

На правах рукописи



ВАЛЕЕВ Дмитрий Вадимович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА И
СМЕШАННЫХ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ БЕМИТ-КАОЛИНИТОВЫХ БОКСИТОВ
СОЛЯНОКИСЛОТНЫМ АВТОКЛАВНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Научные руководители:

Лайнер Юрий Абрамович,

доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Российской Федерации, заведующий лабораторией

Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы

доктор технических наук, заведующий лабораторией

Официальные оппоненты:

Богатырева Елена Владимировна

доктор технических наук, доцент,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Акатьева Лидия Викторовна

доктор технических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии и технологии экстракции,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Ведущая организация:

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГУП «ВИМС»), г. Москва

Защита состоится 24 ноября 2016 г. в 14:00 ч. на заседании диссертационного совета Д 002.060.03 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института (ИМЕТ РАН) и на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат диссертации разослан « » октября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.060.03,
кандидат технических наук



Т. Н. Ветчинкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

Россия является мировым лидером в производстве алюминия, однако основная часть исходного сырья (~70%) завозится из-за границы (Австралия, Ямайка, Гайана, Гвинея). Поставки алюминиевых руд с отдаленных месторождений ставят под вопрос их рентабельность ввиду постоянного роста затрат на фрахт судов и перевозку по железной дороге. Суммарная протяженность некоторых логистических потоков по схеме рудник – глиноземный завод – алюминиевый завод может превышать 15 тыс. км. Высокие политические риски и вопрос сырьевой безопасности страны делают эту проблему еще более острой.

Вблизи алюминиевых заводов Европейской части России существует крупное разведанное и доступное месторождение высококремнистых бокситов (Североонежское месторождение, Архангельская обл.), которое может быть эффективно переработано солянокислотным способом.

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

- простота разложения руды с переводом оксида алюминия в раствор;
- низкая растворимость кремнезема в HCl и возможность полного отделения твердого остатка (сиштофа) без существенных потерь кислоты;
- возможность селективной кристаллизации $AlCl_3 \cdot 6H_2O$;
- промышленно освоенная технология улавливания HCl с получением соляной кислоты для повторного использования в процессе разложения сырья.

За прошедшее время появились новые коррозионностойкие материалы (эмали, сплавы на основе Ta, Zr, Nb) и разработано долговечное оборудование на их основе, что реально позволяет создать аппаратную схему кислотного глиноземного завода. Данная технология не требует существенных затрат на проектирование новых металлургических аппаратов, так как отдельные переделы уже внедрены в смежных отраслях промышленности (автоклавное разложение гидроксида алюминия в соляной кислоте при производстве полиоксихлорида алюминия в ОАО «АУРАТ» (г. Москва) и оксигидролиз хлорида железа в реакторах псевдооживленного слоя при производстве диоксида титана на заводе QIT-Fer et Titane (Квебек, Канада).

Учитывая актуальность проблемы в России, в последние годы в ИМЕТ РАН были проведены научно-исследовательские работы по переработке бемит-каолининовых бокситов, направленные на получение глинозема, пригодного для дальнейшего использования в процессе электролиза, и смешанных коагулянтов для очистки питьевых и сточных вод. Результаты проведенных работ показали, что одним из перспективных направлений для вскрытия алюминийсодержащего сырья является применение автоклавного выщелачивания.

Исследования выполнены при финансовой поддержке:

1. Программы ОХНМ-05 «Создание новых видов продукции из минерального сырья», проект «Комплексная переработка бемит-каолининовых бокситов Североонежского месторождения кислотными способами с получением коагулянтов нового поколения, глинозема и стройматериалов» (2013-2014 гг.).

2. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор №1315 ГУ1/2014; №6900 ГУ2/2015). «Разработка физико-химических и

технологических основ комплексной переработки бокситов Североонежского месторождения солянокислотным способом».

3. Фонда поддержки научно-практической деятельности студентов, аспирантов и молодых ученых «Национальное интеллектуальное развитие» (договор №001/К/01/2015). «Смешанные коагулянты нового поколения».

4. Российского фонда фундаментальных исследований (грант №15-38-50545 мол_нр). «Исследование автоклавного растворения алюминийсодержащего сырья соляной кислотой методами физико-химического моделирования».

Цель работы: Разработка новых процессов комплексной переработки бемит-каолининовых бокситов соляной кислотой с получением металлургического глинозема и смешанных коагулянтов.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- исследовать вещественный состав и фазовые превращения при обжиге бемит-каолининовых бокситов в атмосфере воздуха;
- изучить кинетику и механизм процесса взаимодействия боксита с соляной кислотой в атмосферных и автоклавных условиях; определить поведение основных алюминийсодержащих минералов;
- провести физико-химическое моделирование процесса выщелачивания боксита в соляной кислоте с определением форм нахождения алюминия в растворе;
- изучить процесс высаливания гексагидрата хлорида алюминия и поведение примесей;
- установить параметры процесса термогидролиза гексагидрата хлорида алюминия и влияние их на физические свойства глинозема;
- разработать принципиальную замкнутую технологическую схему комплексной переработки бемит-каолининовых бокситов соляной кислотой.

Научная новизна:

- Впервые разработан процесс автоклавного выщелачивания бемит-каолининовых бокситов в условиях высоких температур ($T = 150\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$) и концентрации кислоты 10–30%, позволяющий получать смешанные коагулянты.
- Установлен химизм взаимодействия бемит-каолининовых бокситов с соляной кислотой. Процесс протекает ступенчато: при 150–160 °C в кинетической области ($E_a = 70,22$ кДж/моль), при 160–170 °C в промежуточной области ($E_a = 40,88$ кДж/моль), при 170–180 °C в диффузионной области ($E_a = 22,66$ кДж/моль). Обнаружено, что процесс лимитируется скоростью диффузии соляной кислоты через слой диоксида кремния, препятствующего полному растворению алюминия в минералах.
- Разработана компьютерная модель, позволяющая моделировать процесс получения смешанных коагулянтов с заданными показателями кислотности растворов и содержания алюминия.
- Установлено, что при обжиге $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ часа) образуется глинозем с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не более 10 мас.%, что позволяет получить порошок с высокой удельной поверхностью $> 75\text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром частиц 80-100 мкм, что соответствует требованиям отечественных алюминиевых комбинатов.

Практическая значимость.

1. Предложен способ комплексной переработки бемит-каолининовых бокситов, включающий автоклавное выщелачивание сырья в соляной кислоте, фильтрацию пульпы,

осаждение гексагидрата хлорида алюминия из солянокислого раствора, термогидролиз полученных кристаллов, что позволяет получить оксид алюминия, соответствующий по качеству ГОСТ 30558-98 «Глинозем металлургический», который может быть использован для производства металлического алюминия электролизом.

2. В результате исследований разработана и прошла укрупненные испытания принципиально новая технологическая схема переработки бемит-каолининовых бокситов Североонежского месторождения с получением смешанных коагулянтов. Гигиеническая оценка коагулянта показала, что данный реагент не оказывает отрицательного влияния на органолептические показатели качества воды и не обладает токсичным воздействием на живые организмы.

3. Реализация разработанной схемы позволит коренным образом решить сырьевую проблему глинозема в России, организовав на базе Североонежского месторождения экологически чистое производство металлургического глинозема, конкурентоспособного на мировом рынке и с одновременным получением реагентов для очистки питьевых и сточных вод – смешанных коагулянтов (поликоксихлорида алюминия и железа).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химические закономерности процесса автоклавного выщелачивания бемит-каолининовых бокситов соляной кислотой.

2. Кинетика и механизм взаимодействия алюминийсодержащих минералов с соляной кислотой при автоклавном выщелачивании бемит-каолининовых бокситов и влияние образующегося аморфного SiO_2 на скорость процесса.

3. Физико-химическая модель получения смешанных коагулянтов в процессе автоклавного выщелачивания бемит-каолининовых бокситов, позволяющая исследовать технологические параметры и определить равновесный состав основных компонентов раствора.

4. Оптимальные параметры селективной кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия в процессе его высаливания.

5. Результаты исследований процесса термогидролиза гексагидрата хлорида алюминия с определением основных физических свойств получаемого глинозема.

6. Новая экологически чистая замкнутая по соляной кислоте технологическая схема переработки бемит-каолининовых бокситов с одновременным получением конкурентоспособных металлургического глинозема и смешанного коагулянта.

Методы исследования. Достоверность полученных результатов обусловлена применением современных методик и методов исследований: атомно-эмиссионной спектроскопией индуктивно-связанной плазмы (АЭС-ИСП), лазерной дифракции (ЛД), рентгенофазового (РФА) и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТА), оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с локальным микрорентгеноспектральным анализом (МРСА). Для изучения физико-химических равновесий использовался метод минимизации термодинамических потенциалов (программный комплекс «Селектор») и многофакторный регрессионный анализ. Достоверность сделанных выводов подтверждается большим объемом проведенных исследований.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на ряде международных и всероссийских научно-технических конференций: X, XI и XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов

«Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2013, 2014, 2015 гг.); 2-я Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (г. Санкт-Петербург, 2013 г.); I и II Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (г. Москва, 2013, 2015 гг.); IV, V и VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2014, 2015, 2016 гг.); XV International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering» (г. Звенигород, 2014); XX Международная промышленная выставка «Металл-Экспо» (г. Москва, 2014 г.); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2015, 2016 гг.); VI и VII Международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы и минералы» (г. Красноярск, 2014, 2015 гг.); 10-й Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (г. Санкт-Петербург, 2015 г.); XIII Российско-Китайский симпозиум «Новые материалы и технологии» (г. Казань, 2015 г.), Международный научный форум молодых ученых «Наука будущего – наука молодых» (г. Севастополь, 2015 г.); V Международная Конференция-школа по химической технологии ХТ'16 (г. Волгоград, 2016 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах из перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ, получен 1 патент на изобретение РФ, 19 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка литературы из 196 наименований, приложения, содержит 50 рисунков и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации и сформулированы цели и задачи исследований.

В первой главе проведен литературный обзор по теме исследований, в котором рассмотрены разрабатываемые в настоящее время альтернативные щелочным способам Байера и Спекания подходы, связанные с переработкой нетрадиционного высококремнистого алюмосодержащего сырья. На сегодняшний день активно ведутся исследования по вскрытию алюмосодержащего сырья с использованием гидросульфата аммония, серной, азотной и соляной кислотами, фторидным способом.

В результате анализа имеющихся материалов были показаны преимущества использования соляной кислоты для вскрытия высококремнистого алюминийсодержащего сырья с получением металлургического глинозема марки Г-0 при замкнутом технологическом цикле без вредных выбросов кислоты в окружающую среду. Несмотря на большой интерес к солянокислотному способу, механизм взаимодействия боксита с соляной кислотой слабо изучен. Не определен состав получаемых растворов. Отсутствуют данные по оптимальным параметрам основных переделов солянокислотного способа (автоклавное выщелачивание, высаливание, термогидролиз). Решению этих задач посвящена данная работа.

Во второй главе описаны методики проведения экспериментальных исследований и анализов исходного сырья и получаемых продуктов.

В качестве объекта исследований была использована проба бемит-каолинитового

бокситов Североонежского месторождения, крупность -0,1 мм, имеющая следующий химический состав (мас. %): Al_2O_3 – 50,00; SiO_2 – 20,0; Fe_2O_3 – 7,94; TiO_2 – 2,94; CaO – 0,88; Cr_2O_3 – 0,86; MgO – 0,52; п.п.п. – 16,86. Основными минералами являются, %: бемит $\text{AlO}(\text{OH}) \sim 41,5$, каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \sim 25$, гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3 \sim 8$, гематит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 4$, гетит $\text{FeOOH} \sim 5$, анатаз $\text{TiO}_2 \sim 3$.

Методика выщелачивания боксита соляной кислотой

Выщелачивание боксита в соляной кислоте проводили 2 способами.

Первый способ предполагал предварительный обжиг боксита в муфельной электропечи НТС 03/18/3N/PE («Nabertherm», Германия) в открытых корундовых тиглях, время нагрева до $T = 560\text{--}750$ °С 30 минут, масса навески 10 грамм, время выдержки – 3,5 часа. Далее проводили выщелачивание в стеклянной круглодонной колбе, установленной в колбонагреватель. Выщелачивание обожженного боксита осуществляли 20% соляной кислотой при механическом перемешивании и температуре 110 °С в течение 1–5 часов.

Во втором способе выщелачивание проводили в титановых ампульных автоклавах объёмом 36 см³, установленных в термостат. Перемешивание пульпы обеспечивалось вращением автоклава «через голову». Внутри ампулы были вставлены фторопластовые стаканы для предотвращения взаимодействия соляной кислоты со стенками автоклава. Выщелачивание боксита осуществляли в области температур 150–200 °С при продолжительности 1–3 часа. Концентрация соляной кислоты изменялась в пределах 10–30%. Время нагрева от 25 °С до заданной температуры составляло 45 мин. Заданная температура поддерживалась автоматически с точностью ± 1 °С. По окончании опыта ампульные автоклавы охлаждали в течение 10 минут в проточной холодной воде. Далее раствор отделяли от твердого остатка (кека) на вакуум-фильтре. Кек промывали дистиллированной водой, затем сушили при 110 °С в сушильном шкафу в течение двух часов. Полученные растворы, промывные воды и кеки анализировали на содержание Al, Fe и примесных элементов.

Методика высаливания хлорида алюминия из солянокислых растворов

Высаливание $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводили газообразным хлористым водородом (HCl), полученным в результате взаимодействия NaCl с концентрированной (94%) серной кислотой по реакции:



Выделенный HCl направляли в дрексель с солянокислым раствором от выщелачивания боксита, где происходил барботаж хлористого водорода во всем объёме раствора. В качестве носителя был использован нейтральный газ аргон. Также был установлен ещё один дрексель с раствором NaOH для нейтрализации отходящего HCl. Выделенные из солянокислого раствора кристаллы отделяли от раствора на воронке Шотта. В качестве фильтровальной ткани использовали стойкий в соляной кислоте – полипропилен. Для промывки кристаллов использовали концентрированную (35%) соляную кислоту и ацетон. После промывки полученные кристаллы анализировали на содержание примесей: Fe, Cr и других примесных металлов.

Методика термогидролиза $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Прокаливание гексагидрата хлорида алюминия проводили в 2 этапа:

1) нагрев до $T = 400$ °С в трубчатой электропечи в открытой корундовой лодочке, время нагрева до заданной температуры – 15 минут, масса навески 15 грамм, время

выдержки – 1 час. Отходящие газы (HCl) пропускали через дрексель с дистиллированной водой для регенерации соляной кислоты.

2) нагрев до $T = 900\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной электропечи в открытых корундовых тиглях, время нагрева до заданной температуры – 60 минут, масса навески 2 грамма, время выдержки 2 часа.

В третьей главе изложены результаты физико-химического исследования процессов, протекающих при взаимодействии боксита с соляной кислотой в атмосферных и автоклавных условиях. Показано, что выщелачивание исходного боксита при температуре кипения 20 %-ной соляной кислоты во времени происходит неравномерно. В первые два часа выщелачивания идёт наиболее интенсивное растворение гиббсита, гетита и гематита. Разложение каолинита и бемита происходит незначительно, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 1б).

Для увеличения степени извлечения алюминия был предложен предварительный обжиг боксита, позволяющий перевести трудновскрываемые бемит и каолинит в кислоторастворимые формы – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, соответственно. Для определения возможных реакций, происходящих с минералами боксита при низкотемпературном обжиге в атмосфере воздуха, был проведен термодинамический анализ (таблица 2). Полученные значения по изменению свободной энергии Гиббса (ΔG) в зависимости от температуры указывают на возможность протекания всех рассматриваемых реакций при температурах выше $500\text{ }^\circ\text{C}$ (таблица 1).

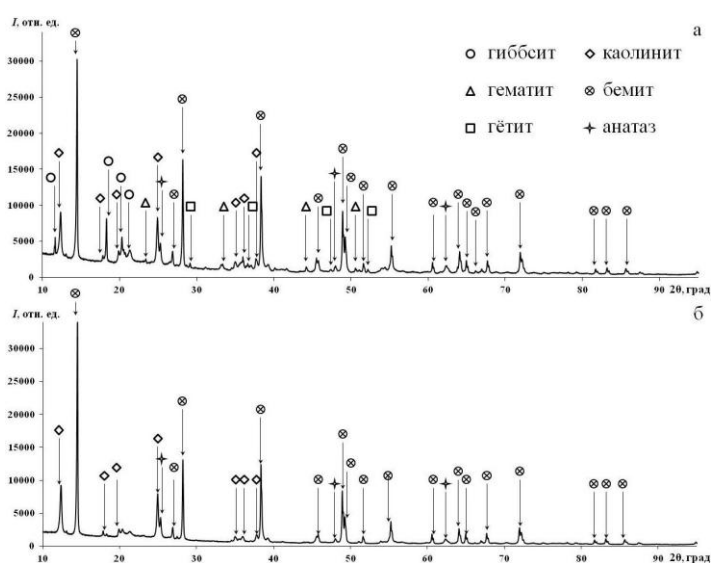


Рисунок 1 – Дифрактограмма исходного боксита (а) и твердого остатка после выщелачивания в течение 2 часов (б).

Таблица 1 – Термодинамические характеристики возможных реакций в процессе спекания.

Реакция	Энергия Гиббса ΔG°_T , кДж/моль					
	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
$2\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{к})} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	24,417	-23,428	-70,534	-116,540	-161,162	-204,177
$2\text{FeOOH}_{(\text{к})} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-2,723	-17,851	-32,709	-47,349	-61,823	-76,191
$2\text{AlOOH}_{(\text{к})} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	28,270	13,997	-0,425	-15,053	-29,890	-44,927
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4(\text{к})} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	0,433	-28,929	-57,632	-86,229	-114,376	-142,094
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4(\text{к})} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 2\text{SiO}_{2(\text{к})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	23,431	-7,161	-36,991	-67,147	-96,958	-126,485

Для определения температуры дегидратации и связанных с ней фазовых переходов была снята термограмма на исходном боксите в условиях линейного нагрева ($25\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха (рисунок 2).

На ней присутствуют 2 четких эндотермических пика при температурах $260\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ и $500\text{--}560\text{ }^\circ\text{C}$. По данным РФА на первой стадии ($300\text{ }^\circ\text{C}$) удаляется конституционная вода из

гипбсита и гетита, а на второй (560 °С) – из бемита и каолинита с образованием γ - Al_2O_3 и неупорядоченного метакаолинита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Установлена зависимость скорости дегидратации от температуры и продолжительности обжига (рисунок 3). Для полного удаления конституционной воды необходима выдержка от 3 часов при 560 °С до 30 минут при 700 °С. Повышение нагрева до 750 °С не приводит к существенному увеличению скорости дегидратации. Максимальное количество удаленной воды составляет 14,5 % от общей массы боксита. На основании полученных данных определено, что оптимальными параметрами обжига являются $T = 700$ °С и выдержка 30 минут.

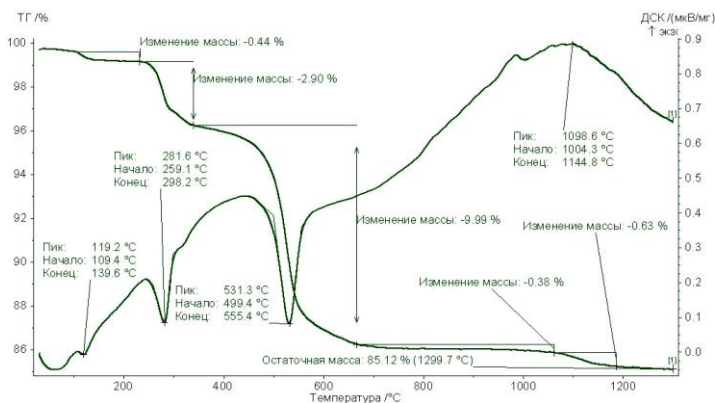


Рисунок 2 – Температурная зависимость изменения массы (ТГ) и кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исходного боксита.

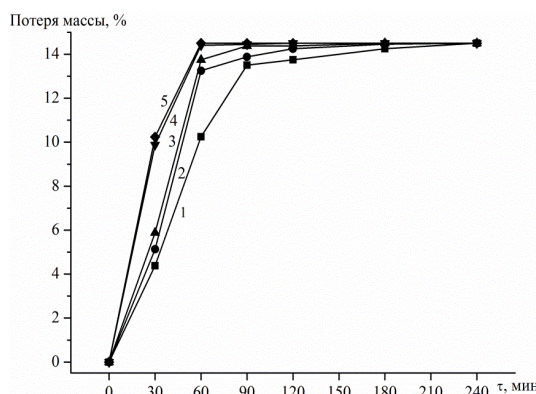


Рисунок 3 – Зависимость потери массы боксита от температуры и времени выдержки; 560 °С (1), 600 °С (2), 650 °С (3), 700 °С (4), 750 °С (5)

Обоженный боксит выщелачивали 20 % соляной кислотой в тех же условиях, что и исходный. Степень извлечения алюминия в раствор достигла 89 % (рисунок 4), однако, продолжительность выщелачивания остаётся всё же большой – 4–5 часов.

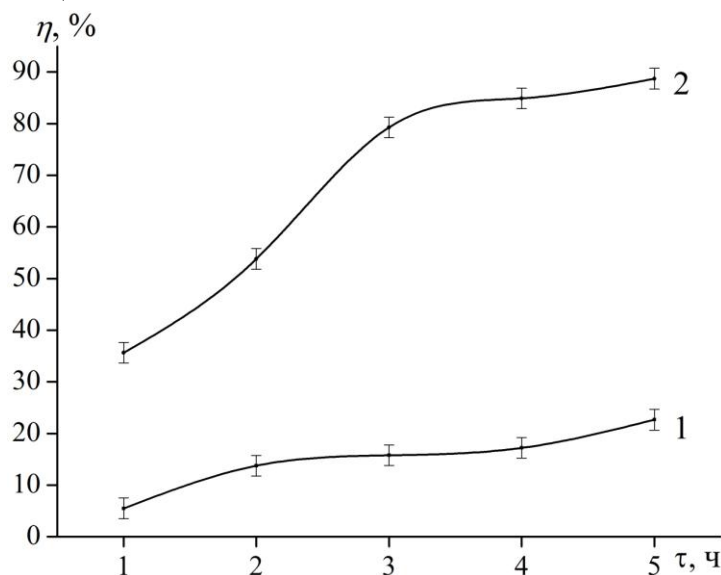


Рисунок 4 – Зависимость степени извлечения Al (η) из необоженного (1) и обоженного боксита (2) от продолжительности выщелачивания (τ).

Для ускорения процесса разложения были проведены исследования по автоклавному выщелачиванию необожжённого боксита в области температур 150–200 °С. (рисунок 5). Было показано, что в процессе 2-х часового выщелачивания 20–30% соляной кислотой с повышением температуры с 150 до 170 °С существенно увеличивается степень извлечения алюминия и превышает 95% (рисунок 5). Дальнейшее повышение температуры до 180 °С не приводит к заметному росту степени извлечения алюминия. Таким образом, выщелачивание боксита 20 %-ной соляной кислотой следует проводить при $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа. В исследуемых условиях достигается максимальная степень вскрытия железосодержащих минералов, и степень извлечения железа составляет более 95%.

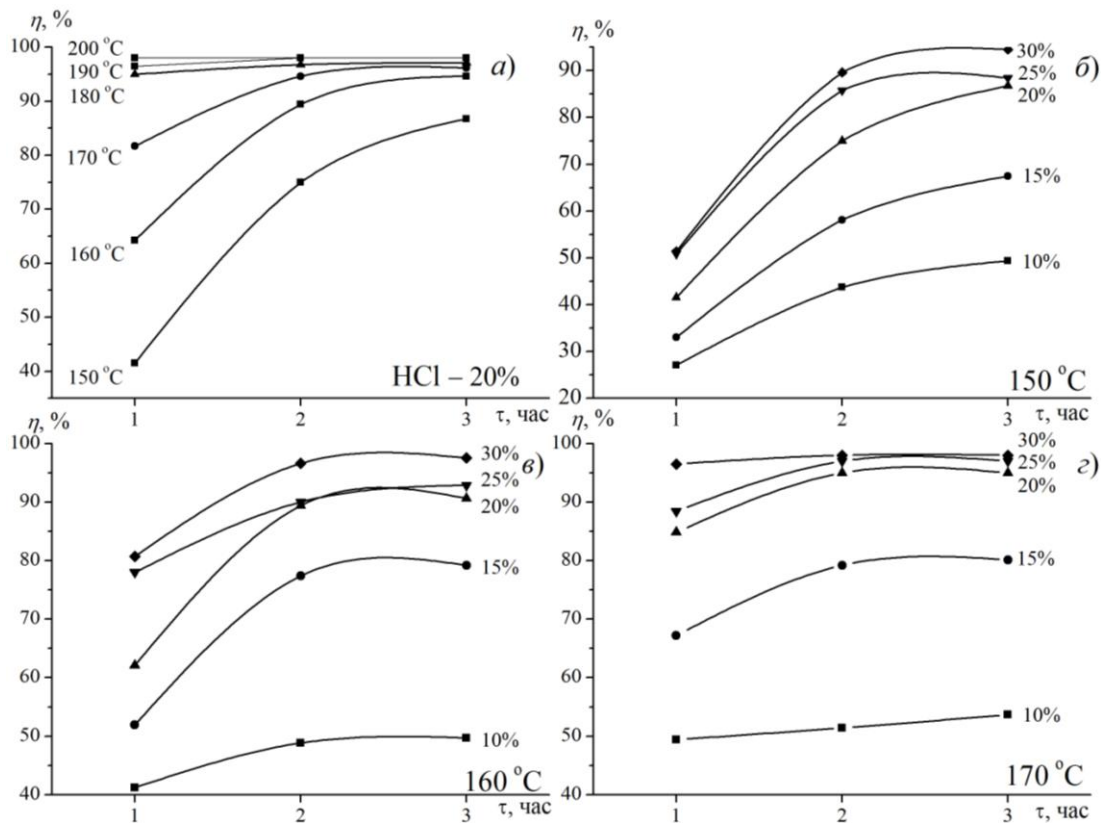


Рисунок 5 – Зависимость степени извлечения алюминия (η) в раствор от продолжительности выщелачивания (τ), температуры и концентрации реагента.

Рентгенофазовый анализ твердого остатка после выщелачивания 20 %-ной соляной кислотой позволил установить закономерности процесса разложения бемита и каолинита в зависимости от температуры и продолжительности процесса выщелачивания. Бемит растворяется практически полностью (~93 %), а разложение каолинита происходит значительно хуже, менее 70 % (рис. 6). Различия в поведении минералов были объяснены на основе кинетических характеристик процесса и анализа поверхности твердого остатка методом РЭМ.

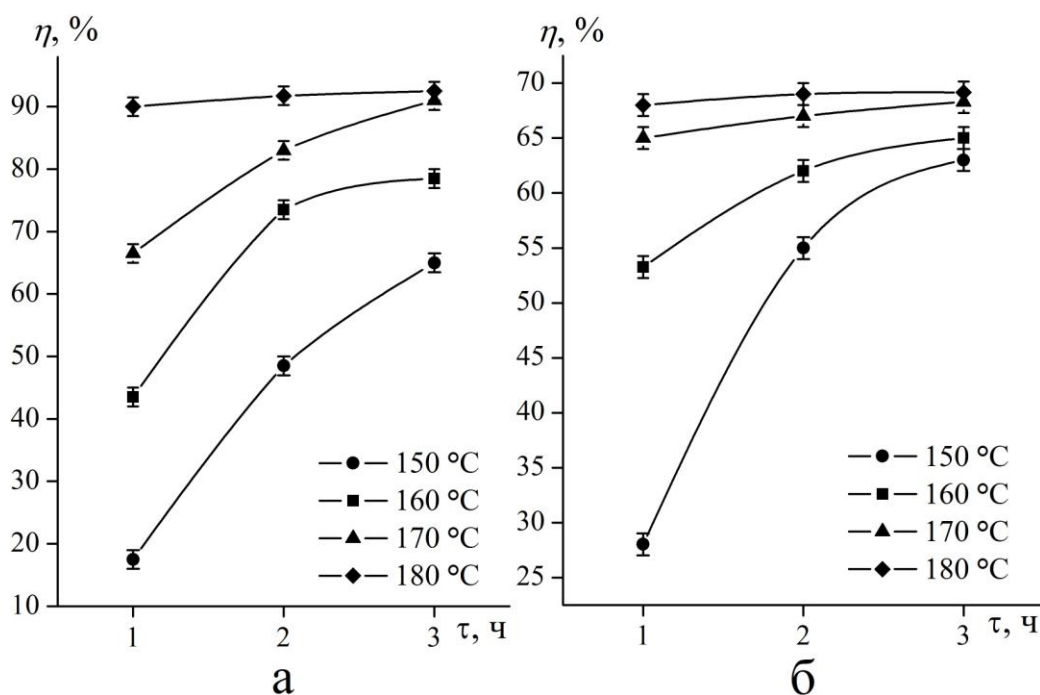


Рисунок 6 – Динамика разложения основных минералов (а – бемита, б – каолинита) в зависимости от продолжительности выщелачивания (τ) и температуры.

Определение E_a проводилось в условиях стандартной концентрации реагента (20% HCl) для четырёх температур (150, 160, 170 и 180 °C). После преобразования уравнения Аррениуса были получены значения константы скорости и E_a :

$$\lg K = \lg A + E / 4,575 \cdot T; E_a = 4,575 \cdot \text{tg} \alpha. \quad (2, 3)$$

На рисунке 7 представлена зависимость $\lg K$ скорости реакции от $1/T$. На кривой можно выделить 3 участка, свидетельствующие об изменении характера взаимодействия между реагирующими компонентами. Для каждого участка по тангенсу наклона (3) было определено значение кажущейся энергии активации: при 150 °C $E_a = 70,22$ кДж/моль, при 160 °C – 40,88 кДж/моль, при 170 °C – 22,66 кДж/моль.

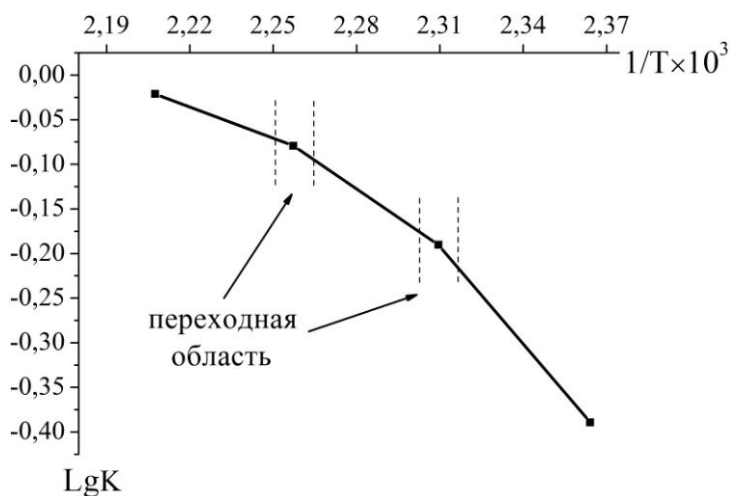


Рисунок 7 – Зависимость логарифма константы скорости реакции разложения боксита соляной кислотой от обратной температуры.

Для определения порядка реакции по реагенту (HCl) были взяты экспериментально полученные зависимости степени выщелачивания алюминия от его продолжительности при различных концентрациях соляной кислоты и при постоянных температуре и концентрации остальных реагентов (рисунок 5 б, в, г). Логарифмируя уравнение кинетики:

$$d\tau_1 / d\tau_2 = (C_1 / C_2)^n. \quad (4)$$

получили:

$$n = (\lg d\tau_1 / d\tau_2) / \lg(C_1 / C_2). \quad (5)$$

Используя уравнения (4) и (5), определили значения порядка реакции (таблица 2). Из данных таблицы можно сделать вывод, что при увеличении концентрации реагента процесс из кинетической стадии (дробный порядок по реагенту) переходит в диффузионный режим (порядок по реагенту ~1).

Таблица 2 – Значения порядка реакции по реагенту в зависимости от концентрации соляной кислоты.

Т, °С	Концентрация HCl, %	Порядок по реагенту
150	10 – 15	0,52
	15 – 20	0,61
	20 – 25	0,9
	25 – 30	1,11
160	10 – 15	0,42
	15 – 20	0,61
	20 – 25	0,81
	25 – 30	0,88
170	10 – 15	0,73
	15 – 20	0,92
	20 – 25	1,09
	25 – 30	1,33

Изучение структуры частиц твердого остатка двух экспериментов, соответствующих кинетической области и диффузионному режиму, позволило определить причину перехода процесса в диффузионный режим. При температуре 150 °С начинается постепенное разложение боксита. На рисунке 8 показано присутствие отдельных рудных частиц боксита крупностью 50–100 мкм, которые ещё не взаимодействовали с соляной кислотой.

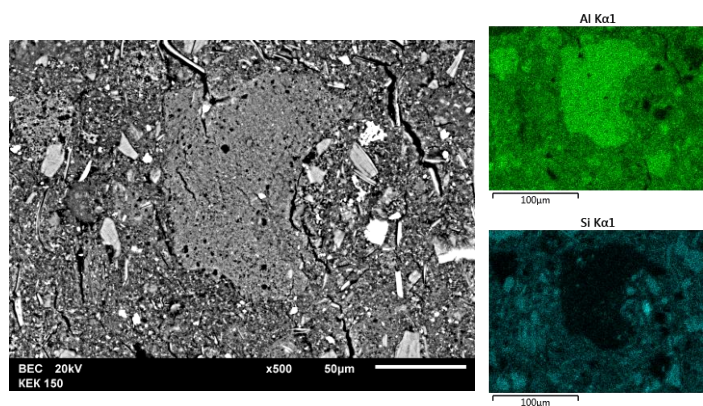


Рисунок 8 – Микрофотография частиц твердого остатка от выщелачивания боксита (РЭМ).

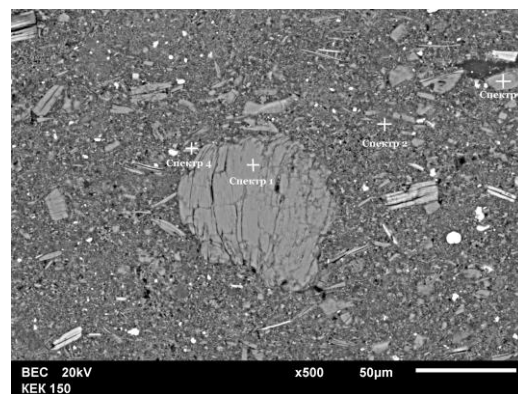
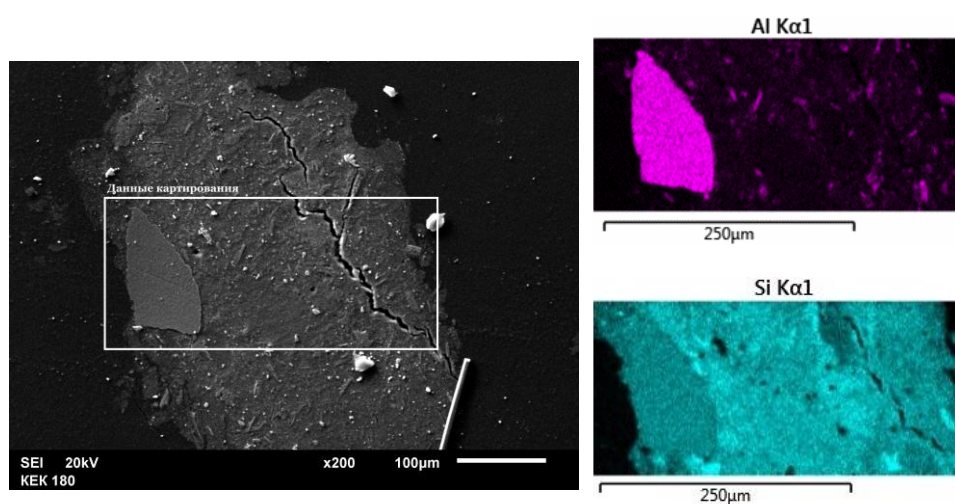


Рисунок 9 – Микрофотография частицы каолинита (РЕМ).

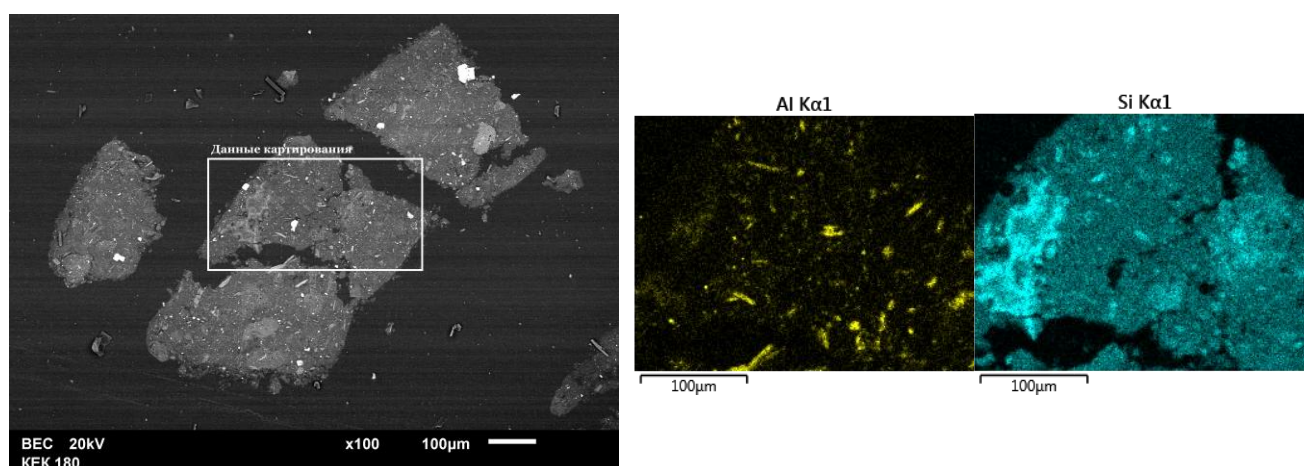
Таблица 3 – Данные рентгеновского микроанализа спектров на рисунке 9.

Спектр	Содержание элементов, %			
	Al	O	Si	Ti
1	23,0	52,7	24,3	–
2	35,6	48,9	11,0	3,8
3	22,8	52,6	24,5	–
4	22,7	52,4	24,1	0,5

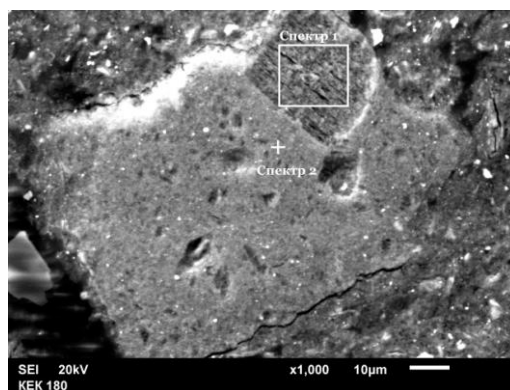
Одновременно начинается разрушение частиц каолинита на отдельные мелкие частицы крупностью 5–10 мкм (рисунок 9). Структура частиц при диффузионном режиме разложения боксита показывает наличие большого количества диоксида кремния, который препятствует растворению остатков алюминия (рисунки 10–12). Можно выделить как крупные рудные частицы (~ 100 мкм) покрытые диоксидом кремния (рисунок 10а), так и мелкую фракцию в виде чешуек или пластинок длиной ~10 мкм (рисунок 10б).



а



б



В

Рисунок 10 – Микрофотографии частицы твердого остатка от выщелачивания боксита (РЭМ).

Таблица 4 – Данные рентгеновского микроанализа спектров на рисунке 10в.

Спектр	Содержание элементов, %		
	Al	Si	O
1	3,4	47,3	48,9
2	–	47,9	49,8

Также присутствуют частицы крупностью до 50 мкм, которые снаружи полностью покрыты диоксидом кремния, однако, во внутренней части этих частиц присутствует алюминий доступ к которому для соляной кислоты ограничен (рисунок 10в)

Таким образом, при увеличении температуры и концентрации соляной кислоты происходит практически полное разложение безкремниевых минералов (гипс, бемит), а скорость процесса разложения лимитирует диффузия реагента HCl через слой диоксида кремния.

Проведено физико-химическое моделирование процессов, составляющих основу получения и нейтрализации солянокислых алюмосодержащих растворов в зависимости от изменения технологических параметров. В расчетах равновесного состава мультисистемы (боксит – соляная кислота) использовался метод минимизации изобарно-изотермического потенциала $G(x)$ – свободной энергии Гиббса. Термодинамические свойства компонентов раствора, твердой фазы и газа были взяты из баз данных ПК «Селектор»: a_Sprons98, a_dump, s_Sprons98, g_Reid, s_Yokokawa. Это 9 конденсированных фаз, 60 компонентов водного раствора и 12 компонентов газовой фазы (таблица 5).

Таблица 5 – Список компонентов системы боксит – соляная кислота

Водный раствор		
Al(OH) ²⁺ , Al ³⁺ , AlO ⁺ , AlO ²⁻ , Al(OH) ₃ , Al(OH) ₄ ⁻ , AlCl(OH) ₂ , AlCl ₂ (OH), AlCl ₂ ⁺ , AlCl ₃ , AlCl ₄ ⁻ , AlCl ₅ ²⁻ , CaHSiO ₃ ⁺ , Ca ²⁺ , CaCl ⁺ , CaCl ₂ , CaOH ⁺ , Na ⁺ , NaCl, NaHSiO ₃ , NaOH, CO ₂ , CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , ClO ⁻ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , FeCl ⁺ , FeCl ₂ ⁺ , FeCl ₂ , FeO, FeO ⁺ , FeO ₂ ⁻ , FeOH ⁺ , FeOH ₂ ⁺ , Fe(OH) ₃ , Fe(OH) ₄ ⁻ , FeCl ₂ ⁺ , FeCl ₃ , FeCl ₄ ⁻ , HAlO ₂ , HCO ₃ , HCl, HClO, HFeO ₂ , HNO ₂ , HNO ₃ , HSiO ₃ , N ₂ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , O ₂ , SiO ₂ , H ₃ SiO ₃ ⁺ , H ₃ SiO ₄ ⁻ , H ₄ SiO ₄ , OH ⁻ , H ⁺ , H ₂ O		
Газовая фаза		
CO ₂ , CO, H ₂ , H ₂ O, O ₂ , O ₃ , HCl, Cl ₂ , NO, N ₂ , NO ₂ , N ₂ O		
Конденсированные фазы		
Бемит AlO(OH)	Каолинит Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Гипс Al(OH) ₃
Гетит FeOOH	Гематит Fe ₂ O ₃	Щелочь NaOH
Кварц SiO ₂	Карбонат кальция CaCO ₃	Известь CaO

На первом этапе моделирования была изучена растворимость отдельных минералов в соляной кислоте. Установлено, что растворимость минералов алюминия в хлоридных растворах при 25 °С уменьшается в ряду: γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ бемит \rightarrow метакаолинит \rightarrow каолинит (рисунок 11). Термодинамические расчеты показали, что повышение растворимости алюминийсодержащих минералов обусловлено изменением ионного состава раствора. В частности, происходит относительное снижение содержания катионных и гидроксидных комплексов Al, при росте содержания хлоридных и гидроксохлоридных комплексных соединений алюминия.

Экспериментальные данные по растворимости исходного и обожженного боксита (рисунок 4) хорошо согласуются с результатами термодинамических расчетов. В результате определен равновесный компонентный состав солянокислых растворов. При температуре 110 °С, основными соединениями являются Al^{3+} и AlCl_4^- , содержание $\text{AlCl}_2(\text{OH})$, AlCl_3 и оценивается на уровне $10^{-3} \div 10^{-4}$ моль/кг H_2O (рисунок 12).

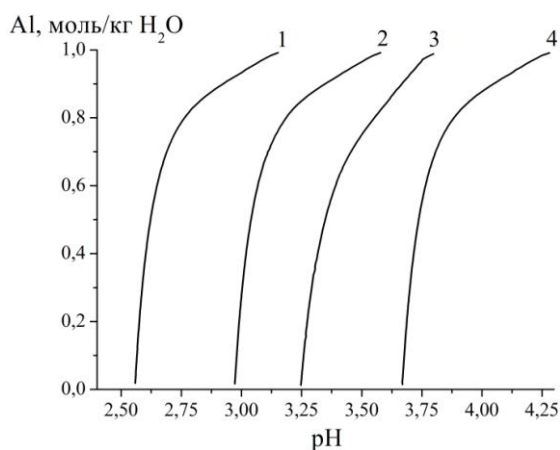


Рисунок 11 – Растворимость минералов алюминия в зависимости от pH солянокислого раствора: 1 – каолинит; 2 – метакаолинит; 3 – бемит; 4 – γ – Al_2O_3 .

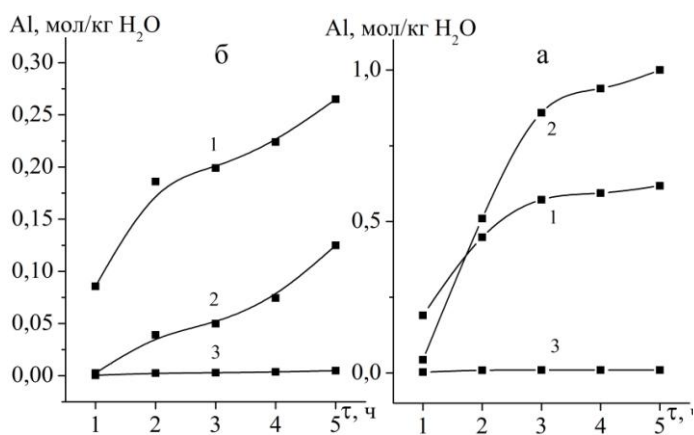


Рисунок 12 – Распределение алюминия по химическим формам в солянокислых растворах при разложении исходного (а) и обожженного (б) боксита: 1 – Al^{3+} ; 2 – AlCl_4^- ; 3 – AlCl_3 .

На втором этапе моделирования был определен равновесный состав растворов после автоклавного разложения боксита при продолжительности процесса 1 час в интервале температур 150–180 °С (рисунок 5а). В результате основными формами нахождения алюминия являются AlCl_4^- и Al^{3+} , содержание AlCl_3 оценивается на уровне $0,02 \div 0,12$ моль/кг H_2O , $\text{AlCl}_2(\text{OH}) = 10^{-3} \div 10^{-4}$ моль/кг H_2O . Остальные формы существенного влияния на растворимость алюминия не оказывают, так как их содержание менее 10^{-6} моль/кг H_2O .

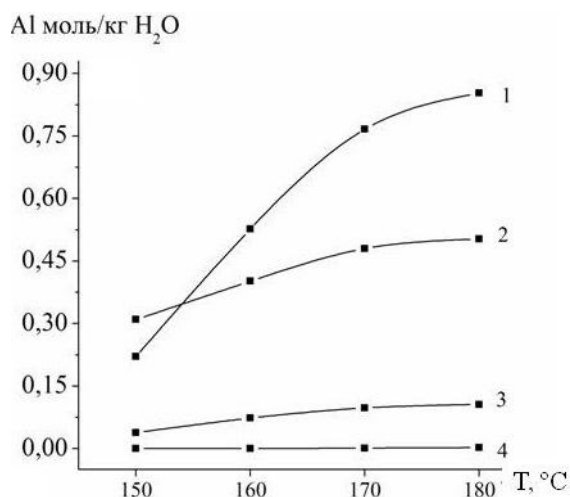


Рисунок 13 – Распределение алюминия по химическим формам в солянокислых растворах при автоклавном разложении североонежского боксита: 1 – AlCl_4^- ; 2 – Al^{3+} ; 3 – AlCl_3 ; 4 – $\text{AlCl}_2(\text{OH})$.

Как видно из рисунка 13 рост концентрации алюминия в кислотном растворе свидетельствует об образовании хлоридных форм. Различие в минеральном составе исходного сырья практически не оказывает влияния на состав растворов и формы нахождения алюминия в нем.

Для нейтрализации алюмосодержащего раствора использовали гидроксид натрия, оксид кальция и карбонат кальция. Физико-химическая модель была разделена на 2 резервуара в соответствии с технологическими переделами процесса получения коагулянта (автоклавное выщелачивание, корректировка pH (рисунок 14)). Между резервуарами происходил обмен веществом, из резервуара 1 весь раствор перетекал в резервуар 2, где он охлаждался и подвергался нейтрализации. В ходе выполнения эксперимента изменяли содержание кальция и натрия во втором резервуаре. Первый резервуар являлся закрытой системой, а второй резервуар взаимодействовал с атмосферой.

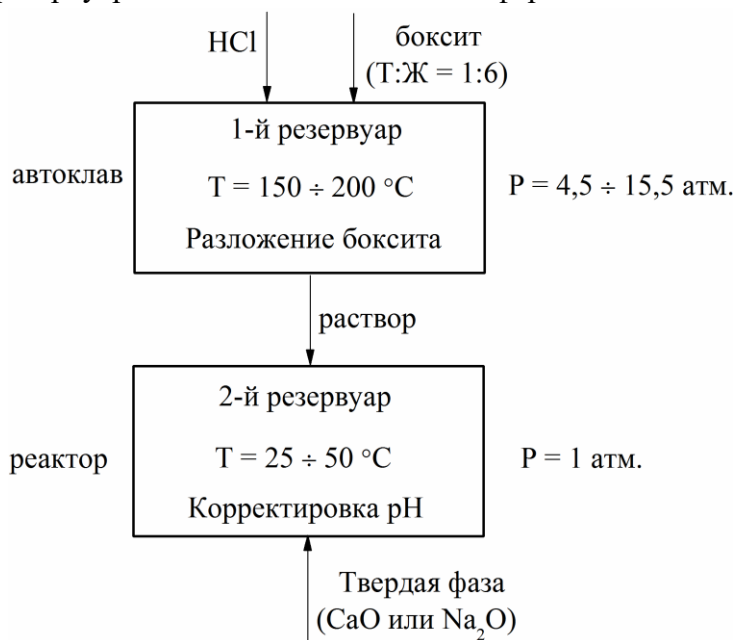


Рисунок 14 – Блок-схема физико-химической модели получения коагулянта.

Были получены зависимости, показывающие оптимальное количество реагента для установления необходимой кислотности раствора (рисунок 15).

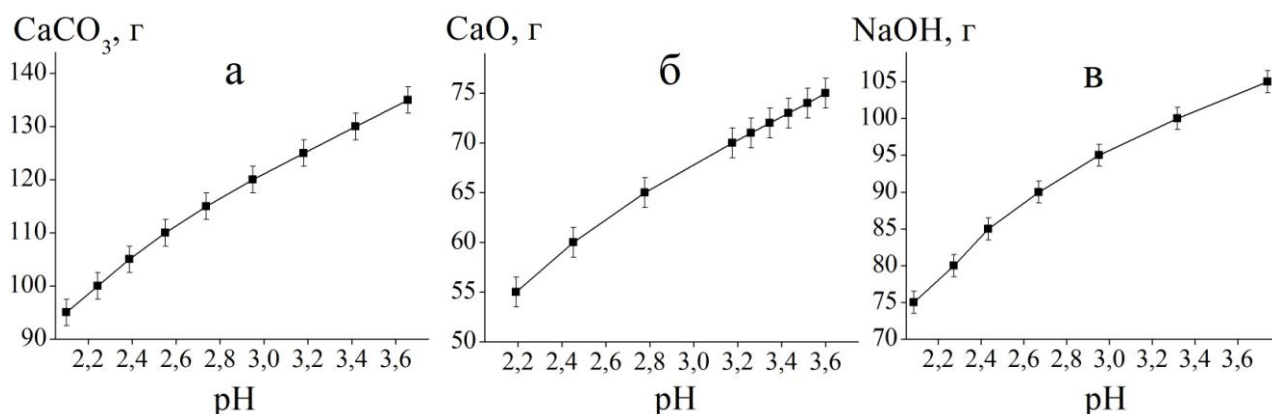


Рисунок 15 – Влияние добавок щелочных реагентов на изменение кислотности солянокислого раствора после автоклавного выщелачивания.

Таким образом, на основании полученных результатов определены формы нахождения алюминия в солянокислом растворе и предложены реагенты для нейтрализации раствора до требуемых показателей pH.

Четвертая глава посвящена выделению гексагидрата хлорида алюминия (ГХА) из солянокислых растворов методом высаливания с последующим термогидролизом образовавшихся кристаллов и определением основных физических свойств получившегося порошка оксида алюминия.

Установлено влияние температуры процесса на содержание примесей в кристаллах ГХА (таблица 6).

Таблица 6 – Химический состав кристаллов гексагидрата хлорида алюминия

Т, °С	Компонент, %											
	AlCl ₃ ·6H ₂ O	Fe	Cr	Mg	Na	Ti	Ca	S	P	Cu	Si	Zn
0	99,757	0,028	0,095	0,039	0,053	0,011	0,008	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001
40	99,825	0,018	0,056	0,038	0,039	0,001	0,006	0,003	0,002	0,002	0,009	0,001
80	99,883	0,013	0,027	0,019	0,033	0,004	0,006	0,005	0,002	0,002	0,005	0,001

Экспериментальные данные (таблица 6) свидетельствуют о том, что с повышением температуры процесса резко сокращается содержание основных примесей: хрома в 3,5 раза, железа в 2,1 раза, также практически вдвое снижается содержание Mg и Na, доля остальных примесей не превышает 10⁻² %. Различие в содержании хрома можно определить визуально, цвет кристаллов меняется от зеленого (Cr = 0,095 %), бледно зеленого (Cr = 0,056 %), до практически белого (Cr = 0,027 %). Установлено, что кристаллы имеют ярко выраженную гексагональную форму. Размеры кристаллов находятся в интервале 100–250 мкм, однако, присутствуют кристаллы размером до 700 мкм (рисунок 16).

Важным этапом процесса высаливания является промывка полученных кристаллов от остатков солянокислого раствора. Были проведены исследования по промывке гексагидрата хлорида алюминия соляной кислотой различной концентрации (20, 25, 30, 35,5 %). В опытах с концентрацией кислоты до 30 % наблюдалось частичное растворение полученных кристаллов. При использовании более концентрированной кислоты (> 30 %) влажность кристаллов составила 25 %. В качестве альтернативы был выбран органический реагент – ацетон, при использовании которого обратное растворение ГХА не наблюдалось. Влажность находилась в пределах 3,5–4,5 %.

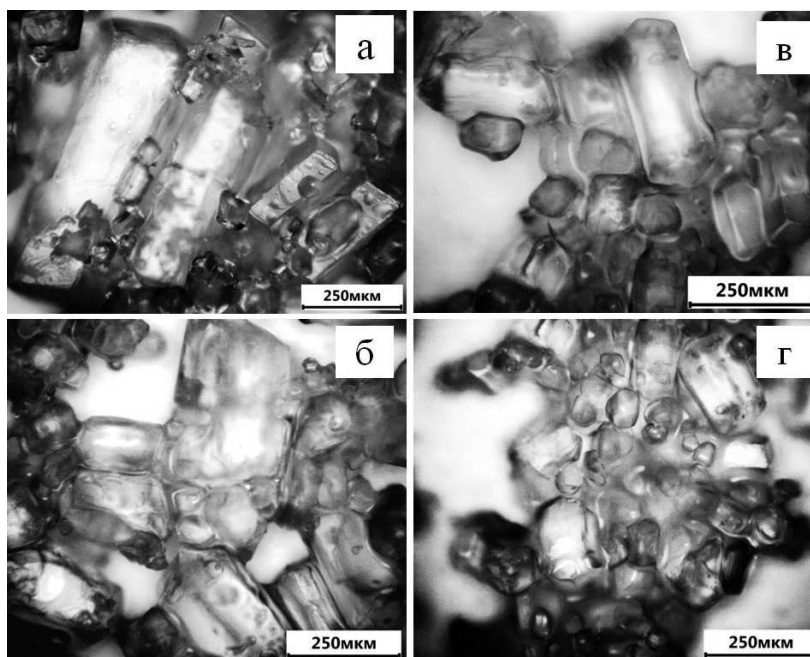


Рисунок 16 – Микрофотографии гексагидрата хлорида алюминия.

Для определения температур дегидратации, удаления HCl и Cl^- -ионов, а также фазовых переходов была снята термограмма на исходном гексагидрате хлорида алюминия в условиях линейного нагрева ($25\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) до $1250\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха (рисунок 17). На ней присутствуют два эндотермических и один экзотермический пик в интервалах температур $81\text{--}130$ и $170\text{--}235\text{ }^\circ\text{C}$ и $845\text{--}875\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. В области $81\text{--}130^\circ\text{C}$ потеря массы составляет около 2% (от массы ГХА), которую можно отнести к удалению адсорбированной воды. А в области $170\text{--}235\text{ }^\circ\text{C}$ происходит разрушение гексагидрата алюминия с выделением 6 молекул воды и удалением Cl^- -ионов, в основном в виде газообразного HCl . При этом потеря массы составляет $\sim 73\%$. Небольшой пик при $860\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует фазовому превращению $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Общая потеря массы при термической обработке достигает $77,12\%$ от массы ГХА.

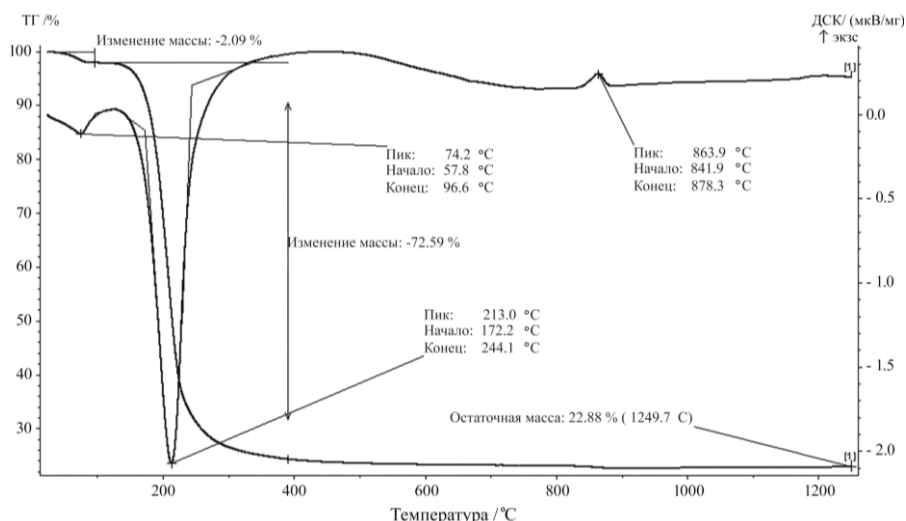


Рисунок 17 – Температурная зависимость изменения массы (ТГ) и кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исходного $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Методом РФА были изучены фазовые превращения, происходящие в полученном из ГХА порошке оксида алюминия, в интервале температур $900\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 28).

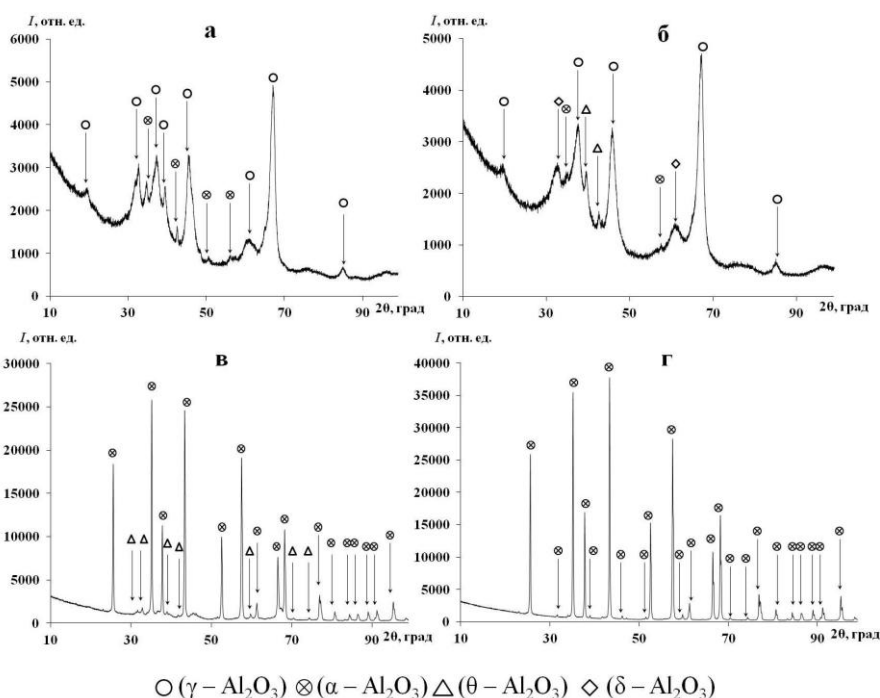


Рисунок 18 – Дифрактограммы образцов, прокалённых при различных температурах: 900 °С (а), 1000 °С (б), 1100 °С (в), 1200 °С (г).

При 900 °С образуется многофазный порошок, состоящий из смеси оксидов алюминия различных модификаций. Рефлексы наблюдаемых фаз значительно уширены, также наблюдается интенсивное широкое аморфное гало. Примерное соотношение фаз: γ -Al₂O₃ / α -Al₂O₃ = 90 мас.% / 10 мас.% (рисунок 18а). Анализ положения дифракционных линий образца, прокаленного при T = 1000 °С, позволил установить, что он состоит из смеси различных фаз оксида алюминия: γ -Al₂O₃; α -Al₂O₃ и θ -Al₂O₃ (рисунок 18б). При этом содержание γ -Al₂O₃ составляет ~ 70–80 мас.%, α -Al₂O₃ = 10–15 мас.%, θ -Al₂O₃ = 5–10 мас. %. Также в смеси присутствует незначительное количество (1–4 мас.%) переходной низкотемпературной фазы δ -Al₂O₃. При температуре 1100 °С присутствуют только θ -Al₂O₃ и α -Al₂O₃ (рисунок 18в). Соотношение составляющих α -Al₂O₃ / θ -Al₂O₃ = 95 мас.% / 5 мас.%. Порошок становится однофазным (α -Al₂O₃) при T = 1200 °С (рисунок 18г).

Определены основные дисперсные характеристики полученных образцов оксида алюминия: удельная поверхность, пористость, средний размер частиц и распределение частиц по размеру (таблица 7).

Таблица 7 – Физические свойства образцов оксида алюминия, прокалённых при различных температурах.

Температура обжига, °С	Удельная площадь поверхности, м ² /г		Средний диаметр частиц/пор		
	БЭТ	БЭТ с учётом пор	Размер пор по БЭТ, нм	РЭМ, мкм	ЛД, мкм
900	82,7	105,7	11,8	80-100	97,4
1000	70,8	–	23,5	100-110	105,1
1100	19,4	18,7	31,9	110-120	117,4

Как видно из результатов электронной микроскопии (рисунок 19) после термической обработки при 900 °С сохраняется форма и размер исходных частиц хлорида алюминия. При этом получается порошок с характерным размером частиц около 80–100 мкм, частицы имеют многочисленные продольные разломы и сложную пористую структуру с очень небольшим размером пор (менее 50 нм), едва различимых на изображении (рисунок 19г).

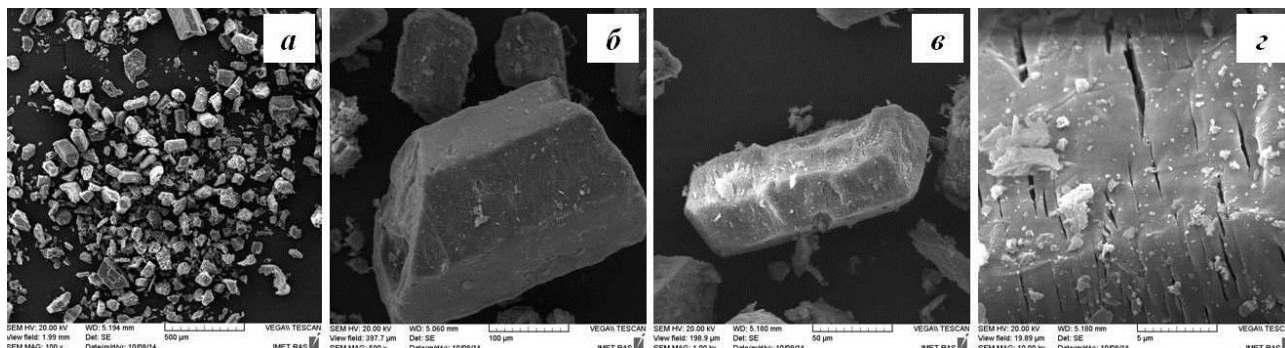


Рисунок 19 – Микрофотографии частиц Al_2O_3 , полученного из $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 900 °С.

Прокаленный при 900 °С порошок оксида алюминия соответствует «песочному» типу глинозема по физическим свойствам (удельная поверхность > 35 м²/г, средний размер частиц: 80–100 мкм, содержание фракции (<45 мкм) менее 10%).

Анализ химического состава порошка Al_2O_3 -900 свидетельствует о соответствии полученного образца глинозема марке Г-0 согласно ГОСТ 30558-98 (таблица 8).

Таблица 8 – Химический состав глинозема.

Марка	Массовая доля примеси, % не более					
	SiO_2	Fe_2O_3	$\text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$	ZnO	P_2O_5	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в пересчете на Na_2O
Г-00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,002	0,4
Г-0	0,03	0,05	0,02	0,02	0,002	0,5
Al_2O_3 -900	0,022	0,025	0,015	0,002	0,002	0,06

На основании проведенных исследований разработана экологически чистая и замкнутая по соляной кислоте принципиальная технологическая схема комплексной переработки бемит-каолинитовых бокситов Североонежского месторождения с получением металлургического глинозема и смешанных коагулянтов (рисунок 20).

Рекомендованы следующие технологические параметры основных переделов:

- Автоклавное выщелачивание боксита в 20%-ной соляной кислоте; продолжительность 1 час; Т:Ж = 1:6; Т = 180 °С.

- Высаливание гексагидрата хлорида алюминия газообразным HCl при температуре 80 °С; продолжительность 1 час; промывка кристаллов органическим реагентом.

- Термогидролиз $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 900 °С; продолжительность 2 часа.

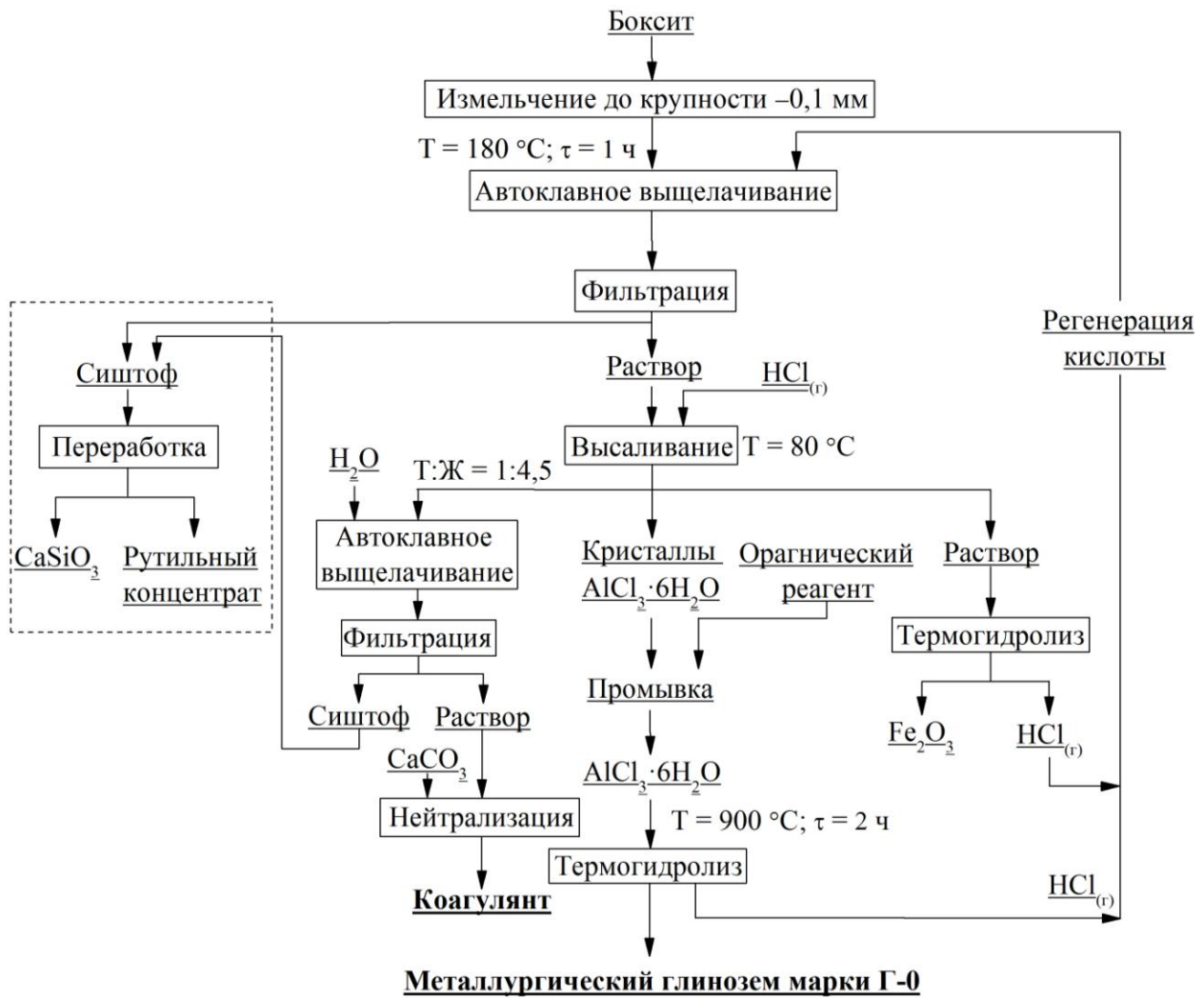


Рисунок 20 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки бемит-каолиновых бокситов Североонежского месторождения с получением металлургического глинозема и смешанных коагулянтов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс солянокислотной обработки Североонежских бокситов. Показано, что предварительный обжиг боксита при 700 °С и выдержке 0,5 часа при выщелачивании в HCl приводит к увеличению степени извлечения алюминия до 89 %. Для необожженного боксита эта величина составляет не более 23 %. Увеличение степени извлечения алюминия вызвано изменением фазового состава боксита при обжиге, происходящим в результате дегидратации труднорастворимых минералов. Дегидратация протекает в 2 стадии (260–300 °С и 500–560 °С), в результате образуются хорошо растворимые в HCl фазы – γ -Al₂O₃ и метакаолинит.

2. Установлено, что при автоклавном выщелачивании боксита соляной кислотой степень извлечения алюминия в раствор достигает 94–98%. Процесс выщелачивания боксита протекает в 3 стадии: при температурах 150–160 °С в кинетической области ($E_a = 70,22$ кДж/моль), при 160–170 °С в промежуточной области ($E_a = 40,88$ кДж/моль), при 170–180 °С в диффузионной области ($E_a = 22,66$ кДж/моль). Изучено влияние температуры и продолжительности процесса на степень вскрытия основных минералов (бемита и каолинита). Методами РФА и РЭМ исследован твердый остаток, образующийся при взаимодействии боксита с соляной кислотой в автоклавных условиях. Определено, что скорость выщелачивания лимитируется скоростью диффузии реагента через слой диоксида кремния, препятствующего полному растворению алюминия в минералах.

3. Методом физико-химического моделирования определена степень растворимости минералов в соляной кислоте. Определен равновесный состав солянокислых растворов, образующихся при выщелачивании боксита в атмосферных и автоклавных условиях. Разработана двухрезервуарная модель, позволяющая моделировать процесс получения смешанных коагулянтов с заданными показателями кислотности растворов и содержания алюминия в нём.

4. Исследован процесс высаливания гексагидрата хлорида алюминия из солянокислотных растворов. Показано, что повышение температуры процесса до 80 °С понижает количество основных примесей (Fe, Cr, Na, Mg) в продукте высаливания. Предложена промывка получившихся кристаллов ацетоном для предотвращения обратного растворения гексагидрата хлорида алюминия и уменьшения влажности кристаллогидрата.

5. Определен температурный диапазон удаления воды и Cl-ионов в виде хлористого водорода (235–250 °С) из гексагидрата хлорида алюминия в процессе термогидролиза. Установлено влияние температуры обжига на фазовый состав и на основные характеристики дисперсности и пористости глинозема (удельная поверхность, пористость, средний размер частиц). Повышение температуры обжига с 900 до 1100 °С приводит к увеличению содержания α -Al₂O₃, что, следовательно, приводит к снижению удельной поверхности частиц с 82,7 до 19,4 м²/г. Оптимальными параметрами процесса термогидролиза являются: $T = 900$ °С и $\tau = 2$ часа. Получаемый оксид алюминия относится к «песчаному» типу и соответствует марке Г-0 согласно ГОСТ 30558-98 «Глинозем металлургический», и может использоваться в качестве сырья для получения металлического алюминия.

6. На основании полученных данных разработана замкнутая по соляной кислоте принципиально новая технологическая схема комплексной переработки бемит-каолиновых бокситов с получением металлургического глинозема и смешанных коагулянтов. Реализация предложенной схемы позволит использовать собственную сырьевую базу для производства

глинозема и позволит вывести на российский рынок дешевый и качественный реагент для очистки питьевых и сточных вод.

7. Внедрение разработанного процесса даст толчок к рациональному использованию Североонежского месторождения, позволит существенно снизить себестоимость глинозема и приведет к повышению конкурентоспособности основных алюминиевых комбинатов Европейской части России (Кандалакшский, Надвоицкий, Волховский и Волгоградский алюминиевые заводы).

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

В научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Разделение хлоридов алюминия и железа методом высаливания / **Д.В. Валеев**, Ю.А. Лайнер, Т.С. Вомпе, В.И. Пак // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2014. – Т. 16. – № 4(3). – С. 512-515.

2. Разложение бемит-каолиновых бокситов соляной кислотой с применением предварительного обжига / **Д.В. Валеев**, Ю.А. Лайнер, А.Б. Михайлова, С.В. Куцев, Т.Ю. Коломиец, В.Ф. Шамрай // Перспективные материалы. – 2015. – №4. – С. 61-67.

3. **Валеев, Д.В.** Автоклавное разложение бемит-каолиновых бокситов соляной кислотой / Д.В. Валеев, Ю. А. Лайнер, В. И. Пак // Перспективные материалы. – 2015. – №7. – С. 42-48. [Переведена на английский язык: **Valeev, D.V.** Autoclave leaching of boehmite-kaolinite bauxites by hydrochloric acid / D.V. Valeev, Yu. A. Lainer, V.I. Pak // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – V 7 (2). – P. 272-277.].

4. Гигиеническая оценка нового алюмосодержащего коагулянта на основе бокситов / А.В. Тулакин, Г.В. Цыплакова, Г.П. Амплеева, О.Н. Козырева, О.С. Пивнева, В.А. Лариков, Ю.А. Лайнер, **Д.В. Валеев** // Санитарный врач. – 2015. – №8. – С. 32-71

5. **Валеев, Д.В.** Исследование кислых алюминийсодержащих растворов методом моделирования физико-химических равновесий минимизацией термодинамических потенциалов / Д.В. Валеев, В.А. Бычинский, К.В. Чудненко // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т.60. – №11. – С. 1560-1564 [Переведена на английский язык: **Valeev, D.V.** A study of acidic aluminum-containing solutions through modeling physicochemical equilibria by the thermodynamic potential minimization method / D.V. Valeev, V.A. Bychinskii, K.V. Chudnenko // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – V 60 (11). – P. 1428-1432.].

6. 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 // Перспективные материалы. – 2016. – №1. – С. 64-73.

7. Взаимодействие боксита с соляной кислотой в автоклавных условиях / **Д.В. Валеев**, Ю.А. Лайнер, А.Б. Михайлова, И.В. Дорофиевич, М.В. Железный, М.А. Гольдберг, С.В. Куцев // Металлург. – 2016. – №2. – С. 75-80 [Переведена на английский язык: Reaction of bauxite with hydrochloric acid under autoclave conditions / D.V. Valeev, Y.A. Lainer, A.B. Mikhailova, I.V. Dorofievich, M.V. Zheleznyi, M.A. Gol'dberg, S.V. Kutsev // Metallurgist. – 2016. – V 60 (1-2). – P. 204-211.].

В других изданиях:

8. Extraction of alumina from high-silica bauxite by hydrochloric acid leaching using preliminary roasting method / **D.V. Valeev**, E.R. Mansurova, V.A. Bychinskii, K.V. Chudnenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V 110 (1). – P. 012049.

9. **Валеев, Д.В.** Синтез коагулянтов из бемит-каолининовых бокситов / Д.В. Валеев, Ю.А. Лайнер, А.С. Тужилин // 2-я Российская научная конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции»: матер. конф. часть 1. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 52-53.
10. **Валеев, Д.В.** Синтез смешанных коагулянтов нового поколения из бемит-каолининовых бокситов / Д.В. Валеев // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении»: матер. конф. – М., 2013. – С. 58.
11. **Valeev, D.V.** Hydrochloric acid method for obtaining of alumina and attendant materials from Northern Onega bauxite / D.V. Valeev, Yu.A. Lainer, D.Yu. Rozhkov // XV International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering»: abstr. – Zvenigorod. 2014. – P. 230.
12. **Валеев, Д.В.** Солянокислотный способ получения глинозема и смешанных коагулянтов из бемит-каолининовых бокситов / Д.В. Валеев // XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: матер. конф. – М., 2014. – С. 448.
13. **Валеев, Д.В.** Синтез коагулянтов нового поколения из бемит-каолининовых бокситов / Д.В. Валеев // IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: – М., 2014. – С. 25-26.
14. **Валеев, Д.В.** Кислотный способ получения глинозема и коагулянтов из отечественного высококремнистого сырья / Д.В. Валеев // II Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении»: матер. конф. – М., 2015. – С. 411.
15. **Валеев, Д.В.** Солянокислотная технология получения металлургического глинозема из российского высококремнистого сырья / Д.В. Валеев, В.А. Бычинский // 10-й Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение»: матер. конф. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 138.
16. Extraction of aluminium by pressure acid-leaching of boehmite-kaolinite bauxite / **D.V. Valeev, V.I. Pak, A.B. Mikhailova, M.V. Zheleznyi, M.A. Goldberg, Yu.A. Lainer** // XIII Российско-Китайский Симпозиум «Новые материалы и технологии»: матер. конф. том II. – М., 2015. – С. 694-697.
17. **Валеев, Д.В.** Кислотная технология получения глинозема и коагулянтов из российского высококремнистого сырья / Д.В. Валеев // XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»: матер. конф. – М., 2015. – С. 399-400.
18. Пат. 2558122 Российская Федерация, МПК C01F7/56, C01G49/00, C02F1/52. Способ получения смешанного коагулянта из минерального сырья / **Д.В. Валеев, Ю.А. Лайнер, А.С. Тужилин, А.В. Григорьев** ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН). - № 2014120003/05; заявл. 19.05.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. №21. – 8 с.

А также 6 статей в сборниках трудов научных мероприятий и тезисов докладов на Российских и международных конференциях.