

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*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

Научный руководитель:
доктор технических наук

Бричкин Вячеслав Николаевич

Официальные оппоненты:

Шепелев Игорь Иннокентьевич

доктор технических наук, ООО «ЭКО-Инжиниринг», директор

Голубев Владимир Олегович

кандидат технических наук, ООО «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр», начальник отдела математического моделирования глиноземного производства

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита диссертации состоится 6 декабря 2018 г. в 14 час 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.224.03 при Санкт-Петербургском горном университете по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия, дом. 2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 5 октября 2018 года.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ПЕТРОВ
Георгий Валентинович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 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 свойств. 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, Горный университет, ОК РУСАЛ и производственных коллективов глинозёмных предприятий, проблема получения оксидов и гидроксидов алюминия 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.

Связь темы диссертации с научно-техническими программами. 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.

Основные задачи работы:

1. Анализ известных способов получения и областей применения гидроксида и оксида алюминия высокой дисперсности, выбор перспективного способа их получения в технологических системах глинозёмного производства;

2. Физико-химическое обоснование условий интенсивного зародышеобразования и направленного развития ростовых процессов для получения гидроксида алюминия высокой дисперсности с заданными характеристиками;

3. Методическая проработка экспериментальных исследований, включая обоснование методов математического планирования и оптимизации технологических режимов;

4. Экспериментальное исследование закономерностей и определение показателей осаждения гидроксида алюминия высокой дисперсности в системах глинозёмного производства, включая их математическое описание;

5. Определение рациональных технологических режимов получения гидроксида алюминия высокой дисперсности применительно к условиям существующего производственного комплекса и уточнённых технологических показателей процесса по результатам укрупнённого эксперимента с отработкой режимов промывки и кальцинации гидроксида алюминия;

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

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:

- 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 нейтрализации растворов промышленного состава;

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

- 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 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 №RU2638847C1);

- 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).

Практическая значимость работы:

- 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;

- 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;

- 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», а также программ подготовки научно-педагогических кадров высшей квалификации по направлению 22.06.01 «Технологии материалов» и

профилю программы «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов».

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов диссертационной работы базируется на фундаментальных закономерностях теории металлургических процессов, ключевых 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 Всероссийских 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 Международный конгресс Цветные металлы и минералы 2017, Красноярск, 11 – 15 сентября 2017 г.

Публикации. Основные результаты исследования опубликованы в 7 научных работах: 2 статьи в изданиях ВАК, 3 статьи в сборниках докладов, 2 патента на изобретение.

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.

Объем и структура диссертации. 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность синтеза тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия при комплексной переработке нефелинового сырья, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ областей применения и способов получения материалов высокой дисперсности, приведено обоснование требований, предъявляемых к качеству тонкодисперсного оксида и гидроксида алюминия. Выбрано направление исследований.

Вторая глава диссертационной работы посвящена физико-химическому обоснованию синтеза тонкодисперсных материалов при разложении алюминатных растворов глинозёмного производства. Наглядно 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.

В третьей главе представлены результаты методической проработки и экспериментального исследования закономерностей осаждения гидроксида алюминия высокой дисперсности в процессе карбонизации щелочных алюминатных растворов для широкого интервала технологических факторов. Приведены результаты графической и математической обработки данных. Представлены результаты осаждения гидроксида алюминия высокой дисперсности в процессе декомпозиции алюминатных растворов с использованием термоактивированной затравки.

В четвертой главе приведены результаты укрупнено-лабораторных исследований процесса карбонизации промышленных алюминатных растворов от переработки кольских нефелиновых концентратов и наработки экспериментальных образцов гиббсита и байерита высокой дисперсности, а также результаты исследования их промывки и кальцинации.

В пятой главе изложены результаты анализа известных аппаратурно-технологических решений для реализации процессов получения гидроксида алюминия. Сформулированы технологические принципы синтеза оксида и гидроксида алюминия высокой дисперсности в составе существующей технологии производства глинозёма из нефелинового сырья. Приведена принципиальная технологическая схема такого процесса адаптированная к существующей производственной технологической линии.

В заключении приводится обобщение полученных результатов, выводы и рекомендации по материалам выполненных исследований и разработок.

ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Получение гидроксида алюминия высокой дисперсности при переработке алюминатных растворов глинозёмного производства достигается их карбонизацией в температурном диапазоне от 10 до 80°С 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).

Значительные 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 согласно теории зародышеобразования и массовой кристаллизации Фольмера-Гиббса. При этом одним из ключевых пунктов теории массовой кристаллизации является понятие о критическом или устойчивом зародыше, определяющем минимальный размер части-

цы, образование которой термодинамически вероятно в условиях заданного пересыщения растворов. Относительное изменение размера критического зародыша ($r_{\text{крит}}$) в зависимости от ширины метастабильной области и пересыщения системы может быть представлено на основе модифицированного уравнения Оствальда с учётом постоянства ряда физических параметров:

$$r_{\text{крит}}/r = [\ln(C/C_0)] / [\ln(C_{\text{крит}}/C_0)], \quad (1)$$

где: $C_{\text{крит}}$ – величина критического (минимального) пересыщения системы, необходимого для образования устойчивого зародыша и определяющая ширину области метастабильного существования пересыщенной системы; C , C_0 – соответственно концентрации пересыщенного и равновесного раствора по кристаллизующемуся компоненту, и $C/C_0 = \gamma$ – относительное пересыщение системы; r – размер зародыша при выходе за границу метастабильной устойчивости.

Технически важными для получения продуктов высокой дисперсности являются и показатели интенсивности образования частиц новой фазы, которые в первом приближении можно оценить по модифицированному уравнению, вытекающему из теории флуктуаций Фольмера:

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

где: I_1 и I_2 – интенсивность образования частиц новой фазы, соответствующая относительному пересыщению раствора γ_1 и γ_2 ; A – коэффициент пропорциональности, принимаемый за постоянную величину с учётом постоянства определяющих физических величин.

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. 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 ряда химических взаимодействий, приводящих к образованию твёрдых продуктов гидролиза по гомогенному механизму образования устойчивых кристаллических зародышей:



Последующее попадание твёрдых и жидких продуктов химических реакций в объём раствора приводит к их вторичному взаимодействию, 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 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. Экспериментальное определение ширины метастабильной области выполнялось методом карбонизации алюминатных растворов углекислым газом в составе газовой смеси, что позволяет установить существенное влияние скорости нейтрализации и температуры среды на её положение, рис. 1 и 2. При этом снижение температуры задаёт более высокий уровень относительного пересыщения для условий гомогенного зародышеобразования, что позволяет рассчитывать на получение частиц меньшего критического размера.

Результаты экспериментального изучения процесса карбонизации алюминатных растворов приведены на рис. 3, которые устанавливают заметные изменения в кинетике разложения алюминатных растворов с понижением температуры процесса от 30 до 10°C. 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 не зависимо от

температуры процесса, начальный период характеризуется выходом раствора за границу метастабильной устойчивости и последующее автокаталитическое развитие процесса.

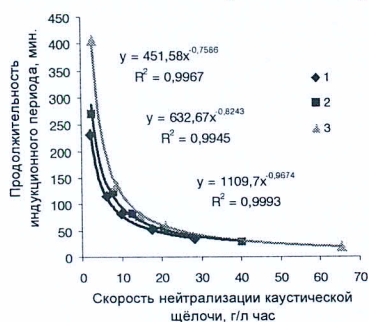


Рис. 1. Продолжительности индукционного периода в зависимости от скорости карбонизации (нейтрализации) алюминатных растворов при температуре процесса: 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80°C

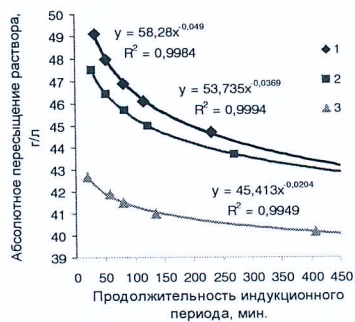


Рис. 2. Абсолютное пересыщение алюминатных растворов достигаемое в конце индукционного периода при скорости нейтрализации в соответствии с рис. 3 и температуре процесса: 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80°C

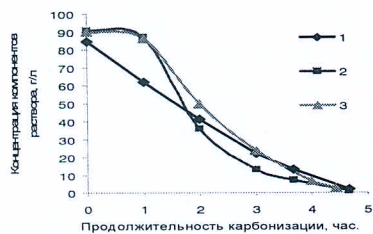


Рис. 3. Изменение концентрации компонентов в растворе при заданной скорости нейтрализации каустической щёлочи в алюминатном растворе: 1 – концентрация каустической щёлочи в пересчёте на Na_2O ; 2 и 3 – концентрация Al_2O_3 , при температуре процесса 10 и 30°C

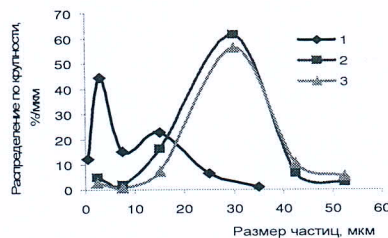


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения по крупности частиц осадка с использованием функции ультразвуковой диспергации. Осадок получен при температуре карбонизации алюминатных растворов: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30°C

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, рис. 4. Приведённые данные говорят об однотипности развития процессов нейтрализации растворов и кристаллизации гидроксида алюминия при температуре 20 и 30°C (рис. 3), что с учётом достаточно высокой крупности осадка позволяет говорить о зарождении основного количества устойчивых зародышей на начальном этапе карбонизации. Тогда формирование тонкодисперсной части осадка можно объяснить ранее рассмотренным плёночным механизмом образования устойчивых кристаллических зародышей на различных временных этапах и их последующим ростом.

В связи с высокой чувствительностью процесса кристаллизации к условиям его проведения дальнейшее изучение закономерностей карбонизации алюминатных растворов выполнялось в следующих интервалах значений технологических факторов:

- температура процесса изменялась в диапазоне от 10 до 40°C с интервалом в 1 град.;
- начальная концентрация каустической щёлочи изменялась в диапазоне от 26 до 95 г/л;
- каустический модуль растворов варьировался в диапазоне от 1,5 до 1,9;
- концентрация углекислого газа по содержанию CO_2 изменялась в диапазоне от 12 до 98%;
- скорость нейтрализации каустической щёлочи в пересчёте на Na_2O_k составляла от 2,2 до 80 г/л·час.

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 5) и гиббсита (уравнение 6) от условий ведения процесса и дать её графическое представление (рис. 5, 6):

$$Z_1 = 54,7914 - 0,6684 \cdot x - 156,8741 \cdot y + 0,9874 \cdot x \cdot x + 0,7412 \cdot xy + 87,5412 \cdot y \cdot y, \quad (5)$$

где Z_1 – средне-медианный диаметр полученных осадков байерита, X – температура процесса карбонизации, Y – скорость подачи CO_2 .

$$Z_2 = 82,1497 + 1,7498 \cdot x - 72,8940 \cdot y + 0,5573 \cdot x \cdot x - 0,2497 \cdot xy + 76,1801 \cdot y \cdot y, \quad (6)$$

где Z_2 – 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.

С учётом деления потока алюминатных растворов при переработке нефелинового сырья на две части и их разложения не только методом карбонизации, но и декомпозиции, представляет заметный технологический интерес рассмотрение возможности получения материалов высокой дисперсности с использованием последнего процесса. При этом необходимо обеспечить ранее сформулированные принципы выхода системы за пределы метастабильной области. Применительно к условиям декомпозиции такая возможность заключается в использовании активированных материалов, обладающих не только повышенной растворимостью, но и повышенной интенсивностью растворения вследствие уменьшения энергии активации на величину $\Delta E_{\text{доп}}$ и соответствующего увеличения константы скорости реакции согласно уравнению Аррениуса (7):

$$K^* = K_0 e^{-(E_{\text{акт}} - \Delta E_{\text{доп}})/RT} = K_0 e^{-E_{\text{акт}}/RT} \cdot e^{\Delta E_{\text{доп}}/RT} = K e^{\Delta E_{\text{доп}}/RT}, \quad (7)$$

где: K , K^* , K_0 – соответственно константа скорости реакции при участии идеальной кристаллической фазы, реального (активиро-

ванного) материала, постоянная уравнения Аррениуса; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации для процесса при участии идеальной кристаллической фазы.

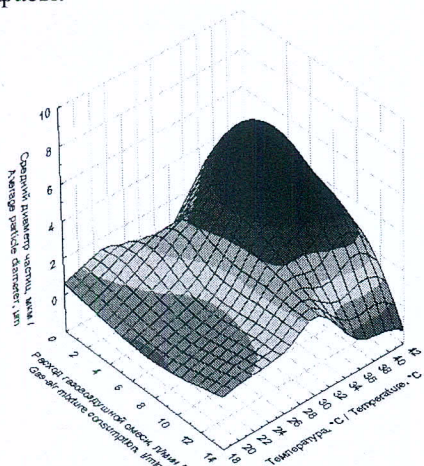


Рис. 5. Величина среднего медианного диаметра частиц байерита в зависимости от температуры процесса и концентрации углекислого газа в дутье

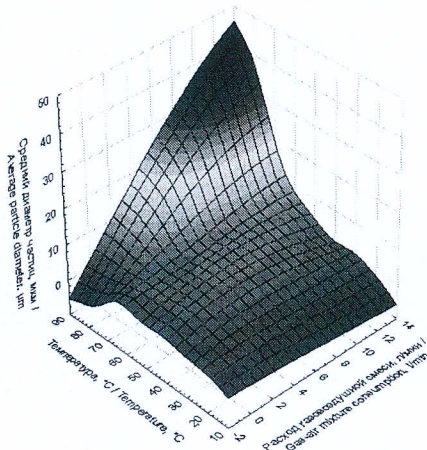


Рис. 6. Величина среднего медианного диаметра частиц гиббсита в зависимости от температуры процесса и концентрации углекислого газа в дутье

Для модифицирования кристаллической структуры синтетического гиббсита и увеличения его активности в отношении процесса растворения, был выбран метод высокоградиентной термической обработки, который предполагает получение оксида алюминия аморфной структуры с высокоразвитой поверхностью. Высокоскоростной нагрев образцов гиббсита осуществлялся в муфельной печи Nabetherm (Германия) с точностью поддержания температуры не ниже 1 град в исследованном диапазоне от 350 до 650^oC, с последующей закалкой образцов на воздухе. Технологическая активность полученных материалов оценивалась по эффективности их влияния на показатели начального этапа декомпозиции алюминатных растворов и величине среднего медианного диаметра частиц осадка, рис. 7, 8.

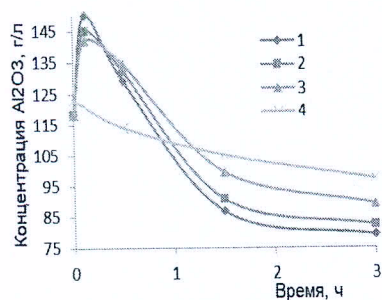


Рис. 7. Изменение концентрации Al_2O_3 в растворе на начальном этапе декомпозиции с использованием термоактивированной затравки. Температура активации затравки: 1- 350; 2 – 450; 3 – 550°C; 4 – без активации

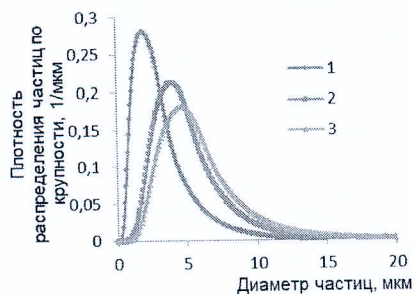


Рис. 8. Дифференциальное распределение по крупности продуктов декомпозиции для времени процесса 24 ч. Температура активации затравки: 1- 350; 2 – 450; 3 – 550°C

Полученные результаты позволяют говорить о полноценной возможности использования процессов разложения алюминатных растворов, принятых в практике глинозёмного производства, для синтеза гидроксида алюминия высокой дисперсности со средним диаметром частиц осадка в диапазоне от 1 до 10 мкм.

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.

Существующая технологическая схема переработки нефелинового сырья включает деление алюминатного раствора на две части и его разложение методом карбонизации и декомпозиции, что создаёт принципиальную возможность для выделения соответствующих

потоков и получения продуктов высокой дисперсности с использованием ранее рассмотренных подходов. При этом необходимо предусмотреть выполнение следующих основных операций:

- 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.

В связи с этим возникают задачи отработки аппаратурно-технологических решений включающие:

- определение уточнённых показателей карбонизации алюминатных растворов с использованием предпочтительных технологических режимов и наработкой представительного количества экспериментальных образцов для последующих технологических исследований;
- изучение показателей кальцинации образцов гидроксида алюминия высокой дисперсности.

Укрупнённо-лабораторные исследования процесса карбонизации выполнялись с использованием однореакторной системы NEL (Великобритания), оснащённой 5-ти литровым реактором с внешней тепловой рубашкой, обеспечивающей поддержание температуры с точностью не ниже 0,1 град. Управление и контроль ведения процесса осуществляются с помощью специального программного обеспечения. Для проведения экспериментов и 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. В ходе экспериментов были использованы упаренные производственные растворы ЗАО «БазэлЦемент Пикалёво» следующего состава: $\alpha_k = 1,5-1,6$; Na_2O_k 150-200 г/л; Al_2O_3 200-250 г/л. Суммарная масса полученных экспериментальных образцов в пересчёте на сухое вещество составила около 10 кг.

Кальцинирующий обжиг выполнялся с использованием высокотемпературной муфельной печи Nabertherm позволяющей изме-

нять скорость нагрева в широком интервале значений и проводить изотермическую выдержку с высокой точностью. При кальцинирующем обжиге были использованы однотипные осадки гиббсита со средним медианным диаметром частиц 1,12 мкм. Скорость нагрева печи изменялась в диапазоне от 10 до 25 град/мин, температура изотермической выдержки составляла 1200, 1250 и 1300°С, а её продолжительность - 1 ч. Полученные результаты по изменению среднего медианного диаметра частиц приведены на рис. 9 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.



Рис. 9. Зависимость среднего диаметра оксида алюминия от температуры прокаливания и скорости нагрева проб гиббсита: 1 – 1200 градусов, 2 – 1250 градусов, 3 – 1300 градусов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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°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 алюминатных растворов промышленного состава.

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

4. Экспериментально установлено, что высокоградиентная термическая обработка гиббсита в интервале температур от 340 до 630 °C 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.

7. Разработаны технологические решения для синтеза гидроксида и оксида алюминия высокой дисперсности методом карбонизации и декомпозиции алюминатных растворов, обладающие необходимой адаптацией к переработке нефелинового сырья и обладающие значительной экономической привлекательностью, благодаря высокой цене на данную продукцию.

По теме диссертации опубликованы следующие работы в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. 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.

2. Бричкин В.Н. Карбонизация алюминатных растворов и ее использование для получения материалов высокой дисперсности / В.Н. Бричкин, В.В. Васильевич, **Д.В. Федосеев**, А. Элдиб // Вестник Иркутского Государственного технического университета, 2018. №6. С.96-103.

В других изданиях:

3. Brichkin V.N.. 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. Pp. 282-286.

4. Бричкин В.Н. Промышленный синтез оксидных антипиренов при переработке алюминий содержащего сырья / В.Н. Бричкин, В.В. Васильев, **Д.В. Федосеев** // Сборник тезисов докладов III Международной научно-практической конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке», Санкт-Петербургский горный университет. СПб, 2016. С. 114-115.

5. Бричкин В.Н. Исследование процесса осаждения трехкальциевого гидроалюмината и его разложения с получением низкомолекулярных алюминатных растворов / В.В. Васильев, В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, **Д.В. Федосеев** // Сборник докладов девятого международного конгресса «Цветные металлы и минералы 2017», 2017. С. 19-24.

Патенты:

6. Патент РФ №RU2638847C1 от 29.12.2016. Способ получения гидроксида алюминия / Бричкин В.Н., Сизяков В.М, Васильев В.В., Куртенков Р.В., **Федосеев Д.В.** // Опубликовано: 18.12.2017. Бюл. № 35.

7. Патент РФ №RU2612288C1 от 09.12.2015. Способ разложения алюминатных растворов / Бричкин В.Н., Сизяков В.М, Сизякова Е.В., **Федосеев Д.В.** // Опубликовано: 06.03.2017. Бюл. №7.