

## Лекція 7

### Промислові методи одержання $\text{Al}_2\text{O}_3$

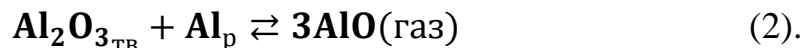
#### План лекції:

1. Різновиди сполук Алюмінію з Оксигеном.
2. Сировинна база для одержання  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
3. Одержання глинозему методом Байєра та методом спікання нефеліну з карбонатом кальцію або вапном.

Алюміній із Оксигеном утворює три сполуки:  $\text{Al}_2\text{O}$ ;  $\text{AlO}$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Нищі оксиди  $\text{Al}_2\text{O}$ ;  $\text{AlO}$  одержують синтетично за високої температури. Зокрема  $\text{Al}_2\text{O}$  отримують відновленням глинозему вуглецем за температури  $1800^\circ\text{C}$  або прожарюванням у вакуумі ( $2000^\circ\text{C}$ ) суміші  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і алюмінієвої пудри в атмосфері  $\text{CO}_2$  за нормального тиску:



Іншу сполуку  $\text{AlO}$  одержують прожарюванням корунду у суміші з  $\text{Al}$  за температури  $1450^\circ\text{C}$  у вакуумі:



Оксид алюмінію має три основні поліморфні модифікації:  $\alpha$ -;  $\gamma$ - і  $\beta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – найбільш стійка форма. Її називають корундом. Корунд отримують нагріванням гідроксиду  $\text{Al}$  або інших різновидів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за температури  $1200 - 1800^\circ\text{C}$ . Температура плавлення корунду  $2054^\circ\text{C}$ , а температура кипіння -  $3500^\circ\text{C}$ . Корунд повільно реагує з лугами і кислотами навіть за високих температур, не гігроскопічний.

$\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – в природі не зустрічається. Отримують прожарюванням алюмогелю, гібсиду, байєриту, беміту за температури  $\sim 500^\circ\text{C}$ . При вмісті в  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 0,4\%$   $\text{Li}_2\text{O}$  його перехід в  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  здійснюється за температури  $\sim 1600^\circ\text{C}$ .

$\beta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  це фактично сполука  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з домішками лужних або лужноземельних елементів ( $\text{R}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  або  $\text{RO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ).  $\beta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в природі не зустрічається.

Габер розклав гідроксиди  $\text{Al}$  у два ряди: 1-й ряд вміщує  $\gamma$ -модифікації:  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – гібсит (гідгіліт),  $\text{AlOOH}$  – беміт,  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (3)

У 2-му ряду містяться  $\alpha$ - модифікації:  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – байєрит;  $\text{AlOOH}$  – діаспор,  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – корунд.

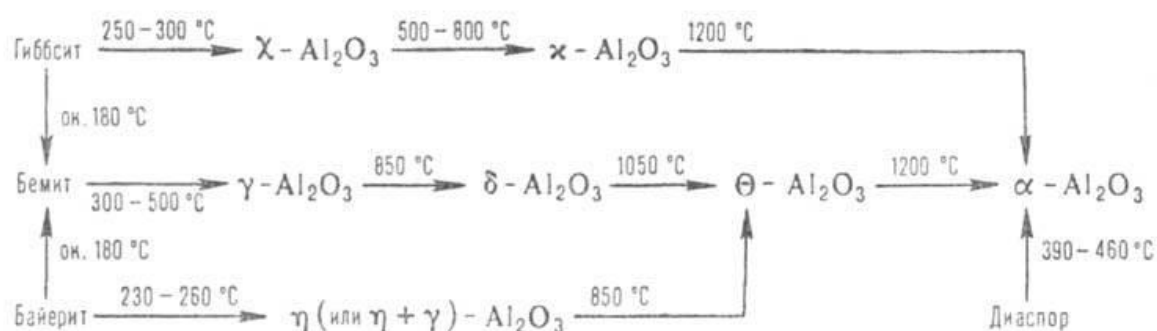
(4)

За нормальних умов відбуваються наступні фазові перетворення:

аморфна фаза (алюмогель)  $\rightarrow$  псевдобеміт ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  беміт ( $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ ) – байєрит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  гібсит ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

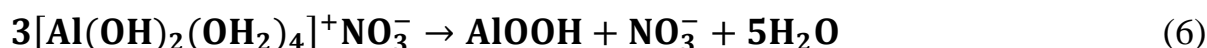
Кристалізація фаз у приведеному ряду здійснюється за гетерогенним механізмом. Прожарювання гібситу в обертових печах за температури  $\sim 1200^\circ\text{C}$  приводить до утворення  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Перебудова гібриду, беміту і байєриту при нагріванні здійснюється за схемою:



Вихідними прекурсорами для одержання гідратованих форм оксиду алюмінію є:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OR})_3$  – де  $R$  –  $\text{CH}_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7$  – групи.

Беміт отримують золь-гель методом у лужному середовищі ( $\text{pH} \sim 7-10$ ):



Із зростанням  $\text{pH}$  до  $\sim 11$  утворюється байєрит.

При використанні як прекурсора алкоксиду алюмінію (вторинного бутоксиду або ізопропоксиду) у середовищі з  $\text{pH} \sim 3,8 \div 4,2$  і співвідношенні алкоксид  $\text{Al}/\text{вода} = 1:100$  за температури  $> 80^\circ\text{C}$  утворюється беміт:



де  $R$  – вуглеводневий радикал. Первинні частинки беміту є анізотричними. Їх середній розмір становить 10 нм. Із них формуються агрегати розміром  $\sim 100$  нм.

## Сировинна база для одержання $\text{Al}_2\text{O}_3$

Алюміній за розповсюдженням у земній корі займає третє місце. Його вміст в літосфері становить 8,05 %. В природі зустрічається винятково у вигляді сполук, входить до складу 270 мінералів. Найбільш розповсюдженими з них є подвійні силікати (польові шпати, слюди та ін.) і продукти їх вивітрювання — глини. З подвійних силікатів найважливіші: калієвий польовий шпат або [ортотлаз](#)  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , натрієвий польовий шпат або [альбіт](#)  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ , кальцієвий польовий шпат або [анортит](#)  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , плагіоклаз (ізоморфні суміші кальцієвого і натрієвого польового шпату: [олігоклаз](#), [андезин](#), [лабрадорит](#)); слюди: [біотит](#), [мусковіт](#), [цінвальдит](#) і [лепідоліт](#). Близькі до польових шпатів [нефелін](#)  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$  і [лейцит](#)  $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ . Відомі подвійні силікати кальцію і алюмінію — [цоїзит](#), [епідот](#) і [везувіан](#), подвійний силікат магнію і алюмінію — [кордієрит](#). Силікат алюмінію  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  зустрічається у вигляді мінералів: [кіаніту](#), [силіманіту](#) і [андалузиту](#). З алюмосилікатів, що містять флуор, можна відмітити [топаз](#)  $\text{Al}_2(\text{OH},\text{F})_2[\text{SiO}_4]$ . Найважливіше джерело добування алюмінію — боксит — складається з мінералів [беміту](#) і [діаспору](#)  $\text{AlOOH}$  і [гідраргіліту](#) ([гібситу](#))  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (найбільші родовища в Австрії, Бразилії, Гвінеї, Ямайці). Важливим мінералом алюмінію є також [кріоліт](#)  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Найважливішою алюмінієвою рудою є боксити, що містять гідратований алюмінію оксид. Залежно від ступеня гідратації алюмінієвий компонент у бокситах може перебувати у формі діаспору алюмінію оксиду. До складу бокситів входить кремнію оксид (від 0,5 до 20 %) і різні сполуки заліза, кальцію й магнію. Основна характеристика бокситів, від якої залежить вибір методу їхньої переробки, — кремінний модуль, це відношення вмісту в них алюмінію оксиду до вмісту кремнію оксиду. Для бокситів модуль має бути не нижче 2,6; для бокситів середньої якості він становить 5 – 7, чому відповідає вміст оксиду алюмінію 46 – 48 %.

Нефеліни є складною потрійною сіллю сполуки  $(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  і входять як складова частина в апатито-нефелінову руду, що містять крім нефеліна апатит  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\cdot\text{F}_4$ . Для виробництва оксиду алюмінію використовують нефеліновий концентрат. Його одержують, одночасно з апатитовим концентратом, переробкою апатито-нефелінової руди. Алуніти є подвійною основною сульфатнокислою сіллю алюмінію й калію  $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{Al}_2(\text{SO}_4)\cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ . Вміст алюмінію оксиду в алунітах не перевищує 20 %.

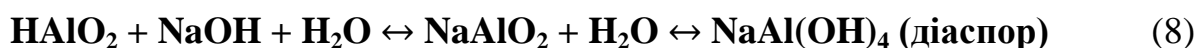
### 3. Одержання глинозему методом Байєра та методом спікання нефеліну з карбонатом кальцію або вапном

Вихідний матеріал для електролітичного виробництва алюмінію — це чистий алюмінію оксид — глинозем. Для вилучення глинозему з алюмінієвих руд його переводять у розчинну сіль (алюмінат натрію), який відокремлюють від інших компонентів руди, осаджують з її розчину алюмінію гідроксид й кальцинацією останнього одержують глинозем. Методи виділення глинозему з руди залежать від її складу. Вони підрозділяються на хіміко-термічні (пірометалургійні), кислотні й лужні (гідрометалургійні). До пірометалургійних методів відноситься метод спікання; до гідрометалургійних методів — лужний метод Байєра.

**Метод Байєра** (мокрый метод, метод вилуговування) є найпоширенішим методом виробництва глинозему. В основі методу покладено оборотний процес взаємодії гідратованого алюмінію оксиду з водяним розчином натрію гідроксиду з утворенням алюмінату натрію. Метод застосовується для виділення глинозему з бокситів із малим (менше 5 %) вмістом кремнію оксиду. За більшого вмісту останній метод стає економічно не вигідним внаслідок високої витрати дорогого лугу на взаємодію з кремнію оксидом.

Процес виділення глинозему за методом Байєра складається з таких операцій:

1. Дроблення бокситу й мокре розмелювання його в середовищі оборотного лужного розчину з утворенням пульпи.
2. Вилуговування алюмінію оксиду оборотним розчином натрію гідроксиду за реакціями:



Одночасно відбувається перебіг реакції утворення силікату натрію, на що витрачається частина реакційного лугу:



Вилуговування — це гетерогенний процес насичення водного лужного розчину алюмінію оксидом, швидкість якого залежить від дисперсності твердої фази (бокситу), концентрації розчину натрію гідроксиду й температури. Режим процесу вилуговування визначається ступенем гідратації алюмінію оксиду в бокситі: діаспор вилуговують за 240 °С й тиску 3 МПа; гідраргіліт — за 100 °С і тиску 0,1 МПа. Ступінь витягу алюмінію оксиду досягає 0,92 %.

3. Розведення-самоочищення в разі додавання до пульпи води з утворенням нерозчинного гідратованого алюмінату натрію:



У результаті цієї реакції частина алюмінієвого компонента втрачається, при цьому тим більше, чим вище вміст кремнію оксиду в бокситі. Осад алюмосилікату, пофарбований заліза (III) оксидом у червоно-бурий колір, одержав назву червоного шламу.

4. Фільтрування розчину алюмінату натрію, відділення й промивання червоного шламу.

5. Декомпозиція розчину алюмінату натрію («викручування») у разі зниження температури й інтенсивного перемішування пульпи:

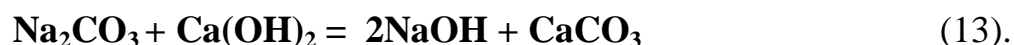


Декомпозиція — це самочинний перебіг процесу гідролізу алюмінату натрію. Він прискорюється введенням кристалічного алюмінію гідроксиду («запалу»), що одночасно сприяє утворенню великих кристалів алюмінію гідроксиду за рахунок створення в системі центрів кристалізації.

6. Згущення пульпи з наступним відділенням алюмінію гідроксиду на вакуум-фільтрі й класифікація отриманого продукту з виділенням основної фракції.

7. Розпарювання маткового розчину до утворення оборотного лугу і його підкріплення натрію гідроксидом.

8. Каустифікація утвореного карбонату натрію кальцію гідроксидом й повернення білого шламу, що утворився, у технологічний процес:



9. Кальцинація (зневоднювання) алюмінію гідроксиду за температури 1200 °С:



Отриманий за методом Байєра глинозем являє собою суміш  $\alpha$ -модифікації (корунд) і  $\gamma$ -модифікації алюмінію оксиду. Технічний продукт становить білу кристалічну речовину й випускається декількох марок, що різняться чистотою. Найбільш шкідливими домішками в глиноземі є кремнію оксид, заліза (III) оксид і титану (IV) оксид. Крім цього, у глиноземі регламентується вміст оксидів калію й натрію та фосфору (V) оксиду. До технічного глинозему ставиться ряд вимог із фізичних властивостей: вологості, щільності, насипної маси, гранулометричного складу тощо. Від цих властивостей залежить поведження продукту під час транспортування, завантаження в електролізери й саме проведення процесу електролізу.

На рис. 1 надані принципова, а на рис. 2 технологічна схеми виробництва глинозему за методом Байєра. На принциповій схемі номерами зазначені хімічні операції, що відповідають реакціям, зазначеним вище.

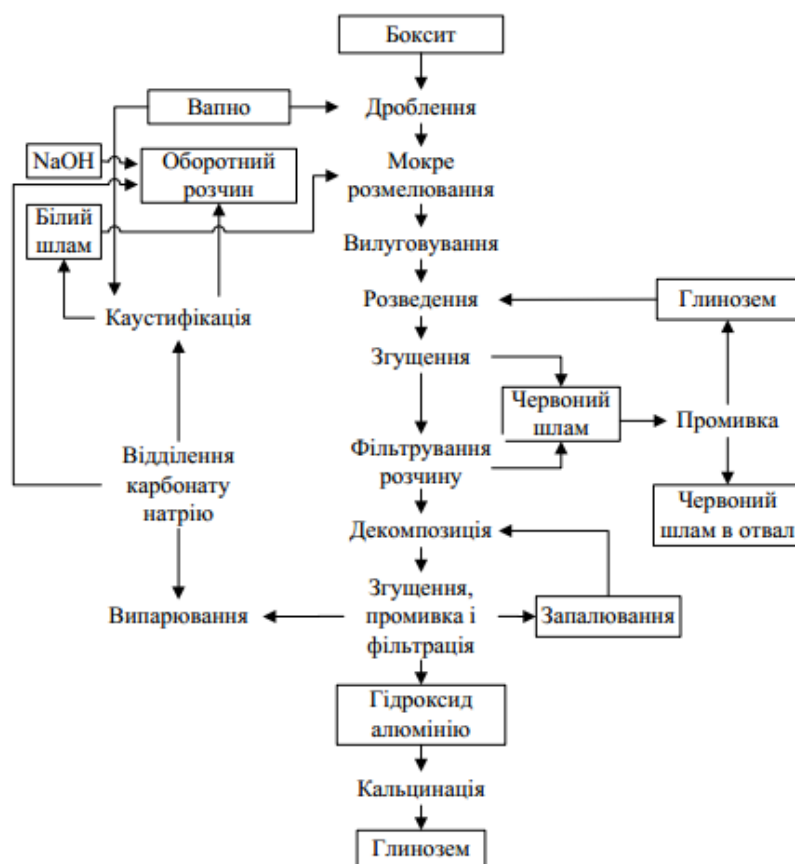


Рис. 1. Принципова схеми виробництва глинозему за методом Байєра

Згідно із принциповою схемою процес вилуговування в методі Байєра здійснюється за замкнутим технологічним циклом за лугом. Луг, витрачений на вилуговування алюмінію оксиду з бокситу, регенерується на стадіях декомпозиції й каустифікації й повертається в процес на обробку нових порцій бокситу. Таким чином, у методі Байєра реалізується принцип організації безвідходного виробництва.

Технологічний процес виробництва глинозему за методом Байєра організується в такий спосіб (рис. 10.3). Бокситова пульпа зі змішувача 1 подається в підігрівник 2, що обігрівається паром із сепаратора 5. Із підігрівника пульпа надходить у батарею автоклавів 3, які нагріваються, і потім у батарею реакційних автоклавів 4, де відбувається процес вилуговування, звідки направляється в сепаратор 5. У сепараторі тиск знижується від 3 МПа до атмосферного, внаслідок чого пульпа скипає й пара, що утворилася, направляється в підігрівник 2. Після цього пульпа, що

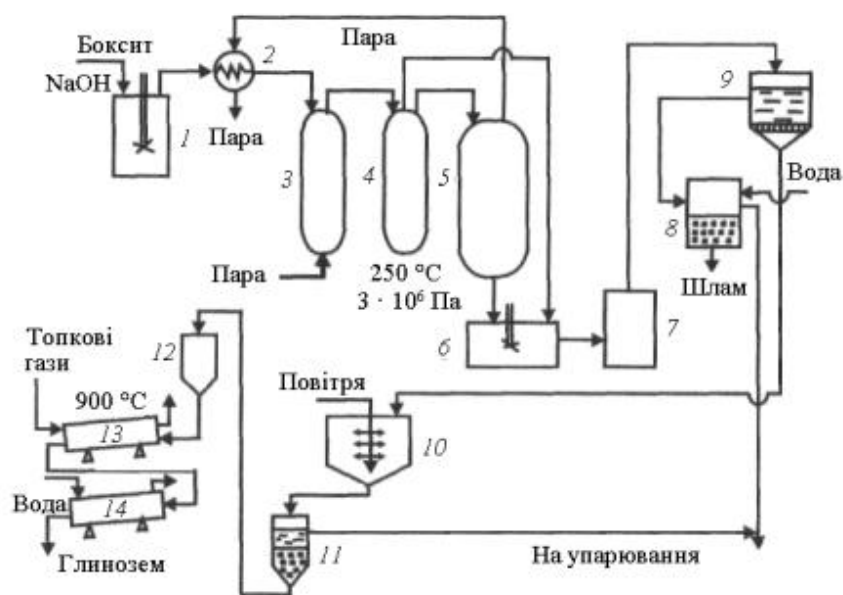


Рис. 2. Технологічна схема виробництва глинозему з бокситу (із діаспором) за методом Байєра:

- 1- змішувач пульпи; 2-підігрівник пульпи; 3 - автоклави, що гріють (два); 4- реакційні автоклави (6); 5- сепаратор пари й рідини; 6 - розріджувач; 7 - згущувач шламу; 8 - промивач шламу; 9- вакуум-фільтр; 10 - декомпозер; 11- сепаратор глинозему; 12- бункер; 13- трубчаста піч; 14 - трубчастий ХОЛОДИЛЬНИК

складається з лужного розчину алюмінату натрію й червоного шламу, розбавляється в розріджувачі 6 і надходить у згущувач пульпи 7 і далі для відділення червоного шламу на фільтр 9. Відділений шлам

промивається водою в промивачі 8, а розчин алюмінату натрію надходить у декомпозер 10, де перемішується повітрям. Із декомпозера гідратна пульпа, що складається із кристалів алюмінію гідроксиду й маткового розчину, направляється в сепаратор кристалів 11, де кристали відділяються від маткового розчину й, пройшовши бункер 12, надходять у трубчасту піч кальцинації 13, після чого прохолоджуються в трубчастому холодильнику 14. Відділений матковий розчин з'єднується з розчином із промивача шламу 8 і направляється на розпарювання. Основними апаратами в технологічній схемі є реакційний автоклав і декомпозер. Реакційний автоклав для вилуговування бокситу являє собою вертикально розташовану зварену посудину діаметром до 2,5 м і висотою 14 – 18 м, обладнану штуцером у верхній кришці для подачі пульпи й трубою для розвантаження вмісту, що доходить до дна апарата. Автоклав обігривається гострою парою, що подається в пульпу або за допомогою змішувачів, що обігриваються парою. Час перебування пульпи в автоклаві складає 2 – 3 год. Декомпозери для операції викручування можуть бути з механічним і пневматичним перемішуванням пульпи. Найбільшим декомпозером із повітряним перемішуванням є сталевий бак із конічним дном діаметром 9 м висотою до 35 м. Для циркуляції кристалів затравлювання, що вводяться в пульпу, у декомпозер вбудований аероліфт (повітряний підйомник), що містить дві концентричні труби, до якого подається стиснене повітря, що утворює повітряно-пульпову суміш, яка піднімається зовнішньою трубою у верхню частину декомпозера.

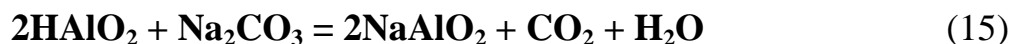
**Методом спікання.** В основі методу спікання полягає процес утворення алюмінатів натрію (і калію у випадку нефелінів) у результаті взаємодії за високої температури алюмінію оксиду руди з карбонатами металів, із наступним вилуговуванням алюмінатів водою й розкладанням їх вуглецю (IV) оксидом. Природа карбонату залежить від вмісту в руді натрієвого компонента: для спікання бокситів використовують суміш карбонатів натрію й кальцію, а для спікання нефелінів, що містять у своїй сполуці оксиди натрію й калію, тільки кальцію оксид. Кальцію карбонат під час спікання бокситів зв'язує присутній у них кремнію оксид й дозволяє істотно знизити витрату дорогого карбонату натрію. Процес виробництва глинозему методом спікання універсальний і придатний для переробки всіх видів алюмінієвої сировини. На практиці його застосовують для нефелінів і бокситів із високим (понад 5 %) вмістом кремнію оксиду. Процес спікання містить такі операції:

1. Подрібнювання алюмінієвої руди й вапняку, мокре розмелювання шихти в содовому розчині й коректування сполуки пульпи.



2. Спiкання пульпи за 1 300 °C за реакцiями:

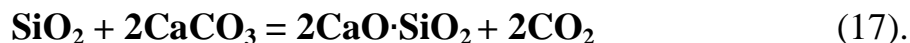
у випадку боксиду



або



і утворення дикальцiйсилiкату



У випадку нефелiну



Процес спiкання вiдбувається у твердiй фазi й полягає в проникненнi частинок одного реагенту в кристалiчну решiтку iншого. Тому швидкiсть спiкання визначається швидкiстю мiжкристалiчної дифузiї, яка збiльшується з пiдвищенням температури. Розплавлювання легкоплавких компонентiв шихти й утворення рiдкої фази прискорює процес спiкання. У газах, що вiдходять, спiкання утримується до 10 – 12 % вуглецю (IV) оксиду.

3. Дроблення утвореного спеку й вилуговування iз нього водою алюмiнатiв натрiю й калiю.

4. Знекремнювання розчину — видалення з розчину алюмiнатiв непрореагованого алюмiнiю оксиду й домишки кремнiю оксиду у виглядi бiлого шламу, який повертається в процес.

5. Карбонiзацiя розчину алюмiнатiв дiєю вуглецю (IV) оксиду i осадження алюмiнiю гiдроксиду за реакцiєю (у випадку бокситу):



Пiд час карбонiзацiї розчину, отриманого обробкою нефелiну, як побiчний продукт утворюється сумiш карбонатiв натрiю й калiю, що одержала назву «содопродукт»:



Звичайно, содопродукт складається на 85 % iз карбонату натрiю й на 15 % iз карбонату калiю. Утримуючи карбонати, матковий розчин упарюється й повертається на операцiю мокрогo здрiбнювання, або iз нього витягає твердий содопродукт.

6. Відділення гідроксиду алюмінію від маткового розчину і його промивання водою.

7. Кальцинація алюмінію гідроксиду за 1200 °С:



До глинозему, отриманого методом спікання, ставляться ті ж вимоги відносно чистоти й фізико-хімічних характеристик, що й до глинозему, отриманому методом Байєра. Шлам, отриманий під час очищення розчину алюмінатів, після додавання вапняку переробляється на портландцемент. Розраховуючи на 1 т алюмінію оксиду з руди утворюється близько 1 т содопродукту й 7 – 8 т цементу.

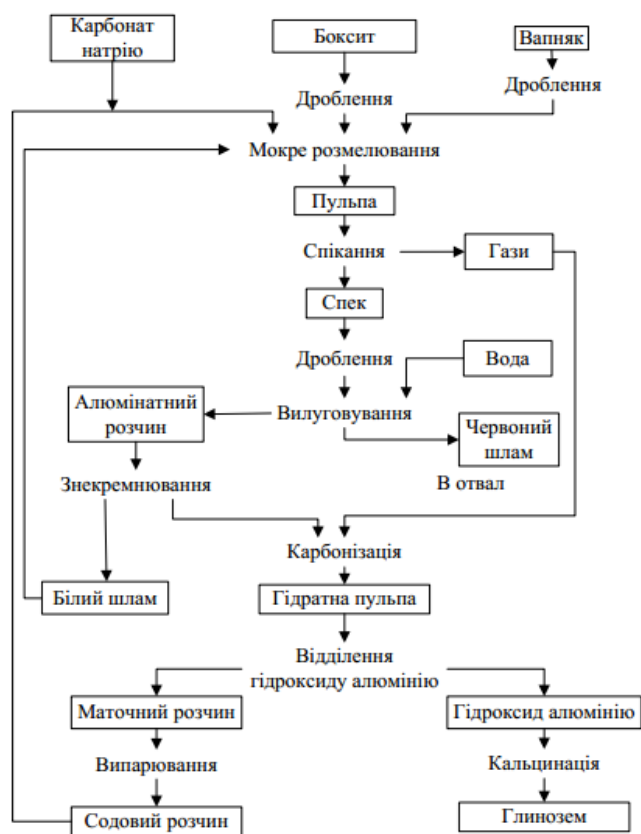


Рис. 3. Принципова схема виробництва глинозему з бокситу методом спікання

На рис. 3 представлена принципова й на рис. 5 технологічна схеми виробництва глинозему з бокситу методом спікання. На принциповій схемі зазначені номери хімічних операцій, що відповідають зазначеним вище. Технологічний процес виробництва глинозему методом спікання полягає в наступному. Шихта (пульпа) зі змішувача 1 надходить у трубчасту піч спікання 5. Утворений спек прохолджується в трубчастому холодильнику 6 і

збирається в бункері 7, звідки надходить у дробарку 8 і з неї в грохот 9. Після грохоту продукт потрібної дисперсності подається в батарею вилуговування (12 – 15 апаратів) 10, куди надходить вода й слабкий оборотний розчин алюмінату натрію. Тут відділяється червоний шлам, а алюмінатний розчин направляється в автоклав знекремнювання 11, який обігривається гострою

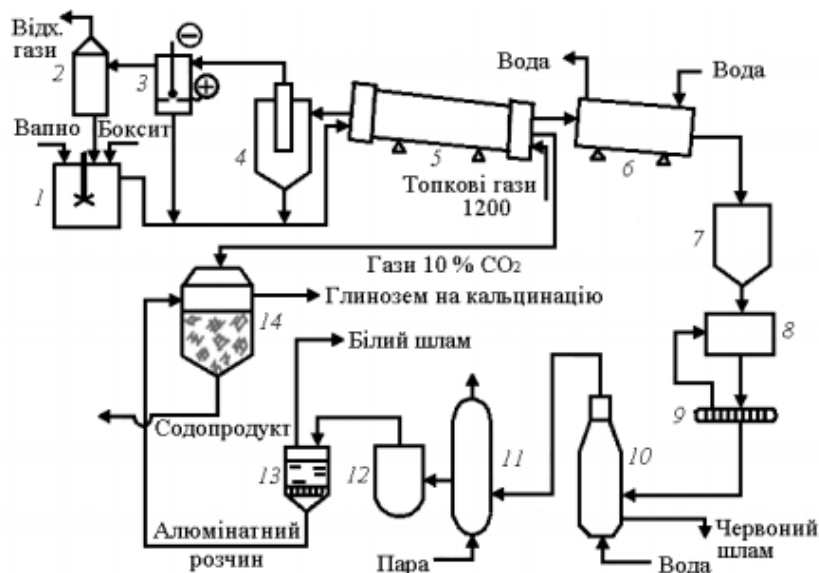


Рис. 4. Технологічна схема виробництва глинозему з нефеліну

методом спікання:

- 1 - змішувач шихти; 2 - скруббер-осаджувач пилу; 3 - електрофільтр;  
 4 - циклон; 5- трубчаста піч спікання; 6- трубчастий холодильник;  
 7 - бункер спека; 8 - дробарка; 9 - грохот; 10 - вилуговувач; 11 - автоклав знекремнювання; 12 - згущувач; 13- фільтр білого шламу; 14- карбонізатор

парою. Пройшовши потім згущувач 12 і фільтр 13, на якому відділяється білий шлам, алюмінатний розчин надходить у карбонізатор 14, в який подається газ із печі спікання, що містить вуглецю (IV) оксид. Алюмінію гідроксид, що випав в осад, відділяється й після промивання надходить на кальцинацію, а розчин карбонатів після підкріплення направляється на готування пульпи (шихти). Газу, що відходять із печі спікання, проходять циклон 4, електрофільтр 3 і скруббер-осаджувач 2, де звільняються від пилу спека, що повертається в процес, і викидаються в атмосферу. Основними апаратами технологічної схеми є печі спікання, вилуговувач і карбонізатор.

Обертова трубчаста піч має діаметр 3 – 5 м і довжину 50 – 185 м і обігривається топковими газами. У робочій зоні печі підтримується температура 1 200...1 300 °С. Топкові газы, які відходять із печі, містять до 12 % вуглецю (IV) оксиду і використовуються для карбонізації алюмінатного розчину. Для вилуговування спека застосовують апарати (вилуговувачі) різної конструкції: дифузори, перколятори й трубчасті вилуговувачі. Найпоширеніші з них — дифузори, вони є циліндричними апаратами з конічним верхом висотою 5 м і діаметром 1,5 м, оснащені системою трубопроводів, по якій подається вилуговувач. Розчин алюмінатів виходить із верхньої частини апарата, а червоний шлам вивантажується через нижню кришку апарата. Дифузори в технологічній схемі поєднуються в батареї по 10 – 12 апаратів, що працюють за принципом протитечії.

Кристалічну модифікацію  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( корунд) широко використовують для виготовлення надтвердої і жаростійкої кераміки, вона служить сировиною для одержання електрохімічним методом алюмінію. Гідроксиди алюмінію та гідратовані різновиди оксиду алюмінію знаходять застосування як сорбенти та носії каталізаторів.