

Г. САРСЕНБАЙ<sup>1\*</sup>, Л. А. МЫЛТЫКБАЕВА<sup>2</sup>, Р. А. АБДУЛВАЛИЕВ<sup>1</sup>, Н. М.-К. САДЫКОВ<sup>1</sup>,  
В. А. КОВЗАЛЕНКО<sup>1</sup>, Д. Т. АЮПОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, \*ter-pa@mail.ru

<sup>2</sup>Национальный научно-технологический холдинг «Парасат», Астана

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Приведены результаты исследований по получению нанодисперсного оксида алюминия из полупродуктов глиноземного производства методом химического осаждения, который заключается в синтезе нанодисперсного гидроксида алюминия с последующей его термообработкой до кристаллического оксида. Основные преимущества химического метода перед другими – низкая себестоимость продукции и возможность получения порошков заданного состава в промышленных масштабах. В качестве исходного сырья использован оборотный алюминатный раствор ПАЗа с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}$  – 260 г/дм<sup>3</sup> и  $\alpha_k$  – 2,62. Использован осаждающий реагент – раствор  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  с концентрацией 80 г/дм<sup>3</sup>; дисперсант – TWEEN 20 в количестве 3 % от массы щелочно-алюминатного раствора. Получен опытный образец наноксид алюминия, содержащий монофазу корунда –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99,4 % и примеси  $\text{SiO}_2$  < 0,5,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,28,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  < 0,005 %, с минимальным разбросом по размеру относительно среднего значения – 80 нм, пригодный для применения в производстве высокопрочной конструкционной керамики и электротехники. Представлены технологические стадии получения нанодисперсного оксида алюминия.

**Ключевые слова:** нанодисперсный оксид алюминия, дисперсный гидроксид алюминия, осаждение, щелочно-алюминатный раствор, фазовый состав.

**Введение.** Ввиду большой перспективы применения наноксид алюминия в разработке высокотехнологичных многофункциональных материалов исследования по его производству в последние годы становятся одним из важных направлений. Наноксид алюминия может использоваться для изготовления высокопрочной керамики, подложек, режущих инструментов, высокочистых тиглей, в аналитической химии при производстве катализаторов. Керамические материалы, имеющие в своем составе наноксид алюминия характеризуются высокими показателями износостойкости, термостойкости, твердости, прочности при изгибе, обладают высокими антикоррозийными свойствами и широко используются в аэро-космической, атомной, энергетической, металлургической, электронной, биохимической и других отраслях [1-3]. Использование его в качестве пластификатора и упрочнителя в керамической промышленности и в технологии получения искусственного каучука более эффективно по сравнению с обычным оксидом алюминия в несколько раз, особенно для получения однородных, без пус-

тот материалов с высокими прочностными свойствами.

В мировой практике более 90 % произведенного глинозема направляется на производство алюминия. В настоящее время спрос на специальные виды глинозема, в том числе, наноксид алюминия, повышается, что свидетельствует о необходимости создания новой эффективной технологии получения наноксид алюминия.

Литературный анализ показал, что наиболее эффективным способом получения наноксид алюминия является осаждение наногидроксида алюминия из водного раствора алюминиевой соли, прокалка полученных осадков с получением наноксид алюминия [4]. При этом в известных способах получения наноксид алюминия путем осаждения в качестве исходных материалов используются дорогостоящие химические реагенты и товарный продукт – глинозем, что значительно увеличивает расходы на единицу получаемой продукции [5-6].

Попутное производство наноксид алюминия при производстве глинозема может значи-

тельно повысить товарную стоимость выпускаемой продукции, прибыль на тонну наноксида алюминия может в 10-100 раз превышать показатели по получению металлургического глинозема [7].

Целью представленной работы является разработка способа получения нанодispersного оксида алюминия с использованием дисперсантного и осаждающего реагента.

**Экспериментальная часть.** Проведена подготовка исходных материалов, промпродуктов и реагентов для наработки нанодispersного глинозема. Для разработки способа получения нанодispersного оксида алюминия выполнены следующие технологические операции: коррекция алюминатных маточных растворов; разложение алюминатного раствора; автоклавное кондиционирование гидроксида алюминия; кальцинация нанодispersного гидроксида алюминия.

Фазовый состав полученных проб после кальцинации нанодispersного гидроксида определен методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance (BRUKER).

Для определения элементного состава образцов прокаленного продукта использовали метод энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (электронно-зондовый микроанализатор JXA-8230 фирмы JEOL). Погрешность определения содержания элементов составляла в среднем 0,3 масс. %. Полученные РЭМ-снимки позволили точно охарактеризовать пробы по морфологии, среднему размеру и по признакам агломерирования частиц. Наиболее информативными РЭМ-снимками являются те изображения, которые были сделаны в режиме обратнорассеянных электронов (СОМРО), поскольку они позволяют сортировать частицы по контрасту.

По разработанной технологической схеме получен нанодispersный оксид алюминия из полупродуктов глиноземного производства. Процесс коррекции исходных растворов проведен с использованием реактора-мешалки, оснащенного термостатом «BT20-21». Синтетический щелочно-алюминатный раствор разбавляется дистиллированной водой до необходимой концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 120 \text{ г/дм}^3$ , а промышленный раствор корректируется заводским гидроксидом алюминия до  $\alpha_k - 1,55$  и затем разбавляется до необходимой концентрации. Проведены химические исследования проб растворов с опреде-

лением концентраций по  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , каустического модуля ( $\alpha_k$ ) растворов (оборотный промышленный раствор Павлодарского алюминиевого завода содержит  $\text{Na}_2\text{O} - 260 \text{ г/дм}^3$ ;  $\alpha_k - 2,62$ , а синтетический  $\text{Na}_2\text{O} - 240 \text{ г/дм}^3$ ;  $\alpha_k - 1,55$ ).

Процесс разложения алюминатных растворов с осаждением нанодispersного гидроксида алюминия проведен на лабораторном титраторе, оборудованном жидкостным термостатом «BT20-21» и верхнеприводной лабораторной мешалкой DLS, VELP Scientifica. Эксперименты проводились при следующих оптимальных условиях: концентрация раствора  $120 \text{ г/дм}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha_k \sim 1,6$ , осаждающий реагент –  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  с концентрацией  $80 \text{ г/дм}^3$ , дисперсант – TWEEN 20, температура процесса  $75^\circ\text{C}$  и продолжительность перемешивания 10 минут [8]. Полученные пробы гидроксида алюминия имеют элементный состав (%): Al – 29,97; O – 69,58; Si – 0,45, со средним диаметром частиц 0,4 мкм, содержание нанодispersного гидроксида алюминия составляет 58 % от общего количества.

Разделение на твердую фазу – производственный и затравочный гидроксид алюминия – и жидкую фазу – маточный раствор выполнено с использованием центрифуги ОС-6МЦ, оборудованной ротором РК-4х750 мм. Образовавшийся гелеобразный осадок после осаждения гидроксида алюминия перед подачей в центрифугу нагрет до  $50-60^\circ\text{C}$  для увеличения скорости фильтрации. Фильтрат направлялся на процесс каустификации. На каустификацию поступает так называемая рыжая сода, содержащая некоторое количество оборотного раствора, а также органические и другие примеси.

В дальнейшем полученную суспензию после центрифугирования разделяли на фильтр-прессе XNS 200-10. Полученный твердый осадок гидроксида алюминия промывался водой и раствором этилового спирта, затем направлялся на процесс автоклавного кондиционирования.

Автоклавное кондиционирование пробы нанодispersного гидроксида алюминия проводили в гидротермальных условиях при температуре  $240^\circ\text{C}$ , давлении 2,7 МПа и продолжительности изотермической выдержки 60 мин в дистиллированной воде при Ж : Т = 20:1 [9]. Кондиционированный продукт содержит фазы: бемит –  $\text{AlO}(\text{OH})$  59,9 %, диаспор –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  40,1 % с дисперсностью порядка 120 нм.

Кальцинация гидроксида алюминия проведена во вращающейся трубчатой печи ST – 1200 RGXI при температуре 1200 °С с выдержкой в течение 90 минут. Для обеспечения необходимого времени нахождения материала в высокотемпературной зоне изменяли угол наклона трубы от 5 до 10 град.

**Результаты и обсуждение.** При кальцинации последовательно протекают следующие процессы: при 110-120 °С начинается удаление внешней влаги, при 200-250 °С гиббсит теряет молекулы кристаллизационной воды и превращается в бемит; при температуре около 500 °С бемит превращается в безводный  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , происходит разложение гиббсита, при температуре выше 850 °С происходит превращение  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Все эти превращения идут с поглощением значительного количества тепла (эндотермический процесс), кроме превращения  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (экзотермический процесс). Основное количество тепла затрачивается при нагревании материала до 500-600 °С, когда происходит испарение выделяющейся влаги и разложение гиббсита. Нагрев шихты до температуры 1200 °С обеспечивает переход глинозема из  $\gamma$  модификации в  $\alpha$  модификацию ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Агломераты синтезированного оксида алюминия представлены в дисперсном мягко-агломерационном виде. Точечный анализ показал, что основу материала составляет оксид алюминия с примесью натрия, кремния. Содержание примесей составляет < 1 % (рисунок 1).

На основании полученных данных физико-химических исследований установлено, что про-

бы прокаленного дисперсного оксида алюминия содержат фазу  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  порядка 80 %, с размером кристаллов 70-90 нм. Электронная микроскопия показала, что порошок состоит из отдельных сферических частиц с минимальным разбросом по размеру относительно среднего значения – 80 нм. Удельная поверхность порошка составляет 32-33 м<sup>2</sup>/г. Общее количество наработанных проб нанодисперсного оксида алюминия составило 2,0 кг.

Полученные образцы нанодисперсного оксида алюминия относятся к гидрофильным и соответствуют требованиям, предъявляемым к порошкам, применяемым в производстве конструкционной керамики и электротехники. Прибыль на тонну подобного нанооксида алюминия может в 10-100 раз превышать показатели по получению металлургического глинозема [10].

На основе результатов полученных данных разработана технологическая схема получения нанодисперсного оксида алюминия из полупродуктов глиноземного производства, которая включает основные технологические переделы: процесс коррекции синтетического и производственного алюминатных маточных растворов, процесс разложения алюминатного раствора, процесс автоклавного кондиционирования гидроксида алюминия, процесс разделения жидких и твердых фаз, процесс кальцинации оксида алюминия. На рисунке 2 представлена экспериментальная схема получения нанодисперсного оксида алюминия из полупродуктов глиноземного производства.

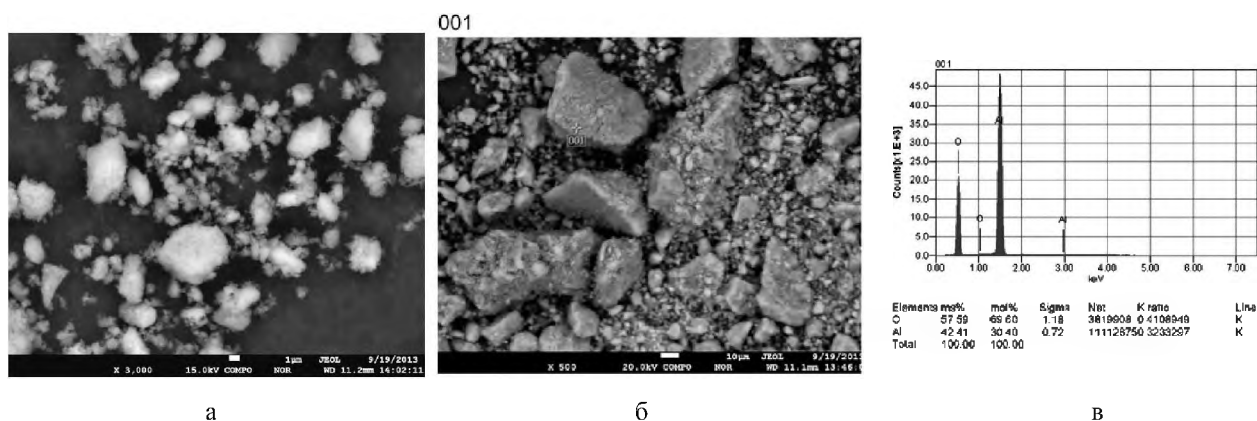


Рисунок 1 – Микрофотографии структуры нанооксида алюминия при увеличении 3000 (а) и 500 (б) и результаты ЭДС картирования нанооксида алюминия (в)

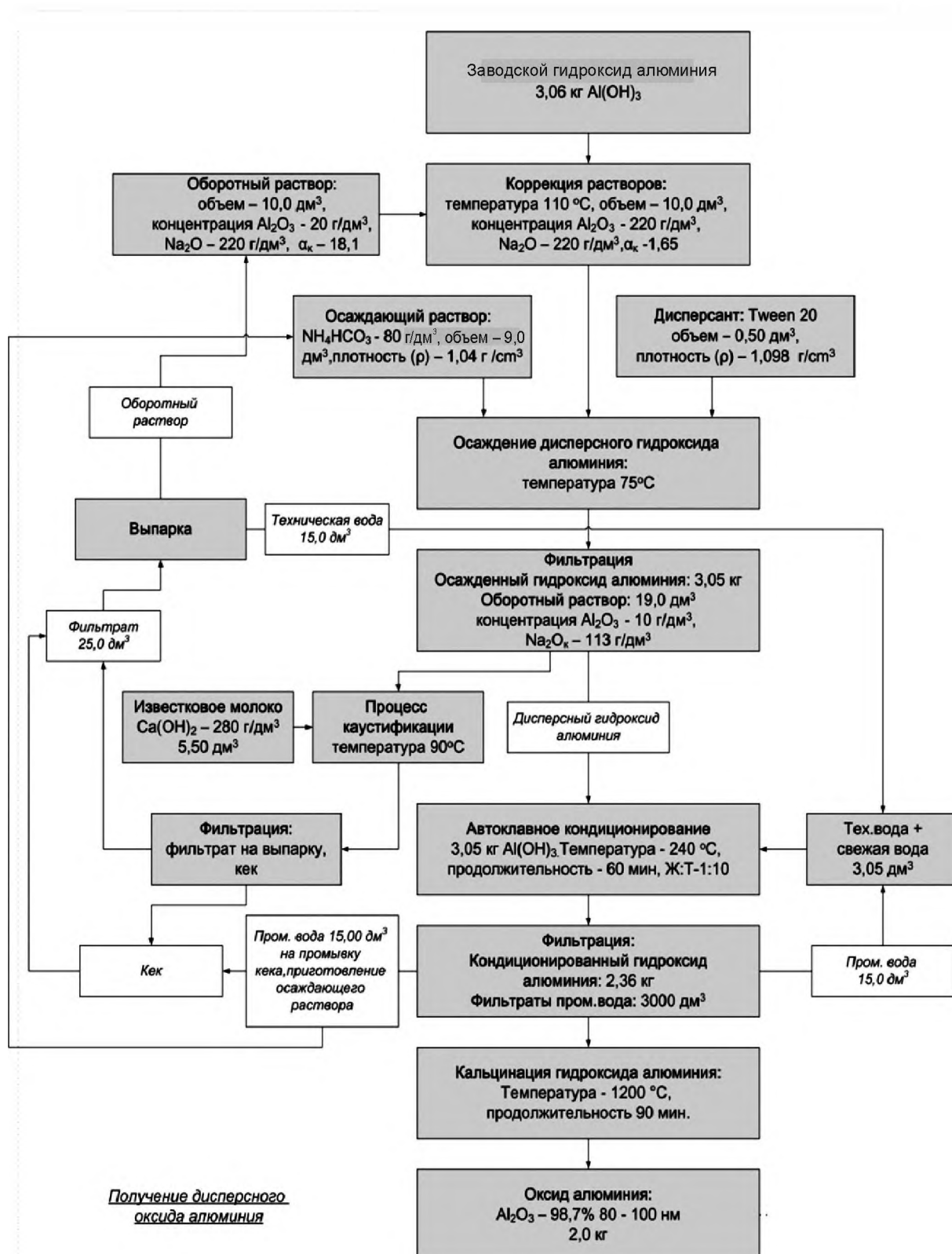


Рисунок 2 – Технологическая схема получения нанодисперсного оксида алюминия из полупродуктов глиноземного производства

**Выводы.** В результате проведенных экспериментов по изучению процесса получения нанодисперсного оксида алюминия из алюминатных растворов ПАЗа в укрупненно-лабораторных условиях

— показана возможность использования заводского гидроксида алюминия и оборотного раствора после его коррекции для получения дисперсного гидроксида алюминия. Высокая дисперсность гидроксида алюминия достигается при следующих оптимальных условиях: температура 75 °С, продолжительность обработки 30 минут, использование оборотного щелочно-алюминатного раствора  $C_{Al_2O_3} = 120$  г/дм<sup>3</sup> и  $\alpha_k \sim 1,55$ , осаждающего реагента  $C_{NH_4HCO_3} = 80$  г/дм<sup>3</sup>, дисперсанта – TWEEN 20. Полученные результаты осаждения дисперсного гидроксида алюминия при отсутствии титрования позволяют упростить процесс осаждения и адаптировать технологию получения наногидроксида алюминия к действующему производству глинозема;

— по результатам физико-химических исследований установлено, что в ходе гидротермальной обработки происходит дегидратация полученного гидроксида алюминия. Это приводит к структурному изменению гидроксида алюминия с получением монофазы бемита и позволяет повысить дисперсность полученного продукта.

— экспериментально показано, что оптимальными условиями автоклавного кондиционирования дисперсного гидроксида алюминия является обработка водой при температуре 240 °С в течении 60 мин. При этом получается продукт, содержащий 92 % монофазы бемита с дисперсностью менее 100 нанометров, практически не содержащий примесей.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Алфимов М.В. Ближайшие перспективы применения нанотехнологий // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 5-6. – С. 1-2.
- 2 Чжан Лия, Уан Шиан Лий, Цуй Жиан Чий. Применение  $\alpha$   $Al_2O_3$  в производстве новой алюминиевой керамики // Металлургия Хэнань. – 2001. – № 3. – С. 3-5, 10.
- 3 Чэнь Шэн-фу, Хуан Цзянь, Ли Жиань Уень. Состояние рынка и тенденция развития специального глинозема // Материаловедение. – 2006. –

№ 7. – С. 22-25.

4 Дин Ан Пин, Рау Шуан Мин. Исследование применения и способов разработки наноглинозема // Цветное плавление. – 2001. – № 3. – С. 6-9, 16.

5 Жань Ай Фэй, Лю Жие Пин. Исследование технологии получения порошка наноглинозема способом осаждения // Промышленность неорганической соли. – 2003. – № 2. – С. 27-28.

6 Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41. – № 5. – С. 1-8.

7 Ибрагимов А.Т., Будон С.В. Развитие технологии производства глинозема из бокситов Казахстана. – Павлодар: Дом печати, 2010. – 304 с.

8 Sarsenbay G., Myltykbayeva L.A., Abdulvaliyev R.A., Sukurov B.M.. Influence of the Precipitating Reagents and Dispersants on the Formation Nano-Aluminum Hydroxide // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2013. – № 1. – P. 11-15.

9 Сарсенбай Г., Мылтыкбаева Л.А., Абдулвалиев Р.А. Автоклавное кондиционирование дисперсного гидроксида алюминия // Комплексное использование минерального сырья. – 2014. – № 3. – С. 22-27.

10 Уан Кун Жон, Жай Сю Жин, Чын Уын Юань, Жиан Юн Мин, Уан Диан Шан. Исследование и анализ рынка наноксида алюминия Китая // Цветные металлы Китая. – 2007. – № 3. – С. 11-14.

#### REFERENCES

- 1 Alfimov M.V. *Rossiiskie nanotekhnologii*. **2008**, 3, 5-6, 1-2 (in Russ.).
- 2 Chzhan Lija, Uan Shian Lij, Cuj Zhian Chij. *Metallurgiya Hehnan'*. **2001**, 3, 3-5, 10 (in Chin.).
- 3 Chehn' Shehn-fu, Huan Czhan', Li Zhian' Uen'. *Materialovedenie*. **2006**, 7, 22-25 (in Chin.).
- 4 Din An Pin, Rau Shuan Min. *Tsvetnoe plavlenie*. **2001**, 3, 6-9, 16 (in Chin.).
- 5 Zhan' Aj Fehj', Lyu Zhie Pin *Promyshlennost' neorganicheskoy soli*. **2003**, 2, 27-28 (in Chin.).
- 6 Al'myasheva O.V., Korytkova Eh.N., Maslov A.V., Gusarov V.V. *Neorganicheskie materialy*. **2005**, 41, 5. 1-8 (in Russ.).
- 7 Ibragimov A.T., Budon S.V. *Razvitie tekhnologii proizvodstva glinozema iz boksitov Kazakhstana. Pavlodar. Dom pechaty*, **2010**, 304 (in Russ.).
- 8 Sarsenbay G., Myltykbayeva L.A., Abdulvaliyev R.A., Sukurov B.M. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. **2013**, 1, 11-15 (in Eng.).
- 9 Sarsenbay G., Myltykbayeva L.A., Abdulvaliyev R.A. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. **2014**, 3, 22-27 (in Russ.).
- 10 Wang Kun Zhong, Zhai Xiu Jing, Chen Wen Yuan, Jiang Yong Ming, Wang Dian Shan. *China Nonferrous Metals*. **2007**, 3, 11-14 (in Chin.).

## ТҮІНДЕМЕ

Алюминий тотығы өндірісінің жартылай өнімінен нанодисперсті алюминий тотығын химиялық тұнбалау арқылы алу жөнінде зерртеулер нәтижелері келтірілді, ол нанодисперсті алюминий гидроксидін синтездеумен қатар, оны содан кейін термиялық өңдеу арқылы кристал тотығын алуға негізделген. Химиялық әдістің басқа әдістерден артықшылығы – өнімнің өзіндік құнының төмен болуы және өндірісілік деңгейде талапқа сай құрамдағы өнім алудың мүмкіндігінде. Бастапқы шикізат орнында концентрациясы  $\text{Na}_2\text{O}$  –  $260 \text{ г/дм}^3$  и  $\alpha_k$  – 2,62 болатын Павлодар алюминий заводының айналымдағы алюминатты ерітіндісі алынды. Концентрациясы  $80 \text{ г/дм}^3$   $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ерітіндісі тұнбалағыш ретінде және сілтілі-алюминатты ерітінді массасының 3 % мөлшерін құрайтын TWEEN 20 дисперсант реагенттері қолданылды. Құрамында 99,4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  болатын корунд монофазасы және  $\text{SiO}_2 < 0,5$ ,  $\text{Na}_2\text{O} 0,28$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,005$  қоспалар қамтылған, салыстырмалы орташа диаметр өлшемі 80 нм болатын, берік конструкциялы керамика және электротехника өндірісіне пайдалануға болатын наноалюминий тотығының сынақтық үлгісі алынды. Нанодисперсті алюминий тотығын алудың техникалық кезеңдері келтірілген.

**Түйінді сөздер:** нанодисперсті алюминий тотығы, дисперсті алюминий гидроксиді, тұнбалау, сілті-алюминатты ерітінді, фазалық құрам.

## SUMMARY

The results of research on the obtaining nano-sized aluminum oxide from semi-products of alumina production by method of chemical precipitation, which consists in the synthesis of nano-sized aluminum hydroxide, followed by thermal processing to obtain crystalline oxide were shown. The main advantages of chemical method in comparison with other are low cost of production and the possibility of obtaining powders with specified composition in industrial scale. Circulating aluminate solution of Pavlodar aluminum plant with a concentration of  $\text{Na}_2\text{O}$  –  $260 \text{ g/dm}^3$  and  $\alpha_k$  – 2,62 was used as initial raw material. Precipitating reagent –  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  solution with a concentration of  $80 \text{ g/dm}^3$ ; dispersant – TWEEN 20 in a quantity 3 % on the mass an alkaline aluminate solution were used. Test sample of nano alumina containing monophase of corundum –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99,4 % and impurities  $\text{SiO}_2 < 0,5$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - 0,28$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,005$  %, with a minimum scatter in size relative to the average value of – 80 nm, suitable for use in the production of high strength and efficient electronics and structural ceramics was obtained. Technological stages for obtaining nano-sized aluminum oxide from alumina production semiproducts are presented.

**Keywords:** nanosized alumina, dispersed aluminum hydroxide, precipitation, alkaline aluminate solution, phase composition.

Поступила 10.11.2014



УДК 669.162.252

Комплексное использование  
минерального сырья. № 4. 2014

И. Н. ТАЛУТРОВ, М. Н. СВИРИДОВА\*

Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия, \*marina-sviridova@list.ru

## ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ДОМЕННЫХ ШЛАМОВ

Цинксодержащие доменные шламы по содержанию железа соответствуют шихте доменной плавки. Однако присутствие в них цинка ограничивает дальнейшую утилизацию. По этой причине шламы направляются в шламовые отвалы, что нарушает экологическую обстановку в регионах. Целью работы являлось получение данных для разработки технологии утилизации отходов с выпуском ликвидных продуктов. В работе представлены данные по исследованию составов и свойств цинксодержащих доменных шламов, накопленных в отвалах. Определены температурные интервалы спекания и восстановления дисперсных шламов. Установлено, что количество углерода, присутствующего в шламе, на 25 % превышает необходимое на полное восстановление соединений железа, цинка, марганца, свинца до соответствующих металлов. В интервале  $900-1200^\circ\text{C}$  происходит интенсивная металлизация образца с образованием металлического железа и удалением паров цинка в газовую фазу. Степень металлизации железа при температуре  $1200^\circ\text{C}$  достигает 87 %, удаления цинка – 96 %, выгорания углерода – 61 % и удаления серы – 27 %. Выдержка образцов при 1150 и  $1200^\circ\text{C}$  повышает эти значения соответственно на 2,5, 2,7, 25 и 0,1 %.

**Ключевые слова:** доменные шламы, физико-механические свойства, термообработка.