

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

УДК 669.712.1.06

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ
ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ ЧАСТИЧНО ОБЕСКРЕМНЕННЫХ
АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

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

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

Поступило 15 XII 1998

Подобраны условия, обеспечивающие образование мелких кристаллов гидроксида алюминия при проведении неполной карбонизации частично обескремненных калиевых и калий-натриевых алюминатных растворов с добавками веществ, понижающих свободную поверхностную энергию системы. При этом образуется гидроксид алюминия с дисперсностью, необходимой для производства корундовой керамики.

Табл. 3, библиограф. ссылок 30.

Качество корундовой керамики и возможные области ее применения в значительной степени зависят от дисперсности и чистоты исходного глинозема (в основном по вредным примесям кремнезема и щелочных металлов) [1,2]. Для получения малокремнеземистого малощелочного высокодисперсного альфа-глинозема (корунда) необходимо либо удалять образовавшиеся в $Al(OH)_3$ соединения кремния и щелочных элементов путем подбора условий промывки технического гидроксида алюминия (ТГА), его кальцинации и измельчения Al_2O_3 либо предотвращать образование крупных кристаллов $Al(OH)_3$ и попадание в него SiO_2 и R_2O на стадии синтеза – при обескремнивании и карбонизации щелочных алюминатных растворов ($RAIO_2$).

В настоящее время процессы обескремнивания и карбонизации $RAIO_2$, способствующие получению крупнозернистого ТГА и крупнозернистого технического глинозема, используемого для производства первичного алюминия, хорошо изучены [2-7]. Исследований же, посвященных образованию мелкозернистого $Al(OH)_3$ при карбонизации натриевых

алюминатных растворов, немного [8-11], а при карбонизации калиевых алюминатных растворов (KAlO_2) или преимущественно калиевых алюминатных растворов (KNaAlO_2), насколько нам известно, не существует.

В промышленных условиях карбонизацию RAlO_2 осуществляют при температурах 70-80°C в течение 6-8 ч газо-воздушной смесью, содержащей 12-14% CO_2 , с затравкой свежесажженного гидроксида алюминия при затравочном отношении 0,8-1,0 из обескремненных алюминатных растворов, содержащих 100-110 г/л $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ}}$, (в пересчете на Na_2O), 80-90 г/л Al_2O_3 и 0,2-0,3 г/л SiO_2 [2-7]. Из литературных данных [2-7] следует, что снижение температуры, увеличение скорости карбонизации, понижение концентрации $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ}}$ и Al_2O_3 , повышение концентрации SiO_2 и относительного содержания Na_2O (от $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) в RAlO_2 способствуют образованию мелкодисперсного гидроксида алюминия. Зависимость содержания примесей в гидроксида алюминия от глубины карбонизации может быть представлена кривыми, имеющими экстремальные точки, соответствующие минимальным значениям R_2O и SiO_2 и располагающиеся в узком интервале выходов Al_2O_3 (59-61%) [2,12,13]. Установлено [2,3], что для KAlO_2 и KNaAlO_2 , образующихся при переработке щелочными способами высококалиевого алюмосиликатного сырья, процесс обескремнивания проходит труднее, а карбонизация – легче, чем для натриевых и преимущественно натриевых алюминатных растворов.

Исходя из вышесказанного для KAlO_2 и KNaAlO_2 , по-видимому, целесообразно проводить неполное обескремнивание [14], а карбонизацию частично обескремненных алюминатных растворов осуществлять после их разбавления, при пониженных температурах и небольших экспозициях при быстром пропускании газо-воздушной смеси в одну стадию с исключением бикарбонизации раствора.

Целью данной работы было определение оптимальных условий карбонизации частично обескремненных KAlO_2 и KNaAlO_2 , промывки выделяющегося $\text{Al}(\text{OH})_3$ и его кальцинации, обеспечивающих получение малокремнеземистого малощелочного высокодисперсного корунда.

Экспериментальная часть

Карбонизации подвергали KAlO_2 и KNaAlO_2 (с массовым отношением $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}=8:2$), полученные после неполного обескремнивания [14] и разбавленные раствором щелочи до концентраций 20, 30, 50 и 60 г/л Al_2O_3 . Для формирования заданной структуры гидроксида алюминия к KAlO_2 и KNaAlO_2 перед карбонизацией добавляли либо неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ) в виде раствора полиэтилированного изоктилфенола (ОП-7) (0,01-0,15 масс.%) либо соли AlF_3 (3–9 г/л), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (5–12 г/л), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (7–15 г/л) реактивных квалификаций “ч.д.а.”.

Карбонизацию проводили в карбонизаторе емкостью 1 л, снабженном обратным холодильником, пробоотборником и якорной мешалкой (80 об/мин). Газо-воздушную смесь с содержанием 12-14% CO₂ пропускали через RAlO₂ со скоростью 30 л/ч. Карбонизацию осуществляли при температурах 20, 30, 40 и 50°C и постоянной глубине разложения раствора 60-62%. Пульпу отфильтровывали под вакуумом, гидроксид алюминия на фильтре отмывали от адсорбированных примесей маточного раствора трехкратной репульпацией горячей (60°C) дистиллированной водой при массовом отношении Т:Ж=1:1 до отрицательной реакции промывных вод на фенолфталеин. Промытый и высушенный Al(OH)₃ подвергали кальцинации при температурах (Т) 1050, 1075, 1100 и 1125°C при продолжительности (τ) 1, 2, 3 и 5 ч в присутствии минерализаторов AlF₃ и NH₄F в силитовой печи при постоянной скорости подъема температуры 7 град/мин.

Таблица 1

**Характеристика гидроксида алюминия, полученного карбонизацией
алюминатных растворов с добавкой ОП-7**

Условия карбонизации			Характеристика промытого гидроксида алюминия			
Т, °С	Al ₂ O ₃ в растворе, г/л	добавка ОП-7, масс.%	R ₂ O (по K ₂ O), %	SiO ₂ , %	количество (%) фракций (мкм)	
					1-2	3-5
Калиевые алюминатные растворы						
30	30	0,01	0,20	0,038	85	15
		0,05	0,20	0,038	92	8
		0,10	0,19	0,036	100	—
	50	0,01	0,22	0,040	80	20
		0,05	0,22	0,040	92	8
		0,10	0,22	0,040	92	8
40	30	0,01	0,18	0,032	81	19
		0,05	0,17	0,031	87	13
		0,10	0,17	0,031	92	8
	50	0,01	0,20	0,035	76	24
		0,05	0,20	0,035	90	10
		0,10	0,20	0,035	90	10
Калий-натриевые алюминатные растворы (масс. отн. K ₂ O:Na ₂ O = 8:2)						
30	30	0,01	0,26	0,045	88	12
		0,05	0,26	0,045	98	2
		0,10	0,26	0,045	100	—
	50	0,01	0,29	0,050	84	16
		0,05	0,29	0,050	96	4
		0,10	0,29	0,050	96	4
40	30	0,01	0,21	0,041	86	14
		0,05	0,20	0,041	93	7
		0,10	0,20	0,040	98	2
	50	0,01	0,25	0,047	80	10
		0,05	0,25	0,047	93	7
		0,10	0,25	0,047	93	7

**Характеристика гидроксида алюминия, полученного карбонизацией
алюминатных растворов с добавкой солей алюминия и аммония**

Условия карбонизации					Характеристика промытого гидроксида алюминия			
Т, °С	Al ₂ O ₃ в растворе, г/л	добавка, г/л			R ₂ O (по K ₂ O), %	SiO ₂ , %	количество (%) фракций (мкм)	
		AlF ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	Al(NO ₃) ₃ (9H ₂ O)			1-2	3-5
Калиевые алюминатные растворы								
30	30	5	—	—	0,19	0,037	86	14
		7	—	—	0,19	0,037	97	3
		—	7	—	0,20	0,038	88	12
		—	9	—	0,19	0,036	98	2
	50	7	—	—	0,23	0,041	93	7
		—	9	—	0,22	0,040	96	4
40	30	5	—	—	0,17	0,034	82	18
		7	—	—	0,16	0,034	93	7
		—	7	—	0,18	0,037	84	16
		—	9	—	0,17	0,036	95	5
	50	7	—	—	0,21	0,039	90	10
		—	9	—	0,20	0,037	92	8
Калий-натриевые алюминатные растворы (масс. отн. K ₂ O:Na ₂ O = 8:2)								
30	30	—	—	7	0,25	0,042	89	11
		—	—	9	0,25	0,041	92	8
		—	—	12	0,24	0,041	100	—
	50	—	—	7	0,29	0,047	84	16
		—	—	9	0,28	0,046	91	9
		—	—	12	0,28	0,046	95	5
40	30	—	—	9	0,21	0,039	90	10
	—	—	—	12	0,20	0,039	96	4
50	—	—	—	12	0,22	0,042	92	8

Исходные, промежуточные и конечные жидкие и твердые пробы исследовали химическими, фотометрическими и кристаллооптическими стандартными методами, практикуемыми в глиноземной промышленности. Фазовый состав гидроксидов и оксидов алюминия контролировали рентгенографическим анализом.

Проведенные исследования показали, что при снижении содержания Al₂O₃ в исходных растворах с 60 до 20 г/л при всех температурах размер частиц осаждаемого гидроксида алюминия уменьшается, но оптимальными можно считать концентрации 30 и 50 г/л Al₂O₃. При снижении температуры карбонизации с 50 до 30°С при всех концентрациях Al₂O₃ гидроксид алюминия измельчается. Самый мелкий гидроксид алюминия выделяется при температуре 30°С и содержании в растворах 30 г/л Al₂O₃. При температуре 20°С вязкость

Таблица 3

Кальцинация высокодисперсных гидроксидов алюминия, полученных в оптимальных условиях карбонизации частично обескремненных алюминатных растворов

Характеристика гидроксида алюминия				Условия кальцинации при температуре 1075°C		Характеристика глинозема			
R ₂ O (по K ₂ O), %	SiO ₂ , %	количество фракций (%) (мкм)		τ, ч	добавка, %	R ₂ O (по K ₂ O), %	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	размер частиц, мкм
		1-2	3-5						
Гидроксид алюминия выделен из калиевых алюминатных растворов									
получен при карбонизации с ОП-7									
0,17 – 0,22	0,031 – 0,040	92 – 100	8 – 0	3	0,3AlF ₃ + 0,3NH ₄ F	0,045	0,022	100	0,7 – 2
" – "	" – "	" – "	" – "	2	0,5 AlF ₃	0,050	0,021	100	0,7 – 2
" – "	" – "	" – "	" – "	2	0,9 NH ₄ F	0,048	0,022	100	0,7 – 2
" – "	" – "	" – "	" – "						
" – "	" – "	" – "	" – "						
" – "	" – "	" – "	" – "						
" – "	" – "	" – "	" – "						
получен при карбонизации с AlF ₃ и (NH ₄) ₂ CO ₃									
0,16 – 0,23	0,034 – 0,041	90 – 98	10 – 2	3	0,5AlF ₃	0,050	0,021	100	0,7 – 2
" – "	" – "	" – "	" – "	3	0,9NH ₄ F	0,050	0,023	100	0,7 – 2
" – "	" – "	" – "	" – "						
" – "	" – "	" – "	" – "						
Гидроксид алюминия выделен из калий-натриевых алюминатных растворов (масс. отн. K ₂ O:Na ₂ O=8:2)									
получен при карбонизации с ОП-7									
0,20 – 0,29	0,041 – 0,050	93 – 100	7 – 0	3	0,3AlF ₃ + 0,3NH ₄ F	0,055	0,030	100	0,7 – 1,5
получен при карбонизации с Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O									
0,20 – 0,28	0,039 – 0,046	90 – 100	10 – 0	2	0,9NH ₄ F	0,058	0,030	100	0,7 – 1,5

алюминатных растворов повышается, что приводит к уменьшению скорости их разложения и увеличению размеров частиц. Оптимальными являются температуры 30 и 40°C.

Увеличение количества добавок ОП-7 и солей алюминия и аммония к RAlO_2 способствует значительному измельчению осадков. Было установлено, что содержание в $\text{Al}(\text{OH})_3$ фракции 1-2 *мкм* в количестве 90-100% обеспечивают добавки 0,05-0,10% ОП-7, 7,0 г/л AlF_3 , 9,0 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 9-12 г/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1, 2). Образующийся в оптимальных условиях карбонизации тонкодисперсный гидроксид алюминия благодаря своей однородности и правильной форме кристаллов хорошо фильтруется – на его отмывку от примеси щелочи потребовалось столько же воды, сколько на отмывку $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученного в обычных условиях карбонизации (без добавок ПАВ и солей алюминия и аммония). Из алюминатных растворов другими способами [15,16] не удалось получить мелкодисперсный осадок, который можно было бы легко отделить от раствора фильтрованием.

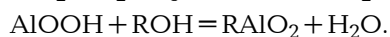
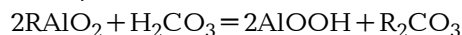
Согласно данным кристаллооптического и рентгенографического анализов, выделяющийся гидроксид алюминия представлен байеритом с показателями преломления $N_p=1,565$ и $N_g=1,581$ и межплоскостными расстояниями $d=4,71, 4,35$ и $2,215\text{E}$.

При кальцинации высокодисперсных гидроксидов алюминия, выделенных в оптимальных условиях карбонизации KAlO_2 и KNaAlO_2 , с добавкой AlF_3 и NH_4F хорошо кристаллизованный малокремнеземистый малощелочной высокодисперсный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется при температуре 1075°C (табл. 3), близкой к температуре Таммана ($T_T \approx 0,53 T_{\text{пл. Al}_2\text{O}_3}$), при которой происходит интенсивная диффузия ионов и рекристаллизация оксида алюминия [17]. Присутствие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на рентгенограммах глинозема отмечено первой сравнительно сильной ($J=60$) линией с межплоскостным расстоянием $d=3,48\text{E}$ и самыми интенсивными линиями ($J=85, 100, 85$) с $d=2,55, 2,09, 1,60\text{E}$.

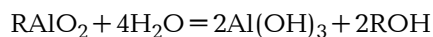
Обсуждение результатов

С учетом современных представлений последовательность реакций в процессе карбонизации RAlO_2 можно представить следующим образом [18].

В самом начале процесса углекислота нейтрализует алюминаты щелочных металлов с образованием рентгеноаморфной и псевдобемитовой фаз, которые растворяются в избытке каустической щелочи:



По мере снижения концентрации каустической щелочи на втором этапе карбонизации происходит гидролиз алюминатов с выделением в осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$:



При дальнейшей карбонизации углекислота расходуется на нейтрализацию вновь образующейся каустической щелочи и на синтез карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов.

Первичный осадок, выделяющийся из $RAIO_2$, состоит из смеси алюмокремневого геля и ассоциированных с ним дисперсного псевдобемита в скрыто-кристаллической форме и аморфного гидроксида алюминия. Такой осадок обладает развитой поверхностью и большим поверхностным натяжением. Он адсорбирует на своей поверхности из $RAIO_2$ некоторое количество каустической, карбонатной и алюминатной щелочи, а его повышенная активность приводит при дальнейшей карбонизации к агломерации частиц кристаллизующегося $Al(OH)_3$ и уменьшению его адсорбционной способности. Укрупнение частиц $Al(OH)_3$ на втором этапе карбонизации сопровождается захватом им щелочного маточного раствора, который, внедряясь в межкристалльное пространство сростков и в кристаллическую структуру гидроксида алюминия, повышает содержание в нем R_2O ; содержание же SiO_2 в $Al(OH)_3$ в этот период снижается. В конце карбонизации после выделения в осадок основного количества кристаллического $Al(OH)_3$ вновь выделяется тонкодисперсный $Al(OH)_3$, содержащий примесь R_2O и SiO_2 .

При глубине карбонизации 60-62%, принятой в данной работе, образование карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов исключается, скорость изменения геометрической структуры первичных дисперсных гидроксидов алюминия и растворимость $Al(OH)_3$ минимальны, а растворимость SiO_2 мала [19].

Добавка к $RAIO_2$ перед карбонизацией неионогенного ПАВ, обладающего значительной растворимостью в воде и большой поверхностной активностью, способствует измельчению гидроксида алюминия. Адсорбируясь на поверхности $RAIO_2$ и гелеобразного первичного гидроксида алюминия, ОП-7 тем самым значительно понижает поверхностное натяжение на межфазных границах раздела и свободную поверхностную энергию дисперсных частиц осадка, формирует оболочки, образующие коагуляционные структурированные связи между частицами, в результате чего их структура разупорядочивается [20]. Диспергирующая способность ОП-7 заключается в торможении процесса совершенствования кристаллической структуры частиц гидроксида алюминия и понижении работы, требующейся для преодоления значительных по величине сил сцепления частиц в агрегаты [20,21]. В условиях массовой кристаллизации в алюминатных растворах в присутствии ОП-7 преобладает скорость образования зародышей гидроксида алюминия в сравнении со скоростью их роста и дальнейшей эволюции. Экспериментально было показано, что небольшие количества ПАВ (0,01-0,10 масс.%) могут значительно снижать большое поверхностное натяжение алюминатных растворов [15].

Добавляемые к $RAIO_2$ соли алюминия и аммония также способствуют образованию мелкодисперсного $Al(OH)_3$ [15,22]. При их взаимодействии со щелочью алюминатного раствора последний у поверхности кристаллов этих

солей локально нейтрализуется и из него выпадает коллоидный гидроксид алюминия с бемитовой структурой, частицы которого становятся центрами кристаллизации, ускоряющими разложение раствора. Продукты взаимодействия солей алюминия и аммония с RAlO_2 (KF , KNO_3 , NaNO_3 , K_2CO_3) хорошо растворимы, они не образуют защитного слоя на поверхности зерен этих солей и остаются в RAlO_2 . Катионы Al^{3+} и NH_4^+ сорбируются на поверхности частиц гидроксида алюминия, уменьшая их свободную поверхностную энергию, нарушая контакт между частицами и раствором, увеличивая их агрегативную устойчивость и повышая степень пересыщения системы. При повышении степени пересыщения RAlO_2 снижается энергия активации образования мельчайших частиц гидроксида алюминия, обладающих большим количеством дефектов, на которых локализована избыточная свободная энергия [23].

Исходя из общих представлений о механизме роста кристаллов и теории кристаллизации [24,25] можно предположить, что ОП-7 и соли алюминия и аммония создают дополнительное сопротивление диффузионному переносу вещества к растущей грани кристалла $\text{Al}(\text{OH})_3$ и уменьшают энергию образования зародышей на гранях этих кристаллов. В результате скорость роста кристаллов снижается, т. к. адсорбционно блокируя места сцепления частиц, ОП-7 и соли алюминия и аммония препятствуют их сближению.

Наблюдаемый характер зависимости дисперсности осадка от температуры и концентрации раствора связан с условиями роста частиц. В более холодных и разбавленных растворах расстояние между частицами больше, диффузия происходит медленнее и, следовательно, условия для роста частиц менее благоприятны, чем в горячих и концентрированных растворах. Поэтому при пониженных температурах и концентрациях R_2O и Al_2O_3 в RAlO_2 образование зародышей преобладает над ростом кристаллов. При снижении температуры и концентрации Al_2O_3 в RAlO_2 растворимость кремнезема в алюминатных растворах уменьшается, в результате чего раствор становится пересыщенным по SiO_2 . Выделяющаяся из таких растворов в первый момент карбонизации кремнеземистая фаза как бы цементирует поверхность мельчайших частиц гидроксида алюминия, образовавшегося при гидролизе RAlO_2 , задерживая рост кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$ из центра, а также откладывается между кристаллами $\text{Al}(\text{OH})_3$, препятствуя их сближению и росту агрегатов [26].

Зависимость дисперсности гидроксида алюминия от содержания в RAlO_2 кремнезема может быть объяснена тем, что повышенные количества SiO_2 в растворах повышают степень их пересыщения мелкодисперсным SiO_2 , что снижает энергию активации образования мельчайших частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ [23]. При введении в калиевые алюминатные растворы натриевой щелочи повышается равновесная концентрация SiO_2 в RAlO_2 , которая в NaAlO_2 устанавливается быстрее, чем в KAlO_2 [14], повышается пересыщенность растворов по SiO_2 , что способствует образованию дисперсного гидроксида алюминия.

Меньшее содержание примесей R_2O и SiO_2 в $\text{Al}(\text{OH})_3$, выделяемом из KAlO_2 , по сравнению с $\text{Al}(\text{OH})_3$, выделяемом из KNaAlO_2 , объясняется различиями в поведении химических соединений калия и натрия [2,3].

Содержание отмываемой щелочи в виде адсорбированных осадком соединений щелочных металлов из маточного раствора в $\text{Al}(\text{OH})_3$, осажденном из KAlO_2 , меньше, чем в $\text{Al}(\text{OH})_3$, выделенном из KNaAlO_2 , благодаря лучшей растворимости в воде химических соединений калия, чем натрия [3]. Содержание неотмываемой щелочи, включенной в кристаллическую структуру $\text{Al}(\text{OH})_3$, осажденного из KAlO_2 , меньше, чем в $\text{Al}(\text{OH})_3$, выделенном из KNaAlO_2 , т. к. ион K^+ с большим радиусом (1,33Е) внедряется в кристаллическую решетку $\text{Al}(\text{OH})_3$ в меньших количествах, чем ион Na^+ с меньшим радиусом (0,98Е). Из KAlO_2 выделяется $\text{Al}(\text{OH})_3$ также с меньшим, чем из KNaAlO_2 , содержанием SiO_2 и нерастворимой щелочи в виде щелочных гидроалюмосиликатов, благодаря большей растворимости в KAlO_2 и более замедленному выпадению в осадок гидроалюмосиликата калия по сравнению с гидроалюмосиликатами натрия [2,3].

При кальцинации $\text{Al}(\text{OH})_3$ все происходящие изменения его физико-химических свойств связаны с двумя процессами: дегидратацией $\text{Al}(\text{OH})_3$ и его дальнейшими структурными преобразованиями. На частицах высокодисперсного исходного $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеется большое количество дефектов, на которых локализована избыточная свободная энергия и создаются активные центры, в результате чего начальная энергия активации процесса массопереноса и образования оксидов алюминия уменьшаются [23]. Так, с уменьшением размера частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ с 60-80 до 1-2 $\mu\text{км}$ энергия активации процесса дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3$ уменьшается с 40-50 до 9-10 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [27]. Введение в процесс термического разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ минерализаторов – AlF_3 и NH_4F – снижает температуру, повышает скорость фазовых превращений $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, способствует уменьшению содержания R_2O и SiO_2 в образующемся глиноземе. Под действием паров воды AlF_3 при нагревании частично гидролизуетсся с образованием HF , а NH_4F при 120-160°C разлагается на NH_3 и HF . Механизм действия AlF_3 и NH_4F на процесс образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при кальцинации $\text{Al}(\text{OH})_3$ обсужден в работах [2,28]. При повышении скорости удаления из $\text{Al}(\text{OH})_3$ структурной воды увеличивается диффузия примесных ионов R_2O из объема кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$ на их поверхность [29]. Ионы щелочи, мигрировавшие из объема на поверхность $\text{Al}(\text{OH})_3$, взаимодействуют с молекулами HF , сорбированными на активных поверхностях $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с образованием KF и NaF . При температурах кальцинации эти соли улетучиваются [30], способствуя уменьшению содержания примеси щелочи в образующемся корунде. В присутствии AlF_3 и NH_4F происходит также снижение содержания SiO_2 в глиноземе благодаря образованию кремнефторида алюминия и фторида кремния, испаряющихся при температурах кальцинации [2].

Итак, путем карбонизации частично обескремненных калиевых и преимущественно калиевых алюминатных растворов в подобранных условиях получен мелкодисперсный гидроксид алюминия, при кальцинации которого образуется малокремнеземистый малощелочной высокодисперсный альфа-глинозем, пригодный для производства корундовой керамики без дополнительной очистки и измельчения.

**ՄԱՍՆԱԿԻՈՐԵՆ ՍԻԼԻԿԱԶԵՐԾՎԱԾ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏՍՅԻՆ
ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՐԲՈՆԱՑՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ ԿՈՐՈՒՆԴԱՅԻՆ
ԽԵՑԵՂԵՆԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՄԱՐ ՕԳՏԱԳՈՐԾՎՈՂ ԳԵՐՄԱՆԸ
ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՀԻՂՐՕՔՍԻԴԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ**

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

Ընտրվում են պայմաններ մասնակիորեն սիլիկազերծված կալիումական և առավելապես կալիումական այրումինատային լուծույթների ոչ լրիվ կարբոնացման համար, որոնք վերահսկում են $Al(OH)_3$ -ի խոշոր բյուրեղների առաջացումը համակարգի մակերևույթային էներգիան իջեցնող նյութերի ավելացման դեպքում: Արդյունքում ստացվում է կորունդային խեցեղենի համար անհրաժեշտ մանրության այրումինի հիդրօքսիդ:

Բարձրակալիումական այրումոսիլիկատային հումքի վերամշակման տեխնոլոգիայի պարզեցումը ի հաշիվ սիլիկազերծման գործողության մասնակի բացառման և կարբոնացման գործընթացի ընտրված պայմաններում կիրառման՝ հնարավորություն է տալիս պարզեցնել և էժանացնել սակավահիմնային սակավասիլիկահողային գերմանր կորունդի արտադրությունը:

**OBTAINING HIGH-DISPERSED ALUMINUM HYDROXIDE
TO PRODUCTION CORUNDUM CERAMICS AT THE TIME
OF CARBONIZATION PARTIALLY DISILICONIZED
ALUMINUM SOLUTIONS**

A. A. KHANAMIROVA, L. P. APRESYAN and A. R. ADIMOSYAN

There have been sorted out conditions, which control the formation of large $Al(OH)_3$ crystals in the time of conducting imperfect carbonization of partially disiliconized potassium and mainly potassium aluminate solutions with additions of substances that reduce free surface energy of the system. As a result it's being obtained aluminum hydroxide with necessary for corundum ceramics production dispersion.

The production of low-alkaline and low-silicon high-dispersed corund can be made easier and cheaper by means of simplifying the technology of processing high-potassium aluminosilicate stuff, owing to partial exclusion of disiliconization operation and conducting the carbonization process in selected conditions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.Г.* Корундовые огнеупоры и керамика. М., Металлургия, 1981, с. 167.
- [2] *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд.АН АрмССР, 1983, с. 243.
- [3] *Манвелян М.Г., Ханамирова А.А.* Обескремнивание щелочных алюминатных растворов. Ереван, Изд.АН АрмССР, 1973, с. 300.
- [4] *Лилеев И.С.* // Труды ГИПХ, Л., ОНТИ-Химтеорет. 1936, №2, с. 103.
- [5] *Мазель В.А.* Производство глинозема. М., Metallurgizdat, 1955, с. 430.
- [6] *Лайнер А.И.* Производство глинозема. М., Metallurgizdat, 1961, с. 619.
- [7] *Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З.* Производство глинозема. М., Металлургия, 1978, с. 344.
- [8] *Строков Ф.Н.* // Труды ВАМИ, 1940, №20, с. 61.
- [9] *Арандаренко Г.Т., Лайнер А.И.* // Изв. вузов (цветн. металл.), 1959, №2, с.80.
- [10] *Кацобашвили Я.Р., Куркова Н.С.* // ЖПХ, 1968, т. 41, №9, с. 1905.
- [11] *Мальцев Г.З.* // ЖПХ, 1977, т. 50, №9, с. 1938.
- [12] *Ханамирова А.А., Никогосян Б.В.* // Цветные металлы, 1976, №8, с. 44.
- [13] *Ханамирова А.А., Никогосян Б.В.* // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №11, с. 954.
- [14] *Ханамирова А.А., Апресян Л.П., Адимосян А.Р.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №1-2, с. 53.
- [15] *Кузнецов С.И., Деревянкин В.А.* Физическая химия процесса производства глинозема по способу Байера. М., Metallurgizdat, 1964, с. 282.
- [16] *Kotera V.* // Intergeram., 1977, Bd. 28, №1, s. 14.
- [17] *Tatman G.* // Z. anorg. Chem., 1925, Bd. 149, H. 1, с. 61.
- [18] *Липин В.А.* // Цветные металлы, 1998, №7, с. 40.
- [19] *Мейсон Б.* Основы геохимии. М., Недра, 1971, с. 322.
- [20] *Ребиндер П.А.* // Хим. наука и промышленность, 1959, т. 4, №5, с. 554.
- [21] *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Л., Химия, 1981, с. 304.
- [22] *Волохов Ю.А., Волкова Р.С., Тесля В.Г.* Совершенствование и интенсификация процессов глиноземного производства. Л., ВАМИ, 1982, с. 40.
- [23] *Рогинский С.З.* // ЖФХ, 1941, т. 15, №1, с. 1.
- [24] *Матусевич Л.Н.* Кристаллизация из растворов. М., Химия, 1968, с. 304.
- [25] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М., Изд. АН СССР, 1975, с. 592.
- [26] *Шварцман Б.Х., Аракелян О.И.* // Цветные металлы, 1964, №4, с. 35.
- [27] *Zivkovič Z.D.* // Metallurgija, 1979, v. 18, №3, p. 7.
- [28] *Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П.* // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, №2, с. 11.
- [29] *Ханамирова А.А., Никогосян Б.В., Апресян Л.П., Симонян Б.Н.* // Комплексное использование минерального сырья, 1985, №2, с. 56.
- [30] *Торопов Н.А., Сычев М.М.* // Труды ЛТИ, 1955, №34, с. 23.