т.е. точка эквивалентности не совпадает полностью с точкой нейтрализации вследствие гидролиза образующихся продуктов. [100]

Приготовленный раствор анализируется на содержание общей щелочи, каустической щелочи и гидроксида алюминия. Затем определяется каустической модуль раствора.

От синтетического щелочного алюминатного раствора отбирается небольшой объем для проведения анализа. Анализ проходит в соответствии со стандартной методикой анализа алюминатных растворов глиноземного производства. [100].

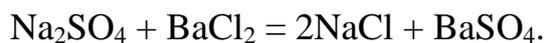
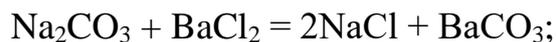
Содержание каустической щелочи в алюминатном растворе определяется в несколько шагов [99]. Изначально происходит приготовление разбавленной аликвоты от концентрированного щелочного алюминатного раствора, в соответствии с произведенными расчетами, основываясь на ожидаемой концентрации общей щелочи. Расчет разбавления происходит в соответствии с формулой 3.1:

$$N_p = \frac{V_{ал} \cdot [Na_2O]}{y \cdot T_{HCl} \cdot 10^3}, \text{ где} \quad (3.1)$$

y – количество раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл; T_{HCl} – титр раствора HCl, выраженный по Na_2O и равный $3,1 \cdot 10^{-3}$ г/мл для 0,1 М HCl; $V_{ал}$ – аликвота раствора, мл.

Анализ алюминатного раствора проходит на лабораторной титровальной установке.

Определение каустической окиси натрия проходит в соответствии с методикой анализа после добавления $BaCl_2$ с избытком. В результате протекает следующая реакция, которая описывает химизм процесса.



Перед титрованием на каустический натрий, в колбу добавляется индикатор - трифенилметановый краситель (фенолфталеин). Раствор приобретает насыщенно-розоватый оттенок. Титрование раствора на определение каустической щелочи проходит 0,1М раствором соляной кислоты. В результате анализируемый раствор обесцвечивается в момент добавления соляной кислоты [99].

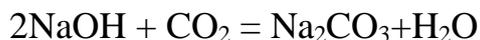
Содержание оксида алюминия (Al_2O_3), определяется методом обратного комплексонометрического титрования. Обратное титрование позволяет определить концентрацию алюминия без подходящего индикатора, который избирательно окрашивает анализируемую гетерогенную систему в присутствии алюминия. Именно поэтому, к щелочному алюминатному раствору добавляют избыток трилона – Б, который образует комплекс с сохранением естественной окраски индикатора. В качестве индикатора используется истертый в ступке порошок ксилолового оранжевого, который в свободном виде имеет желтый цвет [101]. По окончании анализа, индикатор переходит от желтого в насыщенный бардовый, что подтверждает связь наличие связанных частиц индикатора и катионов металлов. Количество оттитрованного алюминия определяется по между свободным алюминием в растворе и закомплексованным в Трилон-Б. При титровании избытка трилона-Б катионами цинка в точке эквивалентности раствор изменяет окраску с желтой на красную [99].

Предел карбонизации в технологии спекания является неизменным на протяжении долгих лет. Основным способом, который позволяет получать тонкодисперсный гидроксид алюминия – является способ карбонизации алюминатных растворов. Исходя из проработанных литературных источников [47-62], нами была поставлена основная задача – получение тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия с заданным гранулометрическим составом и максимально свободным от примесей. При этом, не должно быть суще-

ственных вмешательств в комплексную технологию переработки нефелинового сырья, которая действует в настоящее время на глиноземных комплексах в г. Пикалево и г. Ачинск.

Способ разложения алюминатных растворов методом карбонизации имеет распространенный характер на территории Российской Федерации. Более 40% производственного гидроксида алюминия производится способом карбонизации. Применение такого метода основано на эффективности получения гидроксида алюминия, скорости протекания процесса, а также относительно несложном и наименее затратным аппаратным переделом.

При карбонизации алюминатный раствор подвергается обработке углекислотой (отходные газы из печей, которые содержат CO_2). Если рассматривать вопрос карбонизации с химической стороны, он протекает в несколько стадий. На первой стадии происходит нейтрализация свободной каустической щелочи с образованием содового раствора:



На второй стадии протекает выпадение гидроксида алюминия за счет разложения алюминатного раствора и перехода каустического модуля из высоких областей в низкие, следовательно, уменьшении активности ионов группы OH^- :



Углекислота позволяет нейтрализовать едкую щелочь и создать наиболее благоприятные условия для разложения алюминатного раствора и роста кристаллов гидроксида алюминия.

Важнейшей задачей при карбонизации алюминатного раствора, является контроль фракционного состава и структуры осадка. Решение такой задачи позволяет сформулировать контуры предстоящих работ не столько в областях термодинамики, сколько в области массовой кристаллизации синтетического гиббсита.

Совершенствование способа разложения алюминатного раствора методом карбонизации напрямую связано с выявлением технологических факторов, которые непосредственно отвечают за формирование свойств синтети-

чески полученных гидроксидов алюминия в форме гиббсита или байерита на различных переделах разложения алюминатных растворов.

Мы разделили карбонизацию на несколько стадий исследования. В первом случае – низкотемпературное разложение алюминатного раствора. Было отдано предпочтение таким факторам, как: температура протекающего процесса карбонизации, концентрация каустической щелочи, каустический модуль и скорость подачи CO_2 . Во втором случае - высокотемпературная карбонизация позволила установить наиболее предпочтительные технологические режимы для синтеза гиббсита заданной крупности и фракционного состава.

Анализ проработанных литературных источников и технологических параметров синтеза гидроксида алюминия, позволили установить переменные факторы и утвердить их нулевой уровень с определением интервалов варьирования (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Матрица планирования экспериментов по синтезу тонкодисперсного гидроксида алюминия со структурой гиббсита и байерита

№ эксперимента	X_1	X_2	X_3	X_4
1	+	+	+	+
2	-	+	+	-
3	+	-	+	-
4	-	-	+	+
5	+	+	-	-
6	-	+	-	+
7	+	-	-	+
8	-	-	-	-
9-11	0	0	0	0

В случае с матрицей планирования №1 (таблица 3.6):

X_1 – температура процесса карбонизации, 20-40 °С;

X_2 – концентрация каустической щелочи Na_2O , 60-90 г/л;

X_3 – каустический модуль раствора, 1,5-1,6;

X_4 – скорость подачи печных газов CO_2 , 0,5-1 л/мин.

В случае с матрицей планирования №2 (Таблица 11):

X1 – концентрация каустической щелочи Na₂O, 75-90 г/л;

X2 – скорость подачи печных газов CO₂, 0,3-1 л/мин.

X3 – температура процесса карбонизации, 60-80°C;

X4 – каустический модуль раствора, 1,5-1,8;

Для снижения общего количества экспериментов без существенной потери информации и достоверности оценки значимости факторов дробная реплика 2^{4-1} полного факторного эксперимента 2^5 задавалась следующим генерирующим соотношением $X_4=X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$, которому соответствует обобщающий определяющий контраст $1= X_1 X_2 X_3 X_4$. Это обеспечивает следующую схему смешения линейных оценок:

$$b_1 \rightarrow \beta_1 + \beta_{234}; b_2 \rightarrow \beta_2 + \beta_{134}; b_3 \rightarrow \beta_3 + \beta_{124}, b_4 \rightarrow \beta_4 + \beta_{123},$$

где $b_1 \approx \beta_1$; $b_2 \approx \beta_2$; $b_3 \approx \beta_3$; $b_4 \approx \beta_4$ так как $\beta_{234} \rightarrow 0$; $\beta_{134} \rightarrow 0$; $\beta_{124} \rightarrow 0$;

$$\beta_{123} \rightarrow 0,$$

где: $b_1 \div b_4$ – коэффициенты уравнения линейной регрессии; $\beta_1 \div \beta_4$ – приближённые оценки соответствующих коэффициентов $b_1 \div b_4$ с учётом эффектов тройного взаимодействия факторов [99].

Таблица 3.6 - Расшифрованная матрица планирования с подстановкой входных параметров для экспериментальных исследований по синтезу тонкодисперсного гидроксида алюминия с фазой байерита

№ эксперимента	Температура процесса карбонизации,	Исходное содержание каустической щелочи, г/л	Каустический модуль в начале эксперимента	Скорость подачи CO ₂ , л/мин
1	40	90,09	1,6	1
2	20	90,09	1,6	0,5
3	40	60,16	1,6	0,5
4	20	60,16	1,6	1
5	40	90,09	1,5	0,5
6	20	90,09	1,5	1
7	40	60,16	1,5	1

8	20	60,16	1,5	0,5
9-11	30	75,27	1,55	0,75

Таблица 3.7 - Расшифрованная матрица планирования с подстановкой входных параметров для экспериментальных исследований по синтезу тонкодисперсного гидроксида алюминия с фазой гиббсита

№ эксперимента	Концентрация каустической щелочи в начале процесса карбонизации, г/л	Скорость подачи углекислоты, л/мин	Температура процесса карбонизации, °С	Каустический модуль раствора в начале эксперимента
1	90,38	1	80	1,81
2	75,14	1	80	1,53
3	90,38	0,4	80	1,53
4	75,14	0,4	80	1,81
5	90,37	1	60	1,53
6	75,14	1	60	1,81
7	90,38	0,4	60	1,81
8	75,14	0,4	60	1,53
9-11	82,59	0,7	70	1,66

Последующая математическая обработка полученных экспериментальных данных включала расчет коэффициентов уравнения регрессии, определение доверительных интервалов и оценку их значимости, проверку адекватности полученных уравнений по критерию Фишера. Расчеты выполнялись с использованием программного продукта MicrosoftExcel.

Расчет значений коэффициентов уравнения линейной регрессии произ-

водился по формулам:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^m x_{ij} \cdot y_i}{m}; b_0 = \frac{\sum_{i=1}^m \bar{y}_i}{m}, \quad (3.2)$$

где m - число опытов в матрице планирования,

y_i - значение параметра в i - ой строке,

x_{ij} - кодированное значение фактора для j - ого столбца и i - ой строки.

Отсюда, уравнения регрессии для экспериментальных исследований по получению байерита и гиббсита записываются так:

$$y_B = -83,04 - 0,30 \cdot x_1 + 53,73 \cdot x_2 - 0,24 \cdot x_3 + 0,66 \cdot x_4 - 0,03 \cdot x_5 - 0,10 \cdot x_6.$$

$$y_T = 57,98 + 0,34 \cdot x_1 - 23,95 \cdot x_2 - 0,06 \cdot x_3 - 14,17 \cdot x_4 - 0,35 \cdot x_5 - 0,01 \cdot x_6$$

Из уравнений видно, что наименьшее влияние оказывает фактор x_6 – время карбонизации.

При реализации параллельных наблюдений в какой-либо одной точке i плана дисперсия воспроизводимости, характеризующая ошибку опыта, вычислялась по формуле:

$$S^2\{y_i\} = \frac{\sum_{j=1}^n \left(\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i \right)^2}{n-1}, \quad (3.3)$$

где \bar{y}_{ij} - среднее арифметическое значение параметра оптимизации,

n - число параллельных опытов, $n-1$ - число степеней свободы f .

$$S_{\text{ост}}^2 = 4,8446;$$

Проверка значимости коэффициентов регрессии проводилась для каждого коэффициента независимо и осуществлялась способом построения доверительного интервала. Доверительный интервал

$$\Delta b_j = \pm t_T \frac{S_{\{y\}}}{\sqrt{m}}, \quad (3.4)$$

где t_T - табличное значение критерия Стьюдента при 5%-ом уровне значимо-

сти α и для числа степеней свободы 2, с которыми определялась $S^2\{y\}$.

Для проверки адекватности модели использовался критерий согласия Фишера

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_{\{y\}}^2}, \quad (3.5)$$

где $S_{ад}^2 = \frac{n \sum_{i=1}^m (\bar{y}_i - \hat{y}_y)^2}{f_1}$ с числом степеней свободы $f_1 = m - (k + 1)$ при уровне значимости $\alpha = 0,05$, где \hat{y}_y - предсказанное по уравнению значение опыта [102].

С учётом совместного влияния факторов на показатели карбонизации алюминатных растворов и определяющей ролью скорости нейтрализации растворов, было выполнено математическое описание процесса на основе экспериментальной базы данных большого объёма, что позволило установить следующую зависимость среднего медианного размера частиц для байерита (уравнение 3.6) и гиббсита (уравнение 3.7) от условий ведения процесса и дать её графическое представление (рис. 9, 10):

$$Z = 54,7914 - 0,6684 \cdot x - 156,8741 \cdot y + 0,9874 \cdot x \cdot x + 0,7412 \cdot xy + 87,5412 \cdot y \cdot y \quad (3.6)$$

где Z – средне-медианный диаметр полученных осадков байерита, X – температура процесса карбонизации, Y – скорость подачи CO_2 .

$$Z = 82,1497 + 1,7498 \cdot x - 72,8940 \cdot y + 0,5573 \cdot x \cdot x - 0,2497 \cdot xy + 76,1801 \cdot y \cdot y, \quad (3.7)$$

где Z – средне-медианный диаметр полученных осадков гиббсита, X – скорость подачи газа, Y – температура процесса карбонизации.

Полученные результаты убедительно показывают достижимость синтеза тонкодисперсного гидроксида алюминия методом карбонизации алюминатных растворов в широком интервале режимных характеристик процесса, в том числе доступных для реализации в производственных условиях.

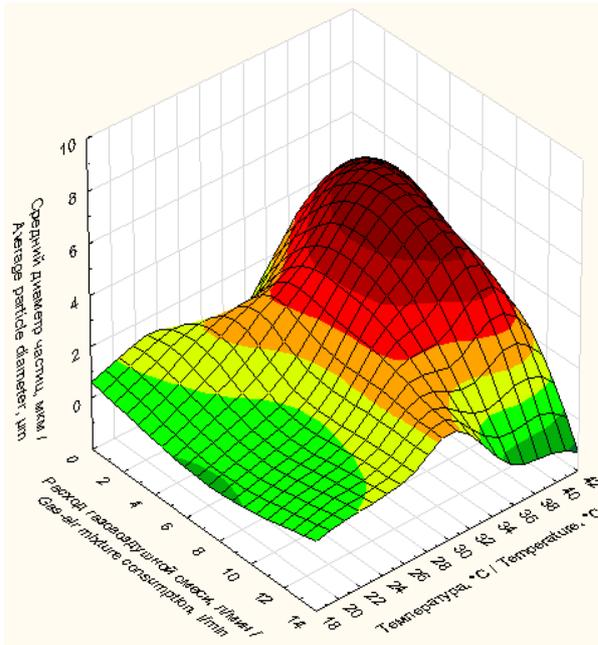


Рисунок 3.4 - Зависимость среднего медианного диаметра частиц осадка гидроксида алюминия после карбонизации алюминатных растворов в зависимости от температуры процесса и концентрации углекислого газа в дутьедля фазы байерита.

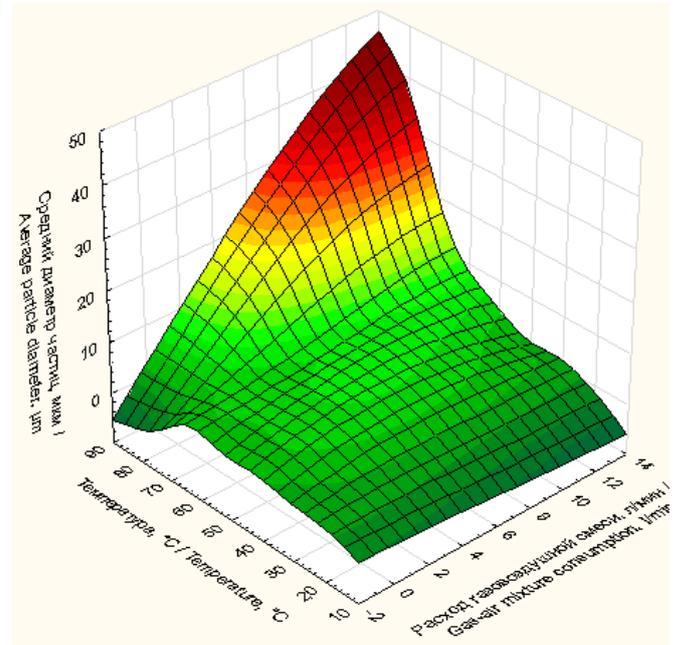


Рисунок 3.5 - Зависимость среднего медианного диаметра частиц осадка гидроксида алюминия после карбонизации алюминатных растворов в зависимости от температуры процесса и концентрации углекислого газа в дутьедля фазы гиббсита.

Проведенные расчеты для оценки адекватности уравнений позволяют сделать ряд следующих выводов:

1. Все коэффициенты уравнения значимы и находятся в пределах доверительного интервала с точностью в 95%.
2. Рассчитанные функции адекватно описываются линейными уравнения с вероятностью в 95%. При этом определяющими факторами, которые влияют на процесс карбонизации и в конечном итоге на крупность полученных образцов является, соответственно: скорость подачи углекислоты в реактор с раствором, а также каустический модуль щелочного алюминатного раствора.
3. Для проверки гипотезы о равномерном распределении дисперсии использовали критерий согласия Фишера. Результаты расчетов доверительных

интервалов, дисперсии и критерия Фишера представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Результаты статистической оценки экспериментальных данных и уравнений регрессии

Параметр процесса	R	R ²	F	F _{таб}	R ^{^2}
УБ	0,9481	0,8990	5,9359	19,16	0,7475
УГ	0,8346	0,6965	1,5200	19,16	0,2413

Где R - множественный коэффициент корреляции; R² - коэффициент детерминации; R^{^2} - скорректированный коэффициент детерминации; F - фактическое значение F -критерия Фишера; F_{таб} – табличное значение критерия Фишера. Согласно проведенному математическому анализу, расчетное значение критерия Фишера не превышает табличного, это говорит о адекватности построенной математической модели.

Лабораторные исследования позволили установить наиболее значимые факторы в зародышеобразовании частиц гиббсита и байерита на этапе разложения алюминатного раствора способом карбонизации.

Карбонизация алюминатных растворов проводилась на одnoreакторной системе от компании Hel (рисунок 3.6), которая состоит из химически-стойкого стального сосуда объемом 2 литра. В нижней части стального сосуда имеется конический слив для наиболее удобного опорожнения реактора от рабочих и исследуемых жидкостей. Стальной сосуд имеет термостатическую рубашку, которая наполняется силиконовым маслом. Нагрев и охлаждение в реакторной системе Auto-Lab происходит за счет циркуляции синтетического масла, с использованием циркуляционного термостата Julabo. В наличии несколько рабочих датчиков температуры, которые позволяют снимать показания в режиме «Онлайн» рубашки реактора и рабочую температуру среды внутри реакторной системы. Рабочий температурный диапазон установки составляет от -40 до +140°C. Верхняя часть стального сосуда накрывается крышкой с 6 отверстиями.

Герметичная система реакторов позволяет проводить длительные про-

цессы при высоких температурах. Процесс карбонизации алюминатного раствора требует наиболее точного подхода к температуре, массопереносу, также герметичности системы, в которой проходит исследование. Однореакторная система укомплектована холодильной установкой проточного типа, что позволяет работать с высокими температурами и собирать конденсаты паров и газов, которые скапливаются и оседают на теплообменнике.

Дополнительные отверстия в крышке реактора позволяет интегрировать в исследуемую систему высокоточную термопару и рН-метр. Свободные отверстия использовались для отбора пробы. Относительно мощная механическая мешалка с электроприводом от компании Heldolph позволяет поддерживать скорость перемешивания системы алюминатных растворов с точностью до 1 оборота в минуту. Мешалка с электроприводом позволяет работать на скоростях перемешивания до 2500 об/мин.

Система управления реакторной установкой разработана немецкими специалистами и выпускается под названием WinISO. Интегрирование программного продукта произведено на ноутбуки компании DELL. Интерфейс позволяет управлять режимами нагрева и охлаждения рабочих зон, с привязкой ко временному интервалу, а также изменять перемешивание, фиксировать показатели рН и температуры в отдельно скомпилированный файл, который в дальнейшем позволяет анализировать ход эксперимента с точностью до секунды. Полученные результаты параметров процесса с легкостью импортируются в современные программы обработки и анализа табличных данных.

Определение основных параметров процесса, которые влияют на крупность гидроксида и оксида алюминия, выполнялось в лабораторных условиях с использованием синтетических и производственных алюминатных растворов.



Рисунок 3.6 - Однореакторная система AutoLab со стальным реактором для исследования процессов карбонизации алюминатных растворов.

Методика проведения экспериментальных исследований карбонизации алюминатных растворов включает в себя подготовку синтетических и производственных растворов, подготовка лабораторной установки, разбавление газа CO_2 до необходимых концентраций, регулировка скорости подачи газа. Карбонизация проводилась в течении заданного времени.

Подвод газа в реакторную систему осуществлялся от баллона высокого давления через систему подготовки и разбавления газа до заданных параметров по концентрации в % и скорости подачи в л/мин. Для определения скорости подачи газа использовался электронный расходомер РГС-2 (рисунок 3.7), с точностью измерений в 0,001 л/мин. Для эксперимента использовался углекислый газ высшего сорта по ГОСТ 8050-85. Содержание CO_2 не менее 98%.



Рисунок 3.7 - Электронный расходомер газа РГС-2

После завершения процесса карбонизации или декомпозиции, пульпа с тонкодисперсным гидроксидом алюминия перекачивались в мерный стакан для дальнейшего усреднения и фильтрации на вакуум-фильтре, с получением технологических значимых продуктов карбонизации. Фильтрация осуществлялась под вакуумом на лабораторной установке, которая состоит из мембранного вакуумного насоса (рисунок 3.8) и стеклянной колбы Бунзена с воронкой Бюхнера [102]. Основой для фильтрующего материала являлись – фильтровальная ткань и беззольные бумажные фильтры. Контроль давления в колбе Бунзена происходил при помощи манометра, который установлен на ресивере воздуха (рисунок 3.9).

Жидкая фаза анализировалась на содержание каустической, карбонатной щелочи, а также содержание Al_2O_3 способом обратного титрования. Отфильтрованный кек подвергался отмывке от каустической и карбонатной щелочи ($Na_2O_k + Na_2O_{общ}$).

Нами проведен эксперимент по фильтрации и отмывке гидроксида алюминия с различными параметрами процесса: с распульповкой осадков и без. В таблице 3.9 представлены результаты процесса фильтрации и отмывки проб гидроксида алюминия крупностью 4, 2 и 0,65 мкм без распульповки осадков в процессе фильтрации. В таблице 3.10 представлены результаты процесса

фильтрации и отмывки проб гидроксида алюминия крупностью 4, 2 и 0,65 мкм с распульповкой осадков в процессе фильтрации. В том числе выведены графические зависимости (рисунок 3.10 – 3.11) параметров фильтрации для наглядного представления полученных результатов. Отмывка осадка гидроксида алюминия проходила до содержания щелочей в промывных водах в диапазоне от 0,001-0,005 г/л.



Рисунок 3.8 -Мембранный вакуум-насос компании Divac рабочим объемом 1,2 л.



Рисунок 3.9 - Ресивер воздуха отечественного производства для наиболее быстрого и удобного процесса фильтрации тонкодисперсных осадков.

На основании полученных экспериментальных данных процесса карбонизации алюминатных растворов, были построены графические зависимости среднемедианного диаметра частиц от исходной концентрации каустической щелочи (рисунок 3.12) и температуры процесса карбонизации (Рисунок 3.13)

Таблица 3.9 – Результаты эксперимента по фильтрации гидроксида алюминия без распульповки осадков. $V(H_2O)$ – объем воды, пошедший на фильтрацию; $[Na,K]$ – общая концентрация Na_2O и K_2O в промывных водах.

Крупность осадка	$V H_2O$, литров	$[Na,K]$, г/л
$D_{cp} = 4$ мкм	0	100,71
	0,2	69,79
	1	38,97
	2	25,14
	4	20,09
	8	10,34
$D_{cp} = 2$	0	101,94
	0,2	68,87
	1	36,17
	2	26,32
	4	18,73
	10	10,01
$D_{cp} = 0,65$	0	98,98
	0,2	64,18
	1	35,31
	2	27,91
	4	16,82
	10	9,55

Анализ гранулометрического состава химических осадков выполнялся методом лазерного микроанализа с помощью анализатора отечественного производства Microsizer 201С, который позволяет определять распределение частиц по размерам в диапазоне от 0,2 до 600 мкм [99], рисунке 3.14. Схема [99] работы лазерного анализатора частиц представлена на рисунке 3.15.

Таблица 3.10 – Результаты эксперимента по фильтрации гидроксида алюминия с распульповкой осадков. $V(H_2O)$ – объем воды, пошедший на фильтрацию; $[Na,K]$ – общая концентрация Na_2O и K_2O в промывных водах.

Dcp= 4 мкм		Dcp= 2 мкм		Dcp= 0,65 мкм	
[Na,K], г/л	V(H ₂ O), л	[Na,K], г/л	V(H ₂ O), л	[Na,K], г/л	V(H ₂ O), л
78,64	0,5	83,3584	0,5	73,164	0,5
51,39	1	56,529	1	59,31	1
37,18	1,5	43,5006	1,5	48,38	1,5
30,22	2	32,9398	2	38,38	2
27,18	2,5	28,2672	2,5	31,09392	2,5
25,34	3	27,25	3	29,43241	3
25	4	26,65	4	27,37	4
10,97	4,5	11,6282	4,5	14,07012	4,5
8,88	5	9,9456	5	10,94016	5
8,23	5,5	9,6291	5,5	10,49572	5,5
7,56	6	8,0136	6	8,334144	6
1,25	6,5	1,325	6,5	1,60325	6,5
0,98	7	1,1858	7	1,256948	7
0,01	7,5	0,0111	7,5	0,011766	7,5
0,01	8	0,011	8	0,01166	8

Поскольку исследуемые тонкодисперсные частицы гидроксида алюминия склонны к агломерации и достаточно быстро оседают, для получения достоверных результатов суспензию частиц диспергируют с помощью ультразвукового излучения и непрерывно прокачивают через кювету.

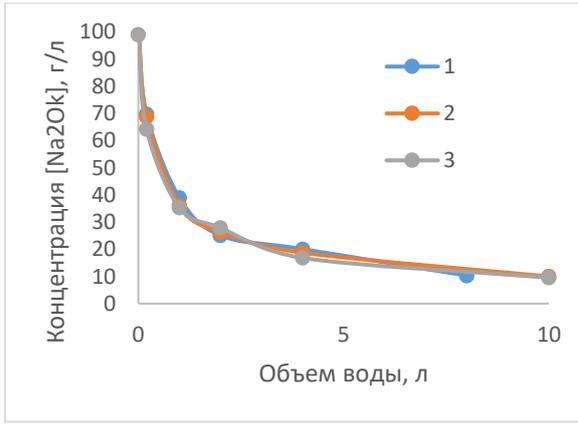


Рисунок 3.10 -Зависимость концентрации суммы Na_2O и K_2O промывной воде от количества свежей воды, поданной для промывки осадка на фильтре: 1 – $D_{\text{cp}}= 4$ мкм; 2- $D_{\text{cp}}= 2$ мкм ; 3 - $D_{\text{cp}}= 0,65$ мкм

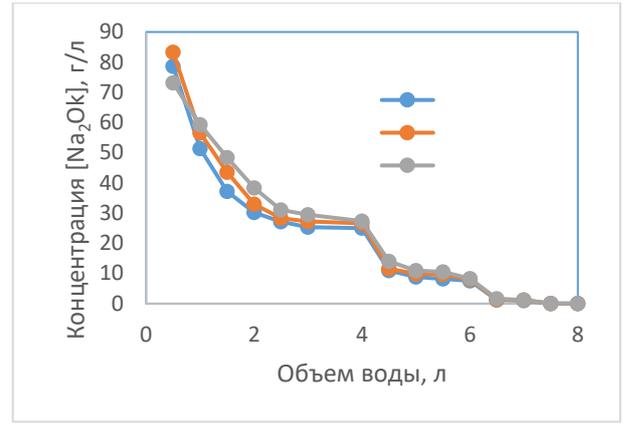


Рисунок 3.11 -Зависимость концентрации суммы Na_2O и K_2O промывной воде от количества свежей воды, поданной для промывки осадка на фильтре при условии двух промежуточных репульпаций: 1 – $D_{\text{cp}}= 4$ мкм; 2- $D_{\text{cp}}= 2$ мкм ; 3 - $D_{\text{cp}}= 0,65$ мкм

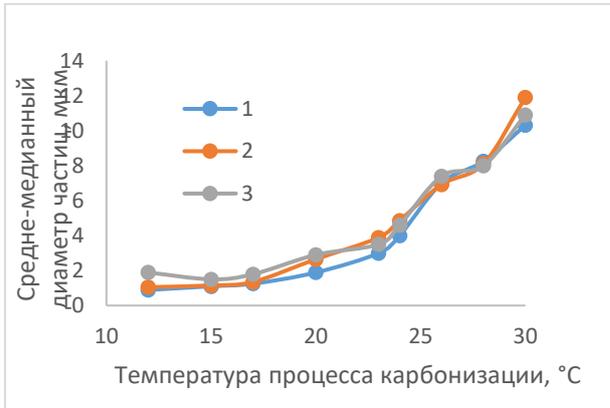


Рис. 3.12 - Зависимость среднего медианного диаметра частиц осадка гидроксида алюминия после карбонизации алюминатных растворов в зависимости от температуры процесса при скорости подачи газа 1 – 0,5 л/мин; 2 – 1 л/мин; 3 – 1,5 л/мин

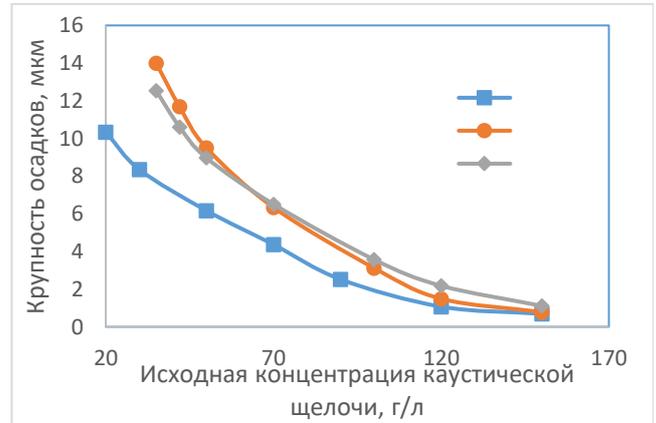


Рис. 3.13 - Зависимость среднего медианного диаметра частиц осадка гидроксида алюминия после карбонизации алюминатных растворов в зависимости от концентрации каустической щелочи при температуре процесса: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30°C



Рисунок 3.14 - Лазерный анализатор частиц Микросайзер 201С

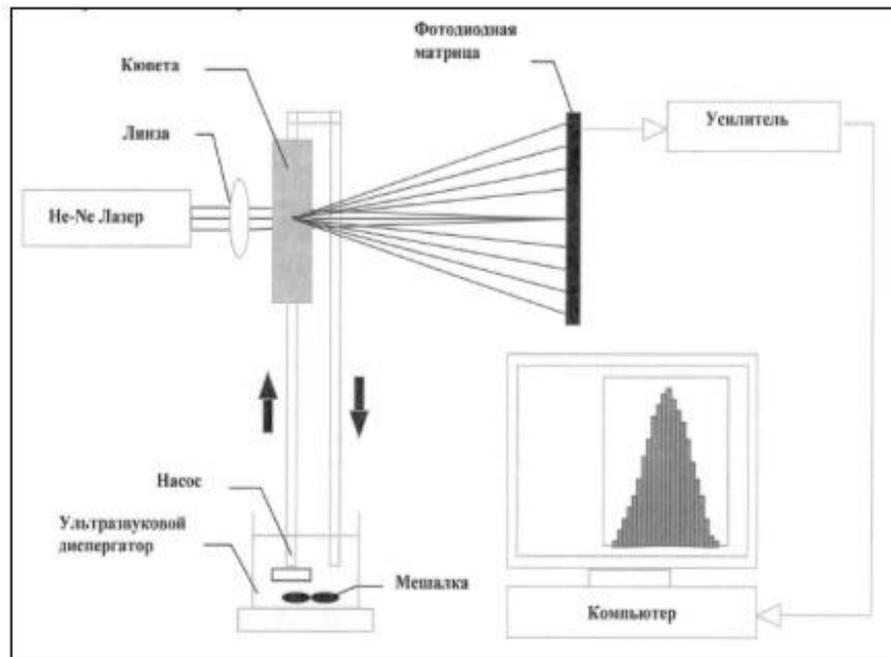


Рисунок 3.15 – Схема измерительной и регистрирующей системы лазерного микроанализа, реализованной в приборе Микросайзер 201С

За время эксперимента все частицы исследуемой суспензии многократно проходят через световой пучок, что обеспечивает высокую степень усреднения результатов. Результаты анализа представляют собой зависимость весовой доли частиц P от их диаметра D и выводятся в виде гистограмм и таблиц. Сводные данные по среднемедианному диаметру анализируемых осадков гиббсита представлены на рисунке 3.16, байерита на рисунке 3.17[99].

Оператор: Федосеев Д.В. Комментарий:

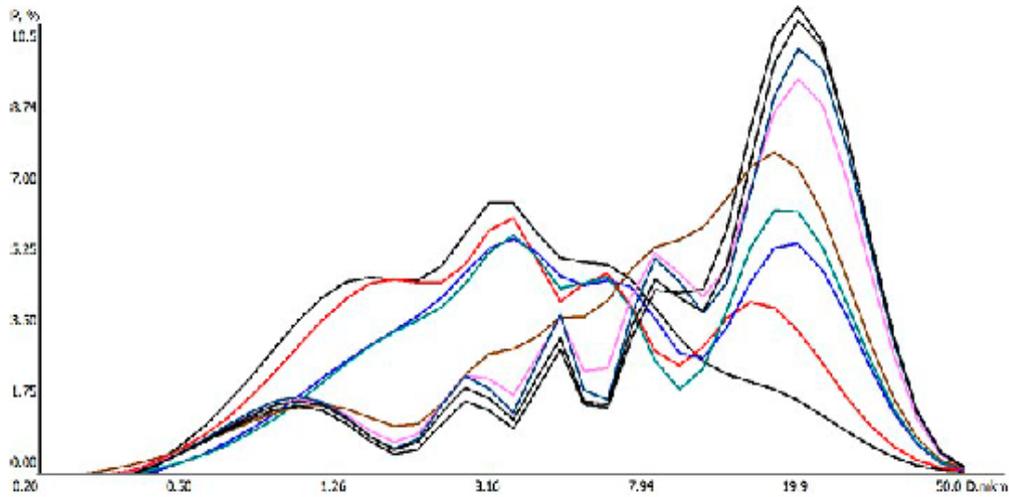


Таблица соответствия размеров частиц (D, мкм) заданным значениям весовых долей

1	0.97	1.38	1.89	2.54	3.21	4.09	5.44	7.40	11.9	26.7	50.0
2	1.06	1.52	2.08	2.83	3.61	4.97	6.89	11.2	16.3	29.4	50.0
3	1.37	2.11	2.90	3.79	5.14	7.10	11.3	15.7	20.8	32.9	50.0
4	1.41	2.16	2.99	3.92	5.38	7.76	12.9	16.5	21.2	33.1	50.0
5	1.42	3.22	4.99	7.04	9.24	11.8	14.5	17.6	22.0	34.3	50.0
6	1.42	3.63	6.04	8.40	11.6	14.7	17.3	20.4	24.6	36.1	50.0
7	1.38	3.81	6.65	9.15	12.8	15.6	18.1	21.0	25.1	36.4	50.0
8	1.50	4.19	7.39	10.4	13.6	16.1	18.4	21.3	25.4	36.6	50.0
9	1.76	4.69	8.15	11.3	13.9	16.2	18.5	21.3	25.3	36.6	50.0
P, %	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	99.0	100

Таблица весовых долей частиц (P, %), соответствующих заданным значениям размеров частиц

1	67.1	87.1	97.0	99.5	99.9	100	100	100	100	100	100	100
2	60.2	77.5	94.6	99.1	99.9	100	100	100	100	100	100	100
3	49.2	67.6	88.9	98.2	99.8	99.9	100	100	100	100	100	100
4	47.7	63.9	88.0	98.1	99.8	99.9	100	100	100	100	100	100
5	30.1	53.1	86.2	97.7	99.7	99.9	100	100	100	100	100	100
6	27.0	45.5	79.2	96.6	99.7	99.9	100	100	100	100	100	100
7	26.0	42.6	77.0	96.2	99.7	99.9	100	100	100	100	100	100
8	23.6	38.9	76.0	96.0	99.7	99.9	100	100	100	100	100	100
9	21.1	36.0	75.9	96.1	99.6	99.9	100	100	100	100	100	100
D, мкм	5.00	10.0	20.0	30.0	40.0	45.0	60.0	100	120	160	200	300

Рисунок 3.16 – Результаты лазерного микроанализа тонкодисперсного гидрата.

Согласно данным, которые приведены в первой главе диссертационной работы, потребители нанодисперсных порошков гидроксида алюминия, предъявляют определенные требования к фазовому составу.

Оператор: Федосеев Д.В. Комментарий:

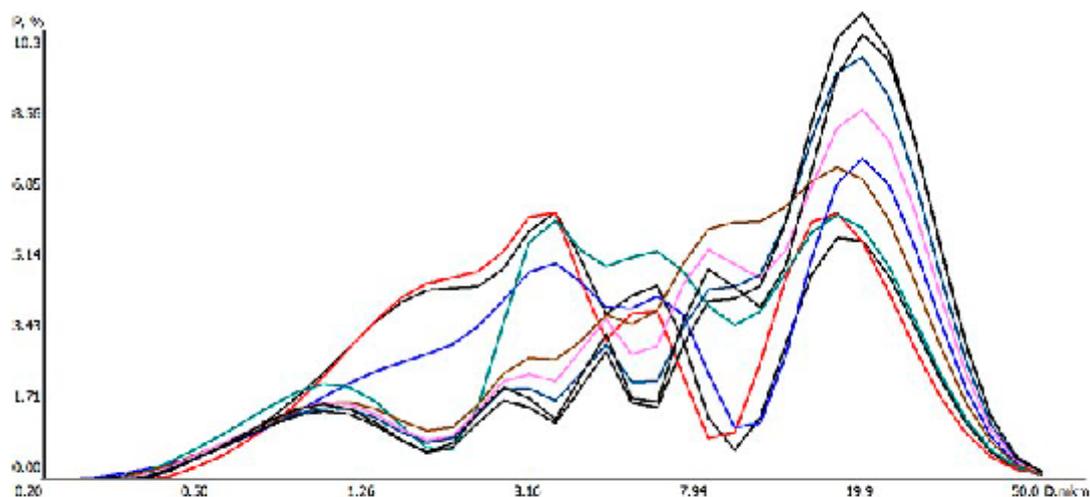


Таблица соответствия размеров частиц (D, мкм) заданным значениям весовых долей

1	1.15	1.68	2.33	3.09	3.98	5.62	11.0	15.5	20.3	32.6	50.0
2	1.23	1.75	2.38	3.09	4.01	5.94	11.5	15.0	19.4	32.0	50.0
3	1.26	2.11	3.02	4.08	5.85	10.3	15.1	18.4	23.0	34.7	50.0
4	1.13	2.74	3.55	4.69	6.21	8.69	12.4	15.9	20.7	32.9	50.0
5	1.34	3.10	4.86	6.96	8.98	11.4	14.2	17.5	21.9	34.2	50.0
6	1.37	3.41	5.47	7.82	10.5	13.6	16.4	19.5	23.9	35.6	50.0
7	1.51	3.84	6.69	9.45	12.4	14.9	17.4	20.3	24.5	36.1	50.0
8	1.49	4.05	7.08	9.77	13.2	15.7	18.2	21.1	25.1	36.5	50.0
9	1.71	4.46	7.89	11.0	13.7	15.9	18.3	21.1	25.1	36.5	50.0
P, %	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	99.0	100

Таблица весовых долей частиц (P, %), соответствующих заданным значениям размеров частиц

1	56.5	68.9	89.7	98.4	99.8	99.9	100	100	100	100	100	100	100
2	55.4	66.5	91.1	98.6	99.8	99.9	100	100	100	100	100	100	100
3	45.7	59.6	84.1	97.4	99.8	99.9	100	100	100	100	100	100	100
4	42.3	63.5	89.1	98.2	99.8	99.9	100	100	100	100	100	100	100
5	30.7	54.5	86.4	97.7	99.7	99.9	100	100	100	100	100	100	100
6	28.3	48.5	81.6	97.0	99.7	99.9	100	100	100	100	100	100	100
7	25.2	41.8	79.4	96.6	99.7	99.9	100	100	100	100	100	100	100
8	24.4	40.7	76.8	96.2	99.7	99.9	100	100	100	100	100	100	100
9	22.1	36.9	76.8	96.2	99.6	99.9	100	100	100	100	100	100	100
D, мкм	5.00	10.0	20.0	30.0	40.0	45.0	60.0	100	120	160	200	250	300

Рисунок 3.17 – Результаты лазерного микроанализа тонкодисперсного байерита.

Одним из основных видов анализа, который был проведен для определения фазового состава, являются термогравиметрический анализ и дифференциальный термометрический анализ, которые проведены на приборе «Термоскан».

Технические характеристики [103] прибора приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 - Технические характеристики аналитического дериватографа «Термоскан».

Температурный диапазон	25...1000 °С
Режим (скорость) нагрева	дискретный: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10; 20 град/мин*
Погрешность определения температуры	±1 °С
Диапазон измерения удельной теплопроводности	3,6...1200 Дж/г
Точность определения величины тепловых эффектов	2,2 Дж/г
Точность определения изменения веса образца	0,02 г
Сосуды для образцов	кварцевые, объемом 0,5 см ³ *
Сопряжение с компьютером	USB-разъем
Питание прибора	220 В (±10%), 50 Гц
Максимальная потребляемая мощность	1000 Вт
Габариты прибора	430×180×740 мм
Вес	10 кг

Дериватограф «Термоскан» (рисунок 3.18 – 3.19) сочетает и объединяет в себе несколько систем анализа: термовесы и дифференциально-термический анализатор. Прибор предназначен для определения температуры и оценки теплоты фазовых переходов и других процессов, связанных с выделением или поглощением тепла, а также для определения температуры и величины потери веса образца в процессе нагрева. Таким образом, она может использоваться для исследования процессов стеклования, кристаллизации, полиморфных переходов, плавления, испарения, разложения, а также для

определения температуры воспламенения и теплоты горения.

Принцип работы анализатора «Термоскан» основан на изменении теплосодержания вещества при изменении температуры, которая регистрируется на основе измерения разницы температур в исследуемом образце и в эталоне. Изменение веса образца при изменении температуры определяется с помощью электронной системы непрерывного взвешивания.

Прибор способен одновременно регистрировать кривую изменения массы гидроксида алюминия и процессы, которые протекают с поглощением или выделением тепла. Дериватограф довольно прост в управлении. Методика проведения измерений протекает с использованием уникального программного обеспечения, которое установлено на ПК. По завершению измерения и записи дериватограммы, программа автоматически сохраняет файл в требуемом расширении, как правило, это .bmp или .wmf.



Рисунок 3.18 - Дериватограф
«Thermoscan»



Рисунок 3.19 - Составляющие части «Термоскан»

Полученные образцы гидроксида алюминия проходили термогравиметрический анализ и дифференциальный термометрический анализ. По результатам дифференциально-термического анализа, который приведен на рисунке 3.20 и 3.21, в ходе лабораторных исследований был получен гидроксид алюминия, которому отвечает фазовый состав гиббсита и байерита.

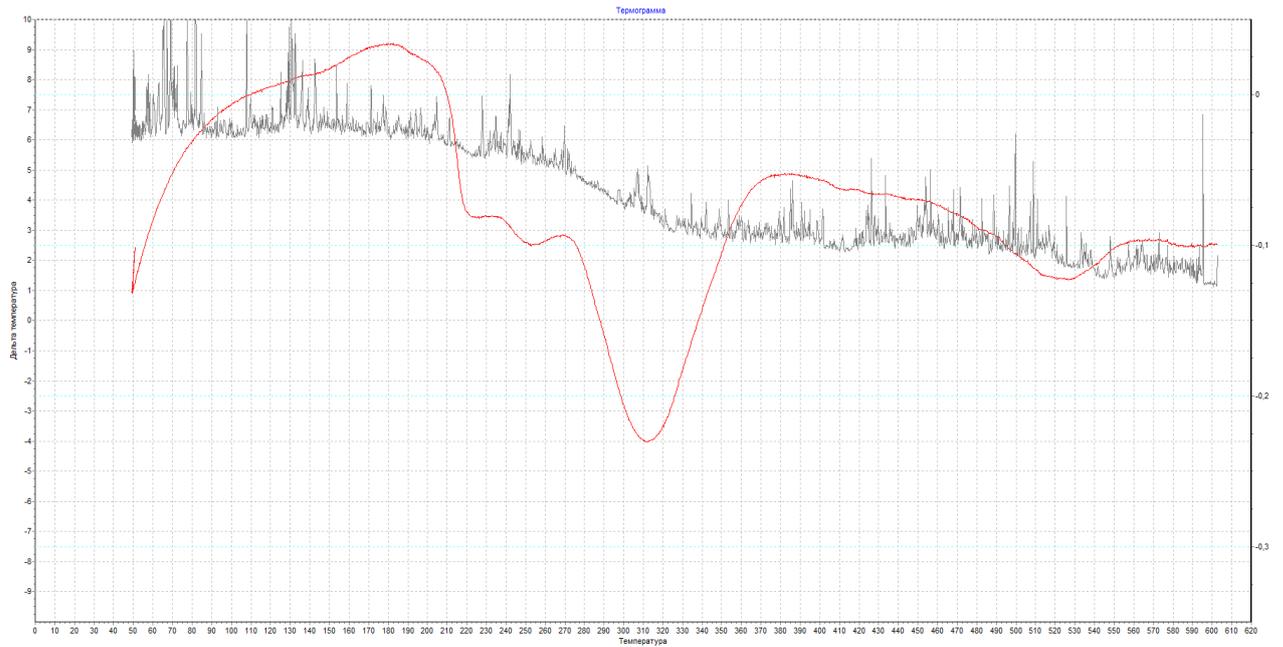


Рисунок 3.20 - Результаты дифференциально-термического анализа синтетического гиббсита

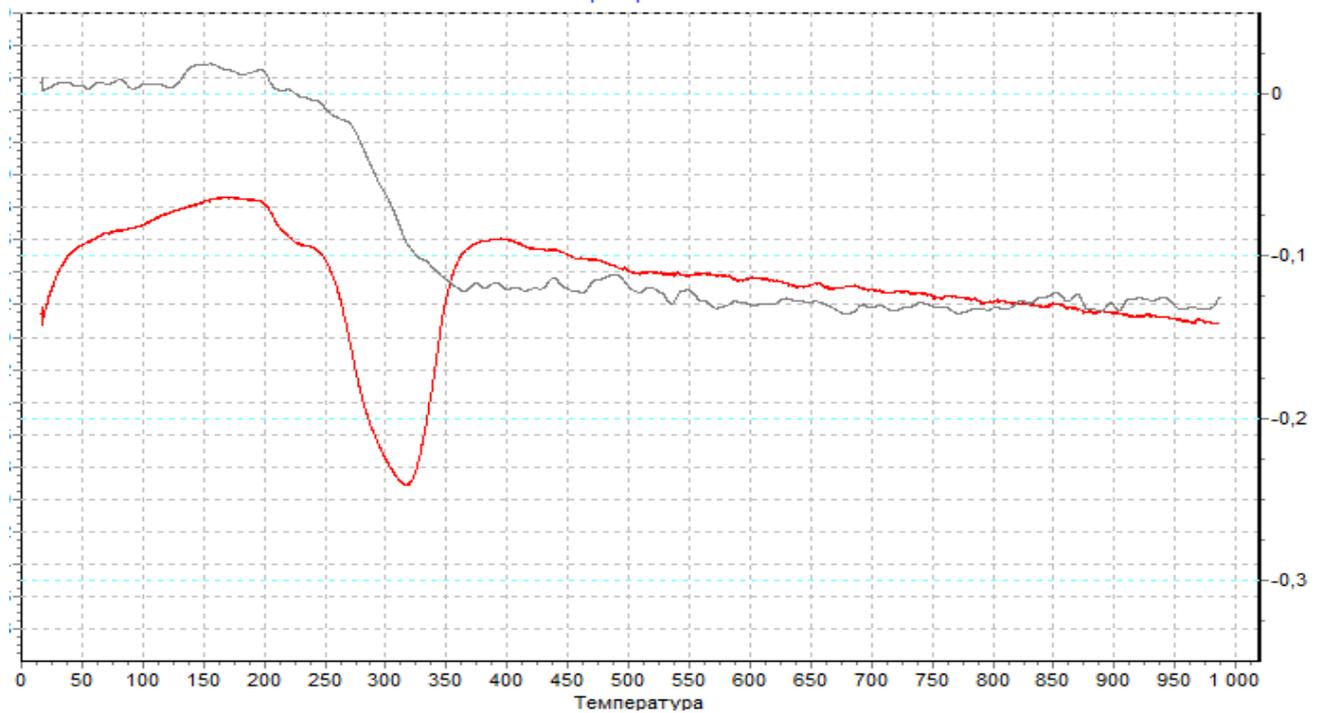


Рисунок 3.21 - Результаты дифференциально-термического анализа гидроксида алюминия в форме байерита

Микрофотографии полученных осадков выполнялись с использованием электронного микроскопа фирмы Jeol.

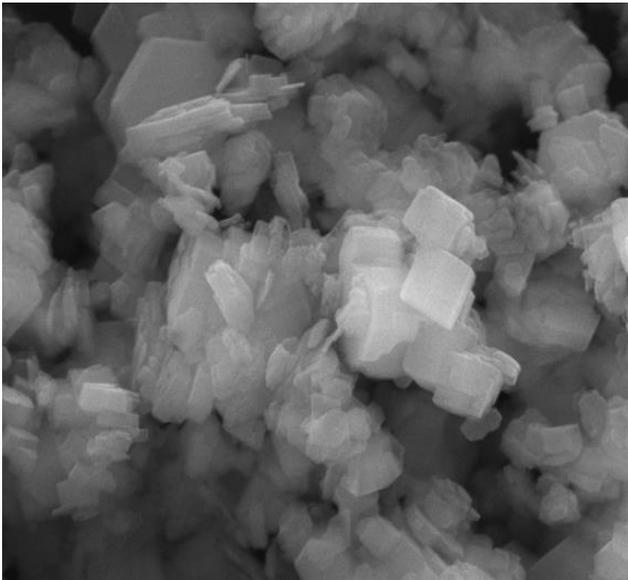


Рисунок 3.22 - Электронная микрофотография изометричных кристаллов гиббсита

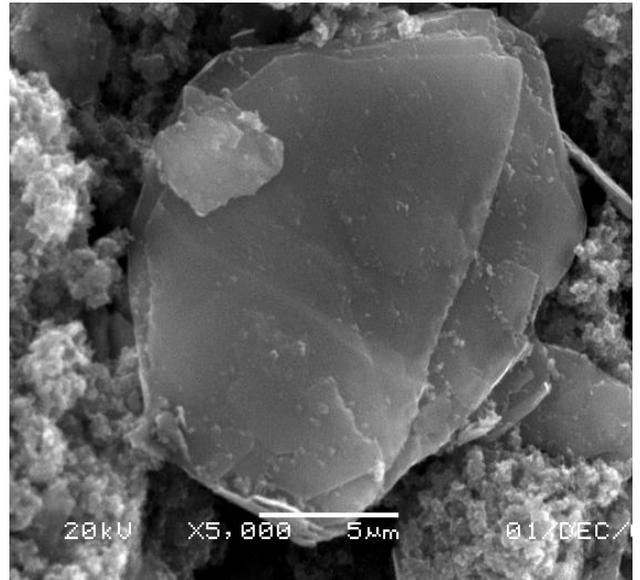


Рисунок 3.23 -Электронная микрофотография пластинчатых кристаллов байерита;

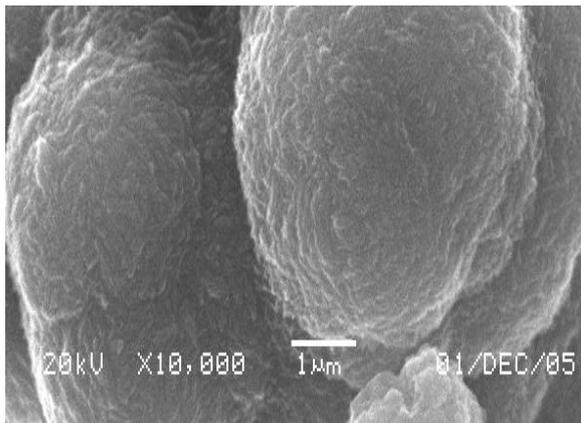


Рисунок 3.24 - Электронная микрофотография сферолитов байерита;

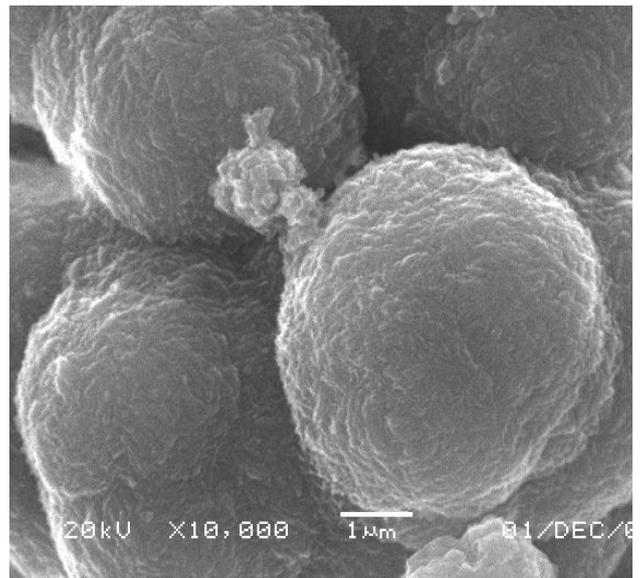


Рисунок 3.25 - Электронная микрофотография сферолитовых агрегатов гиббсита

Результаты проведенных экспериментальных исследований карбонизации алюминатных растворов представлены в таблице 3.12 (байерит) и таблице 3.13 (гиббсит).

Таблица 3.12 – Показатели синтеза байерита высокой дисперсности при низкотемпературной карбонизации алюминатных растворов

№ п/п	Средняя крупность частиц, мкм	Начальная концентрация Na_2O_k , г/л	Расход CO_2 , л/мин	t, °С	Начальное значение α_k	Текущая концентрация Na_2O_k , г/л	Время карбонизации, сек
1	3,21	90,09	1	40	1,6	73,42	420
2	9,4	90,09	0,5	20	1,6	58,19	710
3	5,18	60,16	0,5	40	1,6	65,1	680
4	6,54	60,16	1	20	1,6	49,72	380
5	3,79	90,09	0,5	40	1,5	62,31	710
6	5,73	90,09	1	20	1,5	63,74	420
7	2,48	60,16	1	40	1,5	50,97	380
8	12,74	60,16	0,5	20	1,5	42,97	680
9	3,43	75,27	0,75	30	1,55	51,98	540
10	3,91	75,27	0,75	30	1,55	51,47	540
11	3,74	75,27	0,75	30	1,55	52,79	540

3.2 Разработка способа разложения алюминатного раствора методом карбонизации для получения тонкодисперсного гидроксида алюминия при комплексной переработке нефелинового сырья

Выполненные экспериментальные исследования позволили разработать технологические предложения для получения тонкодисперсного гидроксида алюминия при переработке алюминатных растворов методом карбонизации, провести оценку их патентоспособности и подготовить заявку на изобретение, экспертиза которой в Федеральном институте промышленной собственности показала техническую новизну разработки и позволила получить патент № 2599295 РФ на «Способ разложения алюминатных растворов при переработке нефелинового сырья».

Известен способ извлечения металлов из металлосодержащих отработанных катализаторов на основе оксидов алюминия и/или кремния [104], включающий выделение гидроксида алюминия из алюминатного раствора в присутствии затравочного гидроксида алюминия последовательно карбони-

зацией и декомпозицией, фильтрацию, промывку гидроксида алюминия и его последующую кальцинацию, отличающийся тем, что на стадию карбонизации вводят затравочный гидроксид алюминия с содержанием класса минус 45 мкм в количестве 80-100%, и затравочное отношение поддерживают в пределах 0,02-0,25 ед., кроме того, при карбонизации вводят модификатор роста кристаллов.

Таблица 3.13 - Показатели синтеза гиббсита высокой дисперсности при низкотемпературной карбонизации алюминатных растворов

№ п/п	Средняя крупность частиц, мкм	Начальная концентрация Na_2O_k , г/л	Расход CO_2 , л/мин	$t, ^\circ\text{C}$	Начальное значение, α_k	Текущая концентрация Na_2O_k , г/л	Время карбонизации, сек
1	6,7	90,38	1	80	1,8	54,56	554
2	5,4	75,14	1	80	1,5	49,37	660
3	4	90,38	0,4	80	1,5	71,3	1575
4	3,01	75,14	0,4	80	1,8	45,88	1625
5	3,3	90,38	1	60	1,5	62	980
6	3,53	75,14	1	60	1,8	49,55	690
7	3,84	90,38	0,4	60	1,8	59,52	1880
8	6,72	75,14	0,4	60	1,5	54,76	1500
9	5,35	82,59	0,7	70	1,65	64,48	920
10	4,98	82,59	0,7	70	1,65	65,1	920
11	4,72	82,59	0,7	70	1,65	63,29	910

К недостаткам способа относится получение продукта с широким интервалом крупности частиц, формирование относительно непрочной радиально-лучистой структуры кристаллических агрегатов гидроксида алюминия, необходимость приготовления и введения на стадию карбонизации затравочного гидроксида алюминия определённого состава и кальция содержащего модификатора, с которым в конечный продукт вносится нежелательное количество оксида кальция, невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, заданной структуры и с высоким выходом продукта.

Известен способ получения гидроксида алюминия [105] карбонизацией алюминатного раствора и последующей флотацией в присутствии поливинилового спирта, отличающийся тем, что с целью получения мелкодисперсной гидроокиси алюминия с узким интервалом содержания фракций, поливиниловый спирт вводят в алюминатный раствор перед карбонизацией.

К недостаткам данного способа относится необходимость использования поливинилового спирта в качестве дополнительного расходного материала, применение флотации для отделения мелкодисперсной гидроокиси алюминия и невозможность получения осадка гидроксида алюминия с заданной структурой.

Известен способ переработки алюминатного раствора при производстве глинозёма из нефелина [106], включающий выщелачивание, обескремнивание, разделение потока алюминатного раствора на две части, одну из которых подают в содовую батарею и разлагают карбонизацией с получением гидроксида алюминия, вторую – в содощелочную батарею и разлагают карбонизацией и выкручиванием, классифицируют полученную суспензию в классификаторе, фильтруют гидроксид алюминия и маточный раствор. Раствор, поступающий в содощелочную батарею, предварительно смешивают с гидроксидом алюминия, отобраным из верхней зоны классификатора, и выдерживают при постоянном перемешивании и температуре 87-65оС в течение 1-4 часов. Полученную суспензию смешивают с гидроксидом алюминия из содовой батареи и обрабатывают углекислым газом. Количество гидроксида алюминия, отобранное из верхней зоны классификатора и возвращаемое в содощелочную батарею составляет 0,07 – 0,5 от концентрации Al_2O_3 в алюминатном растворе. Суспензию после обработки углекислым газом выдерживают при постоянном перемешивании до достижения каустического модуля 3,1 – 4,1.

К недостаткам способа относится необходимость организации многопоточковой схемы движения растворов и пульпы, включая их промежуточную классификацию, невозможность получения гидроксида алюминия высокой

дисперсности, заданной структуры и с высоким выходом продукта.

Известен способ переработки алюминатных растворов [107], включающий разложение алюминатных растворов карбонизацией путём смешения с дымовыми газами, содержащими CO_2 , отделение жидкости от частиц образовавшегося гидроксида алюминия, переработку жидкой фазы на содопродукты, а твёрдой – на производственный гидрат и глинозём. Алюминатные растворы берут с концентрацией 70,1 – 79 г/л. Смешение алюминатных растворов с газами, содержащими CO_2 , осуществляется при соотношении $T_o \cdot C_{p-ра} / \alpha_{ку} = 33 \div 44$, а в конце карбонизации соотношение уменьшается до $T_o \cdot C_{p-ра} / \alpha_{ку} = 18 \div 24$, где $T_o \cdot C_{p-ра}$ – температура алюминатного раствора, а $\alpha_{ку}$ – каустический модуль алюминатного раствора.

Недостатками способа являются необходимость изменения температурного режима карбонизации алюминатных растворов от начала процесса к его окончанию, получение продукта с широким интервалом крупности частиц, невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, заданной структуры и с высоким выходом продукта.

Известен способ разложения алюминатных растворов карбонизацией [108], включающий смешение их с газами, содержащими CO_2 в присутствии затравки гидроксида алюминия, отделение жидкости от частиц образовавшегося в процессе кристаллизации гидроксида алюминия и последующую переработку его на глинозём, отличающийся тем, что в качестве затравки в процесс вводится гидроксид алюминия, содержащий не менее 75% частиц размером более 40 мкм при затравочном отношении от 0,05 до 0,4 ед.

Недостатком способа является необходимость приготовления и введения в процесс затравочного гидроксида алюминия требуемого гранулометрического состава, а также невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, заданной структуры и с высоким выходом продукта, т.е. признаков характерных и для ранее рассмотренных способов.

Известен способ получения песчаного глинозёма при переработке глинозёмсодержащего сырья способом спекания [109], включающий переработ-

ку низкокачественного глинозёмсодержащего сырья способом спекания с выделением гидроксида алюминия из алюминатного раствора в присутствии затравочного гидроксида алюминия последовательно карбонизацией и декомпозицией. На стадии карбонизации вводят затравочный гидроксид алюминия с содержанием класса минус 45 мкм в количестве 80-100%, и затравочное отношение поддерживают в пределах 0,02-0,25 ед. При карбонизации алюминатного раствора возможно введение модификатора роста кристаллов. Полученный гидроксид алюминия подвергают фильтрации, промывке и кальцинации.

Недостатками способа является необходимость приготовления и введения в процесс затравочного гидроксида алюминия требуемого гранулометрического состава, использование модификатора роста, а также невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, заданной структуры и с высоким выходом продукта.

Известен способ карбонизации алюминатных растворов [110], принятый за прототип, согласно которому проводят карбонизацию алюминатных растворов газами, содержащими CO_2 , в присутствии затравки гидроксида алюминия, отделяют гидроксид алюминия, образовавшийся в процессе карбонизации, от жидкой фазы и перерабатывают его на глинозём. Обработку алюминатного раствора газом, содержащим CO_2 , начинают до подачи затравки при достижении каустического модуля в растворе 1,15-1,55 единиц.

Недостаток данного способа заключается в необходимости приготовления и введения в процесс затравочного гидроксида алюминия, а также невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, заданной структуры и с высоким выходом продукта.

Техническим результатом нашего изобретения является получение гидроксида алюминия высокой дисперсности, обладающего частицами заданной структуры и с высоким выходом конечного продукта. Изобретение позволяет устойчиво получать гидроксид алюминия и глинозём на его основе с заданным средним диаметром частиц, соответствующих кристаллической

структуре гиббсита и имеющих изометричную форму, или соответствующих кристаллической структуре байерита и имеющих пластинчатую или сферическую форму.

Технический результат достигается тем, что разложение алюминатного раствора выполняется путём карбонизации при температуре от 20 до 40°C, при начальной концентрации каустической щёлочи в растворе от 26 до 95 г/л в пересчёте на Na_2O_k и каустическом модуле раствора от 1,5 до 1,9, при содержании CO_2 в газе от 12 до 98% и скорости нейтрализации каустической щёлочи, составляющей в пересчёте на Na_2O_k от 2,2 до 80 г/л·час, до достижения требуемой концентрации углекислой щёлочи и степени разложения алюминатного раствора. Физико-химические результаты осадков и технические параметры экспериментальных патентных исследований представлены в таблице 3.14 – 3.15.

Способ осуществляется следующим образом. Раствор, полученный после выщелачивания алюминатного спёка при переработке нефелинового, бокситового или иного низкокачественного алюминийсодержащего сырья способом спекания с известняком, поступает на очистку от кремния и других примесей до их содержания в растворе, обеспечивающего в процессе карбонизации получение гидроксида алюминия требуемого качества. Очищенный алюминатный раствор смешивают с газом, содержащим CO_2 , путём борбатирувания в режиме дополнительного механического перемешивания раствора, обеспечивающего равномерное распределение газа в объёме раствора и создание одинаковых условий для кристаллизации осадка гидроксида алюминия с получением частиц однотипной структуры и крупности. Разложение алюминатного раствора выполняется путём карбонизации в отсутствие затравочного гидроксида алюминия при температуре от 20 до 40°C, при начальной концентрации каустической щёлочи в растворе от 26 до 95 г/л в пересчёте на Na_2O_k и каустическом модуле раствора от 1,5 до 1,9, при содержании CO_2 в газе от 12 до 98% и скорости нейтрализации каустической щёлочи, составляющей в пересчёте на Na_2O_k от 2,2 до 80 г/л·час.

После достижения требуемого уровня концентрации углекислой щёло-

чи и степени разложения алюминатного раствора, полученная пульпа поступает на дальнейшую переработку с отделением гидроксида алюминия от раствора, его промывку, фильтрацию и при необходимости кальцинацию. Содовый раствор в зависимости от реализуемой технологической схемы и состава перерабатываемого сырья поступает в оборот или на выделение содопродуктов.

Технический результат подтвержден серией опытов, выполненных по следующей методике:

- приготовление алюминатного раствора, максимально близкого по составу к производственному и разбавленных растворов на его основе, которые имеют каустический модуль от 1,5 до 1,9 при эквивалентной концентрации каустической щёлочи в пересчёте на Na_2O_k от 26 до 95г/л;

- нагрев и стабилизация температуры приготовленного алюминатного раствора в диапазоне от 20 до 40°C при включённом механическом перемешивающем устройстве в реакторе из нержавеющей стали с системой стабилизации объёма жидкой фазы за счёт возврата конденсата;

- карбонизация приготовленного алюминатного раствора указанного состава газом, содержащим CO_2 , путём борбатирования растворов в режиме их механического перемешивания при содержании CO_2 в газе от 12 до 98% и скорости нейтрализации каустической щёлочи, составляющей в пересчёте на Na_2O_k от 2,2 до 80 г/л·час в течение 1÷15 часов, а затем фильтрация полученной пульпы гидроксида алюминия, промывка осадка дистиллированной водой при температуре 60°C и сушка осадка гидроксида алюминия при температуре 60°C до постоянной массы;

Таблица 3.14 – Параметры осуществления и показатели процесса карбонизации алюминатных растворов

При- мер №	Температура процесса, °С	Начальная концентрация Na ₂ O _k в рас- творе, г/л	Каустический модуль исход- ного раствора ($\alpha_{\text{ку}}$)	Концентрация CO ₂ в газе, %	Скорость кар- бонизации, г/л·час	Длительность карбонизации, час	Средний диа- метр частиц, мкм	Степень раз- ложения рас- твора, %	Характеристика фазо- вого состава и морфо- логии частиц осадка
1	40	31,0	1,76	12	3,5	7,5	5,76	80,56	Гиббсит, изотермиче- ские индивиды
2	40	28,52	1,62	43	2,2	10	5,5	78,81	
3	40	76,01	1,63	98	6,6	10	4,19	87,9	
4	39	75,64	1,69	14	4,7	14	6,73	87,3	
5	38	80,6	1,77	50	8,7	9	7,01	90,52	
6	37	71,4	1,59	16	5,2	13	6,3	89,37	
7	35	69,44	1,81	12	9,4	6,5	3,67	83,56	
8	35	49,6	1,81	98	12,7	2,5	0,95	89,39	
9	34	32,48	1,85	98	11,2	2,0	0,81	63,55	
10	31	37,2	1,55	48	9,7	3,5	4,5	89,84	
11	30	34,34	1,55	98	2,9	10	3,38	78,78	
12	30	37,2	1,79	98	12,0	3	1,21	82,14	
13	29	26,04	1,81	52	3,2	6,5	9,0	78,11	
14	29	86,8	1,88	98	13,3	6	0,43	84,65	

Таблица 3.15 – Параметры осуществления и показатели процесса карбонизации алюминатных растворов

При- мер №	Температура процесса, °С	Начальная концентрация Na ₂ O _k в рас- творе, г/л	Каустический модуль исход- ного раствора ($\alpha_{\text{кУ}}$)	Концентрация CO ₂ в газе, %	Скорость кар- бонизации, г/л·час	Длительность карбонизации, час	Средний диа- метр ча- стиц/агрегатов, мкм	Степень раз- ложения рас- твора, %	Характеристика фазо- вого состава и морфо- логии частиц осадка
15	30	39,68	1,5	12	2,9	12	0,59	77,98	Байерит, пластинча- тые индивиды
16	30	28,52	1,62	45	2,2	10	1,34	67,83	
17	29	176,47	1,59	98	29,4	6	0,43	89,60	
18	29	28,83	1,5	55	2,7	8,5	0,67	76,82	
19	28	77,3	1,74	50	7,9	8	0,98	91,60	
20	27	91,91	1,47	14	5,9	15	0,65	94,03	
21	25	72,57	1,64	16	8,9	7	0,97	77,00	
22	25	32,91	1,58	50	8,2	3,5	0,21	84,97	
23	24	45,31	1,66	98	10,6	4	0,88	76,55	
24	23	81,12	1,88	98	5,4	14	1,12	86,47	
25	30	30,44	1,83	98	13,1	2	5/21,4	81,16	Байерит, сферолито- вые индивиды и их агрегаты
26	20	37,01	1,52	98	3,2	10	0,57	84,69	
27	20	95,0	1,66	98	80	1	2,5/17,4	43,89	
28	20	82,51	1,77	17	55	2	2/15,7	86,36	

- определение показателей разложения алюминатных растворов по данным изменения концентрации Al_2O_3 в растворе и количеству полученного гидроксида алюминия. Эквивалентная концентрация каустической (Na_2O_K) и углекислой ($Na_2O_{угл}$) щёлочи, а также концентрация Al_2O_3 в растворе определялись по результатам химического анализа с использованием известных отраслевых методик, применяемых в практике глинозёмного производства. Фазовый состав осадков устанавливался по результатам дифференциально-термического и термовесового исследования с использованием термоанализатора «ТЕРМОСКАН» компании Аналитприбор. Фракционный состав осадка гидроксида алюминия и средний медианный диаметр частиц определялись по результатам лазерного анализа с использованием анализатора размера частиц Horiba LA-950 и Микросайзер 201С. Микрофотографии осадков выполнялись с использованием электронного микроскопа фирмы Jeol.

Данный способ позволяет получать гидроксид и оксид алюминия высокой дисперсности, которые отличаются фазовым составом и морфологией, что имеет значение для их применения в высокотехнологичных секторах экономики.

3.2 Получение гидроксида алюминия высокой дисперсности способом декомпозиции алюминатных растворов

Хорошо известно, что при переработке нефелинового сырья разложение алюминатного раствора и получение гидроксида алюминия осуществляется по двухпоточковой схеме. В одном из потоков осаждение гидроксида алюминия осуществляется методом декомпозиции с регенерацией каустической щёлочи и её возвратом на стадию выщелачивания алюминатного спёка. Это создаёт необходимые предпосылки для разработки способа получения тонкодисперсного гидроксида алюминия с учётом ранее выполненного обоснования такого подхода, основанного на использовании термоактивированной затравки в процессе декомпозиции. Экспертиза нашего предложения в Федеральном институте промышленной собственности показала техниче-

скую новизну разработки и позволила получить патент № 2638847 РФ на «Способ получения гидроксида алюминия».

Известен способ извлечения металлов из металлосодержащих отработанных катализаторов на основе оксидов алюминия и/или кремния [112], включающий выделение гидроксида алюминия из алюминатного раствора в присутствии затравочного гидроксида алюминия последовательно карбонизацией и декомпозицией, фильтрацию, промывку гидроксида алюминия и его последующую кальцинацию, отличающийся тем, что на стадию карбонизации вводят затравочный гидроксид алюминия с содержанием класса минус 45 мкм в количестве 80-100%, и затравочное отношение поддерживают в пределах 0,02-0,25 ед., кроме того, при карбонизации вводят модификатор роста кристаллов.

К недостаткам способа относится получение продукта с широким интервалом крупности частиц, необходимость приготовления и введения на стадию карбонизации кальций содержащего модификатора, с которым в конечный продукт вносится нежелательное количество оксида кальция, необходимость нейтрализации алюминатных растворов углекислым газом.

Известен способ получения гидроксида алюминия [105] карбонизацией алюминатного раствора и последующей флотацией в присутствии поливинилового спирта, отличающийся тем, что с целью получения мелкодисперсной гидроокиси алюминия с узким интервалом содержания фракций, поливиниловый спирт вводят в алюминатный раствор перед карбонизацией.

К недостаткам данного способа относится необходимость использования поливинилового спирта в качестве дополнительного расходного материала, применение флотации для отделения мелкодисперсной гидроокиси алюминия, необходимость частичной или полной нейтрализации алюминатных растворов углекислым газом.

Известен способ переработки алюминатного раствора при производстве глинозёма из нефелина [113], включающий выщелачивание, обескремнивание, разделение потока алюминатного раствора на две части, одну из ко-

торых подают в содовую батарею и разлагают карбонизацией с получением гидроксида алюминия, вторую – в содощелочную батарею и разлагают карбонизацией и выкручиванием, классифицируют полученную суспензию в классификаторе, фильтруют гидроксид алюминия и маточный раствор. Раствор, поступающий в содощелочную батарею, предварительно смешивают с гидроксидом алюминия, отобранном из верхней зоны классификатора, и выдерживают при постоянном перемешивании и температуре 87-65°C в течение 1-4 часов. Полученную суспензию смешивают с гидроксидом алюминия из содовой батареи и обрабатывают углекислым газом. Количество гидроксида алюминия, отобранное из верхней зоны классификатора и возвращаемое в содощелочную ветвь, составляет 0,07 – 0,5 от концентрации Al_2O_3 в алюминатном растворе. Суспензию после обработки углекислым газом выдерживают при постоянном перемешивании до достижения каустического модуля 3,1 – 4,1.

К недостаткам способа относится необходимость организации многопоточковой схемы движения растворов и пульп, включая их промежуточную классификацию, невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, а также необходимость частичной или полной нейтрализации алюминатных растворов углекислым газом.

Известен способ переработки алюминатных растворов [107], включающий разложение алюминатных растворов карбонизацией путём смешения с дымовыми газами, содержащими CO_2 , отделение жидкости от частиц образовавшегося гидроксида алюминия, переработку жидкой фазы на содопродукты, а твёрдой – на производственный гидрат и глинозём. Алюминатные растворы берут с концентрацией 70,1–79 г/л. Смешение алюминатных растворов с газами, содержащими CO_2 , осуществляется при соотношении $T_{Cp-pa}/\alpha_{ky} = 33\div 44$, а в конце карбонизации соотношение уменьшается до $T_{Cp-pa}/\alpha_{ky} = 18\div 24$, где T_{Cp-pa} – температура алюминатного раствора, а α_{ky} – каустический модуль алюминатного раствора.

Недостатком способа является необходимость изменения температур-

ного режима карбонизации алюминатных растворов от начала процесса к его окончанию, получение продукта с широким интервалом крупности частиц, невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, а также необходимость частичной или полной нейтрализации алюминатных растворов углекислым газом.

Известен способ разложения алюминатных растворов карбонизацией [79], включающий смешение их с газами, содержащими CO_2 в присутствии затравки гидроксида алюминия, отделение жидкости от частиц образовавшегося в процессе кристаллизации гидроксида алюминия и последующую переработку его на глинозем, отличающийся тем, что в качестве затравки в процесс вводится гидроксид алюминия, содержащий не менее 75 % частиц размером более 40 мкм при затравочном отношении от 0,05 до 0,4 ед.

Недостатком способа является невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, а также необходимость частичной или полной нейтрализации алюминатных растворов углекислым газом, т.е. признаков характерных и для ранее рассмотренных способов.

Известен способ получения песчаного глинозёма при переработке глинозёмсодержащего сырья способом спекания [109], включающий переработку низкокачественного глинозёмсодержащего сырья способом спекания с выделением гидроксида алюминия из алюминатного раствора в присутствии затравочного гидроксида алюминия последовательно карбонизацией и декомпозицией. На стадии карбонизации вводят затравочный гидроксид алюминия с содержанием класса минус 45 мкм в количестве 80-100 %, и затравочное отношение поддерживают в пределах 0,02-0,25 ед. При карбонизации алюминатного раствора возможно введение модификатора роста кристаллов. Полученный гидроксид алюминия подвергают фильтрации, промывке и кальцинации.

Недостатком способа является необходимость использования модификатора роста, невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, а также необходимость частичной или полной нейтрализации

алюминатных растворов углекислым газом, т.е. признаков характерных и для ранее рассмотренных способов.

Известен способ карбонизации алюминатных растворов [110], согласно которому проводят карбонизацию алюминатных растворов газами, содержащими CO_2 , в присутствии затравки гидроксида алюминия, отделяют гидроксид алюминия, образовавшийся в процессе карбонизации, от жидкой фазы и перерабатывают его на глинозём. Обработку алюминатного раствора газом, содержащим CO_2 , начинают до подачи затравки при достижении каустического модуля в растворе 1,15-1,55 единиц.

Недостаток данного способа заключается в невозможности получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, а также необходимости частичной или полной нейтрализации алюминатных растворов углекислым газом, т.е. признаков характерных и для ранее рассмотренных способов.

Известен способ разложения алюминатных растворов при переработке нефелинового сырья [114], включающий деление раствора после первой стадии обескремнивания на содощелочную и содовую ветви, при этом раствор в содощелочной ветви подвергают декомпозиции и карбонизации, а в содовой ветви раствор после глубокого обескремнивания подвергают карбонизации, вводя в качестве затравки гидроксид алюминия, полученный в содощелочной ветви, согласно которому разложение алюминатного раствора в содощелочной и содовой ветви выполняется путём декомпозиции, длительность которой составляет от 3 до 4 часов при начальной концентрации затравки от 120 до 130 г/л и температуре процесса от 60 до 80°C с последующей карбонизацией растворов газами, содержащими CO_2 , обеспечивающими снижение концентрации каустической щёлочи в растворе со скоростью на уровне 10 г/л·час, до достижения требуемой концентрации углекислой щёлочи и степени разложения алюминатного раствора.

Недостаток данного способа заключается в невозможности получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, а также необходимости частичной или полной нейтрализации алюминатных растворов углекислым га-

зом, т.е. признаков характерных и для ранее рассмотренных способов.

Известен способ получения гидроксида алюминия [115], принятый за прототип, включающий декомпозицию алюминатного раствора в присутствии затравки, фильтрацию гидроксида алюминия и его сушку, отличающийся тем, что гидроксид алюминия в процессе сушки подвергают классификации по классу менее 40 мкм, и сухой гидроксид алюминия фракции менее 40 мкм используют в качестве затравки при декомпозиции алюминатного раствора или в качестве товарного продукта, а сухой гидроксид алюминия фракции более 40 мкм прокаливают с получением укрупнённого оксида алюминия.

Недостаток данного способа заключается в невозможности получения гидроксида алюминия высокой дисперсности и необходимости классификации сухого гидроксида алюминия с выделением фракции менее 40 мкм для использования в качестве затравки.

Техническим результатом изобретения [116] является достижение высокой скорости процесса разложения алюминатного раствора и получение гидроксида алюминия высокой дисперсности. Изобретение позволяет устойчиво получать высокодисперсный гидроксид алюминия и оксид алюминия на его основе с заданным средним диаметром частиц методом разложения алюминатных растворов на затравке.

Технический результат достигается тем, что декомпозиция алюминатного раствора выполняется при введении затравки в количестве от 20 до 100 г/л, в качестве которой используется гидроксид алюминия после его термической обработки с высокоскоростным нагревом частиц до температуры 340-630 °С и их последующим охлаждением.

Способ осуществляется следующим образом. Для получения гидроксида алюминия используют растворы, полученные при выщелачивании боксита в производстве глинозёма способом Байера или при выщелачивании спёков от переработки нефелинового, бокситового и иного низкокачественного алюминийсодержащего сырья способом спекания, или иные аналогичные по

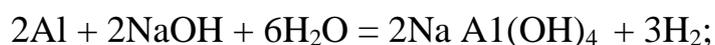
составу щелочные алюминатные растворы с каустическим модулем от 1,5 до 1,9 при эквивалентной концентрации каустической щёлочи в пересчёте на Na_2O_k от 90 до 140 г/л. При необходимости растворы поступают на очистку от кремния и других примесей до их содержания в растворе, обеспечивающего в процессе декомпозиции получение гидроксида алюминия требуемого качества. Подготовленный алюминатный раствор смешивают с затравкой, в качестве которой используют гидроксид алюминия, который после сушки поступает на высокоградиентную термообработку с достижением максимальной температуры нагрева в диапазоне от 340 до 630 °С. Разложение алюминатного раствора выполняется методом декомпозиции при температуре 50-70 °С, сущность которого заключается в самопроизвольном гидролизе алюмината натрия при участии затравочной фазы, обеспечивающей возможность его реализации в области метастабильных составов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и её близких аналогов, отличающихся наличием примесей катионов и анионов. Процесс декомпозиции выполняется в режиме перемешивания раствора и образующейся при декомпозиции пульпы, что обеспечивает создание условий для кристаллизации осадка гидроксида алюминия с получением частиц однотипной структуры и крупности в диапазоне 3-6 мкм. После достижения требуемой степени разложения алюминатного раствора на уровне 50 %, полученная пульпа поступает на дальнейшую переработку с отделением гидроксида алюминия от раствора, его промывку, фильтрацию, при необходимости сушку и кальцинацию.

Теоретическое обоснование достижимости заявленного технического результата связано с кинетическими особенностями процесса кристаллизации и возможностью самопроизвольного образования частиц новой фазы при выходе системы за пределы области метастабильного существования, т.е. в лабильную область, что позволяет создать контролируемое количество центров кристаллизации и обеспечить получение продукта высокой дисперсности. В производственных условиях процесс декомпозиции выполняется с использованием затравки обратного гидроксида алюминия, что обеспечивает

её рост в области метастабильных составов и исключает возможность образования центров кристаллизации по указанному гомогенному механизму. При использовании затравки, не отвечающей структуре кристаллизующегося осадка, процесс её роста тормозится согласно теории Фольмера-Гиббса, что не исключает её растворение с выходом системы в лабильную область. Это обеспечивает самопроизвольное образование центров кристаллизации и их рост, который ввиду большой поверхности новой фазы может вызывать перекристаллизацию с измельчением уже введённой затравки. Таким образом, выбор материала и условий его дополнительной подготовки, для получения высоко пересыщенных алюминатных растворов должны обеспечивать получение активированного реагента с высокоразвитой поверхностью и не идентичного структуре осаждаемого гиббсита.

Технический результат подтвержден серией опытов, выполненных по следующей методике:

- приготовление алюминатного раствора, близкого по составу к производственному, с каустическим модулем от 1,5 до 1,9 при эквивалентной концентрации каустической щёлочи в пересчёте на Na_2O_k от 90 до 140 г/л и с использованием известных лабораторных методик, основанных на химических взаимодействиях с участием материалов производственного и лабораторного назначения:



- приготовление затравки путём высокоскоростного нагрева и охлаждения сухой пробы гидроксида алюминия с достижением максимальной температуры нагрева в диапазоне от 340 до 630°C, для чего используются печи муфельного типа или специальные реакторные системы. Охлаждение продукта от температуры максимального нагрева производится принудительно или в режиме естественного охлаждения при температуре в лаборатории 20-25°C. После охлаждения пробы до температуры около 100°C она помещается в осушенную атмосферу с последующим вакуумированием;

- нагрев алюминатного раствора в режиме механического перемешивания до температуры 50 – 70°C с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$ в реакторах из нержавеющей стали, обеспечивающих стабилизацию объёма жидкой фазы за счёт возврата конденсата. При этом используются одно- и многореакторные лабораторные системы Auto-LAB и Auto-MATEII с объёмом реакторов от 500 мл до 5 л;

- декомпозиция алюминатного раствора указанного состава после введения в реактор затравки с последующей изотермической выдержкой пульпы установленной длительности в режиме непрерывного механического перемешивания;

- после завершения процесса декомпозиции пульпу фильтруют под вакуумом с использованием лабораторной установки, состоящей из воронки Бюхнера и колбы Бунзена или лабораторного нутч-фильтра периодического действия. Затем осадок промывают на фильтре горячей водой, снимают с фильтра (воронки Бюхнера) и сушат при температуре 60°C до постоянной массы.

- определение показателей разложения алюминатных растворов производится по данным изменения концентрации Al_2O_3 в растворе и количеству полученного гидроксида алюминия. Эквивалентная концентрация каустической ($\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$) и углекислой ($\text{Na}_2\text{O}_\text{угл}$) щёлочи, а также концентрация Al_2O_3 в растворе определялись по результатам химического анализа с использованием известных отраслевых методик, применяемых в практике глинозёмного производства. Фазовый состав осадков устанавливался по результатам дифференциально-термического и термовесового исследования с использованием термоанализатора «ТЕРМОСКАН» компании Аналитприбор. Фракционный состав осадка гидроксида алюминия и средний медианный диаметр частиц определялись по результатам лазерного анализа с использованием анализатора размера частиц HoribaLA-950 и Микросайзер 201С.

Способ поясняется следующими примерами, представленными в таблице 3.16.

Пример 1.

Для декомпозиции использованы синтетические алюминатные растворы с каустическим модулем 1,4-1,9 и концентрацией каустической щёлочи в пересчёте на Na_2O_k в диапазоне 90-140 г/л. В качестве затравки использован гидроксид алюминия, полученный в заводских условиях при переработке бокситового сырья способом Байера со средним диаметром частиц 70 мкм. Термообработка гидроксида алюминия выполнялась на установке Цефлар (ТМ), в которой высокая скорость нагрева обеспечивается за счёт движения частиц по нагретой металлической поверхности под действием центробежной силы, а высокая скорость охлаждения обеспечивается выводом из реакционной зоны в зону с принудительным охлаждением. Наибольшая температура нагрева гидроксида алюминия составила 340 ± 15 °С. Алюминатный раствор указанного состава нагревался до температуры декомпозиции 50-70 °С и после её стабилизации в раствор вводилась затравка в количестве, обеспечивающем её концентрацию 100 г/л. По окончании процесса декомпозиции, полученная пульпа фильтровалась под вакуумом, а осадок промывался на фильтре и сушился, после чего определялись показатели процесса и характеристики осадка. По результатам анализа степень разложения раствора при длительности процесса 12 часов составила 52,37 %, а при длительности 24 часа – 53,18 %. Это обеспечило получение осадка гидроксида алюминия со средним диаметром частиц 3,12 мкм.

Пример 2.

Пример 2 аналогичен Примеру 1, но наибольшая температура нагрева составила 435 ± 15 °С. По результатам анализа степень разложения раствора при длительности процесса 12 часов составила 49,95 %, а при длительности 24 часа – 52,77 %. Это обеспечило получение осадка гидроксида алюминия со средним диаметром частиц 4,97 мкм.

Примеры 3 и 4.

Примеры 3 и 4 аналогичны Примерам 1 и 2, но температура наибольшего нагрева составила соответственно 530 ± 15 °С и 630 ± 15 °С. Полученные

результаты сведены в таблицу 1.

Пример 5.

Пример 5 аналогичен примеру 1, но затравка введена на декомпозицию в количестве, обеспечивающем её концентрацию 20 г/л. По результатам анализа степень разложения раствора при длительности процесса 12 часов составила 54,79 %, а при длительности 24 часа – 56,81 %. Это обеспечило получение осадка гидроксида алюминия со средним диаметром частиц 3,77 мкм.

Пример 6.

Пример 6 аналогичен Примеру 1, но в качестве исходного материала для приготовления затравки использовался производственный гидроксид алюминия, полученный при переработке нефелинового сырья со средним размером частиц 73 мкм, который подвергался нагреву путём внесения в муфельную печь LHT 08/17 NABERTHERM (Германия) разогретую до температуры 350°C, а охлаждение выполнялось в режиме естественной конвекции окружающего воздуха при температуре лаборатории 20-25 °С. По результатам анализа степень разложения раствора при длительности процесса 12 часов составила 53,14 %, а при длительности 24 часа – 53,95 %. Это обеспечило получение осадка гидроксида алюминия со средним диаметром частиц 2,95 мкм.

Примеры 7 и 8.

Примеры 7 и 8 аналогичны Примеру 6, но затравка введена на декомпозицию в количестве, обеспечивающем её концентрацию соответственно 20 г/л и 50 г/л. Полученные результаты сведены в таблицу 1.

Пример 9.

Пример 9 аналогичен примеру 6, но наибольшая температура нагрева составила 550 °С. По результатам анализа степень разложения раствора при длительности процесса 12 часов составила 50,16 %, а при длительности 24 часа – 50,85 %. Это обеспечило получение осадка гидроксида алюминия со средним диаметром частиц 4,90 мкм.

Таблица 3.16 – показатели декомпозиции алюминатных растворов

При- мер №	Наиболь- шая тем- пература термооб- работки, °С	Удельная поверх- ность за- травки, м ² /г	Концен- трация за- травки при декомпо- зиции, г/л	Степень разложе- ния рас- творов за 12 часов, %	Степень разложе- ния рас- творов за 24 часа, %	Средний диаметр частиц осадка, мкм
1	340±15	51	100	52,37	53,18	3,12
2	435±15	146	100	49,95	52,77	4,97
3	530±15	217	100	49,15	49,95	5,83
4	630±15	256	100	49,15	51,56	6,25
5	340±15	51	20	54,79	56,81	3,77
6	350	63	100	52,65	53,78	2,95
7	350	63	20	53,10	54,75	3,88
8	350	63	50	52,85	54,24	3,29
9	550	209	100	50,16	50,85	4,90

Экспериментально полученные результаты с использованием описанной методики позволяют установить, что степень разложения алюминатных растворов при времени разложения 24 часа составляет от 49,95 % до 56,81 %, что находится на уровне промышленных показателей декомпозиции для времени разложения 48 часов и более. При этом показатели разложения для длительности процесса 12 часов находятся в пределах от 49,15 % до 54,79 %, что позволяет говорить о завершении основного периода разложения алюминат-

ных растворов в пределах этого времени с достижением достаточно высоких показателей по выходу конечного продукта. При этом средний диаметр частиц находится в диапазоне от 2,95 до 6,25 мкм, что удовлетворяет требованиям для производства антипиренов и ряда керамических материалов. Этот показатель в незначительной степени зависит от типа используемого гидроксида алюминия, в то время как количество затравочного материала и режим его термообработки отличаются более заметным влиянием на показатели процесса. Аллюминатные растворы, образующиеся в ходе технологического процесса по своему составу достаточно близки к оборотным растворам глинозёмного производства, что делает возможным их повторное использование в соответствующих производственных циклах.

Выводы к Главе 3

Результаты экспериментальных исследований и технологические разработки, представленные в третьей главе, позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Установлено, что наиболее сильное влияние на фракционный состав осадков гидроксида алюминия, получаемых при карбонизации аллюминатных растворов, и их средний медианный диаметр, оказывает температура процесса и интенсивность подачи газовой смеси, содержащей CO_2 , что позволяет дать математическое описание показателя средней крупности осадков гиббсита и байерита в виде полинома второй степени;

2. Полученные образцы гидроксида алюминия соответствуют эталонному фазовому составу гиббсита и байерита, обладающих существенными различиями в показателях термической дегидратации, что делает возможным эффективно использовать метод дифференциально-термического анализа для надёжного определения фазового состава осадков гидроксида алюминия;

3. Предложен способ разложения аллюминатных растворов, отличающийся тем, что разложение аллюминатного раствора выполняется путём карбонизации при температуре от 20 до 40°C, при начальной концентрации каустической щёлочи в растворе от 26 до 95 г/л в пересчёте на Na_2O_k и каустиче-

ском модуле раствора от 1,5 до 1,9, при содержании CO_2 в газе от 12 до 98% и скорости нейтрализации каустической щёлочи, составляющей в пересчёте на Na_2O_k от 2,2 до 80 г/л·час, до достижения требуемой концентрации углекислой щёлочи и степени разложения алюминатного раствора, что обеспечивает получение гидроксида алюминия высокой дисперсности, обладающего частицами заданной структуры и с высоким выходом конечного продукта (Патент РФ № 2638847);

4. Предложен способ получения гидроксида алюминия, отличающийся тем, что декомпозиция алюминатного раствора выполняется при введении затравки в количестве от 20 до 100 г/л, в качестве которой используется гидроксид алюминия после его термической обработки с высокоскоростным нагревом частиц до температуры 340-630°C и их последующим охлаждением, технический результат которого заключается в получении высокодисперсного гидроксида алюминия и оксида алюминия на его основе с заданным средним диаметром частиц при высокой скорости и полноте завершения технологического процесса (Патент РФ № 2612288).

ГЛАВА 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В УКРУПНЕННОМ МАСШТАБЕ И НАРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ.

Результаты исследований, представленных в третьей главе, позволили установить и выбрать предпочтительные технологические режимы синтеза тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия. Схема проведения экспериментальных исследований приведена на рисунке 4.1.

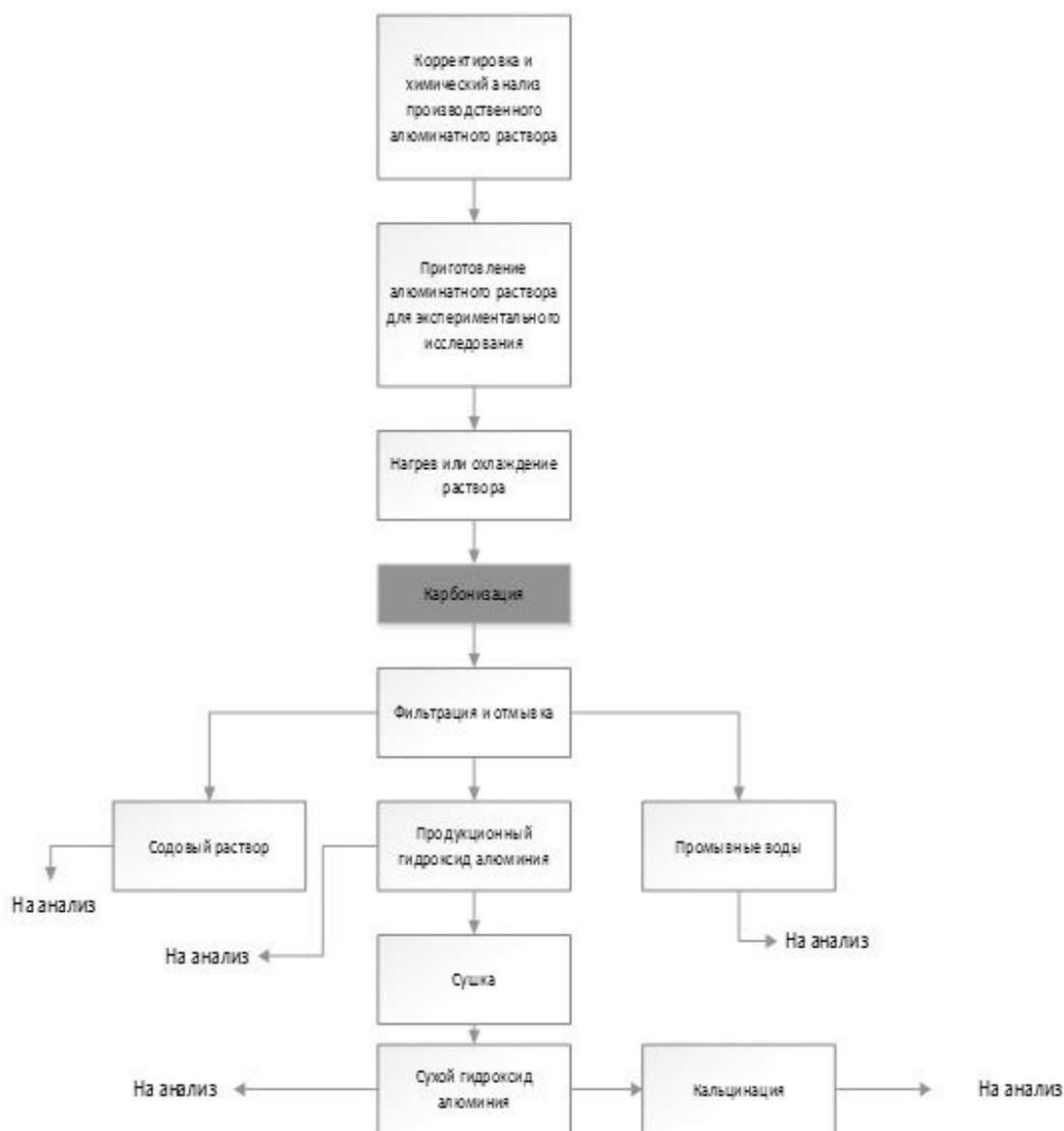


Рисунок 4.1 - Схема проведения укрупнённо-лабораторных экспериментальных исследований процесса карбонизации алюминатных растворов Осветленные алюминатные растворы ЗАО «БазэлЦемент-Пикалёво»,

слитые со сгустителя в мешалки и отфильтрованные на фильтрах ЛВАЖ-125 после второй стадии обескремнивания, отправлялись в производственную лабораторию глиноземного комплекса для дальнейшего упаривания и транспортировки в лабораторию «Горного университета».

Упаренные алюминатные растворы проходили химический анализ на содержание Al_2O_3 , Na_2O_k , $Na_2O_{общ}$, с целью дальнейшего разбавления и корректировки раствора для укрупненно-лабораторных экспериментальных исследований. Химический анализ алюминатных растворов проводился методом обратного титрования, с использованием реагентов HCl , $Zn(NO_3)_2$. Результаты анализа представлены в таблице 4.1-4.4, где приведён: расход титранта - $0,1N HCl$; $C(Na_2O_k)$ – концентрация каустической щелочи в алюминатном растворе, г/л; Средняя – средний расход титранта, в мл; $T(HCl)$ – титр $0,1 N HCl$ по Na_2O , г/мл; $n(\text{разб})$ – величина разбавления анализируемой пробы; $V_{\text{аликвоты}}$ – объем аликвоты, пошедший на титрование алюминатного раствора, мл.

Для проведения экспериментов по получению тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия, а также наработки образцов, было отдано предпочтение режимам в наибольшей степени приемлемым для производственных условий по температуре растворов, а также обеспечивающим получение гиббсита и байерита высокой дисперсности с изометричной, пластинчатой и сферолитовой структурой кристаллических индивидов и агрегатов.

Таблица 4.1 – Результаты химического анализа производственного алю-

минатного раствора №1

Титрование $\text{Na}_2\text{O}_k 0,1\text{HCl}$		
№ п/п	Расход HCl , мл	$\text{C}(\text{Na}_2\text{O}_k)$, г/л
1	6,8	263,5
2	6,8	
Средняя, мл	6,8	
$T(\text{HCl})$	3,1	
n (разб), раз	25	
Val, мл	2	
Титрование $\text{Na}_2\text{O}_{кб} 0,1\text{HCl}$ (Без BaCl_2)		
№ п/п	Расход HCl , мл	$\text{C}(\text{Na}_2\text{O}_{кб})$, г/л
1	7,2	5,52
2	7,2	
Средняя, мл	7,2	
Разность	0,4	
$T(\text{HCl})$	6,9	
n (разб), раз	10	
Val, мл	5	
Конц-ия общей щел, г/л		269,02
Титрование Al_2O_3		
№ п/п	Расход Zn , мл	$\text{C}(\text{Al}_2\text{O}_3)$, г/л
1	12,1	235,7421875
2	12,1	
Средняя, мл	12,1	
Кол-во ТрБ, мл	20	
n(разб), раз	25	
Val, мл	2	
ТтрБ	2,55	Попр. коэфф: 1,041667
$M(\text{Al}_2\text{O}_3)$	102	
$M(\text{Na}_2\text{O})$	62	
α_k	1,838873239	

Таблица 4.2 – Результаты химического анализа производственного алю-

минатного раствора №2

Титрование Na_2O_k 0,1HCl			
№ п/п	Расход HCl, мл	C(Na_2O_k), г/л	
1	6,5	251,875	
2	6,5		
Средняя	6,5		
T(HCl)	3,1		
n (разб), раз	25		
Val, мл	2		
Титрование Na_2O_{k6} 0,1HCl (Без BaCl_2)			
№ п/п	Расход HCl, мл	C(Na_2O_{k6}), г/л	
1	7,1	8,28	
2	7,1		
Средняя	7,1		
Разность	0,6		
T(HCl)=	6,9		
n (разб),раз	10		
Val,мл	5		
Конц-ия общей щел.			
Титрование Al_2O_3			
№ п/п	Расход Zn, мл	C(Al_2O_3), г/л	
1	11,2	265,625	
2	11,2		
Средняя	11,2		
Кол-во ТрБ, мл	20		
n(разб), мл	25		
Val, мл	2		
ТтрБ=	2,55		
M(Al_2O_3)	102		
M(Na_2O)	62		
α_k	1,56		

Таблица 4.3 – Результаты химического анализа производственного алю-

минатного раствора №3

Титрование Na_2O_k 0,1HCl			
№ п/п	Расход HCl, мл	C(Na_2O_k), г/л	
1	6,6	255,75	
2	6,6		
Средняя	6,6		
T(HCl)	3,1		
n (разб), раз	25		
Val, мл	2		
Титрование Na_2O_{k6} 0,1HCl (Без BaCl_2)			
№ п/п	Расход HCl, мл	C(Na_2O_{k6}), г/л	
1	7,1	6,9	
2	7,1		
Средняя	7,1		
Разность	0,5		
T(HCl)=	6,9		
n (разб),раз	10		
Val,мл	5		
Конц-ия общей щел, г/л			
Титрование Al_2O_3			
№ п/п	Расход Zn, мл	C(Al_2O_3), г/л	
1	11,8	245,703125	
2	11,8		
Средняя	11,8		
Кол-во ТрБ, мл	20		
n(разб), мл	25		
Val, мл	2		
ТтрБ=	2,55		
M(Al_2O_3)	102		
M(Na_2O)	62		
α_k	1,712432432		

Таблица 4.4 – Результаты химического анализа производственного алю-

минатного раствора №4

Титрование Na_2O_k 0,1HCl			
№ п/п	Расход HCl, мл	C(Na_2O_k), г/л	
1	6,4	248	
2	6,4		
Средняя	6,4		
T(HCl)	3,1		
n (разб), раз	25		
Val, мл	2		
Титрование Na_2O_{kb} 0,1HCl (Без BaCl_2)			
№ п/п	Расход HCl, мл	C(Na_2O_{kb}), г/л	
1	7,1	9,66	
2	7,1		
Средняя	7,1		
Разность	0,7		
T(HCl)=	6,9		
n (разб),раз	10		
Val,мл	5		
Конц-ия общей щел., г/л		257,66	
Титрование Al_2O_3			
№ п/п	Расход Zn, мл	C(Al_2O_3), г/л	
1	11,6	252,34375	
2	11,6		
Средняя	11,6		
Кол-во ТрБ, мл	20		
n(разб), мл	25		
Val, мл	2		
ТтрБ=	2,55		
M(Al_2O_3)	102	Попр. коэфф	1,041667
M(Na_2O)	62		
α_k	1,616842105		

Сводные результаты химического анализа растворов приведены в таблице 4.5. В ходе экспериментов были использованы производственные растворы ЗАО «БазэлЦемент-Пикалёво», состав которых указан в таблице 4.6. Условия наработки образцов и показатели процесса карбонизации приведены в таблице 4.6. При этом суммарная масса полученных экспериментальных образцов в пересчёте на сухое вещество составила около 8,5 кг.

Таблица 4.5 – Результаты химического анализа упаренных алюминат-

ных производственных растворов после второй стадии обескремнивания

№ п/п	$V_{p-ра}$, л	$C(Na_2O_k)$, г/л	$C(Na_2O_{общ})$, г/л	$C(Al_2O_3)$, г/л	$\rho_{p-ра}$, г/см ³	α_k
1	5	263,5	269,02	235,7422	1,41	1,84
2	5	251,88	260,16	265,625	1,39	1,56
3	5	255,75	262,65	245,70	1,4	1,71
4	5	248,00	257,66	252,34	1,4	1,62

Таблица 4.6 – Режимные показатели карбонизации алюминатных растворов при проведении процесса в укрупнено-лабораторном масштабе

№ п/п	Технологический режим процесса карбонизации			
	Температура,	Начальная	Каустический	[CO ₂] в дутье,
1	80	90,38	1,5	98
2	60	75,14	1,5	98
3	27	91,91	1,47	14
4	20	82,51	1,77	17

Приготовление алюминатного раствора заданной концентрации происходило из ранее упаренного и проанализированного производственного раствора, характеристики которых приведены в таблице 4.6. Изначально нами корректировался каустический модуль раствора. В зависимости от требуемых характеристик мы рассчитывали количество каустической щелочи для растворения в растворе или количество Al_2O_3 по следующим формулам.

$$m(NaOH) = \frac{C(Na_2O_{k(ожд.)}) \cdot V_{p-ра(требуемый)} \cdot M(NaOH)}{M(Na_2O) \cdot w},$$

где: $m(NaOH)$ – масса гидроксида алюминия, которую необходимо добавить в раствор, г/л; $C(Na_2O_{k(ожд.)})$ – ожидаемая концентрация каустической щелочи после приготовления алюминатного раствора, г/л; $M(NaOH)$ – молярная масса гидроксида натрия; $M(Na_2O)$ – молярная масса оксида

натрия; w – влажность добавляемых реагентов;

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{O}_{\text{к(ожд.)}}) \cdot V_{\text{р-ра(требуемый)}}}{M(\text{Na}_2\text{O}) \cdot \alpha_{\text{к}}},$$

где: $m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ – масса оксида алюминия, которую необходимо добавить в раствор для получения заданных параметров по концентрации, г/л; $M(\text{Al}_2\text{O}_3)$ – молярная масса оксида алюминия; $C(\text{Na}_2\text{O}_{\text{к(ожд.)}})$ – ожидаемая концентрация каустической щелочи после приготовления алюминатного раствора, г/л; $V_{\text{р-ра(требуемый)}}$ – необходимый объем раствора для проведения экспериментальных исследований, л; $M(\text{Na}_2\text{O})$ – молярная масса оксида натрия; w – влажность добавляемых реагентов; $\alpha_{\text{к}}$ – требуемый каустический модуль раствора;

Скорректированный каустический модуль алюминатного раствора позволяет нам рассчитать объем раствора, который необходимо разбавить для приготовления требуемой концентрации. Для этого мы использовали следующую формулу:

$$V(\text{р} - \text{ра}) = \frac{\text{Na}_2\text{O}_{\text{к(ожд.)}} \cdot V_{(\text{р-ра.зад})}}{\text{Na}_2\text{O}_{\text{к(текущ.)}}}$$

где $V_{(\text{р-ра})}$ – объем раствора, который необходимо отобрать для приготовления алюминатного раствора заданной концентрации и разбавить до прогнозируемого значения по заданному объему, л.; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к(ожд.)}}$ – ожидаемая концентрация каустической щелочи после разбавления (приготовления) раствора, г/л.; $V_{(\text{р-ра. зад.})}$ – требуемое значение объема раствора после приготовления, л; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к(текущ.)}}$ – текущая концентрация каустической щелочи в производственном алюминатном растворе, г/л. Раствор приготавливался непосредственно в автоматической одnoreакторной системе HEL, которая представлена на рисунке 4.2. Влажность реагентов исследовалась на весовом анализаторе влажности (рисунок 4.3).



Рисунок 4.2 - Высокотехнологичная реакторная система HEL для проведения укрупнено-лабораторных экспериментов по декомпозиции и карбонизации алюминатных растворов

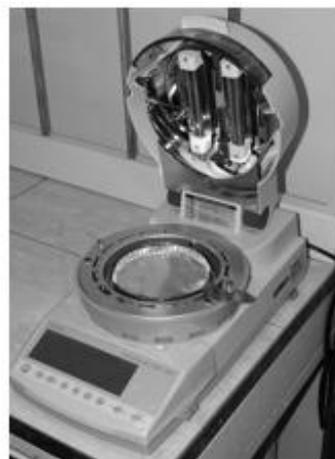


Рисунок 4.3 – Весовой анализатор влажности МОС – 120Н

Укрупненно-лабораторная установка (рисунок 4.4) включала в себя следующие составляющие: 1 – баллон с концентрированным газом CO_2 (98%); 2 – расходомеры газа РГС1 (3 шт.); 3 – емкость для смешения газов; 4 – компрессор воздуха; 5 – однореакторная система HEL (5 литров); 6 – нутч-фильтр.

Подготовленный производственный алюминатный раствор заливался в однореакторную систему HEL (поз. 5, рисунок 4.4) и корректировался по температурному режиму до необходимых показателей. Настраивалась подача углекислого газа. Расход контролировался по расходомеру газа РГС2 (поз. 2, рисунок 4.4). Для разбавления воздуха использовался компрессор сжатого воздуха (поз. 4, рисунок 4.4.), который подавал воздух под давлением в емкость смешения газов (поз 3.рисунок 4.4). Контроль подачи воздуха из колбы смешения происходил через расходомер газа. Разбавленный газ поступал в однореакторную систему HEL. Полученная пульпа тонкодисперсного гидроксида алюминия отфильтровывалась на укрупненно-лабораторном нутч-

фильтре под вакуумом или под давлением. Показатели процесса карбонизации приведены в таблице 4.7.

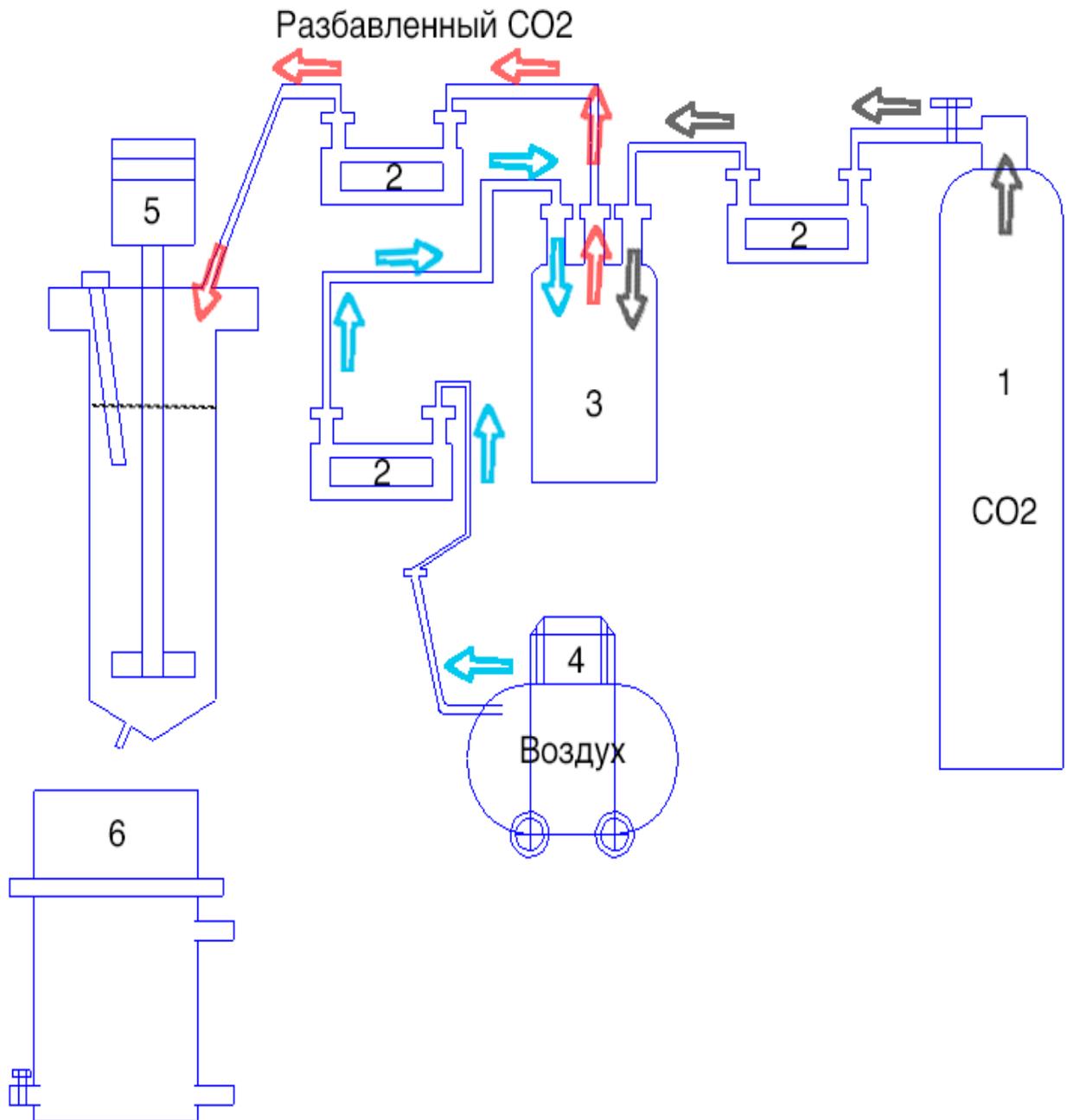


Рисунок 4.4 – Аппаратурная схема укрупненной лабораторной установки для синтеза тонкодисперсного гидроксида алюминия способом карбонизации: 1 – баллон с техническим углекислым газом при содержании CO₂ на уровне 98%; 2 – электронный расходомер газа РГС-2; 3 – колба для смешения и разбавления CO₂воздухом; 4 – компрессор для подачи воздуха в колбу смешения газов; 5 – реакторная система HEL, с объёмом реактора 5л.; 6 – нутч-фильтр

Таблица 4.7 – Показатели карбонизации производственных алюминатных растворов в укрупненно-лабораторном масштабе

№ п/п	Продолжительность процесса, ч	Средний диаметр частиц, мкм	Степень разложения раствора, %	Основная фаза (морфология)
1	0,44	4	78	Гиббсит (изометричные индивиды)
2	0,44	6,72	73	Гиббсит (изометричные индивиды)
3	15	0,65	94,03	Байерит (пластинчатые индивиды)
4	2	2	86,36	Байерит (сферолитовые агрегаты)

Результаты определения фракционного состава образцов гидроксида алюминия методом лазерной дифракции приведены на рисунках 4.5-4.8.

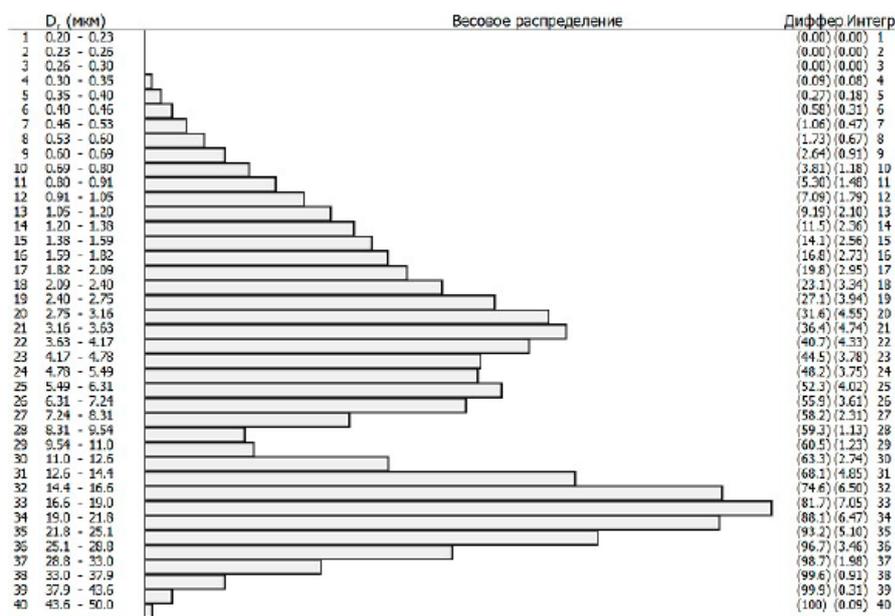


Таблица соответствия размеров частиц (D, мкм) заданным значениям весовых долей

D, мкм	1,26	2,11	3,02	3,52	4,00	10,3	15,1	18,4	23,0	34,7	50,0
P, %	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	99,0	100

Рисунок 4.5 Распределение по крупности гидроксида алюминия для эксперимента №1 по карбонизации алюминатных растворов.

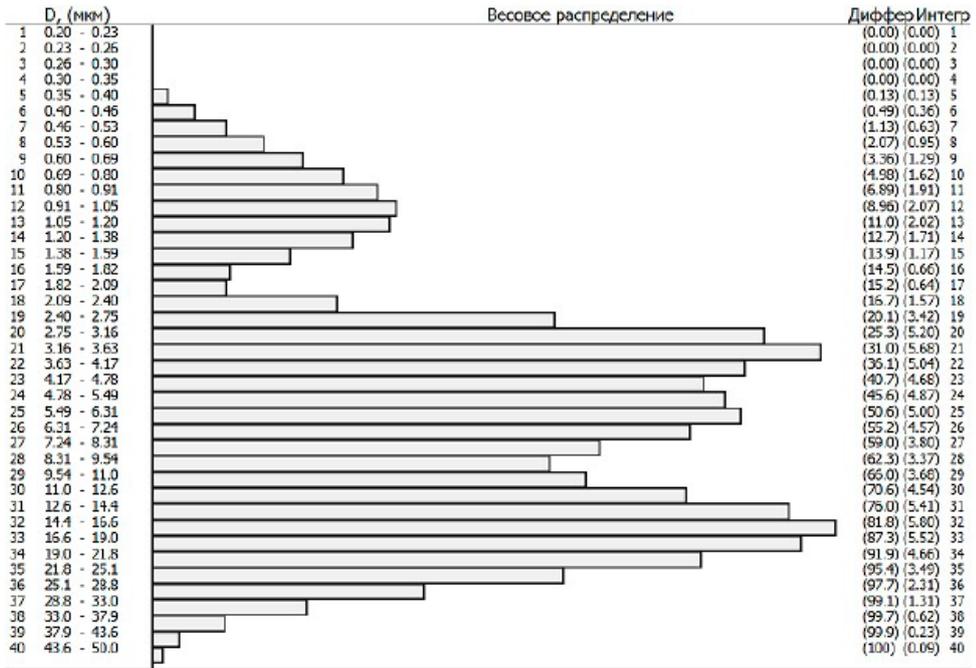


Таблица соответствия размеров частиц (D_p мкм) заданным значениям весовых долей

D_p , мкм	1.13	2.74	3.55	4.69	6.72	8.69	12.4	15.9	20.7	32.9	50.0
P, %	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	99.0	100

Рисунок 4.6. Распределение по крупности гидроксида алюминия для эксперимента №2 по карбонизации алюминатных растворов.

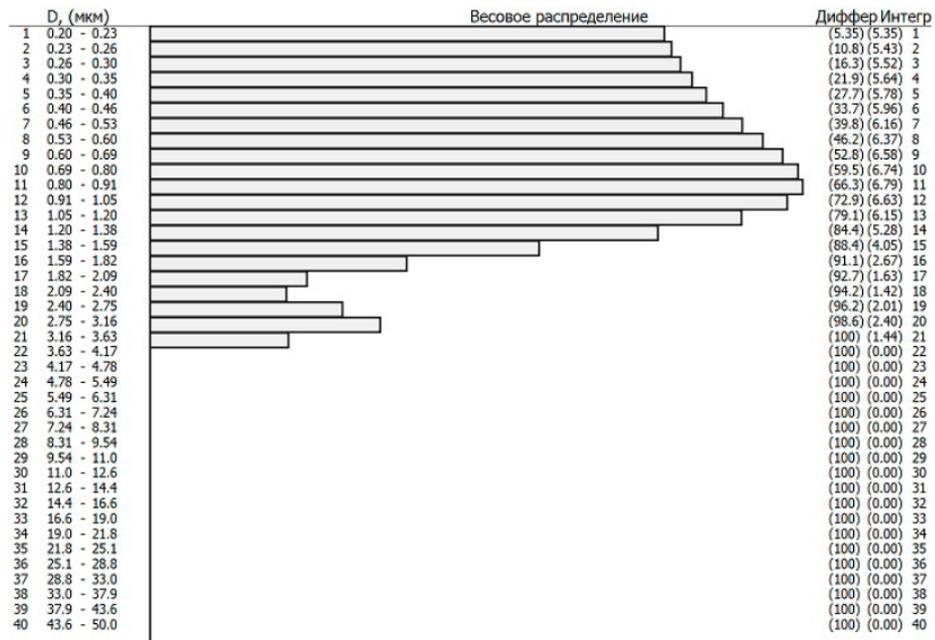
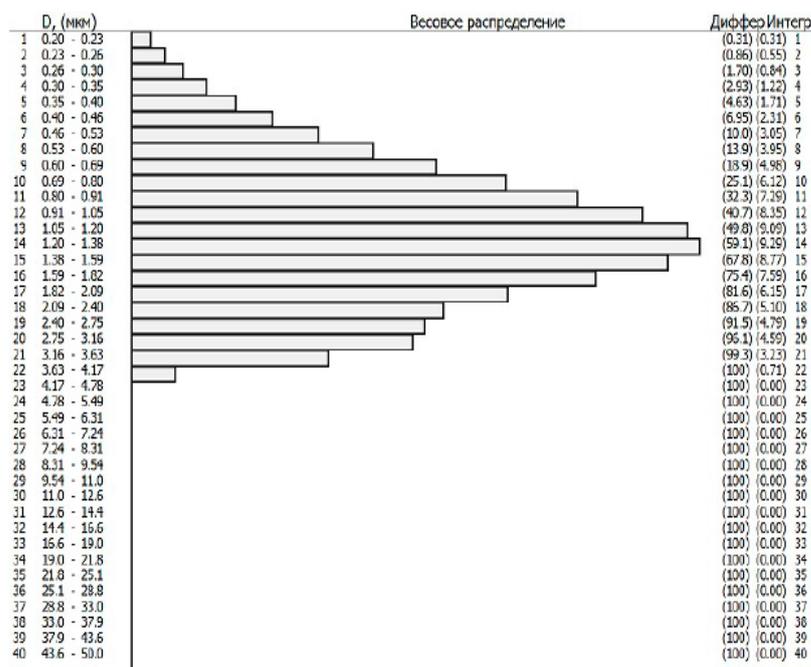


Таблица соответствия размеров частиц (D_p мкм) заданным значениям весовых долей

D_p , мкм	0.26	0.33	0.42	0.53	0.65	0.80	0.99	1.23	1.72	50.0
P, %	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100

Рисунок 4.7. Распределение по крупности гидроксида алюминия для эксперимента №3 по карбонизации алюминатных растворов.

Таблица соответствия размеров частиц (D_p , мкм) заданным значениям весовых долей

D_p , мкм	0.53	0.71	0.88	1.04	2.00	2.21	2.29	2.47	2.66	50.0
P, %	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100

Рисунок 4.8. Распределение по крупности гидроксида алюминия для эксперимента №4 по карбонизации алюминатных растворов.

Фильтрация пульпы после процесса карбонизации осуществлялась на укрупненно-лабораторном нутч-филтре (Рисунок 4.10). Полученный осадок (Рисунок 4.11) отмывался на фильтре до отсутствия положительной реакции на фенолфталеиновый индикатор. Мелкодисперсные осадки гидроксида алюминия анализировались на влажность, используя весовой анализатор влажности МОС-120Н, который приведен на рисунке 4.3. Результаты влагомера представлены в таблице 4.8.



Рисунок 4.10 - Укрупненно-лабораторный нутч-фильтр.



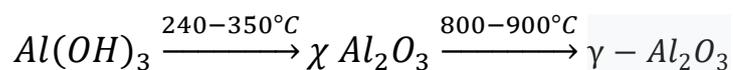
Рисунок 4.11 - Отфильтрованный и отмытый осадок тонкодисперсного гидроксида алюминия.

Таблица 4.8 – Результаты анализа влажности тонкодисперсных осадков гиббсита и байерита.

№ пробы	Влажность, %
1	47,48
2	49,30
3	41,18
4	42,34

Фазовый состав полученных проб гидроксида алюминия определялся методом дифференциально-термического анализа.

Гиббсит. Схема термического разложения гиббсита включает образование нескольких метастабильных фаз оксида алюминия и связана со следующими температурами фазовых превращений [58-60]:



Однако, порошок гиббсита обычно содержит частицы разного размера на поверхности которых могут присутствовать более высокодисперсные частицы. Поскольку направленность процесса разложения частиц гиббсита за-

гиббсита. При этом потери при прокаливании (п.п.п.) близки к теоретической величине, составляющей 33,6-35,9 %. Часть образца, разлагается до бемита при температуре 225 °С, а остальная часть при температуре 275 °С переходит в η - Al_2O_3 . В свою очередь при температуре 505 °С бемит также разлагается с образованием η - Al_2O_3 . У второго образца, отличающегося повышенной дисперсностью, наблюдается переход всего количества байерита в η - Al_2O_3 при температуре 285 °С.

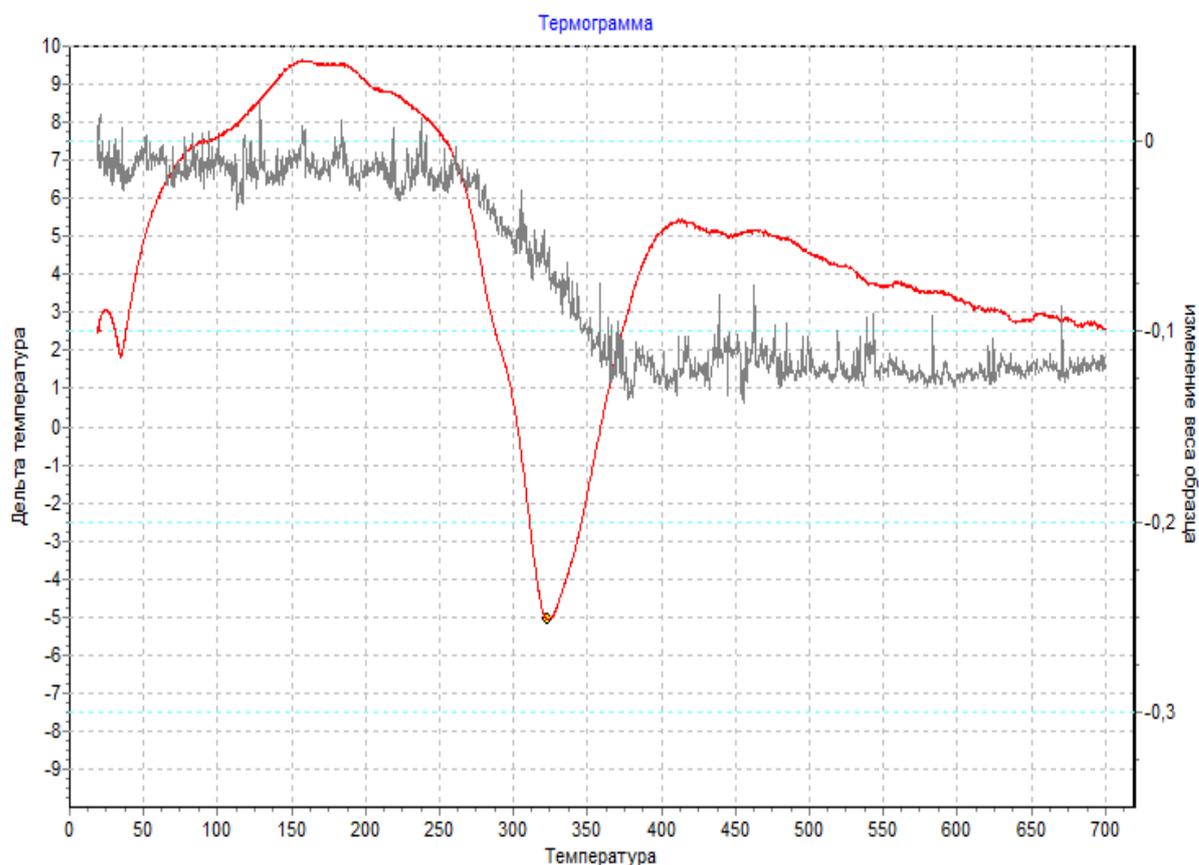
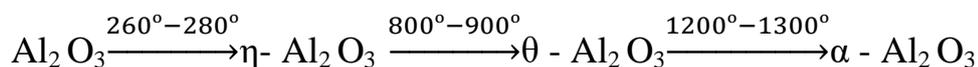


Рисунок 4.12 – Дифференциально-термический анализ проб гидроксида алюминия №1 и №2, полученных в условиях укрупнённо-лабораторного эксперимента

Исследование высокотемпературных фаз Al_2O_3 , образующихся при разложении байерита, позволяет установить следующую схему фазовых превращений по результатам дифференциально-термического анализа, приведенным на рисунке 4.13:



Для определения фазового состава продуктов кальцинирующего обжига экспериментальных проб гидроксида алюминия, они подвергались термической обработке в высокотемпературной муфельной печи при температуре изотермической выдержки 1250 °С в течении одного часа, рисунок 4.14. Результаты рентгенофазового анализа полученных продуктов приведены на рисунке 4.15 и позволяют идентифицировать в качестве основной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, соответствующей минералу корунду.



Рисунок 4.13 – Результаты дифференциально-термического анализа тонкодисперсного гидроксида алюминия для экспериментов №3 и №4.

В результате проведения укрупнено-лабораторных опытов по карбонизации алюминатных растворов было наработано около 10 кг представительных проб гидроксида алюминия высокой дисперсности, которые были использованы для отработки режимов последующих технологических операций, включая фильтрацию и промывку осадков, а также их кальцинацию.



Рисунок 4.14 Высокотемпературная муфельная печь

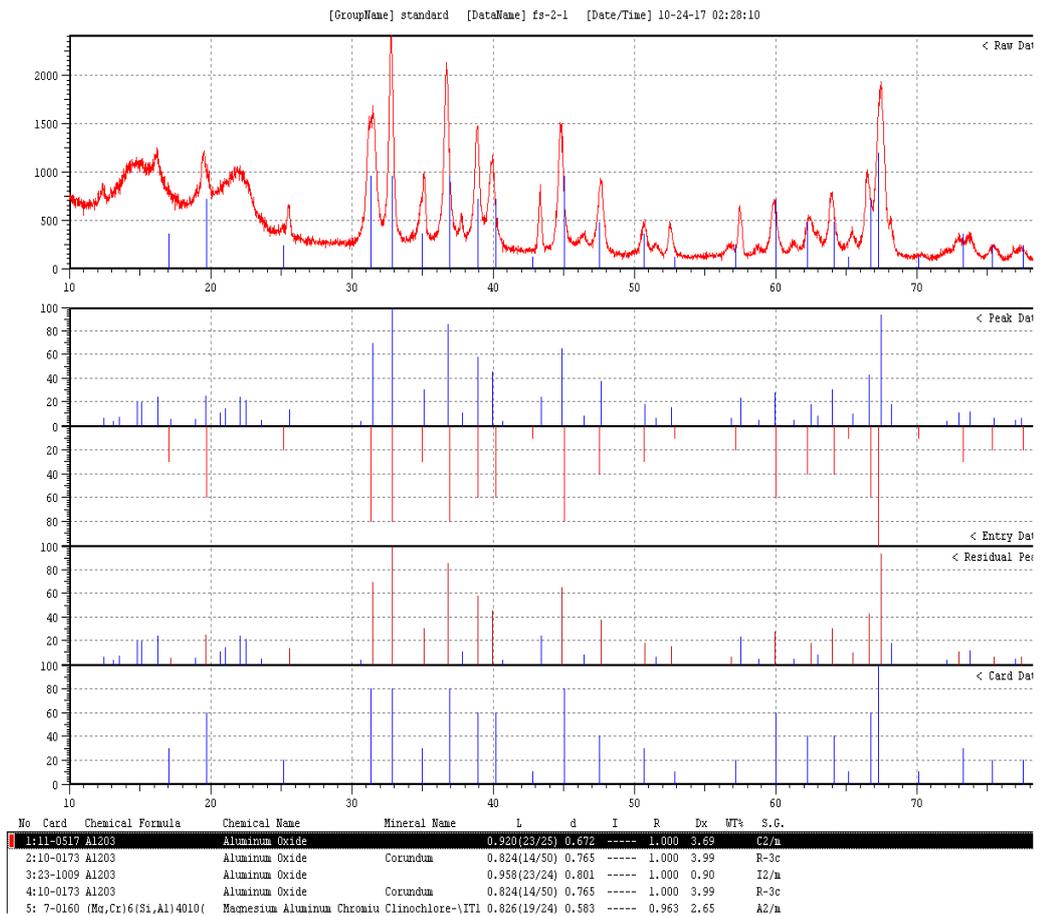


Рисунок 4.15- Результаты рентгенофазового анализа проб тонкодисперсного гидроксида алюминия

4.2 Исследование фильтрации и промывки тонкодисперсного гидроксида алюминия.

Разделение твердой и жидкой фазы в производственных масштабах выполняется с использованием различного технологического оборудования в зависимости от свойств осадков и требований к их качеству. При этом используют сгустители, фильтры различных типов и центрифуги. В лабораторных условиях показатели фильтрации изучались с использованием нутч-фильтра и установки для фильтрации осадков под давлением. Хорошо известно, что показатели фильтрации напрямую зависят от свойств материала и условий проведения фильтрации [61,73,74]. Экспериментальное исследование показателей фильтрации под давлением пульпы гидроксида алюминия выполнялось с использованием установки приведённой на рисунке 4.16 и 4.17. При этом варьировалось время и давление фильтрования, а также температура пульпы, которая составляла от 20 до 60°C.

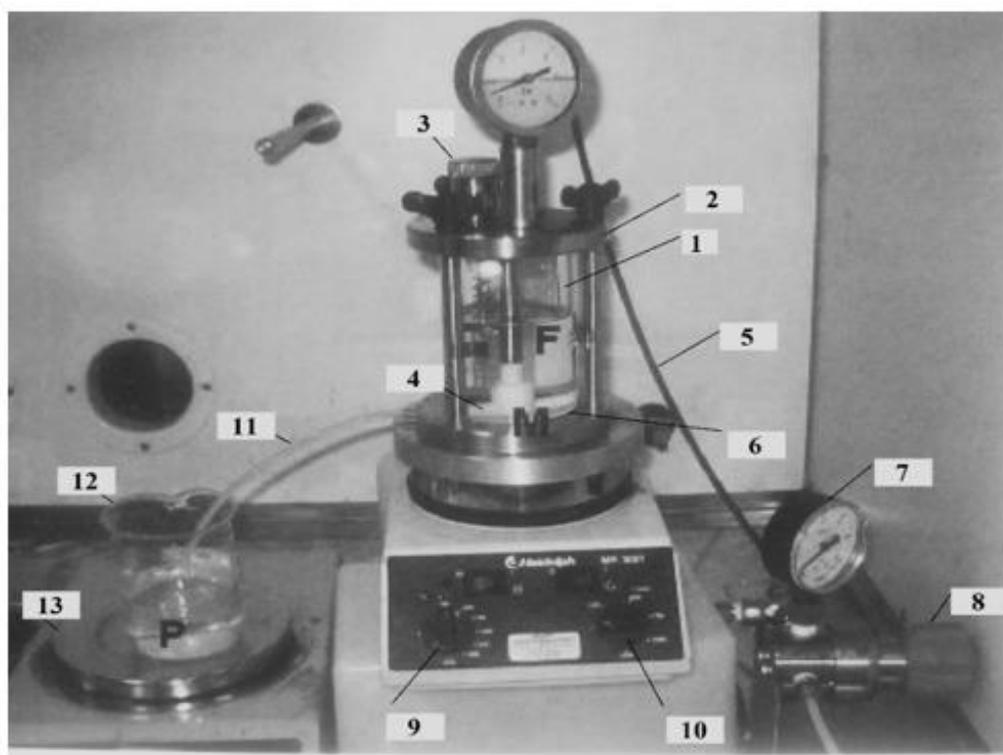


Рисунок 4.16—Фильтровальная установка. 1 – Стакан для пульпы; 2 – Крышка; 3 – отверстие для подачи раствора; 4 –Мешалка; 5 –Газовая трубка; 6 – Фильтр; 7 –Манометр; 8 –Клапан; 9 –Терморегулятор; 10 –Контроллер мешалки; 11 –Трубка слива; 12 –Стакан (300мл); 13 –Шкала;

Пульпа для фильтрования готовилась в резервуаре 1 с перемешивающим устройством. Фильтрат поступает в мерный стакан объемом 300 мл (поз. 12, рисунок 4.16). Давление фильтрования определяется по манометру 7, соединенному с клапаном. Величина давления регулируется дросселем на компрессоре и с помощью вентиля 8.

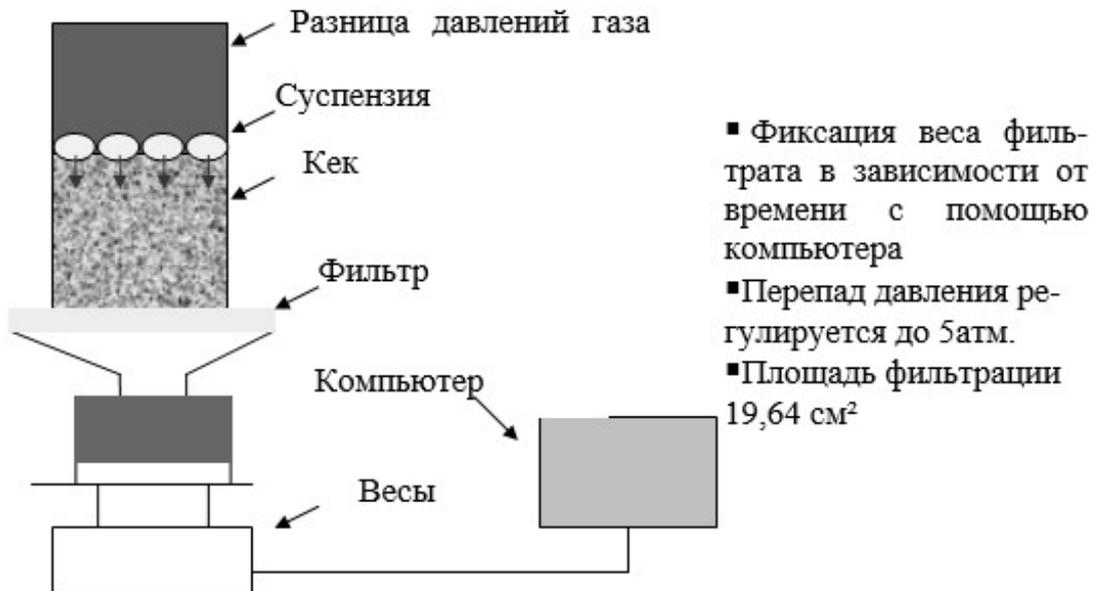


Рисунок 4.17 - Схема фильтровальной установки

Количественно процесс фильтрования описывают кинетическими уравнениями, связывающие скорость фильтрования с параметрами процесса и свойствами твердых частиц, жидкой фазы и фильтровальной перегородки. При этом уравнение фильтрования при постоянном давлении применимо как к сжимаемым, так и несжимаемым осадкам [102]:

$$V^2 + 2 \frac{R_n s}{r_o x_o} V = 2 \frac{\Delta P s^2}{\mu \cdot r_o x_o} \tau \quad (4.1)$$

или

$$\frac{\tau}{V} = \left[\frac{\mu \cdot r_o x_o}{2 \Delta P s^2} \right] V + \left[\frac{R_n \mu}{\Delta P s} \right] \quad (4.2)$$

При определении свойств осадка чаще всего говорят о количестве жидкости в его структуре и пористости. Следует различать открытую и общую пористость. Величину открытой пористости определяли в результате взвешивания сухого и насыщенного водой образца [102]:

$$\varepsilon_{\text{отк}} = \frac{m_{\text{ос}}^{\text{н}} - m_{\text{ос}}^{\text{с}}}{V_{\text{ос}} \rho_{\text{ж}}} \cdot 100\% \quad (4.3)$$

Величина общей пористости определялась по следующей формуле:

$$\varepsilon = \frac{\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{ос}}}{\rho_{\text{ос}}} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

где $\rho_{\text{ос}}$ – плотность осадка, г/см³.

Результаты расчетов представлены в таблицах 4.10-4.12

Таблица 4.10 - Влияние давления на плотность получаемого осадка

Давление, атм.	Т _{пульпы} =20°C	Т _{пульпы} =40°C	Т _{пульпы} =60°C
	Плотность осадка, г/см ³		
1	1,7594	1,7521	1,7365
2	1,7885	1,7917	1,7698
3	1,7948	1,8	1,7802
4	1,8041	1,8239	1,7958

Таблица 4.11 - Влияние давления на открытую влажность получаемого осадка

Давление, атм.	Т _{пульпы} =20°C	Т _{пульпы} =40°C	Т _{пульпы} =60°C
	Открытая пористость, %		
1	0,60047	0,61279	0,62203
2	0,59431	0,59226	0,60253
3	0,5861	0,57686	0,59637
4	0,5861	0,57173	0,59637

Таблица 4.12 - Влияние давления на общую пористость получаемого осадка

Давление, атм.	Т _{пульпы} =20°C	Т _{пульпы} =40°C	Т _{пульпы} =60°C
	Общая пористость, %		
1	0,61759	0,62453	0,63946
2	0,59074	0,595	0,60795
3	0,58503	0,587	0,59831
4	0,57913	0,582	0,59053

На рисунках 4.18 - 4.20 представлены зависимости плотности осадка, общей пористости и открытой пористости от давления.

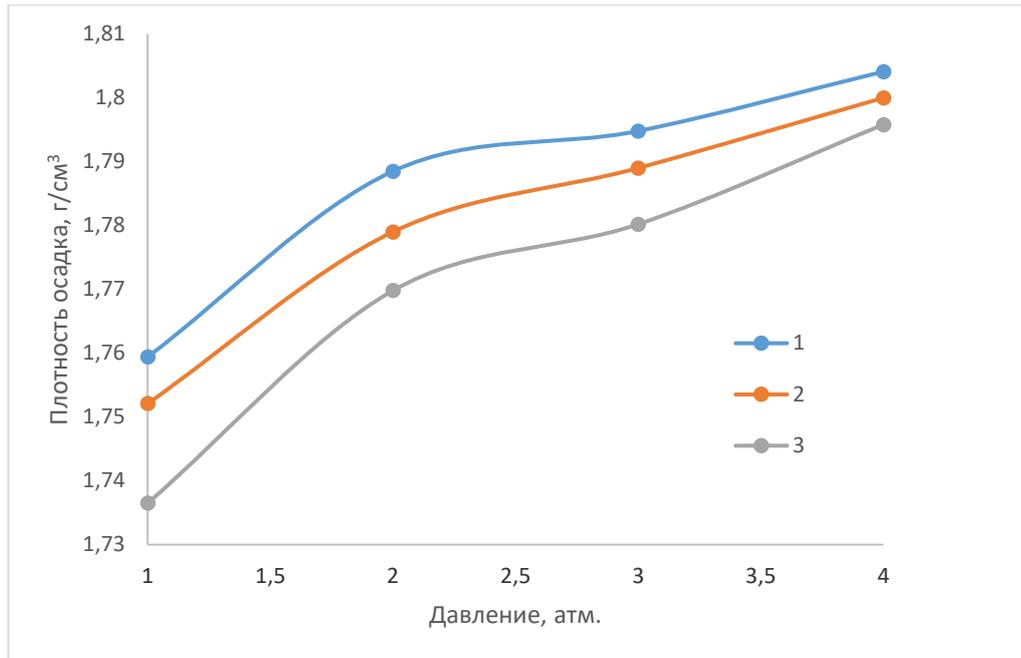


Рисунок 4.18 - Зависимость плотности осадка от давления: 1 – $T_{\text{пульпы}}=20^{\circ}\text{C}$, 2 – $T_{\text{пульпы}}=40^{\circ}\text{C}$, 3 – $T_{\text{пульпы}}=60^{\circ}\text{C}$;

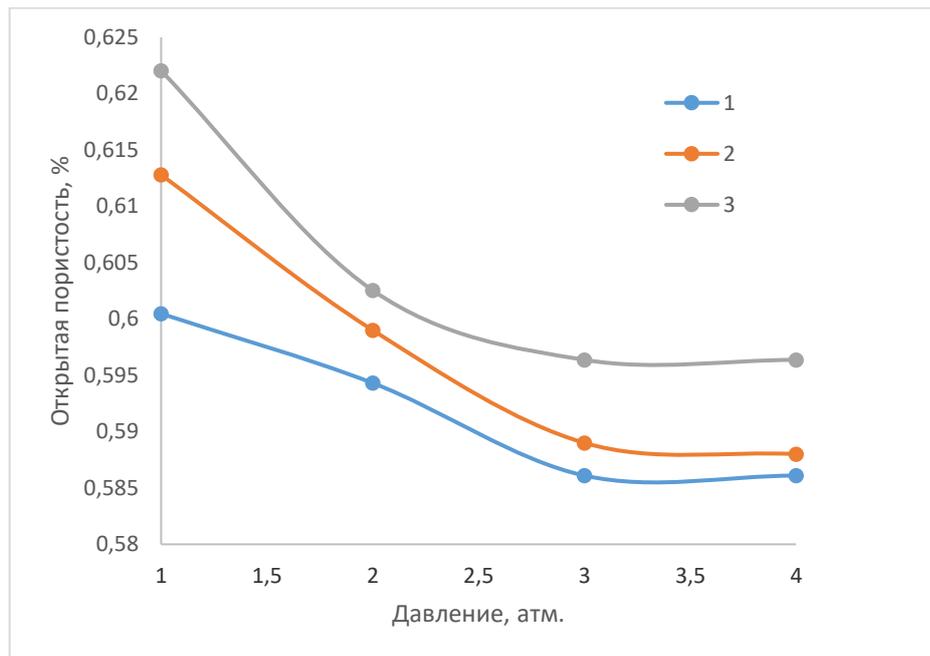


Рисунок 4.19 - Зависимость открытой пористости осадка от давления: 1 – $T_{\text{пульпы}}=20^{\circ}\text{C}$, 2 – $T_{\text{пульпы}}=40^{\circ}\text{C}$, 3 – $T_{\text{пульпы}}=60^{\circ}\text{C}$

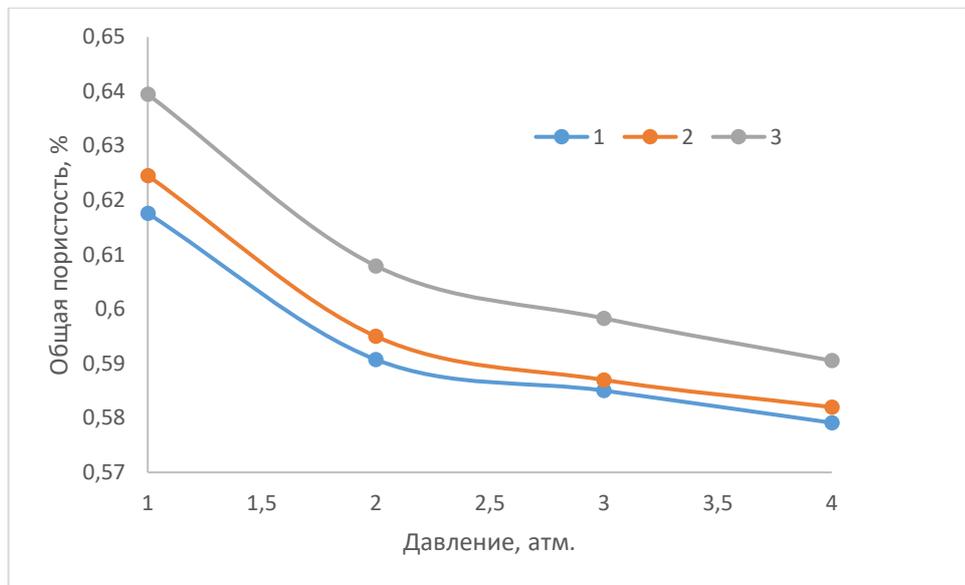


Рисунок 4.20 - Зависимость общей пористости осадка от давления 1 – $T_{\text{пульпы}}=20^{\circ}\text{C}$, 2 – $T_{\text{пульпы}}=40^{\circ}\text{C}$, 3– $T_{\text{пульпы}}=60^{\circ}\text{C}$

На основании полученных данных можно сделать выводы о влиянии температуры пульпы и давления на вязкость жидкой фазы. В диапазоне температур пульпы от 20 до 60°C, плотность осадка возрастает с увеличением давления фильтрации. Кроме того, зафиксировано уменьшение открытой и общей пористости осадков в зависимости от увеличения давления фильтрации.

В практике глиноземного производства, включая переработку нефелинового сырья, для разделения продуктов карбонизации и декомпозиции алюминатных растворов применяется процесс сгущения и последующей промывкой сгущённых продуктов. Для осадков высокой дисперсности процесс сгущения обладает достаточно низкими показателями в отсутствии флокулянтов, что позволяет отдать предпочтение процессам фильтрации при постоянной разности давлений и при постоянной скорости фильтрования, т.е. режимах которые наиболее часто используют в технологии. В этом случае, основное уравнение фильтрования имеет следующий вид:

$$V_F^2 + CV_F = K_t, \quad (4.5)$$

где V_F – объем фильтрата, получаемый с единицы поверхности фильтро-

вания за время t .

Значения констант C и K определяют по результатам графической обработки экспериментальных данных или рассчитывают с учётом следующих соотношений:

$$V_F = \frac{V}{F}; K = \frac{2\Delta P}{\mu r_0 x}; C = \frac{2R_{фп}}{r_0 x},$$

где: ΔP – перепад давлений; V – объем фильтрата; F – площадь фильтра; t – время; $R_{фп}$ – сопротивление фильтровальной ткани; r_0 – удельное сопротивление осадка; C – константа, характеризующая сопротивление при фильтрации; x – относительная объемная доля твердой фазы в суспензии; K – константа, учитывающая режим процесса фильтрации и физико-химические свойства осадка и жидкости.

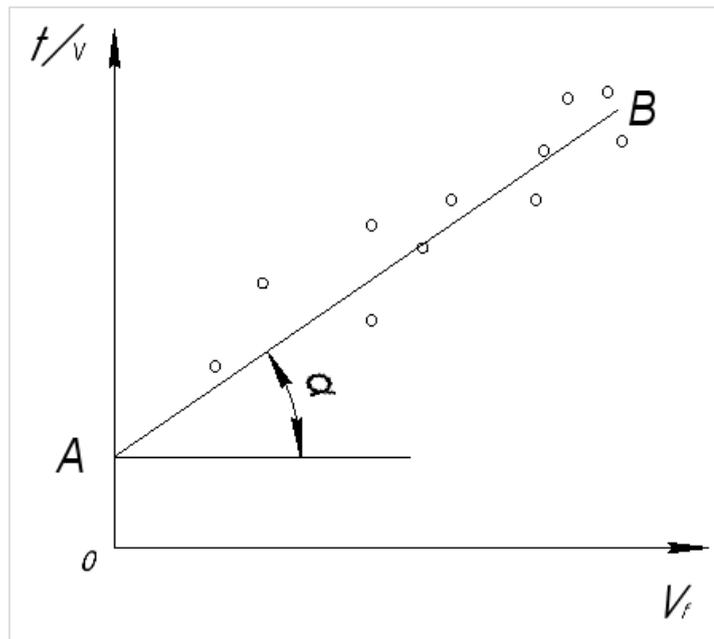


Рис. 4.21 - Определение констант фильтрования графоаналитическим методом

Уравнение 4.5 может быть представлено в следующем виде, что и является основой для графоаналитической обработки согласно рисунку 4.21 и определения констант фильтрования K и C :

$$V_F = \left(\frac{1}{K}\right) \cdot V_F + \frac{C}{K} \quad (4.6)$$

Найденные значения K и C позволяют рассчитать удельную (V_F/t) и общую производительность фильтра:

$$V_\phi = \frac{V_F}{t} \cdot F \quad (4.7)$$

Схема лабораторной установки для определения показателей фильтрации под вакуумом приведена на рис. 4.22. Фильтрация тонкодисперсных осадков выполнялась при постоянной разности давлений $\Delta P = 78456$ Па ($0,8$ кгс/см²), $ж/т=3/1$ и площади фильтра $F=0,03$ м². Основные показатели фильтрования представлены в таблице 4.13.

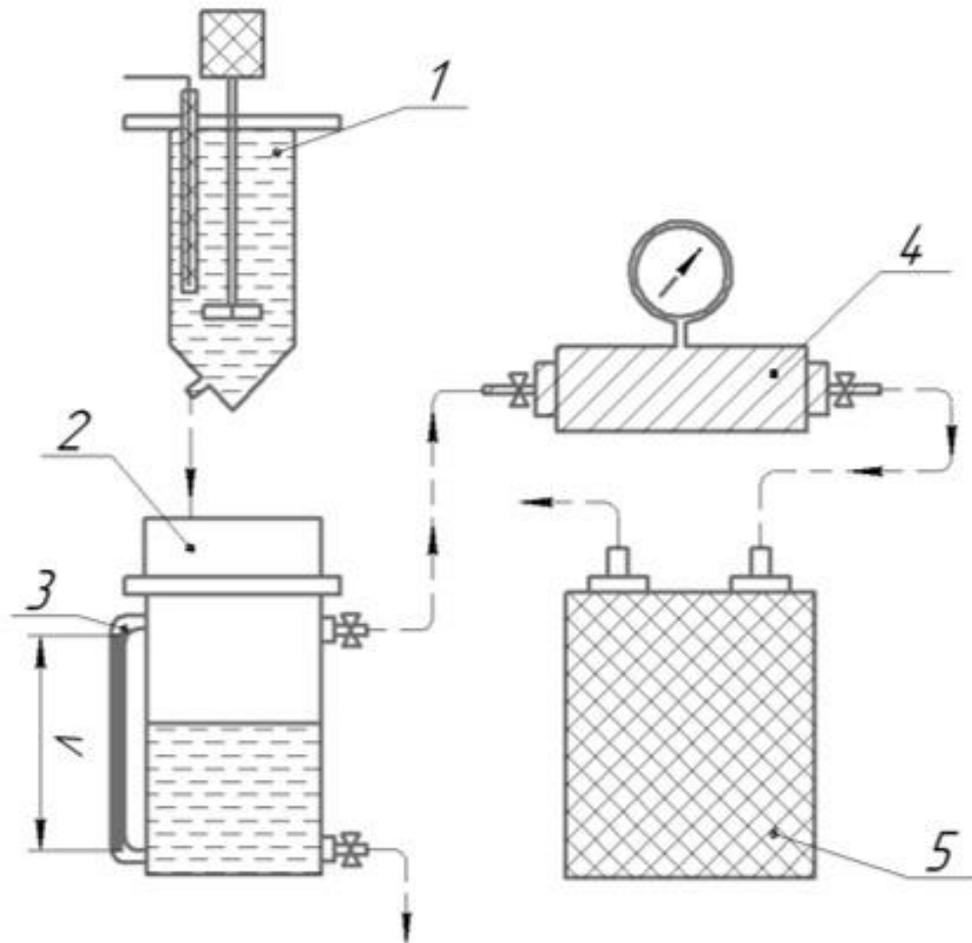


Рис. 4.22 –Схема установки для исследования процесса фильтрации под вакуумом: 1 – автоматическая однореакторная система HEL; 2 – нутч-фильтр; 3 – мерная шкала приемника фильтраата; 4 – ресивер и вакуумметр; 5 – вакуумный насос.

Таблица 4.13 – Основные показатели процесса фильтрации

№	Материал	$Tg\alpha$	$K=1/tg\alpha$	$C,$ $м^3/м^2$	$W_{нач.}, м^3/м^2с$	$W_{кон.}, м^3/м^2с$
1	Гидроксид алюминия $D_{cp}=4$ мкм	69314	$3,78 \cdot 10^{-5}$	0,097	$6,22 \cdot 10^{-4}$	$2,85 \cdot 10^{-4}$
2	Гидроксид алюминия $D_{cp}=6,72$ мкм	65749	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,091	$5,41 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$
3	Гидроксид алюминия $D_{cp}=0,65$ мкм	82365	$2,34 \cdot 10^{-5}$	0,064	$3,85 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^{-4}$
4	Гидроксид алюминия $D_{cp}=2$ мкм	91078	$1,79 \cdot 10^{-5}$	0,036	$6,19 \cdot 10^{-4}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$
5	Промытый гидроксид алюминия	51379	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,028	$4,53 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$

Результаты графической обработки показателей фильтрации тонкодисперсных гидроксидов различной крупности представлены на рис. 4.23.

По материалам лабораторных исследований уравнение скорости фильтрования промытого гидроксида алюминия при $\Delta P = 78456$ Па ($0,8$ кгс/см²) имеет вид:

$$V = \sqrt{0,028^2 + 1,1 \cdot 10^{-5} \cdot t} - 0,028, \quad \frac{м^3}{м^2 \cdot сек}$$

Полученные данные по фильтрации осадков позволили обосновать предпочтительные режимы для отмывки тонкодисперсного гидроксида алюминия от растворимых примесей Na_2O и K_2O , увлекаемых с содопоташным раствором от операции карбонизации. Отмывка гидроксида алюминия от примесей проводилась в соответствии со аппаратурно-технологической схемой эксперимента, которая приведена на рисунке 4.24.

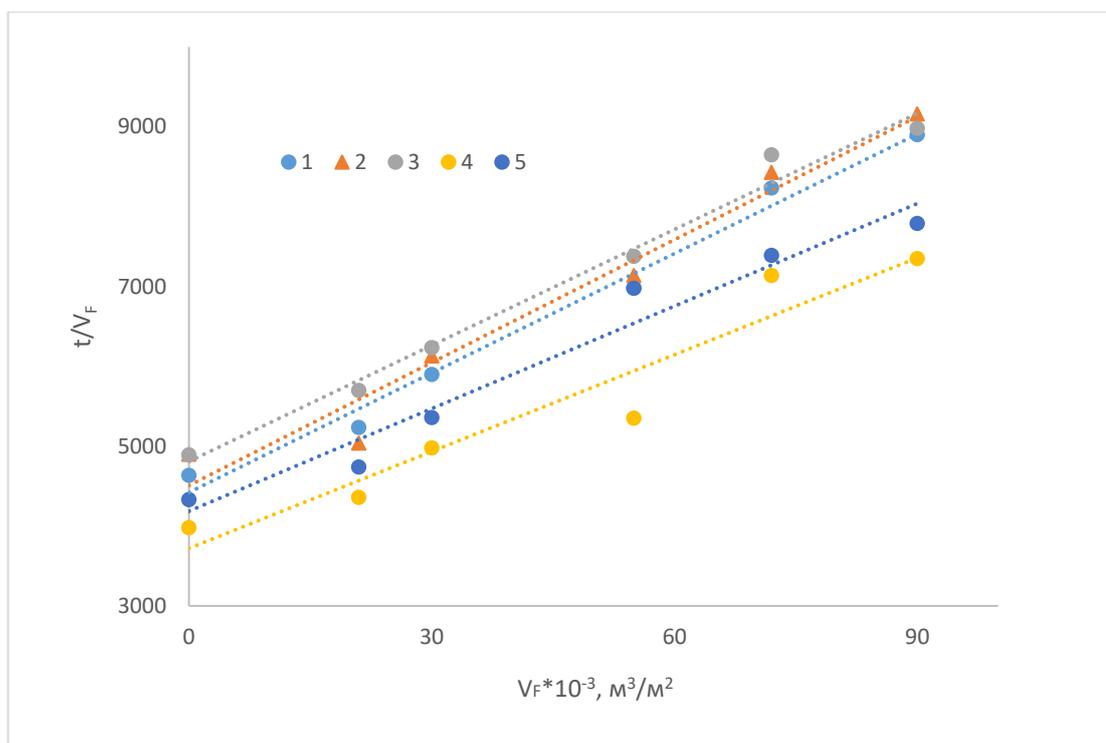


Рис. 4.23 - Результаты графоаналитической обработки показателей фильтрации тонкодисперсных гидроксидов под вакуумом: 1 - гидроксид алюминия $D_{cp}=4$ мкм; 2 – промытый гидроксид алюминия металлургического типа Г-00; 3 - гидроксид алюминия $D_{cp}=6,72$ мкм; 4 - гидроксид алюминия $D_{cp}=0,65$ мкм; 5 - гидроксид алюминия $D_{cp}=2$ мкм

Пульпа после карбонизации алюминатного раствора стабилизируется в реакторной системе HEL (поз. 1 рисунок 4.24) и при достижении заданной температуры переносится в мерный цилиндр (поз. 2 рисунок 4.24). Заданный объем пульпы переносится на воронку (поз.4, рисунок 4.24). Далее отфильтрованный осадок промывается на фильтре. Для этого из колбы с дистиллированной водой отбирается необходимый объем дистиллята и подаётся на фильтрацию. Фильтрат анализируется на содержание основных отмываемых компонентов раствора: Na_2O_k , $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Результаты анализа и параметры процесса отмывки приведены в таблице 4.14, при этом состав раствора (фильтрата) после карбонизации отвечал следующему содержанию компонентов: $\text{Na}_2\text{O}_k=39$ г/л; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}=68$ г/л. Результаты графической обработки по-

казателей промывки тонкодисперсного гидроксида алюминия представлены на рисунке 4.25.

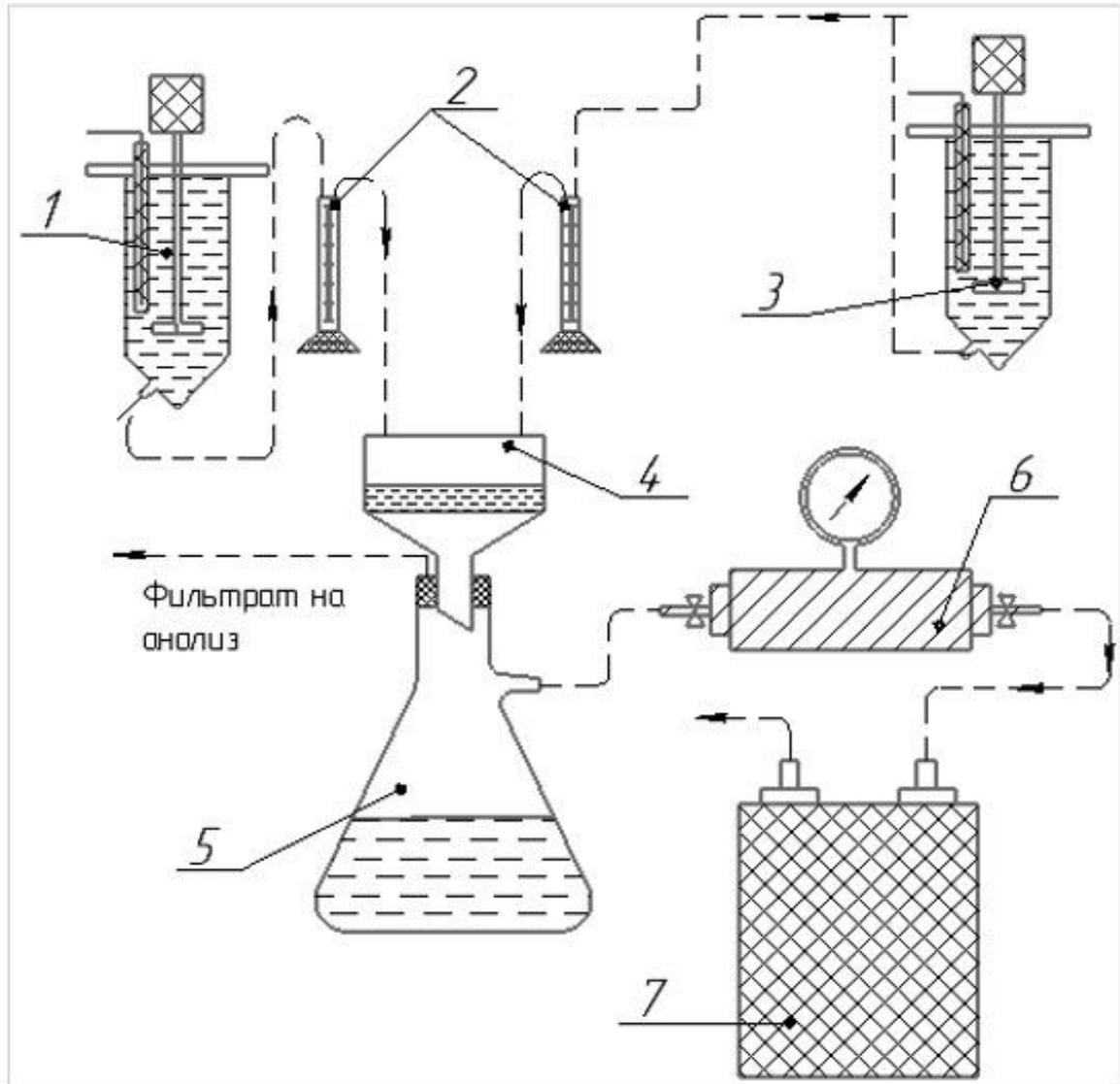


Рисунок 4.24 - Аппаратурно-технологическая схема отмывки тонкодисперсного гидроксида алюминия от несвязанных щелочных примесей Na_2O и K_2O .

1 – автоматическая реакторная система HEL для подогрева пульпы; 2 – цилиндры для отбора пульпы и воды на отмывку; 3 – колба с дистиллированной водой подогреваемая водяной баней; 4 – воронка Бюхнера; 5 – колба Бунзена; 6 – ресивер с манометром; 7 – вакуум-насос.

Таблица 4.14 - Параметры процесса отмывки тонкодисперсного гидрок-
сида алюминия.

№ п/п	Т _{воды} , °С	Na ₂ O _к , Г/Л	V _{H2O} , Л	V _{H2O-общий} , Л
1-1	90	15,6	0,3	1,8
1-2	90	6,24	0,3	
1-3	90	2,49	0,3	
1-4	90	0,99	0,3	
1-5	90	0,91	0,3	
1-6	90	0,89	0,3	
2-1	60	18,72	0,3	2,1
2-2	60	7,48	0,3	
2-3	60	3,59	0,3	
2-4	60	1,72	0,3	
2-5	60	1,13	0,3	
2-6	60	1,09	0,3	
2-7	60	1,05	0,3	
3-1	20	28,97	0,3	3
3-2	20	19,34	0,3	
3-3	20	11,98	0,3	
3-4	20	8,52	0,3	
3-5	20	6,18	0,3	
3-6	20	4,31	0,3	
3-7	20	1,89	0,3	
3-8	20	1,54	0,3	
3-9	20	1,48	0,3	
3-10	20	1,27	0,3	

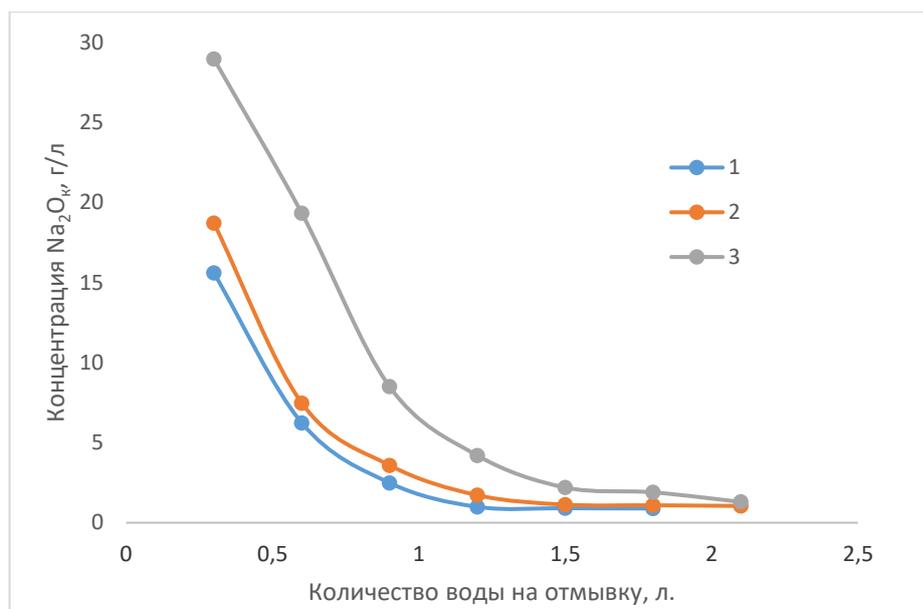


Рисунок 4.25 - Зависимость концентрации каустической щелочи от объема дистиллированной воды, прошедшей через фильтрационный слой кека. 1 – $T_{\text{воды}}=90^{\circ}\text{C}$; 2 - $T_{\text{воды}}=60^{\circ}\text{C}$; 3 - $T_{\text{воды}}=20^{\circ}\text{C}$

Исходя из полученных данных проточной промывки осадка на фильтре можно сделать выводы о эффективной отмывке осадка от несвязанных щелочных оксидов при высокой температуре. С понижением температуры уменьшается эффективность отмывки осадка. Наименьшая концентрация каустической щелочи в фильтрате составляет 0,89 г/л, что является довольно высокой величиной для тонкодисперсных осадков специального назначения. Исходя из этого, нами проведен ряд экспериментальных исследований по отмывке тонкодисперсных осадков, используя репульпацию осадка после фильтрации. Эксперимент по отмывке гидроксида алюминия способом репульпации проведен в соответствии с аппаратурно-технологической схемой, которая представлена на рисунке 4.26.

Пульпа алюминатного раствора после карбонизации подавалась из реакторной системы NEL (поз. 5, рисунок 4.26) в цилиндр для фиксации объема, пошедшего на фильтрацию. Зафиксированный объем алюминатного раствора отфильтровывается (поз. 4, рисунок 4.26), а полученный фильтрат анализируется на содержание суммы щелочей Na₂O и K₂O. Осадок подаётся на

репульпацию дистиллированной водой в реакторе с мешалкой (поз.3, рисунок 4.26) при постоянной скорости вращения мешалки - 300 об/мин и продолжительности процесса - 1 минута.

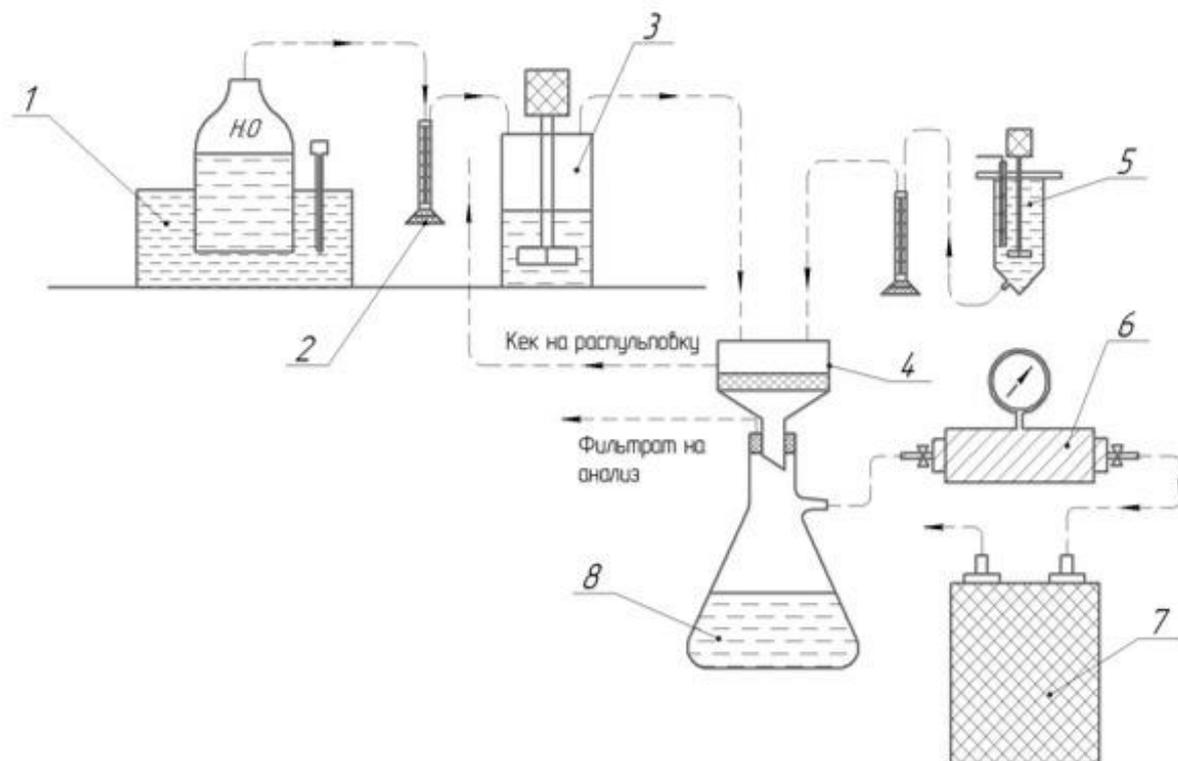


Рисунок 4.26 - Аппаратурно-технологическая схема отмывки гидроксида алюминия способом репульпации

Далее пульпа поступает на повторную фильтрацию. Режимные параметры и показатели промывки приведены в таблице 4.15. Это позволило установить влияние температуры дистиллированной воды и количества циклов репульпации на конечную концентрацию каустической щелочи в конечном фильтрате (промывной воде), которая находится в диапазоне 0,001-0,009 г/л.

Кроме того, применение технологии промежуточной репульпации позволило сократить объем промывной воды на фильтрацию в 2 раза. В результате экспериментального исследования фильтрации и отмывки тонкодисперсного гидроксида алюминия нами были получены образцы промытых осадков гидроксида алюминия со средне-медианным диаметром 3,98 мкм (рисунок 4.28).

Таблица 4. 15 – Технологические параметры и результаты экспериментальных исследований отмывки гидроксида алюминия способом репульсации

№П/П	$T_{\text{воды}}, ^\circ\text{C}$	$\text{Na}_2\text{O}_K, \text{ г/л}$	$V_{\text{воды}}, \text{ л.}$
1-1	90	12,94	0,3
1-2	90	1,36	0,6
1-3	90	0,009	0,9
2-1	60	16,71	0,3
2-2	60	3,46	0,6
2-3	60	0,15	0,9
2-4	60	0,001	1,2
3-1	20	18,37	0,3
3-2	20	5,37	0,6
3-3	20	0,29	0,9
3-4	20	0,001	1,2

Полученные данные представлены в виде графических зависимостей на рисунке 4.27.

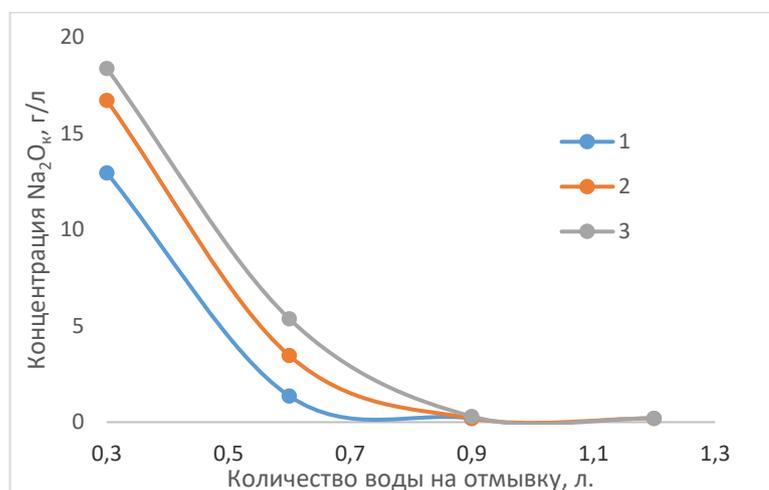


Рисунок 4.27. Зависимость концентрации каустической щелочи в фильтрате (промывных водах) от количества воды пошедшего на репульсацию: 1 – $T_{\text{воды}}=90^\circ\text{C}$ (3 стадии репульсации); 2 - $T_{\text{воды}}=60^\circ\text{C}$ (4 стадии репульсации); 3 - $T_{\text{воды}}=20^\circ\text{C}$ (4 стадии репульсации)

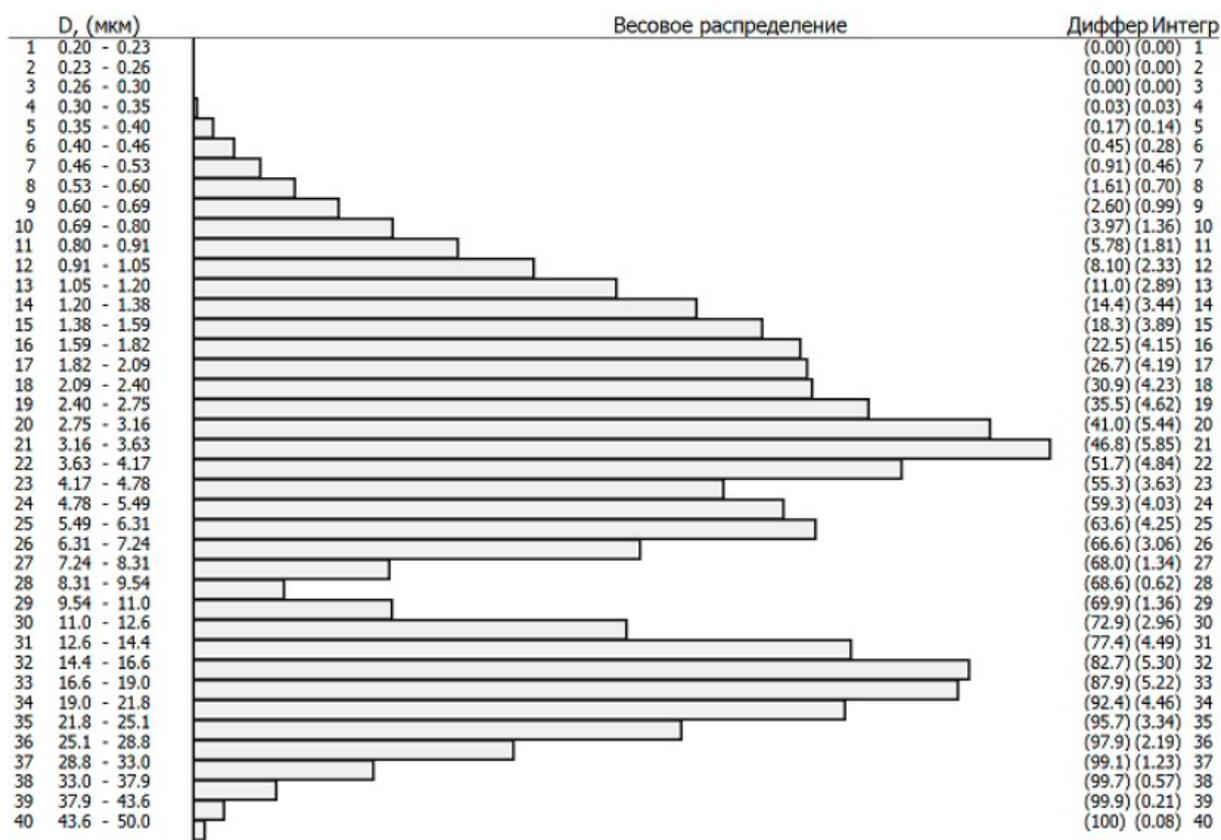


Таблица соответствия размеров частиц (D, мкм) заданным значениям весовых долей

D, мкм	1.15	1.68	2.33	3.09	3.98	5.62	11.0	15.5	20.3	32.6	50.0
P, %	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	99.0	100

Рисунок 4.28 - Результаты лазерного микроанализа анализа частиц промытых образцов тонкодисперсного гидроксида алюминия

4.3. Кальцинация тонкодисперсных проб гидроксида алюминия при заданных параметрах.

Заключительной стадией получения оксида алюминия высокой дисперсности является кальцинация промытого и высушенного при температуре 100°C осадка гидроксида алюминия. Кальцинирующий обжиг выполнялся с использованием высокотемпературной муфельной печи Nabertherm (рисунок 4.29), позволяющей изменять скорость нагрева в широком интервале значений и проводить изотермическую выдержку с высокой точностью. При кальцинирующем обжиге были использованы ранее полученные осадки гиббсита и байерита в экспериментах 1-4. При кальцинации скорость нагрева печи изменялась в диапазоне от 10 до 25 град/мин, температура изотермической вы-

держки составляла 1200, 1250 и 1300°C, а её продолжительность - 1 ч. Полученные результаты по изменению среднего медианного диаметра частиц приведены на рисунок 4.30 и позволяют говорить о закономерных процессах агрегации и диспергации материалов в зависимости от режима кальцинации. При этом не зависимо от температуры изотермической выдержки наблюдается максимум агрегации частиц для характерной скорости нагрева, что может отражать процессы перекристаллизации при участии остаточного количества щелочных компонентов, а также рекристаллизации в результате их испарения и отгонки. В таблице 4.16 представлены параметры экспериментального процесса кальцинации полученных проб гидроксида алюминия.

Таблица 4.16 – Параметры кальцинации гидроксида алюминия для экспериментов 1-4 с результатами крупности

№П/П	10°C/мин	15°C/мин	20°C/мин	25°C/мин
1200 °C	4,26	8,19	3,49	4,1
1250 °C	6,97	10,39	7,38	6,75
1300 °C	2,34	8,08	8,91	5,73

Анализ крупности тонкодисперсного оксида алюминия осуществлялся на анализаторе частиц HoribaLA950. На рисунке 4.31 представлены результаты лазерного микроанализа кальцинированного гидроксида алюминия при температуре 1200°C и скорости нагрева пробы 25°C/мин. На рисунке 4.32 представлено распределение по крупности исходной пробы гидроксида алюминия для проведения кальцинирующего обжига.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа пробы оксида алюминия, прокаленного при 1200°C и скорости нагрева 25 град/мин представлены в таблице 4.17. Прокаленные осадки по содержанию примесей Na, K заметно превосходят металлургический глинозем марки Г-000 (таблица 4.18).



Рисунок 4.29 - Высокотемпературная муфельная печь Nabertherm

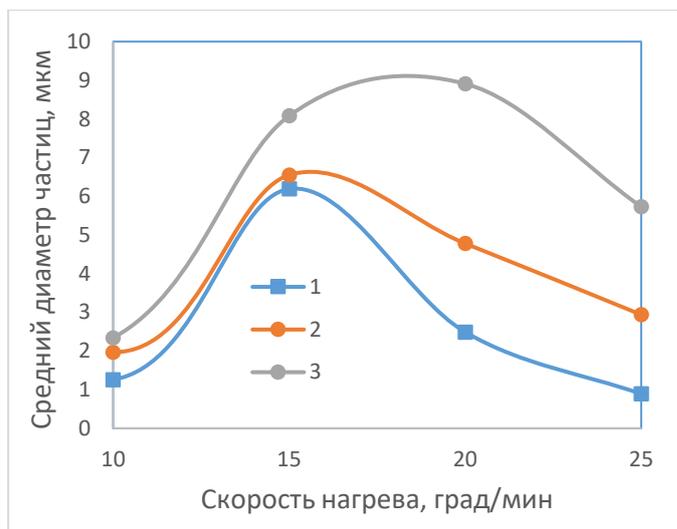


Рисунок 4.30 - Зависимость среднего диаметра гидроксида алюминия от температуры прокаливания и скорости нагрева проб. 1 – 1200 градусов, 2 – 1250 градусов, 3 – 1300 градусов.

Таблица 4.17 - Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

Вещество	Содержание, %
Al_2O_3	99,73646
Na_2O	0,11
Fe_2O_3	0,04324
SiO_2	0,0428
CaO	0,0108
K_2O	0,0567

Таблица 4.18 - Содержание примесей Na, K в металлургическом глиноземе различных типов в соответствии с ГОСТ 30558-98

Марка	Сумма $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ в пересчете на Na_2O
Г-000	0,3
Г-00	0,4
Г-0	0,5
Г-1	0,4
Г-2	0,5

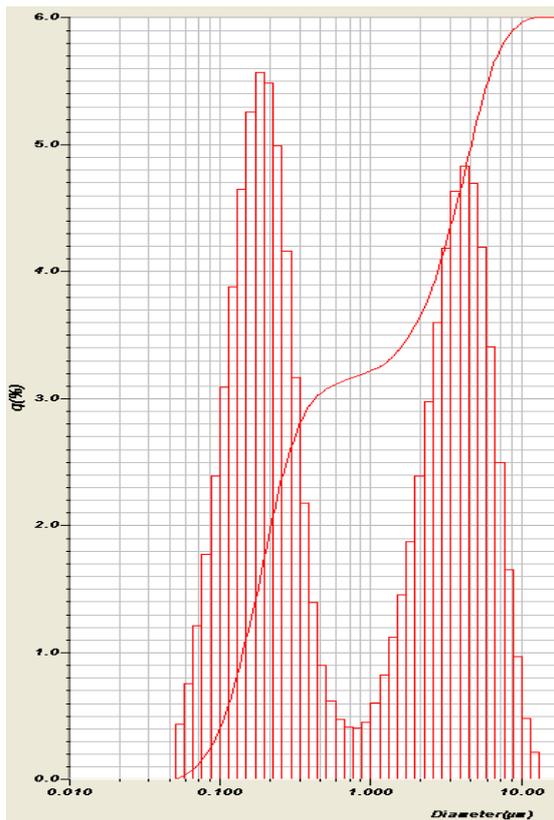


Рисунок 4.31 - Результаты лазерного анализатора частиц HoribaLa-950. $D_{cp}=4,1$ мкм для пробы оксида алюминия прокаленной при 1200°C и скорости нагрева $25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

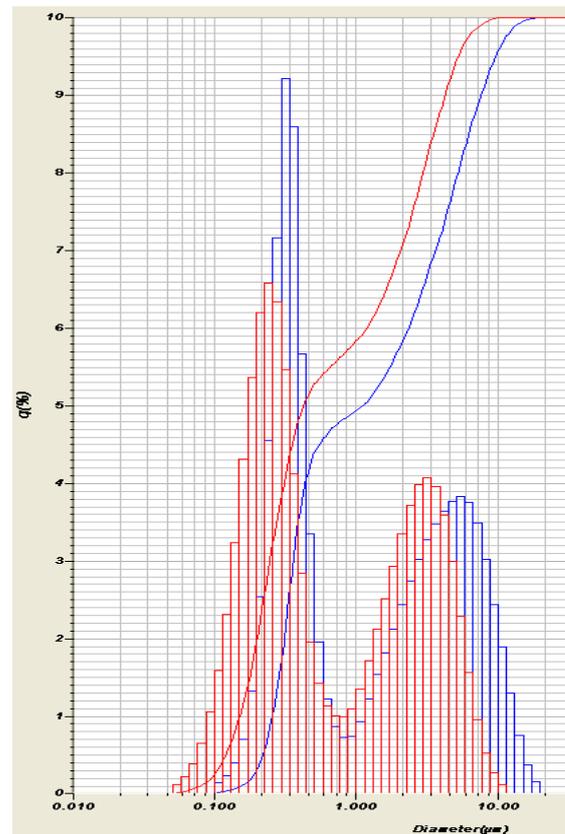


Рисунок 4.32 - Результаты лазерного анализатора частиц HoribaLa-950. $D_{cp}=1,12$ мкм для пробы исходного гидроксида алюминия.

Выводы к Главе 4

По результатам исследований выполненных в четвертой главе можно сделать следующие основные выводы:

1. Обоснованы и реализованы в укрупнено-лабораторном масштабе режимы карбонизации алюминатных растворов предпочтительные для получения осадков с высоким выходом мелкой фракции при пониженных температурах, а также применительно к заводским условиям, что позволило наработать представительные пробы образцов гидроксида алюминия общей массой около 10 кг и дать оценку их соответствия требуемым характеристикам

по крупности и фазовому составу;

2. Показано, что при кальцинирующем обжиге однотипных осадков гиббсита со средним медианным диаметром частиц 1,12 мкм не зависимо от температуры изотермической выдержки (1200, 1250 и 1300°C) наблюдается максимум агрегации частиц при характерной скорости нагрева образцов от 10 до 25 град/мин, что может отражать процессы перекристаллизации при участии остаточного количества щелочных компонентов, а также рекристаллизации в результате их испарения и отгонки;

3. В результате фильтрации тонкодисперсных осадков гидроксида алюминия под давлением установлена зависимость показателей фильтрации от температуры пульпы (от 20 до 60°C) и избыточного давления, что позволяет сделать вывод о достижении приемлемых характеристик процесса, а также зафиксировать существенное увеличение плотности осадков, уменьшение их открытой и общей пористости.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ СИНТЕЗА ТОНКОДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИДА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ

С учётом технической достижимости установленных режимов карбонизации и декомпозиции алюминатных растворов могут быть сформулированы технологические принципы получения оксида и гидроксида высокой дисперсности при переработке нефелинового сырья. Реализованная в промышленности схема переработки нефелинов хорошо известна и включает деление потока алюминатных растворов после первой стадии обескремнивания на две части с их последующим разложением способом карбонизации в содовой ветви и методом декомпозиции в содощелочной ветви рисунок 5.1 [117]. Это обеспечивает получение продукционного гидроксида алюминия, частичную регенерацию каустической щёлочи, получение затравочных материалов и содо-поташных растворов, используемых для производства соответствующих продуктов. Таким образом, в рамках существующей технологической схемы возможно выделение потоков алюминатных растворов, отличающихся степенью очистки от примеси кремния, для последующего получения продуктов высокой дисперсности. При этом необходимо предусмотреть следующие основные операции с их максимальной адаптацией к существующей производственной схеме по технологическим режимам ведения процесса и совместимости продуктов с основным производством:

- разложение соответствующего потока алюминатного раствора методом карбонизации или декомпозиции с обеспечением заданного режима процесса;
- отделение и промывку осадка гидроксида алюминия от растворимых примесей;
- сушку и кальцинацию промытого осадка с получением оксида алюминия.

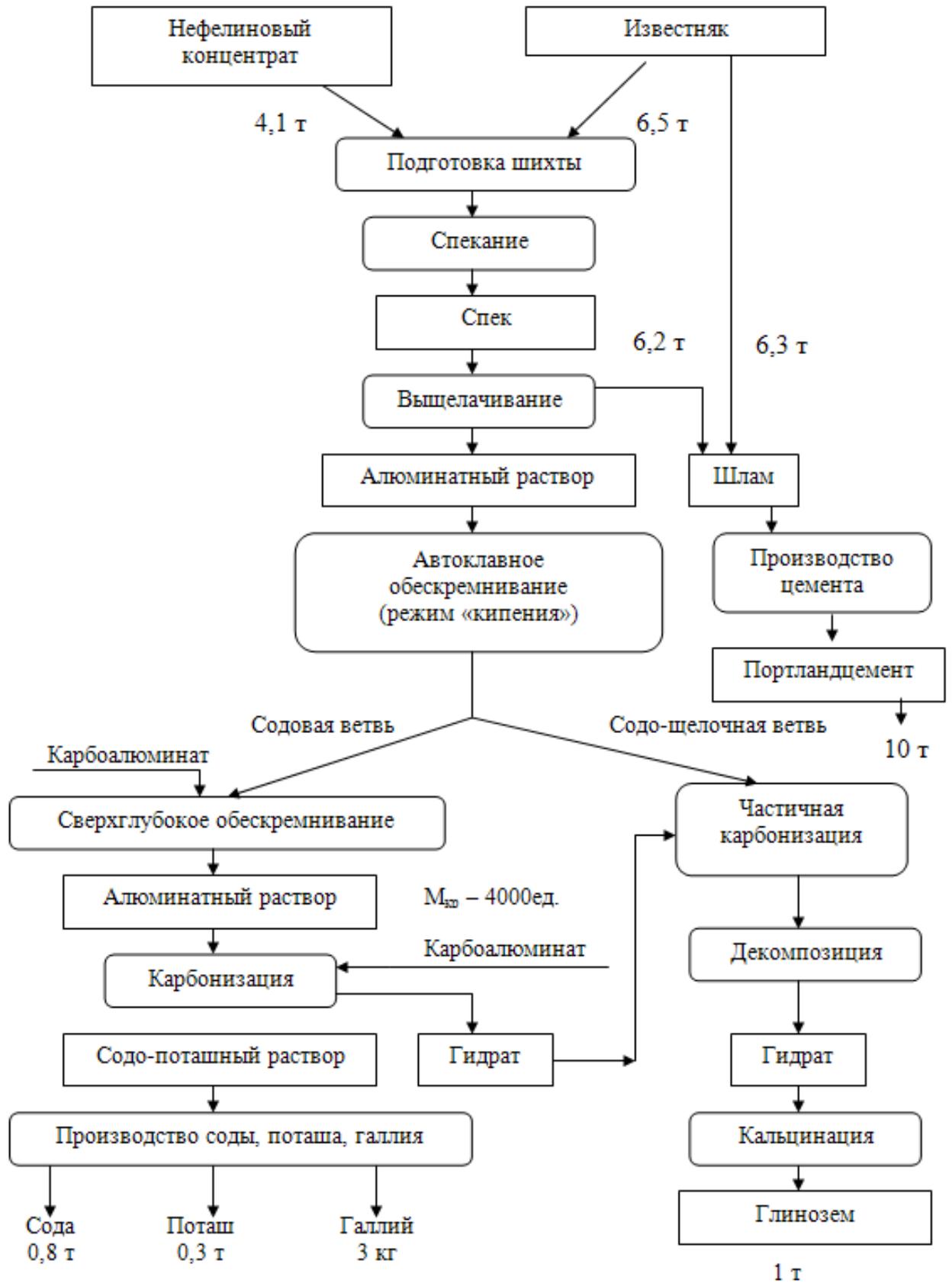


Рисунок 5.1 – Принципиальная технологическая схема переработки нефелинового сырья с указанием основных материальных потоков на 1 т глинозёма

Действующая аппаратурно-технологическая схема передела карбонизации и декомпозиции представлена на рисунке 5.2. Спецификация к аппаратурно-технологической схеме приведена на рисунках 5.3 - 5.4. По существующей схеме переработки нефелинового концентрата получают глинозём металлургических сортов по ГОСТ 30558-98, который по целому ряду позиций, включая крупность, не отвечает требованиям, предъявляемым к оксидной продукции высокой дисперсности.

К настоящему времени имеется значительный производственный опыт получения тонкодисперсного гидроксида алюминия компанией Martinswerk, которая является крупнейшим в мире поставщиком специальных химических продуктов на основе гидроксида и оксида алюминия, а также специальных пигментов. Компания Martinswerk предлагает более 100 продуктов под индивидуальные решения для широкого ряда промышленных потребителей, при этом особое внимание уделяется выпуску ультрадисперсного тригидроксида алюминия под маркой «Martinal». Почти все ведущие мировые компании производят тонкодисперсные гидроксиды и оксиды алюминия по принципиальной технологической схеме, которая представлена на рисунке 5.5. Недостатком таких схем является использование дорогостоящего оборудования, многоступенчатая система промывки осадков, с использованием фильтр-прессов, а также дополнительное оборудование для охлаждения растворов и переосаждения (перекристаллизации с измельчением) гидроксида алюминия.

Схема получения тонкодисперсных марок гидроксида и оксида алюминия компанией Nabaltec приведена на рисунке 5.6, которая по своему технологическому содержанию представляет модифицированный способ Байера. На первом этапе происходит смешивание каустической соды и боксита в горизонтальных мельницах. Шаг второй – выщелачивание боксита раствором каустической соды с переводом природных минералов алюминия в растворимый алюминат натрия. Шаг 3 – отделение алюминатного раствора от красного шлама. Шаг 4 – Осаждение гидроксида алюминия методом декомпозиции в условиях, обеспечивающих получение тонкодисперсного осадка счет

охлаждения пульпы, и его последующее отделение от раствора. Шаг 5 – кальцинация тонкодисперсного гидроксида алюминия при температуре более 1800°C для получения глубокопрокалённого оксида алюминия.

Применительно к переработке нефелинового сырья известен способ, включающий выщелачивание, обескремнивание, разделение потока алюминатного раствора на две части, одну из которых подают в содовую батарею и разлагают карбонизацией с получением гидроксида алюминия. Вторую часть потока подают в содощелочную батарею и разлагают карбонизацией и выкручиванием, классифицируют полученную суспензию и фильтруют с разделением гидроксида алюминия и маточного раствора, рисунок 5.7 [113]. Раствор, поступающий в содощелочную батарею, предварительно смешивают с гидроксидом алюминия, отобраным из верхней зоны классификатора, и выдерживают при постоянном перемешивании и температуре 87-65 °С в течение 1-4 часов. Полученную суспензию смешивают с гидроксидом алюминия из содовой батареи и обрабатывают углекислым газом. Количество гидроксида алюминия, отобранное из верхней зоны классификатора и возвращаемое в содощелочную ветвь, составляет 0,07 – 0,5 от концентрации Al_2O_3 в алюминатном растворе. Суспензию после обработки углекислым газом выдерживают при постоянном перемешивании до достижения каустического модуля 3,1 – 4,1. К недостаткам способа относится необходимость организации многопоточковой схемы движения растворов и пульп, включая их промежуточную классификацию, невозможность получения гидроксида алюминия высокой дисперсности, а также необходимость частичной или полной нейтрализации алюминатных растворов углекислым газом.

Рассмотренные технологические схемы позволяют сделать вывод о том, что массовое (промышленное) получение оксидов и гидроксидов алюминия высокой дисперсности неизменно связывается с базовыми технологическими приёмами и операциями производства глинозёма, но отличающихся технологическими режимами и аппаратурным оформлением. Это даёт возможность относительно простой адаптации предложенных нами технических

решений применительно к переработке нефелинового сырья с учётом ранее рассмотренных особенностей её принципиальной технологической схемы и аппаратурного оформления процесса разложения алюминатных растворов, рисунок 5.8. При этом из потока, поступающего после I-ой стадии обескремнивания в содо-щелочную ветвь, может быть выделена его часть для осаждения гидроксида алюминия высокой дисперсности в условиях интенсивной перекристаллизации предварительно термоактивированной затравки. Не исключается, но требует экспериментальной проверки, возможность использования в качестве такой затравки пыли, образующейся при кальцинации продукционного гидроксида алюминия с получением металлургических сортов глинозёма. Применительно к условиям производства глинозёма способом Байера, принципиальная аппаратурно-технологическая схема такого решения приведена на рисунке 5.9. Эта схема полностью подтверждает сделанный ранее вывод о существенности различий с традиционным производством глинозёма только в области режимов ведения процесса декомпозиции и особых требованиях к аппаратурному оформлению процесса отделения и промывки осадка в виду его высокой дисперсности. Так как условия равновесия осадков различной крупности с маточными растворами от операции декомпозиции достаточно близки, то это делает возможным их совместную переработку на последующих стадиях технологического процесса.

Получение материалов высокой дисперсности карбонизационным методом, также в достаточной степени подготовлено существующим технологическим процессом производства глинозёма из нефелинового сырья. Прежде всего, это касается возможности глубокой очистки растворов от примеси кремния на основе использования карбоалюминатной суспензии в качестве высокоактивного реагента.

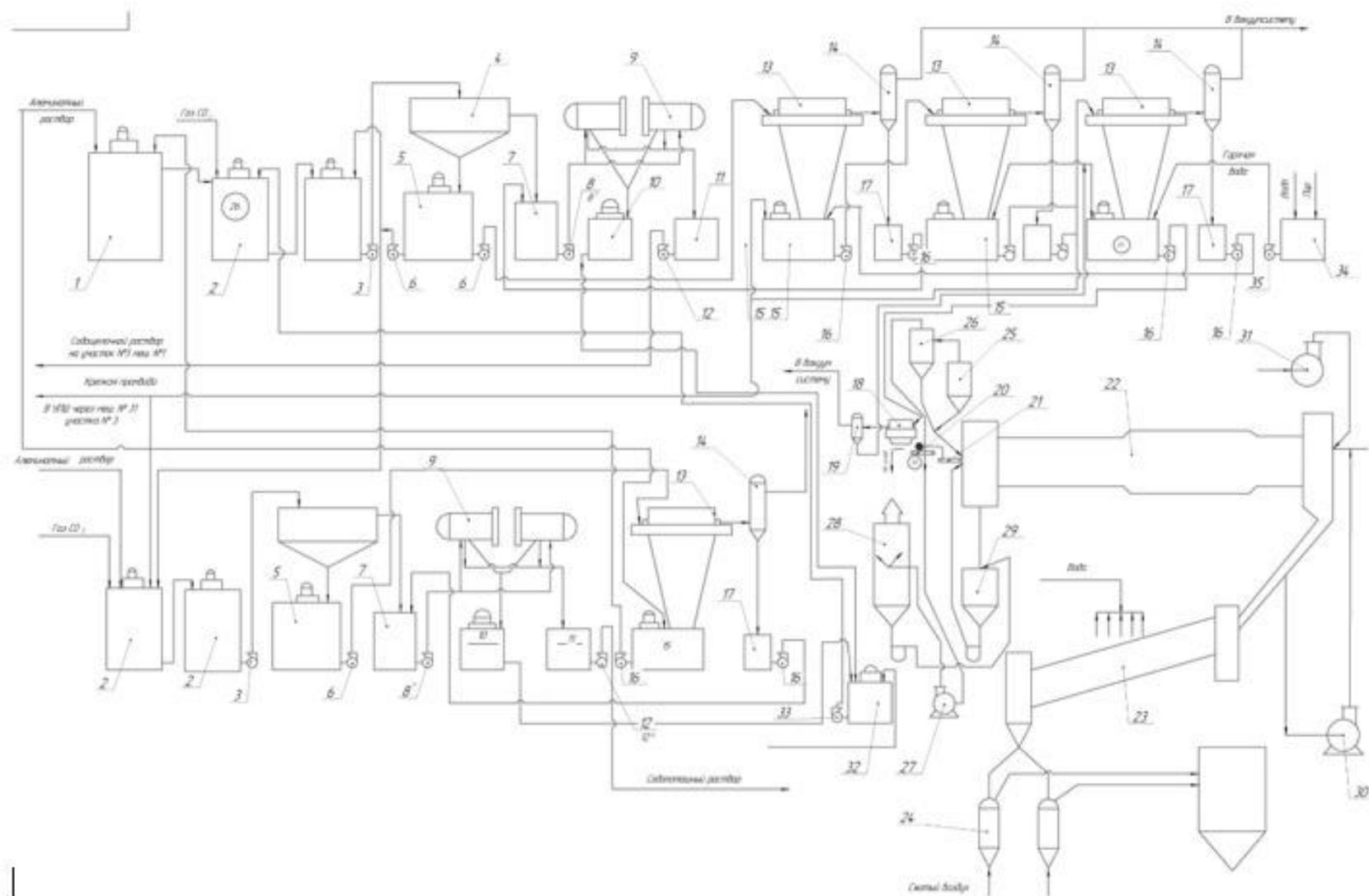


Рисунок 5.2 - Принципиальная аппаратурно-технологическая схема получения металлургического глинозема.

Экспликация оборудования										
Поз.	Наименование	Техническая хар-ка	Кол.	Примечания						
Лист. проект	1	Карбонизатор								
	2	Карбонизатор	№200х2000 мм V=300 м ³ №16 кВт п=960 аб/мин	24						
	3	Насос ц/б ВГРТ-8	Ø=400 мм/час п=36 м №125 кВт п=965 аб/мин	4						
	4	Сгуститель однокрусный "Ворра"	№9000 V=300 м ³ №4.5 2.8 кВт	6						
	5	Мешалка цепная	№9000 V=300 м ³ №4.5 2.8 кВт	4						
	Стр. №	6	Насос ц/б 5ГР-8	Ø=230 мм/час п=35 м №40 кВт п=440 аб/мин	4					
		7	Бак	№9000х6000 мм V=170 м ³	3					
		8	Насос ц/б ВГРК-8	Ø=400 мм/час п=36 м №125 кВт п=965 аб/мин	1					
		8'	Насос ц/б 5ГР-8	Ø=230 мм/час п=35 м №40 кВт п=440 аб/мин	4					
		8	Насос ц/б 5ГРТ-8	Ø=230 мм/час п=35 м №40 кВт п=440 аб/мин	1					
		9	Ротный фильтрпресс "Келли"	№5000х3500мм Sf=385 м ² № 2.8 кВт п=420 аб/мин	10					
10		Мешалка цепная	№4000х3000 мм V=45 м ³ №4.5 кВт п=960 аб/мин	5						
11		Бак	№ 7000х6000 мм V=70 м ³	2						
12		Насос ц/б ВГРТ-8	Ø=400 мм/час п=36 м №125 кВт п=965 аб/мин	3						
12'		Насос ц/б ВГР-8	Ø=400 мм/час п=36 м №125 кВт п=965 аб/мин	1						
Лист и дата	13	Барабанный вакуум-фильтр Б0У-40	№3000х4400 мм Sf=40 м ²	6						
	14	Вакуум-котел		6						
	15	Мешалка цепная	№4000х2000 мм V=50 м ³ №7.5 кВт п=970 аб/мин	6						
	16	Насос ц/б 5 ГР-8	Ø=230 мм/час п=35 м №40 кВт п=440 аб/мин	24						
	17	Гидрозатвор		6						
Лист № докум.	18	Барабанный вакуум-фильтр Б-10	№2600х1300 мм Sf=10 м ²	3						
	19	Вакуум-котел	V=1.6 м ³	3						
	20	Транспортер пластинчатый	L=6000 м В=800 мм	3						
Всего листов №	21	Питатель шнековый	№300х3000мм	3						
	22	Печь кальцинации	№130х38х30х513 мм V=311 м ³ №45 кВт п=730 аб/мин	3						
Лист и дата	23	Холодильник	№200х216 м №36 кВт п=960 аб/мин	3						
Лист № докум.	Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Экспликация оборудования Аппаратурно-технологическая схема				
	Разраб.	Федосеев								
	Проб.									
	Исполн.									
						Лист	1	Листов	1	

Копировал

Формат А4

Рисунок 5.3 – Экспликация оборудования №1 к аппаратурно-технологической схеме (рисунок 5.2)

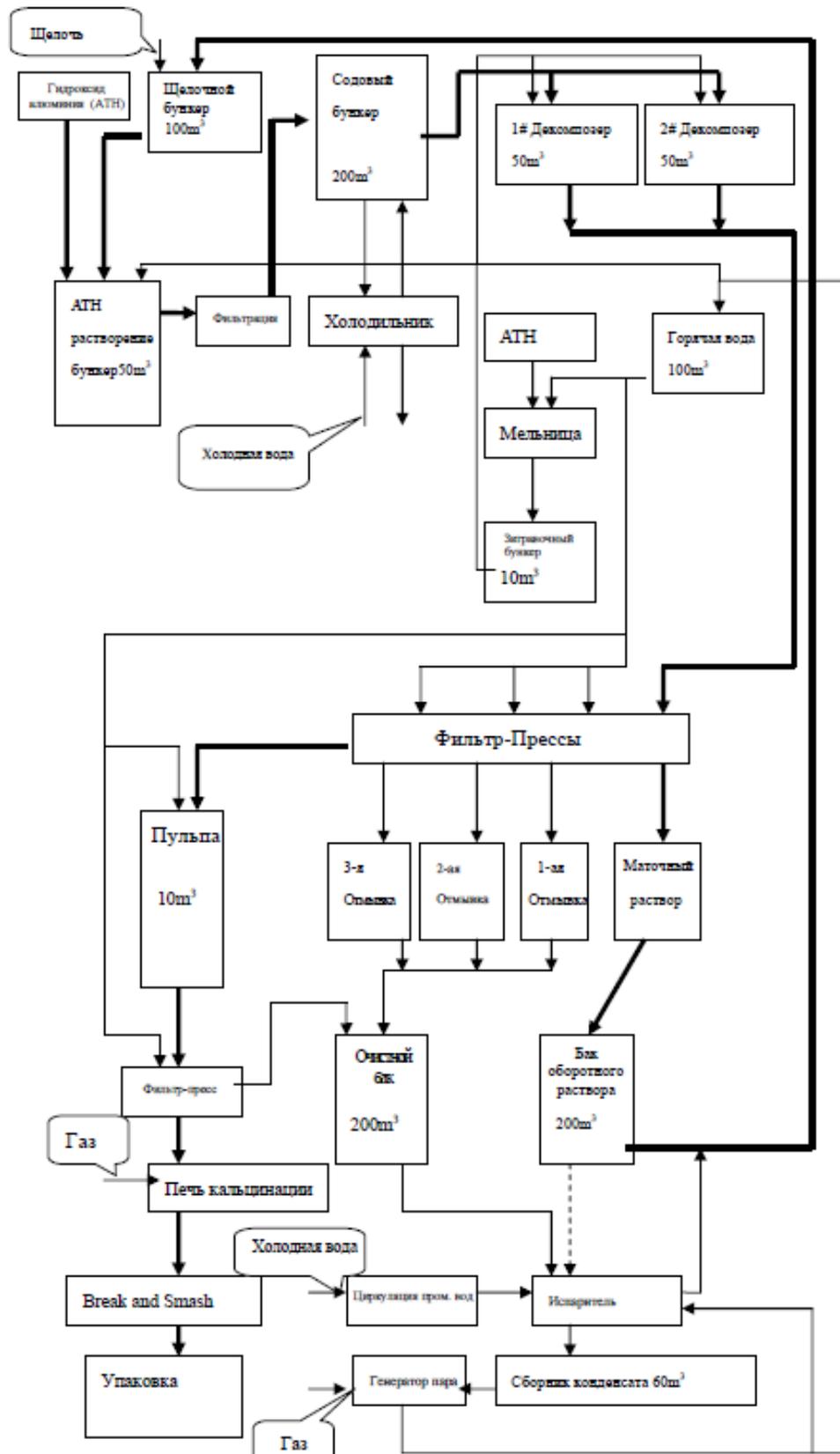


Рисунок 5.5 - Принципиальная технологическая схема производства тонко-дисперсного гидроксида алюминия способом пересадки

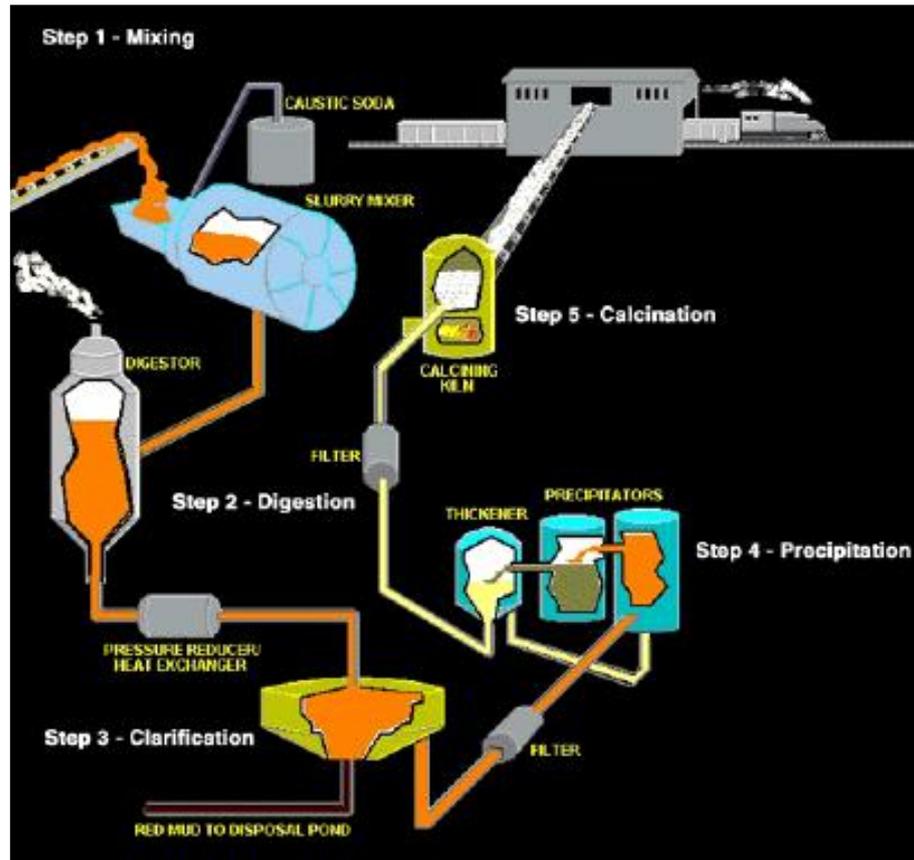


Рисунок 5.6 - Принципиальная аппаратурно-пошаговая схема получения тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия компанией Nabaltec

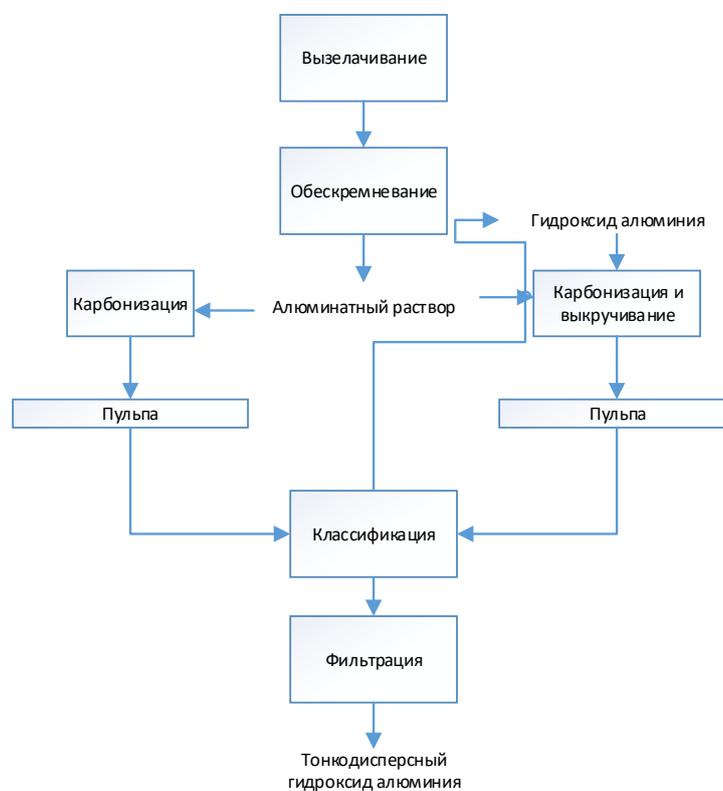


Рисунок 5.7 - Многопоточный способ получения тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия

При этом как показано ранее, такая технология может предполагать некоторые изменения температурного режима и концентрационного состава раствора, при сохранении общего принципа, касающегося выделения части потока после второй стадии обескремнивания для его разложения методом карбонизации в принятом технологическом режиме. Возможные аппаратно-технологические варианты схем разложения приведены на рисунке 5.10 и 5.11, которые предполагают использование образующихся содо-поташных растворов совместно с растворами основного производства.

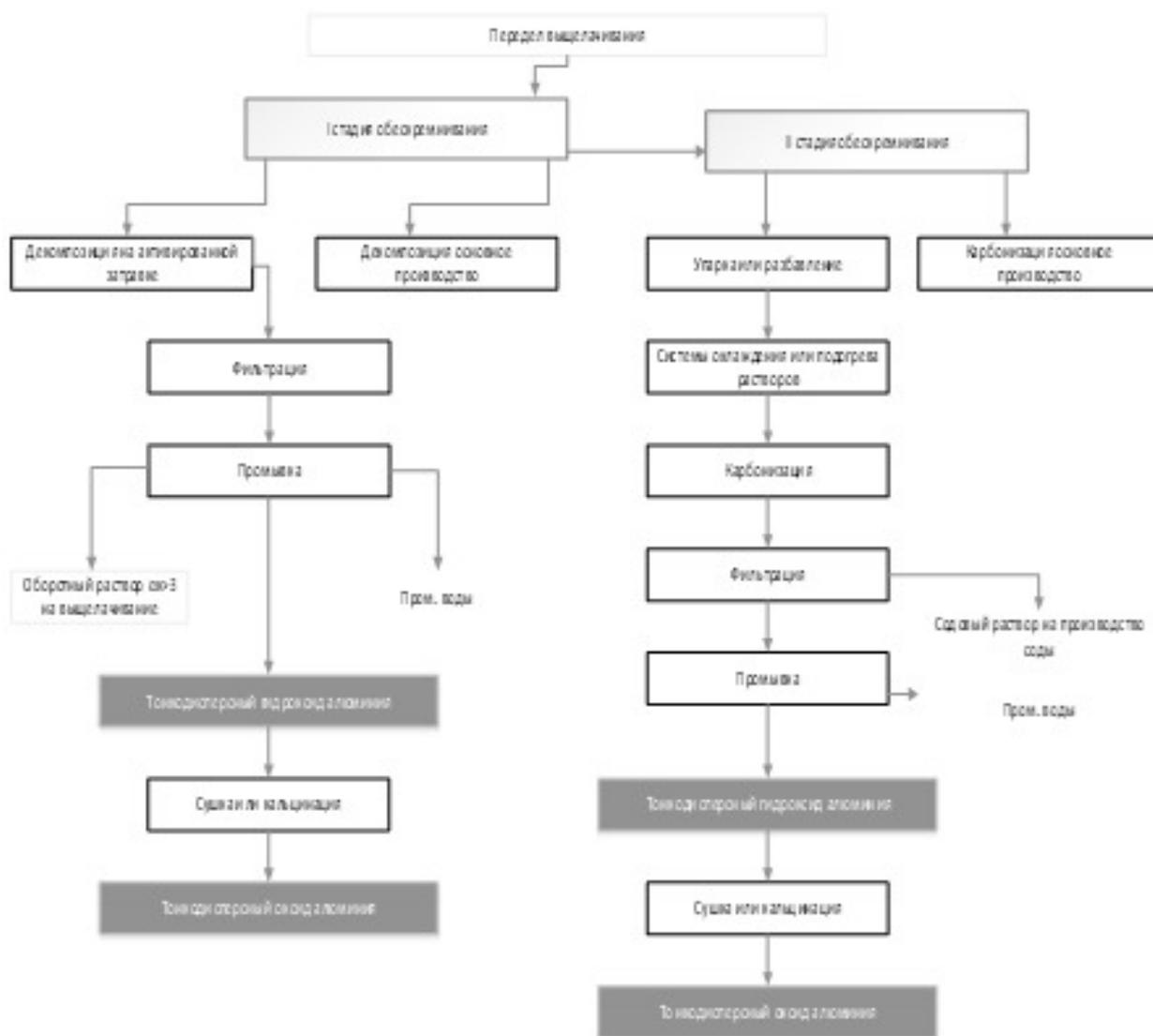


Рисунок 5.8 - Принципиальная технологическая схема синтеза тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия в условиях комплексной переработки нефелинового сырья.

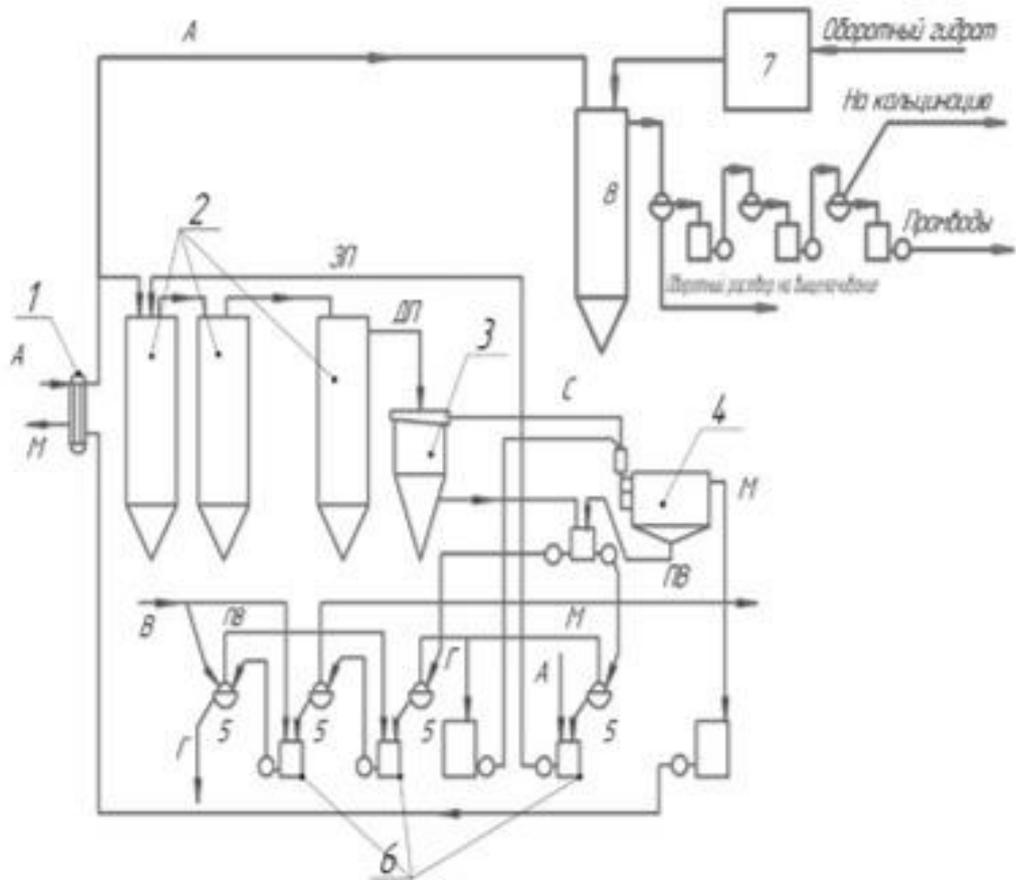


Рисунок 5. 9 - Принципиальная аппаратурно-технологическая схема декомпозиции алюминатных растворов с выделением технологического потока для получения гидроксида алюминия высокой дисперсности при использовании термоактивированной затравки: 1- теплообменник трубчатый или пластинчатый; 2- декомпозиеры с воздушным перемешиванием, емкостью 1000-1800 м³; а- циркуляционный эрлифт; б- транспортный эрлифт; 3- гидросепаратор; 4- сгуститель двух-трехкамерный диаметром 9-15 м специального типа; 5- вакуум фильтр барабанный с фильтрующей поверхностью до 40 м², с металлической или капроновой тканью; 6- рекуператоры; А-алюминатный раствор; ЗП- затравочная пульпа; ДП- декомпозиерная пульпа; С- слив гидросепараторов; М- маточный раствор на выпарку; Г- продукция гидроокись; ПВ- промывочная вода; В- чистая вода на промывку; 7 – укрупненная высокотемпературная печь термоактивации затравочного гидрата; 8 – декомпозиер для алюминатного раствора на термоактивированной затравке.

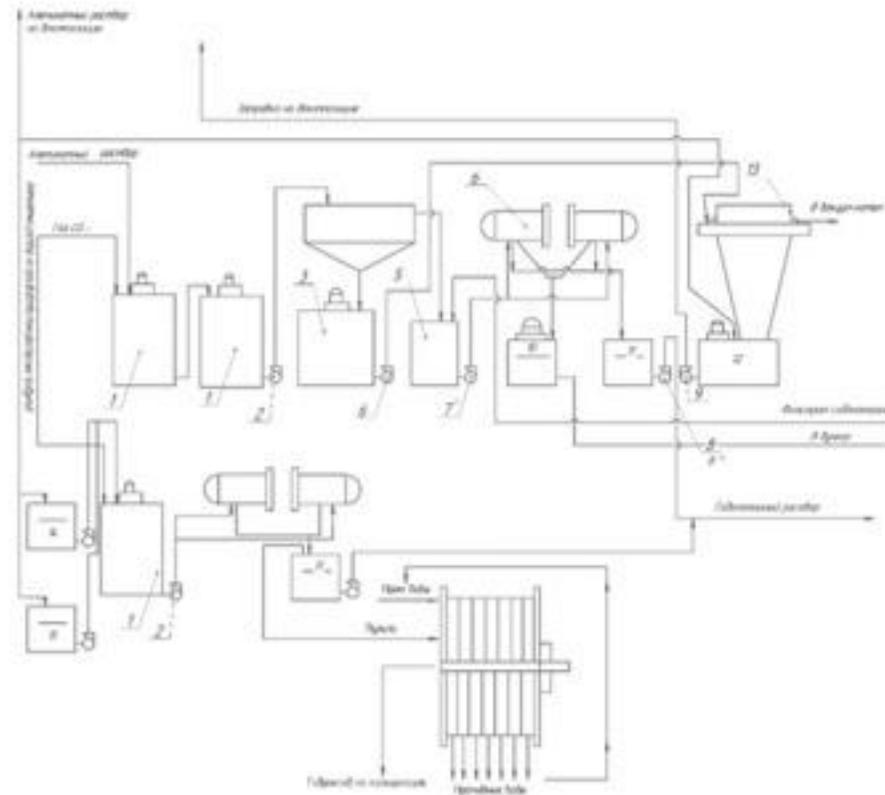


Рисунок 5.11 - Принципиальная аппаратурно-технологическая схема синтеза тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия в условиях существующего передела карбонизации алюминатных растворов. Выборка участка карбонизации из схемы, представленной на рисунке 5.1, включает использование фильтр-пресса на стадии фильтрации и промывки осадка: 1 – карбонизатор; 2 – насос; 3 – бак; 5 – промежуточный бак; 6 – фильтрационная установка; 7, 8, 9 – насосы; 10 – промежуточный бак гидроксида алюминия; 11 – промежуточный бак для фильтрата; 12 – цепная мешалка; 13 – вакуум-фильтр барабанный; 14 – бак нагрева алюминатного раствора; 15 – бак охлаждения алюминатного раствора;

Для расчета экономических показателей прибыли от реализации тонкодисперсного гидроксида алюминия, мы воспользовались следующей формулой:

$$\text{Пр} = \sum_{i=1}^n (B_i(\text{Ц}_i - \text{C}_i) - H_0), \quad (5.1)$$

где: B_i - объем реализуемой продукции i -го вида в натуральных показателях; Ц_i - оптовая цена предприятия единицы продукции i -го вида, руб.; C_i - полная себестоимость единицы продукции i -го вида, руб.; n – число видов продукции; H_0 - налог с оборота, руб.

Для базового производства глинозема прибыль от реализации можно рассчитать следующим образом:

$$(\text{Пр})_I = B(\text{Ц}_Г - \text{C}) - H_0 \quad (5.2)$$

С учетом, что часть производственных мощностей выделяется для производства тонкодисперсного гидроксида алюминия, прибыль производства составляет:

$$(\text{Пр})_{II} = (B - x \cdot B)(\text{Ц}_Г - \text{C}_Г) + x \cdot B(\text{Ц}_{\text{ТДГ}} - \text{C}_{\text{ТДГ}}) - H_0, \quad (5.3)$$

где: x – доля производства ТДГ от исходного объема производства; $\text{Ц}_Г$ - стоимость металлургического глинозема Г-00, руб./т.; B - объем реализуемого глинозема, т.; $\text{Ц}_{\text{ТДГ}}$ – стоимость тонкодисперсного гидроксида алюминия, руб./т.; C – себестоимость производства для указанного вида продукции, руб; H_0 - налог с оборота, руб.

Тогда изменение прибыли связанное с изменением объема производства основной и продукции нового вида попутной продукции составит:

$$\Delta \text{П}_Г = (\text{Пр})_{II} - (\text{Пр})_I = x \cdot B \cdot \text{Ц}_{\text{ТДГ}} - x \cdot B \cdot \text{Ц}_Г = x \cdot B(\text{Ц}_{\text{ТДГ}} - \text{Ц}_Г) \quad (5.4)$$

В этом случае, дополнительная прибыль предприятия однозначно определяется разницей цен и долей производственного потока, выделенного для производства новой продукции.

Применительно к мощности ООО «БазэлЦемент-Пикалево», которая составляет по выпуску глинозёма 240 тыс. тонн в год, расчетная прибыль от реализации новой продукции составит:

$$\Delta(\text{П}_p)_{\text{расч.}} = x \cdot 240(7500 - 750) = x \cdot 1620000 \text{ тыс. } \frac{\text{долл.}}{\text{год}}, \quad (5)$$

где: 240 – производственная мощность предприятия, тыс. т./год, 7500 – стоимость ТДГ, долл./т., 750 – стоимость металлургического глинозема на мировом рынке долл./т.

При условии, что доля производственных мощностей для производства ТДГ составит 1%, расчетная прибыль может составить 16200 млн. долл./год. Это позволяет оценить увеличение рентабельности в соответствии с известным уравнением:

$$P_{\phi} = \frac{\sum_{i=1}^n (B_i(C_i - C_i) - H_0)}{C_{o,\phi} + C_{н.о.с}} \cdot 100, \quad (5.5)$$

где: P_{ϕ} - уровень рентабельности к производственным фондам, %; $C_{o,\phi}$ - стоимость основных производственных фондов предприятия; $C_{н.о.с}$ - стоимость нормируемых оборотных средств, руб.

С учетом постоянства $C_{o,\phi}$ и $C_{н.о.с}$, рентабельность вырастает пропорционально прибыли, рассчитанной по уравнению 5.2. Тогда относительный рост рентабельности можно оценить по следующему уравнению:

$$\frac{(P_{\phi})_{II}}{(P_{\phi})_I} = \frac{(Pr)_I + x \cdot B(C_{ТДГ} - C_{Г})}{(Pr)_I} = 1 + \frac{x \cdot B(C_{ТДГ} - C_{Г})}{(Pr)_I};$$

Откуда видно, что относительный рост рентабельности будет пропорционален дополнительной прибыли.

Выводы к Главе 5

1. Определены технологические принципы получения оксида и гидроксида высокой дисперсности в рамках существующей технологической схемы комплексной переработки нефелинового сырья, включающие выделение требуемых по объёму потоков алюминатных растворов после 1-ой и 2-ой стадии обескремнивания, их дополнительную подготовку с достижением заданных характеристик по температуре и концентрации, проведение процесса разложения способом карбонизации или декомпозиции в установленном режиме, отделение и промывку осадков, их сушку или кальцинацию с получением конечных продуктов;

2. Аппаратурно-технологическая реализация указанных принципов полностью соответствует существующей производственной схеме переработки нефелиновых концентратов и не вносит в её состав принципиальных изменений, оказывающих влияние на основное производство;

3. Совокупность полученных результатов имеет значение для формулировки научно-технологических задач последующего развития технологии получения оксидов и гидроксидов алюминия высокой дисперсности и оптимизации её технологических режимов, а также для подготовки исходных данных на проведение опытно-конструкторских и проектно-технологических работ, обеспечивающих создание опытно-промышленной технологической линии получения гидроксида и оксида алюминия высокой дисперсности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассмотренные вопросы современного состояния производства и применения тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия позволяют сделать следующие выводы:

- основной областью применения тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия, являются производство антипиренов, катализаторов, пластикаторов, ускорителей схватывания и добавок для цементно-песчаных смесей, производство искусственных сапфиров, химическая промышленность и др. потребители, включая высокотехнологичные сектора экономики;

- известные методы получения тонкодисперсных гидроксидов обладают недостаточной эффективностью, что затрудняет их промышленную реализацию, и требуют дополнительной проработки, в том числе применительно к существующим производственным объектам.

2. Рассмотрение, анализ и экспериментальное исследование вопросов, относящихся к теоретическим аспектам получения тонкодисперсных осадков при переработке алюминатных растворов глинозёмного производства, включая растворы от переработки нефелинового сырья, позволяет сделать следующие выводы:

- показан динамический характер границы метастабильной устойчивости алюминатных растворов для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от скорости нейтрализации щелочных алюминатных растворов углекислым газом и её расширение с понижением температуры от 80 до 40°C, что позволяет прогнозировать сохранение данной зависимости и при переходе к системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$;

- экспериментально установлены существенные изменения в кинетике осаждения оксида алюминия из щелочных алюминатных растворов глинозёмного производства и фракционном составе полученных продуктов при понижении температуры процесса карбонизации в диапазоне от 30 до 10°C. Это позволяет высказать предположение о двойственном механизме формирования устойчивых кристаллических зародышей в условиях низких температур и возможности получения на этой основе осадков высокой дисперсности при нейтрализации алюми-

натных растворов промышленного состава;

- теоретически обоснованы требования к реагенту и условиям его активации, обеспечивающие перевод алюминатных растворов за пределы области метастабильной устойчивости;

- экспериментально установлено, что высокоградиентная термическая обработка гиббсита в интервале температур от 340 до 630 °С вызывает закономерные изменения фазового и химического состава, а также многократный рост удельной поверхности продуктов термообработки без существенных изменений гранулометрического состава продуктов, при этом количество аморфной фазы возрастает в указанном диапазоне примерно с 70 и почти до 100%;

- установлено явление изотермического растворения термоактивированного гиббсита в метастабильных алюминатно-щелочных растворах промышленного состава с увеличением их концентрации относительно начального уровня более чем на 30г/л;

- показано, что применение термоактивированного гиббсита в качестве затравки, приводит к резкому увеличению скорости процесса декомпозиции, которая сопровождается образованием осадка гидроксида алюминия высокой дисперсности.

3. Экспериментальное исследование показателей разложения алюминатных растворов глинозёмного производства методом карбонизации и декомпозиции позволяют сделать следующие выводы относительно зависимостей характеризующих протекание этих процессов и принципиальной возможности их технологической реализации:

- установлено, что наиболее сильное влияние на фракционный состав осадков гидроксида алюминия, получаемых при карбонизации алюминатных растворов, и их средний медианный диаметр, оказывает температура процесса и интенсивность подачи газовой смеси содержащей CO₂, что позволяет дать математическое описание показателей крупности осадков гиббсита и байерита в виде полинома второй степени;

- полученные образцы гидроксида алюминия соответствуют эталонному фа-

зовому составу гиббсита и байерита, обладают существенными различиями в показателях термической дегидратации, что позволяет эффективно использовать метод дифференциально-термического анализа для надёжного определения фазового состава осадков гидроксида алюминия;

- предложен способ разложения алюминатных растворов, отличающийся тем, что разложение алюминатного раствора выполняется путём карбонизации при температуре от 20 до 40°C, при начальной концентрации каустической щёлочи в растворе от 26 до 95 г/л в пересчёте на Na_2O_k и каустическом модуле раствора от 1,5 до 1,9, при содержании CO_2 в газе от 12 до 98% и скорости нейтрализации каустической щёлочи, составляющей в пересчёте на Na_2O_k от 2,2 до 80 г/л·час, до достижения требуемой концентрации углекислой щёлочи и степени разложения алюминатного раствора, что обеспечивает получение гидроксида алюминия высокой дисперсности, обладающего частицами заданной структуры и с высоким выходом конечного продукта (Патент РФ № 2638847);

- предложен способ получения гидроксида алюминия, отличающийся тем, что декомпозиция алюминатного раствора выполняется при введении затравки в количестве от 20 до 100 г/л, в качестве которой используется гидроксид алюминия после его термической обработки с высокоскоростным нагревом частиц до температуры 340-630°C и их последующим охлаждением, технический результат которого заключается в получении высокодисперсного гидроксида алюминия и оксида алюминия на его основе с заданным средним диаметром частиц при высокой скорости и полноте завершения технологического процесса (Патент РФ № 2612288).

4. По результатам укрупнено-лабораторных исследований получены уточнённые данные о показателях технологического процесса разложения алюминатных растворов глинозёмного производства и последующей переработки осадков:

- обоснованы и реализованы в укрупнено-лабораторном масштабе режимы карбонизации алюминатных растворов предпочтительные для получения осадков с высоким выходом мелкой фракции при пониженных температурах, а также применительно к заводским условиям, что позволило наработать представитель-

ные пробы образцов гидроксида алюминия общей массой около 10 кг и дать оценку их соответствия требуемым характеристикам по крупности и фазовому составу;

- показано, что при кальцинирующем обжиге однотипных осадков гиббсита со средним медианным диаметром частиц 1,12 мкм не зависимо от температуры изотермической выдержки (1200, 1250 и 1300°C) наблюдается максимум агрегации частиц при характерной скорости нагрева образцов от 10 до 25 град/мин, что может отражать процессы перекристаллизации при участии остаточного количества щелочных компонентов, а также рекристаллизации в результате их испарения и отгонки;

- в результате фильтрации тонкодисперсных осадков гидроксида алюминия под давлением установлена зависимость показателей фильтрации от температуры пульпы (от 20 до 60°C) и избыточного давления, что позволяет сделать вывод о достижении приемлемых характеристик процесса, а также зафиксировать существенное увеличение плотности осадков, уменьшение их открытой и общей пористости.

5. Проработка аппаратурно-технологических решений получения тонкодисперсных материалов на основе алюминатных растворов глинозёмного производства позволяет сделать следующие выводы:

- определены технологические принципы получения оксида и гидроксида высокой дисперсности в рамках существующей технологической схемы комплексной переработки нефелинового сырья, включающие выделение требуемых по объёму потоков алюминатных растворов после 1-ой и 2-ой стадии обескремнивания, их дополнительную подготовку с достижением заданных характеристик по температуре и концентрации, проведение процесса разложения способом карбонизации или декомпозиции в установленном режиме, отделение и промывку осадков, их сушку или кальцинацию с получением конечных продуктов;

- аппаратурно-технологическая реализация указанных принципов полностью соответствует существующей производственной схеме переработки нефелиновых концентратов и не вносит в её состав принципиальных изменений, оказы-

вающих влияние на основное производство;

- совокупность полученных результатов имеет значение для формулировки научно-технологических задач последующего развития технологии получения оксидов и гидроксидов алюминия высокой дисперсности и оптимизации её технологических режимов, а также для подготовки исходных данных на проведение опытно-конструкторских и проектно-технологических работ, обеспечивающих создание опытно-промышленной технологической линии получения гидроксида и оксида алюминия высокой дисперсности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральная таможенная служба. Таможенная статистика внешней торговли [Электронный ресурс] / Режим доступа: [https://stat.customs.ru/apex/f?p=201:1:4170731392407393:::~:](https://stat.customs.ru/apex/f?p=201:1:4170731392407393:::)
2. Шенкер М.А. Перспективы производства и применения антипиренов на основе гидроксида алюминия / М.А. Шенкер, Г.А. Домрачева, А.А. Сечкина, А.А. Веретенникова. М. // Москва, 1989. 30 с.
3. Антипирены для композитов // TheChemicalJournal. Выпуск химического журнала №1-2. Январь – февраль 2013. С.42-49.
4. Гликштерн М.В. Антипирены // Полимерные материалы (№47). Апрель 2003. С.21-23.
5. Князьков Н.А., Хайруллин Р.З. Токсикологическая характеристика продуктов горения полимерных материалов с добавками антипиренов различного строения // Научный альманах, 2017 №6-1(32). С.388-391.
6. Техническое описание продукта [Электронный ресурс] / TechnicalData компании Portaflame, 2001. Москва. С1-2. Режим доступа: <http://www.sibelcorus.ru/upload/iblock/778/778d5ecd3133d858077e250004a2a4e2.pdf>
7. Михайлова Г.А. Разработка силиконовых резин с повышенной маслобензо-, огнестойкостью и трекингоэрозионной устойчивостью. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Казань., 2008. С.10-14.
8. Михайлов В.И. Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III): дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук // Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. Сыктывкар., 2016. С55-56.

9. Патент РФ. 2038303. Способ получения гидроксида алюминия / В.Г. Тесля, И.В. Давыдов, В.П. Боровинский, В.В. Мешин, К.В. Козин, Е.П. Коваленко; заявл. 02.27.1992; опубл. 27.06.1992.
10. Витязь. Н.А. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / Н.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, Л.В. Судник, Ю.А. Мазалов, А.В. Берш // Минск: «Белорусская наука», 2010. 138 с.
11. Данзанова С.А. Повышение пожаробезопасности силовых кабелей: магистерская диссертация // Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Томск., 2016. 29 с.
12. Копытов Г. Очистка сточных вод глиноземного производства от смазочных масел / Г.Г.Копытов, К.Ф.Завадский, П.А.Свинин // Тр. Свердл. НИИ хим. машиностр. 2004, № 11. С. 114-116.
13. Патент РФ. 2479493. Способ очистки сточных вод / С.Б. Зуева; заявл. 28.12.2010; опубл. 10.07.2012.
14. Берш А.В. Наноструктурные дезагрегированные порошки гидроксида и оксида алюминия / А.В. Берш., Мазалов Д.Ю., Соловьев Р.Ю., Судник Л.В., Фудотов Д.В. // Новые огнеупоры, 2016. №7. С37-43.
15. Илясов А.Г. Гидратация и твердение цементов в присутствии тонкодисперсных оксидов-гидроксидов алюминия: автореф. дис. канд.тех.наук: 05.17.11/ Илясов Алексей Геннадьевич. СПб., 2005, 20с.
16. Липин В.А. Производство сырья для катализаторов на заводах / В.А.Липин, В.И.Данилов, В.Н.Терешников // Цветные металлы. 1998. №1. С.45-47.
17. Афанасьев А.Д. Высокодисперсный оксид алюминия как катализатор очистки дымовых газов от полициклических ароматических углеводородов // А.Д.Афанасьев, В.Н.Пермяков, Е.Г.Аввакумов // Ж. прикл. химии. 2005. 78, № 5. С. 761-766
18. WanJia-feng. Исследование Ru/CeO₂/Al₂O₃ катализаторов для мокрого окисления воздухом раствора фенола / WanJia-feng, FengYu-jie, YangShao-xia,

CatWei-min. Heilongjiang daxue ziran kexue xuebao // J. Nat. Set. Heilongjiang Univ. 2003. 20, Ms 4. С. 101-103.

19. ZhangXin-rong. Изучение, катализаторов Cu/Zn-O/Al₂O₃ для получения водорода паровым риформингом метанола / ZhangXin-rong, ShiPeng-fei, LiuChun-tao. Ran-liaohuaxue xuebao // J. Fuel Chem. and Technol. 2003. 31, №3. С. 284-288.

20. Лукин Е.С. Высокопористые блочные носители катализаторов на основе оксида алюминия / Е.С.Лукин, Е.М.Першикова, А.Л.Кутейникова // Научно-практич. конф. "Керамические материалы: производство и применение", Москва 14-15 дек., 2000. М.: ГУП "ВИМИ" . 2000. С. 40-41.

21. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Москва. 2010. 288 с.

22. Группа спиртовая. Справочник химика [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://chem21.info/info/117390/>.

23. Ламберов А.А. Разработка катализаторов процессов органического синтеза с использованием нового метода получения активного оксида алюминия: дисс. на соискание ученой степени доктора технических наук // Казанский государственный технологический университет. Казань, 1999. 259 с.

24. Азеотропная смесь – вода. Технический словарь. Том IV. [Электронный ресурс] / Режим доступа: [http://www.ai08.org/index.php/term/_](http://www.ai08.org/index.php/term/_9da4ab975b546c395b9c3ba39a8d61988dac9f39ae6c59a86e3daa98418d6c395b9c3cad9a8d609853aa9f39af6c8fa86e3dab98a7606c395b9c3c349a8d61988da99f39af6c8fac649c3ea49a5960988fb19f33416c8da56e3f3f983b616c335d9c3ea59a8f61988fb09fadaf6c8da46ea93d9a9a8d61988aaf9f39af6c8f386e3daa98418e663c819b6eb0ae605aa961945b6b5aa29d63a871585466b06462a65c6da06da2ad54.xhtml)

9da4ab975b546c395b9c3ba39a8d61988dac9f39ae6c59a86e3daa98418d6c395b9c3cad9a8d609853aa9f39af6c8fa86e3dab98a7606c395b9c3c349a8d61988da99f39af6c8fac649c3ea49a5960988fb19f33416c8da56e3f3f983b616c335d9c3ea59a8f61988fb09fadaf6c8da46ea93d9a9a8d61988aaf9f39af6c8f386e3daa98418e663c819b6eb0ae605aa961945b6b5aa29d63a871585466b06462a65c6da06da2ad54.xhtml

25. Лещёва Е.А. Исследование и разработка малореагентной и малосточной технологии производства активного оксида алюминия с регулируемой пористой структуры носителя: дисс. на соискание ученой степени кандидата техниче-

ских наук // ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти». Москва, 2001. 97 с.

26. Гидролиз алюминийорганических соединений - Справочник химика 21 [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://chem21.info/info/1605670/>

27. Е.Д. Радченко. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / М.: Химия, 1987. 224 с.

28. Серёдкин Ю.Г. Разработка электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты – сырья для производства лейкосапфиров / Автореф. дис. кандидата тех. наук. Москва, 2010. 25 с.

29. Наливайко А. Ю. Выбор оптимального состава электролита для технологии получения высокочистого оксида алюминия электрохимическим методом / А.Ю. Наливайко, А.П. Лысенко // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения, 2014. №11. С.14-19.

30. Компан Т.А. Эталонные меры теплового расширения из профилированных монокристаллов лейкосапфира / Т.А. Компан, А.С. Коренев, А.Я. Лукин и др. // Материалы Всероссийского совещания. Выращивание кристаллических изделий способом Степанова, пластичность и прочность кристаллов. Тезисы докладов. 22-24 октября. СПб. С.76-77.

31. Милинчук В.К. Превращения покрытий оксида алюминия при имитации факторов ядерных энергетических установок / В.К. Милинчук, Э.Р. Клишпонт, В.И. Белозеров и др. // Известия вузов. Ядерная энергетика №2. Обнинск. 2016.С.45-54.

32. Витязь П.А. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / П.А. Витязь и др. // Национальная академия наук Беларуси, институт порошковой металлургии. Минск: «Беларуская навука», 2010. 185 с.

33. Сагарунян С.А. Исследование процессов переработки алюминийсодержащих отходов / С.А. Сагарунян, А.Г. Арустамян, Э.С. Агамян и др. // Химический журнал Армении. Выпуск №4, 2010. С.451-459.

34. Патент РФ. 173853. Установка для получения оксидов алюминия высокой чистоты / М.С. Власкин, Г.Н. Амбарян, А.О. Дудолодов и др.; заявл. 28.10.2016; опубл. 14.09.2017.

35. Савельев Г.Г. Волокнистый оксид алюминия как сорбент при очистке воды / Г.Г.Савельев, Т.А.Юрмазова, Н.Б.Даниленко, С.В.Сизов, А.И.Галанов // 9 Междунар. конф. "Физико-химические процессы в неорганических материалах", Кемерово, 22-25 сент., 2004: Докл. Кемерово: Кузбасвузиздат. 2004. С. 194-197.

36. Заявка 2823194 Франция МПК7 С 01 F 7/44, В 01 J 21/04. Agglomerés d'alumine utilisables, notamment, com me supports de catalyseur, catalyseurs adsorbants, et leurs procédés de préparation.

37. Пат. 2254163 Россия, МПК7 В 01 J 20/08. Сорбционный материал с бактерицидными свойствами на основе оксида алюминия.

38. Гаджиева Я.Н. Особенности адсорбции и плазмо-каталитического превращения метана на поверхности γ -оксида алюминия: Докл. 1 Всеросс. конф. "Прикладные аспекты химии высоких энергий", Москва, 30 окт.-2 нояб., 2001 // Химия высок. энергий. 2003. 37, № 1. С. 43-49.

39. Пат. 2211087 Россия, МПК7 В 01 J 23/84, С 01 В 21/22. Катализатор получения закиси азота и способ.

40. Деманов Ю.К. Разработка катализатора скелетной изомеризации н-бутиленов / Ю.К.Деманов, В.П.Доронин, В.К.Дупляпин, Н.М.Островский, Т.П.Сорокина // V-я конф. "Нефтехимия-99", Нижнекамск, 1999: Тез.докл. Т.1. Нижнекамск: Изд-во "Нижнекамскнефтехим". 1999. С. 35-36.

41. Пат. 2205067 Россия. МПК7 В 01 J 23/86, С 07 С 211/48. Катализатор для получения N-метиланилина.

42. Дашкевич Р.Я. Низкощелочной мелкодисперсный глинозем и области его применения / Р.Я.Дашкевич, В.И.Кирпо, В.Н.Котелкин, Б.В.Петров // 5 Всеросс. научно-практич. конф. "Керамические материалы: производства и применение", Москва, 28-29 мая, 2003. М.: Изд-во ВИМИ. 2003 . С. 64-66.

43. Криворучко П.П. Ультрадисперсные глиноземы в технологии особо-плотной абразивоустойчивой корундовой керамики / П.П.Криворучко, Н.Л.Пьяных, Э.Л.Карлпина, Е.А.Денисенко, Е.А.Светличный // Харьков: "УкрН-Двогнетривів". 2002, № 102. С. 41-46.

44. Керамика из оксида алюминия для мелющих тел и футеровки мельниц. РХТУ - экономике России. Завершенные научные разработки: Справочник. М.: Изд-во РХТУ, 2002. С. 27.

45. ХиеMing-jun. Предварительное изучение повышения термостойкости керамик из оксида алюминия / ХиеMing-jun, SunCheng-xu // Huadongligongdaxuexuebao=J. E. ChinaUniv. Sci. and Technol. 2001. 27, № 6. С. 701-703.

46. DuYongjuan. Изучение кордиеритовой керамики с низкой скоростью термического расширения / DuYongjuan, LiPing, Lihua, etat. // Naihuocailiao—Refractories. 2002. 36, № 1. С. 27-30.

47. Испытание экспериментального комплекса получения глинозема по кислотному способу из высококремнистого алюминиевого сырья / Балмаев Б.Г., Пак В.И., Иванов М.А. и др. // IX Международный конгресс «Цветные металлы и минералы». Сборник докладов. – Красноярск (Россия) 11–15 сентября. – 2017. С. 184–185.

48. Разработка технологии получения концентрата для производства глинозема из высококремнистого нефелинового сырья / Т.Н. Мухина, В.В. Марчевская, С.А. Виноградов // Обогащение руд. – 2016. – № 3. С.22–28.

49. Иванов М.А., Божко Г.Г., Сенюта А.С. Получение «чернового» глинозема из российского высококремнистого сырья / XXII Конференция «Алюминий

Сибири». Сборник докладов. – Красноярск (Россия) 13–16 сентября. – 2016. – С. 50–51.

50. Пак В.И., Киров С.С., Сеньюта А.С. Изучение возможности щелочной очистки «чернового» глинозема / XXII Конференция «Алюминий Сибири». Сборник докладов. – Красноярск (Россия) 13–16 сентября. – 2016. – С. 52–53.

51. High-purity alumina (HPA) market potential and Orbite's competitive advantages // Alumina and high-purity alumina production / Orbite – 2012. – URL: https://issuu.com/e_generation/docs/aluminum_from_clay_or_ash (датаобращения: 01.02.2018).

52. LEDinside: Top 10 LED Market Trends in 2016 // LEDinside – 2015. – URL: <http://www.ledinside.com/node/24123> (датаобращения: 01.02.2018)

53. Люминесценция и спектроскопия возбуждения в структурах, сформированных на основе пористого анодного оксида алюминия / И.А Николаенко, Т.И. Ореховская, Л.С. Степанова и др. // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники – 2011. – № 3 (57). – С.92 – 97.

54. Properties of low-temperature-sintered high purity α -alumina ceramics / P. Rao, M. Iwasa, I. Kondoh // Journal of Material Science Letters. – 2000. – Vol. 19. P. 543 – 545.

55. Institutional Investor Information Pack // Company Presentation «Meeting a Sapphire Future» January 2017 / Altech Chemicals Limited (ASX: ATC). – 2017. URL: <https://www.altechchemicals.com/sites/altechchemicals.com/files/presentation/Pres%20ATC%20ASX%20Institutional%20Investor%20Information%20Pack%2021%20Jan%202017%20rev2.pdf> (дата обращения: 23.06.2018).

56. Кузнецов С.И. Физическая химия процесса производства глинозёма по способу Байера / С.И. Кузнецов, В.А. Деревянкин. М.: Metallurgizdat, 1964. 352 с.

57. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема / А.А. Аграновский, В.И. Берх, В.А. Кавина и др. М.: Металлургия, 1970. 320 с.
58. Самарянова Л.Б. Технологические расчеты в производстве глинозема / Л.Б. Самарянова, А.И. Лайнер. М.: Металлургия, 1981. 280 с.
59. Лайнер А.И. Производство глинозема / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер. М.: Металлургия, 1978. 344 с.
60. Логинова И.В. Производство глинозема: учебное пособие / И.В. Логинова А.В., Кырчиков. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. 186 с.
61. Зеликман А.И. Теория гидрометаллургических процессов / А.И. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. М.: Металлургия, 1975. 504 с.
62. Бричкин В.Н. Влияние калия на растворимость гидроксида алюминия в щелочных алюминатных растворах и их декомпозицию / В.Н. Бричкин, Е.А. Алексеева, Н.В. Николаева Н.В., Е.Е. Гордюшенков // Записки Горного института, 2012. Т.196. С. 113-116.
63. Сизякова Е.В. Осаждение высокодисперсного гидроксида алюминия из растворов глиноземного производства / Е.В. Сизякова, В.Н. Бричкин, В.М. Сизяков, А.В. Цыбизов // Научные основы химии и технологии комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2008. Ч.1. С.168-171.
64. Смирнов М.Н. Условия образования гидроалюмокарбоната натрия / М.Н. Смирнов, Г.А. Панаско, М.В. Мишанина // Труды ВАМИ. Л., 1979. №103. С.30-40.
65. Воробьев И.Б. Определение условий кристаллизации основных фаз гидроксида алюминия при карбонизации алюминатных растворов / И.Б. Воробьев, И.В. Николаев, С.С. Киров, Е.А. Зубцова // Известия вузов. Цветная металлургия, 2006. №6. С. 17-21.

66. Абрамов В.Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья / В.Я. Абрамов, И.В. Николаев, Г.Д. Стельмакова. М.: Металлургия, 1985. 288с.
67. Арлюк Б.И. Зависимость растворимости гидраргилита от концентрации содощелочного раствора и температуры / Б.И. Арлюк, Т.Б. Веприкова // Цветные металлы, 1981. №6. С. 59-60.
68. Бричкин В.Н. Кинетические закономерности гидрометаллургических процессов при участии газовой фазы и их влияние на выбор технологического режима / В.Н. Бричкин, Р.В Куртенков., Д.В Федосеев // Вестник Иркутского Государственного технического университета, 2016. № 3. С. 97-104.
69. Brichkin V. Dealkylation of alumina production red mud on the basis of hydro chemical processing / V. Brichkin, R. Kurtenkov // Freiberg Online Geology, 2015. Vol. 40. P. 189-194. http://tu-freiberg.de/sites/default/files/media/institut-fuer-geologie718/pdf/fog_volume_40_final_higher_quality.pdf.
70. Sizyakov V.M. Mechanism of Chemical Dissolution of Nephelinic Sludge Via Carbonization / V.M. Sizyakov, V.N. Brichkin // Non-ferrous metals, 2006. №2. P. 31-33.
71. Иванов Б.С. Особенности кинетических закономерностей автоклавного окислительного выщелачивания медных цинксодержащих флотоконцентратов / Б.С. Иванов, А.Я. Бодуэн, Г.В. Петров и др. // Фундаментальные исследования, 2014. №6. С. 33-37.
72. Kurtenkov R.V. Multifactor description of slime hydrochemical treatment in alkali alumino-silicates processing for alumina production / R.V Kurtenkov., V.N. Brichkin // Scientific reports on resource issues 2015, Innovations in Mineral Resource Value Chains t. Freiberg (Germany): Medienzentrum der TU Bergakademie Freiberg, 2015. P. 277-281.
73. Плановский А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А.Н. Плановский, П.И. Николаев. М.: Химия, 1987. 496 с.

74. Циборовский Я. Процессы химической технологии. Л.: Гос. науч.-тех. изд. химической литературы, 1958. 932с.
75. FreijSawsan J. Surface morphology and crystal growth mechanism of gibbsite in industrial Bayer liquors // Sawsan J. Freij, Gordon M. Parkinson // Hydro-metallurgy, 2005. Vol. 78. Pp. 246-255
76. Бричкин В.Н. Количественное влияние затравки на показатели массовой кристаллизации химических осадков / В.Н. Бричкин, Д.А. Кремчеева, В.А. Матвеев // Записки Горного института, 2015. Т. 211. С. 64-70.
77. Бричкин В.Н. Рост и морфология гидроксида алюминия / В.Н. Бричкин, Е.В. Сизякова // Цветные металлы, 2006. № 9. С. 37-41.
78. Бричкин В.Н. Явление изотермического перехода метастабильных алюминатных растворов в лабильную область и перспективы его промышленного использования / В.Н. Бричкин В.Н., А. Краславский // Записки Горного института, 2016. Т. 217. С. 80-87.
79. Трейвус Е.Б. Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1979. 248с.
80. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. Л.: Наука, 1967. 151с.
81. Pinakov V.I. Tseflar™ – The centrifugal flash reactor for rapid thermal treatment of powdered materials / V.I. Pinakov, O.I. Stoyanovsky, A.A. Pikarevsky, V.E. Grinberg and other // Chemical Engineering Journal, 2005. V. 107. № 1-3. P. 157-161.
82. Fedoseev D.V. Synthesis of fine hydroxide and aluminium oxide in the processing of aluminium containing raw material with an alkaline ways / V.N. Brichkin, D.V. Fedoseev // Scientific Reports on Resource Issues 2015
83. Бричкин В.Н. Влияние степени метастабильности растворов на кинетику массовой кристаллизации / В.Н. Бричкин, Н.А. Новиков, В.В. Радько, В.В. Васильев // Записки Горного института, 2011. Т.192. С. 39-42.

84. Бричкин В.Н. Механизм и кинетика перекристаллизации гидроксида алюминия / В.Н. Бричкин, А.В. Цыбизов // Цветная металлургия, 2006. № 1. С.13 - 17.
85. Абрамов В.Я. Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья / В.Я. Абрамов, А.И. Алексеев, Х.А. Бадальянц. М.:Металлургия, 1990. 392с.
86. Сизяков В.М. Разработка стабилизационных режимов получения песочного глинозема при комплексной переработке нефелинов. / В.М.Сизяков, А.Е.Исаков // Труды ВАМИ. СПб, 2000. С. 40-48.
87. Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н.Зеликман, Г.М.Вольдман, Л.В.Беляевская. М.: Металлургия, 1975. 504с.
88. Физико-химические основы разложения алюмосиликатов гидрохимическим методом / Под ред. В.С. Сажина. Киев: НауковаДумка, 1969. 160с.
89. Абрамов В.Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья / В.Я. Абрамов, И.В. Николаев, Г.Д. Стельмакова. М.:Металлургия, 1985. 288с.
90. Лайнер А.И. Производство глинозёма / А.И.Лайнер, Н.И.Ерёмин, Ю.А.Лайнер, И.З.Певзнер. М.: Металлургия, 1978. 344 с.
91. Мазель В.А. Производство глинозема. Л-М., Металлургиздат, 1955.- 504с.
92. Наумчик А.Н. Производство глинозёма из низкокачественного сырья / А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков. Л., ЛГИ, 1987. 99 с.
93. Паромова И.В. Исследование и разработка технологии получения глинозема из бокситов с повышенным содержанием карбонатов: Автореферат диссертации канд. тех. наук. ВАМИ, СПб., 1996. 25 с.
94. Романов Л.Г. Разложение алюминатных растворов. Алма-Ата: «Наука» Казахской ССР, 1981. 205 с.

95. Бричкин В.Н. Процессы массовой кристаллизации из растворов в производстве глинозёма / В.Н. Бричкин, В.М. Сизяков. Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет). СПб., 2005. 134 с.

96. Сизяков В.М. Повышение качества глинозема и попутной продукции при комплексной переработке нефелинов / В.М. Сизяков, В.И. Корнеев, В.В. Андреев. М.: Metallurgia, 1986. С. 117-118.

97. Сизяков В.М. Эффективные способы комплексной переработки небокситового алюминиевого сырья на глинозем и попутные продукты / В.М. Сизяков, Г.З. Насыров // Цветные металлы, 2001. №12. С. 63-69.

98. Кузнецов И.А. Совершенствование технологии разложения алюминатных растворов для получения крупнокристаллического гидроксида алюминия. Автореферат диссертации канд. тех. наук. Уральский государственный технический университет - УПИ. Екатеринбург, 2007. 22 с.

99. Васильев В.В. Осаждение малорастворимых алюминатов из растворов глиноземного производства и их эффективная переработка на глинозем и попутную продукцию / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук // Национальный минерально-сырьевой университет Горный. Санкт-Петербург, 2014. 174 с.

100. Сизяков В.М. Metallurgia легких металлов. Производство глинозема / В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин // Лабораторный практикум. Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова (технический университет). Санкт-Петербург, 2003. 90 с.

101. Черкасова М.В. Использование сырьевых добавок природного и техногенного происхождения при комплексной переработке нефелиновых концентратов / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук // Национальный минерально-сырьевой университет Горный. Санкт-Петербург, 2016. 159 с.

102. Беседин А.А. Повышение комплексности переработки бокситов за счет утилизации красного шлама в производстве портландцемента / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук // Национальный минерально-сырьевой университет Горный. Санкт-Петербург, 2014. 174 с.

103. Технические характеристики установки дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализа THERMOSCAN-2 [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.gazoanalizators.ru/THERMOSCAN-2.html> (обращение 20.05.2018)

104. Патент РФ. 2075526. Способ извлечения металлов из меттлосодержащих отработанных катализаторов на основе оксидов алюминия и, или кремния / П.А. Ковган, С.Н. Федулов, И.Ю. Бурлов и др.; заяв. 31.07.1995; опубл. 20.03.1997.

105. Формула изобретения к авторскому свидетельству СССР. 599481. Способ получения гидроокиси алюминия / О.С. Игнатъев, А.С. Новгородов, В.А. Овчинников и др.; заяв. 14.06.1976; опубл. 10.06.1999.

106. Патент РФ. 2184703. Способ переработки алюминатного раствора при производстве глинозема из нефелина / И.В. Давыдов, А.А. Кузнецов, Е.А. Беликов и др.; заяв. 27.06.2000; опубл. 10.07.2002.

107. Патент РФ. 2200706. Способ переработки алюминатных растворов / И.В. Давыдов, Е.А. Исаков, И.И. Пчелин и др.; заяв. 10.05.2000; опубл. 20.03.2003.

108. Патент РФ. 2305101. Способ разложения алюминатных растворов карбонизацией / И.В. Давыдов, Л.Л. Федорова, В.И. Давыдов; заяв. 21.10.2005; опубл. 27.08.2007.

109. Патент РФ. 2381992. Способ получения песчаного глинозема при переработке глиноземсодержащего сырья способом спекания / А.Г. Пихтовников, В.И. Аникеев, Н.Н. Ананьева и др.; заяв. 26.09.2005; опубл. 10.04.2007.

110. Патент РФ. 2424980. Способ карбонизации алюминатных растворов / И.В. Давыдов, Л.Л. Федорова; заяв. 25.02.2009; опубл. 27.08.2010.

111. Патент РФ. 2612288. Способ разложения алюминатных растворов / В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, Д.В. Федосеев, Е.В. Сизякова; заяв. 09.12.2015; опубл. 06.03.2018.

112. Патент РФ. 2075526. Способ извлечения металлов из металлсодержащих отработанных катализаторов на основе оксидов алюминия и, или кремния / П.А. Ковган, С.Н. Федулов, И.Ю. Бурлов и др.; заяв. 31.07.1995; опубл. 31.07.1995.

113. Патент РФ. 2184703. Способ переработки алюминатного раствора при производстве глинозема из нефелина / И.В. Давыдов, А.А. Кузнецов, Е.А. Беликов и др.; заяв. 27.06.200; опубл. 10.07.2002;

114. Патент РФ. 2599295. Способ разложения алюминатных растворов при переработке нефелинового сырья / В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, Д.А. Кремчеева и др.; заяв. 12.12.2014; опубл. 10.07.2016.

115. Патент РФ. 2175641. Способ получения гидроксида алюминия / Г.В. Телятников, И.И. Базанов, А.Г. Сусс и др.; заяв. 08.07.1997; опубл. 10.06.1999.

116. Патент РФ. 2638847. Способ получения гидроксида алюминия / В.Н. Бричкин, В.М. Сизяков, В.В. Васильев, Р.В. Куртенков, Д.В. Федосеев; заяв. 29.12.2016; опубл. 18.12.2017.

117. Куртенков Р.В. Разработка технологии получения однокомпонентной портландцементной смеси при комплексной переработке нефелинов / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук // Национальный минерально-сырьевой университет Горный. Санкт-Петербург, 2016. 154 с.

118. Кремчеева Д.А. Производство песочного глинозема при комплексной переработке кольских нефелиновых концентратов / Санкт-Петербургский государственный горный университет. Санкт-Петербург, 2011. 188 с.