

УДК 621,794

*О. С. КОМАРОВ¹, В. И. ВОЛОСАТИКОВ², И. Б. ПРОВОРОВА¹,
Т. Д. КОМАРОВА¹, Е. В. РОЗЕНБЕРГ¹*

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-МЕТОДОМ

¹*Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь,*

²*Министерство образования Республики Беларусь, Минск, Беларусь,
e-mail: komarov_metolit@tut.by*

Проведен анализ сырьевой базы для производства ультрадисперсных порошков $Al(OH)_3$. Установлено, что наиболее доступным является метод осаждения кристаллов из пересыщенного раствора, образующегося при переработке никель- и молибденсодержащих отработанных катализаторов. Исследовано влияние технологических параметров процесса осаждения на кинетику выделения кристаллов и их дисперсность.

Ключевые слова: гидроксид алюминия, отработанные катализаторы, алюминат натрия, осаждение, продувка, температура, механическое перемешивание.

*O. S. KOMAROV¹, V. I. VOLOSATIKOV²,
I. B. PROVOROVA¹, T. D. KOMAROVA¹, E. V. ROSENBERG¹*

A TECHNOLOGY OF PRODUCING ULTRAFINE POWDERS OF ALUMINIUM HYDROXIDE SOL-GEL METHOD

¹*Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus,*

²*Ministry of Education of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: komarov_metolit@tut.by*

An analysis of raw materials for the production of ultrafine powders of $Al(OH)_3$ is conducted. It is established that the most affordable is the method of deposition of crystals from the supersaturated solution resulting from the processing of nickel- and molybdenum-containing spent catalysts. The influence of technological parameters of the deposition process on the kinetics of release of the crystals and their dispersion is investigated.

Keywords: aluminum hydroxide, spent catalysts, sodium aluminate, precipitation, purge, temperature, mechanical mixing.

Ультрадисперсный порошок гидроксида алюминия ($Al(OH)_3$) находит широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Его используют в качестве наполнителя при получении негорючих бумаг и композиций с полимерами, в качестве пигмента в красках и цветных лаках, наполнителя резин и абразива в шлифовальном инструменте. В литейном производстве его используют как модификатор для управления структурой серого чугуна и добавку в стержневые краски, повышающую их прочность. Гидроксид алюминия находит применение как ускоритель схватывания и твердения бетонов.

В связи с этим представляют интерес попытки оценки сырьевой базы Республики Беларусь, необходимой для промышленного производства $Al(OH)_3$, выбора наиболее подходящего метода получения и определения технологических параметров процессов и качества продукта.

Республика Беларусь не имеет руд, пригодных для получения $Al(OH)_3$, в связи с чем источником исходного сырья могут служить отработанные катализаторы и поглотители на основе модификации $\gamma-Al_2O_3$. Общий объем этих отходов составляет около 200 т ежегодно, что вполне достаточно для промышленного производства.

Для получения высокодисперсных порошков Al_2O_3 и $Al(OH)_3$ используются различные методы: измельчение в высокоскоростных мельницах, термолиз сложного карбоната алюминия, химическое осаждение из водных растворов солей, плазмохимический метод, метод электровзрыва

проводников в атмосфере кислорода, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, лазерное физическое газофазное осажденное и золь-гель-метод. Анализ особенностей каждого из методов показал, что наиболее приемлемым для исходного сырья Республике Беларусь является золь-гель-метод. Большая часть сырья – отработанные никель- и молибденсодержащие катализаторы. В процессе их переработки извлекаются ценные металлы (Mo, Ni, V, W), а в качестве побочного продукта образуется пересыщенный раствор NaAlO_2 , из которого золь-гель-методом можно извлекать $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Разработан гидрометаллургический способ извлечения ценных металлов из отработанных катализаторов на основе модификаций $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]. Побочным продуктом этого способа переработки является пересыщенный раствор алюмината натрия (NaAlO_2), распад которого в процессе выпаривания или выкручивания приводит к осаждению $\text{Al}(\text{OH})_3$. Необходимо лишь определить параметры технологического процесса осаждения и оценить качество получаемого продукта. При изучении технологии получения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из пересыщенного раствора NaAlO_2 опробованы три метода осаждения: естественное выстаивание раствора, его продувка воздухом и механическое перемешивание. По первому методу определяли кинетику выделения $\text{Al}(\text{OH})_3$ при различных исходных концентрациях в растворе.

С целью определения влияния концентрации (плотности раствора) на кинетику выделения кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$ из пересыщенного раствора NaAlO_2 провели серию экспериментов, в ходе которых поглотитель (99% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) смешивали со щелочью (NaOH) в пропорции 60 : 84 весовых частей, смесь спекали при 400 °С и растворяли в 450, 475, 500, 525, 550 г воды. В результате получали исходные растворы различной плотности, но с одинаковым количеством NaAlO_2 в растворах. Последние заливали в мерные цилиндры, плотно закрывали резиновыми пробками и визуально наблюдали процесс зарождения кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$. Фиксировали моменты появления кристаллов и изменение плотности раствора по мере их роста, что позволяло судить о кинетике выделения $\text{Al}(\text{OH})_3$. Эксперимент показал (рис. 1), что плотность раствора существенно влияет на длительность индукционного периода, но значение скорости выпадения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и его количество к моменту завершения кристаллизации из пересыщенного раствора практически одинаковые для всех растворов.

Экспериментально установлено, что оптимальным базовым раствором для проведения дальнейших опытов является раствор плотностью в пределах 1202–1210 кг/м^3 . Приготовленный раствор содержит в одном литре 168 г $\text{Al}(\text{OH})_3$. На его базе проводили эксперименты по изучению влияния различных факторов на дисперсность порошка $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Анализ дисперсности порошка гидроксида алюминия показал, что метод самопроизвольного зарождения и роста кристаллов не обеспечивает необходимой дисперсности и при учете его длительности не может быть использован для получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков. Методом воздушного перемешивания раствора исследовали влияние количества за-

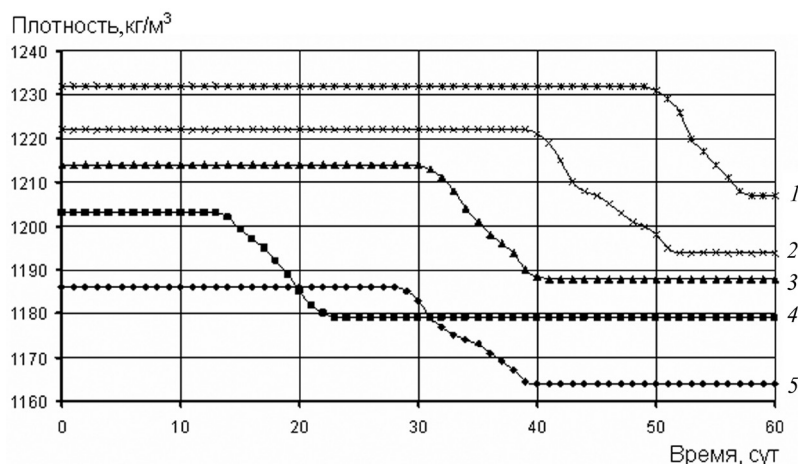


Рис. 1. Изменение плотности растворов NaAlO_2 при самопроизвольном выделении порошка $\text{Al}(\text{OH})_3$ из растворов с различной начальной плотностью: 1, 2, 3, 4, 5 – 1232, 1222, 1214, 1203, 1186 кг/м^3 соответственно

травки на кинетику выделения $\text{Al}(\text{OH})_3$. Затравка (примесь твердой фазы) содержала 20 г $\text{Al}(\text{OH})_3$ в 100 мл воды.

В пять емкостей объемом 1,5 л заливали по 1 л исходного раствора и в него добавляли 12,5; 25; 37,5; 50% $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде суспензии от массы $\text{Al}(\text{OH})_3$, содержащейся в исходном растворе. В раствор одной из емкостей затравку не добавляли. Емкости с приготовленными растворами размещали на основании установки для продувки растворов воздухом. По ходу перемешивания производили замеры плотности растворов, что позволяло судить о кинетике выделения из раствора гидроксида алюминия. Результаты замеров изменения плотности по времени приведены на рис. 2.

Плотность базового раствора для проведения экспериментов составляет 1210 кг/м^3 . После добавки в исходный раствор в качестве затравки суспензии $\text{Al}(\text{OH})_3$ значение плотности растворов уменьшилось пропорционально величине добавки в результате их разбавления раствором суспензии. Дальнейшее снижение величины плотности свидетельствует о выпадении $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора. Когда плотность принимала постоянную величину, прекращали продувку, отфильтровывали осадок, сушили его и взвешивали, на этом основании судили о количестве выделившегося $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Как следует из рис. 2, при добавке 12,5% затравки в период со вторых по четвертые сутки скорость выпадения кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$ увеличивается в связи с меньшим количеством взвешенных частиц в растворе и соответственно с меньшим сопротивлением перемешиванию воздухом. Добавка затравки в количестве 25 и 37,5% оказывает примерно одинаковое влияние на кинетику выпадения $\text{Al}(\text{OH})_3$. Отсутствие затравки и ее введение в количестве 50% от растворенного $\text{Al}(\text{OH})_3$ способствует выпадению большего количества $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора, но при отсутствии затравки продолжительность процесса выпадения кристаллов увеличивается.

Анализ дисперсности порошка, полученного из растворов с различным количеством затравки, показал, что независимо от величины затравки порошок имеет одинаковые размеры сравнительно крупных кристаллов. Вероятно, это связано с характером перемешивания раствора воздухом, в связи с чем дальнейшие исследования проводили при механическом перемешивании.

В пять емкостей объемом 1,5 л заливали по 1 л исходного раствора и в него добавляли 12,5; 25; 37,5; 50% $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде суспензии от массы $\text{Al}(\text{OH})_3$, содержащейся в исходном растворе. В раствор одной из емкостей затравку не добавляли. Емкости с приготовленными растворами размещали на основании установки для получения ультрадисперсного $\text{Al}(\text{OH})_3$ с механическим перемешиванием алюминатного раствора (рис. 3).

По ходу перемешивания производили замеры плотности раствора, что позволяло судить о кинетике выделения из него $\text{Al}(\text{OH})_3$. Плотность базового раствора для проведения экспери-

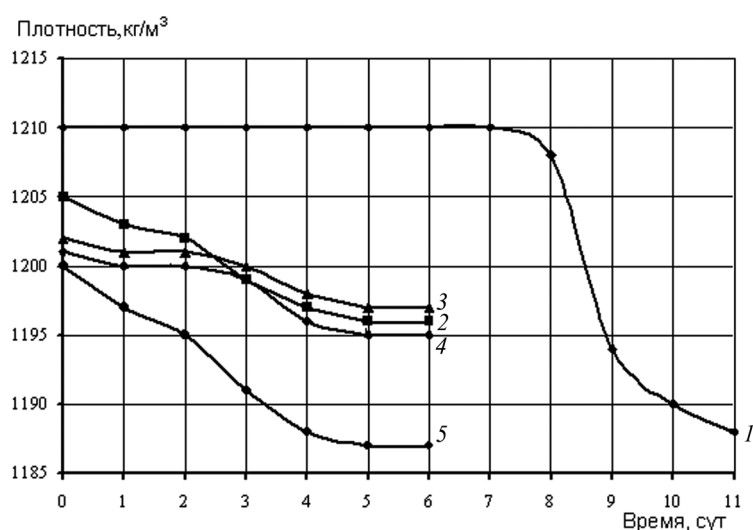


Рис. 2. Изменение плотности растворов NaAlO_2 во времени для различного количества затравки (%) при продувке раствора NaAlO_2 воздухом: 1 – 0% затравки; 2, 3, 4, 5 – 12,5; 25; 37,5; 50% затравки соответственно



Рис. 3. Экспериментальная установка с механическим перемешиванием

ментов составляет 1210 кг/м^3 . После добавки в исходный раствор суспензии $\text{Al}(\text{OH})_3$, играющей роль затравки, значение плотности растворов уменьшилась пропорционально величине добавки из-за их разбавления раствором суспензии. Результаты замеров изменения плотности по времени приведены на рис. 4. Снижение величины плотности свидетельствует о протекании процесса выпадения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора. Механическое перемешивание прекращалось, когда плотность принимала постоянную величину.

Как следует из рис. 4, добавка затравки в исследуемом количественном диапазоне от 12,5 до 50% не влияет на длительность процесса образования кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$, в связи с чем в дальнейших экспериментах ее величина оставалась неизменной на уровне 25%. Механизм роста за счет трехмерных зародышей и микрокристаллов характерен для процессов, протекающих в водных средах при сниженных температурах [2]. Понижение температуры приводит к массовому росту на затравке игольчатых кристаллитов, высокоориентированных относительно подложки. Данный процесс обусловлен возрастанием пересыщения, приводящего к массовой кристаллиза-

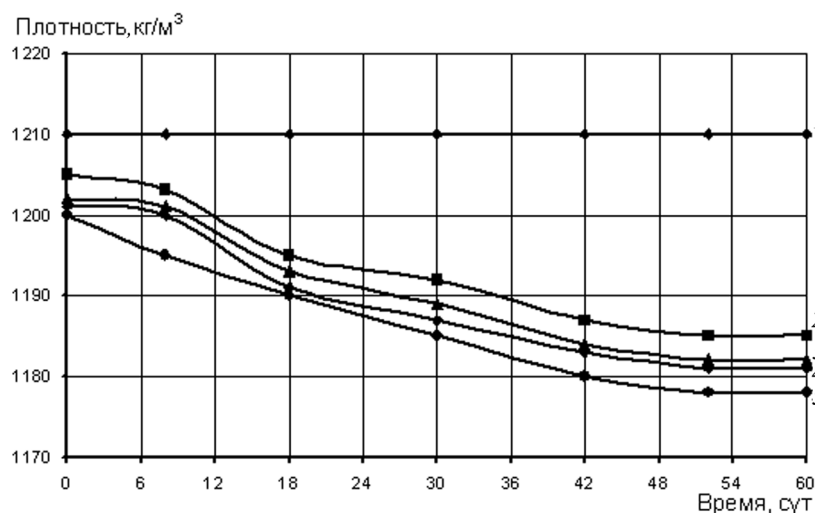


Рис. 4. Изменение плотности растворов NaAlO_2 во времени для различного количества затравки (%) при механическом перемешивании: 1–5 см рис. 2

ции [3]. Массовая кристаллизация характеризуется одновременным ростом большого числа кристаллов и соответственно образованием мелких частиц.

Таким образом, температурный режим кристаллизации оказывает существенное влияние на степень разложения алюминатного раствора и дисперсность получаемого $\text{Al}(\text{OH})_3$. Выбор температурного режима декомпозиции определяется с учетом двух основных параметров – выхода продукта и его дисперсности.

Для создания благоприятных условий образования центров кристаллизации в исходном растворе без примесей твердой фазы емкости охлаждали до $0\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 4 ч без перемешивания. Далее в растворы добавляли 25% $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде суспензии от массы $\text{Al}(\text{OH})_3$, содержащегося в исходном растворе. Для изучения зависимости дисперсности получаемого $\text{Al}(\text{OH})_3$ в процессе кристаллизации от температуры емкости размещали на основании установки с механическим перемешиванием, при этом одну емкость выдерживали при $0\text{ }^\circ\text{C}$, а остальные нагревали до 20, 40, $60\text{ }^\circ\text{C}$. Указанные температуры растворов оставались постоянными в течение всего эксперимента до прекращения изменения величины плотности растворов.

Как видно из рис. 5, с увеличением температуры декомпозиции раствора время окончания процесса кристаллизации уменьшается. Гетерогенное зародышеобразование начинается с образования и накопления мельчайших кристаллов на поверхности затравки в индукционном периоде, образовавшиеся кристаллы «уходят» в объем раствора (период «нуклеации»), затем начинается период насыщения, в котором процесс кристаллизации протекает только за счет роста кристаллов [4].

Таким образом, увеличение скорости разложения раствора при температуре свыше $20\text{ }^\circ\text{C}$ обусловлено снижением его вязкости и соответственно повышением скорости доставки новых молекул к поверхности зародыша и растущего кристалла. Значительное снижение скорости разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ при $0\text{ }^\circ\text{C}$ связано с экспоненциальной зависимостью вязкости раствора от его температуры.

Анализ дисперсности полученных порошков $\text{Al}(\text{OH})_3$ показал, что температура процесса декомпозиции влияет не только на изменение скорости разложения алюминатного раствора, но и на дисперсность полученного порошка. При температурах от 0 до $20\text{ }^\circ\text{C}$ образуется порошок $\text{Al}(\text{OH})_3$ со средним размером кристаллов 1–2 мкм. При температуре процесса 40 и $60\text{ }^\circ\text{C}$ образуются более крупные кристаллы со средним размером 2–4 и 4–5 мкм соответственно.

С целью исследования влияния температуры зародышеобразования на кинетику выделения кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и их дисперсность стандартный раствор с 25% затравки заливали в емкости, которые размещали на основании установки с механическим перемешиванием при 0, 20, 40 и $60\text{ }^\circ\text{C}$ течение 4 ч. Затем процесс декомпозиции во всех четырех растворах проводили при $20\text{ }^\circ\text{C}$ до прекращения изменения величины их плотности.

Установлено, что с увеличением температуры образования центров кристаллизации наблюдается ускорение выпадения кристаллов из раствора, но их средний размер увеличивается от 0,5 до 1 мкм.

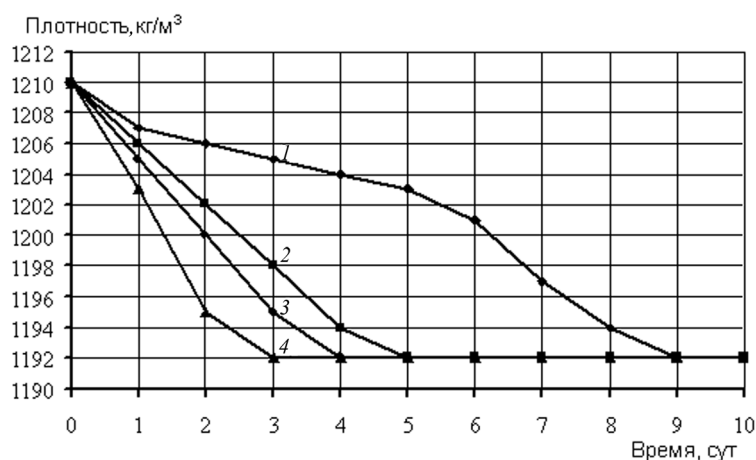


Рис. 5. Кинетика образования $\text{Al}(\text{OH})_3$ при различных температурах раствора: 1, 2, 3, 4 – 0, 20, 40, $60\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно

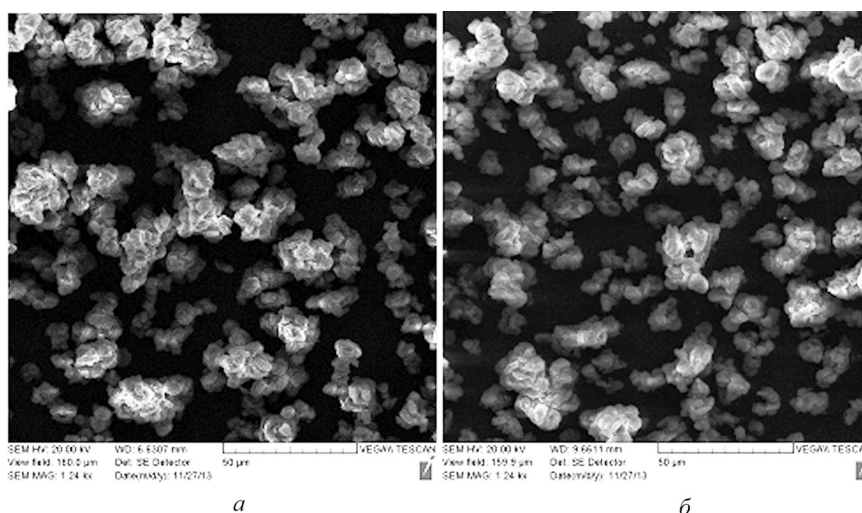


Рис. 6. Структура кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$, образующихся при различных скоростях вращения: *a*, *б* – 74 и 750 об/мин соответственно

Результаты исследования механизма роста кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$ в пересыщенном растворе в условиях его интенсивного перемешивания показали, что параллельно с отложением частиц на растущих кристаллах происходит отрыв некоторой их части потоком быстро движущейся жидкости [5]. Для проверки влияния скорости вращения мешалки на кинетику выделения кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$ на установке изменяли размеры шкивов, что позволило вращать мешалки с различной скоростью (от 74 до 750 об/мин). Замеры плотности показали, что только для скорости вращения 750 об/мин достигается порог, превышение которого ускоряет процесс выделения кристаллов без существенного изменения их размеров. На рис. 6 показана структура кристаллов, образующихся при различных скоростях вращения.

Таким образом, показано, что в Республике Беларусь имеется база для промышленного производства ультрадисперсных порошков $\text{Al}(\text{OH})_3$: отработанные катализаторы и поглотители. Наиболее подходящим методом производства порошков является золь-гель-метод, который хорошо вписывается в технологический процесс извлечения никеля и молибдена из отработанных катализаторов, при его использовании в качестве побочного продукта образуется пересыщенный раствор NaAlO_2 . Результаты анализа показали влияние технологических факторов на кинетику выделения кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и их дисперсность при механическом перемешивании раствора NaAlO_2 .

Список использованной литературы

1. Получение никелевого концентрата из отработанных металлосодержащих катализаторов с низким содержанием никеля / О. С. Комаров [и др.] // *Литье и металлургия*. – 2011. – № 1. – С. 46–48.
2. Шефталъ, Н. Н. Закономерности реального кристаллообразования и некоторые принципы выращивания монокристаллов / Н. Н. Шефталъ // *Рост кристаллов*. – М.: Наука, 1974. – С. 195–220.
3. Кузнецов, С. И. Характер роста кристаллов гидралгилита в процессе декомпозиции алюминатных растворов / С. И. Кузнецов // *Цветные металлы*. – 1956. – № 11. – С. 59–63.
4. Петров, Т. Г. Выращивание кристаллов из растворов / Т. Г. Петров, Е. Б. Трейбус, А. П. Касаткин. – М.: Недра, 1967.
5. Чибизов, А. В. Технология получения высокодисперсного гидроксида алюминия карбонизационным методом: дис. ... канд. техн. наук / А. В. Чибизов. – Санкт-Петербург, 2007.

Поступила в редакцию 06.03.2015