

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

Наливайко Антон Юрьевич

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
СОЛЕЙ АММОНИЯ

Специальность 05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
А.П. Лысенко

Москва 2018

Содержание

Введение	4
ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературы	10
1.1 Оксид алюминия высокой чистоты и изделия из него	10
1.2 Способы получения оксида алюминия высокой чистоты	16
1.2.1 Гидротермальный метод	24
1.2.2 Алкоголятный метод	26
1.2.3 Электрохимический метод	28
1.3 Сравнительная оценка гидротермального и электрохимического методов окисления алюминия	30
1.4 Обобщения и выводы по главе	38
ГЛАВА 2. Лабораторные исследования электрохимического метода окисления алюминия	40
2.1 Определение оптимального состава электролита	40
2.2 Механизм очищения алюминиевых электродов	45
2.3 Поляризационные исследования	49
2.4 Изучение процесса осаждения гидроксида алюминия	61
2.5 Обобщения и выводы по главе	66
ГЛАВА 3. Разработка опытно–промышленной установки и проведение укрупненных исследований технологии получения оксида алюминия высокой чистоты	67
3.1 Получение гидроксида алюминия электрохимическим методом	73
3.2 Обработка гидроксида алюминия	78
3.3 Разработка способа рафинирования электролита	85
3.4 Обобщения и выводы по главе	90
ГЛАВА 4. Опытные–промышленные испытания технологии получения оксида алюминия высокой чистоты	91

4.1 Определение технических характеристик опытно– промышленной установки получения оксида алюминия высокой чистоты	92
4.2 Исследование физико–химических свойств продукта	100
4.3 Обобщения и выводы по главе	106
Заключение	109
Список использованных источников	111
Приложение А. Свидетельство о регистрации ноу–хау «Устройство промывного сепаратора, предназначенного для обработки промежуточного продукта при получении α –оксида алюминия высокой чистоты»	123
Приложение Б. Свидетельство о регистрации ноу–хау «Способ рафинирования электролита в технологическом процессе получения высокочистого оксида алюминия электрохимическим методом»	124
Приложение В. Патент на изобретение RU 2608489 «Устройство для получения гидроксида алюминия»	125
Приложение Г. Патент на изобретение RU 2637843 «Устройство для получения порошкообразного оксида алюминия высокой чистоты»	126
Приложение Д. Патент на изобретение RU 2538606 «Способ получения высокочистого оксида алюминия электролизом»	127
Приложение Е. Патент на изобретение RU 2630212 «Способ получения альфа–оксида алюминия высокой чистоты»	128
Приложение Ж. Акт промышленных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой чистоты	129
Приложение И. Акт проведения опытно–промышленных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой	133

Введение

Актуальность работы. Оксид алюминия высокой чистоты или НРА (здесь и далее – high purity alumina) является ключевым продуктом на рынке неметаллургического глинозема. Оксид алюминия высокой чистоты используется для получения специальных видов керамики, широко востребован в производстве светодиодов, применяется для изготовления полупроводников и люминофоров. Основным назначением оксида алюминия высокой чистоты является производство монокристаллического корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), который в свою очередь применяется во многих областях гражданской и военной техники. В частности, монокристаллический корунд используется в качестве иллюминаторов в авиа- и ракетостроении, применяется для изготовления химически- и температуростойких конструкционных элементов, а также используется для производства износостойких стекол.

По химическому составу оксид алюминия высокой чистоты классифицируется на три категории – НРА категорий 6N, 5N и 4N с содержанием примесей от 1 ppm до 100 ppm соответственно. Наиболее востребованным продуктом на рынке является НРА категории 4N, что связано с его относительно низкой стоимостью (в сравнении с НРА категорий 5N и 6N), а также с удовлетворительными по чистоте характеристиками продукта для большинства сфер применения, к которым относятся производство монокристаллического корунда, полупроводниковая и химическая промышленность.

На фоне растущих рынков ЛЭД-техники и портативных мобильных устройств, потребность в оксиде алюминия высокой чистоты с каждым годом возрастает. В настоящее время в Российской Федерации нет крупнотоннажного производства оксида алюминия высокой чистоты, но существует огромный кластер отечественных промышленных предприятий, использующих в своем производстве данный продукт, в том числе

производители монокристаллического корунда. В связи с необходимостью снижения импортозависимости от стратегически важного для инновационной промышленности России продукта, разработка технологии получения оксида алюминия высокой чистоты является актуальной задачей.

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в соответствии с тематическими планами университета на НИР по следующим проектам:

1 Соглашение о предоставлении субсидии от «23» октября 2014 г. № 14.578.21.0072 на выполнение прикладных научных исследований по теме «Разработка технологии получения α -оксида алюминия высокой чистоты», выполняемых в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

2 Договор от «08» сентября 2015 г. № 7304ГУ/2015 о предоставлении гранта на выполнение научно-исследовательских работ по теме «Реализация технологии получения альфа-оксида алюминия высокой чистоты с использованием электрохимического метода окисления алюминия», выполняемых в рамках программы «УМНИК» при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Цель работы – разработка технологии получения оксида алюминия с суммарным содержанием примесей до 100 ppm электрохимическим методом в водных растворах солей аммония.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение поведения алюминиевого анода и примесных металлов в процессе анодного растворения алюминия в водных растворах солей аммония;
- исследование механизма осаждения гидроксида алюминия в водных растворах солей аммония;
- определение оптимальных параметров и режимов технологического процесса получения оксида алюминия высокой чистоты;

– создание опытно–промышленной установки получения оксида алюминия высокой чистоты, проведение укрупнённых испытаний технологии с получением экспериментальной партии оксида алюминия высокой чистоты и исследование ее характеристик;

– разработка комплекта технологической документации, необходимой для реализации технологии получения оксида алюминия высокой чистоты в промышленном масштабе.

Методы исследований. Работа выполнялась с использованием современных физико–химических и электрохимических методов исследования. Изучение параметров электролиза в лабораторном масштабе осуществлялось с использованием импульсного источника питания АКПП–1105 (ЗАО «ПриСТ», Тайвань), снятие поляризационных кривых осуществлялось в гальваностатическом режиме с использованием трехэлектродной электрохимической ячейки и потенциостата PARSTAT 4000 (Princeton Applied Research, США), определение эксплуатационных параметров электролиза в опытно–промышленном масштабе проводилось с использованием реверсивного выпрямителя Flex Craft 12V/300A (KraftPowercon, Швеция) и мультиметра Fluke 190–202 (Fluke Industrial, США). Исследование количественного состава вещества осуществлялись методом масс–спектрометрии с использованием масс–спектрометров JMS–01–BM2 (Jeol, Япония), 7900 ICP–MS (Agilent Technologies, Япония) и XSeries II (Thermo Scientific, США) с индуктивно связанной плазмой и приставкой для лазерной абляции UP266 MACRO (New Wave Research, США), качественный состав определялся методом рентгеновского фазового анализа на аналитическом комплексе ARL 9900 Workstation IP3600 (Thermo Fisher Scientific, США), гранулометрический состав изучался с помощью лазерного анализатора Микросайзер 201С (ВА Инсталт, Россия) и электронного микроскопа FEI Quanta 650 SEM (Thermo Fisher Scientific, США).

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается использованием современного профильного оборудования,

значительным объемом экспериментальных данных, применением статистических методов обработки данных, а также сходимостью результатов лабораторных и опытно–промышленных испытаний.

Научная новизна работы:

1 Установлена оптимальная концентрация (25 масс. %) солей аммония, обеспечивающая переход примесей алюминия в электролит в виде водорастворимых солей при его электрохимическом окислении и ускорение достижения порога коагуляции гидроксида алюминия в объеме электролита более, чем в 10 раз (с 120 ч до 9 ч).

2 Обнаружено явление депассивации электродов в процессе анодного растворения алюминия в водных растворах солей аммония при комплексном воздействии реверсивного тока и анодной плотности тока 0,06–0,10 А/см², что способствует увеличению эффективного выхода продукта.

Практическая значимость работы:

1 Разработана электрохимическая технология получения оксида алюминия высокой чистоты, включающая анодное растворение алюминия при реверсивной подаче тока с получением гидроксида алюминия, фильтрацию и промывку гидроксида алюминия, термическую обработку гидроксида алюминия с получением оксида алюминия и позволяющая получать оксид алюминия со средним размером частиц 40 – 60 мкм и суммарным содержанием примесей (Si, K, Na, Fe, Ni, Cr, Ca, Mg, Ti, Cu, Zn, Zr, Y, Mn, Ga) до 50 ppm, что соответствует НРА категории 4N.

2 Разработана и изготовлена опытно–промышленная установка получения оксида алюминия высокой чистоты, обладающая производительностью 1,57 кг НРА / сут при расходе электроэнергии 40,51 кВт / 1 кг НРА и деионизированной воды 27,5 л / 1 кг НРА. Выбросы технологических газов составляют 0,26 кг / сут. Совместно с ООО НПШ ВакЭТО и ООО «СУАЛ–ПМ» на разработанной установке проведены опытно–промышленные испытания в ходе которых было получено 150 кг НРА

категории 4N, пригодного для производства монокристаллического корунда и прочих сфер применения.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментальных исследований поведения алюминиевого анода и примесных металлов в процессе анодного растворения алюминия в водных растворах солей аммония;
- оптимальные параметры процессов электрохимического растворения алюминия, промывки и термической обработки гидроксида алюминия;
- установленная зависимость распределения объемных зон, образующихся в пространстве электролита при анодном растворении алюминия, от концентрации солей аммония в электролите;
- способ рафинирования электролита в процессе анодного растворения алюминия с получением гидроксида алюминия;
- предложенная опытно–промышленная установка получения оксида алюминия высокой чистоты электрохимическим методом;
- результаты проведения опытно–промышленных испытаний разработанной технологии получения оксида алюминия высокой чистоты.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: 68, 69 и 70–е дни науки студентов НИТУ «МИСиС» (Россия, Москва, 2013–2015 гг.), 11–я международная научная конференция «Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения» (Россия, Липецк, 2014 г.), XI, XII и XIII международные научно–практические конференции «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов» (Россия, Москва, 2014–2016 гг.). Результаты работы были представлены на Всероссийском конкурсе научно–технического творчества молодежи «НТТМ–2015» (Россия, Москва, 2015 г.) с проектом «Технология получения альфа–оксида алюминия высокой чистоты» (награжден Дипломом участника конкурса в номинации «Лучший научно–исследовательский проект») и на Международном форуме студентов, магистрантов и молодых ученых

Кыргызской Республики и Российской Федерации (Киргизия, Иссык-Куль, 2017 г.) с проектом «Разработка технологии получения оксида алюминия высокой чистоты на основе электрохимического метода окисления алюминия» (награжден Дипломом победителя в номинации «За лучший инновационный продукт» по направлению «Рациональное природопользование»).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 3, в сборниках тезисах докладов научных конференций – 7, получено 4 патента и 2 ноу-хау. Всего – 16 научных работ.

Личный вклад автора заключается в организации и проведении лабораторных, укрупненных и опытно-промышленных испытаний. Автор принимал ключевую роль в разработке и изготовлении опытно-экспериментальной установки, а также в обработке, интерпретации и обобщении экспериментальных данных. Диссертация является законченной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 108 библиографических источников, и содержит 144 страницы машинописного текста, включая 62 рисунка, 11 таблиц, 8 приложений.

ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Оксид алюминия высокой чистоты и изделия из него

Оксид алюминия высокой чистоты или НРА (high purity alumina) представляет собой глинозем (Al_2O_3) с повышенным содержанием основного компонента. По критерию химического состава оксид алюминия высокой чистоты делится на четыре основные категории, которые представлены в таблице 1 [1].

Таблица 1 – Классификация оксида алюминия высокой чистоты

Наименование	Описание
3N НРА	не менее 99,9 масс. % Al_2O_3 (до 1000 ppm примесей)
4N НРА	не менее 99,99 масс. % Al_2O_3 (до 100 ppm примесей)
5N НРА	не менее 99,999 масс. % Al_2O_3 (до 10 ppm примесей)
6N НРА	не менее 99,9999 масс. % Al_2O_3 (до 1 ppm примесей)

Спектр применения оксида алюминия высокой чистоты огромен, однако одной из ключевых областей применения является производство кристаллического корунда (искусственный сапфир) [2, 3]. Кристаллический корунд – это искусственно выращиваемый кристалл, который нашел широкое применение в микроэлектронике, оптоэлектронике, оптике, приборо– и машиностроении, медицине и пр. Кристаллический корунд является основным компонентом при производстве светодиодов, используется для производства иллюминаторов и пуленепробиваемых стекол, а также применяется в ювелирной и часовой промышленности [4]. Основные области применения кристаллического корунда представлены на рисунке 1.

Помимо производства искусственных сапфиров оксид алюминия высокой чистоты используется в следующих областях:

- а) полупроводниковая промышленность (светодиоды, микросхемы) [5];
- б) химическая промышленность (люминофоры, катализаторы) [1, 6];
- в) керамическая промышленность [7].

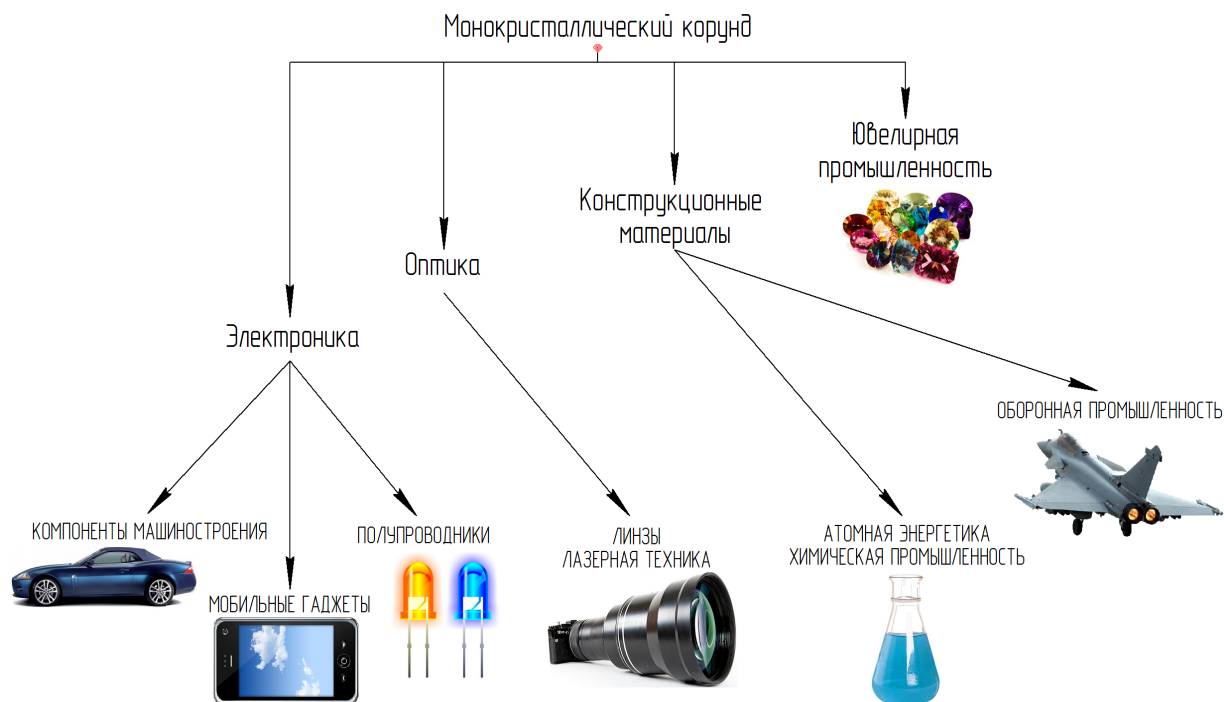


Рисунок 1 – Области применения монокристаллического корунда

Распределение мирового потребления оксида алюминия высокой чистоты (в конкретном случае – 4N HPA) по основным областям применения представлено на рисунке 2 [8].

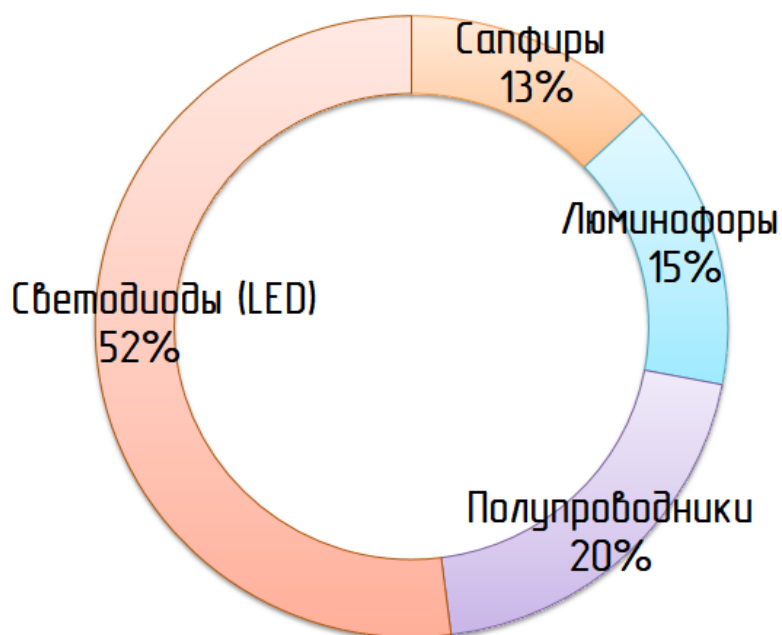


Рисунок 2 – Распределение по областям потребления оксида алюминия высокой чистоты (4N HPA)

Рынок оксида алюминия высокой чистоты является развивающимся и быстрорастущим. Прогнозируемый среднегодовой темп роста рынка составляет 17,6 % в период 2016 – 2024 гг. [9]. В 2024 г. ожидается увеличение спроса на оксид алюминия высокой чистоты до 86,8 тыс. тонн, что в 2,0 – 2,5 раза превышает мировую потребность НРА в 2018 г. (см. рисунок 3).

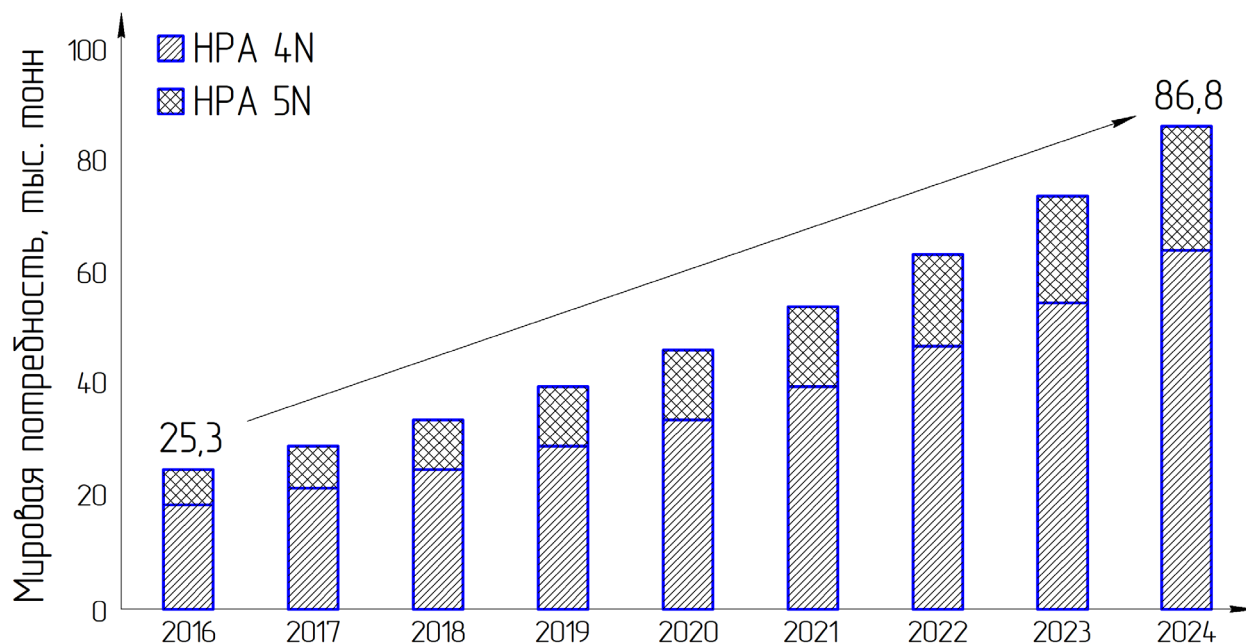


Рисунок 3 – Прогноз потребления оксида алюминия высокой чистоты

По данным 2016 г. (см. рисунок 4) основными производителями оксида алюминия высокой чистоты являются Китай и Япония, при этом доля России в мировом производстве составляет менее 1 % [8].

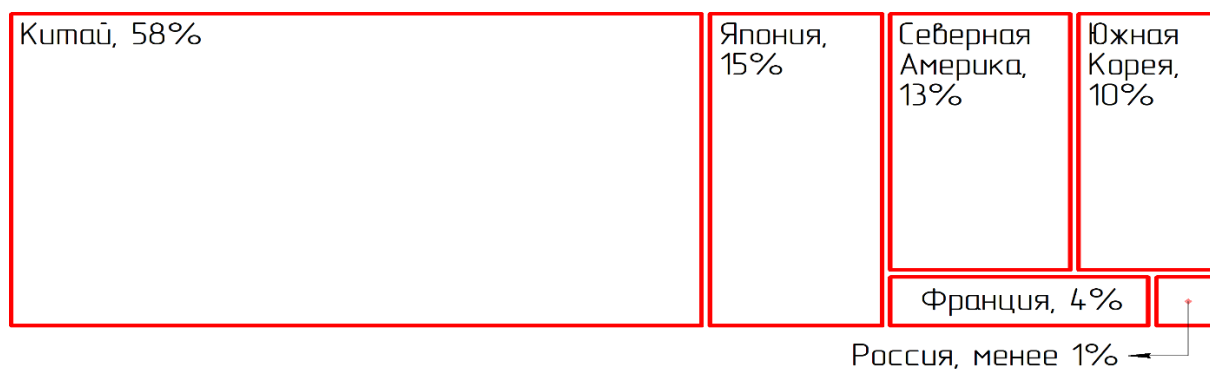


Рисунок 4 – Мировое производство оксида алюминия высокой чистоты

К основным компаниям–производителям и разработчикам технологий получения оксида алюминия высокой чистоты относятся Sumitomo Chemical Co. (Япония), Zibo Dongda Chemical Co. (Китай), Xuancheng Jingrui New Material Co. (Китай), Baikowski Pure Solutions (Франция), Orbite Technologies (Канада), Altech Chemicals (Австралия) и Oerlikon Metco (Швейцария) [10]. Классификация компаний по заявленным типам производимого оксида алюминия высокой чистоты представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Классификация компаний по типу производимого НРА

Категория оксида алюминия высокой чистоты	Производитель
НРА категории 3N	Oerlikon Metco, Altech Chemicals, Sumitomo Chemical Co.
НРА категории 4N	Altech Chemicals, Baikowski Pure Solutions, Orbite Technologies, Zibo Dongda Chemical Co.
НРА категории 5N	Xuancheng Jingrui New Material Co.

Наиболее востребованным продуктом на рынке является НРА категории 4N, что связано с относительной низкой стоимостью, в сравнении с более чистыми аналогами и с удовлетворительными по чистоте характеристиками для большинства сферы применения. Как видно из рисунка 3, в 2016 – 2018 гг. доля потребляемого оксида алюминия с суммарным содержанием примесей до 100 ppm составляет 70 – 80 % от общей потребности рынка. Прогнозируемое распределение мирового производства оксида алюминия по чистоте продукта представлено на рисунке 5 [11].

Согласно представленному прогнозу (см. рисунок 5) наиболее востребованным продуктом на рынке неметаллургического глинозема в ближайшее 5 лет останется НРА категории 4N. При этом доля производимого оксида алюминия с суммарным содержанием примесей 1 – 10 ppm останется практически неизменной.

Помимо содержания основного компонента (Al_2O_3), в химическом составе НРА контролируются отдельные микропримеси. Наиболее значимыми

примесями, влияющими на эксплуатационные характеристики НРА, являются натрий (Na), кремний (Si), железо (Fe), магний (Mg) и медь (Cu). Как правило, для производства монокристаллического корунда и специальных керамических изделий содержание каждой примеси не должно превышать 5 – 10 ppm [12]. Однако точный химический состав оксида алюминия высокой чистоты определяется конкретным технологическим процессом. Примесный состав НРА категории 4N, производимого компаниями Sumitomo Chemical Co. (Япония) и Zibo Dongda Chemical Co. (Китай) представлен в таблице 3 [13, 14].

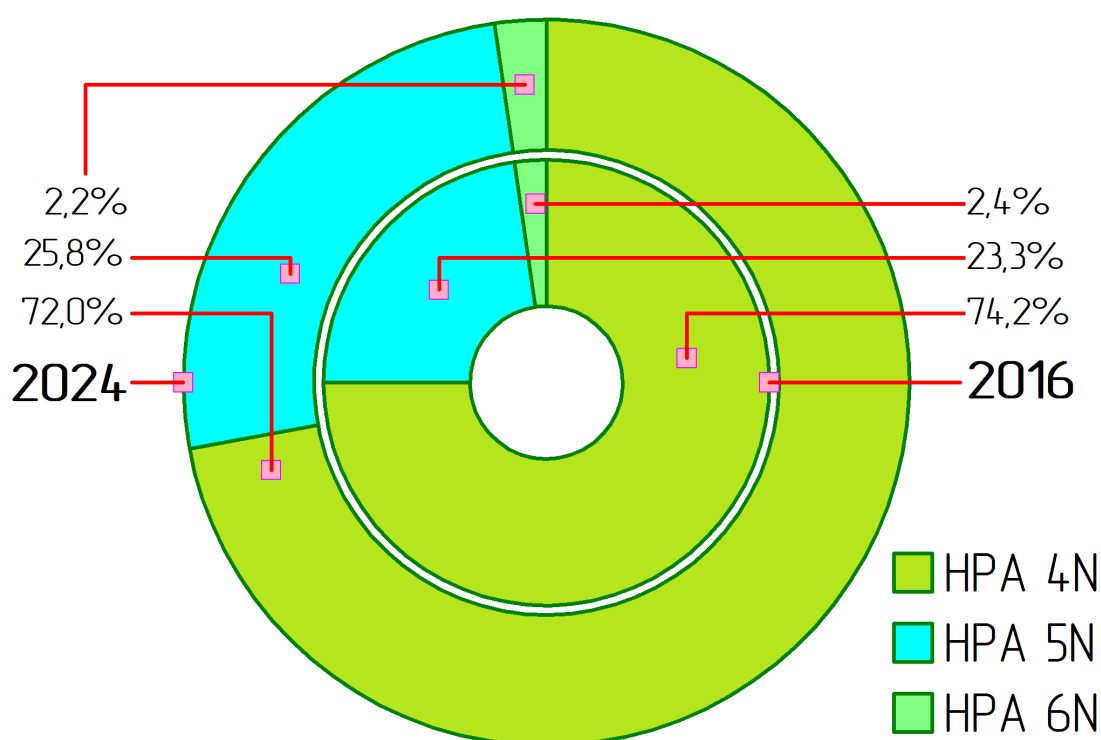


Рисунок 5 – Распределение мирового производства НРА по категориям

Таблица 3 – Характеристики НРА категории 4N

Производитель	Категория НРА	Внутреннее обозначение	Содержание Al ₂ O ₃ , не менее, %	Примесный состав, не более, ppm				
				Na	Si	Fe	Mg	Cu
Zibo Dongda Chemical Co.	4N	4NA	99,99	10	15	15	2	2
	4N	4N5A-D3	99,995	25	15	1	1	1
	4N	4N5A-40B	99,995	25	15	1	1	1
Sumitomo Chemical Co.	4N	АКР-300	99,995	10	20	10	10	10
	4N	АКР-G008	99,995	8	3	3	3	3
	4N	АКР-30	99,99	10	40	20	10	10
	4N	АКР-50	99,99	10	25	20	10	10

Согласно прогнозу (см. рисунок 6) компаний AMMG (Австралия) и Orbite Technologies (Канада) стоимость 1 кг НРА категории 4N в 2018 г. должна находиться в интервале 40 – 45 USD [1, 15].

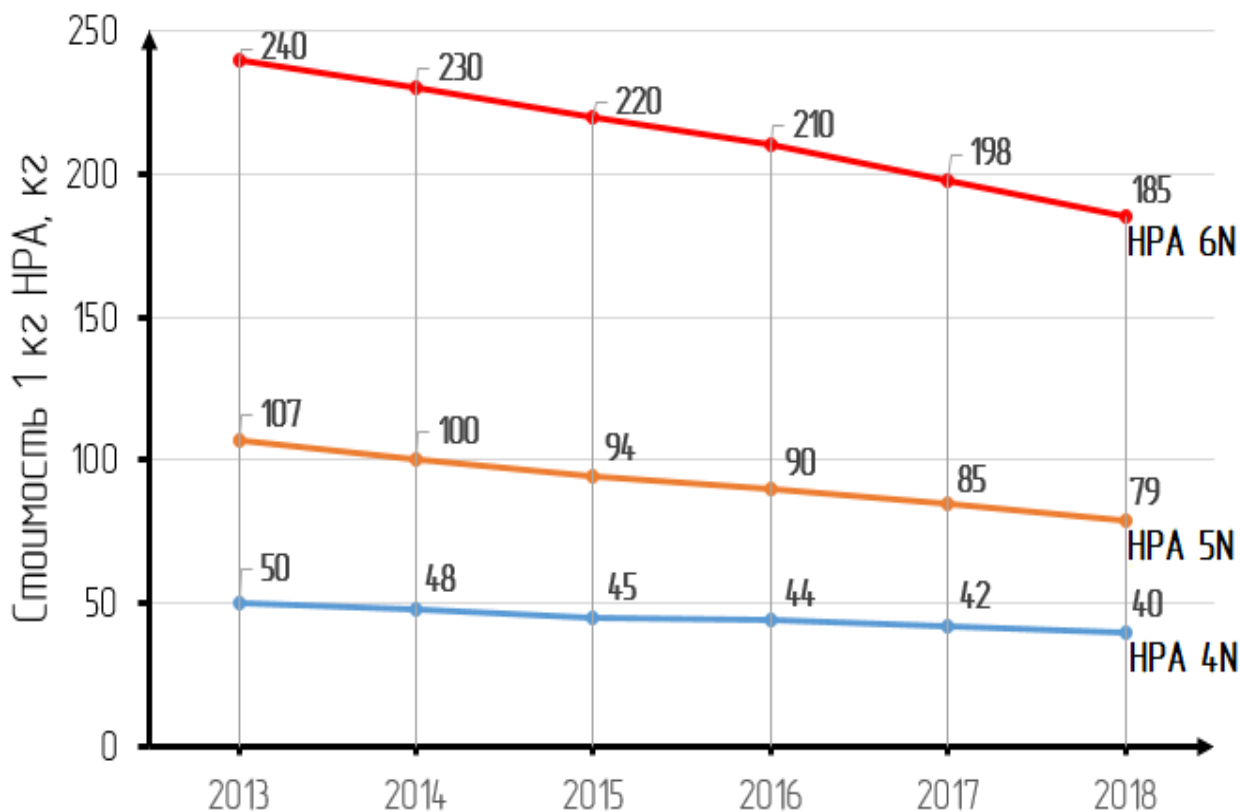


Рисунок 6 – Прогнозная стоимость оксида алюминия высокой чистоты

Однако в 2016–2017 гг. проявилась тенденция к уменьшению стоимости НРА категории 4N до 10–20 USD за 1 кг [8, 16]. С учетом быстрого развития рынка оксида алюминия высокой чистоты и появления новых разработок в области его получения, можно предположить, что данная тенденция сохранится. Тем не менее, доля российских компаний–производителей НРА остается ничтожно мала, что оказывает негативное влияние на развитие передовых отраслей науки и техники. В связи с увеличением спроса в мировой торговле на оксид алюминия высокой чистоты и изделия из него, разработка и создание отечественного производства данного продукта является актуальной и стратегически важной задачей.

1.2 Способы получения оксида алюминия высокой чистоты

По типу исходного сырья все существующие способы получения глинозема (оксид алюминия, Al_2O_3) можно разделить на две группы:

- а) производство Al_2O_3 из минерального сырья;
- б) производство Al_2O_3 из металла.

Алюминий не встречается в природе в самородном состоянии, поскольку является одним из наиболее электроотрицательных элементов. Основным сырьем для его производства являются алюминийсодержащие руды, к которым относятся бокситы, нефелины, глины, алуниты, кианиты и каолиниты [17]. Ключевым металлургическим сырьем для производства оксида алюминия являются бокситы, представляющие собой сложную горную породу, в состав которой входят гидроксиды и оксиды различных металлов [18].

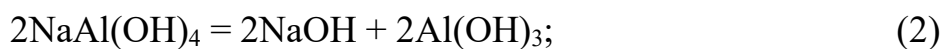
Производство оксида алюминия из минерального сырья осуществляется классическими технологиями получения глинозема для нужд металлургической промышленности, которые можно разделить на три глобальных направления:

- а) щелочные способы;
- б) кислотные способы;
- в) термические способы.

Сущность щелочных способов заключается в связывании оксида алюминия исходного сырья в алюминат натрия путем выщелачивания или предварительного спекания в барабанных вращающихся печах. Полученный алюминатный раствор подвергают разложению (кристаллизация $Al(OH)_3$) с последующим прокаливанием полученного гидроксида до образования оксида алюминия.

В мировом масштабе основная масса оксида алюминия производится из бокситов по способу Байера. В меньшем количестве глинозем получают

методом спекания или комбинацией первых двух [19]. Основу технологии Байера отражают реакции (1–3)



Способ спекания заключается в переводе оксида алюминия в составе алюминийсодержащих руд в алюминаты натрия и калия, которые хорошо растворимы в водных и щелочных растворах, с одновременным связыванием кремнезема в нерастворимый двухкальциевый силикат. После отделения твердого остатка алюминатные растворы разлагают карбонизацией с выделением гидроксида алюминия, при прокатке которого получают глинозем [20–21].

Оксид алюминия, получаемый щелочными способами производства глинозема, соответствует ГОСТ 30558–98 (металлургический глинозем) и ГОСТ 30559–98 (неметаллургический глинозем) и не может классифицироваться, как оксид алюминия высокой чистоты, поскольку суммарное содержание примесей значительно превышает 1000 ppm [22–23]. В частности, содержание натрия (Na) составляет 0,1 – 0,2 масс. %, а железа (Fe) и кремния (Si) – 0,01 – 0,02 масс. %.

Для получения продукта с повышенным содержанием основного компонента используют усовершенствованные методы Байера с применением различных способов удаления вредных примесей (железа, натрия, кремния и пр.):

а) удаление примесей адсорбцией;

б) удаление кремния путем образования цеолита, который получают путем направленного синтеза с целью снижения степени растворимости комплексного кремнийалюминатного иона [24].

Также был разработан способ удаления натрия из гидроксидов и оксидов

алюминия, который состоит из следующих стадий:

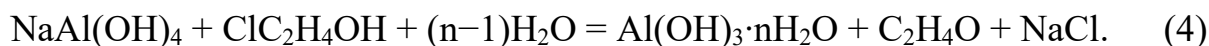
а) совместная прокатка оксидов алюминия и кремния (основана на механизме образования легкорастворимого $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$);

б) прокаливание гидроксида алюминия при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ (для образования оксида алюминия) с последующей отмывкой от натрия (степень удаления щелочи составляет 70–80 %);

в) совместная прокатка гидроксида алюминия с борной или соляной кислотой (с целью перевода примесей в растворимую форму в воде) с последующей отмывкой;

г) отмывка гидроксида алюминия особыми промывными жидкостями, с последующей его прокаткой в специализированной обжиговой камере, футерованной материалом состоящим из, %: Al_2O_3 85–93 и SiO_2 7–15 [25].

Еще одним вариантом усовершенствования способа Байера является этиленхлоргидриновый процесс [26]. Раствор алюмината натрия нейтрализуют с помощью этиленхлоргидрина органической кислоты. В результате чего протекает реакция образования гидроксида алюминия (4)



Полученный гидроксид алюминия обрабатывают в гидротермальных условиях с образованием бемита. После чего бемит отфильтровывают и подвергают прокатке с получением оксида алюминия. Полученный в процессе нейтрализации этиленоксид обрабатывают соляной кислотой с образованием этиленхлоргидрина, который направляют в голову процесса на нейтрализацию алюминатного раствора. Оксид алюминия, полученный подобным способом, содержит допустимое количество примесей для производства качественного синтетического корунда. Однако следует отметить отрицательные стороны данного метода. Это прежде всего сложность в техническом оформлении и, как следствие, – высокая себестоимость получаемого оксида алюминия.

Наиболее эффективным способом модификации технологии Байера является метод очистки кислородсодержащих соединений алюминия, предложенный сотрудниками Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова под руководством М.Н. Данчевской [27]. Данный метод заключается в обработке гидроксида алюминия, полученного по реакциям (2–3), в присутствии активатора при температуре 350–450 °С и давлении 30–250 атм с получением мелкокристаллического α - Al_2O_3 (корунд).

Развитие данного метода с использованием механоактивации гидроксида алюминия, различных активаторов и с существенным повышением давления (до 400 атм) обеспечило уменьшение продолжительности синтеза корунда с сохранением степени чистоты кристаллов Al_2O_3 за счет отсутствия коррозии автоклава [28]. Добавка низшего предельного спирта в количестве до 1,00 % (от массы гидроксида алюминия) или карбамида в количестве 0,05 – 0,50 % (от массы гидроксида алюминия) позволила получить корунд с суммарным содержанием примесей менее 100 ppm [29]. Характеристики полученного оксида алюминия приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Заявленное содержание примесей в оксиде алюминия (метод очистки кислородсодержащих соединений алюминия)

Образец	Массовая доля примеси, ppm												
	Si	Fe	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Ag	Pb	Mg	Ca	Сумма
1*	50	5	5	4	3	1	1	0,1	0,5	0,5	5	10	85
2**	10	2	0,1	2	0,5	0,1	1	0,5	0,5	0,5	7	10	34

Примечание:
 * получен с использованием 0,3 % (от массы $\text{Al}(\text{OH})_3$) этилового спирта;
 ** получен с использованием 0,15 % (от массы $\text{Al}(\text{OH})_3$) карбамида.

Однако в таблице 4 отсутствуют данные о содержании натрия (Na) и калия (K), которые являются распространенными примесями в составе оксида алюминия, получаемого щелочными способами, что не позволяет сделать вывод об эффективности предложенного метода.

Кислотные способы получения Al_2O_3 могут быть использованы только для некоторых типов алюминиевых руд с высоким содержанием кремния и малым содержанием железа. К таким рудам относятся нефелины, алуниты и каолины [21, 30]. Возможность использования руд с высоким содержанием кремния объясняется тем, что большая часть SiO_2 удаляется в первом технологическом процессе, то есть при выщелачивании. Но так как разделение солей алюминия и железа затруднительно, что связано с близостью их свойств, то кислотные способы применимы, как правило, только к сырью с малым содержанием железа.

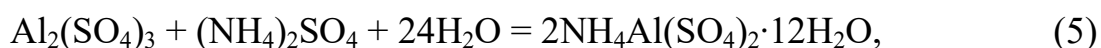
Минеральная база Российской Федерации имеет ограниченное количество высококачественного алюминийсодержащего сырья, к которому относятся бокситы с низким содержанием кремния. Поэтому, в настоящее время ОК РУСАЛ и НИТУ «МИСиС» совместно с Горным Университетом, НПК «Механобр–техника» и ИК СО РАН разрабатывают новую комплексную кислотно–щелочную технологию получения глинозема из низкокачественного высококремнистого сырья [31–34]. Разрабатываемая технология включает в себя выщелачивание исходного сырья в солянокислом растворе, фильтрацию и кристаллизацию гидроксохлорида алюминия, который впоследствии подвергается термической обработке с получением черного глинозема. Черновой глинозем направляют на двухстадийное выщелачивание в растворе щелочи при атмосферных и автоклавных условиях. Полученный алюминатный раствор подвергается декомпозиции с получением гидроксида алюминия, который затем направляется на кальцинацию с получением глинозема [35–36]. Технология также предполагает использование альтернативного способа разложения алюминатных растворов в гидротермальных условиях с целью замены некоторых технологических переделов [37]. Глинозем, получаемый по разрабатываемой технологии, соответствует марке Г–00 по ГОСТ 30558–98 и не может классифицироваться, как оксид алюминия высокой чистоты [22].

Разработкой кислотных способов получения оксида алюминия занимаются также компании Orbite Technologies (Канада) и Altech Chemicals (Австралия). Технология компании Orbite Technologies заключается в солянокислотном выщелачивании тонкоизмельченной алюминийсодержащей руды с последующим селективным осаждением гидроксидов металлов, основанном на изменении pH раствора [38]. Компания заявляет о возможности производства НРА категории 4N путем получения гидроксида алюминия с суммарным содержанием примесей 0,88 % (Na, Mg, K, Ca) и его последующей рекристаллизацией [39]. Очевидным недостатком технологии Orbite Technologies является трудность осуществления глубокой очистки гидроксида алюминия путем осаждения нежелательных примесей, что определяется непостоянным химическим составом исходных алюминийсодержащих руд и сложностью тонкой регулировки pH растворов при больших объемах производства. Технология компании Altech Chemicals основана на переработке собственных минеральных запасов алюминийсодержащего сырья (каолина) со следующим составом, %: 30,5 Al₂O₃; 56,3 SiO₂; 0,7 Fe₂O₃; 0,7 TiO₂; 0,1 K₂O; 0,1 NaO [40]. Технология включает в себя следующие операции: предварительный обжиг каолина; выщелачивание каолина в соляной кислоте с последующей фильтрацией раствора; высаливание фильтрата с осаждением гидрохлорида алюминия; перекристаллизация и кальцинация гидрохлорида алюминия с получением глинозема [41]. Технология Altech Chemicals успешно прошла укрупнение испытания и позволяет получать НРА категории 4N [8, 11]. Ключевым недостатком технологии является использование в качестве исходного сырья только алюминийсодержащих руд с низким содержанием железа (Fe), натрия (Na) и калия (K), что делает ее невоспроизводимой на каолинах другого состава.

Кислотные технологии не нашли широкого применения в промышленности, поскольку в сравнении с щелочными технологиями кислотные способы получения глинозема предъявляют высокие требования

по химическому воздействию к используемым устройствам и аппаратам, а также оказывают негативное экологическое влияние на окружающую среду.

Термические способы включают в себя множество разновидностей. Однако наибольший интерес представляет термическое разложение алюминиево–аммониевых квасцов, как типичный способ получения оксида алюминия высокой чистоты [20, 42]. В процессе разложения алюминиево–аммониевых квасцов протекают следующие реакции (5–6)



Основная масса примесей удаляется в процессе синтеза квасцов. При поддержании определенной по данному способу можно удалить до 80 % железа (Fe) и титана (Ti). Остальные же примеси удаляются последующим процессом растворения и рекристаллизации Al_2O_3 . При этом если удаление натрия (Na), магния (Mg) и кальция (Ca) происходит относительно легко, то удаление калия (K) и галлия (Ga) является затруднительным [43–44]. Основным недостатком этого способа заключается в том, что для получения НРА категории 4N суммарное содержание примесей в исходных квасцах должно быть не более 0,001 масс. %, что объясняется низким содержанием оксида алюминия в исходном сырье (около 10 масс. %). Вследствие этого полученный оксид алюминия имеет высокую себестоимость.

Производство оксида алюминия высокой чистоты, осуществляемое классическими технологиями производства глинозема или способами переработки минерального сырья, связано с модернизацией существующих технологических стадий и внедрением дополнительных операций очистки продукта, что требует существенных капитальных и эксплуатационных затрат и негативно сказывается на конечной стоимости продукта. Методы, обеспечивающие получение оксида алюминия с содержанием примесей до 100 ppm, требуют использования специальных типов исходного

алюминийсодержащего сырья. Остальные технологии не позволяют производить оксид алюминия высокой чистоты, без использования дополнительных стадий обработки продукта.

Современные технологии получения оксида алюминия высокой чистоты основаны на окислении металлического алюминия и это обеспечивает их универсальностью и мобильностью, что связано с высокой доступностью алюминия. Технологические схемы современных методов практически идентичны (см. рисунок 7), они включают в себя следующие операции: подготовка исходного сырья и энергоресурсов; окисление алюминия с получением гидроксида алюминия; обработка гидроксида алюминия; термическая обработка гидроксида алюминия с получением Al_2O_3 . Основное различие современных технологий получения НРА заключается именно в стадии окисления алюминия. Различают три основных метода: гидротермальный, алкоголятный, и электрохимический.

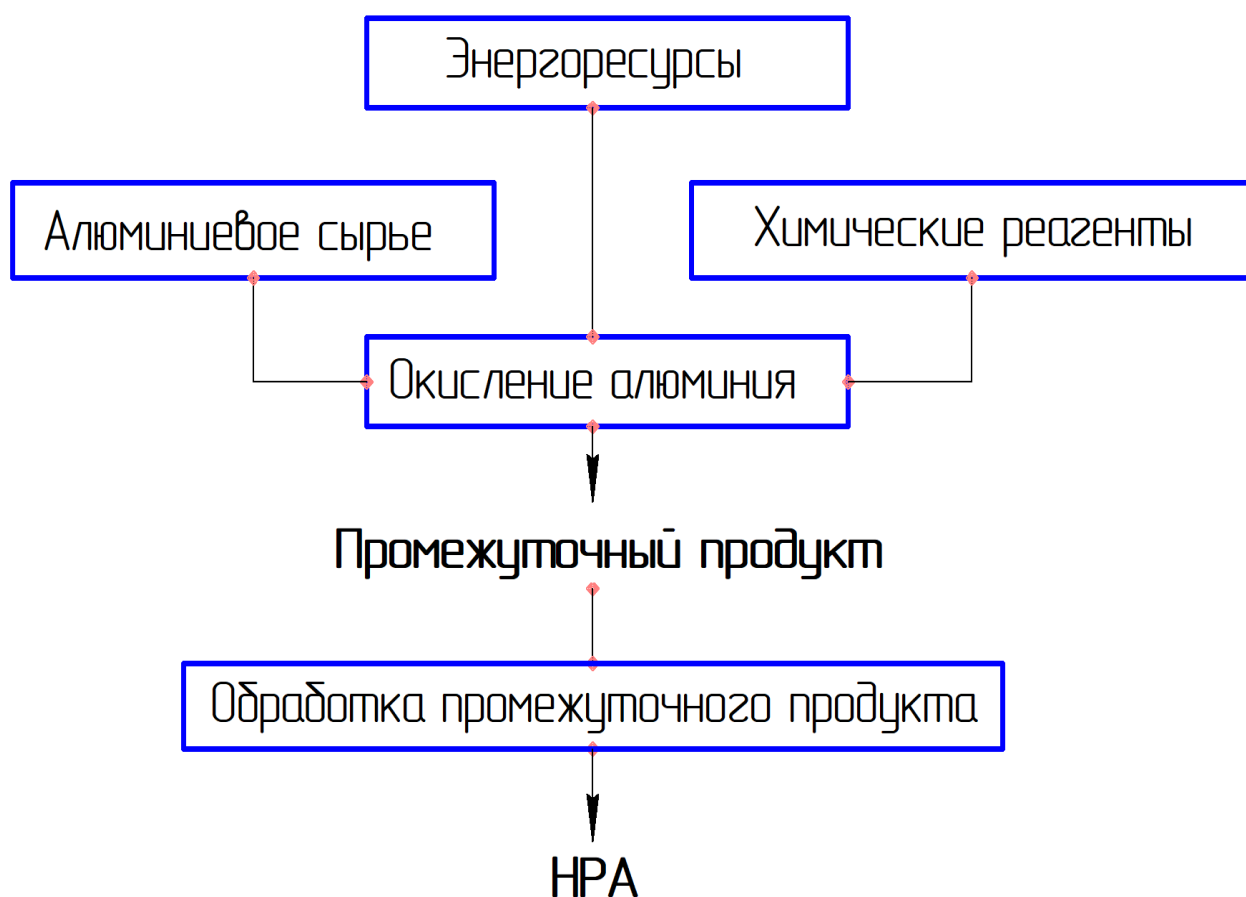
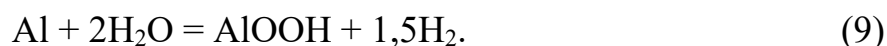
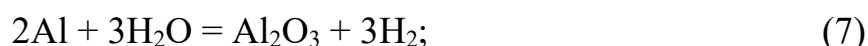


Рисунок 7 – Обобщённая схема современных технологий получения НРА

1.2.1 Гидротермальный метод

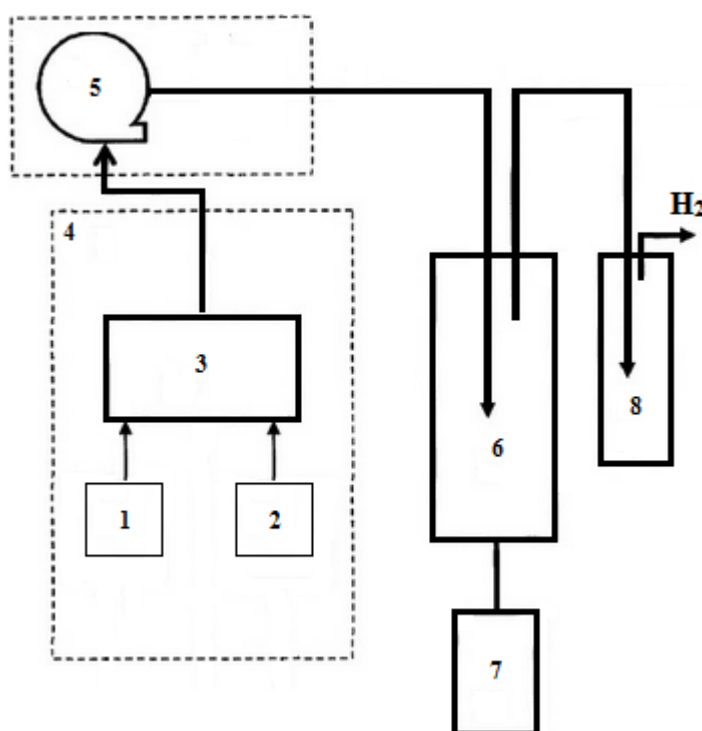
Способ гидротермального окисления алюминия водой впервые в России был предложен Институтом высокотемпературной электрохимии Уро РАН (г. Екатеринбург) [45]. Он заключается в обработке металлического алюминия водой при высоких температурах в присутствии хлоридов щелочных металлов. В герметичную емкость помещают хлориды щелочных металлов, порошкообразный алюминий и воду, емкость помещают в печь и нагревают до температуры 400 – 600 °С. После завершения процесса емкость остужают и разгружают, производят отмывку солей, очищенный осадок отфильтровывают и сушат. Способ предполагает высокий расход химических реагентов, которые впоследствии непригодны для регенерации. Оксид алюминия, получаемый по данному способу, нельзя классифицировать, как НРА.

Аналогичный способ гидротермального окисления алюминия был предложен сотрудниками ОИВТ РАН (г. Москва). Способ заключается в том, что из мелкодисперсного алюминия размером частиц не более 20 мкм готовят водную суспензию при массовом соотношении алюминия к воде равном 1 : 4–16. Полученную суспензию распыляют (диаметр капель не более 100 мкм) в водную среду реактора высокого давления при температуре 220 – 900 °С, давлении 20 – 40 МПа и массовом соотношении суспензии к воде равном 1 : 50–100. В зависимости от температуры и давления в реакторе с различной интенсивностью протекают реакции (7–9)



Из реактора пароводородную смесь направляют в конденсатор, из которого выводят водород. Полученную суспензию, содержащую бемит направляют в отстойник для суспензии [46].

Способ осуществляют с помощью установки, состоящей из смесителя, реактора высокого давления, снабженного форсункой, которая обеспечивает распыление суспензии, состоящей из порошкообразного алюминия и воды, конденсатора и отстойника [47]. Принципиальная блок-схема установки гидротермального окисления алюминия изображена на рисунке 8 [48].



- 1 – устройство для подачи порошка алюминия; 2 – устройство для подачи воды; 3 – смеситель; 4 – источник суспензии; 5 – насос высокого давления;
6 – реактор; 7 – приемное устройство; 8 – конденсатор

Рисунок 8 – Установка гидротермального окисления алюминия

Ключевым преимуществом гидротермального метода является высокая производительность. Однако анализ данной технологии выявил ряд технологических проблем:

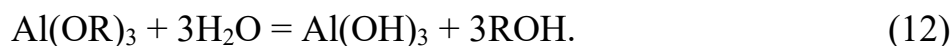
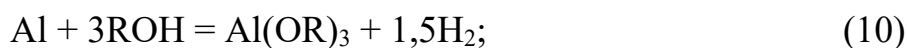
а) в данной технологии отсутствует стадия рафинирования исходного сырья, следовательно, основные примеси алюминия (натрия, кремний, железо, магний) будут присутствовать в составе промежуточного продукта;

б) в качестве исходного сырья используется алюминиевый порошок, который производится распылением компактного металла марок А5, А6 и А7 [49]. В процессе распыления возможно загрязнение алюминия дополнительными примесями, что окажет негативное влияние на чистоту оксида алюминия. Помимо этого, существуют определенные технологические трудности, связанные с получением алюминия крупностью менее 20 мкм, в частности – слипание порошкообразного алюминия, что может привести к неполноте протекания реакции гидротермального окисления [50–51].

Несмотря на указанные недостатки технология получения оксида алюминия высокой чистоты, основанная на гидротермальном методе окисления алюминия, является перспективной отечественной разработкой и может быть эффективно внедрена в промышленность.

1.2.2 Алкоголятный метод

Оксид алюминия высокой чистоты можно получить через металлоорганические соединения, такие как AlR_3 , $Al(OR)_3$, где R – алкил [52–53]. Алкоголятная технология получения оксида алюминия представляет на сегодняшний день основной способ получения сырья для производства монокристаллов корунда и реализована компаниями Sumitomo Chemical Co. (Япония) и НаноКорунд (г. Саров) [13, 54]. В ходе процесса исходный алюминий растворяется в изопропиловом спирте с образованием металлоорганического соединения – изопропиллата алюминия. Очищенный изопропиллат алюминия гидролизуеться деионизированной водой. При этом кристаллизуется гидроксида алюминия с выделением изопропилового спирта (10–12)



Изопропиловый спирт возвращается на стадию растворения алюминия, а высушенный гиббсит на стадию прокалики. При кальцинации образуется оксид алюминия: γ - или α -модификация в зависимости от температуры прокалики [53, 55]. Принципиальная схема получения оксида алюминия по алкоголятной технологии представлена на рисунке 9.

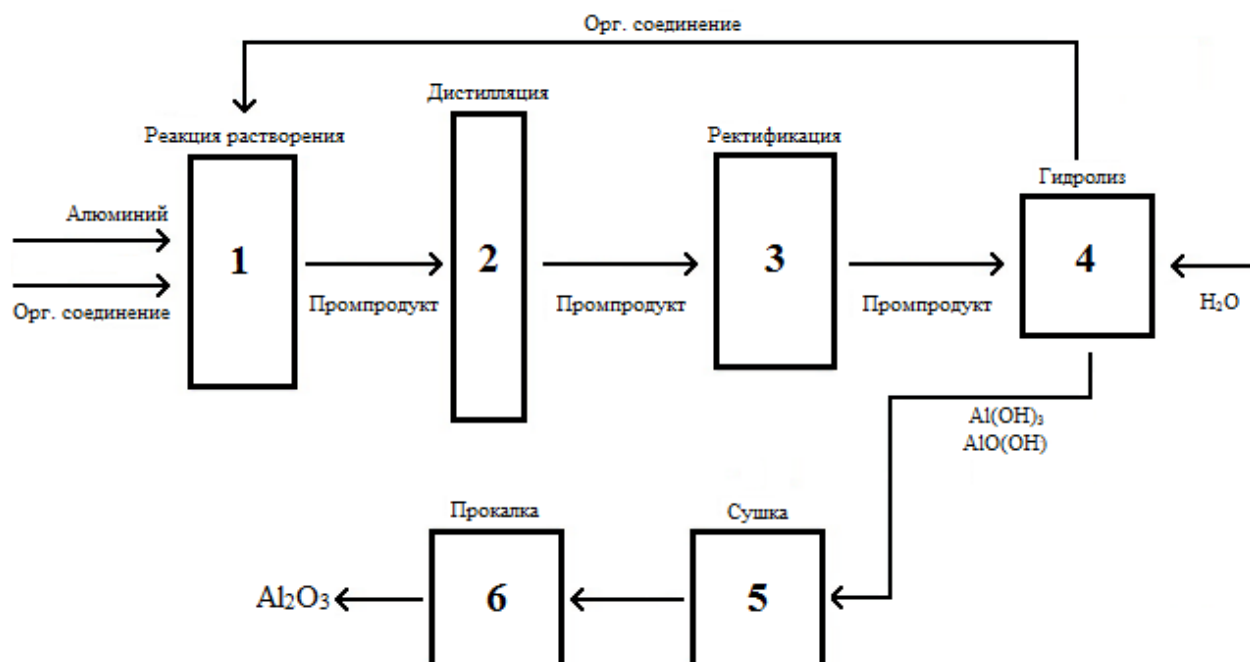


Рисунок 9 – Принципиальная схема получения оксида алюминия высокой чистоты по алкоголятной технологии

Предложенный способ позволяет получать НРА категорий 4N и 5N за счет наличия в технологической схеме стадий дистилляции и ректификации, которые позволяют очистить металлоорганическое соединение алюминия от примесей исходного сырья [56]. Несмотря на это, рассматриваемая технология имеет ряд существенных недостатков, осложняющих ее реализацию в промышленном масштабе:

а) гидроксид алюминия, образованный по реакции гидролиза металлорганического соединения, имеет размер частиц в нанодиапазоне, что значительно усложняет технологический процесс его разделения и последующей термообработки [57];

б) использование в качестве исходных материалов токсичных химических реагентов, отравляющих окружающую среду и представляющих опасность для здоровья и жизни человека [58];

в) большие объемы опасных технологических вод, образующихся при получении металлорганических соединений и их последующем гидролизе;

г) высокие энергетические затраты, связанные с осуществлением процессов дистилляции и ректификации, а также необходимостью кипячения раствора для стабильности протекания реакции гидролиза [12].

На основании указанных недостатков алкоголятная технология не рассматривалась в качестве метода получения гидроксида алюминия для создания промышленной технологии получения НРА.

1.2.3 Электрохимический метод

Электрохимический метод окисления алюминия заключается в анодном растворении металлического алюминия в водном солевом растворе под действием электрического тока с образованием гидроксида алюминия.

Поведение алюминия при анодном растворении изучали многие исследователи, в частности экспериментальные данные об образовании ионов алюминия (Al^{3+} и Al^{+}), изменении величины выхода по току и поведении некоторых примесей алюминия (Fe, Si, Ti и др) при его анодном растворении легли в основу процесса получения алюминия высокой чистоты (здесь и далее – АВЧ) электролитическим рафинированием по трехслойному способу, который осуществляется в расплавленных солях [59–61]. Прикладное применение экспериментальных данных о поведении алюминия при его анодном растворении в водных солевых растворах было предложено

сотрудниками кафедры Цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» А.П. Лысенко и Ю.Г. Середкиным [62–63]. Предлагаемый способ заключается в получении оксида алюминия из металлического алюминия электролизом в солевом растворе. В качестве сырья используется металл, очищенный от примесей при помощи электролитического рафинирования, содержащий не менее 99,99 масс. % алюминия. Этому требованию удовлетворяет АВЧ марок А99, А995 [49]. В качестве электролита используется водный раствор хлорида натрия. Принципиальная технологическая схема получения оксида алюминия электрохимическим методом представлена на рисунке 10 [64–65].

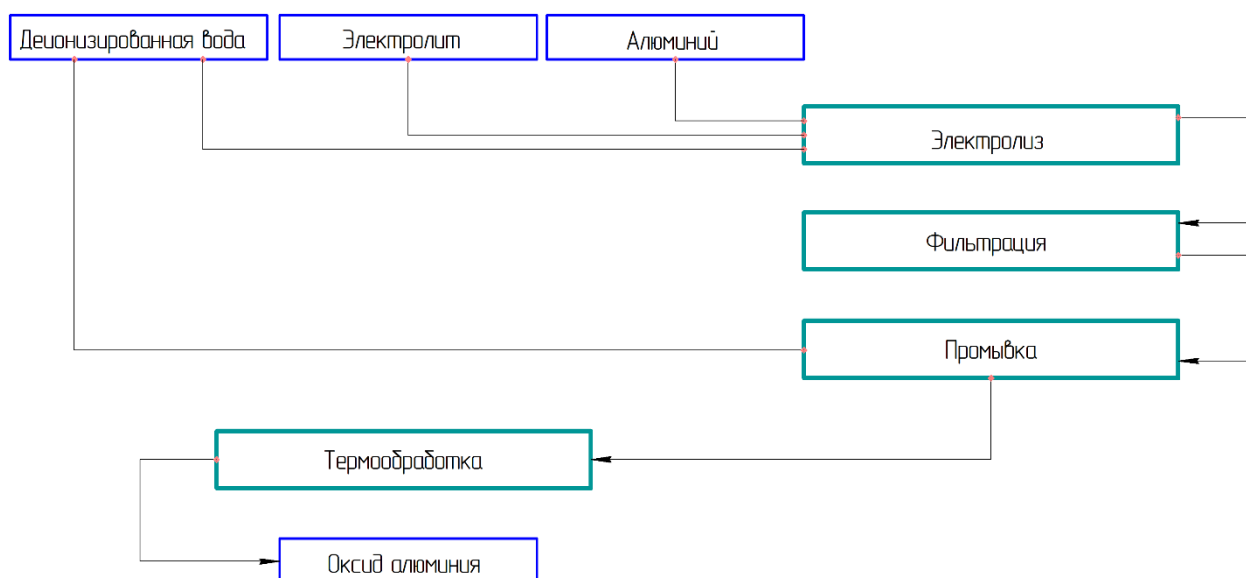


Рисунок 10 – Схема получения НРА электрохимическим методом

Согласно технологической схеме главными процессами являются подготовительные операции: подготовка электродов, очистка технической воды; приготовление электролита. После подготовительных операций следует стадия электролиза, которая осуществляется в 3 масс. % водном растворе хлорида натрия (NaCl) при плотности тока до $0,045 \text{ A/cm}^2$. В процессе электролиза образуется гидроксид алюминия, который подвергается фильтрации и промывке деионизированной водой. Промытый гидроксид алюминия прокаливают с получением оксида алюминия. Представленная

технология позволяет получать НРА категории 4N и является перспективной для промышленной реализации, что связано с высокой безопасностью технологического процесса.

1.3 Сравнительная оценка гидротермального и электрохимического методов окисления алюминия

Принципиальная технологическая схема получения оксида алюминия высокой чистоты, с использованием гидротермального или электрохимического метода окисления алюминия, изображена на рисунке 11.



Рисунок 11 – Обобщенная технологическая схема получения оксида алюминия высокой чистоты

Способ гидротермального окисления алюминия основан на взаимодействии металлического алюминия с водой или водяным паром. Алюминий является реакционноспособным металлом, поэтому при контакте

алюминия с кислородом воздуха на его поверхности образуется тонкая беспористая пленка оксида алюминия, которая создает диффузионные ограничения к окислению алюминия [66]. Именно из-за этого процесс вытеснения водорода из молекулы воды алюминием не происходит даже в температурном интервале 100–120 °С, несмотря на то, что алюминий находится левее водорода в ряду напряжений [67].

Повлиять на процесс окисления алюминия водой можно только такими внешними факторами, как давление и температура. Для создания благоприятных условий для протекания реакции окисления алюминия, в реакционной зоне необходимо поддерживать температуру 300 ± 10 °С и давление в интервале 10–12 МПа (100–120 атм) [68]. Поскольку, протекание реакции образования гидроксида алюминия будет лимитировать процесс диффузии, то гидроксид будет образовываться в непосредственном контакте с алюминием, то есть на его поверхности, что усложняет процесс окисления алюминия. Во избежание данной проблемы, реакционная камера должна быть либо периодического действия, либо иметь устройство непрерывной выгрузки промежуточного продукта, для того чтобы избежать длительной пассивации исходного сырья гидроксидом алюминия. В обоих случаях, это неблагоприятно скажется на технологическом процессе:

– в случае с оснащением реакционной камеры устройством непрерывной выгрузки продукта, усложнится аппаратурно–технологическая обвязка процесса, за счет использования сложного автоклавного оборудования специальной конструкции. В реакционной камере поддерживается постоянное давление и температура, при выгрузке продукта, температура рабочей зоны неизбежно будет снижаться за счет удаления тепла с выгружаемым материалом, что понизит давление в камере, согласно уравнению Менделеева–Клапейрона и закону Гей–Люссака (13–14)

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T, \quad (13)$$

$$V = \text{const} \Rightarrow \frac{p}{T} = \text{const}. \quad (14)$$

– в случае с реакционной камерой периодического действия, будут возникать те же проблемы, связанные с разгерметизацией рабочей зоны, а также будет снижаться производительность процесса окисления.

Реакция окисления алюминия в данных условиях протекает с выделением большого количества тепла. Данные элементно–структурного анализа продуктов реакции и термодинамические расчеты свидетельствуют о том, что при окислении алюминия гидротермальным методом происходит выделение 15,5 МДж тепловой энергии на 1 кг алюминия [69–70]. Согласно международным мерам энерговыделения (тротиловый эквивалент), при взрыве 1 кг тринитротолуола происходит выделение 4,2 МДж тепловой энергии, что почти в четыре раза меньше, чем при гидротермальном окислении 1 кг алюминия в закрытом реакторе [71]. Это делает применение данной технологии потенциально опасной. Из этого следует, что при производстве оксида алюминия высокой чистоты с использованием метода гидротермального окисления алюминия необходимо:

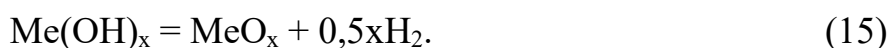
- использование специального типа помещения с укрепленными несущими конструкциями;
- наличие специально–разработанных устройств во взрывобезопасном исполнении, утилизирующих выделяющуюся тепловую энергию;
- регулярное проведение организационных мероприятий по предупреждению чрезвычайных ситуаций.

При гидротермальном окислении алюминия размер применяемого алюминиевого сырья ограничен 20 мкм, что вызвано требуемой величиной скорости реакции. При использовании алюминиевых порошков с размером больше 20 мкм, в продуктах реакции всегда имеется неокисленный алюминий в количестве до 15 масс. % [72]. Данное условие обязывает к использованию либо дорогостоящего алюминиевого сырья, либо к дополнительной операции

измельчения исходного алюминия, что отрицательно сказывается на себестоимости конечного продукта и усложняет технологический процесс.

При окислении алюминия в закрытом реакторе выделяющийся водород накапливается в рабочем объеме. При этом, когда давление насыщенного пара достигает критической точки, избыточный водород смещает химические реакции (7–9) в правую сторону, что приводит к снижению качества конечного продукта, за счет наличия неокисленного алюминия.

В процессе окисления алюминия гидротермальным методом вносимые алюминием примеси взаимодействуют с гидроксидом алюминия с последующим внедрением в его структуру. На стадии термообработки, примеси алюминия в составе промежуточного продукта переходят в оксиды по реакции (15)



Наличие примесей в оксиде алюминия неблагоприятно влияет на его физико–химические свойства, поэтому после термической обработки промежуточного продукта требуется дополнительная очистка оксида алюминия путем высокотемпературного прокаливания [73]. Температура процесса определяется температурой плавления оксида алюминия, которая составляет 2045 °С, то есть максимально допустимая температура прокаливания в вакууме не должна превышать эту величину, чтобы избежать частичного оплавления Al_2O_3 . При этом, оксид магния (MgO) подвергается кипению только при температуре свыше 3500 °С, что не позволяет удалить его на данной технологической операции. Наличие стадии высокотемпературного прокаливания в технологической схеме в значительной мере увеличит энергоемкость производства и потребует дополнительных затрат на специализированное дорогостоящее оборудование. Для продления срока службы вакуумной печи ее разгерметизацию можно проводить только после

остывания рабочей камеры до определенной температуры, что снижает общую производительность процесса [74].

Способ электрохимического окисления алюминия основан на анодном растворении алюминия за счет действия электрического тока с последующим взаимодействием ионов алюминия с гидроксид-анионами воды и образованием гидроксида алюминия. Как было отмечено ранее, у алюминия наиболее ярко выражена тенденция к потере электронов, нежели у его примесей, поэтому под действием силы тока в раствор в ионном виде переходит только алюминий [75]. Из этого следует, что при получении оксида алюминия высокой чистоты с применением электрохимического метода окисления алюминия дополнительная стадия очистки сырья или конечного продукта не требуется, поскольку в процессе электролиза происходит параллельный процесс очищения исходного сырья.

По мере протекания процесса электролиза в электролизной ванне будет накапливаться гидроксид алюминия. Для придания электропроводности деионизированной воде, в раствор добавляются неорганические соли. Гидроксид алюминия имеет очень хорошие адсорбционные свойства и поглощает своей поверхностью растворенные в электролите вещества, поэтому после стадии электрохимического окисления алюминия необходимо проводить операцию очистки алюминия деионизированной водой. Стоит заметить, что проведение данной операции имеет смысл только в случае удаления солей с хорошей растворимостью.

После стадии промывки гидроксида алюминия, следует процесс термической обработки. Температура термической обработки определяется только переходом оксида алюминия в альфа-модификацию и находится в интервале 950–1200 °С и выше [64–65].

В процессе электролиза на алюминиевом катоде выделяется газообразный водород. С помощью закона Фарадея можно определить, что на 1 кг гидроксида алюминия образуется приблизительно 38 г водорода, что является ничтожно малым количеством для создания чрезвычайной ситуации.

Это позволяет удалять выделяющийся водород через общеобменную систему вентиляции, без принятия дополнительных мер по обеспечению взрывозащищенности вентиляционных установок. Необходимо также отметить тот факт, что даже при возникновении опасной ситуации процесс выделения водорода можно быстро остановить с помощью прерывания процесса подачи электроэнергии на алюминиевые электроды.

Еще одной важной особенностью электрохимического метода окисления алюминия является индифферентность к геометрическим и гранулометрическим параметрам исходного алюминиевого сырья. Процесс протекает под внешним воздействием электрического тока, что гарантирует полное взаимодействие алюминия с водой, то есть при электрохимическом методе окисления алюминия конечный продукт при любых условиях не будет содержать неокисленный металл, как в случае с гидротермальным методом.

Единственной сложностью при производстве оксида алюминия высокой чистоты с использованием электрохимического метода является необходимость использования электролизной ванны, выполненной из коррозионностойкого и неэлектропроводящего материала. Это связано с тем, что неорганические соли в составе электролита способствуют образованию коррозии на металлических изделиях, которые в свою очередь могут принять участие в процессе электролиза, что ухудшит качество гидроксида алюминия [76]. Для решения данной проблемы, можно использовать органические полимерные материалы для изготовления электролизной ванны, которые имеют высокую доступность и низкую стоимость.

Гидротермальным и электрохимическим методы окисления алюминия на сегодняшний день являются наиболее перспективными методами для создания промышленного производства получения НРА категории 4N, однако гидротермальным методом обладает рядом недостатков в сравнении с электрохимическим (см. таблица 5) [77]:

а) гидротермальным методом основан на химической реакции окисления алюминия и в нем отсутствует стадия очистки исходного алюминия, в то

время, как при анодном растворении алюминия протекает независимый процесс рафинирования алюминия от электроположительных примесей, которые остаются в теле анода;

б) в процессе гидротермального окисления алюминия возможно образование неокисленного алюминия, что негативно влияет на эксплуатационные характеристики оксида алюминия. Для корректного протекания химической реакции необходимо использовать тонкоизмельченный алюминий, который в свою очередь не позволяет получать НРА категории 4N, ввиду низкого содержания основного компонента;

в) гидротермальный метод требует использование сложного аппарата окисления специальной конструкции, в свою очередь электрохимический метод может быть осуществлен при атмосферном давлении в любой пластиковой емкости.

Таблица 5 – Результаты сравнительного анализа гидротермального и электрохимического методов окисления алюминия

Показатель	Методы окисления алюминия	
	Гидротермальный	Электрохимический
Вероятность возникновения чрезвычайной ситуации	Высокая ($T > 300^{\circ}\text{C}$, $P > 100$ атм)	Низкая ($T < 95^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ атм)
Использование оборудования специальной конструкции	Используется (реактор высокого давления)	Не используется (электролизер из оргстекла)
Доступность исходного сырья	Низкая (алюминиевый порошок)	Высокая (листовой и чушковой алюминий)
Управление реакцией окисления алюминия	Сложное (химическая реакция окисления)	Простое (анодное растворение)
Вероятность загрязнения оксида алюминия примесями	Высокая (примеси алюминия переходят в конечный продукт)	Низкая (примеси алюминия остаются в исходном сырье)

1.4 Анализ патентной документации в области получения оксида алюминия высокой чистоты

Анализ и поиск патентных документов осуществлялся по следующим группам международных патентных классификаций: C25B 9/00, 9/06, 9/12, 9/16, C25C 3/00, 3/06, 3/08, 3/10, 3/12, 3/14, 3/16, 3/18, 3/20, 3/22, 3/24, 7/00, 7/02, 7/04, 7/06, 7/08. В территорию поиска входили следующие страны: Россия, США; Германия; Франция; Словакия; Япония; Китай. Глубина поиска по времени составляла 20 лет. Поиск патентных документов проводился в следующих источниках патентной информации:

- а) Базы данных ФИПС: реферативная и полнотекстовая 1994–2014 гг.;
- б) ВПТБ: фонд охранных документов РФ и фонд зарубежных патентов, поиск с использованием CD-ROM дисков;
- в) Поисковые системы: Esp@cenet (мировые базы данных); wipo (базы данных ВОИС); uspto (базы данных США); j-store (база данных Японии).

На рисунке 12 представлена классификация патентной документации в области получения оксида алюминия высокой чистоты по патентообладателям. Как видно из диаграммы лидером по числу патентов в заданной области является компания Sumitomo Chemical Co. (Япония), далее следуют Nippon Light Metal Co. (Япония), Fujiwara Shinji (Япония), Ngk Spark Plug co Ltd. (Япония) и Alcan Int. (США). Также имеется ряд российских и зарубежных патентообладателей, не приведенных на рисунке 12, с двумя и менее патентами, к ним относятся: Xinxiang Hi Tech Ceramic Mater (Китай), Aluminum Corp Of China Ltd. (Китай), Объединенный Институт Высоких Температур Российской Академии Наук (Россия), МГУ им. М.В. Ломоносова (Россия), ООО «ПРИМА» (Россия) и пр.

На рисунке 13 приведена классификация патентной документации по задачам, решаемым изобретениями в области получении оксида алюминия высокой чистоты. Представленная диаграмма показывает, что большинство изобретений в области получения оксида алюминия высокой чистоты

направлено на решение технических задач, связанных с повышением чистоты получаемого продукта.

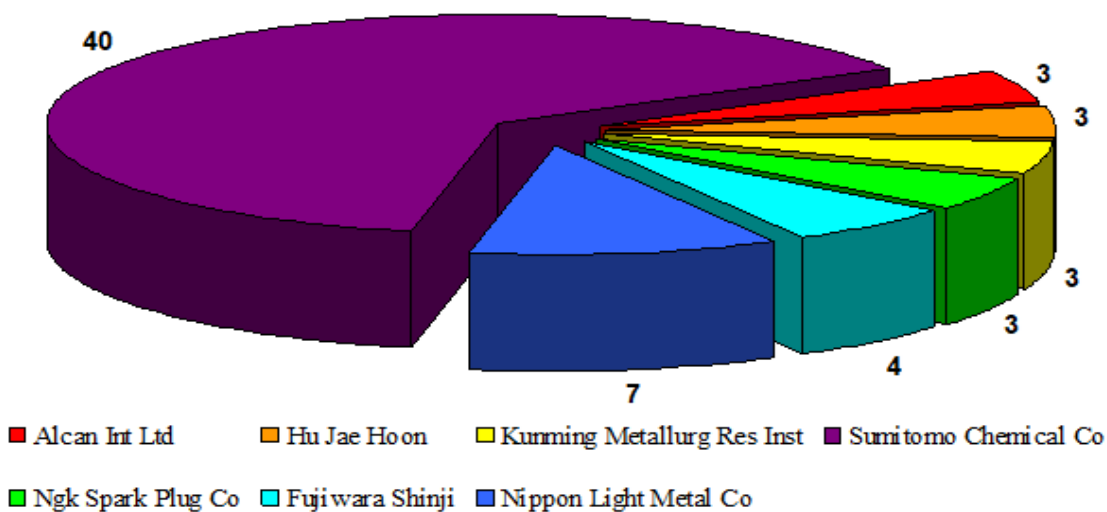


Рисунок 12 – Классификация патентной документации по патентообладателям

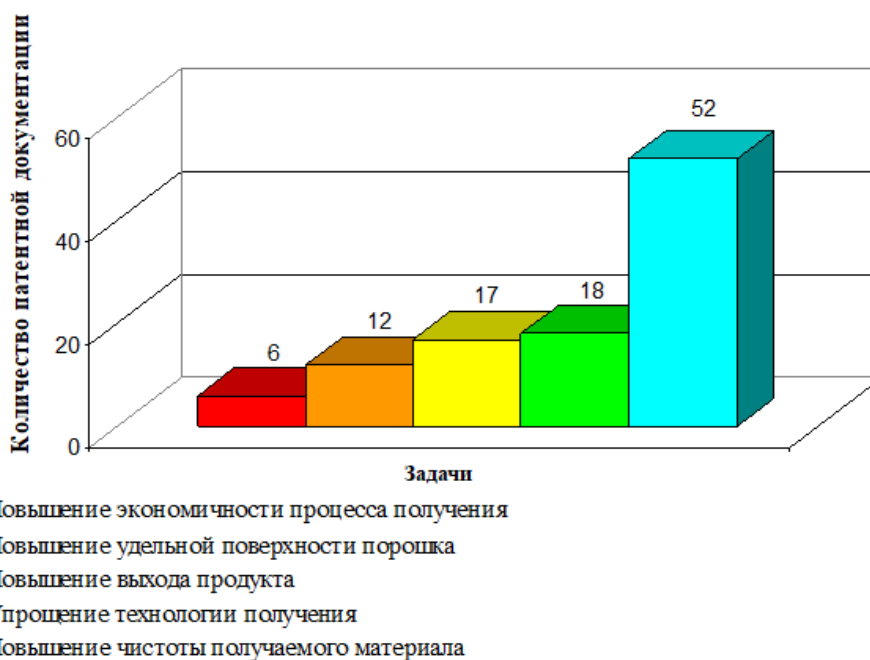


Рисунок 13 – Классификация патентной документации по решаемым задачам

1.4 Обобщения и выводы по главе

По результатам проведения аналитического обзора литературы и патентной документации можно сделать следующие выводы:

а) рынок оксида алюминия высокой чистоты является развивающимся и быстрорастущим, к 2024 г. ожидается значительное увеличение спроса на данный продукт – до 86,8 тыс. тонн. Наиболее востребованным продуктом на рынке является оксид алюминия с суммарным содержанием примесей до 100 ppm, что делает разработку промышленной технологии его получения актуальной задачей;

б) классические технологии переработки минерального сырья не обеспечивают необходимую чистоту оксиду алюминия, без использования дополнительных стадий очистки продукта. Наиболее эффективными технологиями получения НРА из минерального сырья являются способ разложения алюминиево–аммониевых квасцов и технология, предложенная компанией Altech Chemicals (Австралия). Оба рассмотренных способа предъявляют специальные требования к составу исходного сырья, что делает их промышленную реализацию затруднительной;

в) лидером по числу патентов в области получения оксида алюминия является Япония, в частности компания Sumitomo Chemical Co., производящая НРА по алкоголятной технологии. Данный способ имеет ряд существенных недостатков, связанных с экологичностью и безопасностью, поэтому в настоящей работе он не будет рассматриваться, как основа для создания промышленной технологии получения НРА;

г) наиболее перспективным методом окисления алюминия для создания полноформатного производства НРА является электрохимический, поэтому в настоящей работе данный метод был принят основным для дальнейших исследований с целью разработки промышленной технологии получения оксида алюминия высокой чистоты.

ГЛАВА 2. Лабораторные исследования электрохимического метода окисления алюминия

В процессе лабораторных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой чистоты, описанной в работах [62–65], был выявлен ряд технологических проблем, связанных с недостаточной чистотой конечного продукта и низкой производительностью процесса. Ключевыми проблемами являлись:

а) сложность удаления остаточных примесей электролита (NaCl) из гидроксида алюминия, что связано с хорошими адсорбционными свойствами гидроксида алюминия;

б) низкая производительность процесса электролиза по гидроксиду алюминия, которая определяется малым значением плотности тока (до $0,045 \text{ A/cm}^2$);

в) высокий расход электроэнергии, что связано с пассивацией алюминиевого анода и, как следствие, повышением напряжения на электролизной ванне.

Исследования, описанные в данной главе, проводились с целью устранения и оптимизации указанных проблем электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты.

2.1 Определение оптимального состава электролита

Для проведения исследований по определению оптимального состава электролита были выбраны следующие вещества: хлорид натрия (NaCl), хлорид аммония (NH_4Cl), нитрат аммония (NH_4NO_3). Основной характеристикой электролита является степень его диссоциации в растворителе (в данном случае растворителем является вода), исходя из степени диссоциации все электролиты делятся на две группы:

а) сильные электролиты – электролиты, степень диссоциации которых в растворах равна единице (то есть диссоциируют полностью) и не зависит от концентрации раствора. Сюда относятся подавляющее большинство солей, щелочей, а также некоторые кислоты (сильные кислоты).

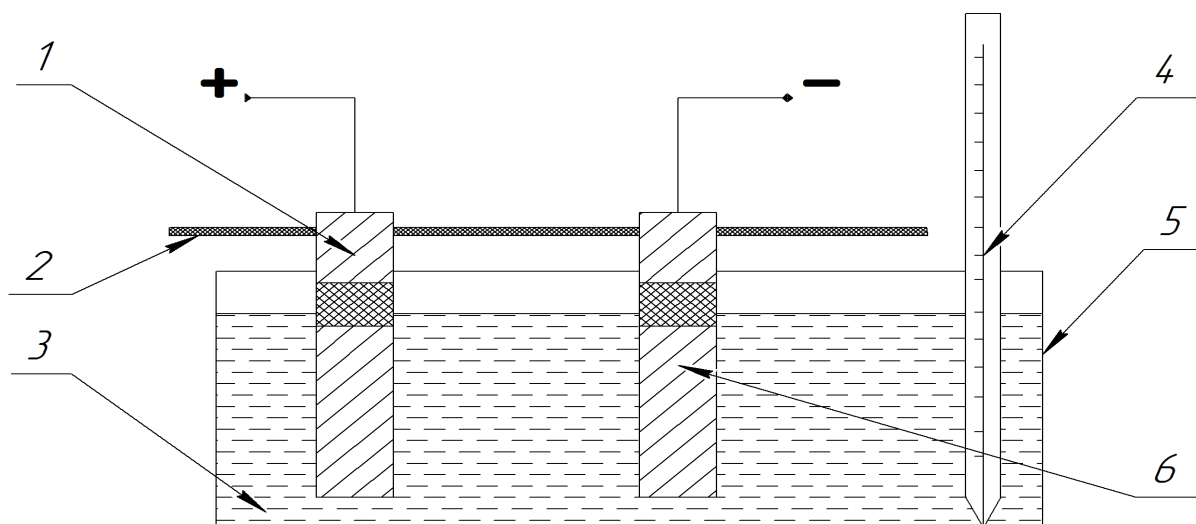
б) слабые электролиты – электролиты, степень диссоциации которых меньше единицы (то есть диссоциируют не полностью) и уменьшается с ростом концентрации. К ним относят воду, ряд кислот (слабые кислоты), основания p-, d-, и f- элементов [78].

Хлорид натрия, хлорид аммония и нитрат аммония являются сильными электролитами (степень их электролитической диссоциации равняется 1). Диссоциация данных веществ происходит по реакциям (16–18)



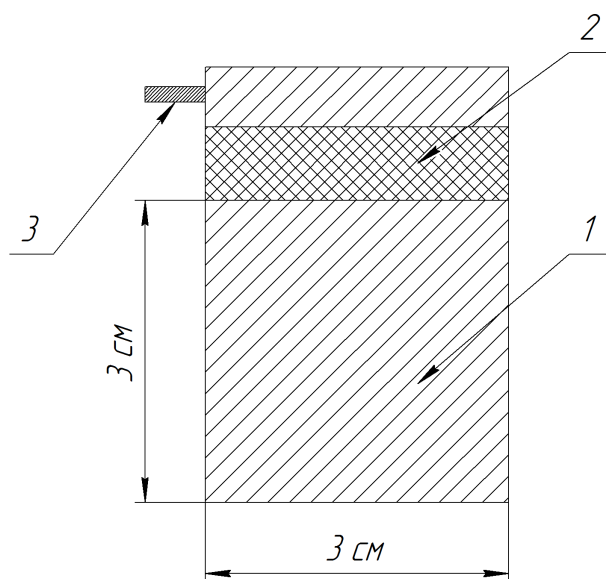
Для проведения исследований по определению электропроводности различных электролитов была сконструирована электрохимическая ячейка изображенная на рисунке 14. В качестве электродов использовался алюминий высокой чистоты марки А995 [49] с рабочей поверхностью 9 см², принципиальная конструкция электрода изображена на рисунке 15. В качестве источника постоянного тока использовался импульсный источник питания АКИП 1105.

Методика проведения исследований заключалась в следующем: на электрохимическую ячейку с определенным составом электролита и фиксированным межэлектродным расстоянием подавался электрический ток заданной плотности, после начала процесса электролиза регистрировалось напряжение на ванне. Опыты проводились при температуре 50 °С и атмосферном давлении. Полученные экспериментальные зависимости представлены на рисунках 16–17.



1 – алюминиевый анод; 2 – линейка-держатель; 3 – электролит;
4 – термометр; 5 – электролизная ванна; 6 – алюминиевый катод

Рисунок 14 – Схема электрохимической ячейки

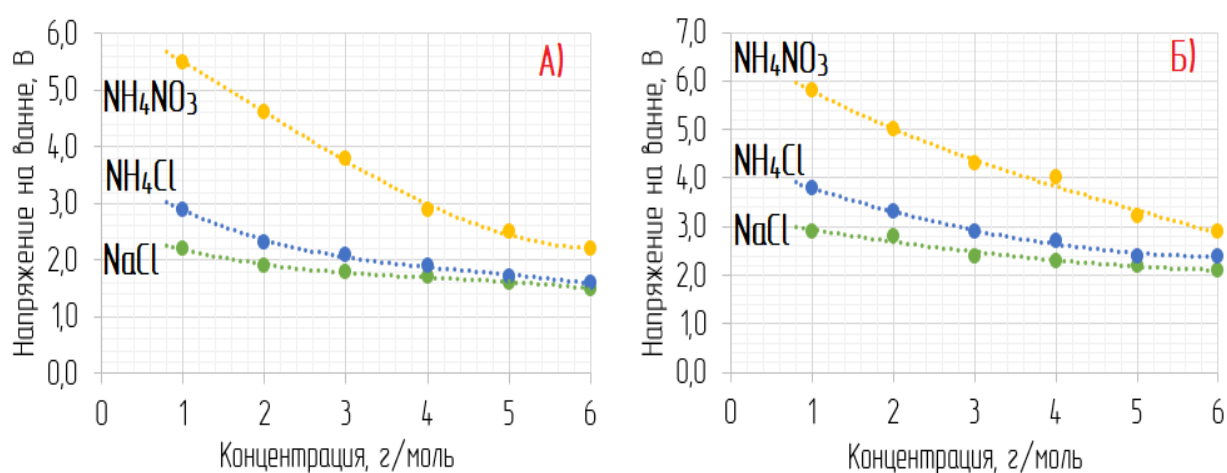


1 – рабочая поверхность электрода; 2 – диэлектрический слой;
3 – стальной токоподвод

Рисунок 15 – Принципиальная конструкция электрода

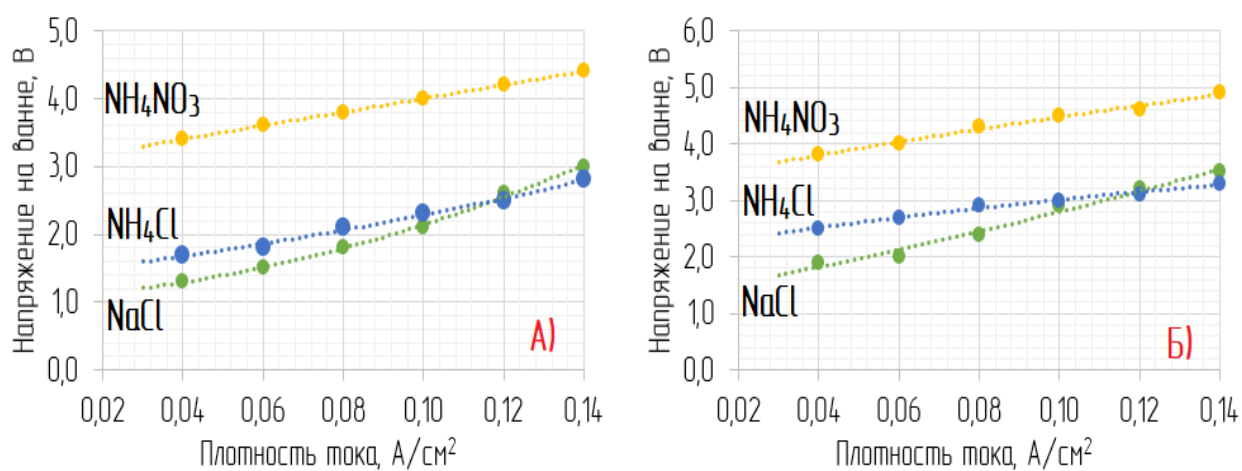
Поведение полученных кривых, вероятнее всего, обусловлено химическими свойствами алюминия и подвижностью ионов, участвующих в процессе. Согласно рисунку 16 наибольшей электропроводностью обладает хлорид натрия (NaCl), несмотря на то, что сумма подвижностей ионов

(см. таблица 6) солей аммония (NH_4NO_3 , NH_4Cl) больше суммы подвижностей ионов хлорида натрия (NaCl), $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}\text{-экв}$: $126,5 \lambda^0(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$; $150,0 \lambda^0(\text{NH}_4^{4+} + \text{Cl}^-)$; $145,1 \lambda^0(\text{NH}_4^{4+} + \text{NO}_3^{3-})$. Это объясняется тем, что в процессе растворения солей аммония в воде образуется гидроксид аммония (NH_4OH), который не диссоциирует на ионы и не участвует в процессах токопереноса. Тем не менее, в высококонцентрированных растворах разница в напряжении на ячейке составляет менее 0,5 В, что является несущественной величиной в технологическом процессе.



а – межэлектродное расстояние: 3 см; б – межэлектродное расстояние: 6 см

Рисунок 16 – Зависимость напряжения на ячейке от концентрации соли



а – межэлектродное расстояние: 3 см; б – межэлектродное расстояние: 6 см

Рисунок 17 – Зависимость напряжения на ячейке от плотности тока
(концентрация соли в электролите: 3 г/моль)

Таблица 6 – Подвижность ионов в водных растворах

Катион	λ^0 , См·см ² /моль–экв	Анион	λ^0 , См·см ² /моль–экв
NH ₄ ⁺	73,6	Cl ⁻	76,4
Na ⁺	50,1	NO ₃ ⁻	71,5

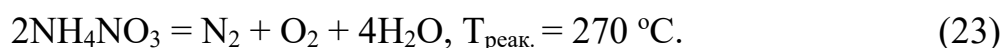
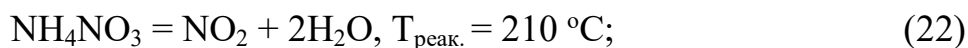
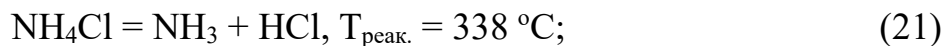
В соответствии с теорией Аррениуса в разбавленных растворах соли диссоциированы полностью, по мере повышения концентрации электролита степень диссоциации солей уменьшается, что приводит к достижению предельного количества частиц, участвующих в токопереносе [79]. Поскольку предельная растворимость хлорида натрия (NaCl) в воде при температуре 50 °С находится составляет около 5,0 г/моль, а у солей аммония (NH₄Cl и NH₄NO₃) она находится в интервале 5,5–6,5 г/моль, количество ионов–переносчиков тока в объеме электролита становится примерно равно и напряжение на ячейке выравнивается.

Поведение кривых на рисунке 17 объясняется образованием на поверхности алюминия тончайшей (толщиной примерно $2 \cdot 10^{-5}$ см), но плотной беспористой пленки оксида алюминия [80]. По мере увеличения плотности тока поверхность алюминия пассивируется и напряжение на ванне возрастает. При растворении в воде солей аммония протекает процесс гидролиза по реакциям (19–20)



Образующиеся кислоты растворяют образующееся пленку оксида алюминия, что позволяет поддерживать стабильное напряжение на ячейке. Хлорид натрия, как соль сильной кислоты и сильного основания, гидролизу не подвергаются [78]. Вследствие этого напряжение на ячейке при плотностях тока 0,12–0,14 А/см² в электролитах на основе хлорида аммония (NH₄Cl) и хлорида натрия (NaCl) примерно одинаково.

Помимо высокой подвижности ионов в водных растворах, соли аммония (NH_4Cl и NH_4NO_3) обладают низкой температурой термического разложения, которое протекает по реакциям (21–23)



Согласно представленным реакциям, при приготовлении электролита на основе хлорида аммония (NH_4Cl) или нитрата аммония (NH_4NO_3), остаточные примеси электролита в составе гидроксида алюминия будут удаляться в газообразном состоянии на стадии термической обработки. Данное предположение было подтверждено многочисленными лабораторными испытаниями. Поэтому в качестве оптимального химического состава электролита были выбраны водные растворы солей аммония.

2.2 Механизм очищения алюминиевых электродов

При анодном растворении алюминия протекают реакции окисления с образованием трехвалентных (Al^{3+}) и одновалентных (Al^+) ионов алюминия. По мере растворения алюминия ($E^\circ = -1,67 \text{ В}$) все более электроположительные примеси будут скапливаться на поверхности электрода до тех пор, пока их концентрация не будет достаточной для электрохимического выделения. При достижении заданной концентрации будут протекать процессы выделения ионов металлов, более положительных, чем алюминий. Образующиеся ионы будут взаимодействовать с гидроксид-анионами воды с образованием гидроксидов металлов, которые впоследствии будут загрязнять конечный продукт. Однако при использовании в качестве электролита водных растворов хлорида аммония и нитрата аммония, образующиеся по реакциям (19–20) кислоты будут реагировать с примесями алюминия с образованием

растворимых в воде хлоридов и нитратов, то есть будет протекать очищение алюминиевых электродов [81]. Данный механизм представлен на рисунке 18.

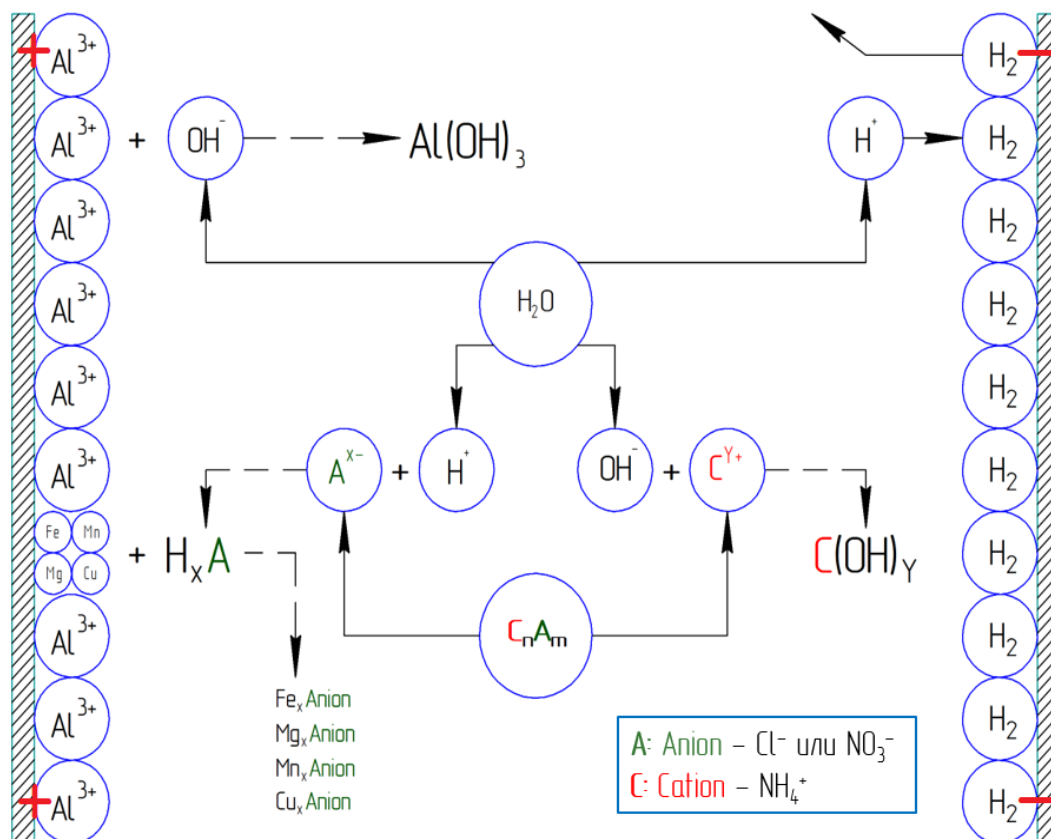
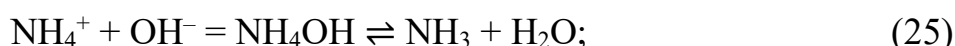


Рисунок 18 – Схема взаимодействия солей аммония с алюминиевым анодом

К основным примесям алюминия относятся железо ($E^0 = -1,67 \text{ В}$), медь ($E^0 = 0,34 \text{ В}$), цинк ($E^0 = -0,76 \text{ В}$) и др. Механизм их перехода с поверхности алюминия в водорастворимую соль описывается реакциями (24–27)



При растворении солей аммония в воде образуется кислая среда ($\text{pH} < 7$). В интервале концентраций 1–5 масс. %, pH электролита будет находиться в интервале 4,5–5,5 (см. рисунок 19).

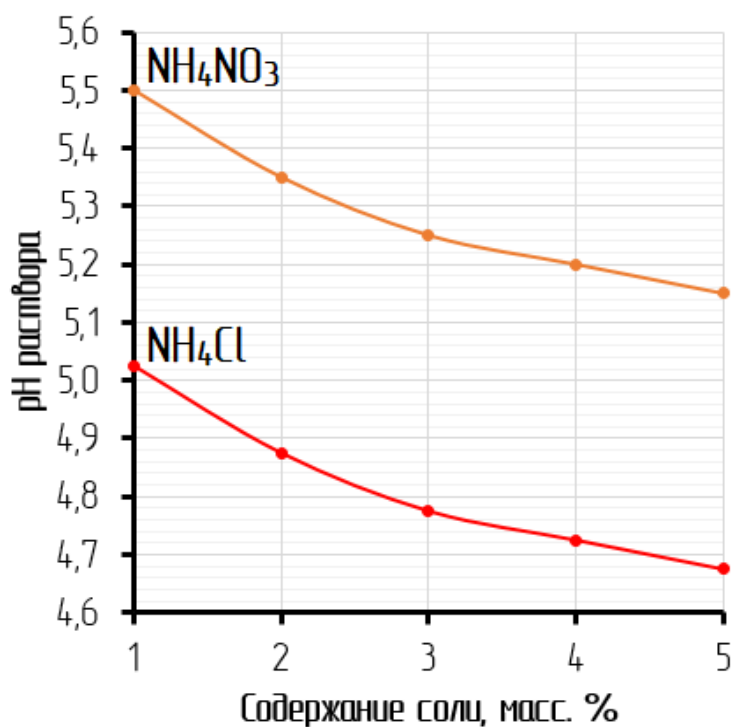


Рисунок 19 – Влияние концентрации солей аммония на pH электролита

При увеличении концентрации до 20–25 масс. % и температуры до 50 – 75 °С (средний диапазон температуры при ведении процесса электролиза) pH электролита будет находиться в интервале 1–2. При данном pH будет происходить подавление реакций гидролиза солей примесных металлов, что обеспечит нахождение примесей в электролите в растворенном виде [82]. С учетом низких концентраций примесных металлов в растворе, будет происходить смещение их электродного потенциала в более электроотрицательную сторону, что сделает их выделение на катоде в металлическом виде маловероятным. Тем не менее, для некоторых металлов, имеющих электродный потенциал больше потенциала выделения водорода, малоинтенсивный процесс образования металла на катоде остается возможным. В таком случае, используется избыток соли (20–25 масс. %) для повышения концентрации кислот (HCl, HNO₃) в электролите с целью установления динамического равновесия, при котором соли примесных металлов всегда будут находиться в растворе, не оказывая влияние на чистоту образующегося гидроксида алюминия (см. рисунок 20).

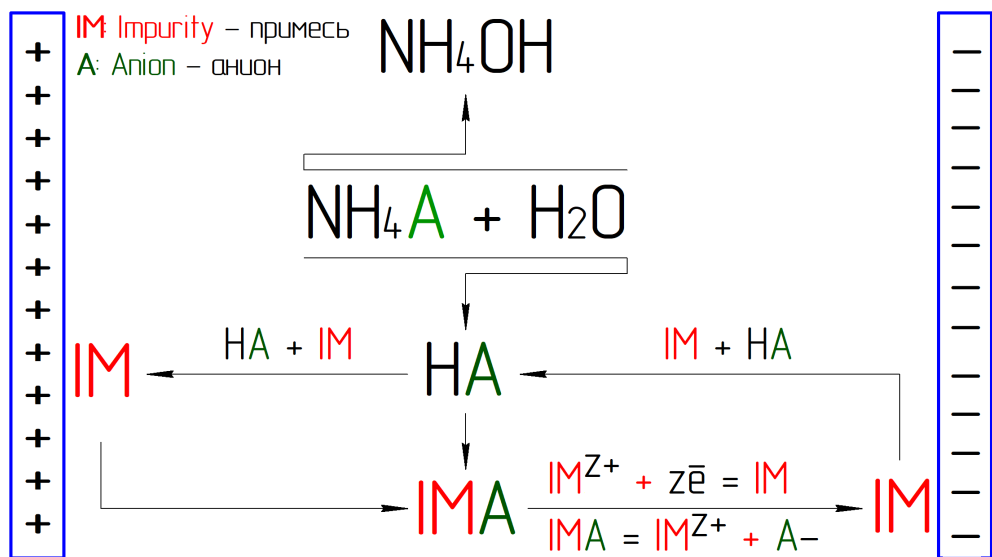


Рисунок 20 – Схема динамического равновесия в аммониевых электролитах

Для экспериментального подтверждения установленного механизма было проведено исследование изменения примесного состава поверхности алюминиевого анода (см. рисунок 21) при использовании в качестве электролита 25 масс. % водного раствора хлорида аммония (NH_4Cl).

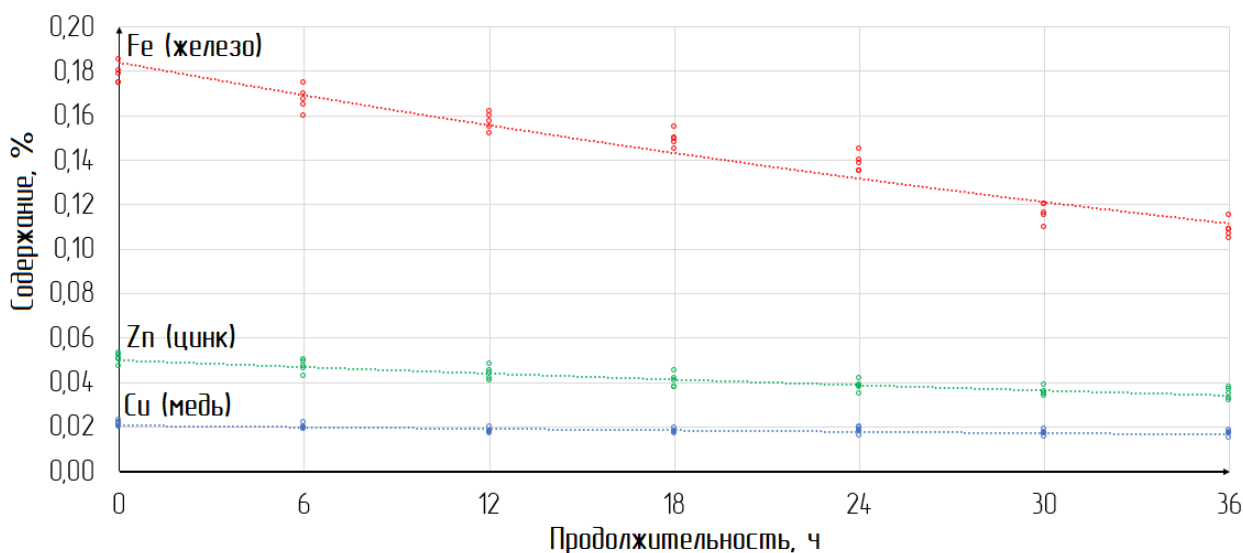


Рисунок 21 – Зависимость примесного состава поверхности алюминиевого анода от продолжительности электролиза

В качестве анода использовался алюминий с рабочей поверхностью 20 см^2 следующего состава, %: 99,7 Al; 0,18 Fe; 0,05 Zn; 0,02 Cu; 0,05 прочие

(марка А7 по ГОСТ 11069–2001). Плотность тока составляла 0,1 А/см². Контроль состава осуществлялся по 5 точкам на поверхности анода, определение химического состава алюминия проводилось на аналитическом комплексе ARL 9900 Workstation IP3600. Согласно проведенным исследованиям, можно сделать вывод, что при использовании в качестве электролита водных растворов солей аммоний снижение концентрации примесных металлов при анодном растворении алюминия может достигать до 39 % (примесь железа), что экспериментально подтверждает протекание процесса очистки алюминиевых электродов.

2.3 Поляризационные исследования

Основополагающим процессом технологии получения оксида алюминия высокой чистоты является окисление алюминия. В настоящей технологии окисление производится под действием электрического тока, что характеризуется плотностью тока. Плотность тока выражается формулой (28)

$$i = \frac{I}{S}, \quad (28)$$

где I – сила тока, А;

S – площадь электрода, см².

Для определения оптимальной плотности тока был проведен ряд электрохимических экспериментов, направленных на снятие поляризационных кривых. При снятии поляризационных кривых на оси абсцисс откладывается потенциал электрода относительно условного нуля – электрода сравнения, по оси ординат – плотность тока на исследуемом электроде. Основным условием для поляризационных измерений является равномерное распределение тока на поверхности исследуемого электрода. Изучение электродной поляризации может вестись в двух режимах:

гальваностатическом – при постоянной силе тока в цепи ($E = f[i]$) и потенциостатическом – при постоянном напряжении на электродах ($i = f[E]$). Гальваностатический режим снятия поляризационных кривых применяется, главным образом, при изучении изменения поляризации электрода во времени. Потенциостатический режим применяется при исследованиях пассивации металлов и определении энергии активации электрохимических реакций [83]. Настоящее исследование проводилось в гальваностатическом режиме: регистрация потенциала электрода при заданной плотности тока. При проведении измерений, потенциал электрода измеряется как сумма величины омического падения напряжения в электролите, которая зависит от расстояния между исследуемым электродом и электродом сравнения и величины потенциала исследуемого электрода при заданной плотности тока (29)

$$E_{\text{изм}} = E_i + I \cdot R, \quad (29)$$

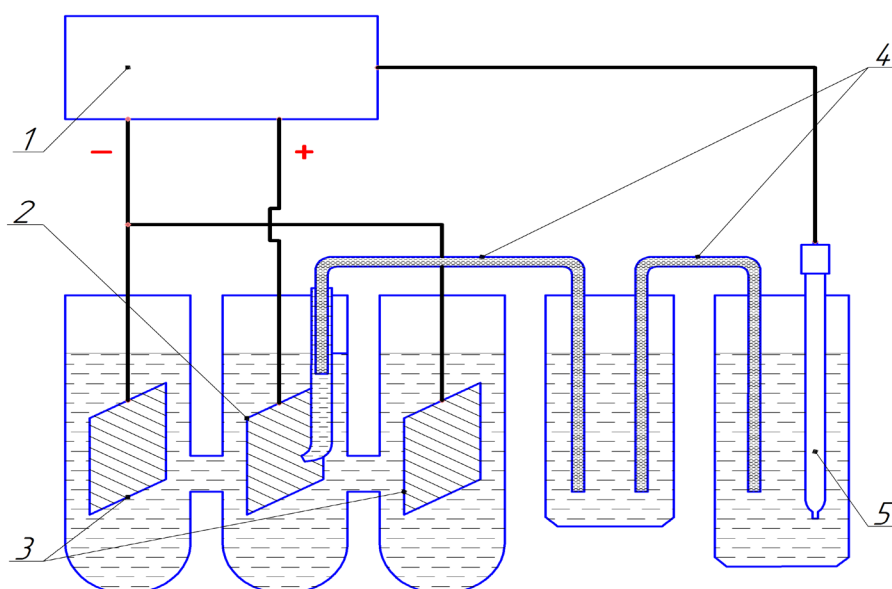
где E_i – потенциал электрода при заданной плотности тока, В;

$I \cdot R$ – падение напряжения в электролите на участке «исследуемый электрод – электрод сравнения», В.

Для уменьшения величины $I \cdot R$ используется электролитический ключ, один конец которого оттянут в капилляр и прижат к поверхности электрода. Расстояние участка «исследуемый электрод – электрод сравнения» сокращается до нуля, что позволяет пренебречь величиной омического падения напряжения в электролите.

Схема установки для проведения поляризационных измерений изображена на рисунке 22. Питание установки постоянным током и измерение потенциала исследуемого электрода относительно электрода сравнения осуществляется при помощи потенциостата PARSTAT 4000. Применение боковых катодов в ячейке обеспечивает равномерное распределение тока по поверхности исследуемого электрода–анода. Основная часть установки – электролитическая ячейка, которая заполняется насыщенным раствором

хлорида калия (содержание KCl в электролите составляет примерно 34 г/100 мл). Исследуемый электрод располагается в средней части ячейки вплотную к капиллярному концу электролитического ключа. Через электролитические ключи и промежуточный сосуд ячейка соединена с электродом сравнения, в качестве которого используется хлорсеребряный электрод ЭСр–10108/3,5 (технические характеристики электрода ЭСр–10108/3,5 представлены в таблице 7). Поскольку, в качестве токопроводящей среды в электролитической ячейке используется насыщенный раствор хлорида калия и KCl является сильным электролитом (степень электролитической равна 1), то система, состоящая из капилляра, двух электрических ключей, промежуточного сосуда и хлорсеребряного электрода ЭСр–10108/3,5 функционально представляет собой электрод сравнения. Такая конструкция необходима для поддержания постоянного потенциала электрода ЭСр–10108/3,5. В противном случае, продукты электролиза могут повлиять на равновесный потенциал электрода путем проникновения в область заполняющего электролита.



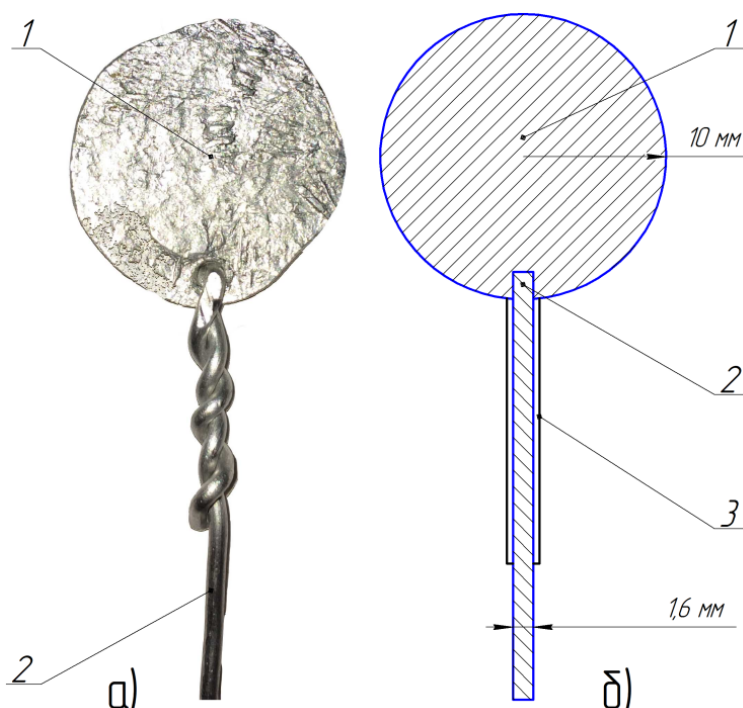
1 – потенциостат PARSTAT 4000; 2 – алюминиевый анод (исследуемый электрод); 3 – алюминиевый катод; 4 – электролитический ключ; 5 – хлорсеребряный электрод ЭСр–10108/3,5

Рисунок 22 – Установка для проведения поляризационных измерений

В качестве электродов использовались прессованные алюминиевые гранулы марки «осч» (содержание алюминия не менее 99,99 масс. %) [84]. Соединение алюминиевых электродов с силовыми кабелями потенциастата осуществлялось при помощи алюминиевой проволоки марки СВА99 с диаметром 1,6 мм (содержание алюминия не менее 99,99 масс. %) [85]. Во избежание участия алюминиевой проволоки в процессе электролиза, на нее наносилось изолирующее покрытие. Рабочая площадь электрода составляла 6,28 см². Общий вид алюминиевого электрода изображен на рисунке 23.

Таблица 7 – Технические характеристики электрода ЭСр–10108/3,5

Рабочая температура, °С	Потенциал электрода относительно н.в.э. *, мВ	Электрическое сопротивление, кОм	Электролит
5–100	208	2–20	3,5 М КСl
* н.в.э. – нормальный водородный электрод			



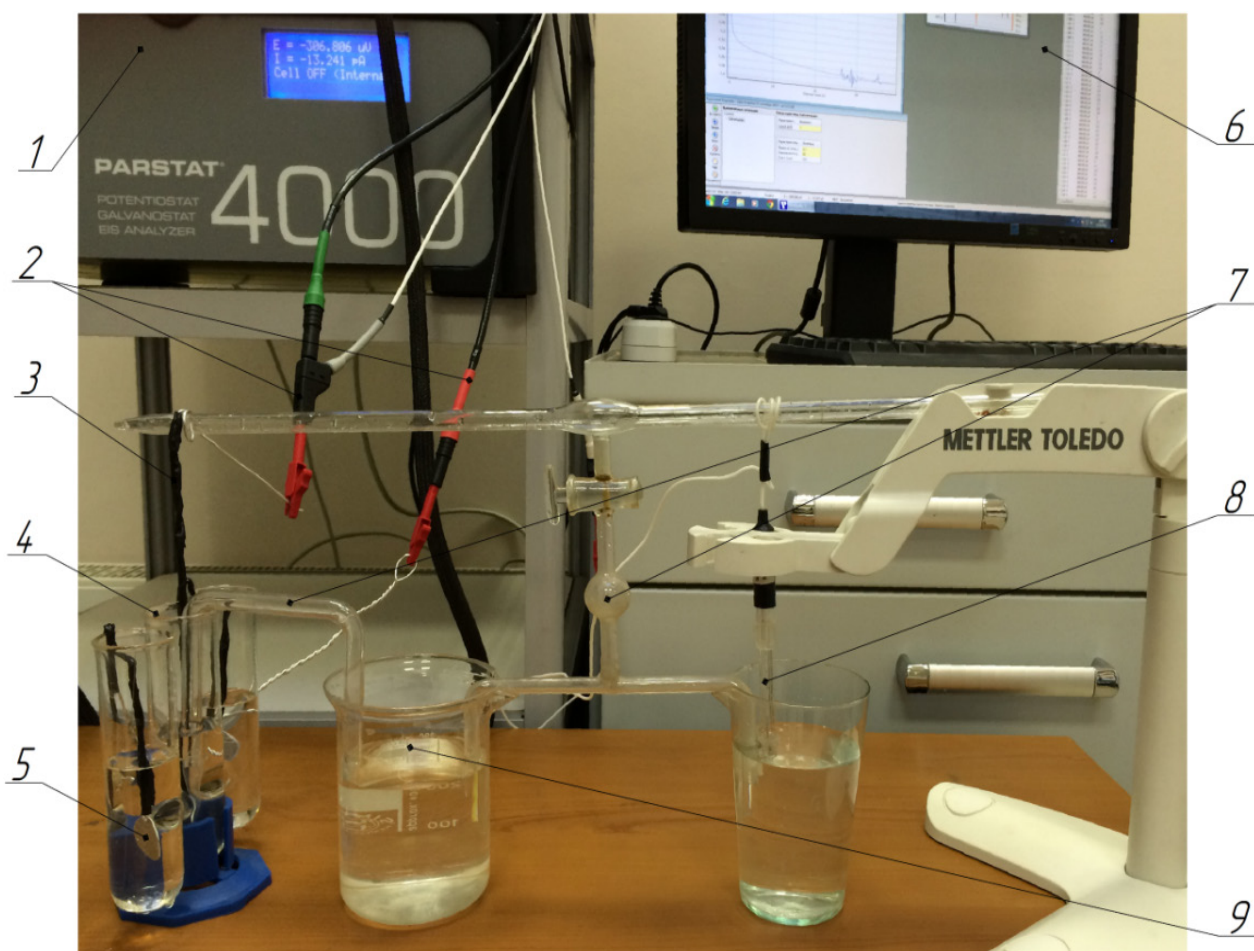
а – реальный вид электрода; б – схема электрода

1 – прессованная гранула алюминия; 2 – алюминиевая проволока;

3 – изолирующий слой

Рисунок 23 – Общий вид алюминиевого электрода

Управление потенциостатом производится при помощи персонального компьютера и программного обеспечения VersaStudio. Задание порядка измерений и первичная обработка полученных данных производится в том же программном обеспечении. Реальный вид установки для проведения поляризационных измерений изображен на рисунке 24. Общий вид полученной анодной поляризационной кривой при анодном окислении алюминия изображен на рисунке 25.



- 1 – потенциостат PARSTAT 4000; 2 – силовые кабеля потенциостата;
3 – изолирующий слой на алюминиевой проволоке; 4 – электролитическая ячейка; 5 – алюминиевый катод; 6 – персональный компьютер;
7 – электролитический ключ; 8 – хлорсеребряный электрод ЭСр–10108/3,5;
9 – промежуточный сосуд

Рисунок 24 – Реальный вид установки для снятия поляризационных кривых

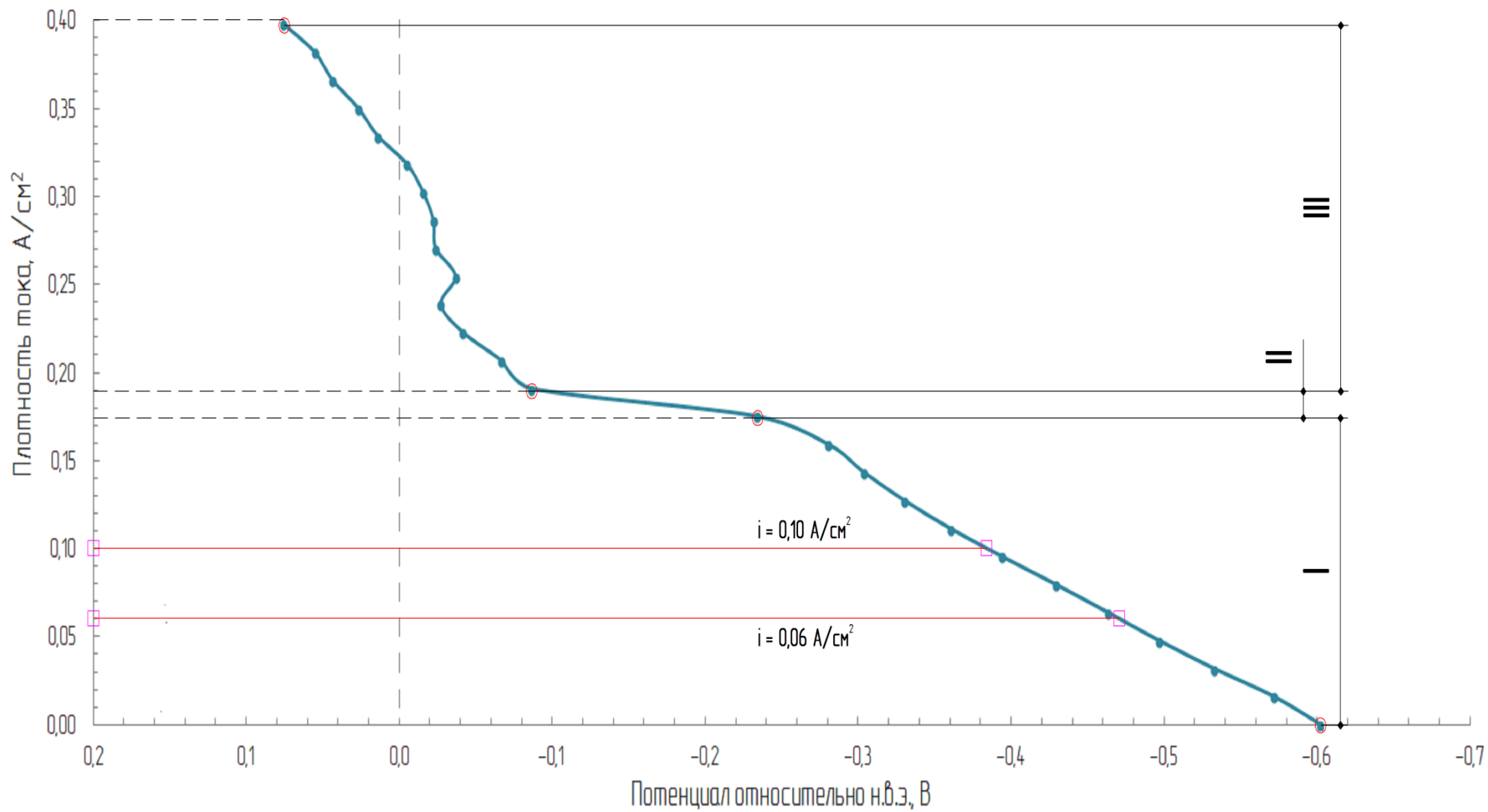


Рисунок 25 – Анодная поляризационная кривая при окислении алюминия

Как было сказано ранее, в водных растворах поверхность алюминия всегда покрыта оксидной (защитной) пленкой, свойства которой зависят от состава раствора. Несмотря на пассивирующее действие этой пленки, алюминий подвергается электрохимическому окислению в водных растворах, поэтому пленка носит локальный характер. Из-за протекания оксидных процессов равновесный потенциал алюминия в водных растворах сильно смещен (почти на 1 В) в положительную сторону относительно стандартного потенциала водорода. Поскольку равновесный потенциал алюминия составляет $-1,67$ В, то потенциал алюминия в водных растворах при $\text{pH} = 6-7$ лежит в пределах от $-0,4$ В до $-0,6$ В [62].

Полученную поляризационную кривую можно условно разделить на три основных участка [86]. На участке «I» полученной кривой, происходит образование трехвалентных и одновалентных ионов алюминия по реакциям (30–31)



Это связано с электронным строением атома алюминия ($[\text{Ne}]3\text{s}^23\text{p}^1$), имеющего на внешнем энергетическом уровне три электрона, два из которых на «s»-подуровне и один на «p»-подуровне. Окисление одновалентных ионов до трехвалентных протекает с участием ионов водорода, затем катионы Al^{3+} взаимодействуют с гидроксид-ионами воды с образованием гидроксида алюминия (32–33)



Образующийся водород (32) диффундирует вглубь анода и срывает тонкую оксидную пленку алюминия из-за механического давления внутри поверхностных слоев металла и занимает ее место [87].

Участок «I» характеризуется большей скоростью изменения потенциала, по сравнению с участком «III». Это связано с тем, что на участке «I» преобладает выделение одновалентного алюминия по реакции (31), а образующийся по реакции (32) водород адсорбируется на поверхности электрода (твердое тело – газ), тем самым перекрывая рабочую поверхность электрода и увеличивая реальную плотность тока. Вследствие этого, на участке «I» происходит резкое возрастание потенциала. Данный процесс схематично изображен на рисунке 26.

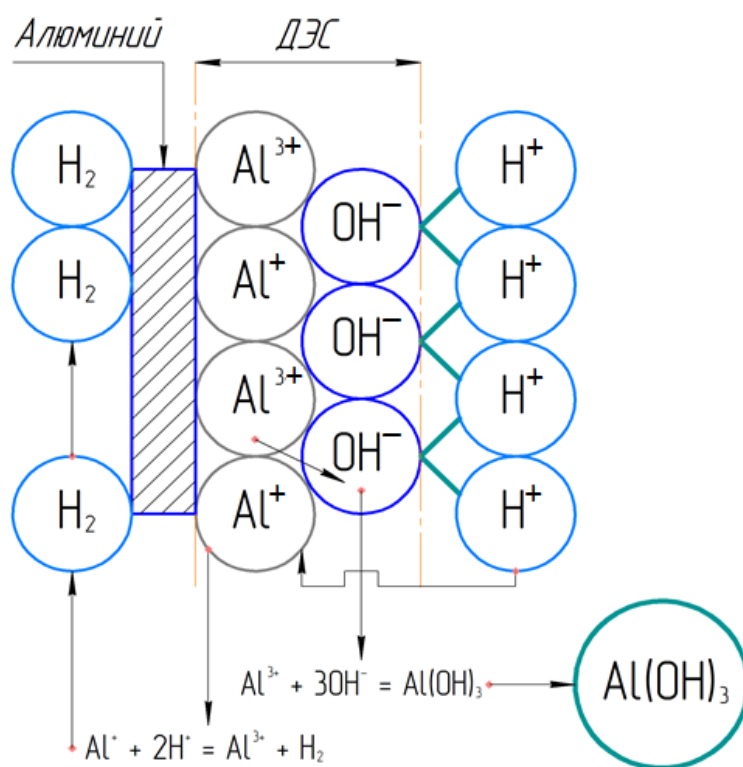


Рисунок 26 – Перекрывание рабочей поверхности анода газообразным водородом

Согласно работам [62, 80, 88], в которых подробно рассматривается процесс образования одновалентного алюминия при анодном растворении металла в водных растворах и расплавленных солях, доля одновалентных ионов

алюминия на участке «I» (малая величина плотности тока) составляет примерно 75 %, в то время как оставшиеся 25 % приходятся на ионы Al^{3+} . При этом, кажущийся анодный выход по току составляет больше 100 %, поскольку при расчете электрохимического эквивалента (k) валентность ионов алюминия принимают равной 3, когда на практике средневзвешенная величина валентности колеблется в интервале 2–3 [62]. Электрохимический эквивалент определяет количество вещества (g), которое выделится на электроде за 1 ч процесса при силе тока равной 1 А. При выделении только одновалентных или только трехвалентных ионов алюминия электрохимический эквивалент будет равен, соответственно: $k_{Al(+)} = 1,007 \text{ г/А}\cdot\text{ч}$ и $k_{Al(3+)} = 0,336 \text{ г/А}\cdot\text{ч}$. Как видно из представленных значений, при выделении ионов Al^+ эффективный выход продукта почти в три раза больше, чем при выделении ионов Al^{3+} , что еще раз доказывает, что расчетное значение эффективности окисления алюминия (выход по току) может быть больше 100 %. Увеличение плотности тока приводит к росту отношения ионов Al^{3+} к Al^+ .

Участок «II» определяет предельный ток, который вызван пассивацией анода. Большой скачок потенциала, связан с трудностями переноса ионов Al^{3+} через трудно проницаемые осадки в виде тонкой пленки, которая плотно сцеплена с поверхностью алюминия. Образующаяся пленка не растворима в солевых растворах, что увеличивает электродный потенциал металла.

Участок «III» относится к разряду ионов OH^- . Разряд гидроксид-ионов происходит на поверхности пленки, с проникновением через нее электронов. Процесс происходит при более высокой скорости, в сравнении с участком «I». Ионы кислорода, которые в избытке диффундируют в глубину пленки, взаимодействуют с ионами алюминия, образуя при этом гидроксид алюминия ($Al(OH)_3$).

В качестве оптимальной плотности тока для процесса электролиза при получении НРА принимается интервал 0,06 – 0,10 А/см². Данный интервал находится на участке «I», в котором преобладает выделение одновалентного

алюминия и не наблюдается образование пассивирующей пленки, следовательно, на данном участке достигается наибольший эффективный выход продукта. При плотности тока меньше $0,06 \text{ А/см}^2$ удельная производительность процесса электролиза будет меньше, нежели при больших плотностях тока, что определяется законом Фарадея. При плотности тока больше $0,10 \text{ А/см}^2$ присутствует вероятность перехода на участок «II», за счет уменьшения рабочей поверхности электродов, в течение процесса электролиза. При этом, эффективный выход продукта будет снижаться из-за изменения приоритета электрохимической реакции.

Помимо процессов образования ионов алюминия по реакциям (30–31), при электрохимическом окислении алюминия протекает также побочная реакция образования гидроксида алюминия, основанная на химическом взаимодействии металлического алюминия и гидроксид-иона воды. С увеличением продолжительности процесса электролиза замедляется перенос образующихся ионов алюминия в глубь электролита, что ведет к увеличению концентрации ионов алюминия в двойном электрическом слое и как следствие – к образованию пленки гидроксида алюминия на поверхности алюминиевого анода (пассивация анода). Поскольку, гидроксид алюминия не обладает проводниковыми свойствами, пассивация анода приводит к резкому увеличению напряжения на ванне, что в свою очередь ведет к перерасходу электроэнергии, а при дальнейшем ведении электролиза, может привести к полной остановке процесса. Во избежание образования пассивирующей пленки, на практике используется реверсивный режим подачи тока (смена полярности электродов через определенный интервал). Данный режим обеспечивает равномерное расходование электродов разной полярности, а также позволяет избежать пассивации анода (см. рисунок 27). При смене полярности электродов, выделяющийся из раствора водород срывает пленку гидроксида алюминия и процесс подачи тока нормализуется.

Для выбора интервала смены полярности электродов был проведен ряд экспериментов, направленных на исследование изменения напряжения

(увеличение толщины слоя гидроксида алюминия) при реверсивной подаче тока разной продолжительности (см. рисунок 28).

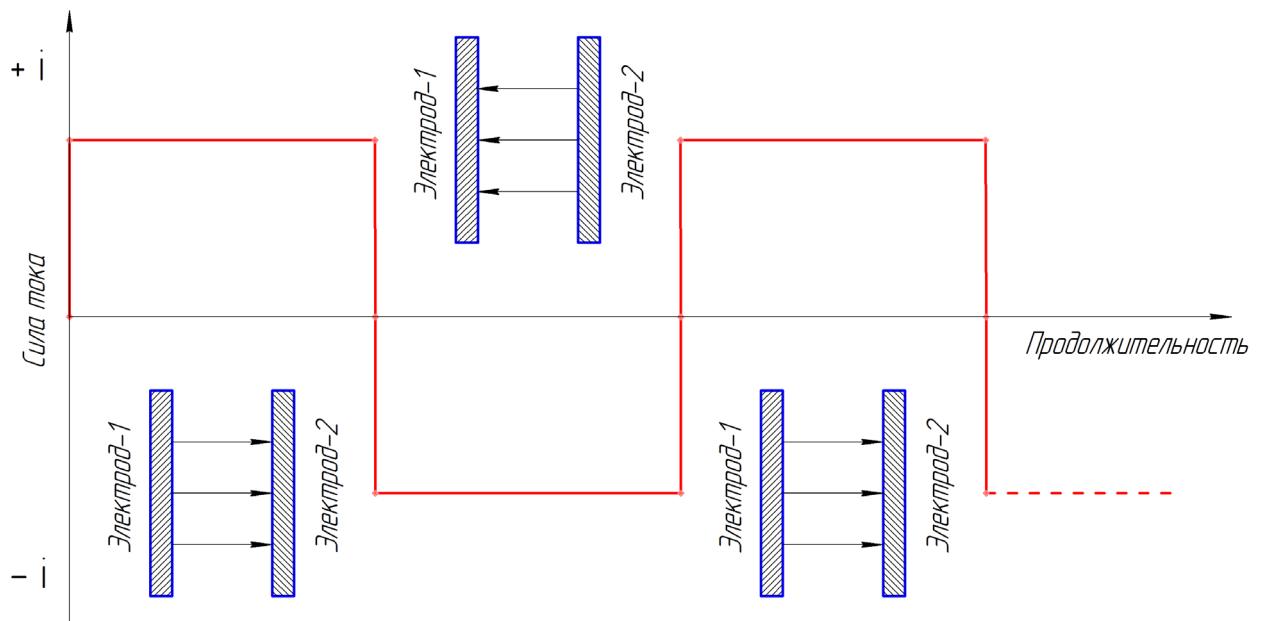
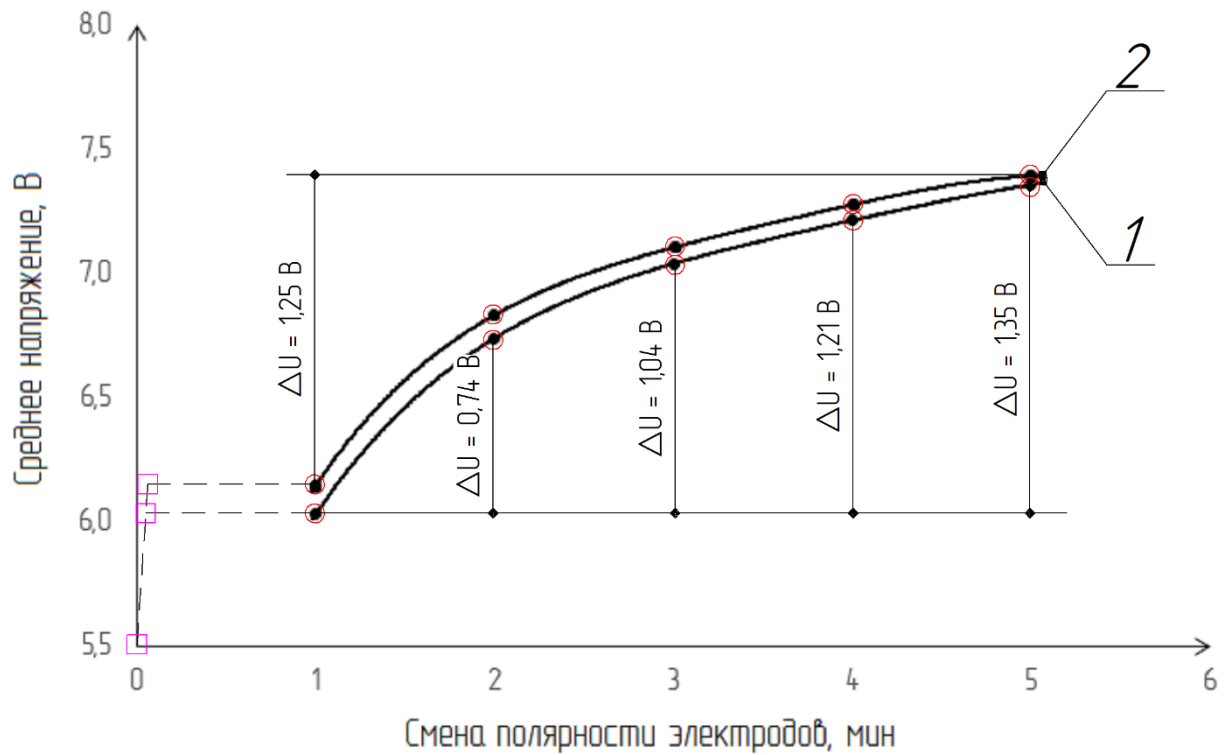


Рисунок 27 – Реверсивная подача электрического тока



1 – прямой режим подачи тока; 2 – реверсивный режим подачи тока

Рисунок 28 – Зависимость напряжения от продолжительности периода смены полярности электродов

В качестве электролита использовался 20 масс. % водный раствор хлорида аммония (NH_4Cl), плотность тока составляла $0,08 \text{ A/cm}^2$ при межэлектродном расстоянии 6 см. Регистрация напряжения на электролизной ванне осуществлялась каждые 5 с. Согласно полученной зависимости, при использовании интервала смены полярности электродов длительностью 2–5 мин напряжение на электролизной ванне увеличивается на $0,74\text{--}1,35 \text{ В}$. При реверсивной подаче тока с интервалом менее 1 мин возможно снижение производительности электролизной ванны в связи с неполнотой протекания реакции окисления, поэтому оптимальным был принят интервал равный 1 мин.

Необходимо отметить, что при использовании в качестве электролита концентрированных водных растворов солей аммония (NH_4Cl , NH_4NO_3) оксидная (защитная) пленка алюминия не будет оказывать влияние на смещение анодного потенциала, поскольку будет растворяться химически. Тем не менее, характер анодных процессов, описанной поляризационной кривой (см. рисунок 25), будет неизменен, поскольку рост потенциала на участках «II» и «III», а также увеличение напряжения на ванне с увеличением продолжительности процесса электролиза определяются процессами диффузии в двойном электрическом слое (см. рисунок 29) и адсорбцией водорода, образующегося по реакции диспропорционирования, на поверхности анода.

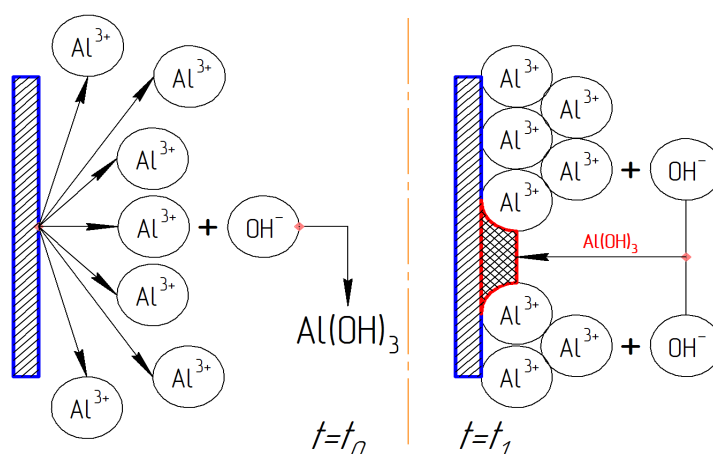


Рисунок 29 – Механизм пассивации алюминиевого анода

В связи с этим, использование реверсивной подачи тока с интервалом смены полярности продолжительностью 1 мин и плотностью 0,06–0,10 А/см² обеспечивает наиболее эффективное анодное растворение алюминия с одновременным поддержанием стабильного напряжения на электролизной ванне за счет депассивации алюминиевого анода.

2.4 Изучение процесса осаждения гидроксида алюминия

В процессе получения гидроксида алюминия электрохимическим окислением алюминия в водных растворах солей аммония (NH₄Cl, NH₄NO₃) наблюдается разделение электролизной ванны на три объемные зоны (см. рисунок 30):

а) верхняя зона (зона золя). Большая часть этого слоя состоит из мелкодисперсного гидроксида алюминия – золя. Выделяющийся водород адсорбируется на только что образовавшейся частице Al(OH)₃ и доставляет его на поверхность ванны. Там частицы коагулируют до тех пор, пока плотность гидроксида алюминия не станет больше плотности среднего слоя;

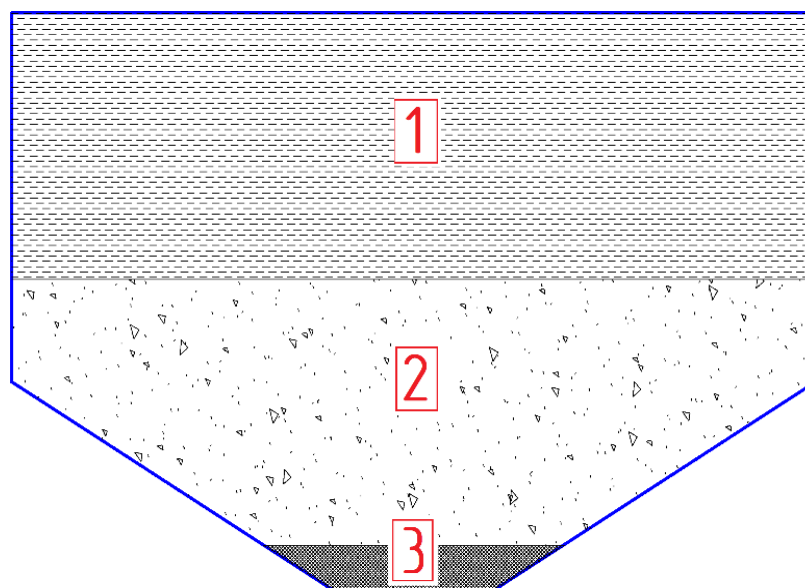
б) средняя зона (зона перехода). Большая часть этого слоя состоит из электролита. В данном слое осуществляется выпадение связанных между собой частиц гидроксида алюминия через электролит в осадок;

в) нижняя зона (зона осадка). Это осадок бело–серого цвета. В этом слое происходит накопление гидроксида алюминия, с последующим уплотнением.

Гидроксид алюминия образуется в электролизере в виде шаровидных частиц размером 5–10 нм [62, 81]. Такие частицы в водном растворе электролита образуют дисперсную систему, из которой осадок не выпадает. Частицы подвижны и могут свободно перемещаться в среде. Система является свободнодисперсной и для частиц размером 1–100 нм носит название ультрамикрорегетерогенной или коллоидной (золь).

На первом этапе гидроксид алюминия коагулирует и отслаивается от основной массы воды с образованием неустойчивой гелеобразной структуры.

В процессе синерезиса происходит самопроизвольное уменьшение объема геля, сопровождающееся дополнительным отделением жидкости [89–90]. При этом уплотняется пространственная структура и система переходит в более термодинамически устойчивое состояние геля. На втором этапе начинается седиментация, т.е. осаждение образовавшихся крупных частиц. Дальнейший рост их приводит к образованию флокул, которые выпадают в осадок.



1 – зона золя; 2 – зона перехода; 3 – зона осадка

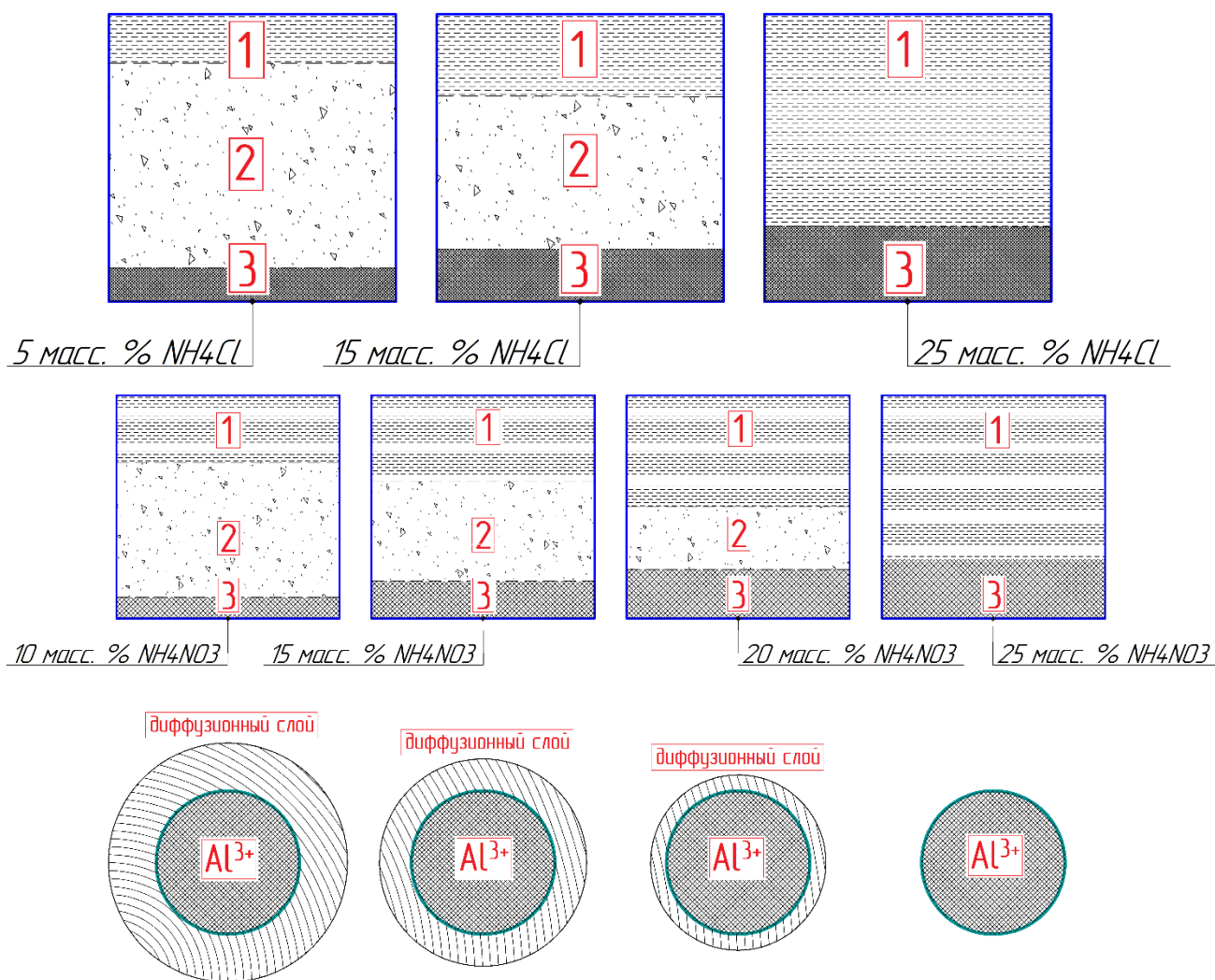
Рисунок 30 – Разделение объема электролизной ванны
(концентрация соли в электролите: 5–10 масс. %)

Для выгрузки продукта из ванны (или для транспортировки продукта в приемочную емкость), необходимо, чтобы он имел необходимую плотность (больше $1,5\text{--}2,0\text{ г/см}^3$) и достаточное количество (10–20 масс. %) в электролизной ванне для того, чтобы избежать перемешивание выгружаемого осадка и электролита, который имеет меньшую плотность.

Лимитирующей стадией уплотнения осадка является коагуляция. При содержании в электролите и наличии зоны перехода, полное выпадение гидроксида алюминия в осадок с последующим его уплотнением происходит только спустя 5–6 суток (минимум 120 ч) непрерывной работы. Самое сильное влияние на коагуляцию оказывает состав и концентрация электролита.

Сильный электролит уменьшает диффузионный слой частиц в коллоидных растворах до такой степени, что он перестает предохранять частицы от слипания. Минимальная концентрация реагента в растворе, при которой начинается коагуляция золя, называется порогом коагуляции, то есть это минимальная концентрация электролита, вызывающее появление мути и хлопьев [91].

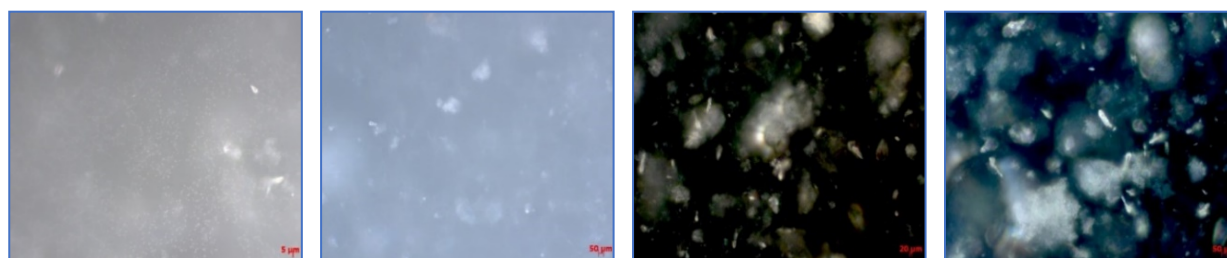
Для выявления порога коагуляции были проведены исследования, направленные на выявление зависимости наступления порога коагуляции и распределения рабочих зон в электролизере от концентрации электролита. Полученные результаты представлены на рисунке 31.



1 – зона золя; 2 – зона перехода; 3 – зона осадка

Рисунок 31 – Изменение распределения объемных зон в электролизной ванне в зависимости от концентрации соли в электролите

Как видно из рисунка 31, при концентрации соли в электролите равной 1–20 масс. % послойное разделение в ванне сохраняется, однако при увеличении концентрации соли объем зоны перехода уменьшается, а объем зоны золя увеличивается, что способствует более быстрому выделению осадка. Это объясняется образованием более крупных флокул гидроксида алюминия вследствие уменьшения диффузионного слоя частиц (см. рисунок 32). При концентрации соли в электролите 20–25 масс. % зона перехода перестает существовать и выпадение осадка наблюдается непосредственно из зоны золя в зону осадка, то есть происходит наступление порога коагуляции.



- А) шаровидные частицы гидроксида алюминия (размер частиц: 5 μm):
концентрация соли в электролите – 10 масс. %;
- Б) шаровидные частицы гидроксида алюминия (размер частиц: 10 μm):
концентрация соли в электролите – 15 масс. %;
- В) флокулы гидроксида алюминия (размер частиц: 30 μm):
концентрация соли в электролите – 20 масс. %;
- Г) флокулы гидроксида алюминия (размер частиц: 50 μm):
концентрация соли в электролите – 25 масс. %

Рисунок 32 – Влияние концентрации соли в электролите на размер частиц гидроксида алюминия

Соответственно, при высоком содержании солей аммония в электролите выпадение осадка происходит быстрее и его плотность увеличивается до необходимых величин. Поскольку низкая плотность осадка приводит к полной остановке электролизной ванны при осуществлении ее разгрузки, оптимальной концентрацией соли аммоний (NH_4NO_3 или NH_4Cl) принимается 25 масс. %. При данной концентрации электролита обеспечивается наступление порога коагуляции в первые 8–9 ч работы с моменты запуска

электролизной ванны, при этом размер выпадающих в осадок флокул гидроксида алюминия достигает 70–75 мкм (см. рисунок 33).

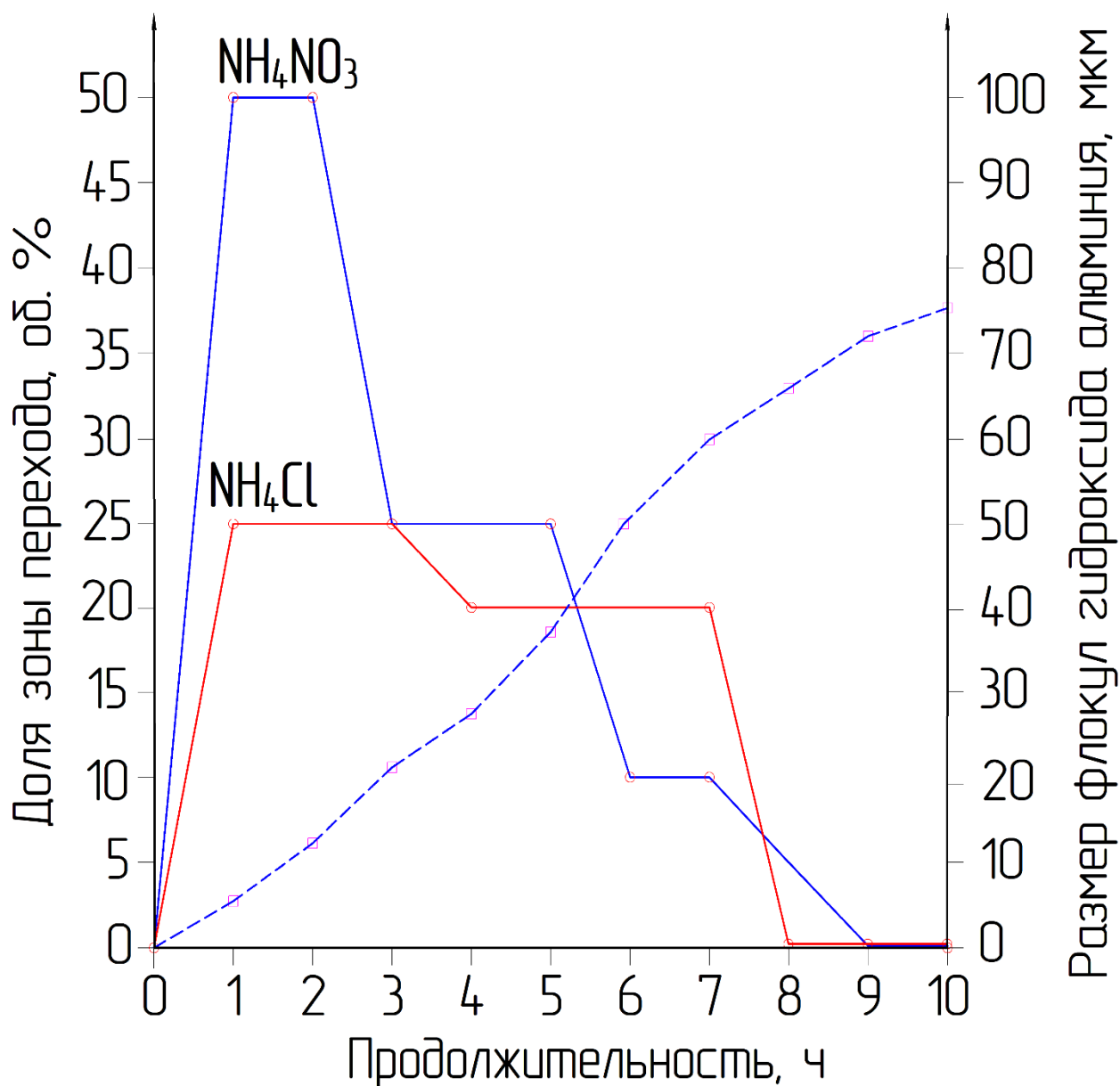


Рисунок 33 – Изменение объема зоны перехода и размера флокул гидроксида алюминия при запуске электролизной ванны

Поведение полученных кривых объясняется скоростью процесса растворения алюминия с образованием необходимого количества гидроксида алюминия для начала процесса коагуляции и температурой электролита, которая увеличивается с течением времени и интенсифицирует процессы межмолекулярного взаимодействия в объеме электролита.

2.5 Обобщения и выводы по главе

В процессе лабораторных исследований электрохимического метода окисления алюминия были установлены следующие технологические параметры процесса электролиза:

а) оптимальный химический состав солей (NH_4Cl , NH_4NO_3) в водном электролите и их концентрация (25 масс. %), обеспечивающие переход примесей алюминия в электролит в виде водорастворимых солей при его электрохимическом окислении, переход остаточных примесей электролита в газообразную форму на стадии термической обработки и ускорение достижения порога коагуляции гидроксида алюминия в объеме электролита, что способствует более быстрому образованию осадка в пространстве электролизной ванны;

б) оптимальные параметры подачи электрического тока на алюминиевые электроды (реверсивный ток с интервалом смены полярности равным 1 мин, плотность тока $0,06\text{--}0,10\text{ А/см}^2$), которые при комплексном воздействии обеспечивают поддержание стабильного напряжения на электролизной ванне вследствие депассивации электродов и обеспечивают увеличение эффективного выхода продукта за счет повышения производительности процесса (в сравнении с предложенной ранее плотностью тока $0,045\text{ А/см}^2$) и поддержанием соотношения выделяемых с поверхности анода одновалентных ионов алюминия (Al^+) к трехвалентным (Al^{3+}) в интервале 1–3.

ГЛАВА 3. Разработка опытно–промышленной установки и проведение укрупненных исследований технологии получения оксида алюминия высокой чистоты

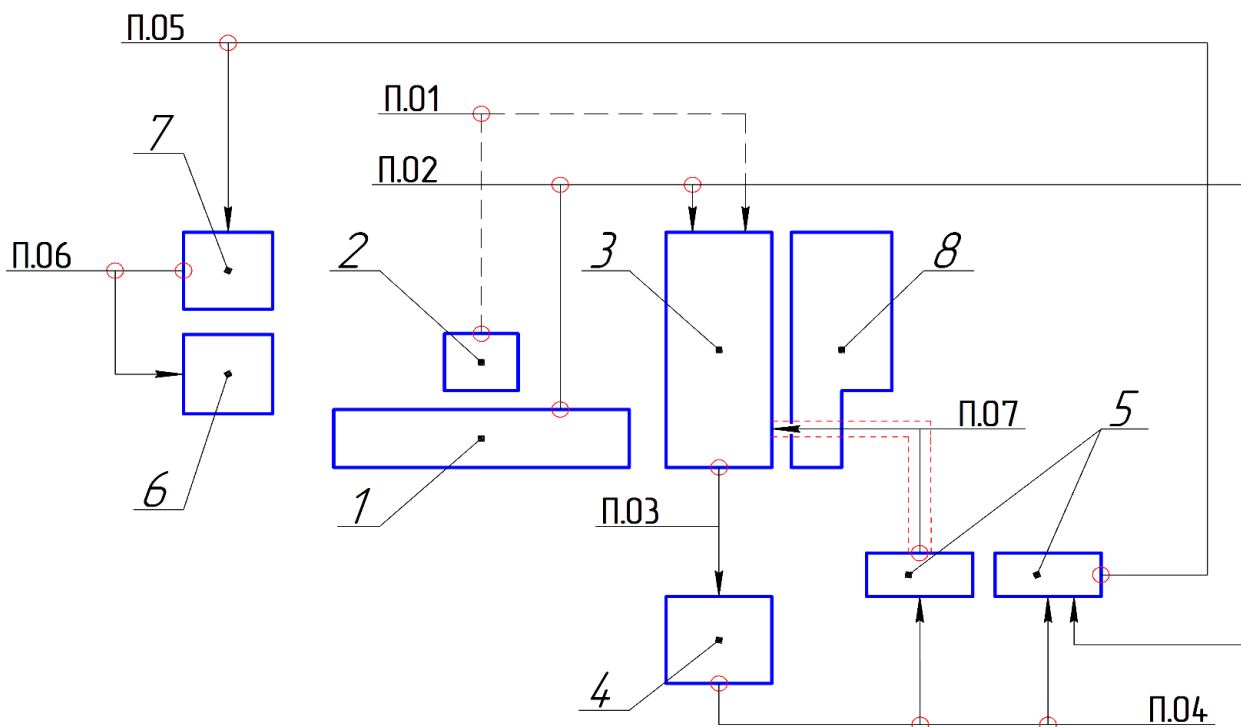
Для отработки основных режимов и условий технологии получения оксида алюминия высокой чистоты на основе электрохимического метода окисления была разработана и изготовлена опытно–промышленная установка получения оксида алюминия высокой чистоты (см. рисунок 34), включающая в себя следующие функциональные блоки [92]:

- блок окисления алюминия, предназначенный для электрохимического окисления алюминия с получением гидроксида алюминия;
- блок обработки промежуточного продукта, предназначенный для фильтрации и промывки гидроксида алюминия деионизированной водой;
- блок термической обработки продукта, предназначенный для предварительной сушки гидроксида алюминия и последующего получения оксида алюминия.

Схема блока окисления алюминия показана рисунке 35. Блок окисления алюминия включает в себя электролизную ванну, приемную емкость, реверсивный выпрямитель электрического тока Flex Craft 12V/300A, насос, технологическую лестницу и вытяжной колпак.

Основным компонентом блока окисления алюминия является электролизная ванна, которая состоит из корпуса и электродов. Корпус в свою очередь состоит из ванны и каркаса. В качестве основного конструктивного элемента для ванны используется органическое листовое стекло, максимальная температура эксплуатации которого составляет 95°C, согласно ГОСТ 10667–90 [93]. За счет своих физико–химических свойств образующийся в электролизере гидроксид алюминия создает коллоидную систему, вследствие этого для выпадения осадка требуется определенное количество времени, что характеризуется преобладанием межмолекулярных сил над гравитационными. Поэтому для обеспечения образования осадка

ванна корпуса электролизера имеет форму равнобедренной трапеции, плоскость электродов в которой располагается параллельно боковым граням ванны. Каркас корпуса выполняется сварным из сортового металлопроката.



- 1 – установка подготовки воды; 2 – выпрямитель; 3 – электролизер;
 4 – приемная емкость; 5 – сепаратор; 6 – сушильный шкаф;
 7 – муфельная печь; 8 – технологическая лестница

П.01 – подача электрического тока; П.02 – подача деионизированной воды;
 П.03 – подача промежуточного продукта в приемную емкость; П.04 – подача промежуточного продукта на сепаратор; П.05 – подача промежуточного продукта в сушильный шкаф; П.06 – подача промежуточного продукта в муфельную печь; П.07 – подача обратного электролита в электролизер

Рисунок 34 – Функциональная схема опытно–промышленной установки получения оксида алюминия высокой чистоты

В качестве электродов используются чушки алюминия высокой чистоты, рабочая поверхность которых составляет 1080 см². В качестве токоподводящей шины используется дюралевый квадрат (сечение: 4 см). Крепление чушки к токоподводящей шине производится с помощью двух

болтов М8 [94]. Диаметры отверстий в чушке и дюралевом квадрате составляют 1 см. Схема крепления электрода к токоподводящей шине представлена на рисунке 36.

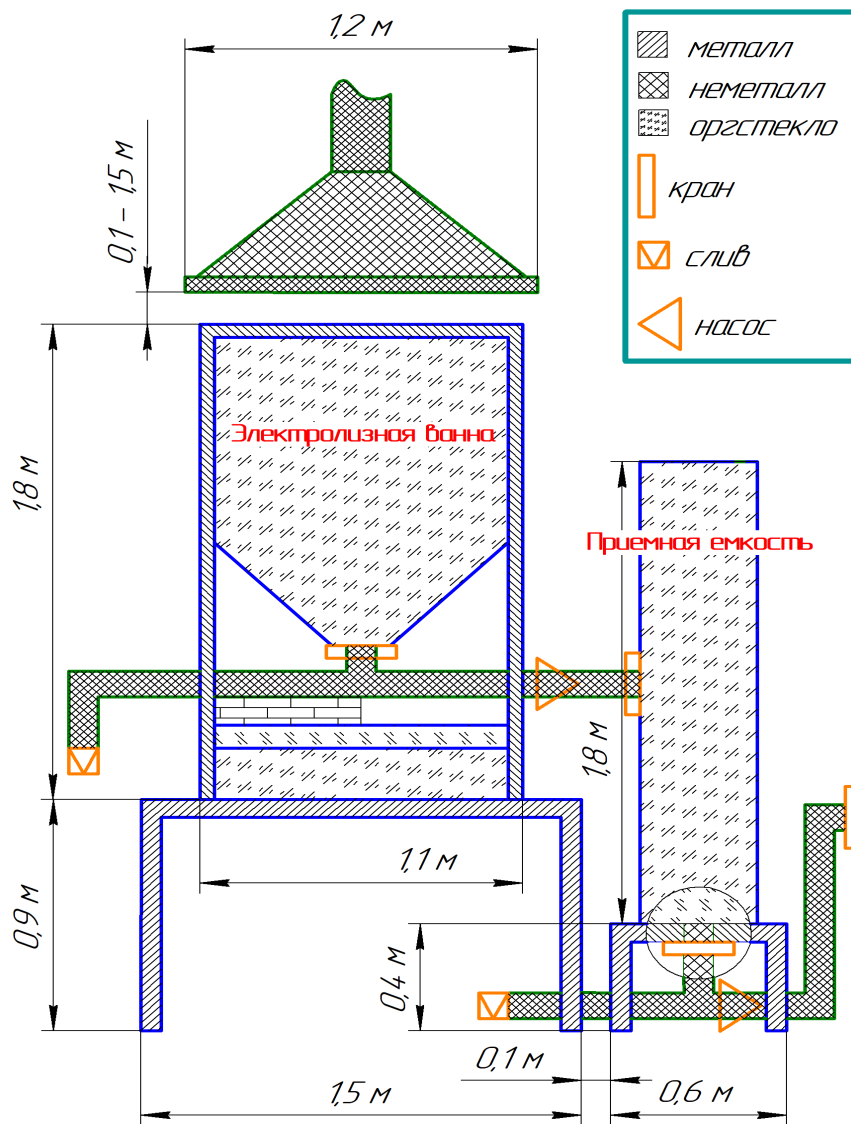
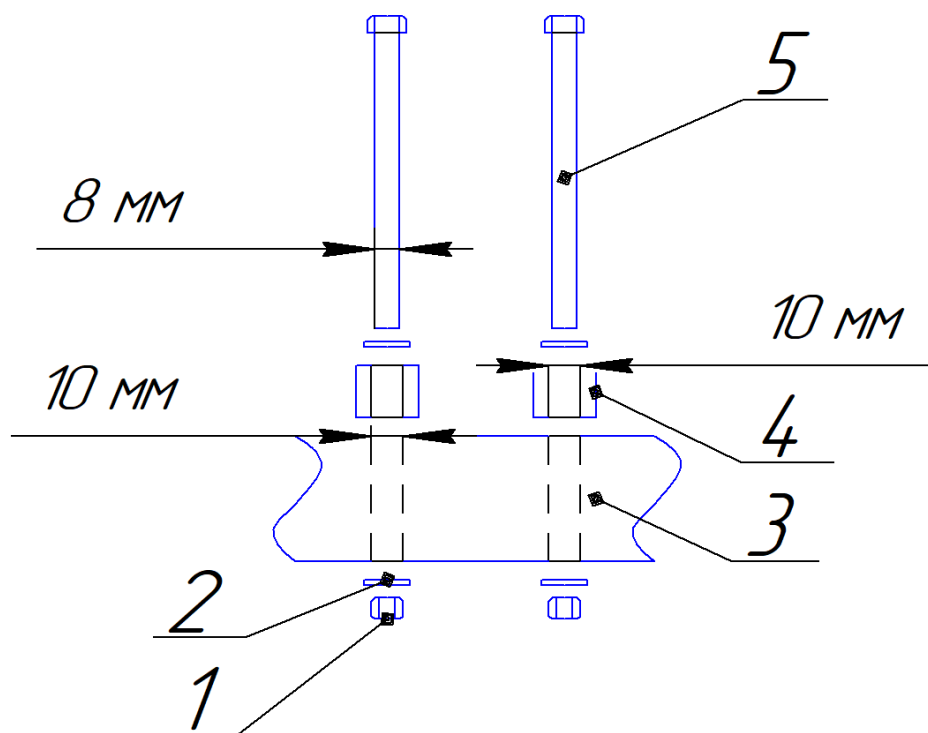


Рисунок 35 – Схема блока окисления алюминия

Электроды устанавливаются таким образом, чтобы гладкая поверхность разноименных полюсов была направлена друг к другу. Расстояние между электродами должно составлять 4 см. На каждой токоподводящей шине размещается 4 электрода. Расстояние между каждым электродом на шине составляет 3 см. После установки электродов токоподводящие шины соединяют с выпрямителем. Соединение производится при помощи двух

изолированных одножильных медных проводов сечением $2,8 \text{ см}^2$ и длиной 8–10 м. Схема подключения электродов представлена на рисунке 37.



1 – гайка; 2 – шайба; 3 – токоподводящая шина;
4 – алюминиевая чушка; 5 – болт М8

Рисунок 36 – Схема крепления электрода к токоподводящей шине

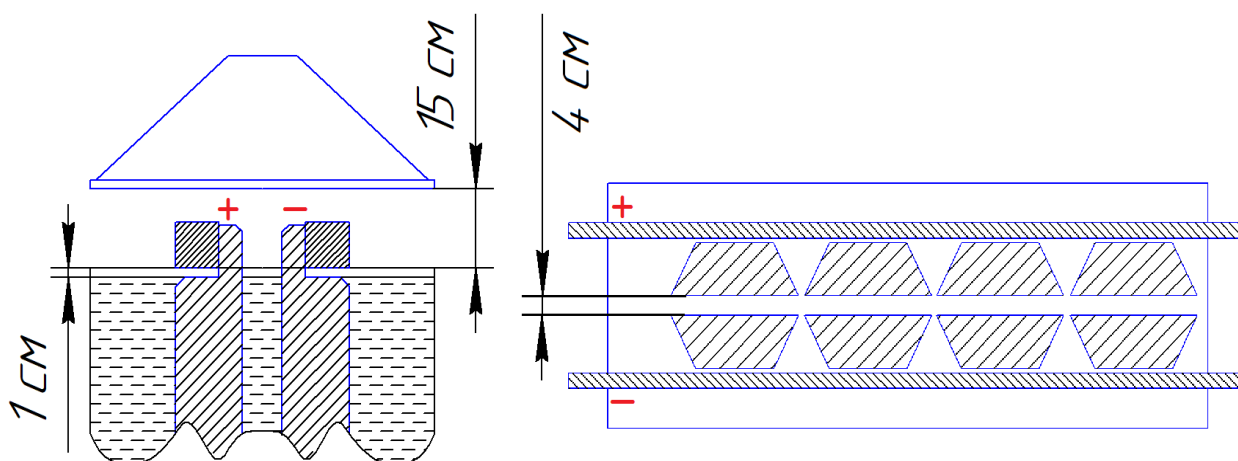


Рисунок 37 – Схема подключения электродов

Электролизная ванна соединена с приемной емкостью посредством трубы, на которой устанавливается насос Grundfos UPS 25–40 180. Над

электролизной ванной располагается вытяжной колпак для удаления технологических газов через общеобменную вентиляцию. Колпак выполняется сварным из сортового металлопроката. Для обслуживания электролизной ванне используется технологическая лестница.

Блок обработки промежуточного продукта состоит из промывного сепаратора и установки подготовки воды, которая представляет собой комбинацию солевого фильтра умягчения SFS/0817/255/460 и обратноосмотической установки очистки воды ДВС/М-1НА(18)-4. Принципиальная конструкция промывного сепаратора изображена на рисунке 38. Сепаратор состоит из трех полипропиленовых сит, имеющих разные диаметры отверстий. Площадь отверстий на каждом сите занимает ровно 15 % от общей рабочей площади. Диаметр отверстий подобран таким образом, чтобы в процессе фильтрации гидроксида алюминия от электролита, либо в процессе его промывки количество твердой фазы на каждом сите было одинаковым. Принцип действия промывного сепаратора заключается в следующем: выгруженную из электролизера смесь гидроксида алюминия и электролита помещают на верхнее сито сепаратора, где происходит разделение крупных скоагулированных частиц гидроксида алюминия и смеси электролита с более мелкими частицами. Полученная пульпа поступает сначала на среднее, а затем на нижнее сито, где происходит аналогичный процесс разделения. В итоге весь гидроксид алюминия распределяется на трех ситах разного диаметра, а электролит собирается в приемнике жидкой фазы. Отфильтрованный электролит направляется в электролизную ванну, а полученный гидроксид алюминия в верхнее сито, куда поступает промывная вода. Процесс промывки гидроксида алюминия осуществляется аналогично процессу фильтрации продукта от электролита.

К достоинствам данного устройства можно отнести нулевой расход электроэнергии, индифферентность к плотности выгружаемого осадка, простоту конструкции и низкие потери обрабатываемого продукта (по опытным данным не более 3 %). Основной недостаток данного способа

заключается в низкой эффективности процесса за счет высокой продолжительности фильтрации.

Предложенная конструкция промывного сепаратора зарегистрирована в Депозитарии НИТУ «МИСиС» в режиме коммерческой тайны (ноу-хау), как «Устройство промывного сепаратора, предназначенного для обработки промежуточного продукта при получении α -оксида алюминия высокой чистоты» (Приложение А).

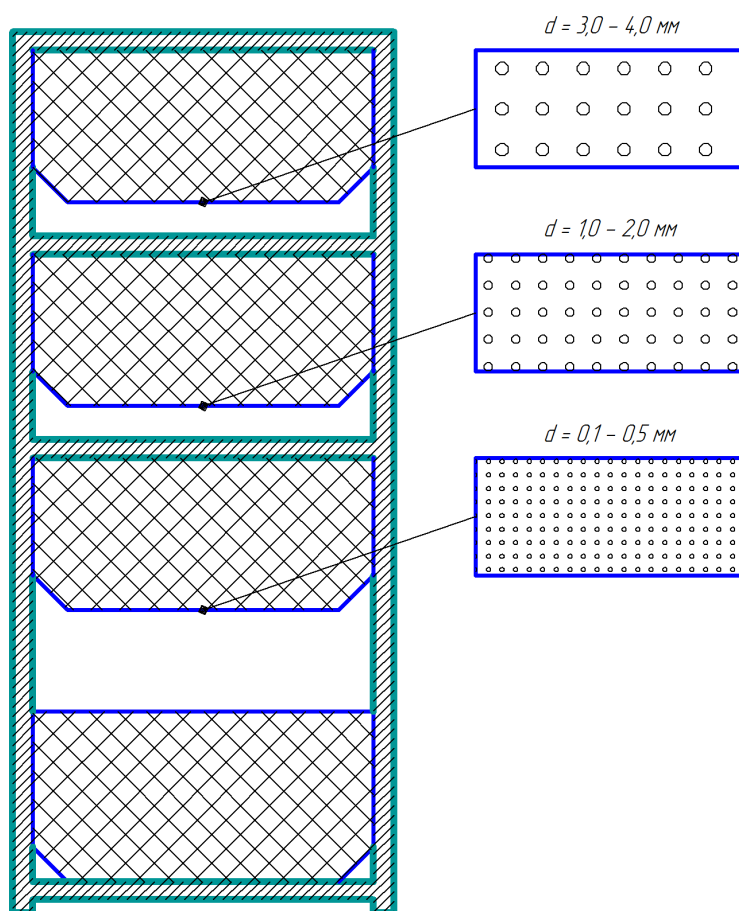
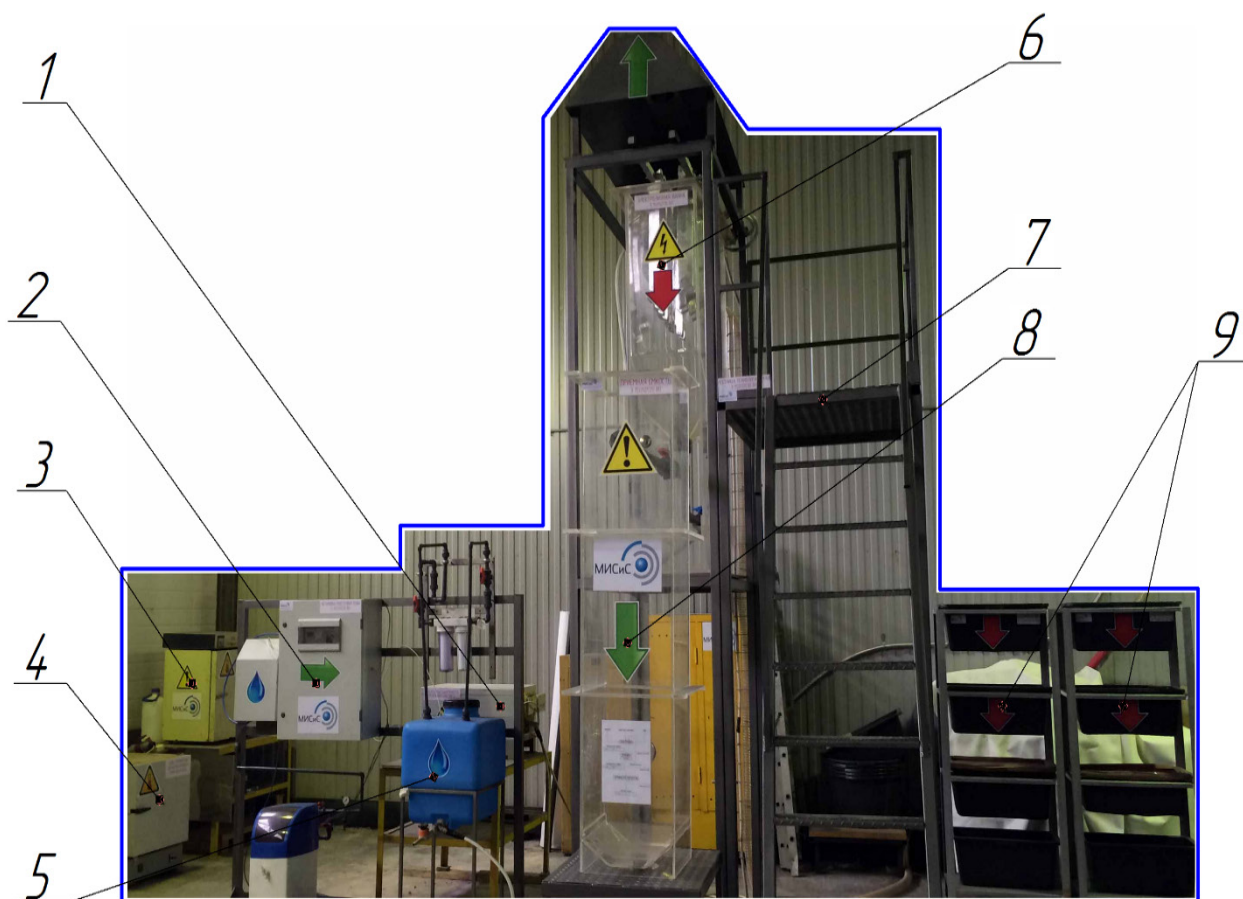


Рисунок 38 – Конструкция промывного сепаратора

Блок термической обработки продукта, состоит из сушильного шкафа КВС G–100/250 и муфельной печи SNOL 30.

Общий вид опытно–промышленной установки получения оксида алюминия высокой чистоты, разработанной на основе электрохимического метода окисления алюминия и предназначенной для проведения укрупненных, испытаний представлен на рисунке 39.



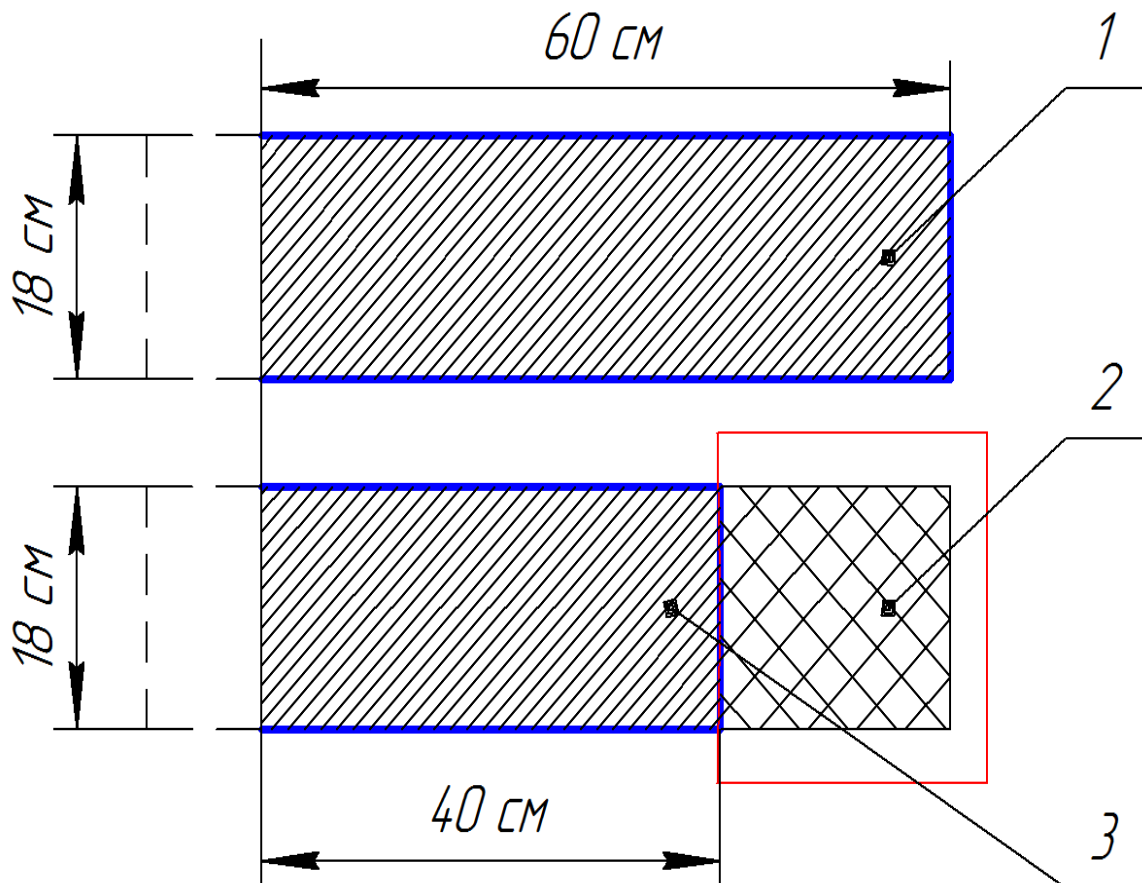
- 1 – выпрямитель Flex Craft 12V/300A; 2 – установка подготовки воды (солевой фильтр умягчения SFS/0817/255/460, установка очистки воды ДВС/М-1НА(18)–4); 3 – сушильный шкаф КВС G–100/250; 4 – муфельная печь SNOL 30; 5 – накопительная емкость 120ЕК; 6 – электролизная ванна; 7 – технологическая лестница; 8 – приемная емкость; 9 – промывной сепаратор

Рисунок 39 – Опытно–промышленная установка получения оксида алюминия высокой чистоты

3.1 Получение гидроксида алюминия электрохимическим методом

Процесс получения гидроксида алюминия осуществляется на блоке окисления алюминия. Для наработки партии промежуточного продукта с целью проведения дальнейших испытаний по его обработке в качестве исходного сырья использовался чушковой алюминий высокой чистоты марки А995 в количестве 8 шт. (по 4 шт. на каждый полюс), в качестве электролита

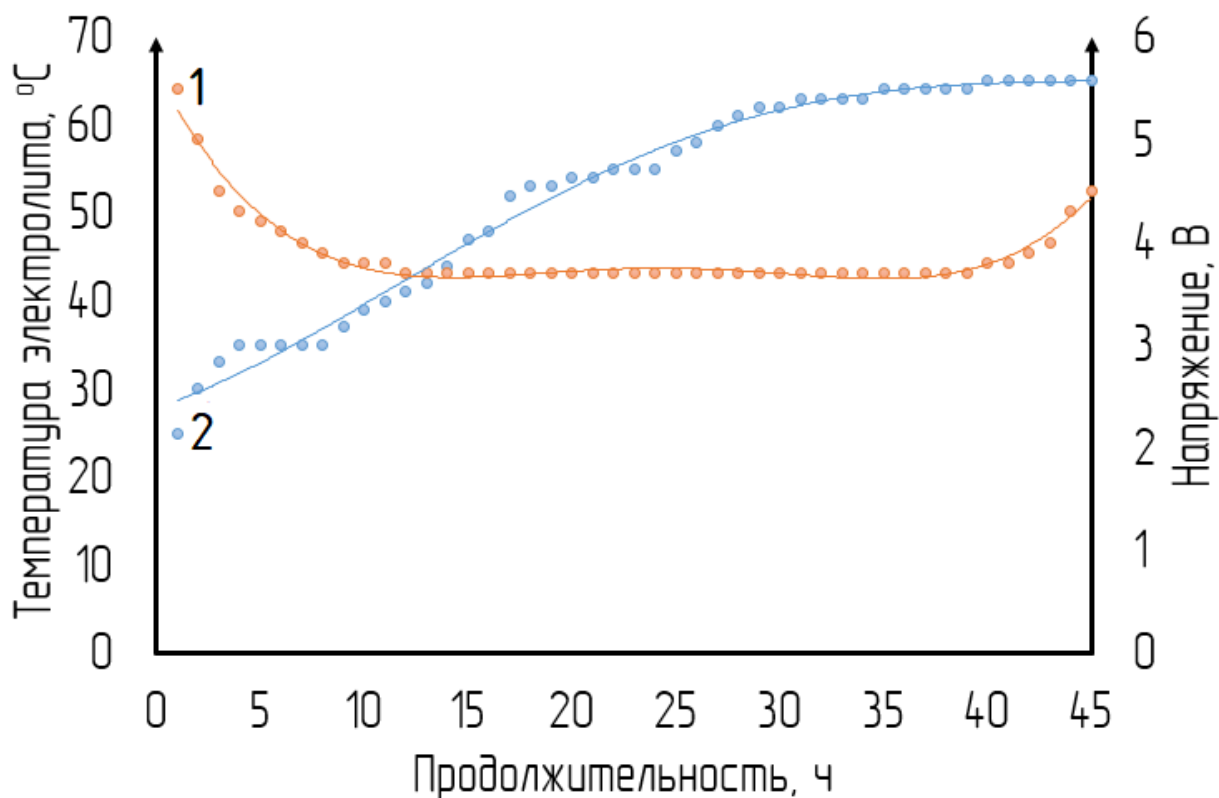
использовался водный раствор хлорида аммония (NH_4Cl) с концентрацией 25 масс. %. Сила тока составляла 300 А, что соответствует плотности тока 0,07–0,10 А/см² (см. рисунок 40).



- 1 – рабочая площадь чушкового алюминия при запуске ($S \approx 1080 \text{ см}^2$);
- 2 – ориентировочное сокращение рабочей площади ($S \approx 360 \text{ см}^2$);
- 3 – рабочая площадь чушкового алюминия в процессе работы ($S \approx 720 \text{ см}^2$)

Рисунок 40 – Рабочая площадь чушкового алюминия

Наработка промежуточного продукта осуществлялась при использовании реверсивной подачи электрического тока с интервалом смены полярности равным 1 мин, при этом контролировались следующие параметры процесса электролиза: напряжение на электролизной ванне; температура электролита. Полученные зависимости представлены на рисунке 41.



1 – температура электролита; 2 – напряжение на ванне

Рисунок 41 – Зависимость технологических параметров электролиза от продолжительности процесса

Согласно полученным экспериментальным данным, электролизер выходит на стабильную температуру процесса 60–65 °C в течение 30 ч после запуска. По мере накопления гидроксида алюминия в рабочем пространстве электролизной ванны электропроводность электролита уменьшается и как следствие повышается напряжение между электродами (40–45 ч). Перед запуском электролизера было проведено контрольное взвешивание алюминиевых чушек (по одной с каждого полюса). После проведения испытаний была зафиксирована усредненная разница масс и рассчитан кажущийся выход по току. Понятие «кажущийся выход по току» было введено для оценки производительности процесса окисления алюминия. Кажущийся выход по току определяет реальный расход алюминия по отношению к теоретическому расходу, рассчитанному по закону Фарадея, без учета:

- образования одновалентного иона алюминия и его доли;

– химической реакции окисления алюминия водой.

В связи с этим, величина кажущегося выхода по току всегда больше 100 %, в то время, как эффективный выход по току всегда меньше 100 %. При этом, необходимо понимать, что образование одновалентного алюминия при анодном растворении алюминия не приводит к образованию неокисленного металла в конечном продукте: во первых, из-за того, что большая часть одновалентного алюминия окисляется до трехвалентного в рабочем пространстве электролизера; во-вторых, из-за того, что даже при образовании металлического алюминия в рабочем пространстве электролизера, его количество ничтожно мало в сравнении с количеством окислителя (гидроксид-ион), вследствие чего происходит окисление алюминия с образованием промежуточного продукта.

Кажущийся выход по току является технологическим параметром, необходимым для оценки расходования алюминия в производственных условиях. Кажущийся выход по току рассчитывается по формуле (34)

$$\eta_{\text{кж}} = \Delta m_p \cdot n \cdot 100 / I \cdot k_{\text{al}} \cdot \tau_p, \quad (34)$$

где Δm_p – разница массы алюминия, г;

n – количество чушек алюминия, шт.;

I – сила тока, А;

k_{al} – электрохимический эквивалент алюминия,

$k_{\text{al}} = 0,335 \text{ г/А}\cdot\text{ч}, \text{ г/А}\cdot\text{ч};$

τ_p – продолжительность работы, ч.

Результаты взвешивания алюминиевых чушек представлены в таблице 8. С помощью полученных значений и формулы (34) определим величину кажущегося выхода по току: $\eta_{\text{кж}} = 124,3 \%$. Образование гидроксида алюминия в процессе электролиза в обобщенном виде можно представить реакцией (35)

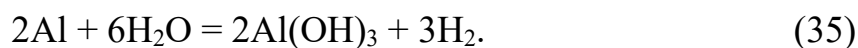


Таблица 8 – Масса алюминиевых чушек

Продолжительность, ч	Масса алюминиевой чушки (положительный полюс), г	Масса алюминиевой чушки (отрицательный полюс), г
0	14009	14752
45	13257	14098
Усредненная разница масс, г		703

Используя полученное значение кажущегося выхода по току, закон Фарадея и реакцию (35) найдем количество гидроксида алюминия, находящееся в электролизной ванне после 45 ч ведения процесса электролиза, по формуле (36)

$$m_{\text{Al}(\text{OH})_3} = \eta_{\text{кж}} \cdot I \cdot k_{\text{al}} \cdot \tau_p \cdot M_{\text{Al}(\text{OH})_3} / M_{\text{Al}}, \quad (36)$$

где $M_{\text{Al}(\text{OH})_3}$ – молярная масса гидроксида алюминия, г/моль,

$$M_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 78 \text{ г/моль};$$

M_{Al} – молярная масса алюминия, г/моль, $M_{\text{Al}} = 27 \text{ г/моль}$.

Подставив числовые значения в формулу (36), получим: $m_{\text{Al}(\text{OH})_3} \approx 16 \text{ кг}$. После окончания процесса окисления алюминия гидроксид алюминия, находящийся в электролизной ванне, находился в покое в течение 24 ч. Затем, с помощью насоса Grundfos UPS 25–40 180 промежуточный продукт перемещался в приемную емкость, где также находился в покое в течение 24 ч. После этого, гидроксид алюминия выгружался из приемной емкости. Общее количество выгруженного осадка составило 27 кг, что соответствует интервалу влажности гидроксида алюминия 50–70 масс. %.

При проведении дальнейших укрупнённых испытаний характеристики промежуточного продукта и технологические параметры процесса электролиза находились в установленных интервалах.

3.2 Обработка гидроксида алюминия

После получения гидроксида алюминия следуют процессы его обработки, которые заключаются в удалении остаточных примесей электролита (обработка промежуточного продукта) и получении оксида алюминия (термическая обработка продукта).

Обработка промежуточного продукта осуществляется на промывном сепараторе в две стадии:

– фильтрация: отделение гидроксида алюминия от электролита. Скорость данной стадии определяется количеством перерабатываемого осадка, а также его плотностью. Для промежуточного продукта, содержащего 30–50 масс. % гидроксида алюминия в количестве 50–60 кг, процесс фильтрации занимает не менее 12 часов;

– промывка гидроксида алюминия. Основными технологическими параметрами данной стадии являются: массовое отношение гидроксида алюминия к промывной воде (здесь и далее – Т : Ж) и количество операций промывки. От данных параметров в значительной степени зависит чистота гидроксида алюминия после процесса обработки, однако эти параметры практически не оказывают влияние (как и в случае с фильтрацией) на скорость процесса. Длительность одной операции промывки (при промывке 40–50 кг гидроксида алюминия) составляет не менее 12 часов.

Для определения оптимальных технологических параметров процесса промывки гидроксида алюминия был использован отфильтрованный промежуточный продукт, полученный при использовании электролита с концентрацией хлорида аммония (NH_4Cl) равной 25 масс. %. Данный электролит был выбран, поскольку эффективность отмывки (содержание соли в гидроксида алюминия после обработки) определялась при помощи аналитического комплекса ARL 9900 Workstation IP3600, который имеет чувствительность от фтора до урана. В случае с использованием нитрата аммония (NH_4NO_3) данный прибор был бы не эффективен. Эффективность

отмывки гидроксида алюминия для хлорида аммония (NH_4Cl) определялась по остаточному содержанию хлор-иона (Cl).

Первоначальные исследования были направлены на выявление оптимального отношения Т : Ж. Методика проведения экспериментов заключалась в следующем: одинаковое количество отфильтрованного гидроксида алюминия промывалось разным количеством деионизированной воды; затем, гидроксид алюминия высушивался в электропечи при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 24 часов, после чего анализировался на содержание хлора. Полученные результаты представлены на рисунке 42.

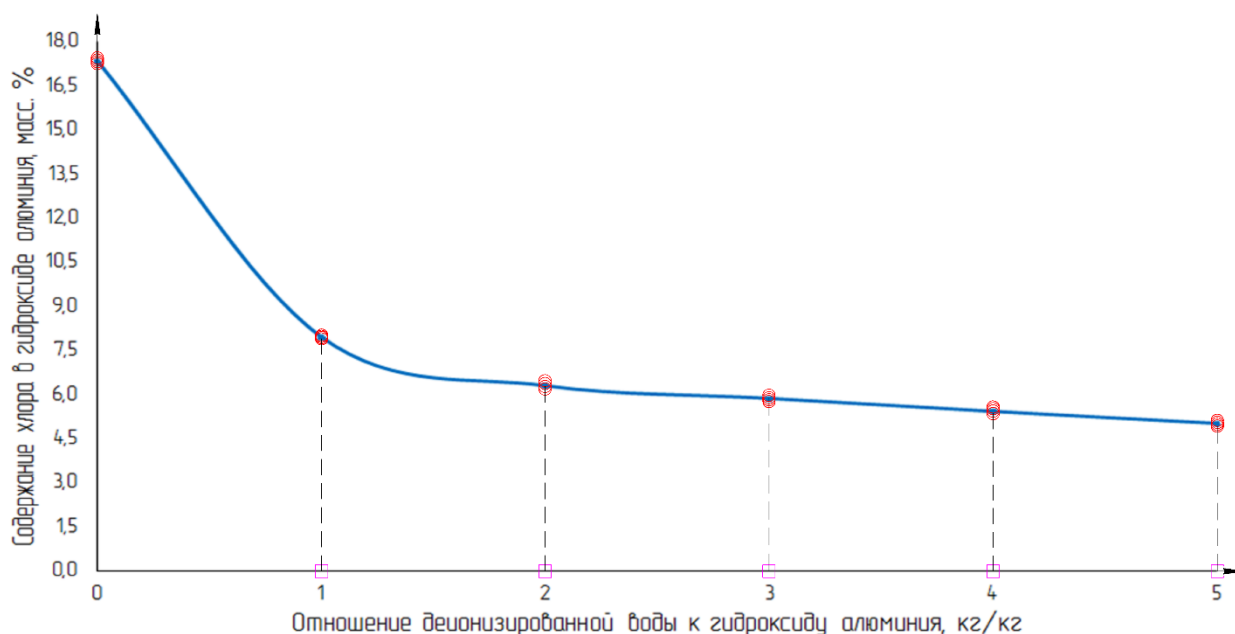


Рисунок 42 – Содержание хлора в гидроксиде алюминия в зависимости от отношения Т : Ж на стадии промывки

Как видно из рисунка 42, содержание хлора в гидроксиде алюминия снижается всего на 3 масс. % при увеличении количества промывной жидкости с 1 кг до 5 кг на 1 кг гидроксида алюминия. С технологической точки зрения повышенное отношение Т : Ж на стадии промывки нежелательно, поскольку:

– это приводит к перерасходу деионизированной воды;

– полученный фильтрат имеет малую концентрацию соли и его нельзя использовать в качестве оборотного электролита;

– снижается удельная производительность процесса.

Наибольшее удаление электролита наблюдается между точками $T : Ж = 1 : 1$ и $T : Ж = 1 : 2$. В дальнейшем концентрация электролита остается практически неизменной, поэтому в качестве оптимального отношения гидроксида алюминия к промываемой воде принимается $T : Ж = 1 : 2$.

Для определения необходимого количества операций промывки гидроксида алюминия, был проведен ряд аналогичных экспериментов при постоянном параметре $T : Ж = 1 : 2$. Полученные результаты представлены на рисунке 43.

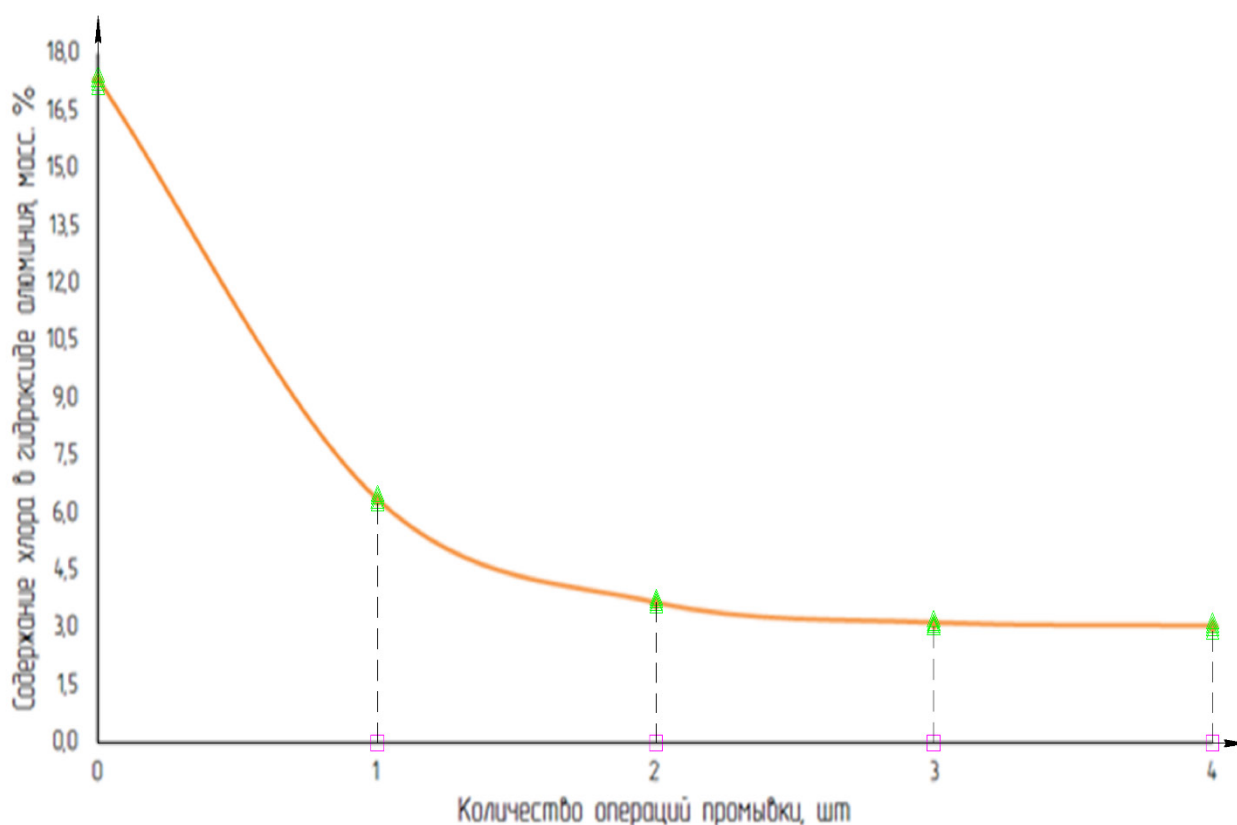


Рисунок 43 – Содержание хлора в гидроксиде алюминия в зависимости от количества операций промывки ($T : Ж = 1 : 2$)

По полученной зависимости видно, что увеличение количества операций промывки с трех до четырех неэффективно, поскольку содержание

соли в продукте практически не изменяется. Уменьшение концентрации токонесущих добавок электролита в гидроксиде алюминия с увеличением операций промывки с двух до трех составляет примерно 0,5 масс. %, что тоже приводит к нецелесообразному расходу деонизированной воды. Максимальное снижение концентрации хлора в гидроксиде алюминия наблюдается при двух операциях промывки, причем как видно из рисунков 42–43 две операции промывки $\text{Al}(\text{OH})_3$ при $T : Ж = 1 : 2$ эффективнее снижают концентрацию хлора (практически на 2 масс. %), нежели одна операция при $T : Ж = 1 : 4$. Исходя из этого, принимаем оптимальными параметрами процесса промывки гидроксида алюминия следующие показатели:

- отношение гидроксида алюминия к промывной воде: 1 : 2;
- количество операций промывки: 2. При этом после первой операции промывки возможно использование фильтрата, как оборотного электролита.

Термическая обработка гидроксида алюминия осуществляется с достижением следующих целей:

- удаление связанной и несвязанной влаги;
- удаление остаточных токонесущих примесей электролита;
- получение оксида алюминия заданной модификации.

Термическая обработка гидроксида алюминия на опытно–промышленной установке осуществляется с использованием сушильного шкафа КВС G–100/250 и муфельной печи SNOL 30. Муфельная печь, была выбрана, как наиболее безопасное устройство для сохранения и поддержания необходимой чистоты конечного продукта, так как нагрев продукта производится в алундовых тиглях, основным компонентом которых является оксид алюминия (88–99 масс. %) [95]. В качестве режима термической обработки был выбран постепенный двухстадийный нагрев:

- 1 стадия (сушильный шкаф КВС G–100/250): температура 250 °С. На данной стадии будут протекать процессы дегидратации гидроксида алюминия

и термического разложения солей в составе электролита (с различной интенсивностью, в зависимости от выбранного электролита);

– 2 стадия (муфельная печь SNOL 30): температура 1200 °С. На данной стадии будут протекать процессы удаления остаточных примесей электролита и образование α -модификации оксида алюминия.

Использование выбранного режима термической обработки с применением предварительной сушки гидроксида алюминия было обусловлено необходимостью снижения количества образующихся технологических газов в рабочей камере муфельной печи с целью продления ее срока службы. Для испытаний выбранного режима использовался гидроксид алюминия, подверженный двум операциям промывки при соотношении Т : Ж = 1 : 2 и просушенный в сушильном шкафу при температуре 250 °С в течение 12 ч, с общим содержанием хлора (Cl) 3,68 масс. %. Анализ образцов осуществлялся на аналитическом комплексе ARL 9900 Workstation IP3600, исследовалось изменение количественного содержания хлора и качественного состава оксида алюминия в процессе прокалки при температуре 1200 °С (продолжительность выхода печи на рабочую температуру составляла 2 ч). Полученные результаты представлены на рисунке 44.

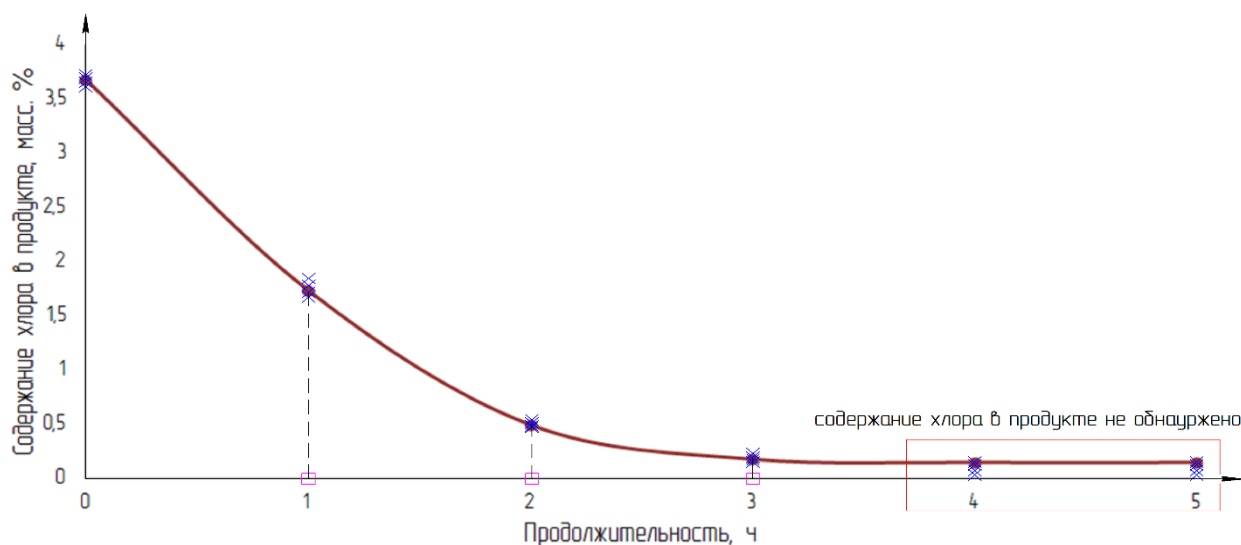


Рисунок 44 – Изменение содержание хлора в Al_2O_3 при прокалке

Из приведенного графика видно, что прокаливание при температуре 1200 °С продолжительностью 4 ч (без учета времени выхода печи на рабочую температуру) приводит к полному удалению остаточных примесей электролита из оксида алюминия. Однако, не смотря на полное удаление хлора, оксид алюминия имел неравномерный фазовый состав: 40–50 % α -модификация; 50–60 % γ -модификация.

В промышленном производстве металлургического оксида алюминия процесс прокали с получением α -модификации глинозема осуществляется при температуре 1100–1200 °С в течение 2–4 часов. Для этих целей чаще всего используются металлургических печи, источником энергии в которых является жидкое или газообразное топливо [96]. Продукт в процессе прокали контактирует с раскаленными газами и поверхностями печи, нагреваясь от них. Поскольку, при контакте оксида алюминия с раскаленными газами присутствует высокая вероятность загрязнения конечного продукта, для изготовления опытно-промышленной установки получения оксида алюминия высокой чистоты в качестве блока термической обработки была выбрана комбинация сушильного шкафа и муфельная печи, нагрев которых осуществляется при помощи электрического тока. Начальная температура фазового превращения оксида алюминия в α -модификацию составляет 950–1000 °С [18], следовательно высокое содержание γ -модификации оксида алюминия объясняется недостаточной продолжительностью процесса. Однако даже при продолжительности процесса 10–12 ч содержание α -модификации в оксиде алюминия не достигает 90 % (см. рисунок 45). Это связано с тем, что в алундовом тигле возникает непрогриваемая зона, в которой не достигается необходимая температура и часть оксида алюминия остается в γ -модификации (см. рисунок 46).

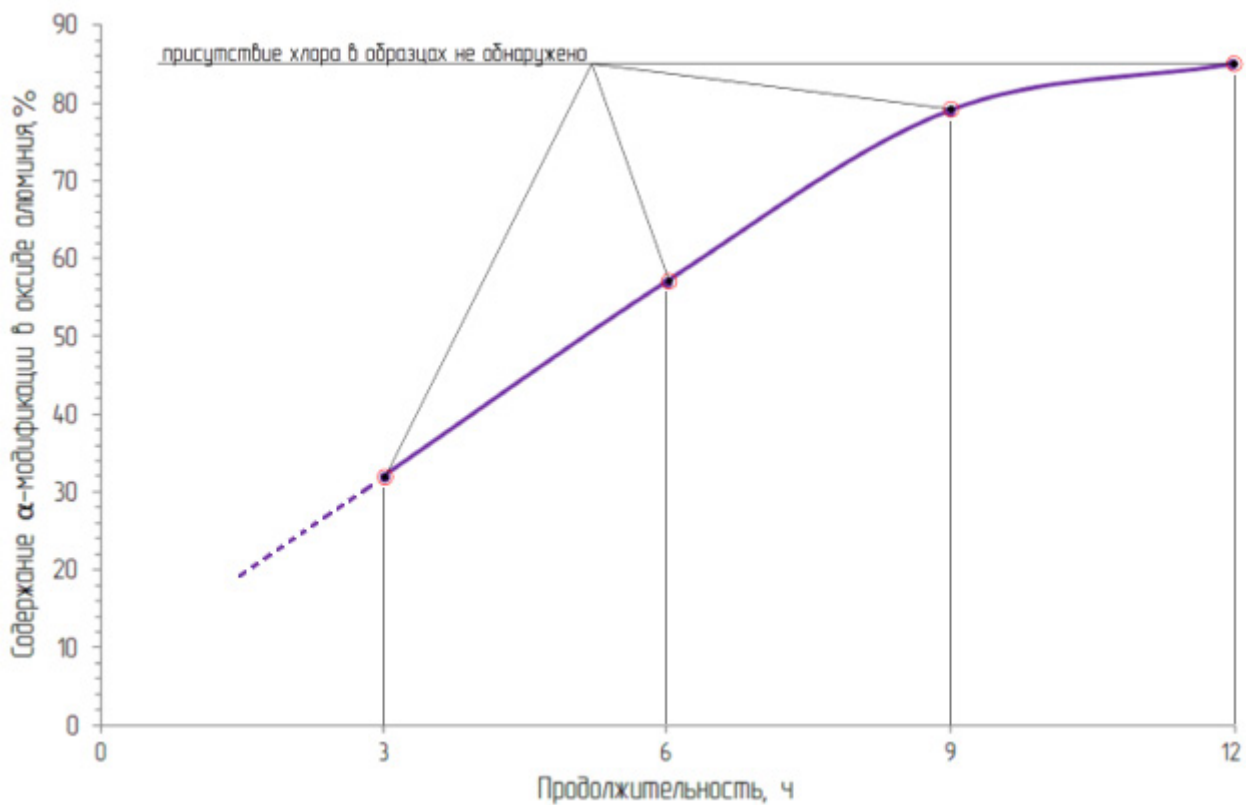
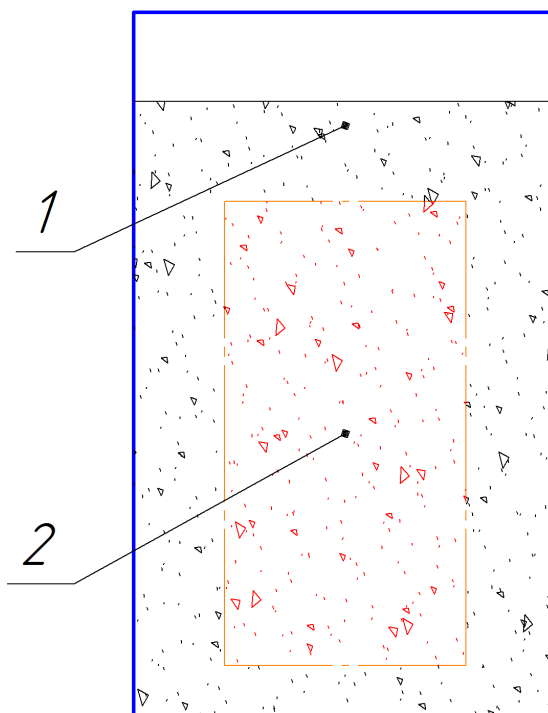


Рисунок 45 – Зависимость содержания α -модификации в оксиде алюминия от продолжительности процесса прокаливания



1 – зона нормального прогрева; 2 – непрогреваемая зона

Рисунок 46 – Распределение температурных зон при прокатке НРА

В связи с этим было решено увеличить продолжительность процесса прокаливания до 15–21 ч (с учетом выхода печи на рабочую температуру), при этом производить перемешивание прокаливаемого продукта каждые 3 ч. С указанным режимом термической обработки продукта технологические проблемы, связанные с неравномерностью фазового состава оксида алюминия, больше не наблюдались.

3.3 Разработка способа рафинирования электролита

В процессе проведения укрупненных испытаний была выявлена проблема, связанная с повышенным содержанием железа в оксиде алюминия (до 30 ppm). Наиболее вероятным источником загрязнения, влияющим на качество конечного продукта, является электролит. В состав электролита входят два компонента: техническая вода, очищенная с помощью солевого фильтра умягчения SFS/0817/255/460 и обратноосмотической установки подготовки воды ДВС/М–1НА(18)–4, и соли аммония. При приготовлении электролита использовались соли аммония, соответствующие маркам «х.ч.» по ГОСТ 22867–77 (в случае с использованием NH_4NO_3) и ГОСТ 3773–72 (в случае с использованием NH_4Cl) [97–98]. В обоих случаях концентрация примеси железа не превышала 0,0001 масс. %, что не могло оказать существенное влияние на качество оксида алюминия высокой чистоты. Следовательно, основным источником загрязнения является подготовленная техническая вода. Это связано с тем, что большинство труб, по которым техническая вода подается на предприятия, уже давно выработали свой срок эксплуатации и нуждаются в срочной замене [99].

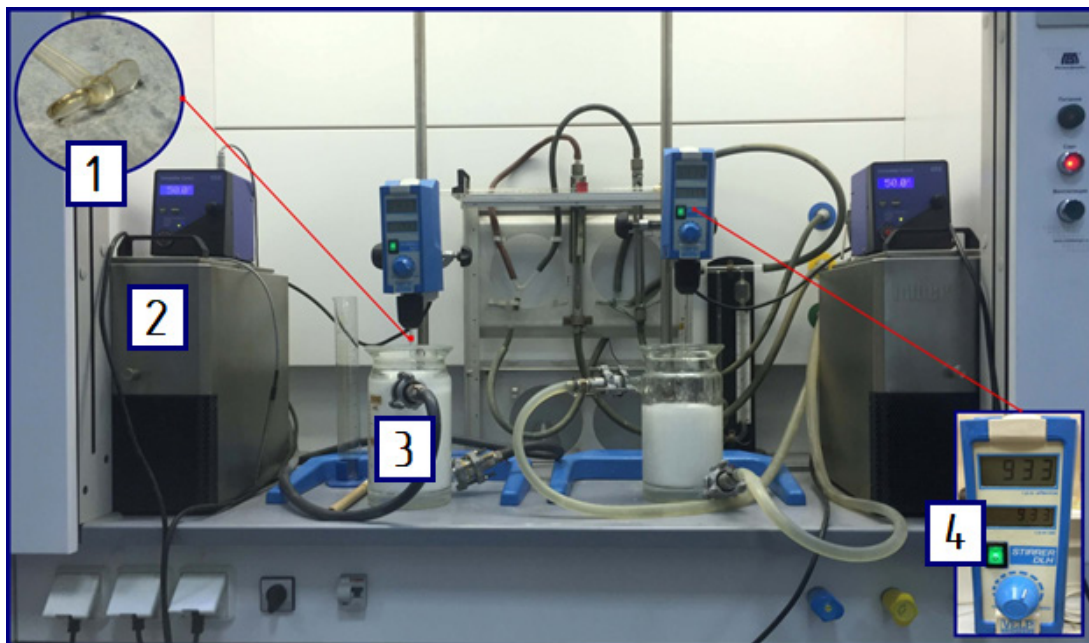
При очистке водопроводной технической воды при помощи обратноосмотической установки содержание железа в воде, в среднем, снижается в три–пять раз. Для установления концентрации примеси железа в водопроводной воде были отобраны пробы воды и проведен ряд параллельных экспериментов, с использованием масс–спектрометра Agilent 7900 ICP–MS.

Результаты исследований выявили, что содержание железа в используемой технической воде находится в интервале 3,2–3,6 мг/л, а после ее очистки с помощью солевого фильтра умягчения и обратноосмотической установки – 0,5–0,8 мг/л.

Используемая техническая вода представляет собой гетерогенную систему, в которой в качестве мелкодисперсной взвеси находятся оксиды железа (FeO и Fe_2O_3). Для достижения нужного качества воды (не более 0,05 мг/л), необходимо использовать не менее двух последовательно соединенных обратноосмотических установок, что нерентабельно с технологической точки зрения. Для устранения этой проблемы, было решено проводить очистку исходной воды в несколько стадий. На первой стадии осуществляется предварительная очистка технической воды с помощью устройств подготовки воды в составе разработанной опытно–промышленной установки получения оксида алюминия высокой чистоты. На втором этапе производится приготовление электролита и используется его коагуляционная очистка путем удаления примесей воды на поверхности коагуляционных гелей гидроксидов металлов [100]. В конкретном случае предлагается использовать гидроксид алюминия, получаемый в процессе анодного растворения алюминия. При получении неорганического коагулянта (гидроксид алюминия) происходит снижение агрегатной устойчивости системы под действием электролита и сорбция ионов железа на поверхности коллоидных частичек с образованием нового малорастворимого в воде соединения, типа $x\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot y\text{Fe}_x\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [101]. Необходимо отметить, что сорбционная активность, образующегося в процессе электролиза гидроксида алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot k\text{H}_2\text{O}$), в несколько раз превышает сорбционную активность других известных гидроксидов металлов [102–103].

С целью решения проблемы повышенного содержания железа в электролите был проведен комплекс исследований по его рафинированию, который заключался в удалении нежелательной примеси железа путем удаления гидроксида алюминия, образующегося в пространстве

электролизной ванны. Для моделирования процесса рафинирования электролита в лабораторных условиях была изготовлена экспериментальная установка, представленная на рисунке 47.



1 – стеклянная мешалка; 2 – нагревающий термостат Huber CC2; 3 – блок управления мешалкой Stirrer DLH; 4 – реакционный сосуд Duran

Рисунок 47 – Экспериментальная установка для моделирования процесса рафинирования электролита

В процессе проведения исследования изучалась зависимость концентрации железа в электролите от массы удаляемого гидроксида алюминия и температуры процесса. Использование мешалки обусловлено необходимостью моделирования процесса перемешивания электролита газообразным водородом, образующимся при образовании гидроксида алюминия в пространстве электролизной ванны. Полученные зависимости изображены на рисунке 48.

Согласно полученным данным можно сделать следующий вывод: при удалении 6–10 доли гидроксида алюминия от массы электролита, концентрация железа в электролите снижается в десятикратном размере. При этом, с увеличением температуры степень очистки электролита возрастает,

что объясняется ускорением массопереноса при понижении вязкости раствора.

На основании этого, было принято решение проводить рафинирование электролита в первые сутки работы электролизной ванны путем удаления первой партии гидроксида алюминия с последующим добавлением солей аммония до необходимой концентрации. При силе тока 300 А за 24 ч работы масса образовавшегося гидроксида алюминия будет составлять 8–10 долю от массы электролита, при этом температура раствора будет находиться в интервале 50–60 °С (см. рисунок 41).

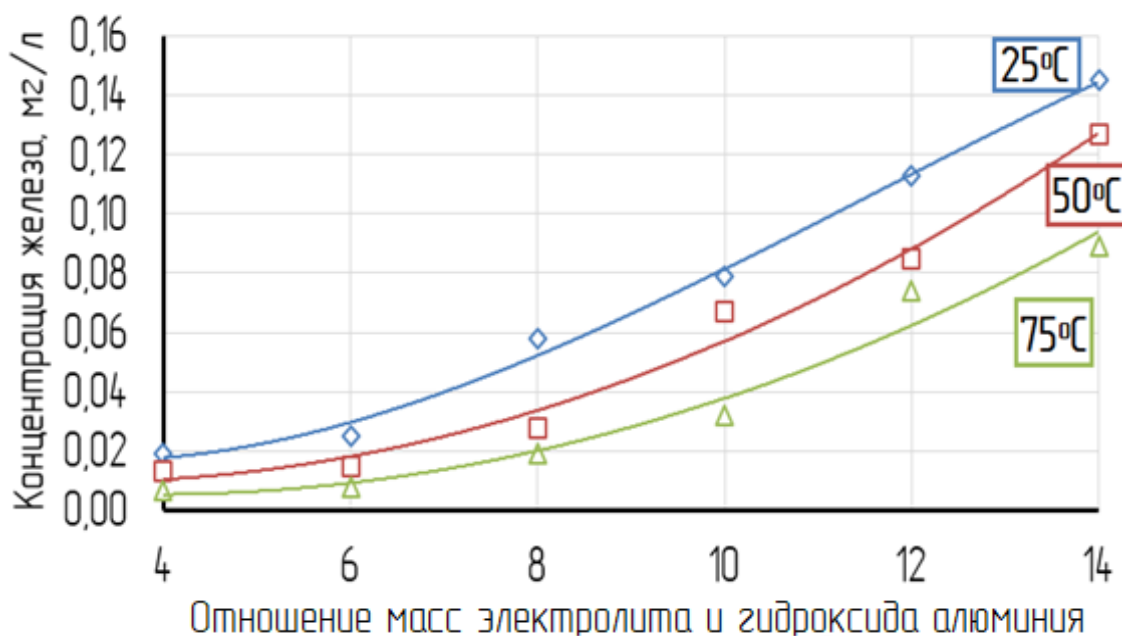
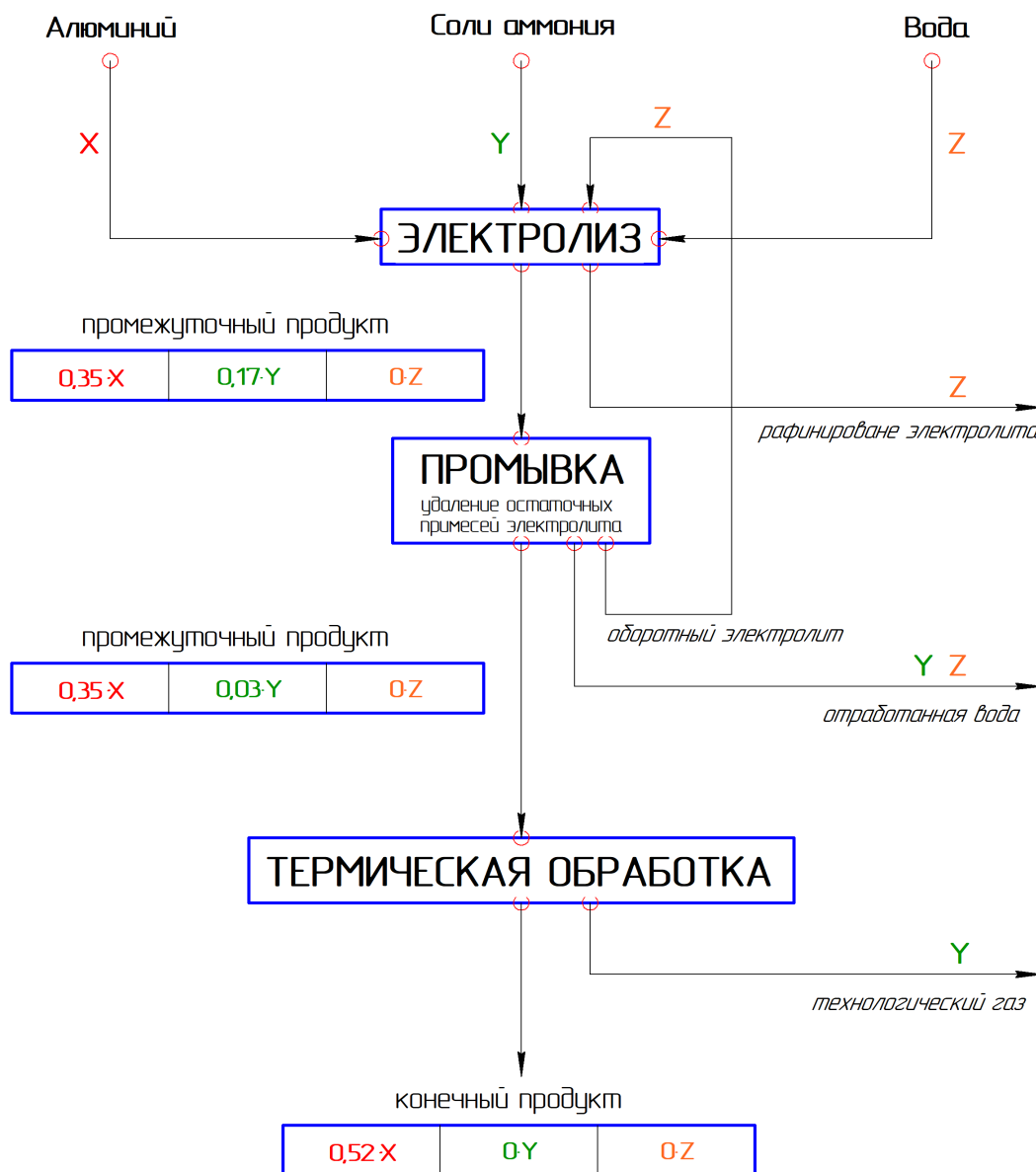


Рисунок 48 – Влияние количества удаленного гидроксида алюминия на концентрацию железа в электролите

Предложенный способ очистки электролита от примесей железа был зарегистрирован в Депозитарии НИТУ «МИСиС» в режиме коммерческой тайны (ноу–хау), как «Способ рафинирования электролита в технологическом процессе получения высокочистого оксида алюминия электрохимическим методом» (Приложение Б).

Модернизированная технологическая схема получения оксида алюминия высокой чистоты (с учетом технологической операции

рафинирования электролита) и распределение по примесям исходного сырья (без учета процессов очищения алюминия в процессе анодного растворения в водных растворах солей аммония) представлена на рисунке 49.



X – примеси исходного алюминия; Y – примеси электролита;
Z – примеси используемой воды

Рисунок 49 – Распределение примесей исходного сырья в технологическом процессе получения оксида алюминия высокой чистоты

Аналогичная проблема, связанная с повышенным содержанием железа в используемой воде, может наблюдаться в процессе промывки гидроксида

алюминия на промывном сепараторе. Стоит заметить, что в процессах обработки промежуточного продукта отношение промывной воды к гидроксиду алюминия значительно меньше, чем при образовании гидроксида алюминия в пространстве электролизной ванны, следовательно количество растворенных примесей (FeO , Fe_2O_3), способных ухудшить качество получаемого продукта, также несопоставимо меньше. Тем не менее в процессе проведения последующих укрупненных испытаний гидроксид алюминия, отфильтрованный и промытый на верхнем сите промывного сепараторе, обрабатывался отдельно с последующим дозированным добавлением (2–4 часть от общей массы) к готовому продукту. При этом повышенного содержания железа в получаемом НРА не наблюдалось.

3.4 Обобщения и выводы по главе

Для проведения укрупненных испытаний и определения оптимальных режимов технологии получения оксида алюминия была разработана и изготовлена опытно–промышленная установка, включающая в себя следующие функциональные блоки: блок окисления алюминия; блок обработки промежуточного продукта; блок термической обработки продукта.

В процессе проведения укрупнённых был предложен способ рафинирования электролита, заключающийся в удалении первой партии гидроксида алюминия из пространства электролизера, а также определены оптимальные параметры процессов обработки промежуточного продукта:

а) промывка гидроксида алюминия должна осуществляться в две стадии с отношением гидроксида алюминия к промывной воде 1 : 2 на каждой стадии;

б) термическая обработка гидроксида алюминия должна осуществляться в две стадии: сушка в течение 12 ч при температуре 250 °С и прокаливание в течение 15 – 21 ч при температуре 1200 °С с перемешиванием продукта каждые 3 ч.

ГЛАВА 4. Опытнo–промышленные испытания технологии получения оксида алюминия высокой чистоты

Опытнo–промышленные испытания технологии получения оксида алюминия высокой чистоты на основе электрохимического метода окисления проводились совместно с ООО НПП ВакЭТО и ООО «СУАЛ–ПМ» на разработанной опытнo–промышленной установке (УНПБ «Теплый Стан» НИТУ «МИСиС»). При проведении опытнo–промышленных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой чистоты использовались оптимальные технологические параметры, определенные в процессе лабораторных и укрупненных исследований, в частности:

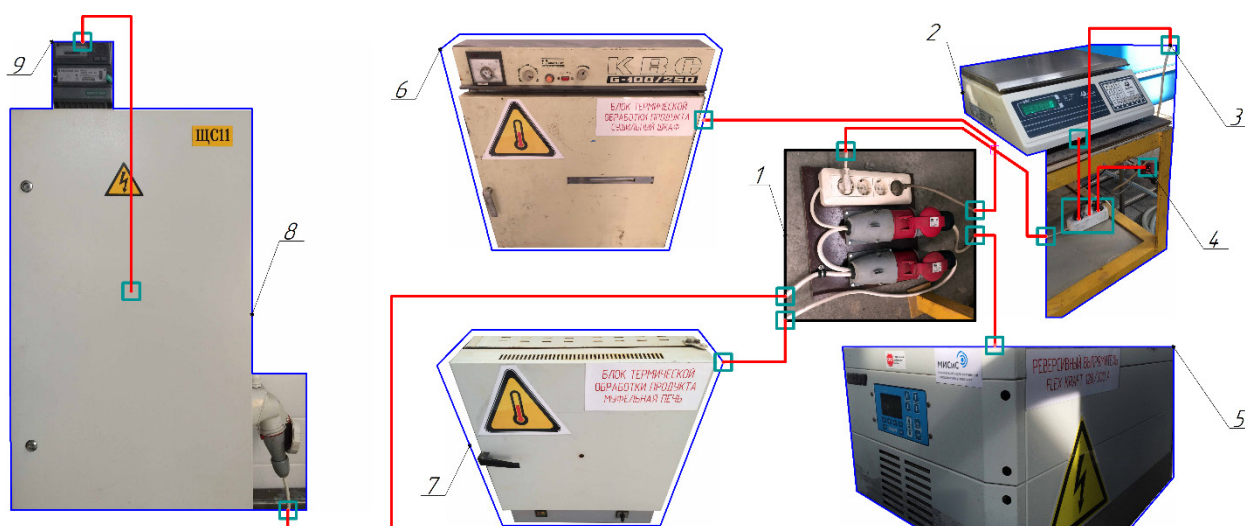
а) процесс электролиза осуществлялся при плотности тока 0,06 – 0,10 А/см² с интервалом смены полярности электродов равным 1 мин; в качестве электролита использовался 25 масс. % водный раствор нитрата аммония (NH₄NO₃, марка «х.ч.»); в качестве исходного сырья использовался чушковой алюминий состава, %: 99,99 Al; 0,003 Si; 0,0025 Fe; 0,003 Ga; 0,0015 прочие (марка А99 по ГОСТ 11069–2001); при запуске электролизера первая партия гидроксида алюминия, получаемая в течение 24 ч, удалялась с целью рафинирования электролита.

б) процесс промывки гидроксида алюминия осуществлялся на промывном сепараторе в двухстадийном режиме с отношением гидроксида алюминия к промывной воде равным 1 : 2 на каждой стадии; процесс термической обработки осуществлялся путем предварительной сушки гидроксида алюминия в течение 12 ч при температуре 250 °С и последующего прокаливания в муфельной печи в течение 15 ч (без учета 2 ч выхода на рабочую температуру) при температуре 1200 °С с обеспечением ручного перемешивания продукта каждые 3 ч.

4.1 Определение технических характеристик опытно–промышленной установки получения оксида алюминия высокой чистоты

В процессе проведения опытно–промышленных испытаний были определены технические характеристики разработанной установки получения оксида алюминия высокой чистоты. Продолжительность испытаний технических характеристик составляла 62 ч.

Перед проведением испытаний, все электрические аппараты, питающиеся от электрической сети, подключались к единому электрическому разъему. Питающий провод единого электрического разъема соединен с силовым шкафом ЩС 11, который контролируется счетчиком электроэнергии Меркурий 230 АМ–01. В период проведения испытаний, передача электроэнергии от силового шкафа осуществлялась только для питания опытно–промышленной установки получения оксида алюминия высокой чистоты. Схема подключения электрических аппаратов опытно–промышленной установки получения оксида алюминия высокой чистоты представлена на рисунке 50.

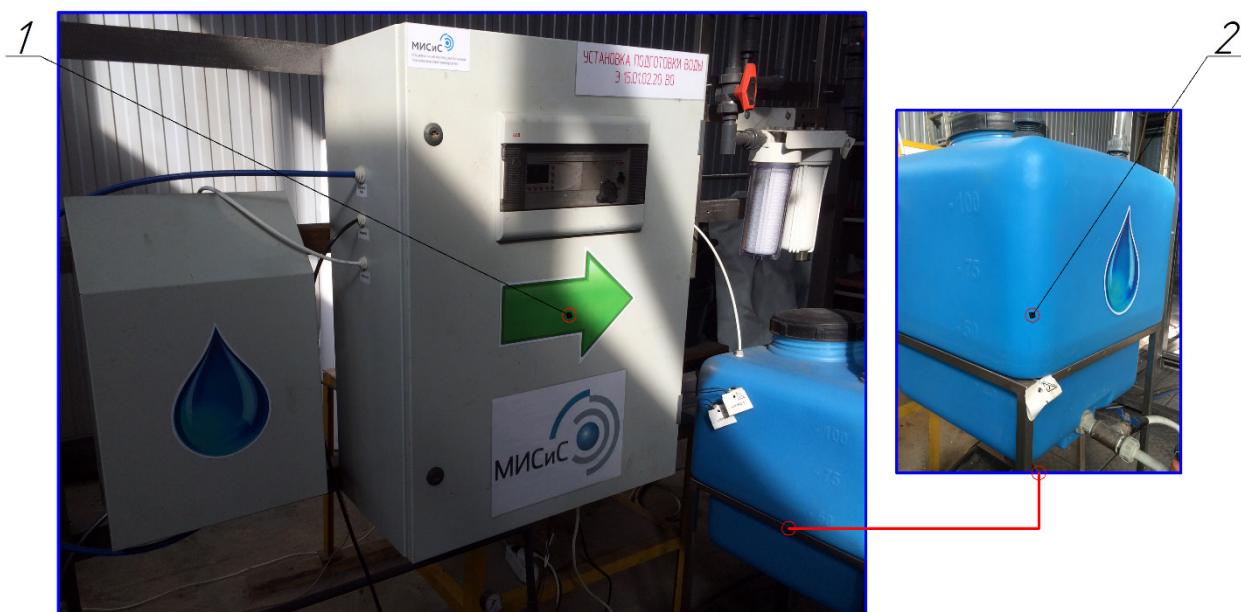


- 1 – электрический разъем; 2 – весы; 3 – установка подготовки воды;
4 – насос; 5 – выпрямитель; 6 – сушильный шкаф; 7 – муфельная печь;
8 – силовой шкаф; 9 – счетчик электроэнергии

Рисунок 50 – Схема подключения электрических аппаратов

Для регистрации продолжительности процессов и стадий испытаний использовался лабораторный таймер RST–TS165.

Первоначальным этап проведения исследований являлось взвешивание алюминиевых электродов и подготовка технической воды для заполнения электролизной ванны. Для проведения испытаний использовался отработанный чушковой алюминий в количестве 2 ед.: разноименные полюса электродов состояли из дюралевого квадрата для подвода электроэнергии и алюминиевой чушки для анодного растворения. Электролизная ванна заполнялась очищенной водой на 50 % от максимального объема. Транспортировка очищенной воды в электролизную ванну осуществлялась с помощью насоса Grundfos UPS 25–40 180. Расход воды контролировался с помощью шкалы на накопительной емкости 120 ЕК, входящей в состав блока обработки промежуточного продукта (см. рисунок 51).

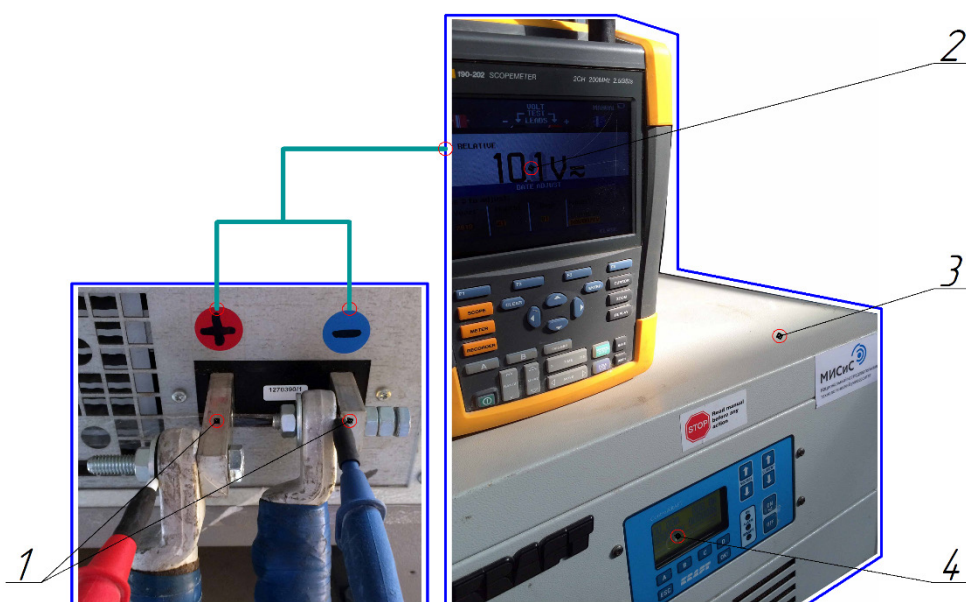


1 – установка подготовки воды; 2 – накопительная емкость 120 ЕК

Рисунок 51 – Установка подготовки воды

По мере заполнения электролизной ванны производился монтаж электродов и приготовление электролита, в качестве токонесущего компонента которого использовался нитрат аммония (NH_4NO_3) марки

«х.ч.» [97]. При заполнении ванны необходимым количеством воды, производилась подача электрической энергии на электроды. В качестве источника питания использовался реверсивный выпрямитель Flex Kraft 12 В / 300 А, входящий в состав блока окисления алюминия. Задание закона подачи тока, а также регистрация напряжения на электролизной ванне, осуществлялось с помощью встроенного контроллера – ControlKRAFT. Для дополнительного контроля напряжения на ванне использовался мультиметр Fluke 190–202, соединенный с выходными клеммами выпрямителя (см. рисунок 52). Сила тока в процессе электролиза составляла 300 А, среднее напряжение за 24 ч составило 7,8 В.



1 – клеммы выпрямителя; 2 – мультиметр Fluke 190–202;
3 – выпрямитель Flex Craft 12 В / 300 А; 4 – контроллер ControlKRAFT

Рисунок 52 – Контроль процесса электролиза

После наработки промежуточного продукта ванна находилась в покое в течение, при этом наблюдалось послойное разделение рабочего пространства электролизной ванны на зону осадка и зону осветлённого электролита (электролит без видимого содержания промежуточного продукта). После предварительного осаждения промежуточного продукта, производилась его

транспортировка в приемную емкость, при этом электролит, не содержащий промежуточный продукт, направлялся в канализационный слив.

По мере протекания процесса осаждения промежуточного продукта в электролизной ванне производилось взвешивание контролируемого электрода: убыль массы алюминиевого электрода за 24 ч процесса электролиза составила 1143 г (см. рисунок 53). Следовательно, общий расход алюминия в период протекания процесса электролиза составил 2286 г ($2 \cdot 1143$ г), согласно закону подачи электрического тока: реверсивная подача с одноминутным интервалом смены полярности.



а – масса до процесса электролиза; б – масса после процесса электролиза

Рисунок 53 – Масса контролируемого электрода

В приемной емкости производилось повторное осаждение / уплотнение промежуточного продукта, после чего смесь промежуточного продукта и электролита транспортировалась в сепаратор для разделения твердой и жидкой фазы. Одновременно с этим, запускалась установка подготовки воды для наработки очищенной воды, необходимой для процесса промывки промежуточного продукта.

Отфильтрованный гидроксид алюминия собирался и взвешивался, общая масса полученного продукта составила 6475 г. После этого, производилась промывка промежуточного продукта в следующем порядке:

– гидроксид алюминия размещался на верхнем сите сепаратора, куда с помощью насоса подавалось очищенная вода;

– производилось разделение жидкой и твердой фазы;

– по завершению процесса разделения, гидроксид алюминия собирался и укладывался на верхнем сите сепаратора, после чего операцию промывки повторяли.

После процесса промывки, гидроксид алюминия подвергался термической обработке (см. рисунок 54), в соответствии со следующим порядком:

– промытый гидроксид алюминия помещался в алюминиевые поддоны, которые устанавливали в рабочую камеру сушильного шкафа на 12 ч, температура процесса сушки составляла 250 °С;

– по завершении процесса сушки гидроксид алюминия помещался в алундовые тигли, которые устанавливали в рабочую камеру муфельной печи на 15 ч, температура процесса прокаливания составляла 1200 °С;

– по завершению процесса прокаливания алундовые тигли охлаждались на воздухе.



Рисунок 54 – Термическая обработка продукта

По окончании процесса термической обработки, производилось взвешивание полученного продукта. Полученная масса оксида алюминия составила 4051 г.

После окончания испытаний производилась обработка полученных результатов, в частности определялась производительность по водороду. Ввиду того, что водород в процессе электролиза выделяется в незначительных количествах и по мере выделения сразу же удаляется с помощью общеобменной вентиляции совместно с продуктами испарения электролита, количество образующегося водорода определяется на основании закона Фарадея и обобщенной реакции электролиза (35) с использованием регистрируемых параметров.

Результаты проведения испытаний технических характеристик опытно-промышленной установки получения оксида алюминия высокой чистоты представлены в таблице 9. Необходимо отметить, что в дальнейших опытно-промышленных испытаниях все технологические операции проводились параллельно, что способствовало увеличению производительности опытно-промышленной установки.

Регистрируемые в период проведения испытаний параметры процессов представлены в таблице 10.

Таблица 9 – Технические характеристики опытно-промышленной установки

Параметр	Единица измерения	Измеренное значение
Производительность по НРА	кг / сутки	1,57
Расход электроэнергии	кВт / 1 кг НРА	40,51
Расход алюминия	кг / сутки	2,30
Расход деионизированной воды	л / 1 кг НРА	27,5

Таблица 10 – Параметры испытаний

Процесс	Оборудование		Продолжительность, ч	Расчетный расход электроэнергии, кВт·ч	Регистрируемый параметр		
	Наименование	Номинальная мощность, кВт			Наименование	Единица измерения	Показание
1	2	3	4	5	6	7	8
Регистрация показаний счетчика электроэнергии	Меркурий 230 АМ-01	–	–	–	Расход электроэнергии	кВт	6451,8 (0)
Подготовка воды для электролиза	Установка подготовки воды	0,15	3	0,45	Расход очищенной воды	л	85
Подготовка воды для промывки							25
Транспортировка подготовленной воды	Насос Grundfos UPS 25–40 180	0,25	–	0,25	–	–	–
Электролиз	Выпрямитель Flex Craft 12 В / 300 А	3,60 (при напряжении 7,8 В: 2,40)	24	57,60	–	–	–
Взвешивание алюминиевого электрода	Весы Acom PC-100W	> 0,10	–	–	Убыль массы алюминия	г	1143 (общая убыль массы: 2286)
Осаждение / разделение промежуточного продукта	Электролизная ванна	–	1	–	–	–	–
	Приемная емкость		1				
Промывка промежуточного продукта	Сепаратор	–	6 (2 стадии по 3 ч)	–	Начальная масса гидроксида алюминия	г	6590 г
Сушка промежуточного продукта	Сушильный шкаф KBC G–100/250	2,80	12	33,60	–	–	–
Прокалка промежуточного продукта	Муфельная печь SNOL 30/1100	3,50	15	52,50			

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4	5	6	7	8
Взвешивание оксида алюминия высокой чистоты	Весы Аcom РС-100W	> 0,10	–	–	Масса полученного α-оксида алюминия	г	4051
Регистрация показаний счетчика электроэнергии	Меркурий 230 АМ-01	–	–	–	Расход электроэнергии	кВт	6615,1 (164,1) разница с расчетом: 19,7
ИТОГО			62	144,40	–		
<p>Примечание:</p> <ul style="list-style-type: none"> – общее время испытаний составило 62 ч; – фактический расход электроэнергии составил 164,1 кВт, (40,51 кВт/1 кг оксида алюминия); – производительность по оксиду алюминия составила 65,3 г/час (1,57 кг/сут); – расход алюминия в процессе электролиза составил 95,3 г/час (2,3 кг/сут); – расход дистиллированной (очищенной) воды составил 27,5 л/1 кг оксида алюминия; – производительность по водороду в процессе электролиза составила 10,8 г/час (0,26 кг/сут). 							

4.2 Исследование физико–химических свойств продукта

В процессе проведения опытно–промышленных испытаний производился контроль физико–химических свойств получаемого продукта.

Микрофотографии выгруженного из приемной емкости гидроксида алюминия, полученные с помощью микроскопа Axio Imager Imager.A1, представлены на рисунке 55.

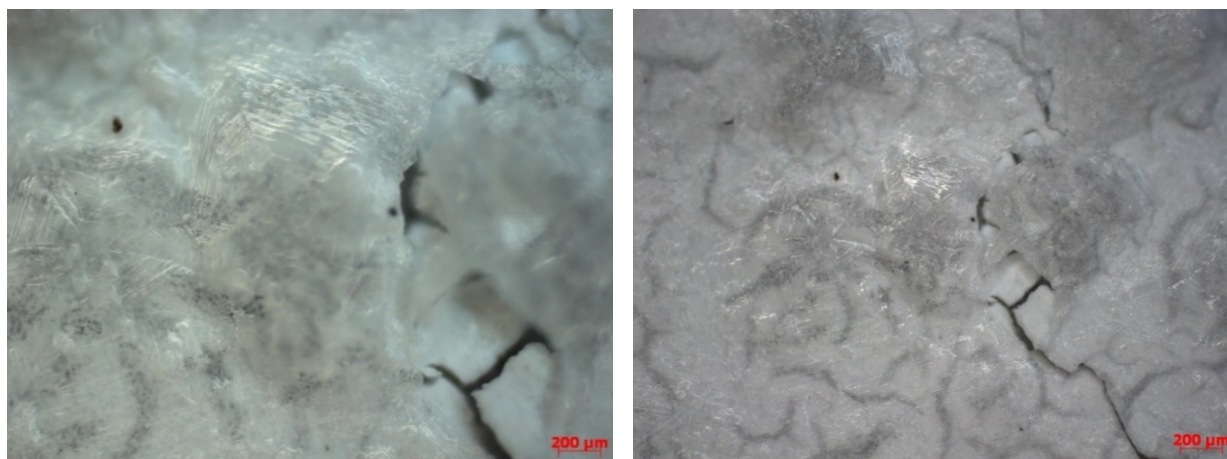


Рисунок 55 – Микрофотографии гидроксида алюминия

Полученный гидроксид алюминия представляет собой гелеобразное вещество. В работах [62, 81, 104–105] установлено, что гидроксид алюминия, получаемый по электрохимической или золь–гель технологии, соответствует дисперсности коллоидных частиц. Однако в процессе отстаивания в электролизной ванне частицы гидроксида алюминия образуются более крупные агрегаты и дисперсионная система из состояния золя переходит в состояние геля. Это подтверждается распределением частиц гидроксида алюминия, представленным на рисунке 56.

Для измерения размера частиц использовался лазерный анализатор Микросайзер 201С. Перед проведением измерений образцы гидроксида алюминия просушивались в сушильном шкафу КВС G–100/250 при температуре 150 °С в течение 12 ч.

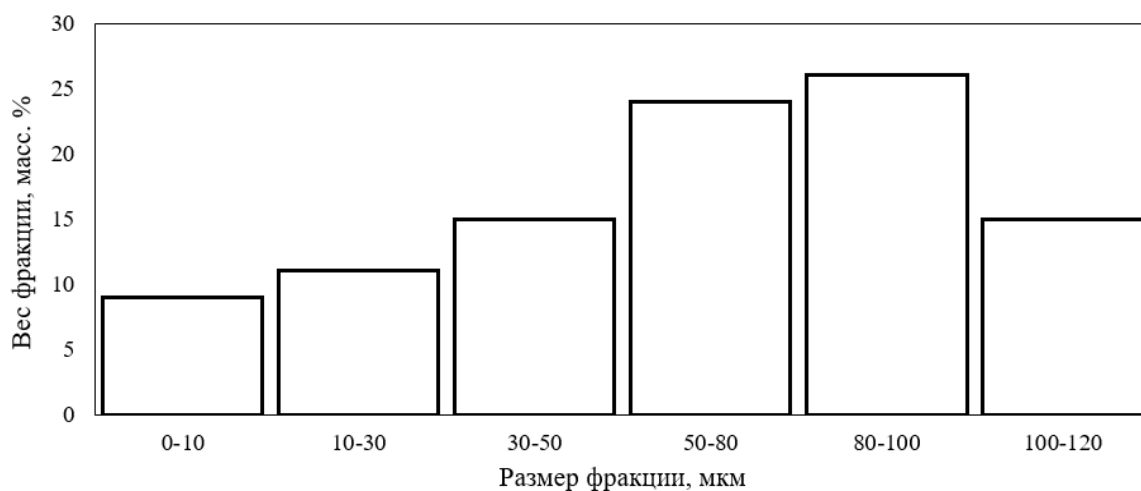


Рисунок 56 – Распределение частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ по фракциям (необработанный гидроксид алюминия)

Как видно из рисунка более 50 масс. % гидроксида алюминия соответствует крупности частиц 50 – 100 мкм, а медианный диаметр частиц составляет 72,3 мкм. Низкая дисперсность обусловлена высокой концентрацией нитрата аммония в электролите, который в свою очередь выступает в роли коагулянта для гидроксида алюминия [81].

Снижение содержания нитрата аммония в гидроксиде алюминия приводит к увеличению его дисперсности. После двухстадийной промывки гидроксида алюминия при отношении твердой фазы (гидроксид алюминия) к жидкой (промывная деминерализованная вода) равном 1 : 2 медианный диаметр частиц снизился до 23,8 мкм. Распределение частиц промытого гидроксида алюминия представлено на рисунке 57.

Как видно из рисунка 57 наибольший вес (около 35 масс. %) соответствует фракции 0 – 10 мкм, что объясняется разрушением агрегатов при вымывании коагулянта.

После промывки гидроксида алюминия, он подвергался сушке в сушильном шкафу КВС G–100/250 при температуре 250 °C в течение 12 ч. В процессе просушивания гидроксида алюминия наблюдалось образование белого пара, который вероятнее всего состоит из продуктов испарения

несвязанной влаги и продуктов термического разложения нитрата аммония [106], протекающего по реакциям (22–23).

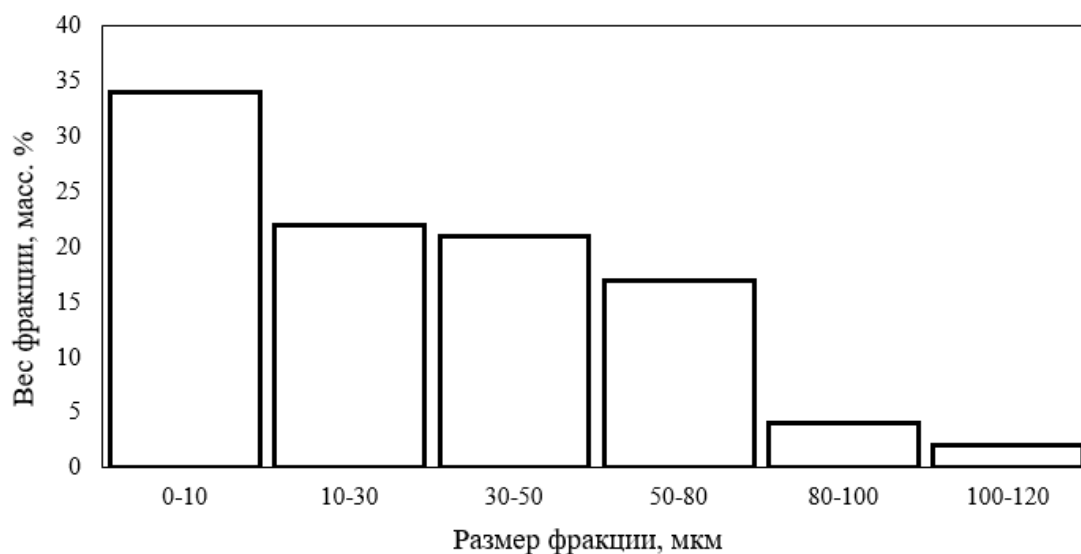


Рисунок 57 – Распределение частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ по фракциям (промытый гидроксид алюминия)

Для контроля химического состава продуктов, получаемых на экспериментальной установке, использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL OPTIM'X (Thermo Fisher Scientific). Поскольку диапазон измерения данного спектрометра находится в границах фтор (F) – уран (U), дополнительно контролировалась убыль массы продукта. Полученные значения представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Состав гидроксида алюминия

Состояние $\text{Al}(\text{OH})_3$	Измеренные значения		Расчетный состав, масс. %	
	Содержание Al, %	Убыль массы, %	$\text{Al}(\text{OH})_3$	NH_4NO_3
необработанный	25,68	0	74,2	25,8
промытый	32,85	22,5	94,9	5,1
промытый и просушенный	34,51	30,7	99,7	0,3

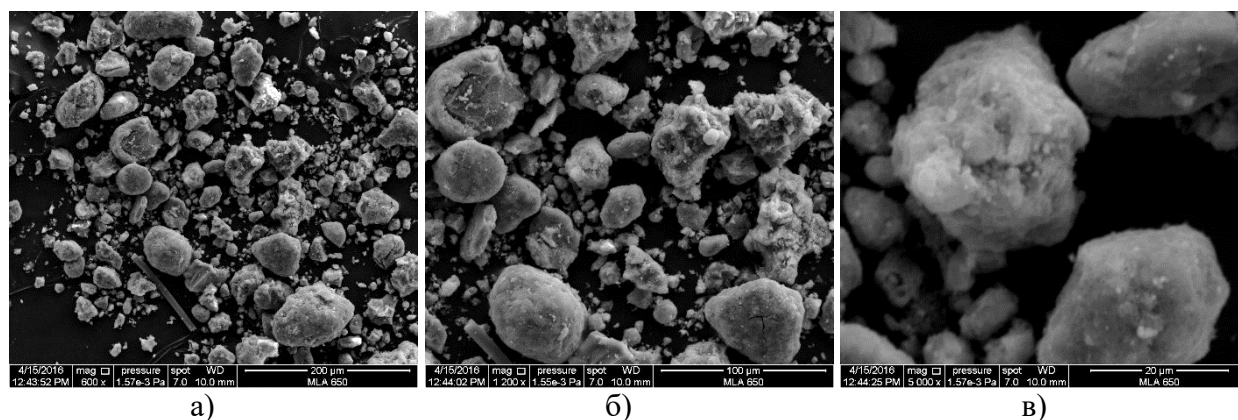
Полученные значения подтверждают предположение о увеличении дисперсности гидроксида алюминия с одновременным снижением содержания нитрата аммония в нем. При снижении содержания NH_4NO_3 в

гидроксиде алюминия с 25,8 до 5,1 масс. % медианный диаметр частиц уменьшается втрое. Отдельно стоит отметить существенную убыль массы (30,7 %) при сушке гидроксида алюминия. Полученное значение характеризует степень очистки гидроксида алюминия от нежелательных примесей (нитрат аммония, свободная влага) [107].

После просушивания, гидроксид алюминия был подвержен прокаливанию. Прокаливание осуществлялось в алундовых тиглях (88–99 масс. % Al_2O_3) с использованием электропечи SNOL 30, рабочая температура составляла 1200 °С, продолжительность процесса – 15 ч с момента выхода на рабочую температуру, при этом в процессе прокаливании осуществлялось ручное перемешивание продукта.

Форма частиц полученного оксида алюминия изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 650 SEM (Thermo Fisher Scientific). Микрофотографии оксида алюминия представлены на рисунке 58.

Распределение частиц полученного оксида алюминия по фракциям представлено на рисунке 59.



а) – увеличение 600 крат; б) – увеличение 1200 крат; в) – увеличение 5000 крат

Рисунок 58 – Микрофотографии оксида алюминия

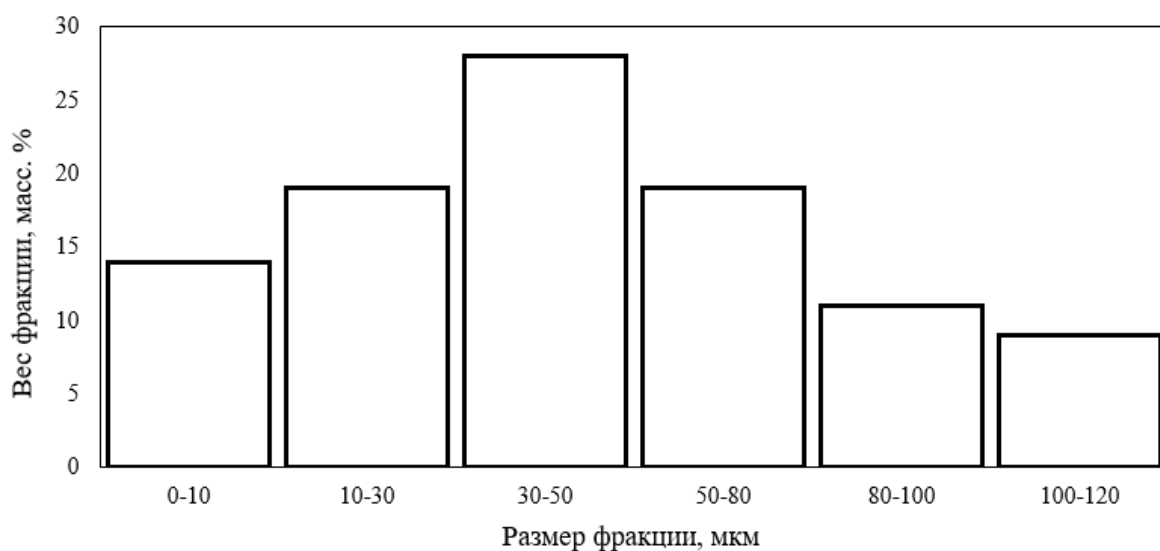


Рисунок 59 – Распределение частиц Al_2O_3 по фракциям

Частицы Al_2O_3 представляют собой агломерированные агрегаты изометричной формы с бугристой поверхностью. Наблюдаются трещины и скорлуповатая форма наружных слоев агрегатов. Средний размер агрегатов составляет 40 – 60 мкм, размер частиц варьируется от 3 до 20 мкм.

Как видно из рисунка 59 наибольший вес (около 28 масс. %) соответствует фракции 30 – 50 мкм, а медианный диаметр частиц увеличился до 42,3 мкм, что связано с агломерацией частиц в процессе термической обработки гидроксида алюминия.

Количественный состав полученного оксида алюминия определялся при помощи масс-спектрометра XSeries II (Thermo Elemental) с приставкой лазерной абляции UP226 MACRO (New Wave Research). При определении количественного состава проводилось три параллельных измерения. Результаты определения количественного состава представлены на рисунке 60. Фазовый состав оксида алюминия был определен на аналитическом комплексе ARL 9900 Workstation. Фазовый анализ выполнялся с использованием базы данных ICDD PDF-2 и программного пакета Crystallographica Search-Match. Полученный результат представлен на рисунке 61.

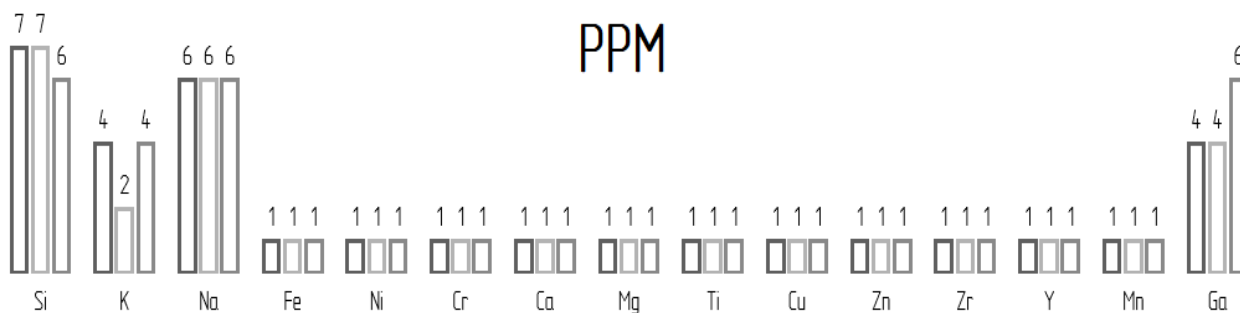


Рисунок 60 – Результаты определения количественного состава

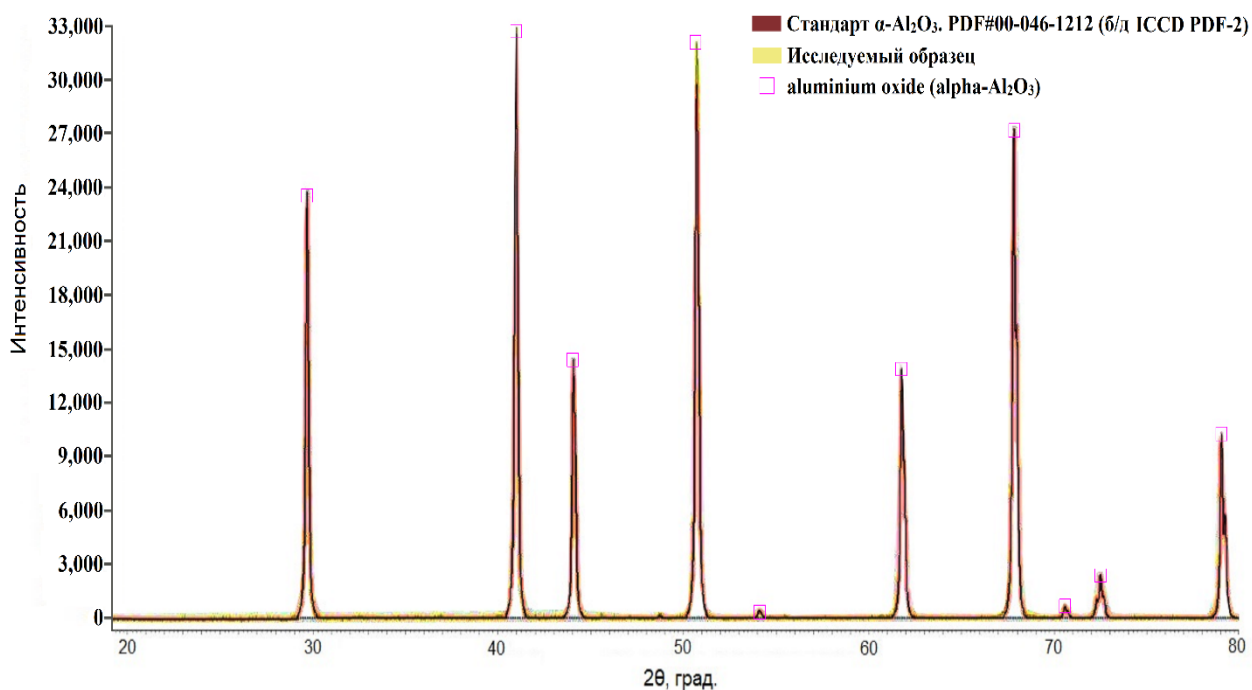


Рисунок 61 – Результат определения фазового состава

Согласно результатам, представленным на рисунках 60–61, полученный продукт отвечает альфа-модификации оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, другие фазы не обнаружены), а суммарное содержание примесей не превышает 50 ppm. При этом, содержание примесей, влияющих на окраску и прозрачность лейкосапфира (Fe, Ni, Cr, Cu, Mn) не превышает 1 ppm. На основании экспериментальных данных можно классифицировать полученный продукт, как НРА (high purity alumina) категории 4N [108].

Изменение химического и гранулометрического состава продукта в зависимости от стадии электрохимической технологии представлено на рисунке 62.

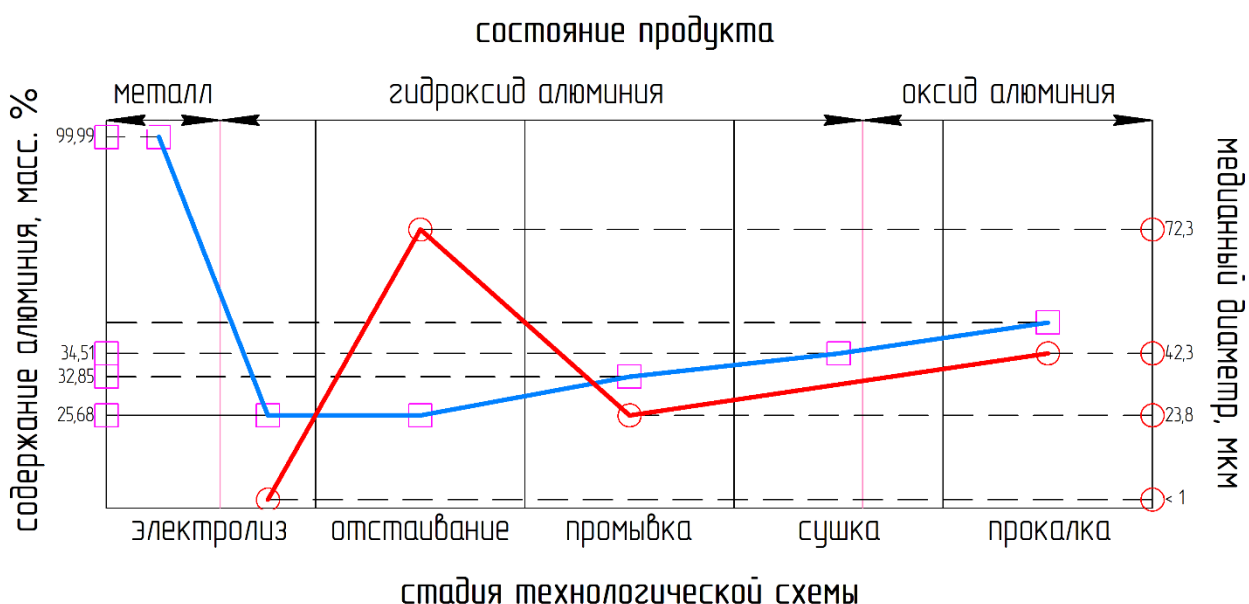


Рисунок 62 – Изменение химического и гранулометрического состава продукта

4.3 Обобщения и выводы по главе

В результате проведения опытно–промышленных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой чистоты была наработана опытно–экспериментальная партия оксида алюминия с суммарным содержанием примесей (Si, K, Na, Fe, Ni, Cr, Ca, Mg, Ti, Cu, Zn, Zr, Y, Mn, Ga) не более 50 ppm (НРА категории 4N) в количестве 150 кг. Полученная опытно–экспериментальная партия оксида алюминия по содержанию Al_2O_3 (см. таблица 3) не уступает продуктам (марки: 4NA, 4N5A–D3, 4N5A–40B) компании Zibo Dongda Chemical Co. (Китай) и продуктам (АКР–300, АКР–G008, АКР–30, АКР–50) компании Sumitomo Chemical Co. (Япония).

Опытно–промышленные испытания были проведены на разработанной установке получения оксида алюминия высокой чистоты, на конструкцию которой были получены следующие охранные документы:

а) Патент на изобретение RU 2608489 «Устройство для получения гидроксида алюминия» (Приложение В);

б) Патент на изобретение RU 2637843 «Устройство для получения порошкообразного оксида алюминия высокой чистоты» (Приложение Г).

Предложенные технологические параметры процесса получения оксида алюминия высокой чистоты электрохимическим методом в водных растворах солей аммония были зарегистрированы в виде следующих охранных документов:

а) Патент на изобретение RU 2538606 «Способ получения высокочистого оксида алюминия электролизом» (Приложение Д);

б) Патент на изобретение RU 2630212 «Способ получения альфа-оксида алюминия высокой чистоты» (Приложение Е).

Актом от «28» августа 2017 г. (Приложение Ж) промышленных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой чистоты (ООО НПП ВакЭТО) подтверждается пригодность полученной опытно-экспериментальной партии оксида алюминия для производства монокристаллического корунда и специальных типов керамики.

Актом от «11» декабря 2017 г. (Приложение И) проведения опытно-промышленных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой чистоты (ООО «СУАЛ-ПМ») подтверждается:

а) разработка комплекта технологической документации, обеспечивающей реализацию технологии в опытно-промышленном и промышленном масштабах, в том числе: эскизная конструкторская документация на экспериментальный образец установки получения оксида алюминия высокой чистоты Э.15.01.00.00; лабораторный технологический регламент синтеза оксида алюминия высокой чистоты ЛТР-3527202/ОАВЧ; программа и методика исследования физико-химических свойств образцов оксида алюминия 3527202.Э4.ФХС ПМ; маршрутная карта технологического процесса производства оксида алюминия высокой чистоты ПР.МК-3527202.ОАВЧ;

б) проведение оценки капитальных и эксплуатационных затрат разработанной технологии и подготовки технико-экономического

обоснования производства оксида алюминия высокой чистоты объемом 5 т/мес, результаты расчетов которого свидетельствуют о рентабельности и целесообразности промышленного внедрения разработанной технологии;

в) пригодность полученной опытно–экспериментальной партии оксида алюминия для основных сфер применения, к которым относятся: производство монокристаллического корунда; производство светодиодов и полупроводниковой техники; производство катализаторов и специальных огнеупорных материалов.

Заключение

1 В процессе анализа литературных данных было выявлено, что электрохимический метод окисления алюминия в сравнении с аналогичными методами обладает рядом преимуществ, к которым относятся: простота конструкции основного аппарата окисления; доступность исходного сырья; высокая безопасность процесса; гарантированная чистота конечного продукта. Основываясь на полученных результатах, электрохимический метод был выбран как основной способ окисления алюминия для разработки технологии получения оксида алюминия высокой чистоты.

2 Установлен и экспериментально подтвержден механизм очистки алюминиевых электродов, который заключается в растворении с поверхности алюминиевого анода примесей, электроположительнее алюминия, с образованием водорастворимых солей, при условии использования в качестве электролита концентрированных водных растворов солей аммония.

3 Определен оптимальный режим подачи электрического тока, обеспечивающий эффективное анодное растворение алюминия в водных растворах с одновременным поддержанием стабильного напряжения на электролизной ванне (путем депассивации электродов), который достигается путем использования реверсивной подачи тока полностью 0,06–0,10 А/см² со сменой полярности электродов продолжительностью 1 мин.

4 Установлено влияние концентрации солей аммония (NH_4Cl и NH_4NO_3) в электролите на скорость наступления порога коагуляции и распределение объемных долей отдельных зон, образующихся в электролизной ванне. При концентрации солей аммония 1–15 масс. % соотношение зон золя, перехода и осадка соответственно составляет, об. %: 20–25; 60–65, 15–20. При концентрации солей аммония 15–25 масс. %, устанавливается следующее соотношение зон, об. %: 30–35, 45–50, 20–25. А при концентрации солей аммония 25 масс. % и выше, соотношение рабочих зон будет составлять, об. %: 65–70, 0–5, 25–35.

5 Разработана и изготовлена опытно–промышленная установка получения оксида алюминия высокой чистоты, включающая в себя следующие функциональные блоки: блок окисления алюминия; блок обработки промежуточного продукта; блок термической обработки продукта.

6 Разработан и опробован способ рафинирования электролита в процессе анодного растворения алюминия, который заключается в удалении первой партии гидроксида алюминия в первые 24 ч работы с момента запуска электролизной ванны.

7 Определены оптимальные параметры процессов обработки гидроксида алюминия, которые позволяют наиболее полно удалить остаточные примеси электролита и обеспечивают равномерность фазового состава оксида алюминия. Процесс промывки гидроксида алюминия должен осуществляться в две стадии с массовым отношением гидроксида алюминия к промывной воде равным 1 : 2. Процесс термической обработки должен осуществляться путем предварительной сушки гидроксида алюминия в течение 12 ч при температуре 250 °С и прокалки продукта в течение в течение 15 – 21 ч при температуре 1200 °С с обеспечением перемешивания каждые 3 ч.

8 Проведены опытно–промышленные испытания разработанной технологии получения оксида алюминия высокой чистоты на основе электрохимического метода окисления с использованием определенных оптимальных технологических параметров. В результате проведения опытно–промышленных испытаний была получена опытно–экспериментальная партия оксида алюминия с суммарным содержанием примесей (Si, K, Na, Fe, Ni, Cr, Ca, Mg, Ti, Cu, Zn, Zr, Y, Mn, Ga) до 50 ppm в количестве 150 кг. Фазовый состав полученного оксида алюминия соответствует альфа–модификации. Средний размер частиц составляет 40–60 мкм, медианный диаметр находится в интервале 40–45 мкм. Полученный оксид алюминия соответствует НРА категории 4N и пригоден для основных сфер применения, в том числе для производства монокристаллического корунда.

Список использованных источников

1 High-purity alumina (HPA) market potential and Orbite's competitive advantages // Alumina and high-purity alumina production / Orbite – 2012. – URL: https://issuu.com/e_generation/docs/aluminum_from_clay_or_ash (дата обращения: 01.02.2018).

2 Гурская А.А. Разработка методов и средств контроля высокочистого синтетического корунда и технологических средств для его получения: дис. канд. тех. наук: 05.11.13. – Москва, 2008. – 197 с.

3 Фильцов Р. Корунд чистой воды / Прямые инвестиции. – 2012. – № 1 (117). – С. 42–43.

4 Рыбкина Е.А. Рынок синтезированных монокристаллов (сапфиров): реалии и перспективы / Инновации. – 2016. – № 9 (215). – С. 106 – 110.

5 LEDinside: Top 10 LED Market Trends in 2016 // LEDinside – 2015. – URL: <http://www.ledinside.com/node/24123> (дата обращения: 01.02.2018).

6 Люминесценция и спектроскопия возбуждения в структурах, сформированных на основе пористого анодного оксида алюминия / И.А Николаенко, Т.И. Ореховская, Л.С. Степанова и др. // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники – 2011. – № 3 (57). – С. 92 – 97.

7 Properties of low-temperature-sintered high purity α -alumina ceramics / P. Rao, M. Iwasa, I. Kondoh // Journal of Material Science Letters. – 2000. – Vol. 19. P. 543 – 545.

8 Institutional Investor Information Pack // Company Presentation «Meeting a Sapphire Future» January 2017 / Altech Chemicals Limited (ASX: ATC). – 2017. – URL: <https://www.altechchemicals.com/sites/altechchemicals.com/files/presentation/Pres%20ATC%20ASX%20Institutional%20Investor%20Information%20Pack%2021%20Jan%202017%20rev2.pdf> (дата обращения: 01.02.2018).

9 Outstanding aluminium solvent extraction test work results (ASX: CLL) // Collierina Cobalt Limited – 2017. – URL: <https://www.asx.com.au/asxpdf/20171024/pdf/43nj0wcmp8c5r0.pdf> (дата обращения: 01.02.2018).

10 High Purity Alumina Market Research Report // Forecast to 2022 / Market Research Future – 2018. – URL: <https://www.pdf-archive.com/2018/01/03/high-purity-alumina-market/high-purity-alumina-market.pdf> (дата обращения: 01.02.2018).

11 Pure genius? How new technology could shake up HPA supply / Industrial Minerals – 2017. – Vol. 2 – P. 31 – 35

12 Использование алкогольного оксида алюминия в качестве сырья для получения лейкосапфира / О.А. Сычева, С.А. Коньков, В.П. Букалов и др. // Бутлеровские сообщения – 2011. – № 15. – С. 49 – 64.

13 Development of New High-Purity Alumina / S. Fujiwara, Y. Tamura, H. Maki et al. // Sumitomo Kagaku. – 2007. – Vol. 1. – P. 1 – 10.

14 High Purity Alumina Powder // Product / Zibo Dongda Chemical Co. – 2017. – URL: <http://www.honghechem.com/High-purity-alumina-powder.html> (дата обращения: 01.02.2018).

15 High purity alumina (HPA) market // ASX Announcement and Media release / Australia Minerals and Mining Group (AMMG) – 2014. – URL: <http://hotcopper.com.au/documentdownload?id=uOMxKKzFkiWRTLKhOROKAxjvTE4P6wi5pmGNoZIJ2%2Fk%3D> (дата обращения: 01.02.2018).

16 A Breakthrough Process for Making High Purity Alumina // Polar Sapphire – 2016. URL: http://events.cleantech.com/wp-content/uploads/2017/02/CFSF17_Polar-Sapphire_Scott-Nichol.pdf (дата обращения: 01.02.2018).

17 Бетехтин А.Г. Курс минералогии. 3–е изд., испр. – М.: КДУ, 2007. – 736 с.

18 Москвитин В.И., Николаев И.В., Фомин Б.А. Metallurgy легких металлов. – М.: Интернет Инжиниринг, 2005. – 416 с.

19 Минцис М.Я., Николаев И.В., Сиразутдинов Г.А. Производство глинозема. – Новосибирск: Наука, 2012. – 252 с.

20 Производство глинозема. / Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А. и др. М.: Metallurgy, 1978. – 344 с.

21 Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. – М.: Наука, 1982. – 208 с.

22 ГОСТ 30558–98. Глинозем металлургический. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2011. – 7 с.

23 ГОСТ 30559–98. Глинозем неметаллургический. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 2000. – 10 с.

24 Киров С.С. Исследование и совершенствование технологии глубокого обескремнивания алюминатных растворов: дис. канд. тех. наук: 05.16.02. – Москва, 2012. – 149 с.

25 Пат. 2438978 Российская Федерация C01F 7/46. Способ получения высокочистого α -оксида алюминия. / Мизуно Д., Мацуба Т., Ямамото С. и др.; заявитель и патентообладатель: НИППОН Лайт Металл Компани, ЛТД. – 2009127110/05, 04.12.2007; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1 – 32 с.

26 Pat. 4120943 United States C01F 7/02. Process for producing pseudo-boehmite. / Iwaisako T., Yamaguchi N., Yomogida H et al.; Applicant: Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha. – 456389, 29.03.1974; public. 17.10.1978 – 12 p.

27 Пат. 2077157 Российская Федерация C01F 7/02. Способ получения мелкокристаллического корунда. / Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Торбин С.Н. и др.; заявитель и патентообладатель: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. – 94 94040641, 11.11.1994; опубл. 10.04.1997 – 1 с.

28 Пат. 2092438 Российская Федерация C01F 7/02. Способ получения мелкокристаллического корунда. / Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Зуй А.И. и др.; заявитель и патентообладатель: Химический факультет МГУ. – 96104641/25, 06.03.1996; опубл. 10.10.1997 – 3 с.

29 Пат. 2167817 Российская Федерация C01F 7/02. Способ получения мелкокристаллического корунда. / Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Торбин С.Н.; заявитель и патентообладатель: Химический факультет МГУ. – 99112310/12, 02.06.1999; опубл. 10.05.2001, Бюл. № 1 – 3 с.

30 Аграновский А.А., Ключанов Л.А., Насыров Г.З. Алуниты – комплексное сырье алюминиевой промышленности. – М.: Metallurgia, 1989. – 144 с.

31 Испытание экспериментального комплекса получения глинозема по кислотному способу из высококремнистого алюминиевого сырья / Балмаев Б.Г., Пак В.И., Иванов М.А. и др. // IX Международный конгресс «Цветные металлы и минералы». Сборник докладов. – Красноярск (Россия) 11–15 сентября. – 2017. С. 184–185

32 Разработка технологии получения концентрата для производства глинозема из высококремнистого нефелинового сырья / Т.Н. Мухина, В.В. Марчевская, С.А. Виноградов // Обогащение руд. – 2016. – № 3. – 22–28

33 Иванов М.А., Божко Г.Г., Сенюта А.С. Получение «чернового» глинозема из российского высококремнистого сырья / XXII Конференция «Алюминий Сибири». Сборник докладов. – Красноярск (Россия) 13–16 сентября. – 2016. – С. 50–51.

34 Пак В.И., Киров С.С., Сенюта А.С. Изучение возможности щелочной очистки «чернового» глинозема / XXII Конференция «Алюминий Сибири». Сборник докладов. – Красноярск (Россия) 13–16 сентября. – 2016. – С. 52–53.

35 Пат. 2554136 Российская Федерация С01F 7/02. Способ получения глинозема. / Сенюта А.С., Панов А.В.; заявитель и заявитель и патентообладатель: ООО «РУСАЛ ИТЦ». – 2013151919/05, 20.07.2012; опубл. 27.05.2015, Бюл. № 18 – 4 с.

36 Пат. 2570077 Российская Федерация С01F 7/22. Способ получения глинозема. / Сенюта А.С., Панов А.В., Сусс А.Г. и др.; заявитель и заявитель и патентообладатель: ООО «РУСАЛ ИТЦ». – 2013151914/05, 01.08.2012; опубл. 10.12.2015, Бюл. № 34 – 3 с.

37 Получение наноразмерного бемита гидролизом гексагидрата хлорида алюминия в гидротермальных условиях / М.В. Батыгина, Н.М. Добрынкин, А.С. Носков // Цветные металлы. – 2017. – № 2. – С. 51–55.

38 Pat. WO 2008/141423 A1 PCT IPC C22B 21/00. Processes for extracting aluminum and iron from aluminous ores / Boudreault R., Alex S., Sotto F.; Applicant: Ex-Ploration Orbite VSPA Inc. – PCT/CA2008/000877, 21.05.2007; public. 27.11.2008 – 32 p.

39 Пат. 2471010 Российская Федерация C22B 21/00. Способ извлечения алюминия и железа из глиноземистых руд. / Будро Р., Алекс С., Биазотто Фабьен; заявитель и патентообладатель: ОРБИТ ЭЛЮМИНЭ ИНК. – 2009147266/02, 07.05.2008; опубл. 21.12.2009, Бюл. № 36 – 16 с.

40 Tan. I. High Purity Alumina – Use in Non-Metallurgical Application / I. Tan // 5th Asian Bauxite & Alumina Conference. Conference materials. – Singapore 22–23 October. – 2015.

41 Bankable feasibility study confirms Altech’s high purity alumina (HPA) project // ASX Announcement and Media release / Altech Chemicals – 2015. – URL: <https://www.asx.com.au/asxpdf/20150629/pdf/42zgs67xs048k6.pdf> (дата обращения: 01.02.2018).

42 Пат. 2574247 Российская Федерация C01F 7/26. Способ переработки глиноземосодержащего сырья и способ вскрытия глиноземосодержащего сырья при его переработке / Хамизов Р.Х., Морошкина Л.П., Власовских Н.С. и др.; заявитель и патентообладатель: ООО «НьюКем Текнолоджи». – 2014140246/05, 06.10.2014; опубл. 10.02.2016, Бюл. № 4 – 34 с.

43 Гинсберг Г. Алюминий. – М.: Metallurgia, 1968. – 109 с.

44 Позин М.Е. Технология минеральных солей, ч. 1. – Л. Химия, 1974. – 792 с.

45 Пат. 1350995 Российская Федерация C01F 7/42. Способ получения оксида алюминия. / Озеряная И.Н., Шардаков Н.Т.; заявитель и патентообладатель: Институт электрохимии Уральского научного центра АН СССР. – 3986937/02, 02.10.1985; опубл. 27.06.1999 – 1 с.

46 Пат. 2223221 Российская Федерация C01F 7/428. Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода. / Берш А.В., Жуков Н.Н., Иванов Ю.Л. и др.; заявитель и патентообладатель: ЗАО «Фирма Риком СПб».

– 2003103784, 02.11.2003; опублик. 02.10.2004 – 5 с.

47 Пат. 2278077 Российская Федерация С01F 7/42. Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода и устройство для его осуществления. / Берш А.В., Иванов Ю.Л., Мазалов Ю.А. и др. заявитель и патентообладатель: Берш А.В. и др. – 2005121562/15, 11.07.2005; опублик. 20.06.2006, Бюл. № 17 – 12 с.

48 Власкин М.С. Реактор гидротермального окисления алюминия непрерывного действия и энергетическая установка на его основе: дис. канд. тех. наук: 05.14.01. – Москва, 2012. – 163 с.

49 ГОСТ 11069–2001. Алюминий первичный. Марки. – М.: Стандартинформ, 2008. – 8 с.

50 Preparation of high pure and micron-sized α -Al₂O₃ powder by activated aluminium hydrolysis method / R. Tao, Y. Zhao, Z. Hong Jia et al. // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1. – P. 89–92.

51 Стадничук В.И. Кинетика окисления алюминиевого порошка при различных скоростях его нагрева / Образование, Наука, Производство и Управление. – 2011. – № 1. – С. 76–80.

52 Пат. 2388686 Российская Федерация С01В 13/34. Способ получения оксидов металлов / Тихонов В.И., Коробко А.Н. заявитель и патентообладатель: ИТЦ ООО «СИТИС». – 2008134813/15, 25.08.2008; опублик. 10.05.2010, Бюл. № 13 – 8 с.

53 Пат. 2528979 Российская Федерация С01F 7/02. Способ получения альфа-фазы оксида алюминия / Тихонов В.И., Романов В.В. заявитель и патентообладатель: ООО «ПРИМА». – 2013121849/04, 13.05.2013; опублик. 20.09.2014, Бюл. № 26 – 8 с.

54 Завод нанокорунд для производства сверхчистого оксида алюминия // Оборудование и технологии роста кристаллов / ОАО НИИ «Изотерм». – 2010. – URL: http://www.nii-izoterm.ru/files/zavod_nanokorund.pdf (дата обращения: 01.02.2018).

55 Инновационная технология производства оксида алюминия чистотой 99,999 % // Прима 107. – 2013. – URL: <http://www.al2o3.com/data/uploads/files/prima-presentation.pdf> (дата обращения: 01.02.2018).

56 Сударикова Е. Ю. Получение прекурсоров и синтез из них порошков высокочистого оксида алюминия: дис. канд. хим. наук: 05.17.01. – Москва, 2009. – 183 с.

57 Марченко И.Н. Синтез и коллоидно–химические свойства гидрозолей бемита и смешанных дисперсий $Al(OH)_3-ZnO$: дис. канд. тех. наук: 02.00.11. – Москва, 2017. – 114 с.

58 ГОСТ 9805–84. Спирт изопропиловый. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1998. – 16 с.

59 Беляев А.П., Гохштейн М.Б., Мараев С.Е. Рафинирование и литье первичного алюминия. – М.: Металлургия, 1966. – 76 с.

60 Баймаков Ю.В., Ветюков М.М. Электролиз расплавленных солей. – М.: Металлургия, 1966. – 560 с.

61 Ветюков М.М., Цыплаков А.М. Электрометаллургия алюминия и магния. – М.: Металлургия, 1987. – 320 с.

62 Серёдкин Ю.Г. Разработка электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты – сырья для производства лейкосапфиров: дис. канд. тех. наук: 05.16.02. – Москва, 2009. – 131 с.

63 Середкин Ю.Г., Лысенко А.П. Разработка технологии получения тонкодисперсного гидроксида алюминия электролитическим способом / Цветные металлы. – 2013. – № 5. – С. 49–57.

64 Пат. 2366608 Российская Федерация С01F 7/42. Способ получения оксида алюминия, пригодного для производства монокристаллов корунда. / Лысенко А.П., Бекишев В.А., Середкин Ю.Г. и др.; заявитель и патентообладатель: Лысенко А.П. и др. – 2008118117/15, 08.05.2008; опублик. 10.09.2009, Бюл. № 25 – 5 с.

65 Пат. 2466937 Российская Федерация С01F 7/42. Способ получения оксида алюминия, пригодного для производства искусственных кристаллов

корунда. / Лысенко А.П., Бекишев В.А., Середкин Ю.Г.; заявитель и патентообладатель: Лысенко А.П. и др. – 2010152263/05, 21.12.2010; опубл. 20.11.2012, Бюл. № 32 – 7 с.

66 Беляев А.И., Бочвар О.С. Металловедение алюминия и его сплавов. – М.: Металлургия, 1983. – 280 с.

67 Исследования и разработка технологии получения высокочистого оксида алюминия и водорода путем взаимодействия с водой. // Индустриальные нагреватели и термическая обработка металлов. / Calameo. – URL: <http://ru.calameo.com/books/00171461309f1cef9887c> (дата обращения: 01.02.2018).

68 Иконников В.К., Кириллов А.И., Харченко С.С. Термодинамическая эффективность энергоустановок с топливными элементами, использующими продукты гидротермального окисления алюминия / Четвертая российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики». Сборник материалов конференции. – Санкт-Петербург (Россия) 26–28 ноября. – 2007. – С. 1–3.

69 Школьников Е. И. Что такое алюмоэнергетика. / Экология и жизнь. – 2010. – № 7. – С. 57–62.

70 Окисление алюминия водой для эффективного производства электроэнергии / Е. И. Школьников, А. З. Жук, Б. М. Булычев и др. – М.: Наука, 2012. – 173 с.

71 Ситкин А.И. Технология и оборудование производств бризантных взрывчатых веществ. – Казань: КНИТУ, 2011. – 147 с.

72 Пат. 2363659 Российская Федерация С01F 7/42. Способ получения бемита и водорода. / Берш А.В., Иванов Ю.Л., Мазалов Ю.А. и др. заявитель и патентообладатель: Берш А.В и др. – 2007146570/15, 18.12.2007; опубл. 10.08.2009, Бюл. № 22 – 13 с.

73 Григоренко А.В. Исследование химической чистоты оксида алюминия получаемого на экспериментальном образце установки с использованием гидротермального окисления алюминия и

высокотемпературной вакуумной обработки / XIII Российская ежегодная конференция «Физико–химия и технология неорганических материалов». Сборник материалов. – Москва (Россия) 18–21 октября. – 2016. – С. 145–146.

74 Кобахидзе В.В. Тепловая работа и конструкции печей цветной металлургии. – М.: МИСиС, 1994. – 356 с.

75 Стародуб В.И. Общая химия. Учебное пособие. – Харьков: Фолио, 2007. – 378 с.

76 Коррозия и защита металлов. Часть 1. Химическая коррозия металлов / Азаренков Н.А., Литовченко С.В., Неклюдов И.М. и др. – Харьков: ХНУ, 2007. – 187 с.

77 Наливайко А.Ю., А.П. Лысенко. Сравнительный анализ гидротермального и электрохимического способов получения Al_2O_3 высокой чистоты из алюминия марки «АВЧ» / Цветная металлургия: материалы XII международной научно–практической конференции «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов». – Москва (Россия) 12 ноября. – 2015. – С. 22–23.

78 Химия: растворы, растворы электролитов, электрохимические процессы / В.В. Грушина, Е.А. Елисеева, А.А. Литманович и др. – М.: Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), 2014. – 144 с.

79 Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия – Л.: Химия, 1970. – 608 с.

80 Беляев А.И., Фирсанова Л.А. Одновалентный алюминий в металлургических процессах – М.: Металлургиздат, 1959. – 142 с.

81 Лысенко А.П., Наливайко А.Ю. Механизм получения гидроксида алюминия в электролизере и коагуляция мелких частиц во время седиментации в токопроводящих солевых растворах / Цветные металлы. – 2015. – № 1. – С. 49–53.

82 Свиридов В.В. Химическое осаждение металлов из водных растворов – Минск: изд-во «Университетское», 1987. – 270 с.

83 Теория и технология электрометаллургических процессов / Ю.В. Борисоглебский, М.М. Ветюков, В.И. Москвитин и др. – М.: Интермет Инжиниринг, 2010. – 240 с.

84 ТУ 11-ЕТ0.021.051ТУ–76. Дозированные гранулы алюминия. Технические условия. – М.: Гирмет, 2009. – 23 с.

85 ГОСТ 7871–75. Проволока сварочная из алюминия и алюминиевых сплавов. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 15 с.

86 Лысенко А.П., Наливайко А.Ю. Оптимизация процесса электролиза при получении оксида алюминия высокой чистоты с использованием электрохимического метода окисления алюминия / Цветные металлы. – 2017. – № 1. – С. 28–32.

87 Schlueter H., Zuechner H., Braun R. Diffusion of Hydrogen in Aluminium / Zeitschrift fuer Physikalische Chemie. – 1993. – Vol. 181. – P. 103-110.

88 Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions / Snizhkoa L.O., Yerokhin A.L., Pilkington A. et al. // Electrochimica Acta. – 2004. Vol. 49. – P. 2085–2095.

89 Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия – М.: Высшая школа, 2007. – 320 с.

90 Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии – М.: Академия, 2007. – 240с.

91 Мартынова Е.В., Чекин Г.В. Физическая химия и коллоидная химия – Брянск: ГСХА, 2014. – 92 с.

92 Наливайко А.Ю., Лысенко А.П. Разработка и создание экспериментального образца установки получения оксида алюминия высокой чистоты, предназначенного для отработки электрохимической технологии / Цветная металлургия: материалы XIII международной научно–практической конференции «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов». – Москва (Россия) 10 ноября. – 2016 – С. 33–34.

93 ГОСТ 10667–90 Стекло органическое листовое. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 35 с.

- 94 ГОСТ 7798–70. Болты с шестигранной головкой класса точности В. Конструкция и размеры. – М.: Стандартиформ, 2010. – 8 с.
- 95 ГОСТ 28818–90. Материалы шлифовальные из электрокорунда. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 8 с.
- 96 Процессы и аппараты глиноземного производства / Н.И. Еремин, А.Н. Наумчик, В.Г. Казаков и др. – М.: Металлургия, 1980. – 360 с.
- 97 ГОСТ 22867–77 Аммоний азотнокислый. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1997. – 23 с.
- 98 ГОСТ 3773–72 Аммоний хлористый. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2007. – 8 с.
- 99 Милеев Л. Трубы – вены инженерных систем / Технологии строительства. – 2004. – № 4. – С. 1–4
- 100 Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
- 101 Пат. 2126365 Российская Федерация С02F 1/25. Способ очистки природных и сточных вод. / Терентьев В.И., Караван С.В., Пинчук О.А. и др.; заявитель и патентообладатель: Санкт-Петербургское государственное унитарное предприятие «Инженерный Центр Водоканал». – 97114109/25, 07.08.1997; опубл. 20.02.1999 – 4 с.
- 102 Стась Н. Ф. Зависимость свойств гидроксида алюминия от способа его получения. / Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 6. – С. 1–7.
- 103 Структурные особенности высокодисперсного псевдобемита, полученного золь–гель методом / Шефер К.И., Яценко Д.А., Цыбуля С.В. и др. // Журнал структурной химии. – 2010. – № 2. – С. 337–341.
- 104 Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И. Динамика характеристик дисперсности гидроксида алюминия, полученного электрохимическим методом, во времени / Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – С. 196–198.

105 Формирование и механические свойства алюмоокислородной керамики на основе микро- и наночастиц оксида алюминия / Земцова Е.Г., Мони́н А.В., Смирнов В.М. и др. // Физическая мезомеханика. – 2014. – № 6 – С. 53–58.

106 Манелис Г.Б., Назин Г. М. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. – М.: Наука, 1996. – 233 с.

107 Воробьев И.Б., Киров С.С. Дегидратация тонкодисперсного гидроксида алюминия различного фазового состава / Научно–практическая конференция «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании». Сборник научных трудов. – Одесса (Украина) 20–27 декабря. – 2010 г. – С. 38–40

108 Оценка пригодности оксида алюминия, полученного электрохимическим окислением, для производства лейкосапфира / А.Ю Наливайко, А.П. Лысенко, В.И Пак и др. // Новые огнеупоры. – 2018. – № 2. – С. 42–46.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Свидетельство о регистрации ноу-хау «Устройство промывного сепаратора, предназначенного для обработки промежуточного продукта при получении α -оксида алюминия высокой чистоты»



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «7» апреля 2014 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

УСТРОЙСТВО ПРОМЫВНОГО СЕПАРАТОРА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ α -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ


Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: **Лысенко Андрей Павлович**
Наливайко Антон Юрьевич



Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 35-341-2014 ОИС от «20» ноября 2014 г.

Проректор по науке и инновациям


/М.Р. Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Свидетельство о регистрации ноу-хау «Способ рафинирования электролита в технологическом процессе получения высокочистого оксида алюминия электрохимическим методом»



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

Способ рафинирования электролита в технологическом процессе получения высокочистого оксида алюминия электрохимическим методом

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: **Лысенко Андрей Павлович,
Наливайко Антон Юрьевич**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 06-341-2017 ОИС от “ 30 ” июня 2017 г



Проректор по науке и инновациям

/М.Р. Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Патент на изобретение RU 2608489 «Устройство для получения гидроксида алюминия»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2608489


Устройство для получения гидроксида алюминия

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Лысенко Андрей Павлович (RU),
Наливайко Антон Юрьевич (RU)*

Заявка № 2015149046
Приоритет изобретения 17 ноября 2015 г.
Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 18 января 2017 г.
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 17 ноября 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев



ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Патент на изобретение RU 2637843 «Устройство для получения порошкообразного оксида алюминия высокой чистоты»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2637843


Устройство для получения порошкообразного оксида алюминия высокой чистоты

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Лысенко Андрей Павлович (RU),
Наливайко Антон Юрьевич (RU)*

Заявка № 2016123092
Приоритет изобретения 10 июня 2016 г.
Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 07 декабря 2017 г.
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 10 июня 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Изrael



ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Патент на изобретение RU 2538606 «Способ получения высокочистого оксида алюминия электролизом»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2538606

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU), Общество с ограниченной ответственностью "Альтаир" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013158518

Приоритет изобретения 30 декабря 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 21 ноября 2014 г.

Срок действия патента истекает 30 декабря 2033 г.

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий

Handwritten signature of L.L. Kiriy in black ink.



ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Патент на изобретение RU 2630212 «Способ получения альфа-оксида алюминия высокой чистоты»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2630212


Способ получения альфа-оксида алюминия высокой чистоты

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Лысенко Андрей Павлович (RU),
Наливайко Антон Юрьевич (RU)*

Заявка № 2016149744
Приоритет изобретения 19 декабря 2016 г.
Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 06 сентября 2017 г.
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 19 декабря 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности


 Г.П. Ивлиев



ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Акт промышленных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой чистоты

	ВакЭТО	Вакуумное Электротермическое Оборудование	(495) 797 67 81 mail@vaceto.ru www.vaceto.ru
ООО «Научно-производственное предприятие ВакЭТО» (ООО НПП ВакЭТО) ИНН 7710349085 / КПП 775101001 142704, г. Москва, п. Мосрентген, Институтский проезд, д.2			
АКТ промышленных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой чистоты			
«28» августа 2017 г.	г. Москва		
Настоящий акт составлен по результатам промышленных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой чистоты на основе электрохимического метода окисления, предложенной и подробно описанной в диссертационной работе А.Ю. Наливайко.			
Место проведения испытаний: ООО НПП ВакЭТО, г. Москва, п. Мосрентген, пос. завода Мосрентген, Институтский проезд, д. 2, ангар Л			
Период проведения испытаний: 18.01.2016 г. – 28.08.2017 г.			
Состав комиссии по контролю испытаний:			
Начальник участка ООО НПП ВакЭТО	Свиридов Андрей Васильевич		
Заведующий каф. ЦМиЗ НИТУ «МИСиС»	Тарасов Вадим Петрович		
Доцент каф. ЦМиЗ НИТУ «МИСиС»	Лысенко Андрей Павлович		
Ассистент каф. ЦМиЗ НИТУ «МИСиС»	Наливайко Антон Юрьевич		
Описание промышленных испытаний:			
Испытания проводились на опытно–промышленной установке получения оксида алюминия высокой чистоты, состоящей из следующих функциональных блоков: блок окисления алюминия; блок обработки промежуточного продукта; блок термической обработки продукта. В качестве исходного сырья использовался чушковой алюминий марки «А99» по ГОСТ 11069–2001. В качестве электролита использовался 25 масс. % водный раствор нитрат аммония (NH ₄ NO ₃ марка «х.ч» по ГОСТ 22867–77).			
	Российский производитель вакуумного термического и криогенного оборудования		Страница 1 из 4



Испытания проводились с соблюдением следующих технологических параметров:

1. Процесс электролиза осуществлялся при плотности тока $0,08 - 0,10 \text{ A/cm}^2$ с интервалом смены полярности электродов равным 1 мин. В качестве электролита использовался 25 масс. % водный раствор нитрата аммония (NH_4NO_3). При запуске электролизера первая партия гидроксида алюминия, полученная в течение 24 ч, была удалена с целью рафинирования электролита.

2. Процесс промывки гидроксида алюминия осуществлялся на промывном сепараторе в двухстадийном режиме с отношением гидроксида алюминия к промывной воде равным 1 : 2 на каждой стадии. Процесс термической обработки осуществлялся путем предварительной сушки гидроксида алюминия в течение 12 ч при температуре $250 \text{ }^\circ\text{C}$ и последующего прокаливания в муфельной печи в течение 15 ч (без учета 2 ч выхода на рабочую температуру) при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ с обеспечением ручного перемешивания продукта каждые 3 ч.

Результаты промышленных испытаний:

В результате проведения испытаний была получена партия порошкообразного оксида алюминия высокой чистоты в количестве 150 кг.

Контроль химического состава оксида алюминия (20 параллельных испытаний) осуществлялся методом искровой масс-спектрометрии при помощи масс-спектрометра JMS-01-BM2 фирмы JEOL (Япония). Содержание основного компонента (Al_2O_3) в продукте составило не менее 99,995 масс. % (контролируемые примеси: Si, K, Na, Fe, Ni, Cr, Ca, Mg, Ti, Cu, Zn, Zr, Y, Mn, Ga, B, Co, Li).

Фазовый анализ продукта (20 параллельных испытаний), осуществляемый с помощью ARL 9900 Workstation IP3600 (США), показал наличие кристаллической фазы α -оксида алюминия (корунда) и отсутствие других фаз.

Из полученного оксида алюминия высокой чистоты методом высокотемпературного спекания в вакуумной печи ВОж-16-22 (разраб. ООО НПП ВакЭТО) в атмосфере азота было получено 10 кг перспективной керамики состава $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$, соответствующей по своим эксплуатационным характеристикам керамике марки ALON™.

Выводы:

1. На базе ООО НПП ВакЭТО проведены промышленные испытания технологии получения оксида алюминия высокой чистоты, с использованием электрохимического метода окисления. Промышленные испытания проводились на опытно-промышленной установке получения оксида алюминия высокой чистоты.
2. Получено 150 кг оксида алюминия высокой чистоты (α -модификация; содержание Al_2O_3 : не менее 99,995 масс. %; суммарное содержание примесей: менее 100 ppm), который соответствует по международной классификации НРА категорий 4N и 4N5. Полученный оксид алюминия пригоден для основных сфер применения: производство синтетических сапфиров и получение специальных типов керамики.
3. С подписанием настоящего акта промышленные испытания технологии получения оксида алюминия высокой чистоты, предложенной и подробно описанной в диссертационной работе А.Ю. Наливайко, считать выполненными.

Приложение: Изображение экспериментальной установки получения оксида алюминия высокой чистоты (г. Москва, п. Мосрентген)

от **ООО НПП ВакЭТО:**

Директор
М.П.



О.Б. Минков

Начальник участка

А.В. Свиридов

от **НИТУ «МИСиС»:**

Проректор по науке и инновациям
М.П.

Заведующий каф. ЦМиЗ

Доцент каф. ЦМиЗ

Ассистент каф. ЦМиЗ



М.Р. Филонов

В.П. Тарасов

А.П. Лысенко

А.Ю. Наливайко

ПРИЛОЖЕНИЕ

к Акту от «28» августа 2017 г. промышленных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой чистоты



Российский производитель
вакуумного термического и криогенного оборудования

Страница 4 из 4

ПРИЛОЖЕНИЕ И

Акт проведения опытно–промышленных испытаний технологии получения оксида алюминия высокой



УТВЕРЖДАЮ

Директор филиала «Центр Инноваций»
ООО «СУАЛ–ПМ»



С.В. Змановский

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
НИТУ «МИСиС»



М.Р. Филонов

А К Т

проведения опытно–промышленных испытаний
технологии получения оксида алюминия высокой чистоты
от «11» декабря 2017 г.

Настоящим актом подтверждается проведение совместных прикладных научных исследований по разработке технологии получения оксида алюминия высокой чистоты (далее – ПНИ), выполняемых в рамках исполнения обязательств по Соглашению от «23» октября 2014 г. № 14.578.21.0072 о предоставлении субсидии между Минобрнауки России и НИТУ «МИСиС» (индустриальный партнер: ООО «СУАЛ–ПМ»).

В процессе выполнения ПНИ была разработана и изготовлена экспериментальная установка получения оксида алюминия высокой чистоты (УНПБ «Теплый Стан» / ООО НПП ВакЭТО, п. Мосрентген), которая включает в себя: блок окисления алюминия, блок обработки промежуточного продукта и блок термической обработки продукта. Для определения технологических параметров разрабатываемой технологии получения оксида алюминия высокой чистоты на экспериментальной установке были проведены следующие исследования и испытания:

– экспериментальные исследования, в результате которых были определены основные технологические параметры процесса электролиза (плотность тока и режим его подачи, состав и концентрация электролита, периодичность выгрузки промежуточного продукта), процесса обработки гидроксида алюминия (стадийность, количество используемых материалов) и процесса термической обработки;

– исследования влияния химического состава исходных реактивов на качественные показатели технологии, в результате которых были сформированы научно–технические

принципы процесса рафинирования электролита и определены требования к исходному сырью и вспомогательным материалам;

– исследования по определению окончательных технологических параметров технологии, в результате которых была произведена корректировка конструкции экспериментальной установки получения оксида алюминия высокой чистоты и разработаны специальные меры защиты от загрязнения оксида алюминия нежелательными побочными продуктами.

Основываясь на результатах экспериментальных исследований по определению оптимальных параметров технологических процессов, подробно описанных в диссертационной работе А.Ю. Наливайко, были проведены испытания технических характеристик экспериментальной установки получения оксида алюминия высокой чистоты, результаты которых представлены в таблице:

Параметр	Единица измерения	Измеренное значение
Производительность по оксиду алюминия	кг/сутки (24 часа)	1,57
Расход электроэнергии	кВт / 1 кг оксида алюминия	40,51
Расход алюминия	кг/сутки (24 часа)	2,30
Расход дистиллированной воды	л / 1 кг оксида алюминия	27,5

По технологической схеме, изученной и описанной в диссертационной работе А.Ю. Наливайко, была получена опытно–экспериментальная партия оксида алюминия в количестве 150 кг, отвечающая следующим физико–химическим характеристикам: содержание Al_2O_3 – не менее 99,995 масс. %; суммарное содержание примесей (Si, K, Na, Fe, Ni, Cr, Ca, Mg, Ti, Cu, Zn, Zr, Y, Mn, Ga) – менее 100 ppm; средний размер – 40–60 мкм.

Наработка партии оксида алюминия осуществлялась при следующих параметрах:

Процесс	Параметры процесса
Электролиз	анодное растворение алюминия А99 в 25 масс. % водном растворе NH_4NO_3 при реверсивной подаче тока (смена полярности 1 мин.) плотностью 0,08 – 0,10 А/см ² с предварительным рафинированием электролита
Промывка	двухстадийная с отношением $Al(OH)_3 : H_2O$ равным 1 : 2 на каждой стадии
Термическая обработка	предварительная сушка при 250 °С (12 ч) и прокаливание при 1200 С (15 ч) с обеспечением перемешивания продукта каждые 3 ч

Для технологии получения оксида алюминия высокой чистоты разработан комплект технической документации, обеспечивающий ее реализацию в опытно–промышленном и промышленном масштабах. К основным документам относится:

– эскизная конструкторская документация на экспериментальный образец установки получения оксида алюминия высокой чистоты Э.15.01.00.00;

– лабораторный технологический регламент синтеза оксида алюминия высокой чистоты ЛТР–3527202/ОАВЧ;

– маршрутная карта технологического процесса производства оксида алюминия высокой чистоты ПР.МК–3527202.ОАВЧ;

– программа и методика исследования физико–химических свойств образцов оксида алюминия 3527202.Э4.ФХС ПМ.

Перечень результатов интеллектуальной деятельности, полученных в ходе выполнения ПНИ и описывающих техническую сущность разработанных решений, представлен в таблице:

Название изобретения/ноу-хау	Состояние	Документ
Способ получения высокочистого оксида алюминия электролизом	Получен патент	Патент RU 2538606 опуб. 10.01.2015 г.
Способ получения оксидной шихты, пригодной для производства цветных кристаллов корунда	Получен патент	Патент RU 2539874 опуб. 27.01.2015 г.
Устройство промывного сепаратора, предназначенного для обработки промежуточного продукта при получении α -оксида алюминия высокой чистоты	Зарегистрировано в Депозитарии ноу–хау НИТУ «МИСиС»	№ 35–341–2014 ОИС от 20.11.2014 г.
Способ интенсификации процесса гидротермального окисления металлического алюминия	Зарегистрировано в Депозитарии ноу–хау НИТУ «МИСиС»	№ 36–341–2014 ОИС от 20.11.2014 г.
Способ рафинирования электролита в технологическом процессе получения высокочистого оксида алюминия	Зарегистрировано в Депозитарии ноу–хау НИТУ «МИСиС»	№ 06–341–2017 ОИС от 30.07.2017 г.
Устройство для получения гидроксида алюминия	Получен патент	Патент RU 2608489 опуб. 18.01.2017 г.
Устройство для получения порошкообразного оксида алюминия высокой чистоты	Получен патент	Патент RU 2637843 опуб. 07.12.2017 г.
Способ получения альфа–оксида алюминия высокой чистоты	Получен патент	Патент RU 2630212 опуб. 06.09.2017 г.

Оценены капитальные и эксплуатационные затраты разрабатываемой технологии и проведено технико–экономическое обоснование производства с объемом 5 тонн / месяц. Результаты расчетов свидетельствуют о целесообразности промышленной организации производства оксида алюминия высокой чистоты по разработанной технологии, с учетом наличия спроса на оксид алюминия высокой чистоты и реализации полного объема производимого продукта.

Выводы:

1 Разработана технология получения оксида алюминия высокой чистоты, с использованием электрохимического метода окисления. Для ключевых процессов

технологии (электролиз, обработка промежуточного продукта, термическая обработка продукта) определены оптимальные технологические параметры.

2 Создана экспериментальная установка получения оксида алюминия высокой чистоты. На экспериментальной установке в опытно–промышленном масштабе опробована разработанная технология.

3 Получена опытно–экспериментальная партия оксида алюминия в количестве 150 кг. Полученный продукт имеет содержание основного компонента (Al_2O_3) более 99,995 масс. % и пригоден для основных сфер применения оксида алюминия высокой чистоты: производство монокристаллического корунда; производство светодиодов и полупроводниковой техники; производство катализаторов и специальных огнеупорных материалов.

4 Разработан комплект технической документации, обеспечивающий реализацию технологии получения оксида алюминия высокой чистоты в опытно–промышленном и промышленном масштабах.

5 Проведена оценка капитальных и эксплуатационных затрат технологии получения оксида алюминия высокой чистоты, с использованием электрохимического метода окисления. Проведено технико–экономическое обоснование производства оксида алюминия высокой чистоты с объемом 5 тонн / месяц. Результаты расчетов свидетельствуют о рентабельности промышленного внедрения разработанной технологии.

Приложения:

1 Эскизная конструкторская документация от 07.05.2015 г. на экспериментальный образец установки получения оксида алюминия высокой чистоты Э.15.01.00.00 (Листы 1, 2 из 37).

2 Лабораторный технологический регламент от 28.06.2016 г. синтеза оксида алюминия высокой чистоты ЛТР–3527202/ОАВЧ (Лист 1 из 23).

3 Маршрутная карта технологического процесса от 10.11.2016 г. производства оксида алюминия высокой чистоты ПР.МК–3527202.ОАВЧ (Лист 1 из 11).

4 Программа и методика от 04.04.2016 г. исследования физико–химических свойств образцов оксида алюминия 3527202.Э4.ФХС ПМ (Лист 1 из 12).

5 Оценка капитальных и эксплуатационных затрат от 24.06.2016 г. с учетом дополнительных устройств и достигнутых показателей качества: технология получения оксида алюминия высокой чистоты, с использованием электрохимического метода окисления (Лист 1 из 39).

6 Технико-экономическое обоснование от 26.12.2016 г. производства с объемом 5 тонн / месяц: технология получения оксида алюминия высокой чистоты, с использованием электрохимического метода окисления (Лист 1 из 21).

**Общество с ограниченной
общественностью «СУАЛ-ПМ»**

**Федеральное государственное
автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный
исследовательский технологический
университет «МИСиС»**

Руководитель внебюджетных работ ПНИ,
инженер-технолог ООО «СУАЛ-ПМ»

Руководитель профильного подразделения,
Заведующий каф. ЦМиЗ


_____ А.В. Алексеев


_____ В.П. Тарасов

Менеджер внебюджетных работ ПНИ,
инженер-конструктор ООО «СУАЛ-ПМ»

Научный руководитель ПНИ,
доцент каф. ЦМиЗ


_____ А.Г. Михайловский


_____ А.П. Лысенко

Ответственный исполнитель ПНИ,
ассистент каф. ЦМиЗ


_____ А.Ю. Наливайко

Приложение 1 к Акту от 11.12.2017 г.
проведения опытно-промышленных испытаний
технологии получения оксида алюминия высокой чистоты

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

УДК 661:546-4

УТВЕРЖДАЮ
Проректор университета
по науке и инновациям



[Handwritten signature]
М.Р. Филонов
«07» мая 2015 г.

ЭСКИЗНАЯ КОНСТРУКТОРСКАЯ ДОКУМЕНТАЦИЯ
НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ОБРАЗЕЦ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ
 α -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ
Э15.01.00.00

ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям
развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»

Соглашение о предоставлении субсидии от 23.10.14 г. № 14.578.21.0072

Руководитель проекта,
доцент, к.т.н.

[Handwritten signature] А.П. Лысенко
07.05.2015
(подпись, дата)

Москва 2015

Перв. примен.			Обозначение	Наименование	Кол-во	Примечание
Формат	Зона	Поз.				
Документация						
A4			Э15.01.00.00ПЗ	Пояснительная записка	29	
A3			Э15.01.00.00ВС	Ведомость спецификации	1	
A3			Э15.01.00.00Э2	Схема электрическая функциональная.	1	
A3			Э15.01.00.00Э4	Схема электрическая соединений.	1	
A4			Э15.01.00.00ТЭ4	Таблица соединений.	1	
A3			Э15.01.00.00В0	Чертеж общего вида.	1	
Сборочные единицы						
A3	1		Э15.01.01.00В0	Блок окисления алюминия	1	
A3	2		Э15.01.02.00В0	Блок обработки промежуточного продукта	1	
Прочие изделия						
	3			Блок термической обработки	1	
Э15.01.00.00						
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Экспериментальный образец установки получения α-оксида алюминия	
Разраб.	Наливайко		М.С.	05.15.15		
Пров.					Лит.	Лист
Гл. спец.						Листов
Н. контр.	Киров					1
Утв.	Лысенко			06.15.15	МИСиС	

Формат А4

Приложение 2 к Акту от 11.12.2017 г.
проведения опытно–промышленных испытаний
технологии получения оксида алюминия высокой чистоты

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

СОГЛАСОВАНО

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель проекта
Доцент каф. ЦМиЗ НИТУ «МИСиС»

Проректор по науке и инновациям
НИТУ «МИСиС»


А.П. Лысенко
«28» июня 2016 г.


М.Р. Филонов
«28» июня 2015 г.

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
СИНТЕЗА α -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ**


ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ОБРАЗЕЦ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ
 α -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ,
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ОКИСЛЕНИЯ

ЛТР–3527202/ОАВЧ

ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям
развития научно–технологического комплекса России на 2014–2020 годы»

Соглашение о предоставлении субсидии от «23» октября 2015 г. № 14.578.21.0072

Ответственный исполнитель,
Ведущий инженер–электроник каф. ЦМиЗ


«28» июня 2016 г.

А.Ю. Наливайко

Москва 2016 г

Дубл.		Листов	11
Взам.		ПРОЕКТ МАРШРУТНОЙ КАРТЫ ПР.МК-3527202.ОАВЧ	
Подл.		НИТУ «МИСиС»	
 МИСиС Национальный исследовательский технологический университет		Соглашение о предоставлении субсидии от «23» октября 2014 г. № 14.578.21.0072	
 УТВЕРЖДАЮ Проректор по науке и инновациям НИТУ «МИСиС» М.П. Филонов «10» ноября 2016 г.			
МАРШРУТНАЯ КАРТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА α-ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ <i>Версия 1 от 10.11.2016 г.</i>			
Научный руководитель		Доцент каф. ЦМиЗ НИТУ «МИСиС»	 А.П. Лысенко
Выполнил		Ведущий инженер-электроник каф. ЦМиЗ НИТУ «МИСиС»	 А.Ю. Наливайко
		ТЛ	

Приложение 4 к Акту от 11.12.2017 г.
проведения опытно-промышленных испытаний
технологии получения оксида алюминия высокой чистоты



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»**

СОГЛАСОВАНО

Директор филиала «Центр Инноваций»
ООО «СУАЛ-ПМ»



С.В. Змановский
«04» апреля 2016 г.

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
НИТУ «МИСиС»



М.Р. Филонов
«04» апреля 2016 г.

ПРОГРАММА И МЕТОДИКА

исследования физико-химических свойств образцов α -оксида алюминия

3527202.Э4.ФХС ПМ

Научный руководитель проекта,
Доцент каф. ЦМиЗ НИТУ «МИСиС»

«01» апреля 2016 г.

А.П. Лысенко

Нормоконтролер,
Ведущий инженер-электроник
каф. ЦМиЗ НИТУ «МИСиС»

«01» апреля 2016 г.

А.Ю. Наливайко

Москва 2016 г.

Приложение 5 к Акту от 11.12.2017 г.
проведения опытно-промышленных испытаний
технологии получения оксида алюминия высокой чистоты



РУСАЛ

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
ШЕЛЕХОВ

Общество с ограниченной ответственностью
«СУАЛ – ПМ»

666034, Россия, Иркутская область,
г. Шелехов, ул. Южная, д.2

УТВЕРЖДАЮ



Директор филиала «Центр Инноваций»
ООО «СУАЛ-ПМ»


С.В. Змановский
«24» июня 2016 г.

ОЦЕНКА КАПИТАЛЬНЫХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ЗАТРАТ

с учетом дополнительных устройств и достигнутых показателей качества

Технология получения α -оксида алюминия высокой чистоты, с
использованием электрохимического метода окисления алюминия

Ответственный исполнитель,
инженер-технолог ООО «СУАЛ-ПМ»


24.06.2016 г.

А.В. Алексеев

Контроль по существу исполнения,
ведущий инженер-электроник
каф. ЦМиЗ НИТУ «МИСиС»


24.06.2016 г.

А.Ю. Наливайко

Шелехов 2016 г.

Приложение 6 к Акту от 11.12.2017 г.
проведения опытно-промышленных испытаний
технологии получения оксида алюминия высокой чистоты



РУСАЛ

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
ШЕЛЕХОВ

Общество с ограниченной ответственностью
«СУАЛ – ПМ»

666034, Россия, Иркутская область,
г. Шелехов, ул. Южная, д.2

УТВЕРЖДАЮ

Директор филиала «Центр Инноваций»
ООО «СУАЛ-ПМ»



С.В. Змановский
26 декабря 2016 г.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ
производства с объемом 5 тонн / месяц

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ α -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ОКИСЛЕНИЯ

Ответственный исполнитель,
инженер-технолог ООО «СУАЛ-ПМ»

26.12.2016 г.

А.В. Алексеев

Контроль по существу исполнения,
ведущий инженер-электроник
каф. ЦМиЗ НИТУ «МИСиС»

26.12.2016 г.

А.Ю. Наливайко

Шелехов 2016 г.