Физико-химические исследования процесса термогидролиза хлорида алюминия

Д. В. Валеев, Ю. А. Лайнер, А. В. Самохин, М. А. Синайский, А. Б. Михайлова, С. В. Куцев, М. А. Гольдберг

Рассмотрен процесстермогидролиза гексагидрата хлорида алюминия — одного из переделов солянокислотной технологии получения глинозема из отечественного высококремнистого сырья. Проведено физико-химическое исследование процесса обжига $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и определены температурные интервалы удаления воды и Cl-иона. Показано, что хлор-ион в основном выделяетсяв виде HCl. Изучено влияние температуры обжига на фазовый состав и основные физические свойства порошка оксида алюминия (удельная поверхность, пористость и средний размер частиц).Результаты оптической и электронной микроскопии показывают, что частицы глинозема сохраняют гексагональную структуру исходного гексагидрата хлорида алюминия. Установлено влияние ультразвуковой обработки на дисперсность порошка оксида алюминия. Полученные данные позволяют получить металлургический глинозем “песочного” типа, который может быть использован для получения металлического алюминия в процессе электролиза.

Ключевые слова: хлорид алюминия, термогидролиз, γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3, θ-Al_2O_3, δ-Al_2O_3, глинозем.

Введение

В настоящее время в мире всё большее внимание уделяется технологиям получения глинозема нетрадиционными способами: с применением гидросульфата аммония [1 – 3], серной [4, 5], азотной [6 – 8] и соляной кислот [9 – 15], а также фторидным способом [16]. Это связано с переориентацией глиноземной промышленности основных алюминийдобывающих стран (Россия, Канада, Китай, Норвегия) с высококачественных бокситов (месторождения Южной Америки, Африки и Австралии) на сырьё с низким кремневым модулем $\mu_{Si} < 7$), к которым относятся высококремнистые бокситы, каолиновые глины и золы ТЭЦ. В России запасы такого сырья насчитывают сотни миллионов и миллиарды тонн [17].

Использование соляной кислоты имеет ряд преимуществ по сравнению с другими минеральными кислотами:

— низкая растворимость кремнезема в HCl и возможность полного отделения твердого остатка (ситтофа) без существенных потерь кислоты [18];

— возможность селективной кристаллизации $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ [19];

— промышленно освоенная технология улавливания HCl с получением соляной кислоты для повторного использования в процессе растворения сырья [20, 21];

— возможность получения попутных продуктов, повышающих общую рентабельность технологии [22].

До последнего времени главным препятствием в развитии альтернативных способов получения глинозема являлось отсутствие надежного и производительного кислотостойкого оборудования. С появлением новых материалов и технических решений аппаратурное оформление солянокислотной гидрометаллургической технологии стало совершенно доступным [23, 24].

Разрабатываемая технология не требует существенных затрат на проектирование новых металлургических аппаратов, так как отдельные переделы уже внедрены в химической (автоклавы высокого давления для разложения гидроксида алюминия в соляной кислоте в ОАО “АУРАТ”) и титановой промышленности (оксигидролиз хлорида железа в реакторах псевдоожиженного слоя на заводе QIT-Fer et Titane (Квебек, Канада) [25]).

В ИМЕТ РАН проведены исследования по вскрытию отечественного бокситового сырья соляной кислотой с применением предварительного обжига [26] и автоклавным способом [27]. Из получаемых при этом солянокислых растворов методом высаливания был выделен гексагидрат хлорида алюминия с минимальным количеством примесей [28]. Затем из него в результате термогидролиза получили оксид алюминия.

Цель работы — исследование процесса термогидролиза хлорида алюминия, определение влияния технологических параметров на физические свойства и фазовый состав получаемого оксида алюминия.

Методика эксперимента

Обжиг хлорида алюминия

Обжиг хлорида алюминия проводили в два этапа:

— нагрев до 400 °С в трубчатой электропечи СУОЛ-0,4.4/12-М2 в открытой корундовой лодочке, время нагрева до заданной температуры — 15 мин, масса навески — 15 г, время выдержки — 1 ч;

— нагрев до 900 – 1200 °С в муфельной электропечи HTC 03/18/3N/PE (“Nabertherm”, Германия) в открытых корундовых тиглях, время нагрева до заданной температуры — 60 мин, масса навески — 2 г, время выдержки — 2 ч.

Физико-химических методы анализа

Для определения изменения массы и температуры фазовых превращений гексагидрата хлорида алюминия методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) использовали синхронный термоанализатор STA 409 Luxx (“Netzsch”, Германия), совмещенный с квадрупольным масс-спектрометром с капиллярным подключением QMS 403 Aeolos (“Netzsch”, Германия). Рентгенофазовый анализ образцов оксида алюминия был выполнен по данным, полученным на дифрактометре Ultima IV (“Rigaku”, Япония). Химический анализ осуществляли атомно-эмиссионной спектрометрией на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima-4300 DV (“Perkin-Elmer”, США).

Определение удельной поверхности, пористости и диаметра пор проводили методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) на анализаторе удельной поверхности TriStar 3000 (“Micromeritics”, США).

Изучение распределения частиц по размерам проводили по принципу дифракции электромагнитных волн (ЛД) на лазерном анализаторе размеров частиц Mastersizer 2000M (“Malvern Instruments Ltd”, Великобритания). Порошки исследовали с помощью автоматического модуля диспергирования и подачи образцов Hydro 2000S, в качестве дисперсанта использовали деионизованную воду. Измерение проводили при ультразвуковой обработке микрозонда, встроенного в измерительную ячейку прибора. Диапазон измерения размера — 0,02 – 2000 мкм. При обработке картины светорассеяния использовали полная теория Ми с соответствующими оптическими параметрами порошков (коэффициенты преломления и поглощения для Al_2O_3).

Изучение формы и размеров кристаллов гексагидрата хлорида алюминия проводили с помощью оптического металлографического микроскопа ММР-1 (“БИОМЕД”, Россия), оснащенного цифровой камерой-окуляром Levenchuk C510NG. Обработку полученных изображений проводили с использованием программы ToupView. Морфология и размер частиц были изучены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Vega II (“Tescan”, Чехия) в режиме вторичных электронов с напряжением 20 кВ.

Результаты и их обсуждение

Для определения температур дегидратации, удаления HCl и Cl-иона, а также фазовых переходов была снята термограмма исходного гексагидрата хлорида алюминия в условиях линейного нагрева до 1250 °С в атмосфере воздуха (рис. 1). На рис. 1 присутствуют два четких эндотермических и один экзотермический пик при температурах 74 – 96, 172 – 244 и 841 – 878 °С, соответственно. При первых двух температурах происходит значительная потеря массы, соответствующая удалению физически и химически связанной воды и Cl-иона, которые входят в состав

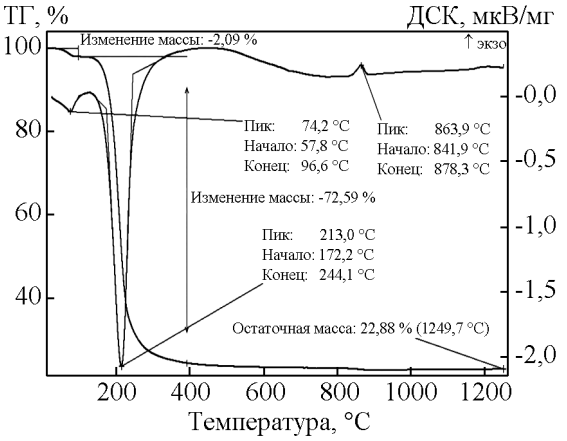

Рис. 1. Температурная зависимость изменения массы (ТГ) и кривая ДСК исходного $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

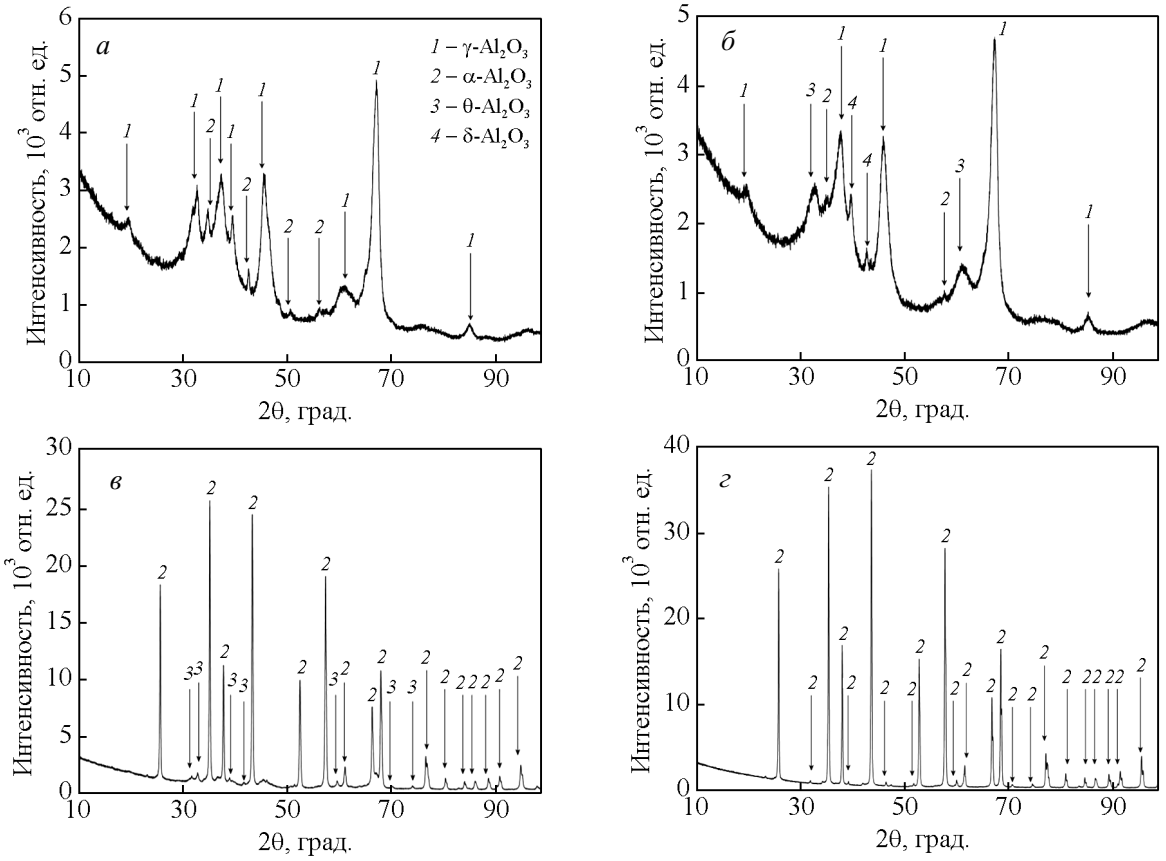

Рис. 2. Дифрактограммы образцов, прокалённых при температурах, °С: *а* — 900, *б* — 1000, *в* — 1100, *г* — 1200. *1* — γ-Al_2O_3, *2* — α-Al_2O_3, *3* — θ-Al_2O_3, *4* —δ-Al_2O_3.

гексагидрата хлорида алюминия. Дегидратация гексагидрата протекает в две стадии. На первой стадии происходит потеря ~ 2 % воды, которую можно отнести к адсорбированной воде. На второй стадии потеря массы значительно больше (~ 73 %). Это связано с тем, что на этой стадии происходит разрушение гексагидрата с выделением 6 молекул воды и удалением Cl-иона, который выделяется, в основном, в виде HCl. Дальнейший нагрев до 1250 °С не приводит к уменьшению массы. Небольшой пик при 860 °С соответствует фазовому превращению γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3 [29 – 31]. Общая потеря массы составляет 77,12 % от исходной массы гексагидрата хлорида алюминия. Таким образом, основное выделение воды и хлора происходит до 300 °С.

Результаты термического анализа позволили разделить процесс обжига гексагидрата хлорида алюминия на 2 этапа. На первом этапе происходит отгонка воды и хлора в трубчатой печи при 400 °С. На втором этапе проводится прокалка полученного на первом этапе аморфного порошка в муфельной печи при температурах 900 – 1200 °С, при которых происходят фазовые превращения.

В результате нагревания обезвоженного продукта до температуры 900 °С с последующей двухчасовой выдержкой происходит его кристаллизация и образуется смесь, состоящая из двух модификаций оксида алюминия — γ-Al_2O_3 и α-Al_2O_3, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 2*а*). Рефлексы этих фаз уширены, также присутствует интенсивное гало, свидетельствующее о неполной кристаллизации материала и малом размере кристаллитов, а также затрудняющее точное определение количественного состава образца. Примерное соотношение фаз, следующее, в масс.%: γ-Al_2O_3 — 90; α-Al_2O_3 — 10.

Аморфный материал, прокаленный при 1000 °С, состоит из смеси γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3 в количестве 70 – 80, 10 – 15 и 5 – 10 масс.%, соответственно (рис. 2*б*). Также в смеси присутствует около 1 – 4 масс. % переходной низкотемпературной δ-Al_2O_3. При температуре 1100 °С образуются только θ-Al_2O_3 и α-Al_2O_3 в количестве 5 и 95 масс. %, соответственно. Нагрев образца до 1200 °С приводит к образованию однофазного порошка, состоящего только из корунда — α-Al_2O_3 (рис. 2*г*).

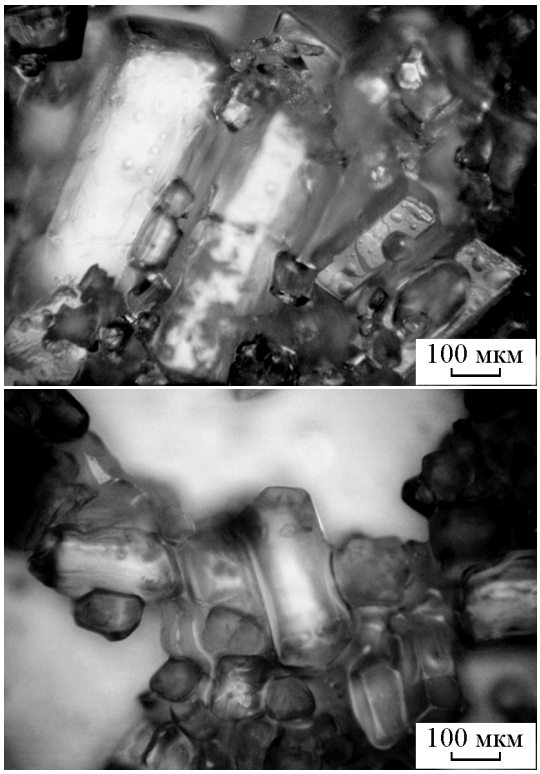

Рис. 3. Микрофотографии частиц $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Существуют ограничения по содержанию α-Al_2O_3 (не более 10 масс. %) в металлургическом глиноземе при его использовании в процессе электролиза. Это обусловлено значительно более низкой растворимостью в криолите α-Al_2O_3 по сравнению с γ-Al_2O_3, однако небольшое количество α-Al_2O_3 позволяет уменьшить гигроскопичность глинозема, а, следовательно, и потери фтора при электролизе [31]. Требуемому соотношению отвечает образец, прокаленный при 900 °С. Таким образом, процесс термогидролиза протекает при более низкой температуре, чем при щелочном способе (Байера, спекания), где кальцинацию гидроксида алюминия ведут при 1200 °С.

Помимо фазового состава существуют физические характеристики глинозема, влияющие как на его растворимость (удельная поверхность), так и на способ подачи глинозема в электролизер (средний размер частиц и содержание мелкой фракции

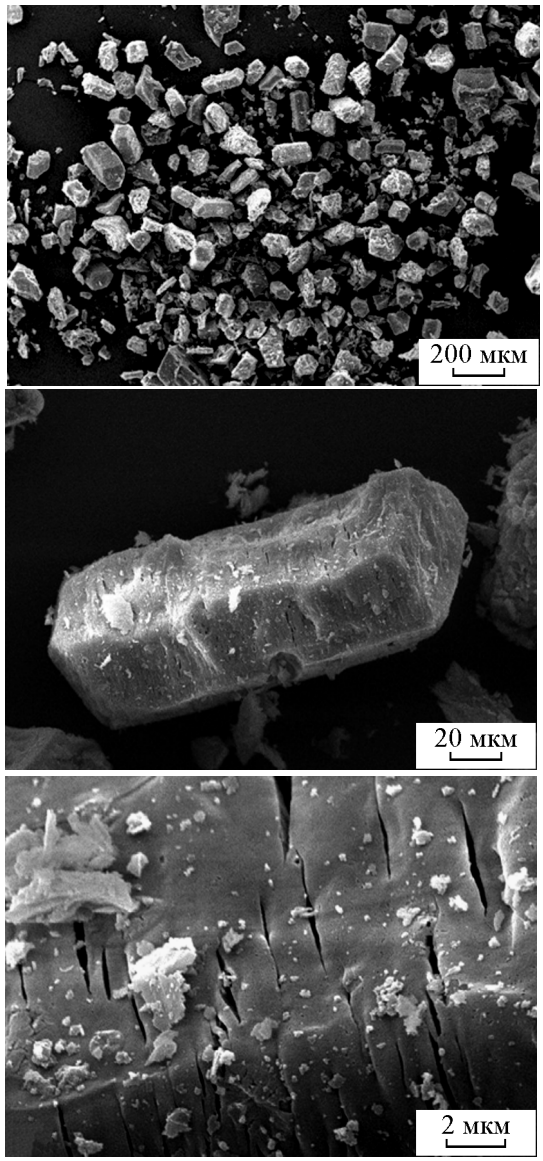

Рис. 4. Микрофотографии частиц Al_2O_3, полученного из $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ при 900 °С.

(–45 мкм)). Поэтому были определены основные дисперсные характеристики образцов оксида алюминия (табл. 1).

Результаты оптической и электронной микроскопии (рис. 3, 4) показывают, что после термической обработки при 900 °С частицы сохраняют форму и

Таблица 1

Физические свойства оксида алюминия, прокалённого при разных температурах, измеренные методами БЭТ, РЭМ и ЛД

Температура обжига, °С	Удельная площадь поверхности, м²/г		Размер пор по БЭТ, нм	Средний диаметр частиц, мкм	
	БЭТ	БЭТ с учётом пор		РЭМ	ЛД
900	78,9	105,7	11,8	80 – 100	97,4
1000	70,8	—	—	—	—
1100	17,3	18,7	31,9	—	117,4

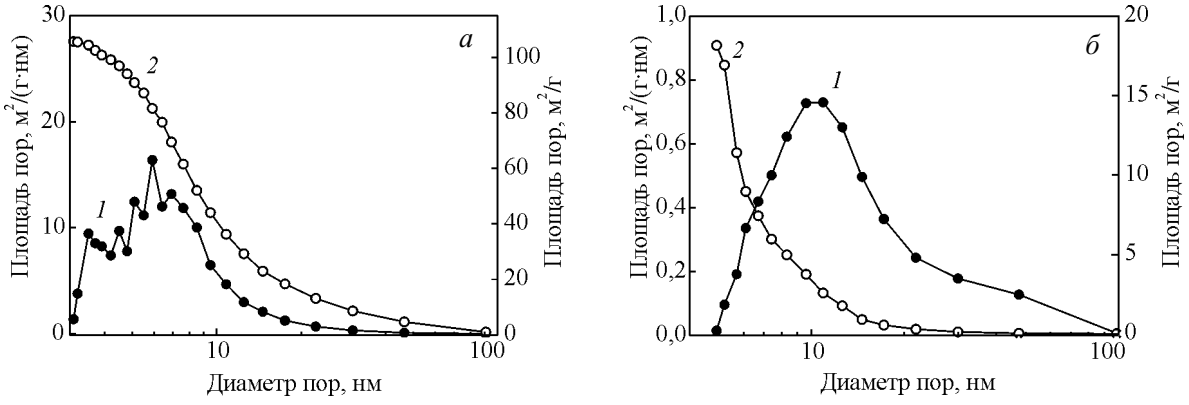

Рис. 5. Распределение удельной площади пор по размеру (*1*) и накопительная изотерма десорбции азота (*2*) для образцов: *а* — Al_2O_3-900, *б* — Al_2O_3-1100.

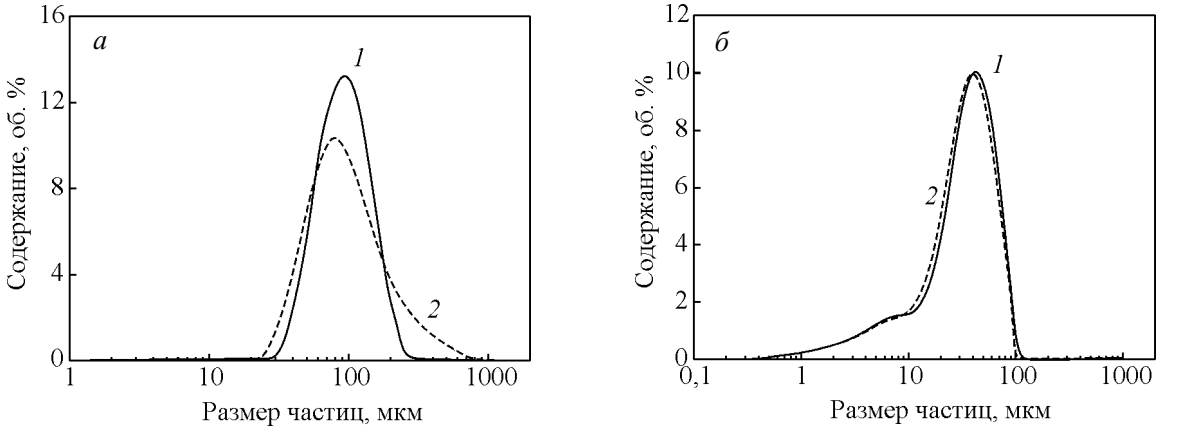

Рис. 6. Гранулометрический состав образцов до (*а*) и после (*б*) применения ультразвуковой обработки (15 Вт, 5 мин): *1* — Al_2O_3-900, *2* — Al_2O_3-1100.

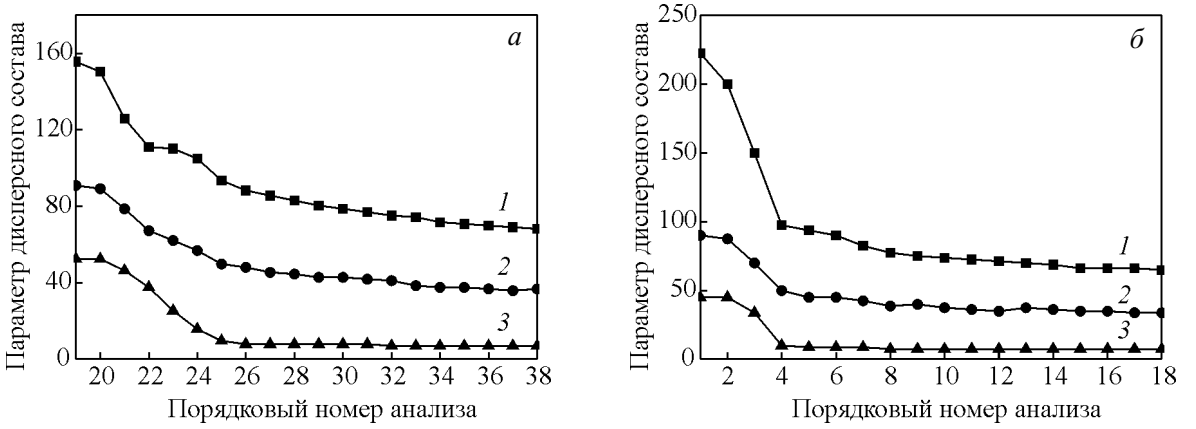

Рис. 7. Влияние ультразвуковой обработки на параметры дисперсного состава образцов: *а* — Al_2O_3-900, *б* — Al_2O_3-1100. *1* — *d* (0,9), *2* — *d*(0,5), *3* — *d*(0,1). *d* — размер в мкм, менее которого содержится 90, 50, 10 % частиц от исходного распределения частиц по размеру.

размер исходных частиц хлорида алюминия. Обожженный порошок имеет средний размер частиц 80 – 100 мкм, кроме того частицы имеют многочисленные продольные трещины и сложную пористую структуру с размером пор менее 50 нм, едва различимых на РЭМ-изображении (рис. 4).

Таблица 2

Сравнение физических свойств промышленных глиноземов [31] и полученных образцов

Свойства	Тип глинозёма			Полученный глинозём	
	мучнистый	песочный	недообожжённый	Al_2O_3-900	Al_2O_3-1100
Содержание фракции (–45 мкм), масс. %	20 – 50	10	10 – 20	4,8	9,8
Средний размер частиц, мкм	50	80 – 100	50 – 80	97,4	117,4
Удельная поверхность, $м^2/г$	30 – 70	35	35	82,7	19,4

Исследование удельной поверхности и пористости показало, что образцы оксида алюминия, полученные после термообработки хлорида алюминия, имеют развитую пористость (табл. 1), которая и вносит основной вклад в удельную площадь поверхности частиц. С ростом температуры прокалки от 900 до 1100 °С происходит увеличение среднего размера пор с 12 до 32 нм (рис. 5), при этом удельная поверхность уменьшается от 105,7 до 18,7 $м^2/г$. Вероятнее всего, это происходит в результате рекристаллизации и агрегации частиц порошка при увеличении температуры прокалки, так как при повышении температуры образуются всё более плотные модификации глинозема, самой плотной из которых является корунд — α-Al_2O_3.

Результаты гранулометрического анализа (табл. 1) образцов оксида алюминия, прокаленных при различных температурах, указывают на то, что образец Al_2O_3-1100 (обжиг при 1100 °С) представлен частицами большего размера, чем Al_2O_3-900 (обжиг при 900 °С) (рис. 6), при этом он более хрупкий (вероятно в силу того, что содержит поры большего размера), поскольку быстрее разрушается при воздействии ультразвуковой обработки (рис. 7). Все образцы имеют достаточно хрупкие пористые структуры, разрушение которых происходит непрерывно под воздействием ультразвуковой обработки (рис. 7). Это приводит к тому, что дисперсный состав образцов Al_2O_3-900 и Al_2O_3-1100 становится практически идентичным после одинакового воздействия на них ультразвуковой обработки (рис. 6).

Учитывая данные [31], полученный нами глинозем можно отнести к “песочному” типу (табл. 2), который обладает высокими сорбционными свойствами. Он особенно эффективен при поглощении HF в системах сухой газоочистки при электролизе и широко применяется на отечественных предприятиях.

Выводы

1. Исследован процесс термогидролиза хлорида алюминия и определены температурные диапазоны удаления воды и Cl-иона из гексагидрата хлорида алюминия.

2. Оценено влияние температуры обжига на фазовый состав и на основные характеристики дисперсности и пористости глинозема (удельная поверхность, пористость, средний размер частиц).

3. Полученные данные позволяют получить металлургический глинозем «песочного» типа, который может быть использован для получения металлического алюминия в процессе электролиза.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор № 6900 ГУ2/2015).

Литература

1. Laishi L., Yusheng W., Yingying L. Extracting alumina from low grade bauxite with ammonium bisulfate leaching. Light Metals 2014, p. 131 – 134. (DOI: 10.1002/9781118888438.ch23)
2. Wang R.-C., Zhai Y.-C., Ning Z.-Q. Thermodynamics and kinetics of alumina extraction from fly ash using an ammonium hydrogen sulfate roasting method. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2014, v. 21, no. 2, p. 144 – 149. (DOI: 10.1007/s12613-014-0877-x)
3. Кащеев И.Д., Земляной К.Г., Доронин А.В., Козловских Е.Ю. Новые возможности кислотного способа получения алюминия. Новые огнеупоры, 2014, № 4, с. 6 – 12.
4. Liu K., Xue J., Liu L., Luo W., Miao J., Zhu J. Roasting process and non-isothermal kinetics for sulfating roasting of coal fly ash. Huagong Xuebao/CIESC Journal, 2015, v. 66, no. 4, p. 1337 – 1343. (DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20141505)
5. Liu J.-N., Jia Z.-L., Zhai Y.-C., Shen X.-Y. Extraction of Al and Fe from bauxite by sulfuric acid roasting and water leaching processes. Guocheng Gongcheng Xuebao/The Chinese Journal of Process Engineering, 2014, v. 14, no. 5, p. 797 – 801.
6. Матвеев В.А., Захаров В.И., Майоров Д.В. Перспективы азотнокислотного метода переработки нефелина на глинозем. Цветные металлы, 2011, № 10, с. 72 – 74.
7. Захаров В.И., Калинников В.Т., Матвеев В.А., Майоров Д.В., Васильева Н.Я., Алексеев А.И. Направления комплексной переработки нефелинсодержащего сырья. Цветные металлы, 2000, № 10, с. 31 – 35.
8. Таук М.Т., Федоров С.Г., Николаева И.Н., Черкасова Т.Н., Цимбалист М.В., Калинников В.Т., Захаров В.И.,

Матвеев В.А. Способ переработки нефелина Патент РФ № 2460691, МПК C01F7/24. Опубликовано 10.09.2012.
9. Xiao J., Li F., Zhong Q., Bao H., Wang B., Huang J., Zhang Y. Separation of aluminum and silica from coal gangue by elevated temperature acid leaching for the preparation of alumina and SiC. Hydrometallurgy, 2015, v. 155, p. 118 – 124. (DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.04.018)
10. Zhu P.-W., Dai H., Han L., Xu X.-L., Cheng L.-M., Wang Q.-H., Shi Z.-L. Aluminum extraction from coal ash by a two-step acid leaching method. Journal of Zhejiang University: Science A, 2015, v. 16, no. 2, pp. 161 – 169. (DOI: 10.1631/jzus.A1400195)
11. Wu Y., Li L., Li M. Effect of Pressure on Alumina Extraction from Low-Grade Bauxite by Acid-Leaching Method. Light Metals 2014, pp. 121 – 123. (DOI: 10.1002/9781118888438.ch21)
12. Wu C.-Y., Yu H.-F., Zhang H.-F. Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 2012, v. 22, no. 9, p. 2282 – 2288. (DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61461-1)
13. Bazin C., El-Ouassiti K., Ouellet V. Sequential leaching for the recovery of alumina from a Canadian clay. Hydrometallurgy, 2009, v. 88, no. 1 – 4, p. 196 – 201. (DOI: 10.1016/j.hydromet.2007.05.002)
14. Го Чжаохуа, Эй Цуньди, Чжан Пэйпин, Хань Цзяньго, Чи Цзюньчжоу, Сунь Яньбинь, Чжао Исинь Способ получения металлургического глинозема с применением летучей золы, образующейся в кипящем слое Патент РФ № 2510365, МПК C01F7/02. Опубликовано 27.03.2014.
15. Будро Р., Алекс С., Биазотто Ф. Способ извлечения алюминия и железа из глиноземистых руд Патент РФ № 2471010, МПК C22B 21/00. Опубликовано. 27.12.2012.
16. Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Girenko I.V., Eranskaya T.Y. Integrated fluoride processing of kyanite concentrates. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2014, v. 55, no. 4, p. 344 – 349. (DOI: 10.3103/S1067821214040142)
17. Senyuta A., Panov A., Suss A., Layner Y. Innovative technology for alumina production from low-grade raw materials. Issue Light Metals 2013 — At the TMS 2013 Annual Meeting and Exhibition, 3 – 7 March, San Antonio, Texas, USA: Wiley Publ., p. 201 – 208. (DOI: 10.1002/9781118663189.ch36)
18. Senyta A.S., Panov A.V., Damaskin A.A., Smirnov A.A. Study of filtration and washing of residue after HCL leaching of kaolin clay. Light Metals, 2015, pp. 127 – 130. (DOI: 10.1002/9781119093435.ch23).
19. Guo Y., Yang X., Cui H., Cheng F., Yang F. Crystallization behavior of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ in hydrochloric system. Huagong Xuebao/CIESC Journal, 2014, v. 65, no. 10, p. 3960 – 3967. (DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.10.029)
20. Demopoulos G.P., Li Z., Becze L., Moldoveanu G., Cheng T.C., Harris B. New technologies for HCl regeneration in chloride hydrometallurgy. World of Metallurgy — ERZMETALL, 2008, v. 61, no. 2, p. 89 – 98.
21. Becze L., Hock S.J., Demopoulos G.P. Precipitation of hematite and recovery of hydrochloric acid from concentrated iron chloride solutions by a novel hydrolytic decomposition process. TMS Annual Meeting, 2011, v. 1, p. 529 – 538.
22. Валеев Д.В., Лайнер Ю.А., Тужилин А.С., Григорьев А.В. Способ получения смешанного коагулянта из минерального сырья Патент РФ № 2558122, МПК C01F7/56, C01G49/00, C02F1/52. Опубликовано 27.07.2015.
23. Gillesberg B. Metal selection for severe corrosive applications. Valve world Magazine, 2011, v. 16, no. 8, p. 79 – 83.
24. Robin A., Rosa J.L. Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2000, v. 18, no. 1, p. 13 – 21. (DOI: 10.1016/S0263-4368(99)00034-7)
25. Хабаши Ф. Химическое обогащение ильменита. Сборник научных статей III международного конгресса “Цветные металлы – 2011”, 7 – 9 сентября 2011 г., Красноярск: Версо, 2011, с. 288 – 297.
26. Валеев Д.В., Лайнер Ю.А., Михайлова А.Б., Куцев С.В., Коломиец Т.Ю., Шамрай В.Ф. Разложение бемит-каолинитовых бокситов соляной кислотой с применением предварительного обжига. Перспективные материалы, 2015, №4, с. 61 – 67.
27. Валеев Д.В., Лайнер Ю.А., Пак В.И. Автоклавное разложение бемит-каолинитовых бокситов соляной кислотой. Перспективные материалы, 2015, № 7, с. 42 – 48.
28. Валеев Д.В., Лайнер Ю.А., Вомпе Т.С., Пак В.И. Разделение хлоридов алюминия и железа методом высаливания. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2014, т. 16, № 4(3), с. 512 – 515.
29. Vetchinkina T.N. Physicochemical properties of the alumina produced by alkaline and acidic methods. Russian Metallurgy (Metally), 2009, v. 2, p. 120 – 128. (DOI: 10.1134/S0036029509020050)
30. Ветчинкина Т.Н. Фазовые превращения при термообработке гидроксидов и кристаллогидратов алюминия. Химическая технология, 2009, № 6, с. 342 – 349.
31. Москвитин В.И., Николаев И.В., Фомин А.Б. Металлургия легких металлов. М.: Интермет Инжиниринг, 2005, 416 с.

References

1. Laishi L., Yusheng W., Yingying L. Extracting alumina from low grade bauxite with ammonium bisulfate leaching. Light Metals, 2014, pp. 131 – 134. (DOI: 10.1002/9781118888438.ch23).
2. Wang R.-C., Zhai Y.-C., Ning Z.-Q. Thermodynamics and kinetics of alumina extraction from fly ash using an ammonium hydrogen sulfate roasting method. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2014, vol. 21, no. 2, pp. 144 – 149. (DOI: 10.1007/s12613-014-0877-x).
3. Kashheev I.D., Zemljanoj K.G., Doronin A.V., Kozlovskih E.Ju. Novye vozmozhnosti kislotnogo sposoba poluchenija aljuminija [New opportunities acid method for producing aluminum]. *Novye ogneupory — New refractories*, 2014, no. 4, pp. 6 – 12.

4. Liu K., Xue J., Liu L., Luo W., Miao J., Zhu J. Roasting process and non-isothermal kinetics for sulfating roasting of coal fly ash. Huagong Xuebao/CIESC Journal, 2015, vol. 66, no. 4. pp. 1337 – 1343. (DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20141505).
5. Liu J.-N., Jia Z.-L., Zhai Y.-C., Shen X.-Y. Extraction of Al and Fe from bauxite by sulfuric acid roasting and water leaching processes. Guocheng Gongcheng Xuebao/The Chinese Journal of Process Engineering, 2014, vol. 14, no. 5. pp. 797 – 801.
6. Matveev V.A., Zaharov V.I., Majorov D.V. Perspektivy azotnokislotnogo metoda pererabotki nefelina na glinozem [perspectives of nitric acid processing of nepheline in alumina]. *Tsvetnye Metally — Non-ferrous metals*, 2011, no. 10, pp.72 – 74.
7. Zaharov V.I., Kalinnikov V.T., Matveev V.A., Majorov D.V., Vasil'eva N.Ja., Alekseev A.I. Napravlenija kompleksnoj pererabotki nefelinsoderzhashhego syr'ja [Directions of complex processing of nepheline-containing raw materials]. *Tsvetnye Metally — Non-ferrous metals*, 2000, no. 10, pp. 31 – 35.
8. Tauk M.T., Fedorov S.G., Nikolaeva I.N., Cherkasova T.N., Cimbalist M.V., Kalinnikov V.T., Zaharov V.I., Matveev V.A. *Sposob pererabotki nefelina* [Method of processing nepheline]. Patent RF 2460691, Int. Cl C01F7/24. Date of publication 10.09.2012.
9. Xiao J., Li F., Zhong Q., Bao H., Wang B., Huang J., Zhang Y. Separation of aluminum and silica from coal gangue by elevated temperature acid leaching for the preparation of alumina and SiC. Hydrometallurgy, 2015, vol. 155, pp. 118 – 124. (DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.04.018).
10. Zhu P.-W., Dai H., Han L., Xu X.-L., Cheng L.-M., Wang Q.-H., Shi Z.-L. Aluminum extraction from coal ash by a two-step acid leaching method. Journal of Zhejiang University: Science A, 2015, vol. 16, no. 2, pp. 161 – 169. (DOI: 10.1631/jzus.A1400195).
11. Wu Y., Li L., Li M. Effect of pressure on alumina extraction from low-grade bauxite by acid-leaching method. Light Metals, 2014, pp. 121–123. (DOI: 10.1002/9781118888438. ch21).
12. Wu C.-Y., Yu H.-F., Zhang H.-F. Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 2012, vol. 22, no. 9, pp. 2282 – 2288. (DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61461-1).
13. Bazin C., El-Ouassiti K., Ouellet V. Sequential leaching for the recovery of alumina from a Canadian clay. Hydrometallurgy, 2009, vol. 88. no. 1 – 4. pp. 196 – 201. (DOI: 10.1016/j.hydromet.2007.05.002).
14. Go Chzhaokhua, VehJ Tsun'di, Chzhan Pehjpin, Khan' Tszjan'go, Chi Tszjun'chzhou, Sun' Jan'bin', Chzhao Isin' *Sposob poluchenija metallurgicheskogo glinozema s primeneniem letuchej zoly, obrazujushhejsja v kipjashhem sloe* [Method of producing metallurgical-grade alumina using fluidised bed fly]. Patent RF 2510365, Int. Cl C01F7/02, B09B3/0. Date of publication 27.03.2014.
15. Budro Rishar, Aleks Serzh, Biazotto Fab'en Пат. *Sposob izvlechenija aljuminija i zheleza iz glinozemistyh rud* [Extraction method of aluminium and iron from aluminous ores]. Patent RF 2471010, Int. Cl C22B 21/00. Date of publication 27.12.2012.
16. Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Girenko I.V., Eranskaya T.Y. Integrated fluoride processing of kyanite concentrates. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2014, vol. 55, no. 4, pp. 344 – 349. (DOI: 10.3103/S1067821214040142).
17. Senyuta A., Panov A., Suss A., Layner Y. Innovative technology for alumina production from low-grade raw materials. Issue Light Metals 2013 — At the TMS 2013 Annual Meeting and Exhibition, 3 – 7 March, San Antonio, Texas, USA, Wiley Publ., pp. 201 – 208. (DOI: 10.1002/9781118663189.ch36).
18. Senyta A.S., Panov A.V., Damaskin A.A., Smirnov A.A. Study of filtration and washing of residue after HCL leaching of kaolin clay. Light Metals, 2015, pp. 127 – 130. (DOI: 10.1002/9781119093435.ch23).
19. Guo Y., Yang X., Cui H., Cheng F., Yang F. Crystallization behavior of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ in hydrochloric system. Huagong Xuebao/CIESC Journal, 2014, vol. 65, no. 10, pp. 3960 – 3967. (DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.10.029).
20. Demopoulos G.P., Li Z., Becze L., Moldoveanu G., Cheng T.C., Harris B. New technologies for HCl regeneration in chloride hydrometallurgy. World of Metallurgy — ERZMETALL, 2008, vol. 61, no. 2, pp. 89 – 98.
21. Becze L., Hock S.J., Demopoulos G.P. Precipitation of hematite and recovery of hydrochloric acid from concentrated iron chloride solutions by a novel hydrolytic decomposition process. TMS Annual Meeting, 2011, vol. 1, pp. 529 – 538.
22. Valeev D.V., Lajner Ju. A., Tuzhilin A.S., Grigor'ev A.V. *Sposob poluchenija smeshannogo koaguljanta iz mineral'nogo syr'ja* [Method of obtaining mixed coagulant from mineral raw material]. Patent RF 2558122, Int. Cl C01F7/56, C01G49/00, C02F1/52. Date of publication 27.07.2015.
23. Gillesberg B. Metal selection for severe corrosive applications. Valve world Magazine, 2011, vol. 16, no. 8, pp. 79 – 83.
24. Robin A., Rosa J.L. Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2000, vol. 18, no.1, pp. 13 – 21. (DOI: 10.1016/S0263-4368(99)00034-7).
25. Habashi F. *Himicheskoe obogashhenie il'menita* [Chemical beneficiation of ilmenite]. *Sbornik nauchnyh statej III mezhdunarodnogo kongressa "Cvetnye metally – 2011"* [Proc. Third international Congress "Non-ferrous metals-2011"], 7 – 9 of September, 2011, Krasnoyarsk, Russia, Verso Publ., 2011, pp. 288 – 297.
26. Valeev D. V., Lainer Y.A., Mikhailova A.B., Kutsev S.V., Kolomiets T.Yu., Shamrai V.F. Razlozhenie bemit-kaolinitovykh boksitov solyanoi kislotoi s primeneniem predvaritel'nogo obzhiga [Decomposition of boehmite-kaolin bauxites by hydrochloric acid using preliminary calcination]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials* (in Rus), 2015, no. 4, pp. 61 – 67.
27. Valeev D. V., Lainer Y.A., Pak V.I. Avtoklavnoe razlozhenie bemit-kaolinitovyh boksitov soljanoj kislotoj [Autoclave

decomposition of boehmite-kaolinite bauxite with hydrochloric acid]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials* (in Rus), 2015, no. 7, pp. 42 – 48.
28. Valeev D. V., Lainer Y.A., Vompe T.S., Pak V.I. Razdelenie hloridov aljuminija i zheleza metodom vysalivanija [Separation of chlorides of aluminum and iron by the method of salting]. *Izvestija Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk — Izvestiya Samara scientific centre of Russian Academy of Sciences*, 2014, vol. 16, no. 4 (3), pp. 512 – 515.
29. Vetchinkina T.N. Physicochemical properties of the alumina produced by alkaline and acidic methods. *Metally — Russian Metallurgy*, 2009, vol. 2, pp. 120 – 128. (DOI: 10.1134/S0036029509020050).
30. Vetchinkina T.N. Fazovye prevrashhenija pri termo-obrabotke gidroksidov i kristallogidratov aljuminija [Phase transformations during thermal treatment of hydroxides and hydrates of aluminum]. *Himicheskaja tehnologija — Chemical engineering*, 2009, no. 6, pp. 342 – 349.
31. Moskvitin V.I., Nikolaev I.V., Fomin A.B. *Metallurgija legkih metallov* [Metallurgy of light metals]. Moscow, Intermet Inzhiniring Publ., 2005, 416 p.

Статья поступила в редакцию 10.06.2015 г.

Валеев Дмитрий Вадимович *— Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49), аспирант, специализируется в области комплексной переработки алюминийсодержащего сырья. E-mail: dmvaleev@yandex.ru.*

Лайнер Юрий Абрамович *— Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49), доктор технических наук, заведующий лабораторией, специалист в области комплексной переработки алюминийсодержащего сырья. E-mail: lainer4@yandex.ru.*

Самохин Андрей Владимирович *— Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области плазмохимических процессов и аппаратов. E-mail: samokhin@imet.ac.ru.*

Синайский Михаил Александрович *— Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49), младший научный сотрудник, специалист в области плазмохимических процессов и аппаратов, анализа нанопорошков. E-mail: sinaisky@imet.ac.ru*

Михайлова Александра Борисовна *— Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области кристаллоструктурных исследований и фазового анализа магнитных, сверхпроводящих, керамических материалов и сплавов. E-mail: Sasham1@mail.ru.*

Куцев Сергей Владимирович *— Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49), кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области термического анализа, адсорбционно-структурного анализа дисперсионного анализа и ИК-спектроскопии неорганических материалов. E-mail: kutsev@yandex.ru.*

Гольдберг Маргарита Александровна *— Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49), кандидат технических наук, младший научный сотрудник, специалист в области синтеза и спекания керамических материалов, исследования керамических материалов и сплавов методом растровой электронной микроскопии. E-mail: naiv.syper@gmal.com.*

Physical and chemical research of thermohydrolysis aluminum chloride

D. V. Valeev, Yu. A. Lainer, A. V. Samokhin, M. A. Sinayskiy, A. B. Mikhailova, S. V. Kutsev, M. A. Goldberg

The article considers one of the processing means of hydrochloric acid technology for production of alumina from domestic high-silica raw materials — thermal hydrolysis of the hexahydrate of aluminum chloride. Conducted physico-chemical study of the roasting process $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ and the main peaks of the removal of water and Cl-ion. It is shown, that the chlorine-ion is mainly excreted in the form of HCl. The influence of roasting temperature on the phase composition and basic physical properties of powder of aluminium oxide (specific surface, porosity, average particle size) depending on the calcinations temperature were investigated. The results of optical and electron microscopy show, that particles of alumina retain the original hexagonal structure of the hexahydrate of aluminum chloride. The effect of ultrasonic treatment on dispersibility of powder of alumina oxide was researched. The obtained data allows to obtain sandy alumina, which can be used to produce aluminum metal in the electrolysis process.

Key words: aluminum chloride, thermal hydrolysis, γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3, θ-Al_2O_3, δ-Al_2O_3, alumina.

Valeev Dmitry *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), post-graduate student, specialist in complex recycling of aluminium containing raw materials. E-mail: dmvaleev@yandex.ru.*

Lainer Yuri *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), DrSci (Eng), professor, head of laboratory, expert in complex recycling of aluminium containing raw materials. E-mail: lainer4@yandex.ru.*

Samokhin Andrey *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), PhD (Eng), senior scientific researcher, specialist in plasma chemical processes and devices. E-mail: samokhin@imet.ac.ru.*

Sinayskiy Mikhail *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), junior scientific researcher, specialist in plasmachemical processes and devices, nanopowder analysis. E-mail: sinaisky@imet.ac.ru.*

Mikhailova Alexandra *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), PhD, senior researcher, expert in the field of crystal research and phase analysis of magnetic, superconducting, ceramic materials and alloys. E-mail: Sasham1@mail.ru.*

Kutsev Sergey *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), PhD, leading researcher, expert in the field of thermal analysis, adsorption-structural analysis, dispersal analysis and IR spectroscopy of inorganic materials. E-mail: kutsev@yandex.ru.*

Goldberg Margarita *— A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), PhD, junior researcher, expert in the field of synthesis and sintering of ceramic materials and scanning electron microscopy investigation of ceramic materials and alloys. E-mail: naiv.syper@gmail.com.*