- 7. Boudart M., Delbonille A. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 19. p. 65.2.
- 8. Li Nan. Ke Chang-ming Sci. Sintes, 1984, v. 16, Ne 2, p. 91.
- 9. Purnell S. N., Walsh R. Proc. Roy. Soc., 1966, ser. A2'3, p. 543.
- 10. Farrow R. F. C. J. Electrochem. Soc., 1974, v. 121, № 7, p. 899.
- 11. Аватян В. В., Арутюнян Г. А., Мартоян Г. А., Налбандян А. Б., Шавард А. А.— Кин. и кат., 1980, т. 21, № 6, с. 1592.
- 12. Азатян В. В. Новые закономерности в газофазных разветвленно-цепных процессах. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. М., ИХФ АН СССР, 1979.

Арманский хижический журнал, т. 43, № 1, стр. 14—19 (1990 г.)

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862.22:661.862.23:621.926.085:669.712.004.82

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИДОВ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

# А. А. ХАНАМИРОВА, Б. В. НИКОГОСЯН, Б. Н. СИМОНЯН, Л. П. АПРЕСЯН, К. Ж. СОГОМОНЯН и Р. М. БАБАЯНЦ Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван Поступило 16 IX 1987

Исследовано влияние механической обработки в планетарной мельнице на дисперсность, фазовый состав различных гидроксидов алюминия и технического глинозема, удаление примеси щелочных ионов при промывке водой, а также на продесс термического разложения гидроксидов алюминия. Показдно, что в оптимальных условиях такой обработки получается малощелочной тонкодисперсный глубокопрокаленный глинозем, находящий широкое применение в народном хозяйстве.

Табл. 3, библ. ссылок 8.

Известно, что при механическом измельчении твердых тел происходит не только их диспергирование, но и образование новых дефектов на поверхности и в объеме частиц, аккумулирование ими части подведенной механической энергии и их активирование [1, 2]. Нами было исследовано поведение при обработке в планетарной мельнице крупнодисперсных технических гидроксида и оксида алюминия, получасмых из бокситов традиционным способом, и тенкодисперсного гидроксида алюминия, выделяемого [3] из отходов преизводства конденсаторной фольги («анодных шламов»).

Изучены технический гидроксид алюминия (ТГА), представленный гидраргиллитом (ГГ) с содержанием основной примеси 0,43% R<sub>2</sub>O (по Na<sub>2</sub>O)\*, технический глинозсм (ТГ), состоящий из 35% α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 65% γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и солержащий 0,39% R<sub>2</sub>O (по Na<sub>2</sub>O), и гидроксид алюминия, полученный путем промывали анодных изламов горачей (80°) дистиллированной водой при масс. отн. T: Ж = 1:4

<sup>\*</sup> Содержание примесей в гидроксидах алюминия приведится в пересчете на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(АГА), представленный байеритом (БР) с содержанием 0,33% R<sub>2</sub>O.

Механическая обработка исследуемых проб проводилась в центробежной планетарной мельнице при скоростях планетарного вращения барабанов (W) 190-320 об/мин, продолжительности (т) 5-50 мин, постоянной массе измельчающих шаров (Q), массе загружаемых ТГА, ТГ или АГА (q) 0,5-20 г, массе добавки хлорида аммония (q1) 0-2% (по отношению к q). Термическое разложение гидроксидов алюминия проводилось в силитовой печи при постоянной скорости подъема температуры 7 град/мин до задаваемых значений. Для определения размеров монокристаллов и агрегатов, содержания в пробах ТГА и АГА остаточных содержаний ГГ и БР и структурно разупорядоченных фаз (СРФ), фазово-минералогического состава исходного ТГ и активированного глинозема применялись кристаллооптический [4] и рентгенографический методы, для определения примесн щелочи-методы химического пламенно-фотометрического И анализов [4].

Из рассмотрения экспериментального материала можно заключить следующее.

При обработке в мельнице ТГА и ТГ увеличивается дисперсность их частиц, нарушается кристаллическая структура и тем в большей степени, чем выше значения W, т и Q/q (табл 1). Нарушение кристаллической структуры ТГА приводит к превращению ГГ в разупорядоченную фазу того же брутто-состава Al (OH) и с тем же основным мотивом, что и исходная проба, о чем свидетельствует уменьшение и уширение ников на дифрактограммах механически активированных проб по сравнению с дифрактограммой исходного ТГА. Нарушение кристаллической структуры ТГ сопровождается уменьшением устойчивости кристаллических решеток α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, преобразованием их в кристаллические решетки стабильных для данных условий менее плотных низкотемпературных фаз, смещением фазовых равновесий. При этом α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с плотностью (D, г/см<sup>3</sup>) 3,95 по мере увеличения интенсивности механического воздействия последовательно трансформируется в  $\gamma_{\rm B}$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с  $D = 3,70, \gamma_{\rm H}$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с D =3,35 и в АЮОН (бемит) с D = 3,15. При больших значениях W II Q/q как процесс диспергирования, так и структурные нарушения ТГА и ТГ завершаются в основном за первые 5 мин обработки. Примесь щелочи, входящей в состав остатков маточного раствора, включенного в кристаллическую структуру ТГА и ТГ и заполняющего межкристальное пространство в сростках кристаллов [5] в результате разрушения последних в процессе механической обработки, передвигается на их поверхность, с которой она удаляется при промывке активированных ТГА и ТГ горячей (80°) дистиллированной водой при масс. отн. Т: Ж = 1:10 (табл. 1). Измельчение ТГА и ТГ в планетарной мельнице в присутствии хлорида аммония, нейтрализующего высвобождающуюся щелочь уже в барабанах мельницы, способствуст более полному ее удалению при дальнейшей промывке водой активированных проб. Кратковременная (5 мин) механическая обработка ТГА в планетарной мельнице (табл. 1) приводит к значительно большему диспергированию, разупорядочению его кристаллической структуры и миграции щелочи, чем длительное (6—10 ч) термическое воздействие на него при температурах 250—350° [6].

Таблица ]

Влияние условий механической активации технического гидроксила алюминия и технического глинозема на их дисперсность и содержание примеси шелочи

Условия механи- ческой активации			x	арактерист	вированных и	προσ			
		-			arper	аты			
W, 0б мин	q, z	т, мин	СРФ (для ТГА) или z-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (для TГ), %	размер монокри- сталлов, мкм	размер, жкж		R <sub>2</sub> () (по Na <sub>2</sub> O), <sup>0/0</sup>	Уд <b>аление</b> R <sub>2</sub> O, ⁰/₀	
			техн	ический ги;	цроксид ал	юминия		15 12	
-		_	0	4-13	13-105	10	0.170	60,5	
-		5	92	1-5.2	4-60	60	0,132	69,3	
190	0,5	30	95	1—5,2	4-60	60	0,085 (0,015*)	80,2 (96,5*)	
	20	5	17	3-13	495	15	0,167	61,2	
		60	60	2-7,8	4-80	35	0,144 (0,052*)	66,5 (87,9*)	
260	20	30	47	3—10,4	4-75	35	0,135 (0,050*)	68,6 (88,4*)	
320	0,5	5	99	1-5,2	4-40	70	0,070	93,7	
		15	99	15,2	4-40	70	0,00	100	
		5	45	3-13	4-80	20	0,154	64,2	
	20	60	93	2—7,8	4-65	45	0,076	82,3	
				техничеси	ий глиноз	EM		1.1	
			35	4-13	13-110	10	0,180	54,2	
-		5	5	1-3	4-40	80	0,116	70,6	
190	0,5	15	2	1—3	435	83	0,085 (0,063*)	78.5 (84.114)	
	20	30	14	1-5,2	4-45	60	0,156	60.5	
		60	10	1-5,2	4-40	65	0.147	62,5	
260	20	60	6	1-3	4-40	70	0,118 (0,070*)	70,1 (82,3*)	
320	0,5	5	0	1-3	4-35	85	0,090	77,2	
		15	0	1-3	4-30	90	0,056	85.8	
-	20	30	4	15,2	4-4)	70	0,1(4 (0,067*)	73.7 (83,0*)	

\* Механическая активация с  $q_1 = 2^{0}/_{0}$ .

Повышение значений W, т и Q/q при механической активации тонкодисперсного АГА способствует унеличению количества отдельных монокристаллов (при больших значениях Q/q) и количества мелкой фракции агрегатов за счет измельчения фракции (< 10 мкм),

16

однако мало влияет на размеры монокристаллов, в основном находящиеся в узком интервале 0,5-2 мкм (табл. 2). Даже в самых интенсивных условиях механической обработки АГА не удалось получить монокристаллы меньшего, чем 0,5-1 мкм размера, являющегося, повидимому, пределом сухого тонкого измельчения гидроксида алюмииня [7]. При длительной интенсивной обработке АГА наблюдается не измельчение, а агрегирование частиц, т. е. имеет место «масштабный фактор» [7], когда прочность частиц увеличивается при приближении их к критическому размеру и высокодисперсные частицы под действием ван-дер-ваальсовских сил начинают взаимодействовать друг с другом. Однако и после прекращения диспергирования продолжается механическая активация частиц АГА и удаление из них примеси щелочных ионов при промывке горячей (80°) дистиллированной водой при масс. отн. Т: Ж = 1:5.

Таблица 2

Условия механи- ческой активации			Характеристика промытого активированного гидроксида алюминия								
W. 06/мин		т, мин	монокристалы			агрегат					
	q, 2		размер, мкм	коли- чество, <sup>0</sup> /0	размер, мкм	коли фракц	ичество ий ( <i>мкм</i> ), <sup>0</sup> /0	R <sub>3</sub> O (по Na <sub>3</sub> O), <sup>0</sup> /0	Удаление R <sub>2</sub> O, %		
						-5,2	5,2-7,8				
-	-	-	0,5-5,2	0	3—10,4	6 <b>0</b>	30	0,130	60,6		
		5	0,5-2	6	3-7,8	83	11	0,070	78,8		
190	0,5	60	0,5-2	7	3-5,2	93		0,041	87,6		
	20	5	0,5—2	0	3-7,8	73	27	0,090	72,7		
		60	0,5-2	0	3-7,8	81	19	0,060	81,8		
320	0,5	5	0,5-2	8	3-7,8	83	9	0,056	83,0		
		60	0,5—1	10	3-5,2	90	_	0,035	89,4		
	20	5	0,5-2	0	3-7,8	3	17	0.072	78,2		
		60	0,5-2	0	3-7,8	88	12	0,067	79,7		

 Влияние условий механической активации гидроксида алюминия, выделенного из анодных шламов, на его дисперсность и содержание примеси щелочи

При термическом разложении активированных ГГ и БР фазовые превращения их в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходят с большей скоростью, при меньших экспозициях и более низких температурах, чем исходных проб ТГА и АГА (табл. 3). Это может быть объяснено более высоким энергетическим состоянием активирсванных проб, освобождением аккумулированной энергии, происходящим при их нагревании, достаточной подвижности атомов для образования равновесных при давной температуре фаз [1, 2]. Так, например, глубокопрокаленный глинозем, содержащий 100%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получается при нагревании исходного АГА при 1200—1350° в течение 24—14 ч [8], а активированного в самых мягких условиях—при 1125° и продолжительности 3—5 ч (табл. 3).

Из ЛГА и ТГА, подвергнутых механической активации прп т = 30 ж.ш., q = 20 г и, соответстверчо, при W = 190 и 260 сб/жин,

na kaya Aper

Армянский химический журнал, XLII, 1-2

 $q_1 = 0$  и 0,2 г, промывке водой и термическому разложению при температуре 1125° без минерализатора (для АГА) или в присутствии смешанного минерализатора (0,3% MgO+2,5% NH<sub>4</sub>Cl) (для ТГА), образуется малощелочной (~0,07% R<sub>2</sub>O) высокодисперсный (95% частиц  $\leq 2$  мкм) глубокопрокаленный глинозем. Такой глинозем удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к глинозему для специальной корундовой керамики и огнеупоров [3, 4] и других ответственных областей народного хозяйства. В определенных условиях механической активации ТГ (W = 260 об/мин,  $\tau = 60$  мин, q = 20 г,  $q_1 = 0,4$  г) из него также может быть получен малощелочной (~0,07% R<sub>2</sub>O) дисперсный (80% частиц  $\leq 15$  мкм) глинозем, пригодный для производства огнеупорных масс и пластинчатого корунда.

Таблица 3

Условия механической активации		Температура и продолжительность нагревания, ч									
W. об/мин	q, z	т. .мин	1125°					1175°			
			0,5	1	3	5	7	1	3	5	7
	- 19		техни	чески	й гидро	всид а	люмин	RR			
	-	_	0	1	12	21	35	13	25	36	45
	0.5	5	13	20	34	45	58	35	50	63	75
190	0,5	30	16	23	42	54	65	39	57	69	81
	20	60	7	11	30	41	52	27	44	56	65
260	20	30	6	11	31	45	55	32	55	68	79
12.2	0,5	5	51	80	100	100	100	96	100	100	100
320		15	75	100	100	100	100	100	100	100	100
	20	60	40	52	75	90	100	60	100	100	100
	0	гнд	рокси.	д адюм		з анод	ных ш	ламов	-		
_	_	_	0	0	0	0	0				
		5	11	20	70	100					
100	20	15	25	44	100	100					
190	20	60	47	68	100	100	-				

Влияние механической активации на образование «-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при термическом раздожении гидроксидов алюминия

Таким образом, показано, что при механической обработке ТГА и ТГ в планетарной мельнице имеет место их диспергирование, нарушение кристаллической структуры с образованием структурно разупорядоченной фазы (для ТГА) и низкотемпературных фаз с меньшей плотностью (для ТГ), миграция щелочных ионов из межкристального пространства на поверхность кристаллов. При аналогичной обра ботке АГА также наблюдаются механическая активация и высвобождение примеси щелочи, но диспергирование и нарушение кристаллической структуры менее значительны, чем для ТГА, по-видимому, благодаря «масштабному фактору». Предложен эффективный спо-

ł

соб получения малощелочного высокодисперсного глубокопрокаленного глинозема из технических гидроксида и оксида алюминия и из отходов производства фольги, использующий для интенсификации всех стадий этого процесса изменение физико-химических свойств ТГА, ТГ и АГА в оптимальных условиях их механической активации.

## ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԱԼՑՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՖԻԶԻԿԱ–ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎԱ8ՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՑԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Բ. Վ. ՆԻԿՈՂՈՍՑԱՆ, Բ. Ն. ՍԻՄՈՆՑԱՆ Լ. Վ. Վ. ԱՎՐԵՍՑԱՆ, Կ. Ժ. ՍՈՂՈՄՈՆՑԱՆ և Ռ. Մ. ԲԱԲԱՑԱՆՑ

Ուսումնասիրված է պլանհտար աղացում մհխանիկական մշակման աղդհցունյունը տարբեր հիդրօբսիդների և ալյումինի տեխնիկական օբսիդի մանրատվածունյան, ֆաղային կառուցվածքի վրա, ջրով մշակելուց հետո հիմնային իոններից խառնուրդի հեռացման, ինչպես նաև ալյումինի հիդրօբսիդների ներմիկ բայբայման պրոցեսի վրա։ Յույց է տրված, որ նման մշակման օպտիմալ պայմաններում ստացվում է ցածր հիմնայնունյան, խիստ մանրատված, խորը նրծված կավահող, որը լայն կիրառունյուն է գտել ժողովրրդական տնտեսունյան մեջ։

STUDY OF INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF HYDROXIDES AND ALUMINIUM OXIDE

A. A. KHANAMIROVA, B. V. NIKOGHOSSIAN, B. N. SIMONIAN . L. P. APRESSIAN, K. Zh. SOGHOMONIAN and R. M. BABAYANTS

The influence of mechanical activation on dispersity, phase composition of aluminium oxide and hydroxide, removal of impurities by water washing, as well as on the thermal decomposition aluminium hydroxide has been studied in a planetary centrifugal mill.

It has been shown that at optimal conditions of such treatment a poor—alkaline and fine disperse alumina is obtained which is widely used in the industry.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Ходиков Г. С. Физика измельчения. М., Наука, 1972, 307 с.
- 2. Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г. Усп. хим., 1971, т. 40, № 10. с. 1833.
- 3. Ханамирова А. А., Никогосян Б. В., Апресян Л. П., Симонян Б. Н. Комплексное использование минерального сырья, 1984, № 1, с. 62.
- 4. Глинозем. ГОСТ 6912-74, 13583.5-81, 25733-83, 25734-83; СТ СЭВ 455-77.
- 5. Ханамирова А. Л. Глиносем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1983, 243 с.
- 6. Ханамирова А. А., Никогосян Б. В., Апресян Л. П., Симонян Б. Н. Комплексное использован с минерального сырья, 1985, № 2, с. 56.
- 7. Ребиндер П. А. Физикс-химическая механика. Новая область науки. М., Знание, 1958, сер. IV, № 39—40, с. 3.
- 8. Ханамирова А. А., Симонян Б. Н., Никогосян Б. В., Апресян Л. П. Комплекс ное использование минерального сырья. 1984, № 4, с. 57.