

Технология неорганических веществ

УДК 666.958

А.Н. Федяев¹, Е.А. Власов²

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, БОКСИТА И АЛЮМОГЕТИТА

Проанализированы изменения структуры псевдобемита, алюмогетита и боксита при гидротермальной обработке. Определен эффективный способ введения оксида кальция и Са-содержащей добавки, приготовленной из красного шлама и карбоната кальция, в боксит для увеличения выхода Al^{3+} .

Ключевые слова: гидротермальное модифицирование, псевдобемит, гвинейский боксит, алюмогетит, Са-содержащая добавка, известь, выщелачивание, глинозем.

Гидротермальный синтез и модифицирование структуры являются известными приемами в технологии цеолитов, ряда неорганических сорбентов (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) [1-4], для получения Al_2O_3 - ZrO_2 -композиций, находящихся в наноразмерном состоянии [5], при выщелачивании бокситов [6]. Однако до настоящего времени не установлены закономерности структурных изменений, происходящих при этом, а также возможности регулирования пористой структуры, что необходимо для воспроизводимого синтеза и повышения стабильности пористых материалов, работающих в условиях высоких температур и повышенных давлений водяного пара, а также для оптимизации гидротермальных синтезов.

В данной работе изучено изменение химическо-

алюминийсодержащих образцов: псевдобемита (**Пб**), боксита (**Бб**) и алюмогетита (**Аг**).

Описание эксперимента

Основные свойства исходных веществ, используемых в работе, представлены в таблицах 1, 2. Целесообразность применения гидроксида алюминия (**Пб**) в ряду Al-содержащих образцов обусловлена его относительной однородностью химического и фазового состава, позволяющая более надежно установить стабильность механизма гидротермального модифицирования и распространить его на многофазные природные бокситы. **Пб** с влажностью 70 мас.% содержал почти 30 мас.% кристаллической фазы. При гидротермальной обработке использовали **Пб**, пептизированный

Таблица 1. Характеристика псевдобемита

Исходный псевдобемит				Пептизированный псевдобемит		
Примеси, мас.%			W*, мас.%	C_{Al} кмоль/м ³	C_n г-экв. HNO_3 / г-моль Al_2O_3 .	Данные электронно-микроскопического и рентгенофазового анализов
Na_2O	Fe^{+3}	SO_3^{-2}				
0,01	0,01	0,15	70	2,1	0,10	Слабоокристаллизованный Пб , присутствует и кристаллическая фаза

*потеря массы при 800°C;

Таблица 2. Химический и фазовый составы бокситов

Боксит*	Содержание основных оксидов, мас.%				Общее количество минерала, мас.%						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Гиббсит 0,485 нм	Бемит 0,611 нм	Каолинит 0,720 нм	Алюмогетит**, 0,418 нм	Гематит, 0,270 нм	Анаказ 0,352 нм	Рутил 0,324 нм
Боке (Бк)	1,6	52,2	14,6	3,3	74,7	—	1,9	8,6	3,1	1,8	1,5
Сангареди (Сн)	1,5	58,6	6,2	4,4	72,8	10,8	2,4	3,3	3,4	2,4	1,9
Средне-Тиманский (СТБР)	7,1	48,1	8,3	2,7	—	45,0	2,0	следы	—	0,7	2,0

*Фракционный состав боксита: + 0,5 мкм ~ 2 %, + 0,315 мкм ~ 20 %, - 0,315 мкм ~ 78 %.

**Алюмогетит с изоморфным замещением - 15 % ($(Fe_{0,85}Al_{0,15})OOH$).

го и фазового состава, параметров пористой структуры, происходящие при гидротермальной обработке

ный азотной кислотой (C_n), что позволило существенно усилить эффект модифицирования структуры.

¹ Федяев Александр Николаевич, аспирант, каф. технологии катализаторов e-mail: senior.fediaev@yandex.ru

² Власов Евгений Александрович, д-р хим. наук, профессор, заведующий каф. технологии катализаторов e-mail: vlasov@iti-gti.ru

Гвинейские латеритные бокситы месторождений Боке (**Бк**) и Сангареди (**Сн**), относящиеся к гиббсит-бемитовому типу (таблица 2), содержат трудно разлагаемый минерал алюмогетит (**Аг**), а также до 1,56 и 0,44 мас.% – диаспора и 0,75 и 0,40 мас.% – α -кварца, соответственно. Однако вследствие повышенного значения кремниевого модуля – μ_{Si} (отношение по массе $Al_2O_3:SiO_2$ в боксите): $\mu_{Si}(\text{Бк}) = 32,6$ и $\mu_{Si}(\text{Сн}) = 39,0$ качество гвинейских бокситов значительно выше по сравнению с российскими бокситами, например, Средне-Тиманского месторождения, у которого $\mu_{Si}(\text{СТБР})=6,7$. Негативной особенностью боксита **СТБР** в отличие от **Бк** и **Сн** является также повышенное содержание диаспора (3,08 мас.%) и наличие в его составе минерала шамотита общей формулы $\{(Fe, Al, Mg)_3 \cdot [(Si, Al)_4 O_{10}](OH)_2 \cdot (Fe, Mg)_3 \cdot (O, OH)_6\}$, который приводит к дополнительным потерям щелочи и глинозема в виде гидроалюмосиликата натрия, а также загрязнению алюминатных растворов катионом Fe^{2+} . Необходимо отметить, что в **Бк** содержание Fe_2O_3 приблизительно в 2 раза больше, чем в **Сн**. Как известно [7], гематит (Fe_2O_3) и гетит ($FeOOH$), практически, не взаимодействуют со щелочными растворами при гидротермальной обработке и при высоких температурах обезвоживаются. Необходимо подчеркнуть (таблица 2), что в **Сн** содержание алюмогетита приблизительно в 2,5 раза ниже чем в **Бк**. Учитывая, высокое качество гвинейских бокситов **Бк** и **Сн**, а также большое содержание в них легковскрываемого гиббсита ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), можно отметить, что бокситы **Бк** и **Сн** стали важнейшим сырьем для производства металлургического глинозема. Для усиления эффекта гидротермального модифицирования текстуры **Бк**, **Сн** и **Аг** в работе был использован алюминатный раствор, оптимальная концентрация ($145 \text{ г } Na_2O / \text{дм}^3$ и $90 \text{ г } Al_2O_3 / \text{дм}^3$) которого установлена в работе [6], и Са-содержащие добавки, в качестве которых использовали негашеную известь и смесь красного шлама с $CaCO_3$. Выбор красного шлама, в качестве основного сырья для производства Са-содержащей добавки (**КСД**) обусловлен, с одной стороны, наличием его значительных запасов, образовавшихся при производстве глинозема по методу Байера в качестве побочного продукта, а с другой стороны, присутствием в составе шлама гиббсита и бемита [7], способных при гидротермальном разложении повысить концентрацию Al^{3+} в растворе. Необходимо отметить, что до настоящего времени отсутствует эффективная технология переработки красного шлама, а так называемые «шламовые поля» у глиноземных заводов оказывают отрицательное воздействие на окружающую среду.

Гидротермальную обработку проводили на установке *Parrr 4843*, которая состояла из автоклава вместимостью 1 дм^3 и дозатора, позволяющего вводить материалы прямо в зону реакции. Температуру в автоклаве изменяли в интервале $110-250^\circ\text{C}$ при продолжительности изотермической выдержки (τ_r) от 0,5 до 3,0 час. Граничные значения параметров соответствовали полной дегидратации и кристаллизации отдельных компонентов данной системы. Полученный после фильтрования раствор анализировали на содержание SiO_2 и Al_2O_3 . Определение SiO_2 осуществляли на спектрофотометре *Unico S 2100*, а Al_2O_3 – комплекснометрическим титрованием по стандартной методике [8]. Рентгенофазовый анализ образцов (РФА) выполняли на дифрактометре *PANalytical*, а рентгеноспектральный анализ (РСА) – на *ARL 9800* с использованием программы *UniQuant*. Электронно-микроскопические исследования (ЭМ) водных суспензий образцов проводили на приборе ЭМ – 125 после

предварительной обработке их на диспергаторе УЗДВ-2.

Истинную (d) и кажущуюся (δ) плотности определяли с помощью пикнометрических жидкостей: бензола и ртути, соответственно [9]; насыпную плотность (ρ_n) рассчитывали по уравнению: $\rho_n = m/V$, где m – масса (г) и V – объем (см^3) брикета. Порометрические исследования (объем пор – V_p ; значения эквивалентных радиусов пор – r) проводили на ртутном порометре *ПА-3М*. Суммарный объем пор (V_Σ) и объем пор радиусом меньше 3 нм (V_{mi}) рассчитывали по уравнениям: $V_\Sigma = (1/\delta - 1/d)$ и $V_{mi} = V_\Sigma - V_p$. Предельный объем сорбционного пространства (W_s) определяли весовым методом на адсорбционно-вакуумной установке по сорбции паров бензола при 18°C и $p/p_s = 0,98$ (после тренировки образцов при 240°C и остаточном давлении $0,001 \text{ Па}$ в течение 6 час.). Объем макропор (V_{ma}) рассчитывали по уравнению: $V_{ma} = V_\Sigma - W_s$. Удельный объем пор (V_p) и удельную площадь поверхности ($S_{уд}$) образцов измеряли по водопоглощению и хроматографическим методом по тепловой десорбции N_2 , соответственно. Прочность образцов на раздавливание (P_0) определяли на экстензометре ИПГ-1 из объема выборки 10 брикетов.

Псевдобемит

Условия гидротермального модифицирования **П6** приведены в таблице 3.

Таблица 3. Изменение пористой структуры оксида алюминия в результате гидротермального модифицирования

Параметры пористой структуры образцов*		Условия гидротермального модифицирования						
		—		T = 110°C		T = 130°C		
		C _n = 0,08		C _n = 0,10		C _n = 0,10		
		τ_r =1 ч	3 ч	1 ч	3 ч	1 ч	3 ч	
d	г/см ³	3,55	3,07	3,05	3,17	3,10	2,86	2,78
δ		1,10	1,28	1,26	1,28	1,30	1,32	1,30
V_Σ	см ³ /см ³	0,69	0,58	0,59	0,59	0,58	0,54	0,52
W_s		0,50	0,52	0,56	0,56	0,56	0,52	0,52
V_{ma}		0,19	0,06	0,03	0,03	0,02	0,02	0,00
V_p		0,55	0,48	—	0,30	—	0,28	—
V_{mi}		0,14	0,10	—	0,29	—	0,26	—
r	нм	5,5 и 90,0	4,5 и 45,0	—	3,0	—	3,0	—
$S_{уд}$	м ² /г	190	215	190	200	210	190	190

* температура прокаливания образцов 600°C

После автоклавирования кислоту нейтрализовали аммиачным раствором, образцы сушили и отжигали при 600°C .

Как следует из таблицы 3 и рисунка 1, уже при 110°C (давление паров воды $0,15 \text{ МПа}$), независимо от времени выдержки и концентрации кислоты, происходит разрушение макропористой структуры: уменьшается суммарный объем пор с $0,69$ до $0,58 \text{ см}^3/\text{см}^3$, возрастает кажущаяся плотность с $1,10$ до $1,30 \text{ г}/\text{см}^3$, заметно снижается истинная плотность. Увеличение температуры до 130°C (давление $0,28 \text{ МПа}$) не сказывается на пористой структуре Al_2O_3 , но приводит к дальнейшему еще более резкому снижению d . Удельная поверхность образцов во всех случаях остается практически постоянной (таблица 3). Дифрактограммы образцов после автоклавирования (рисунок 2) показывают, что при температуре обработки 130°C происходит частичная аморфизация **П6** (появляются диффузные кольца).

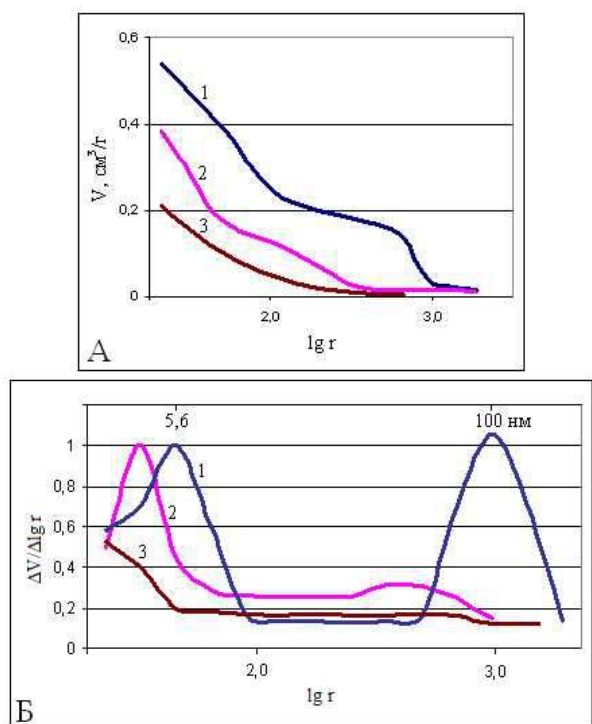


Рисунок 1. Интегральные (А) и дифференциальные (Б) кривые распределения объема пор по радиусам исходного (1) γ - Al_2O_3 и гидротермально модифицированных образцов (2-3): $t=110$ (2) и $130^\circ C$ (3); $C_n=0,08$ (2) и $0,10$ (1,3) г-экв. HNO_3 /г-моль Al_2O_3 ; $\tau_r = 1$ ч (2-3).



Рисунок 2. Электронные микрофотографии (А-В, $\times 14300$) и дифрактограммы (Г-Д) исходного (А;Г) и гидротермально модифицированного ПБ (Б-соответствует обр.2; В,Д-обр.3, рисунка 1).

Следует отметить, что гидротермальная обработка **ПБ** в присутствии кислоты вызывает его активацию: разрушение вторичных агрегатов, срывков игольчатых частиц, аморфизацию, что и приводит к значительной химической активности гидроксида (рисунк 2).

Необходимо подчеркнуть, что основным фактором изменения и регулирования пористой структуры гидроксида и оксида алюминия при гидротермальном модифицировании является давление водяных паров. Все эффекты, наблюдаемые при этом, связаны только с молекулярными процессами перекоденсации (растворение мелких частиц, массоперенос и осаждение на поверхности крупных частиц) растворенного вещества в результате действия водяных паров. Растворимость **ПБ**, как и любого твердого тела, можно получить из уравнения Оствальда-Фрейндлиха [10]:

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{C_\psi}{C} = 2 \cdot \sigma \cdot \frac{V_m}{\psi} \quad (1)$$

где: C и C_ψ – растворимость плоской частицы и частицы с размером ψ .

Из закономерностей диффузионной кинетики известно [11], что скорость процесса перекоденсации можно выразить следующим уравнением:

$$U_n = k_n [C_{\psi_1} - C_{\psi_2}] \quad (2)$$

где: k_n – коэффициент массопереноса: $\psi_1 < \psi_2$.

В случае соприкасающихся кристаллов возникает диффузионный перенос вещества в область контакта с отрицательным радиусом кривизны поверхности:

$$U_3 = k_3 [C_{\psi_m} - C_{\psi_0}] \quad (3)$$

где: k_3 – коэффициент массопереноса процесса зарастания; C_{ψ_i} ; C_{ψ_2} и C_{ψ_m} – равновесные растворимости частиц с радиусами ψ_i ; ψ_2 и наименьшими ψ_{mi} ; C_{ψ_0} – растворимость в месте контакта с отрицательным радиусом кривизны ψ_0 , рассчитанные по уравнению (1).

При сопоставлении скоростей процессов зарастания мест контакта и перекоденсации, следует, что $U_3 > U_n$:

$$\frac{U_3}{U_n} = \frac{k_3}{k_n} \cdot \left(1 + \frac{\psi_0}{\psi_m}\right) \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{\psi_1}{\psi_2}\right)} \quad (4)$$

Следствием уравнения (4) является снижение концентрации катионов алюминия над местами контактов кристаллов, что приводит к диффузионному переносу вещества из областей с малым числом контактов, имеющих крупные поры, в более плотные с большим числом контактов. Отмеченные нами аморфизация и дробление игольчатых кристаллов гидроксида благоприятствует увеличению U_3 , вследствие повышения k_3 и снижения C_{ψ_0} .

Необходимо отметить общность диффузионных процессов, протекающих при гидротермальном модифицировании и приводящих к изменению пористой структуры, для алюмогелей, силикагелей [3, 4], хромогелей [2].

Независимость удельной поверхности γ - Al_2O_3 от условий гидротермального модифицирования обусловлена существованием двух противоположных механизмов:

- 1) дробление сросшихся игольчатых кристаллов и крупных агрегатов гидроксида под действием напряжений, возникающих в них вследствие изменения мольного объема вещества при структурной гидратации; расклинивающее действие молекул воды благоприятствует такому диспергированию. Суммарный эффект – увеличение удельной поверхности;

2) переконденсация и поверхностная диффузия перемещает растворенные вещества в места с отрицательной кривизной поверхности (ребра, точки касания кристаллических частиц), где происходит конденсация Al-OH-групп поверхности контактирующих кристаллов. Суммарный эффект этого механизма – снижение удельной поверхности.

О возможности протекания реакции переконденсации свидетельствует повышение растворимости **Пб** с 0,05 до 43,4 г/дм³ (в пересчете на Al₂O₃) в условиях гидротермального модифицирования (температура до 130°C, время 6 час.). Таким образом, переконденсация и коагуляция являются основными процессами, приводящими к уменьшению поверхности.

Бокситы Боке и Сангареди

Гидротермальная обработка природных бокситов, представляющих собой неоднородный по минералогическому и химическому составу материал, при высоком давлении водяных паров, является сложным гетерогенным процессом взаимодействия гидроксида алюминия и других минеральных составляющих боксита с алюминатным раствором. Причем гетерогенные реакции протекают, как правило, на поверхности раздела фаз и сопровождаются растворением некоторой части твердого материала и диффузионным массопереносом. Движущей силой реакции и диффузии является разность концентраций компонентов в объемной массе твердой фазы и в алюминатном растворе. Таким образом, скорость гетерогенных процессов извлечения глинозема путем растворения Al-содержащих минералов в алюминатном растворе большей частью определяется внутридиффузионной лимитирующей стадией. В работе использовали алюминатный раствор с каустическим модулем (a_k) – 2,65 (согласно уравнению 5).

$$a_k = (1,645 \cdot Na_2O_k) / Al_2O_3 \quad (5)$$

где Na_2O_k и Al_2O_3 – концентрации оксидов, г/дм³.

Для интенсификации гидротермального модифицирования бокситов применяли негашеную известь, полученную прокаливанием CaCO₃ квалификации «хч» в лабораторной силитовой печи при 950 °С в течение 2 час., и **КСД**, для приготовления которой использовали шихту, состоящую из технологического красного шлама Николаевского глинозёмного завода (ООО «НГЗ» г. Николаев, Украина) и CaCO₃ квалификации «хч» при молярном соотношении оксидов кальция, натрия и железа в шихте, а также в спеченном брикете, равном 1,2, (согласно уравнению 6). Химический и фазовый составы красного шлама и брикета **КСД**, спеченного при 950°C, а также методика приготовления **КСД** представлены в работе [6].

$$\Sigma(CaO + Na_2O)/Fe_2O_3 = 1,2 \quad (6)$$

Таблица 4. Характеристики шихты и брикета **КСД**

Материал	V_v , см ³ /г	S_{vd} , м ² /г	P_0 , МПа	ρ_n , г/см ³
Шихта КСД	0,17	20	3,8	2,12
Спеченный брикет КСД	0,25	3	4,1	1,84

В ходе прокаливания при 950 °С брикетированной шихты **КСД** (таблица 4) происходят диффузионные процессы спекания, сопровождающиеся некоторым развитием объема пор (V_p) и увеличением прочности на раздавливание (P_0). Учитывая, что при этом удельная поверхность образцов снижается с 20 до 3 м²/г, то можно утверждать, что термообработка приводит к появлению макропор, которые не будут оказывать внутридиффузионных торможений для щелочного раствора при гидротермальной обработке образцов, по сравнению с исходной шихтой. Отме-

ченное уменьшение насыпной плотности (ρ_n) по сравнению с исходной брикетированной шихтой можно объяснить тем, что вследствие диффузионного массопереноса, вызванного повышением температуры спекания, границы вещества и пор начинают перемещаться, в результате чего брикет приобретает структуру, приближающуюся к беспорядочно перемежающимся фазам и порам.

При спекании шихты **КСД**, в результате протекания твердофазных реакций, образуются соединения Na₄Al₂Si₂O₉ и Ca₂Al₂SiO₇ (геленит), которые, в условиях гидрохимической переработки боксита, разрушаются, являясь дополнительным источником Al³⁺, а геленит кроме того диссоциирует с выделением Ca(OH)₂, что активирует разрушение структуры **Аг**.

Гидротермальная обработка бокситов без добавок и в присутствии негашеной извести

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об аналогичных изменениях структуры **Бо**, как и при гидротермальном модифицировании **Пб**, а именно об усилении диффузионных процессов, приводящих к повышению концентрации катионов Al³⁺ в растворе и частичном разрушении Al-содержащих компонентов бокситов и снижении интенсивности дифракционных максимумов и степени кристалличности минералов. Анализ фильтрата из автоклава показал, что в присутствии только алюминатного раствора выход Al₂O₃ из **Аг/Бо** составил для **Бк** – 11,03/94,17 %, для **Сн** – 0/94,18 %, соответственно (рисунок 3). Следовательно, из гиббсита и бемита гвинейских бокситов удастся извлечь до 94% оксида алюминия, в то время как алюмогетит, практически, не разлагается в алюминатных растворах в условиях гидротермального выщелачивания.

Для бокситов **Бк** и **Сн** были проведены исследования по интенсификации гетерогенных процессов с использованием CaO (3 мас.% от массы боксита). CaO добавляли как на стадии приготовления исходной суспензии (навеска боксита + алюминатный раствор + CaO), так и через дозатор непосредственно в зону реакции в условиях гидротермальной обработки. Полученные результаты выявили, что введение CaO на стадии приготовления суспензии позволяет достичь выхода по глинозему из **Аг/Бо** для **Бк** – 22,04/93,08 %, для **Сн** – 7,50/94,53 %, что значительно ниже, чем при добавке извести в реакционную зону (34,47/93,91 и 27,57/95,78 %, соответственно). Более того, полученные опытные данные свидетельствуют о том, что при добавлении CaO в реакционную зону через дозатор повышается общее извлечение глинозема из **Бо** примерно на 1,0%. Полученный эффект подтверждают результаты рентгенофазового анализа твердой фазы. При вводе CaO на стадии приготовления суспензии и при последующем постепенном нагреве автоклава CaO вступает в реакцию с минералами титана (анатазом и рутилом), с образованием перовскита (CaTiO₃), а часть кремнезема связывается в гидрогранаты. Таким образом, в основном устраняется ингибирующее действие оксидов титана и кремния, способствующих образованию на поверхности глиноземсодержащих минералов протекторных пленок.

При добавке CaO непосредственно в реакционную зону, часть CaO также вступает в реакции по раскристаллизации протекторных пленок, а часть извести участвует только в гетерогенном процессе растворения труднощелачиваемых глиноземсодержащих минералов. Таким образом, установлено, что ввод CaO на стадии приготовления исходной суспензии при переработке бокситов, содержащих в своем составе алюмогетит, оказывает недостаточно эффективное воздействие на разложение последнего (рисунок 3).

Модифицирование структуры бокситов в присутствии КСД

КСД в количестве 1,5 мас.% по CaO от массы боксита смешивали с исходной суспензией и дозировали непосредственно в автоклав. В зависимости от способа введения **КСД**, для **Бк** наблюдается некоторая разница в диффузионном извлечении Al_2O_3 из **Аг/Бо**. Если в первом случае, при добавлении **КСД** в суспензию, концентрация Al_2O_3 составляет 51,64/93,38%, то при дозировке в реакционную зону всего 45,29/93,08% (рисунок 3).



Рисунок 3. Извлечение глинозема из алюмогетита бокситов месторождений Боке и Сангареди

Для боксита **Сн** экспериментально установлена противоположная зависимость: выход глинозема из **Аг/Бо** более эффективно происходит при введении **КСД** в реакционную зону – 38,01/98,10 %, в то время как на стадии приготовления исходной суспензии только – 33,68/97,91 %. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что добавка **КСД** в значительной степени по сравнению с известью (CaO) активизирует процесс разложения алюмогетита и извлечения глинозема как из **Бк**, так и **Сн**. Необходимо отметить, что еще одним преимуществом использования **КСД** является появление в твердой фазе гидроалюмосиликата натрия ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (1,7-1,75)SiO_2 \cdot nH_2O$) и перовскита ($CaTiO_3$), а при введении извести обнаружено значительное количество гидрограната $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot (6-2m)H_2O$. Так как в гидрогранате величина m обычно меньше единицы, то содержание Al_2O_3 в нем больше, чем в гидроалюмосиликате натрия и извлечение глинозема при выщелачивании несколько снижается. Общее извлечение оксида алюминия из боксита **Сн**, в случае добавления **КСД** в реакционную зону, повышается, примерно, на 2,3% по сравнению с известковой добавкой.

Снижение общего извлечения Al_2O_3 для боксита **Бк** при дозировке **КСД** в зону реакции по сравнению с вводом в суспензию, по-видимому, можно объяснить количественным образованием перовскита ($CaTiO_3$). Так при введении **КСД** на стадии приготовления суспензии образуется большее количество перовскита, следствием чего является более полная раскристаллизация протекторных пленок титансодержащих минералов на поверхности глиноземсодержащих минералов, чем при дозировке в зону реакции. Таким образом, в заводских условиях **КСД** предпочтительнее вводить непосредственно на стадии приготовления сырой пульпы.

Заметная разница в извлечении глинозема из алюмогетита **Бк** и **Сн**, при близком химическом и фазовом составе бокситов (таблица 2), связана, по-видимому, с меньшей дисперсностью кристаллов диаспора в **Аг** боксита **Бк**, способствующих ускорению протекания диффузионных процессов выщелачивания и растворения.

Механизм активирующего действия извести и других кальциевых соединений при выщелачивании бокситов содержащих трудноскрываемые минералы заключается в промежуточном образовании однокальциевого алюмината за счет взаимодействия гидрооксида кальция с кристаллами диаспора и в последующем разложении однокальциевого алюмината раствором щелочи с образованием гидрооксида кальция и алюмината натрия. Активирующее действие **КСД** при извлечении глинозема как из **Аг**, так и из **Бо** (для **Сн**), по сравнению с CaO, по-видимому, можно объяснить различной скоростью взаимодействия кальциевых соединений с алюминатно-щелочным раствором.

Выщелачивание Са-содержащей добавки

В ходе исследований было установлено, что полученные после гидротермальной обработки бокситов в присутствии **КСД** растворы имели каустический модуль ($a_k^{кон.}$), несколько ниже, чем расчетный ($a_k^{расч.}$), согласно формуле (1). Так, при выщелачивании боксита **Сн** вместо расчетного каустического модуля раствора равного 1,4 получено: при введении **КСД** на стадии приготовления суспензии – 1,38, в реакционную зону – 1,37. Подобная тенденция наблюдалась и для **Бк**.

Для выявления дополнительного источника оксида алюминия в растворе были рассмотрены закономерности поведения самой **КСД** в условиях гидротермального модифицирования бокситов, а также проведены опыты по индивидуальному выщелачиванию **КСД**. Анализ твердых фаз, полученных после выщелачивания бокситов в присутствии **КСД**, показал, что $Ca_2Al_2SiO_7$, обнаруженное в **КСД**, разлагается и ни в одном шламе не обнаружено.

Параметры выщелачивания **КСД** соответствовали условиям гидротермальной обработки бокситов, время выдержки 0,5 ч. Результаты рентгенофазового анализа осадка, оставшегося после индивидуального выщелачивания **КСД**, сведены в таблицу 5.

Таблица 5. Химический и фазовый состав твердой фазы выщелачивания **КСД**

Содержание основных оксидов, мас. %							Интенсивность дифракционных линий, имп/с					
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O	ППП.	Гематит 0,270 нм	Рутил 0,324 нм	Кальцит 0,303 нм	ГАСН 0,630 нм	Гидрогранат 0,278 нм	Перовскит 0,191 нм
7,8	9,9	49,5	6,4	16,7	2,7	4,4	4800	возм	90	115	935	445

Исходя из химических составов спеченного брикета **КСД** [6] и твердой фазы (таблица 4), оставшейся после фильтрации суспензии, рассчитано, что извлечение Al_2O_3 из **КСД** составляет почти 29%.

Согласно рентгенофазовому анализу после гидротермальной обработки в твердой фазе **КСД** не обнаружено исходное кальцийсодержащее соединение $Ca_2Al_2SiO_7$ ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$), а появился кальцит ($CaCO_3$) и железистый гидрогранат ($3CaO \cdot (Al_2Fe_2)O_3 \cdot mSiO_2 \cdot (6-2m)H_2O$), о чем свидетельствует наличие интенсивной рефлексной линии 0,278 нм. Полученные данные могут свидетельствовать о том, что в результате химической реакции $Ca_2Al_2SiO_7$ с CO_3^{2-} -анионами раствора образуются $CaCO_3$ и гидрогранат.

По стехиометрии на 3 моль СаО в гидрогранате приходится 1 моль Al_2O_3 или $(Al_2Fe_2)O_3$, тогда как в исходном соединении это соотношение равно 2:1. Таким образом, при разложении $Ca_2Al_2SiO_7$, находящегося в **КСД**, часть Al_2O_3 переходит в раствор, поэтому Са-содержащую добавку, синтезированную из красного шлама и карбоната кальция, можно рассматривать как дополнительный источник глинозема.

Выводы

1. Установлен механизм гидротермального модифицирования структуры псевдобемита, заключающийся в дроблении кристаллов, разрушении макропористой структуры, аморфизации и повышении химической активности гидроксида алюминия вследствие протекания процессов переконденсации.
2. Введение Са-содержащих добавок, полученных из красного шлама и карбоната кальция, значительно интенсифицирует гидротермальное разложение бокситов и алюмогетита и повышает извлечение глинозема из алюмогетита, примерно, на 40-50% по сравнению с введением негашеной извести
3. Использование шламов глиноземного производства для производства Са-содержащих добавок позволяет, кроме их утилизации, попутно извлекать содержащиеся в шламах полезные компоненты.

Литература

1. *Зеленцов В.М., Чертов В.М.* Гидротермальное модифицирование гидроксида железа // Коллоидный журн. 1974. Т. 36. № 4. С. 779-782.
2. *Окопная Н.Т., Чертов В.М.* Исследование гидротермального модифицирования гидроксида хрома // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. Вып. 5. С. 1316-1321.
3. *Окопная Н.Т., Чертов В.М., Неймарк И.Е.* О закономерностях гидротермального модифицирования адсорбентов // Докл. АН СССР. 1973., Т. 209. № 4. С. 876-878.
4. *Зеленцов В.М., Чертов В.М., Неймарк И.Е.* Гидротермальное модифицирование текстуры гидроксида алюминия // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. № 4. С. 855-857.
5. *Власов Е.А., Альмяшева О.В., Хабенский В.Б., Гусаров В.В.* Термическая устойчивость и каталитическая активность композита аморфный Al_2O_3 -нанокристаллы ZrO_2 // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 2. С. 224-228.
6. *Федяев А.Н., Сусс А.Г., Власов Е.А., [и др.]* Извлечение глинозема из алюмогетита и боксита в присутствии кальцийсодержащей добавки // Известия СПбГИ(ТУ). 2010. № 9(35). С. 29-32.
7. *Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Левзнер И.З* Производство глинозема. М.: Металлургия, 1978. 344 с.
8. ГОСТ 14657.3-96. Боксит. Методы определения оксида алюминия. Введ. 01-01-1999. М.: Изд-во стандартов, 1999. 10 с.
9. ГОСТ 2211-65. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Метод определения плотности. Введ 01-07-1966. М.: Изд-во стандартов, 1994. 12 с.
10. *Вассерман И.М.* Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 208 с.
11. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980. 324 с.