

В.Н. Очинский, ст. преподаватель  
Ю.П. Насекан, профессор, к.т.н.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ГЛИНОЗЕМА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ПАРА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ 1000 °С

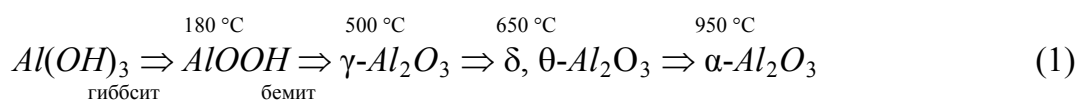
*Запорожская государственная инженерная академия*

Досліджено вплив надлишкового тиску парогазової фази за підвищеної температури на процеси фазового перетворення гідроксиду алюмінію. Визначено межі сталості деяких перехідних модифікацій  $Al_2O_3$  за умов термопарової обробці.

Исследовано влияние избыточного давления парогазовой фазы при повышенных температурах на процессы фазового превращения гидроксида алюминия. Определены границы устойчивости некоторых переходных модификаций  $Al_2O_3$  в условиях термопаровой обработки.

*Введение.* Современная технология электролитического получения алюминия предъявляет особые требования к металлургическому глинозему [1], в частности, низкое содержание  $\alpha-Al_2O_3$  (не более 10 %) и ограниченное содержание потерь при прокаливании, характеризующих присутствие кристаллогидратной влаги (не более 1,2 %). При этом глинозем должен иметь высокую удельную поверхность (более  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ ), хорошую текучесть и низкое пыление, обладать высокой адсорбционной способностью по отношению к фтористым соединениям, а также хорошо растворяться в электролите. Однако стремление производителей глинозема уменьшить содержание  $\alpha-Al_2O_3$  при сохранении высоких адсорбционных характеристик приводит к повышению в нем содержания влаги, что, в свою очередь, обуславливает резкое увеличение расхода фторидных соединений при электролизе из-за разложения фторида алюминия с образованием токсичных возгонов фторида водорода.

Металлургический глинозем в промышленности получают методом прокаливания гидроксида алюминия с последовательным протеканием процессов его дегидратации, сопровождающихся частичной перекристаллизацией  $\gamma-Al_2O_3$  в  $\alpha-Al_2O_3$  по следующей примерной схеме [1]:



Повышение температуры кальцинации до 1100 °С сопровождается ростом доли  $\alpha-Al_2O_3$  и энергозатрат, но в большинстве случаев не обеспечивает улучшения физико-механических характеристик глинозема.

При термообработке, в результате дегидратации гидроксида алюминия и поли-морфных превращений оксида алюминия, размер зерен глинозема уменьшается. Степень разрушения частиц зависит от скорости подвода теплоты, особенно на стадии дегидратации. При большой скорости подвода теплоты обезвоживание происходит мгновенно и резкое увеличение давления пара внутри частиц приводит к их взрывообразному разрушению.

*Состояние вопроса.* В настоящее время в отечественной и мировой практике глиноземного производства кальцинацию глинозема осуществляют в трубчатых вращающихся печах и печах кипящего слоя. Увеличение стоимости энергоресурсов в условиях обостряющейся конкуренции придает актуальность вопросам повышения производительности и снижения удельного расхода топлива на переделе кальции-нации, являющемся одним из самых энергоемких в технологии получения глинозема.

Основным оборудованием для кальцинации гидроксида алюминия до недавнего времени являлись вращающиеся печи, отапливаемые мазутом или газом. В настоящее время в России и странах СНГ действуют восемь глиноземных заводов, оборудованных 39 вращающимися печами кальцинации различных типоразмеров. Диаметр печей составляет 3,0...4,5 м, длина – 50...110 м. Вращающиеся барабанные печи характеризуются высоким удельным расходом топлива, неравномерностью обжига, неэффективным теплообменом между газом и материалом [1]. Удельный расход топлива в классических вращающихся печах кальцинации составляет 150...180 кг усл. топлива/т глинозема.

Основным решением задачи экономии энергоресурсов является перевооружение передела кальцинации с внедрением современных печей кипящего слоя [2] и взвешенного состояния.

Наибольшее распространение получили аппараты с циркулирующим кипящим слоем фирмы «LURGI» (Германия). Данные печные агрегаты обладают высокой единичной мощностью, низким удельным расходом топлива, возможностью получения глинозема с широким диапазоном физико-химических свойств и высокой степенью автоматизации технологического процесса.

Более перспективными являются установки кальцинации во взвешенном слое. Известны печные установки кальцинации фирмы «F.L.SMIDTH» (Дания) [3] производительностью 850...1850 т/сут. Кальцинация во взвешенном слое требует еще меньше топлива, чем в печах кипящего слоя, обеспечивает получение глинозема более однородного гранулометрического состава с малым содержанием мелких фракций и большей механической прочностью.

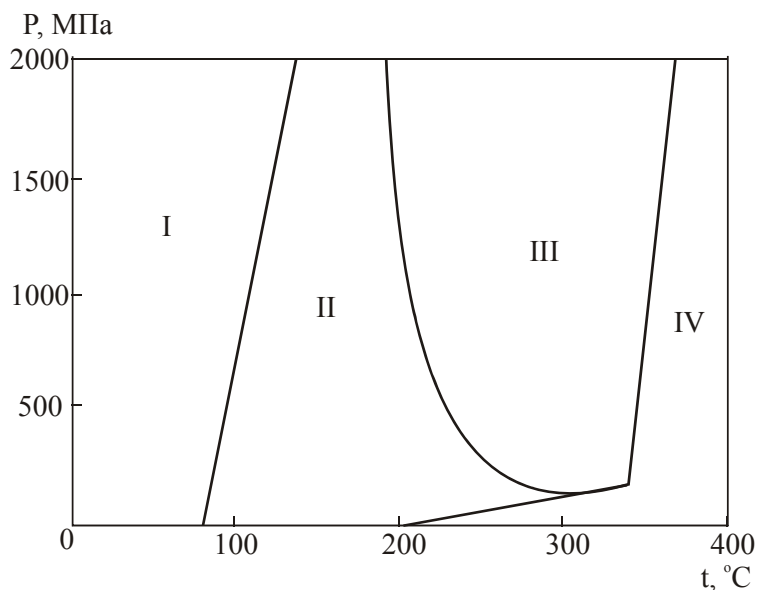
Следует также отметить аппаратно-технологическое решение процесса кальцинации фирмы «Klöckner Humboldt Deutz A.G.» (Германия-США) [4]. Схема установки для кальцинации гидроксида алюминия состоит из вращающейся печи и двух систем многоступенчатых циклонных теплообменников, работающих по принципу противотока: для подготовки материала перед кальцинацией и охлаждения глинозема. Применение такой установки позволило снизить на 1250 кДж расход теплоты на 1 кг  $Al_2O_3$ , то есть на 25 % от общего расхода, и повысить термический к.п.д. установок с 39 до 52 %.

Однако техническое перевооружение действующих переделов кальцинации с заменой вращающихся печей на печи кипящего слоя и взвешенного состояния требует значительных капиталовложений в глиноземной промышленности. Учитывая значительную стоимость такой реконструкции, ведутся поиски новых

технических решений модернизации действующих участков кальцинации. Так фирмой «*Fives-Cail Babcock*» (Франция) разработаны комбинированные решения, где первичную обработку материала ведут во взвешенном состоянии с последующей кальцинацией во вращающихся печах [5,6]. На этих печах реализована двухступенчатая внепечная под-готовку гидроксида алюминия во взвешенном состоянии с прокалкой во вращающейся печи. Топливо сжигается на расстоянии 30...40 м от холодного обреза печи. Вследствие этого повышение температуры на выходе из печи позволяет проводить сушку и частичную дегидратацию гидроксида алюминия во взвешенном состоянии, что обеспечивает не только снижение удельного расхода топлива, но и получение глинозема с содержанием  $\alpha$ - $Al_2O_3$  порядка 10 %, п.п.п. составляют 0,6...0,7 %.

Подобные технические решения использованы и в работах [7-9], когда для повышения эффективности проходящих процессов в установках с вращающимися барабанными печами часть топлива сжигали в горелке, установленной в газоходе.

Из других известных методов получения металлургического глинозема наибольший интерес представляет гидротермальный способ получения кристаллов  $Al_2O_3$ , который основывается на свойствах системы  $Al_2O_3-H_2O$ . По данным Кеннеди [10], который одним из первых исследовал фазовую диаграмму превращений в системе  $Al_2O_3-H_2O$ , области существования фаз  $Al_2O_3$  имеют вид, показанный на рис. 1.



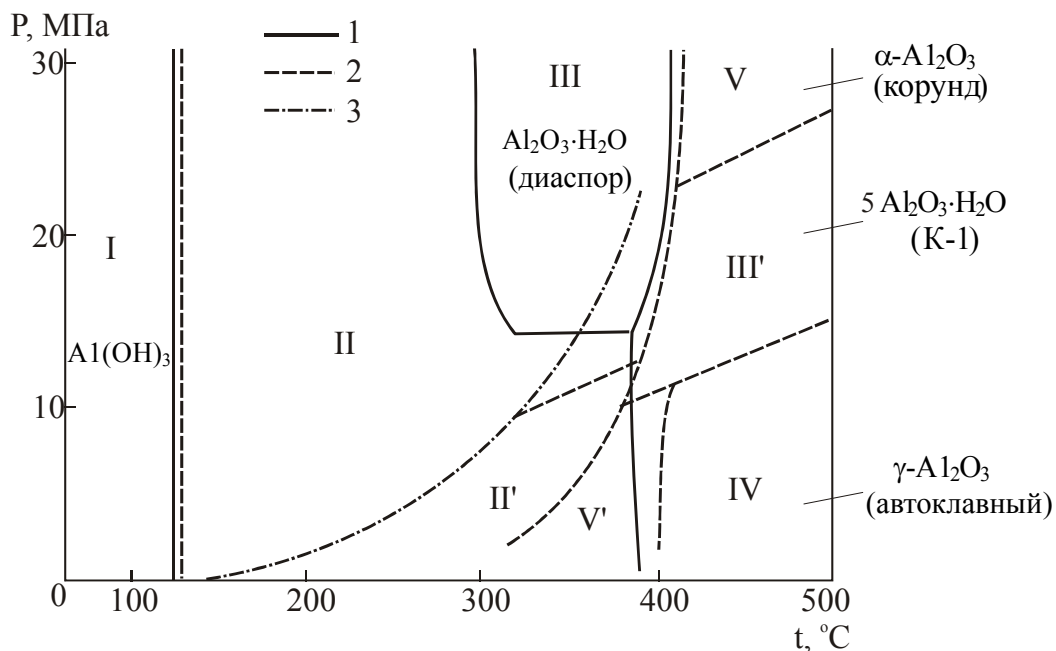
I -  $Al(OH)_3$  (гидраргиллит); II - область стабильного существования бемита;  
 II - область существования метастабильного бемита (диаспор устойчивая фаза);  
 III - область стабильного существования диаспора;  
 IV - область стабильного существования  $\alpha$ - $Al_2O_3$

**Рисунок 1** – Диаграмма превращений в системе  $Al_2O_3-H_2O$  [10]

На основании обобщения диаграмм состояний системы  $Al_2O_3-H_2O$  разных авторов построена обобщенная диаграмма превращений гидроксида алюминия с новыми метастабильными фазами переходных оксидов алюминия (рис. 2).

Кришнер Г. и Торкар К. [11], сопоставляя данные различных авторов, показали, что область стабильности корунда располагается при всех давлениях выше 400 °С. Для сравнения, температура образования  $\alpha$ - $Al_2O_3$  при прокалке в

атмосферных усло-виях располагается выше 1200 °С. При более низких температурах и давлениях выше 14 МПа к ней примыкает поле диаспора, а при давлениях ниже 14 МПа – поле бемита. Кроме того, при температурах 410...490 °С и давлениях 10...25 МПа авторы выделили оксид алюминия, содержащий до 0,2 молей  $H_2O$  на моль  $Al_2O_3$ , и назвали его К-1 формой  $Al_2O_3$  ( $5Al_2O_3 \cdot H_2O$ ), (у других авторов – тодит и акдалаит).



1 -  $p-t$  - диаграмма по Эрвину и Осборну [14],  
 2 -  $p-t$  - диаграмма по Торкару и Кришнеру [11], 3 - линия ликвидуса воды;  
 I -  $Al(OH)_3$  (гидраргиллит); II - область существования стабильного бемита;  
 II' - область существования метастабильного бемита;  
 III - область стабильного существования диаспора;  
 III' - K1 - форма  $Al_2O_3$  ( $5Al_2O_3 \cdot H_2O$ ); IV -  $\gamma-Al_2O_3$  (автоклавный);  
 V - область стабильного существования  $\alpha-Al_2O_3$ ; V' -  $\alpha-Al_2O_3$  (нанокристаллический)

**Рисунок 2** – Диаграммы превращений в системе  $Al_2O_3-H_2O$

При автоклавной обработке гиббсита при давлениях до 15 МПа и температурах 400...500 °С наблюдается образование переходного оксида алюминия, названного «автоклавным»  $\gamma-Al_2O_3$ . Превращение гиббсита в корунд при умеренных давлениях идет через промежуточную фазу бемита, образование которой при высоких температурах происходит достаточно быстро. При высоких давлениях в системе, промежуточной фазой является диаспор.

Превращение  $\gamma-Al_2O_3$  в  $\alpha-Al_2O_3$  происходит через промежуточные метастабильные модификации  $Al_2O_3$ , такие как  $\chi$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  и  $\gamma-Al_2O_3$  [12], которые характеризуются повышенной каталитической и адсорбционной активностью, обусловленной их структурой. Кроме того, наличие паров воды при нагреве позволяет регулировать фазовый состав оксида алюминия при температурах ниже 1000 °С [13].

*Постановка задачи.* Целью работы является изучение фазового состава продуктов термических превращений гидроксида алюминия в неравновесных условиях при давлениях парогазовой фазы до 20,0 МПа и температурах до 1000 °С.

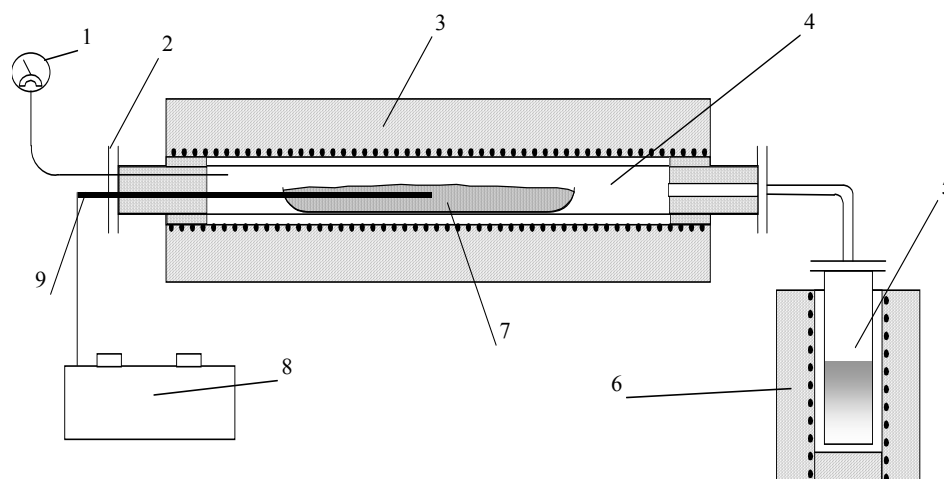
*Методика исследований.* В качестве исходных соединений для исследований использовали гидроксид алюминия марки ХЧ и производственный гидроксид алюминия одного из заводов Украины. Содержание примесей в гидроксиде алюминия соответствовало требованиям ГОСТа (% вес.):  $Na_2O$  - 0,38;  $SiO_2$  - 0,015;  $Fe_2O_3$  - 0,04;  $TiO_2$  - 0,003. Образцы гидроксида алюминия подвергали термической обработке на специальной экспериментальной установке (рис. 3), состоящей из реакционного автоклава 4 емкостью 2000 см<sup>3</sup>, который посредством фланцевых соединений 2 соединен с греющим автоклавом 5 емкостью 100 см<sup>3</sup>, которые нагревают в специальных печах 3 и 6. Герметичность системы автоклавов обеспечивали паронитовые прокладки, расположенные во фланцевых соединениях. Контроль давления в системе выполняли при помощи манометра 1, а температуры нагрева - при помощи термопар типа ППР, установленных непосредственно возле внешних стенок автоклавов.

Для проведения синтеза в реакционный автоклав помещали навеску исходного материала (гидроксида алюминия на специальной никелевой лодочке 7). В греющие автоклавы заливали дистиллированную воду (до 80 см<sup>3</sup>) и герметизировали систему.

Реакционный автоклав разогревали до заданной температуры, а его стационарный температурный режим обеспечивали при помощи блока высокоточного регулирования температуры. Экспериментально установлено, что для достижения заданного давления парогазовой смеси в системе необходимо обеспечить нагрев автоклава 5 до температуры 250...350 °С.

С момента достижения в системе заданного давления паров воды и температуры синтеза в реакционном автоклаве начинали отсчет времени синтеза.

По окончании опыта печи отключали, автоклавы охлаждали до комнатной температуры, производили разгерметизацию системы и извлечение лодочки с синтезированным продуктом.



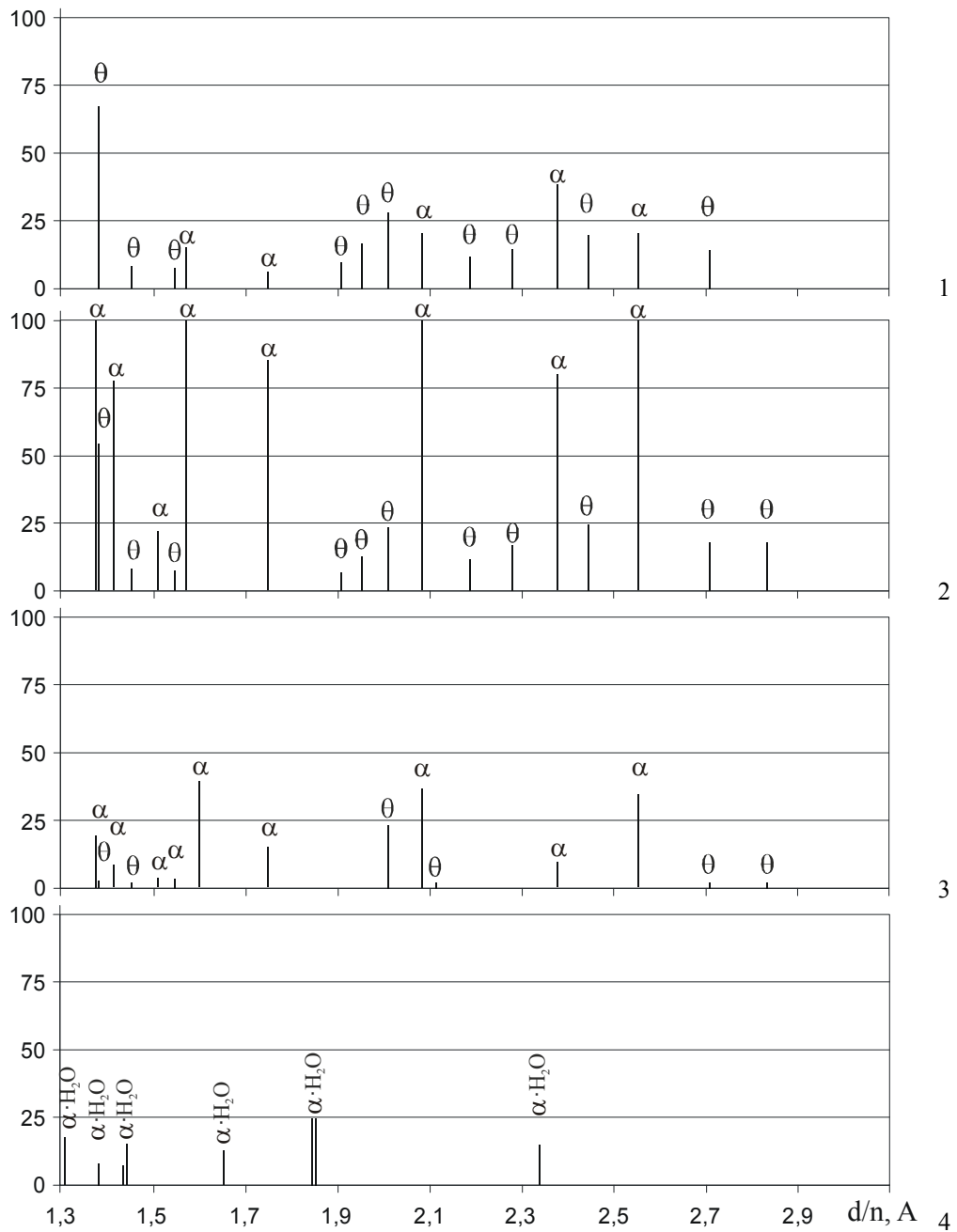
*Обозначения в тексте*

**Рисунок 3** – Принципиальная схема экспериментальной установки

Термопаровую обработку гидроксида алюминия проводили при температурах 450...1000 °С. Продолжительность термообработки при заданных условиях составляла от 0,5 до 4,0 ч.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов осуществляли на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-УМ1 в излучении медного катода с никелевым фильтром в режиме сканирования при напряжении 30 кВ и силе тока 10 мА, а идентификацию фаз – по данным таблиц работы [14].

Интегральную интенсивность дифракционных максимумов оценивали по величине площади пиков. Для  $\alpha$ -модификации использовали пики с  $d/\lambda$ , равным 2,08 и 1,60 Å. В качестве эталонных смесей использовали бемит и  $\alpha$ -фазу оксида алюминия, полученные соответственно при 350 и 1300 °С и атмосферном давлении. Суммарная погрешность количественных ошибок составляла не более 10 %, что связано с погрешностями определения площади пиков, чувствительностью аппаратуры и природой образцов.



1.  $T$  - 600 °С,  $P$  - 0,8 МПа,  $\tau$  - 1,0 ч; 2.  $T$  - 700 °С,  $P$  - 0,5 МПа,  $\tau$  - 1,0 ч;  
3.  $T$  - 800 °С,  $P$  - 0,2 МПа,  $\tau$  - 1,0 ч; 4.  $T$  - 450 °С,  $P$  - 8,6 МПа,  $\tau$  - 4,0 ч

**Рисунок 4** – Штрих-рентгенограммы образцов гидроксида алюминия после перекристаллизации при разных режимах

*Результаты исследований.* При кальцинации при обычных условиях в интер-вале температур 900...1200 °С образуются преимущественно  $\gamma$ - и  $\alpha$ - $Al_2O_3$  с незначительной долей  $\theta$ - $Al_2O_3$ .

После термопаровой обработки при 650 °С и давлении 1,0 МПа образец представляет собой смесь преимущественно  $\alpha$ - и  $\theta$ - $Al_2O_3$ . По-видимому, в образцах совместно присутствуют  $\theta$ - и  $\delta$ - $Al_2O_3$ , учитывая, что рентгенограммы  $\theta$ - $Al_2O_3$  и  $\delta$ - $Al_2O_3$  состоят из большого количества довольно узких линий, многие из которых совпадают. Их оценку проводили по соотношению интенсивностей линий 2,73 и 1,99 Å, которое для  $\delta$ - $Al_2O_3$  составляет примерно 0,4, тогда как для  $\theta$ - $Al_2O_3$  – 1,25 [17]. Различие состоит, в основном, в разном соотношении интенсивностей линий 2,73 и 1,99 Å, которое меньше для  $\delta$ -формы [14,<sup>15</sup>].

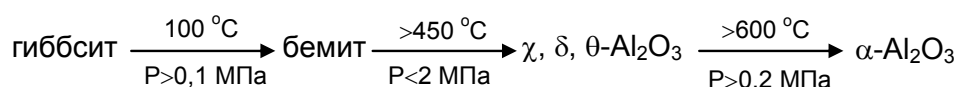
Было проведено более 300 опытов перекристаллизации гидроксида алюминия в интервале температур 450...1000 °С и давлений 0,1...8,6 МПа. Штрих-рентгено-граммы некоторых образцов, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что уже при температуре 800 °С и давлении 0,2 МПа в течение 0,5 ч и при температуре 650 °С и давлении 0,8 МПа в течение 1,0 ч продукт термообработки представлен, в основном,  $\alpha$  и  $\theta$ - $Al_2O_3$  и соответствует рентгенографическим характеристикам продукционного глинозема.

По полученным данным можно выделить условную границу существования промежуточной фазы  $\theta$ - $Al_2O_3$  в неравновесных условиях при переменных температурах и давлении. Эта граница располагается вблизи линии с граничными условиями: давление 0,2 МПа, температура 800 °С – давление 0,8 МПа, температура 600 °С.

При значениях давления ниже 3 МПа при температуре 475 °С и при изотермической выдержке 4 ч состав продуктов термопаровой перекристаллизации становится полиминеральным, наряду с пиками бемита и  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , фиксируется наличие максимумов, отвечающих целому ряду соединений гидроксида алюминия (рис. 4).

Этот факт можно объяснить тем, что при низких значениях давления пара уменьшается скорость процессов перекристаллизации, а, следовательно, понижается скорость приближения системы к равновесию. В такой ситуации возможно одно-временное существование различных переходных форм оксигидроксидов и оксидов алюминия – от бемита, быстро образующегося из  $Al(OH)_3$  до равновесного  $\alpha$ - $Al_2O_3$ .

Последовательность стадий дегидратации и превращения гиббсита при термо-паровой перекристаллизации зависит от условий проведения процесса и может быть представлена примерной схемой:



Следует отметить, что наличие в системе неравновесных форм оксида алюми-ния при сравнительно небольших значениях давления воды может быть объяснено понижением скорости гидратационных процессов. Таким образом, с понижением значений скорости перекристаллизации и гидратации, а также одновременным увеличением скорости дегидратации, связанным с уменьшением давления воды в автоклаве, можно ожидать образования и относительно длительного существования различных неравновесных форм оксида алюминия, что подтверждается полученными экспериментальными данными.

#### *Выводы*

1. Определены условия термopаровой обработки  $Al(OH)_3$  обеспечивающие повышение доли высокотемпературных активных модификаций оксида алюминия в составе глинозема: температура – 600...800 °С, давление – более 0,2 МПа, длительность обработки – 1...3 ч.

2. Экспериментально установлена возможность формирования модификаций  $\alpha-Al_2O_3$  в интервале температур 600...800 °С при давлении парогazовой фазы более 0,2 МПа.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Лайнер, А. И.* Производство глинозема [Текст] / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, И. З. Певз-нер – М. : Металлургия, 1978. – 344 с. – Библиогр. : с. 331-344.
2. Calcination of alumina hydrate [Text] : Pat. 1203661 FR. / *Thomas D. Heath*; Door Oliver Inc; 1961, № 4.
3. *Raahauge, B. E.* Calcination - the interface between refiner and smelter [Text] / B. E. Raahauge // Proc. Third Int. Alumina Quality Workshop. – New Soutr Wales, Australia (October 17-21, 1993). – P. 121-157.
4. *Lussky, E. W.* // Light Metals. – 1980. – Vol. 109. – P. 69-76.
5. Calcination installation for producing various grades of alumina and a method of operation [Text] : Pat. 2144206 GB. / *J. Lebesgue*, M. Wattelle. – Prior. 28.07.1983; publ. 27.02.1985.
6. Process for operating a calcination plant for the production of several grades of alumina [Text] : Pat. 2552750 FR / *J.-P. Henin*, A. Pinoncely. – Prior. 30.09.1983; publ. 05.04.1985.
7. *Pinoncely, A.*, Tsouria K. // Light Metals. – 1995. – Vol. 124. – P. 113-120.
8. *Дуда, В.* Цемент [Текст] : пер. с нем. Е. Ш. Фельдмана ; под ред. Б. Э. Юдовича. – М. : Стройиздат, 1981. – 464 с. – Библиогр. : с. 444-459.
9. Process for making an anhydrous alumina product consisting principally of alpha alumina from alumina hydrate [Text] : Pat. 1253318 FR. – Prior. 28.10.1959; publ. 10.02.1961.
10. *Kennedy, G. C.* Phase relations in the system of  $Al_2O_3-H_2O$  at high temperatures and pressures / G. C. Kennedy // American Journal of Science. – 1959. – Vol. 257. – P. 563-573.
11. *Krishner, H.* Microcrystalline active corundum / H. Krishner, K. Tokar // Science of Ceramics. - 1962. – Vol. 1. – P. 63-76.
12. ASTM. Special Technical Publication. Diffraction Data Cords and Alphbetical and Yronped Numerical Index of X-Rau Diffraction Data Philadelfia. 1946. – 63 с.
13. *Насекан Ю. П.* Особенности термopаровой обработки гидроксида алюминия при темпе-ратурах выше 100 °С [Текст] / Ю. П. Насекан, В. Н. Очинский // Теория и практика металлургии. – 2011. – № 3-4 (80-81). – С. 93-97.
14. *Erwin, C. J.* The system  $Al_2O_3-H_2O$  / C. J. Erwin, E. E. Osborn // The Journal of Geology. – 1951. – Vol. 59 (4). – P. 381-394.
15. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов [Текст] / под ред. Б. Г. Линсена. – М



: Мир, 1973. – 653 с. – Библиогр. : с. 643-645.

Стаття надійшла до редакції 30.11.2011 р.  
Рецензент, проф. Г.О. Колобов