

нысының уақыты мен Os десорбциясының үрдісіне реагент көлемінің ионит көлеміне ара-қатысуы зерттелді. Барлық зерттеу параметрлерінің өсуі осмийдің аниониттен шығаруы жоғарлауына мүмкіндік туғызатыны анықталды. Ерітіндіге осмийдің десорбцияланудың тиімді жағдайы таңдалды: KIO_4 концентрациясы – 40 г/дм³; температурасы 80 °C, байланыс уақыты – 2 с. Үрдістің жүргізуі берілген шартпен аниониттің ыдырауына жағдай жасайды, осмийді ерітіндіге ~ 99 %-ға дейін көшірілуімен.

Түйін сөздер: осмий, ылғал кудіру, анионит, десорбция, шығарып алу.

Summary

The article presents the results of experiments on the selection of optimal conditions for maximum recovery of osmium into solution from of saturated anionite A170 by «wet combustion». The effect of concentration of oxidant – potassium periodate (KIO_4) in the solution, temperature, phase contact time of the system ionite – solution, and the ratio the of reagent volume to the volume of the ionite on the Os desorption process was investigated. It has been established that the increase in all investigated parameters promotes recovery of osmium from the anionite. Optimal conditions for osmium desorption into solution: concentration of KIO_4 – 40 g/dm³, temperature 80 °C, contact time – 2 hours were selected. Process under these conditions provides a decomposition of the anionite with transfer of osmium into solution by ~ 99 %.

Keywords: osmium, wet combustion, saturated anionite, desorption, recovery.

Поступила 02.07.2014 г.



УДК 669.712:548.7

Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2014

Г. САРСЕНБАЙ¹, Л. А. МЫЛТЫКБАЕВА², Р. А. АБДУЛВАЛИЕВ^{1}*

¹АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, *rin-abd@mail.ru,

²Национальный научно-технологический холдинг «Парасат», Астана

АВТОКЛАВНОЕ КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В работе приведены результаты исследования процессов кондиционирования гидроксида алюминия при гидротермальных условиях и кальцинирования полученного гидроксида алюминия. В качестве исходного сырья использованы пробы нанодисперсного гидроксида алюминия, полученные способом химического осаждения в разработанных оптимальных условиях. Процесс кондиционирования проведен в автоклаве с выщелачиванием водой при гидротермальных условиях. Кондиционированный гидроксид алюминия подвергался кальцинации в трубчатой печи ST-1200 RGXI. Результаты экспериментов показывают, что оптимальными условиями автоклавного кондиционирования является обработка дисперсного гидроксида алюминия водой при температуре 240 °C в течение 60 мин. При этом получается монофаза бемита с дисперсностью частиц около 100 нм – 92 %. После кальцинации продукта получен дисперсный оксид алюминия, содержащий фазу γ - и α - Al_2O_3 , с минимальным разбросом по размеру частиц относительно среднего значения – 80 нм. Удельная поверхность оксида алюминия составляет 107 м²/г. Установлено, что повышение дисперсности осажженного гидроксида алюминия можно осуществить при гидротермальной обработке при автоклавных условиях.

Ключевые слова: гидроксид алюминия, дисперсность, автоклавное кондиционирование, размер частиц, щелочно-алюминатный раствор.

Введение. Наряду с производством алюминия глинозем широко используется в производстве огнеупоров и композитов других видов материалов. Например, керамика на основе наноглинозема характеризуется высокой температурой плавления, высокой твердостью, теплоизоляционными свойствами и широко используется в аэрокосмической, атомной, энергетической, металлургической, электронной и биохимической отрасли [1-2]. Вследствие большой перспективы применения наноглинозема производство его во всем мире в последние годы становится одним из главных направлений в области получения новых материалов [3].

Существуют физические и химические способы получения наноглинозема [4-5]. Химический способ – осаждение гидроксида алюминия из водного раствора алюминиевой соли является наиболее простым и дешевым методом [6]. При этом в качестве сырья и реагентов в основном рассматриваются дорогостоящие химические и производственные продукты, что ухудшает экономику производства. Результаты проведенных исследований показывают, что можно получить нанодispersный оксид алюминия из полупродукта производства – щелочно-алюминатного раствора при использовании осаждающих и дисперсантных реагентов [7-8]. Для повышения дисперсности полученного гидроксида алюминия из оборотного щелочно-алюминатного раствора проведены исследования процесса кондиционирования гидроксида алюминия при гидротермальных условиях и кальцинирования полученного гидроксида алюминия.

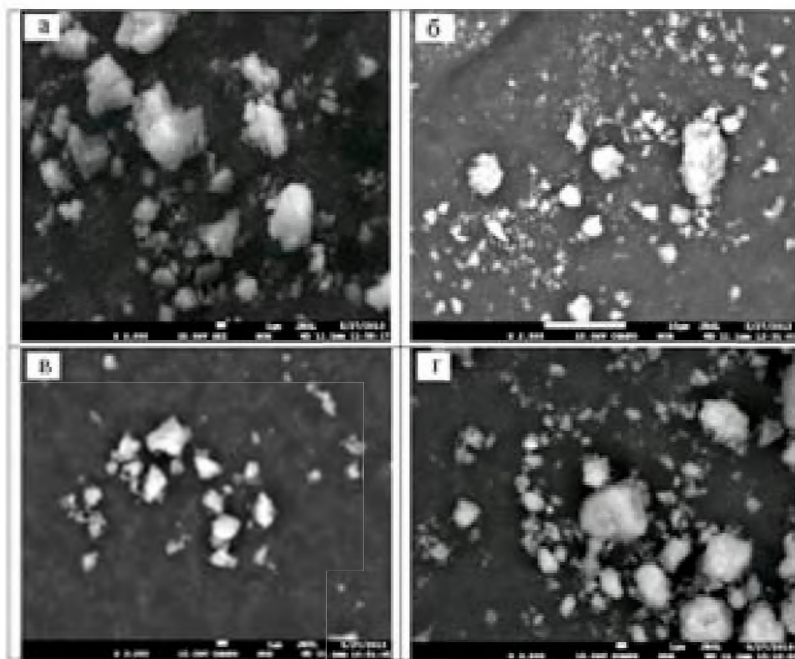
Методика проведения эксперимента. Эксперименты по кондиционированию гидроксида алюминия проводились в автоклаве при гидротермальных условиях. Для экспериментов пробы нанодispersного гидроксида алюминия обработаны при ранее полученных нами оптимальных условиях [9]. Эксперименты проводились при температуре 240 °С, соотношение жидкого к твердому составило 20:1, процесс кондиционирования продолжался 30, 60, 90 и 180 мин. [10-11]. После фильт-

рации полученные пробы гидроксида алюминия сушились при комнатной температуре.

Процесс кальцинации гидроксида алюминия проводился в трубчатой печи ST – 1200 RGXI при температуре 1200 °С и продолжительности процесса 90 мин.

Структура и химические составы твердых продуктов экспериментов изучались с использованием электронно-зондового микроанализатора JXA-8230 фирмы JEOL, а фазовые составы – с помощью рентгеновского анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker) с излучением α -Cu.

Результаты и обсуждение. Автоклавное кондиционирование осажденного гидроксида алюминия. Для экспериментов кондиционирования использованы пробы гидроксида алюминия, нарабатанные из оборотного щелочно-алюминатного раствора химическим осаждением и содержащие 50 % дисперсных частиц гидроксида алюминия. Диапазоны размеров частиц полученной твердой фазы и их распределение по размерам рассчитаны с помощью микрофотографии, полученной на электронном микроскопе, с использованием значения маркера, показанного на фотографии. Электронно-микроскопический снимок полученного гидроксида алюминия при гидротермальной обработке представлен на рисунке 1.



а) t – 10 мин. б) t – 30 мин. в) t – 60 мин. г) t – 180 мин.

Рисунок 1 – Микрофотографии гидроксида алюминия после гидротермальной обработки (X 3000)

Результаты экспериментов кондиционирования гидроксида алюминия согласно электронно-микроскопическим снимкам (рисунок 1) следующие: мягкие агломераты пробы гидроксида алюминия начинают разлагаться при выщелачивании в течение 10 мин., в основном присутствуют частицы гидроксида алюминия в агломерационном виде (рисунок 1а). При увеличении продолжительности выщелачивания до 30 мин. появляются мелкодисперсные частицы, количество агломератов уменьшилось (рисунок 1б). Агломераты гидроксида алюминия разлагаются на мелкодисперсные частицы через 60 мин. выщелачивания, при этом частицы с диаметром 0,1 мкм составляют 92 %, среднее значение размера частицы составило около 0,15 мкм (рисунок 1в). Продолжение процесса выщелачивания до 180 мин. приводит к снижению дисперсности гидроксида алюминия, частицы с

диаметром 0,1 мкм составляют 52 %, средний диаметр 0,35 мкм (рисунок 1г).

Полученные данные рентгенофазового анализа по фазовому составу продуктов автоклавного кондиционирования сведены в таблице 1.

Как показано в таблице, исходная проба содержит байерит – 60 % $\text{Al}(\text{OH})_3$, 23,5 % бемит- $\text{AlO}(\text{OH})$ и 16,5 % гиббсит- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, аморфная фаза в ней составляет 49,1 %, а кристаллическая 50,9 %. С увеличением продолжительности автоклавного кондиционирования количество фаз пробы гидроксида алюминия уменьшилось с трех до одной. Количество кристаллической составляющей в пробе уменьшилась с 50,9 до 16,9 %. Содержание бемита в образце пробы гидроксида алюминия увеличилось с 23,5 до 100 %, аморфная составляющая увеличилась с 49,1 до 83,1 %. Фазовые превращения раскрывают механизм процесса кондиционирования.

Таблица 1 – Фазовый состав продуктов автоклавного кондиционирования

Время обработки, мин	Фазовый состав пробы, %					
	Байерит- $\text{Al}(\text{OH})_3$	Бемит- $\text{AlO}(\text{OH})$	Гиббсит- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Алюминий гидроксид- $\text{Al}(\text{OH})_3$	Аморфная	Кристаллическая
Исх.	60	23,5	16,5	-	49,1	50,9
10	-	50,1	-	49,9	66,4	33,6
30	-	92,9	-	7,1	74,6	25,4
60	-	100	-	-	76,9	23,1
180	-	100	-	-	83,1	16,9

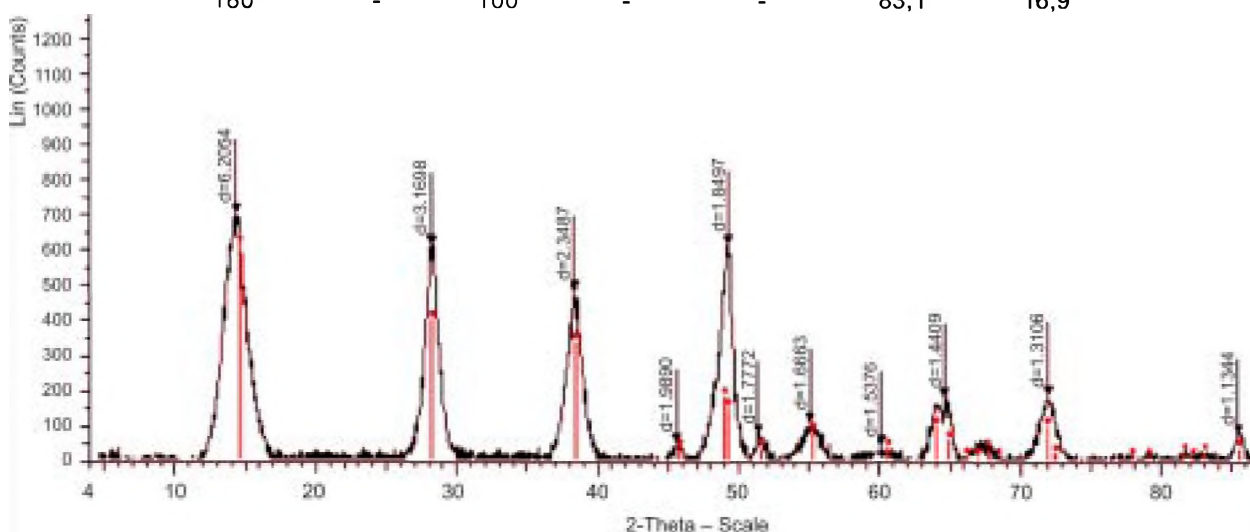


Рисунок 2 – Дифрактограмма пробы гидроксида алюминия после выщелачивания водой при продолжительности 60 мин

Результаты экспериментов кондиционирования пробы гидроксида алюминия показывают, что дисперсный продукт оптимально формируется при автоклавной обработке пробы гидроксида алюминия в течение 60 мин., при этом образуются 92 % частиц дисперсного гидроксида алюминия. Дифрактограмма пробы приведена на рисунке 2. Результаты рентгенофазового анализа показывают (рисунок 2), что полученные пробы кондиционированного гидроксида алюминия представляют собой монофазу – бемит $\text{AlO}(\text{OH})$. Определено содержание аморфной составляющей пробы – 74,6 %, а кристаллической – 25,4 %.

Кальцинация нанодисперсного гидроксида алюминия с получением наноксида алюминия. Кальцинация гидроксида алюминия проводилась при температуре 1200 °С и продолжительности 90 мин.

На рисунке 3 представлена микрофотография пробы глинозема, полученного в результате кальцинации дисперсного гидроксида алюминия. Электронномикроскопические анализы показывают, что расстояние между частицами глинозема увеличивается после кальцинации, объем агломератов соответственно уменьшается по сравнению с предыдущими. Полученный оксид алюминия представлен в дисперсном мягко-агломерационном виде. Анализируя полученные данные физико-химических исследований установлено, что полученные при выбранных условиях (температура 110-1200 °С, продолжительность 90 мин.) опытные пробы прокален-

ного дисперсного оксида алюминия содержат фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ порядка 80 %, с размером кристаллов 70-100 нм. Удельная поверхность порошка составляет 107 м²/г. Электронномикроскопические исследования показали, что это порошок с минимальным разбросом по размеру относительно среднего значения – 80 нм. Также можно сделать вывод, что крупность глинозема определяется размерами частиц исходного гидроксида алюминия и условиями его нагрева при кальцинации. Обжиг при более высокой температуре 1200 °С приводит к разрушению части агрегатов и некоторому измельчению глинозема.

Элементный и мольный состав пробы определен методом энерго-дисперсионной спектроскопии (EDS) (рисунок 3). Элементный состав пробы (%): Al-42,72; O-56,18; Si-1,09, мольный состав (%) Al-30,84; O-68,40; Si-0,76. Из результата анализа видно, что частицы пробы глинозема, полученного после кальцинации кондиционированного гидроксида алюминия, состоят из оксида алюминия.

Теоретические исследования показали, что при кальцинации дисперсного гидроксида алюминия последовательно протекают те же процессы, как и при кальцинации технического гидроксида алюминия: при 110-120 °С начинается удаление внешней влаги, при 200-250 °С гидроксид теряет молекулы кристаллизационной воды и превращается в бемит; при температуре около 500 °С бемит превращается в безводный

001

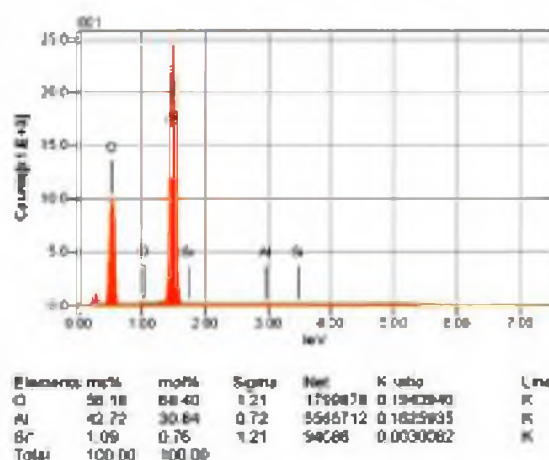
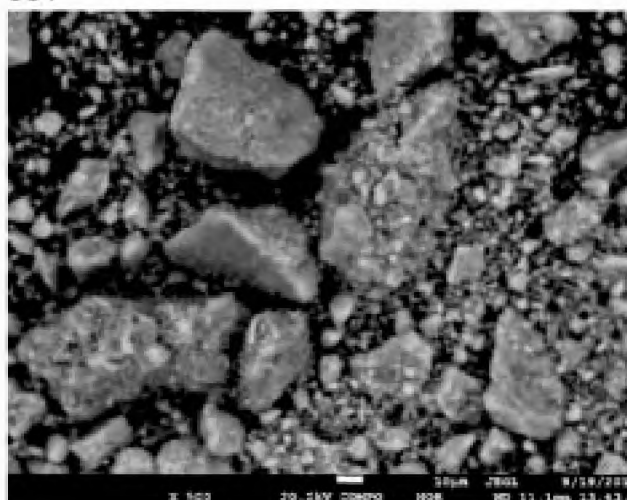


Рисунок 3 – Микроанализ пробы глинозема методом энерго-дисперсионной спектроскопии (EDS)

γ - Al_2O_3 и происходит разложение гиббсита, при температуре выше 850°C происходит превращение γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 . Все эти превращения идут с поглощением значительного количества тепла, кроме превращения γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 . Основное количество тепла затрачивается при нагревании материала до 500 - 600°C , когда происходит испарение выделяющейся влаги и разложение гиббсита. Нагрев шихты до температуры 1200°C обеспечивает переход глинозема из γ модификации в α модификацию (γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3) [12].

Выводы. Экспериментально показано, что оптимальными условиями автоклавного кондиционирования дисперсного гидроксида алюминия является обработка водой при температуре 240°C , в течение 60 мин. При этом получается монофаза бемита с дисперсностью частиц около 100 нм – 92% .

По результатам исследований процесса кальцинации определено, что прокаленные опытные пробы дисперсного оксида алюминия содержат фазу α - Al_2O_3 порядка 80% , с размером кристаллов 70 - 90 нм . Удельная поверхность оксида алюминия составляет $107\text{ м}^2/\text{г}$. Электронная микроскопия показала, что порошок состоит из частиц с минимальным разбросом по размеру относительно среднего значения – 80 нм .

Установлено, что автоклавная гидротермальная обработка повышает дисперсность гидроксида алюминия, осажденного из производственного оборотного щелочно-алюминатного раствора и позволяет получить дисперсные образцы глинозема при последующей кальцинации гидроксида алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ибрагимов А.Т., Будон С.В. Развитие технологии производства глинозема из бокситов Казахстана. – Павлодар: ТОО Дом печати, 2010. – 304 с.
- 2 Эрик Ландре. Общие направления развития нанотехнологий до 2020 г. // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 3-4. – С.8-16.
- 3 Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие. [Электрон. ресурс] 2007. – 128 с.
- 4 Лю Юоу Жи, Лий Иой, Оу Яан Чжау Бийн. Развитие получения и применения ультратонкого глинозема // Журнал технического университета Южного Китая. – 2002. – № 5. – С. 338-341.
- 5 Ли Хуй Уен, Жан Тянь Шен, Иан Нан. Получение и применение наноглинозема // Журнал института легкой промышленности Тянь Жина. – 2003. – № 4. – С. 34-37.
- 6 Пат. 2392226 РФ. Способ получения нанодисперсного порошка α -оксида алюминия. Карагедов Г.Р., Ляхов Н.З., Рыжиков Е.А. опубл. 20.06.2010. Бюл. № 17.
- 7 Цжан Юон Чинь, Чжен Ша Оу. Свойства и характеристика порошка наноксид алюминия, полученного путем осаждения бикарбоната аммония // Силикатный бюллетень. – 2007. – Т. 26, № 5. – С. 901-904, 923.
- 8 Сарсенбай Г., Мылтыкбаева Л.А., Абдулвалиев Р.А., Садыков Н.М.-К., Кожумратова Ж.Т. Влияние осаждающих реагентов на процесс образования наночастиц гидроксида алюминия // Комплексное использование минерального сырья. – 2012. – № 4. – С. 35-39.
- 9 Sarsenbay G., Myltykbaeva L.A., Abdulwalyev 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.
- 10 Сарсенбай Г. Торғай өңіріндегі темен сапалы алюминий ұрамды шикізатты кешенді еңдеу технологиясын әзірлеу: автореф.... канд. техн. наук:, Алматы: АО ЦНЗМО, 2012, – 15 с.
- 11 Альямашева 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.
- 12 Ни Л.П., Халяпина О.Б. Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства – Алма-Ата: Наука, 1978. – 247 с.

REFERENCES

- 1 Ibragimov A.T., Budon S.V. *Razvitie tekhnologii proizvodstva glinozema iz boksitov Kazakhstana*. Pavlodar: Dom pechati, **2010**, 304 (in Russ.).
- 2 Ehrik Landre. *Rossijskie nanotekhnologii*, **2007**, 2, 3-4, 8-16 (in Russ.).
- 3 Baloyan B.M., Kolmakov A.G., Alymov M.I., Krotov A.M. *Nanomaterialy. Klassifikaciya, osobennosti svojstv, primenenie i tekhnologii polucheniya. Uchebn. Posobie.[electron. resource]*, **2007**, 128 (in Russ.).
- 4 Liu You Zhi, Ly yu, Ou Yang Chaw Bin. *Journal of Nouth China University of Technology*, **2002**, 5, 338-341 (in Chin.).
- 5 Li Hui Wen, Zhang Tian Shen, Yang Nan. *Journal of Tianjin Institute of Light Industry*. **2003**, 4, 34-37 (in Chin.).
6. Pat. 2392226 RU. *Sposob polucheniya nano-dispersnogo poroshka α -oksida alyuminiya*. Karagedov G.R., Ljahov N.Z., Ryzhikov E.A. **20.06.2010**, 17 (in Russ.).

7 Tszhan Juon Chin, Chzhen Sha Ou. *Silikatnyj byulleten'*. **2007**, 26, 5, 901-904, 923 (in Chin.).

8 Sarsenbay G., Myltykbaeva L.A., Abdulvaliev R.A., Sadykov N.M.-K., Kozhumratova Zh.T. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. **2012**, 4, 35-39 (in Russ.).

9 Sarsenbay G., Myltykbaeva L.A., Abdulvaliyev R.A., Sukurov B.M. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, **2013**, 1, 11-15 (in Eng.).

10 Sarsenbay G. *Torraj әңіріндегі төмен сапалы алюминий ұрамды шикізатты кешенді өңдеу технологиясын әзірлеу: автореф.... канд. техн. наук:, Алматы. АО CNZMO*, **2012**, 15 (in Kaz.).

11 Al'myasheva O.V., Korytkova Eh.N., Maslov A.V., Gusarov V.V. *Neorganicheskie materialy*. **2005**, 41. 5, 1-8 (in Russ.).

12 Ni L.P., Halyapina O.B. *Fiziko-khimicheskie svoystva syr'ja i produktov glinozemnogo proizvodstva. Alma-Ata: Nauka*, **1978**, 247 (in Russ.).

Түйіндеме

Жұмыста алюминий гидроксидін гидротермалды жағдайда кондиционирлеу барысын зерттеу және одан алынған алюминий гидроксидін күйдіру нәтижелері келтірілген. Мұнда алдын ала зерттеліп шығарылған оңтайлы шартта химиялы тұнбалаудан алынған дисперсті алюминий гидроксиді бастапқы шикізат орнында қолданылды. Алюминий гидроксидін кондиционирлеу үрдісі автоклавта гидротермалды жағдайда сумен ерітінділеу арқылы орындалды. Кондиционирленген алюминий гидроксиді трубалы печте (ST – 1200 RGXI) күйдірілді. Тәжірибе нәтижелері автоклавта кондиционирлеудің оңтайлы шарттары – температура 240 °C болған жағдайда, алюминий гидроксидін су арқылы 60 минут ерітінділеу екендігін көрсетеді. Аталған жағдайда дисперстілігі 92 % болатын алюминий гидроксиді алынатындығы байқалады. Күйдіру арқылы γ - и α - Al_2O_3 фазаларынан ұрам тапқан, орташа диаметр шамасы 80 нм болатын шашыранды алюминий тотығы алынып, оның беттік ауданы 107 м²/г екендігі анықталды. Зерттеу нәтижелері автоклавты жағдайда гидротермалды өңдеу әдісі тұнбалау арқылы алынған алюминий гидроксидінің дисперстілігін арттыруға мүмкіндік беретіндігін тұрақтандырады.

Түйін сөздер: алюминий гидроксиді, дисперстілік, автоклавты кондиционирлеу, бөлшектер өлшемі, сілті-алюминатты ерітінді.

Summary

The results of the studies of processes of aluminum hydroxide conditioning under hydrothermal conditions and of obtained aluminum hydroxide calcination were given. Sample of nanosized aluminum hydroxide were used as a raw material, which were obtained by process of chemical precipitation under developed optimal conditions. The conditioning processes were carried out in autoclave by water leaching under hydrothermal conditions. Conditioned aluminum hydroxide was subjected to calcination in a tube furnace ST – 1200 RGXI. The results of experiments show the optimal autoclave conditions: processing of dispersed aluminum hydroxide with water at temperature of 240 °C, time for 60 min. Thus there was obtained monophase boehmite with particles dispersity about 100 nm – 92 % . After calcination, obtained the particulate alumina contains phase of γ - and α - Al_2O_3 , with a minimal scatter by size concerning average value of – 80 nm. The specific surface of the alumina is 107 m²/g. It has been established that the increase of dispersibility of the precipitated aluminum hydroxide can be carried out by the hydrothermal treatment under the autoclaving conditions.

Keywords: aluminum hydroxide, dispersion, in autoclave conditioning, particles size, alkaline-aluminate solution.

Поступила 05.06.2014

