

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №1, 2008 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.712.002.68:661.862.22:620.184.4

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОЩЕЛОЧНОГО ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО
КОРУНДА ИЗ ГЛИНОЗЕМНОЙ ПЫЛИ

А. А. ХАНАМИРОВА, Л. П. АПРЕСЯН и А. Р. АДИМОСЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 X 2006

Исследован состав глиноземной пыли, улавливаемой рукавными фильтрами силосных башен алюминиевого завода. Обосновано предположение, что такая пыль является продуктом механической активации технического глинозема и принципиально отличается от пыли, улавливаемой электрофильтрами печей кальцинации глинозема. Разработан способ переработки глиноземной пыли на высокодисперсный неагрегированный корунд.

Библ. ссылок 14.

Технический глинозем образуется при обжиге во вращающихся барабанных печах технического гидроксида алюминия, выделяемого из алюминатных растворов. В результате термического разложения происходят дегидратация и структурные преобразования гидроксида алюминия, уплотнение частиц, их перемещение по всей длине печи, значительное увеличение дисперсности материала и образование внутри печи большого количества пыли. Мелкие частицы, образующие в печи глиноземную пыль, увлекаются отходящими топочными газами и улавливаются электрофильтрами. Как правило, уловленная пыль возвращается обратно в барабанную печь. Из холодильников печей кальцинации глинозем по трубопроводам под давлением сжатого воздуха с большой скоростью перекачивается на приемный склад, а оттуда – в силосные башни. При пневмотранспортировании по трубопроводам, а затем сверху вниз в силосных башнях высотой 20-30 и диаметром 10-15 м глинозем подвергается различным перегрузкам – частицы глинозема

разрушаются и происходит их сегрегация, т.е. отделение мелких частиц от крупных [1]. При этом крупные частицы оседают на дно, а полидисперсная глиноземная пыль поднимается вверх. По существующей на большинстве заводов технологии вверху силосных башен установлены многорукавные фильтры для очистки аспирационного воздуха, а пыль, осажденная на фильтрах, либо сбрасывается обратно в силос, где она смешивается с производственным глиноземом, либо выбрасывается. Однако исходя из требований, предъявляемых к глинозему для электролитического получения металлического алюминия, можно заключить, что смешивание крупного глинозема с мелкой пылью в силосной башне весьма нежелательно. Мелкие зерна Al_2O_3 , вследствие избыточной поверхностной энергии, обладают большой силой когезии, притягиваются друг к другу, слипаются, и потому такой глинозем имеет плохую текучесть. Глиноземная пыль, содержащая значительное количество влаги, обладает повышенной гигроскопичностью. Влага, попадая в электролизеры, вызывает разложение криолита. С влагой глиноземной пыли в электролит вносятся ионы H^+ , которые, разряжаясь на катоде, увеличивают содержание водорода в металлическом алюминии и снижают выход по току, а адсорбируясь на аноде, приводят к его пассивации [1-3]. С уменьшением доли $\alpha-Al_2O_3$ в глиноземной пыли повышаются потери фтора при разложении мелкого глинозема в криолитном расплаве [2,3]. Содержащиеся в глиноземной пыли оксиды щелочных металлов, включенные в кристаллическую решетку глинозема, более отрицательные, чем алюминий, при высоких температурах электролиза вступают во взаимодействие с электролитом и фторидом алюминия и разлагают их [3].

Состав, свойства и возможность утилизации глиноземной пыли, улавливаемой рукавными фильтрами силосов глиноземных и алюминиевых заводов, насколько нам известно, до настоящего времени не исследовались. Но несмотря на это совершенно очевидно, что, во-первых, при смешивании глиноземной пыли с производственным глиноземом будет ухудшаться его качество и нарушаться технологический и энергетический режимы работы электролизеров и, во-вторых, утилизация такой пыли безусловно перспективна. Глиноземная пыль, собираемая в рукавных фильтрах силосных башен, прошла технологическую и теплотехническую обработку, она аккумулирует в себе большие запасы тепловой и химической энергии и в связи с этим обладает ценными технологическими свойствами.

Целью нашей работы было исследование химического, дисперсного и фазово-минералогического составов глиноземной пыли, улавливаемой фильтрами силосной башни алюминиевого завода, и обоснование возможности ее применения в различных областях народного хозяйства.

Экспериментальная часть

Исследованию подвергались несколько проб технического глинозема из холодильников печи кальцинации одного из алюминиевых заводов и пробы глиноземной пыли из рукавных фильтров силосной башни после пневмотранспортирования в нее того же глинозема.

Химический, фазовый и дисперсный составы технического глинозема, глиноземной пыли и корунда определяли стандартными методами химического (ГОСТы 25542.4-83–25542.6-83), кристаллооптического (на поляризационном микроскопе "ПОЛАМ" Р-112) (ГОСТы 25733-83 и 25734-83), и рентгенофазового (на дифрактометре "ДРОН-4" с использованием $\text{Cu}_K\alpha$ -излучения и никелевого фильтра) анализов. Полученные дифракционные положения максимумов и их интенсивности сравнивали с набором межплоскостных расстояний, характерных для различных модификаций Al_2O_3 по американской картотеке ASTM. Присутствие корунда (α - Al_2O_3) отмечалось на дифрактограммах интенсивными ($I = 92, 100, 85$) линиями с межплоскостными расстояниями $d = 2,55; 2,09; 1,06\text{Å}$, характерными для корунда.

Ниже приводятся усредненные (из нескольких проб) характеристики технического глинозема и глиноземной пыли.

Технический глинозем содержал в виде основных примесей, масс. %: $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ – 0,395 (из них $\text{R}_2\text{O}_{\text{отм.}}$ – 0,215, $\text{R}_2\text{O}_{\text{неотм.}}$ – 0,139, $\text{R}_2\text{O}_{\text{нераств.}}$ – 0,041), SiO_2 – 0,039, Fe_2O_3 – 0,032, п.п.п.+ вл. – 0,91. В глиноземной пыли содержалось, масс. %: $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ – 0,394 (из них $\text{R}_2\text{O}_{\text{отм.}}$ – 0,292, $\text{R}_2\text{O}_{\text{неотм.}}$ – 0,061, $\text{R}_2\text{O}_{\text{нераств.}}$ – 0,040), SiO_2 – 0,038, Fe_2O_3 – 0,032, п.п.п.+ вл. – 5,2.*

Технический глинозем состоял из следующих фаз, масс. %: α - Al_2O_3 – 35,5, ($\alpha+\theta$)- Al_2O_3 – 29,5, $\gamma_{\text{в}}$ - Al_2O_3 – 27, $\gamma_{\text{н}}$ – Al_2O_3 и продукты слабой прокалики гидроксида алюминия – 8, а в глиноземной пыли обнаружено, масс. %: α - Al_2O_3 – 2,5, ($\alpha+\theta$)- Al_2O_3 – 10,5, $\gamma_{\text{в}}$ - Al_2O_3 – 48, $\gamma_{\text{н}}$ - Al_2O_3 и продукты слабой прокалики – 39.**

Дисперсный состав технического глинозема, *мкм*: 5% отдельных монокристаллов размером 4-12, размер агрегатов – 13-110 (из них 11% (-15), 6% (15-26), 23% (26-40), 22% (40-65), 28% (65-100), 5% (более 100)). Дисперсный состав глиноземной пыли, *мкм*: 4% отдельных монокристаллов размером 1-3, размер агрегатов 4-38 (из них 72% (-15), 20% (15-26), 4% (26-40)).

Как видно, общий химический состав глиноземной пыли по сравнению с техническим глиноземом остался практически неизменным, но в пыли в среднем на 35,8% повысилось содержание отмываемой щелочи за счет уменьшения содержания неотмываемой щелочи, в 5,7 раз увеличилось количество п.п.п. + вл., в 14,2 раза

** $\gamma_{\text{н}}$ - Al_2O_3 и $\gamma_{\text{в}}$ - Al_2O_3 – низко- и высокотемпературная формы γ - Al_2O_3 , образующиеся при температурах 400-500 и 800°C; α - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 – переходные высокотемпературные модификации Al_2O_3 , кристаллизующиеся при температурах ~1000 и 1050-1100°C, соответственно [5].

уменьшилось содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ за счет увеличения содержания более низкотемпературных фаз, в 6,6 и 3,3 раза увеличилось содержание мелких фракций –15 и 15-26 мкм, соответственно. При этом диспергирование глинозема происходит не только за счет измельчения всех агрегатов крупных и средних фракций, но и за счет четырехкратного измельчения отдельных монокристаллов.

Для получения из глиноземной пыли малощелочного высокодисперсного монофракционного неагрегированного корунда нами был разработан следующий способ. Глиноземная пыль (и для сравнения исходный глинозем) промывались горячей (60°C) дистиллированной водой при масс.отн. Т : Ж, равных 1:5, 1:10, 1:20. После такой промывки содержание $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ снизилось до 0,170, 0,143, 0,095% (в глиноземной пыли) и до 0,256, 0,205, 0,180% (в исходном глиноземе), содержание остальных примесей и в пыли, и в глиноземе не изменилось. Промытая глиноземная пыль, содержащая 0,095% $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ.}}$, подвергалась термохимической обработке в электрической печи с силитовыми нагревателями со скоростью подъема температуры $7 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ в присутствии смешанных минерализаторов (1-3 % B_2O_3 , 2-5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 0,5-1,0% AlF_3 , 0,2-2,0% NH_4F) и 0,5-2,0% субмикрочистоты малощелочного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, отдельно полученного нами из аморфных прекурсоров [6], при $1050\text{-}1175^\circ\text{C}$ и продолжительности 1-5 ч. Определены оптимальные условия термохимической обработки (температура – 1075°C , продолжительность – 3 ч, добавка – 0,5% AlF_3 (или 2% NH_4F) + 1,2% B_2O_3 + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 1% субмикрочистоты $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), способствующие превращению промытой глиноземной пыли в высокодисперсный (0,7-1 мкм) неагрегированный корунд (100% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), содержащий в виде примесей (масс. %) 0,045 $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ.}}$, 0,034 SiO_2 , 0,030 Fe_2O_3 .

Обсуждение результатов

При термической обработке глиноземной пыли в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4F эти минерализаторы разлагаются в массе глиноземной пыли на газы NH_3 , CO_2 , HF , молекулы которых сорбируются на поверхности частиц, проникают в их межкристалльное и межагрегатное пространства по структурным дефектам, облегчая упругую и пластическую деформацию и снижая величину минимального усилия, необходимого для раскола кристаллов по спайности. При этом происходит диффузия частиц щелочных ионов из межкристалльного пространства и объема кристаллов на поверхность частиц, увеличивающая дефектность их кристаллических решеток. Оксид бора ускоряет фазовый переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и способствует снижению содержания в корунде примеси щелочных соединений благодаря образованию термически нестойкого метабората натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$. Фторид алюминия в процессе термического разложения глиноземной пыли образует новую фазу, являющуюся катализатором процесса превращения всех низкотемпературных фаз в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3]. Ионы щелочных металлов, выделяющиеся из кристаллической

структуры Al_2O_3 на его поверхность, взаимодействуют с газами, хемосорбированными этой поверхностью, образуя карбонаты, фториды, метабораты натрия и калия, которые с повышением температуры улетучиваются, способствуя уменьшению остаточного содержания примеси щелочных соединений в корунде и ускорению перехода всех промежуточных фаз в $\alpha-Al_2O_3$.

Все явления, происходящие с глиноземом при пневмотранспортировании и внутри силосной башни, т.е. диспергирование частиц, уменьшение содержания $\alpha-Al_2O_3$ за счет увеличения количества более низкотемпературных фракций Al_2O_3 , повышение содержания отмываемой щелочи, наблюдались нами и при механической обработке глинозема в планетарной центробежной мельнице (при ускорении центробежных сил $12g$, продолжительности 15 мин) и в струйной мельнице (при давлении сжатого воздуха 6 атм, продолжительности 5 ч).

Из литературы [7,8] известно, что механическая активация твердых тел сопровождается фазовыми переходами с понижением плотности новообразованных фаз из-за снижения устойчивости кристаллической решетки твердого тела, диспергированием и диффузией щелочных ионов из объема кристалла на его поверхность.

Первичные частицы глиноземной пыли, как и частицы механоактивированного глинозема, обладают избыточной энергией, источником которой являются их дисперсность и разупорядоченное расположение элементов кристаллической структуры, при формировании которой система находилась далеко от состояния равновесия. И в мельницах, и в силосах при диспергировании глинозема происходит раскрытие сростков и смещение атомов со своих равновесных положений. Поэтому правомерно провести аналогию между движением частиц в трубопроводах пневмотранспорта и внутри силосной башни под давлением сжатого воздуха с их движением в планетарной и струйной мельницах. В планетарной мельнице измельчение частиц глинозема осуществляется интенсивным ударом с истиранием под действием центробежных сил, в струйной мельнице – при взаимных столкновениях под действием центробежных и центростремительных сил и кинетической энергии сжатого воздуха. Исходя из сказанного можно заключить, что в трубопроводах пневмотранспорта и внутри силосной башни происходит механическая активация глинозема, а глиноземная пыль является механоактивированным техническим глиноземом.

Сравнение путей образования и свойств глиноземной пыли, улавливаемой рукавными фильтрами силосных башен глиноземных и алюминиевых заводов, с глиноземной пылью, улавливаемой электрофильтрами печей кальцинации глинозема, показывает их существенное принципиальное различие.

Глиноземная пыль, улавливаемая рукавными фильтрами силосных башен, образуется в результате потери механической прочности частиц технического

глинозема за счет его перемещения в экстремальных условиях по трубопроводам и внутри силосной башни, в результате чего в частицах глинозема создаются предельные напряжения, нарушается внутренняя структура, происходит пластическая деформация и диспергирование. Из-за ослабления устойчивости кристаллических решеток α -, θ -, ε - Al_2O_3 , содержащихся в техническом глиноземе, они трансформируются в менее плотные модификации в направлении, противоположном действию высоких температур: α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma_{\text{в}}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma_{\text{н}}$ - Al_2O_3 .

При таких превращениях, происходящих при обычных температурах, общее содержание щелочных оксидов в новообразованных фазах не меняется, но при диспергировании глинозема неотмываемые щелочные соединения, расположенные в межкристалльном пространстве и в сростках кристаллов, мигрируют на их поверхность и становятся отмываемыми, в результате чего количество $\text{R}_2\text{O}_{\text{отм}}$ в глиноземной пыли увеличивается.

В отличие от глиноземной пыли, улавливаемой фильтрами силосных башен, глиноземная пыль печей кальцинации, улавливаемая электрофильтрами, образуется в результате потери механической прочности технического гидроксида алюминия, нагреваемого в печи, за счет его дегидратации, трехкратной перестройки кристаллической решетки, уплотнения, перемещения материала по всей длине барабанной печи с превращениями, происходящими в таком направлении: $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOOH} \rightarrow \gamma_{\text{н}}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma_{\text{в}}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 . Средний размер частиц глиноземной пыли из электрофильтров печей кальцинации в несколько раз меньше размера частиц технического глинозема [2, 9-13]. Она состоит из продуктов слабой прокаливания всех указанных фаз, содержит до 30% α - Al_2O_3 , близка по составу к техническому глинозему [9,14], содержит в несколько раз больше примесей R_2O , SiO_2 , Fe_2O_3 , чем в производственном глиноземе [2,9]. Это объясняется тем, что во время обжига $\text{Al}(\text{OH})_3$ содержащиеся в нем примеси, обладающие высокой упругостью паров, при температурах выше 1100°C возгоняются и концентрируются в глиноземной пыли.

Таким образом, в результате проведенной работы исследована глиноземная пыль из фильтров силосной башни алюминиевого завода. Обосновано предположение, что она является механоактивированным техническим глиноземом, принципиально отличающимся от глиноземной пыли электрофильтров печей кальцинации. Предложен способ термической обработки промытой глиноземной пыли с превращением ее в высокодисперсный неагрегированный малощелочной корунд. Полученный корунд имеет однородную микроструктуру, обладает хорошей сыпучестью, необходимой твердостью и отвечает всем требованиям, предъявляемым к корунду для производства многофункциональной корундовой керамики нового поколения и полировальных порошков для оптической промышленности.

Вывод глиноземной пыли из рукавных фильтров силосных башен глиноземных и алюминиевых заводов позволит, с одной стороны, повысить качество глинозема,

поступающего в электролизные ванны для получения металлического алюминия, а с другой стороны, использовать ее для получения корунда. Снижение температуры кальцинации глиноземной пыли, а следовательно, энергозатрат и исключение традиционных операций тонкого измельчения корунда делают предложенный способ получения высокодисперсного корунда из техногенного продукта экономичным и технологичным.

К сожалению, в настоящее время научные и технологические разработки в области утилизации отходов существенно опережают организационно-технические мероприятия, что предопределяет трудности внедрения в промышленность разработанных технологических решений.

Для огнеупорной и керамической промышленности необходимы десятки тысяч тонн глинозема. Но для многих отраслей тонкой технической керамики (для подложек интегральных схем, колб для натриевых ламп, летательных аппаратов, магнитных лент) и для полирования в оптической промышленности или монокристаллов требуются сравнительно небольшие количества корунда. Стоимость такого корунда в десятки и сотни раз превышает стоимость металлургического глинозема, поскольку керамические конструкционные детали размером с мелкую монету берут на себя ответственность за работу и надежность тысяч составляющих дорогой системы.

ՍԱՎԱՎԱՀԻՄԱՅԻՆ ԳԵՐԴԻՍՊԵՐՍ ԿՈՐՈՒՆԴԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԱՐՁԱՀՈՂԱՅԻՆ ՓՈՇՈՒՑ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ և Հ. Ռ. ՀԱԴԻՍՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է այլումինի գործարանի սիլոսային աշտարակի թևքային ֆիլտրերով հավաքված արգնահողային փոշու բաղադրությունը: Հիմնավորված է այն ենթադրությունը, որ այսպիսի փոշին հանդիսանում է տեխնիկական արգնահողի մեխանիկական ակտիվացման արգասիք և էապես տարբերվում է արգնահողի կալցինացման վառարանի էլեկտրաֆիլտրերի հավաքած արգնահողային փոշուց: Մշակված է արգնահողային փոշու վերամշակման եղանակը, որի արդյունքում ստացվում է գերդիսպերս ոչ ագրեգացված սակավահիմնային կորունդ, որն էլ հեռանկարային է կորունդային խեցեղենի և ոդորկող փոշիների ստացման համար:

PREPARATION OF LOW-ALKALI HIGH-DISPERSITY CORUNDUM FROM THE ALUMINA DUST

A. A. KHANAMIROVA, L. P. APRESYAN and H. R. HADIMOSYAN

The composition of alumina dust caught by the silo towers bag filters of the alumina factory has been investigated.

The supposition that such dust is the product obtained by the mechanical activation of technical alumina and on principle differs from the aluminum dust caught by the electrical filters of the calcinations stoves has been based. The method of the alumina dust processing has been worked out which allows to obtain the non aggregated low-alkali high-dispersity corundum that is perspective and can be utilized for the production of corundum ceramics and polishing powders.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Крыловский А.В., Можаяев В.М., Поляков П.В. // Изв. вузов (цветная металлургия), 1989, №3, с.50.
- [2] Гопиенко Г.Н., Сираев Н.С., Коппер Л.В., Кальвасинская Т.Ф. // Цветные металлы, 1983, №4, с.43.
- [3] Ханамирова А.А. Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1983, с.293
- [4] Строков Ф.Н., Кострак А.А., Прокофьева Р.В. // Труды ГИПХ, Л.-М., ОНТИ-Химтеорет, 1940, №36, с.166.
- [5] Аракелян О.И., Чистякова А.А., Павлов Ю.Н., Ключникова Е.Ф. // Труды ВАМИ, Л., ВАМИ, 1965, №54-55, с.127.
- [6] Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П., Чилингарян Л.А. // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №2, с.31.
- [7] Бутягин П.Ю. // Успехи химии, 1984, т.53, №11, с.1769.
- [8] Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, Наука, СО, 1986, с.305
- [9] Черепанова М.И., Еремин Н.И. // Изв. вузов (цветная металлургия), 1981, №2, с.53.
- [10] Тимофеева Т.Н., Гопиенко Г.Н. // Труды ВАМИ, Л., ВАМИ, 1983, с.78.
- [11] Сираев Н.С., Поздеев В.П., Цветкова М.В. // Цветные металлы, 1987, №5, с.51.
- [12] Востокова Г.В., Гопиенко Г.Н., Кутузова Р.К., Рейнш Н.П. // Цветные металлы, 1988, №2, с.47.
- [13] Давыдов С.Я., Чернышев В.Б., Корюков В.Н., Бибанова С.А. // Тезисы докл. IX научно-практ. конф. "Алюминий Урала-2004". Красноуральск, БАЗ, 2004, с.89.
- [14] Захаров А.А., Кирик С.Д., Юзова В.А. // Неорганические материалы, 1999, т.35, №3, с.328.