

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А. БАЙКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

**Диссертация на соискание
ученой степени кандидата технических наук**

Научные руководители:
Заслуженный деятель науки РФ
доктор технических наук, профессор

Лайнер Ю.А.
доктор технических наук
Садыхов Г.Б.

Москва 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ.....	11
1.1 Аммонийный способ.....	12
1.2 Азотнокислотный способ.....	16
1.3 Сернокислотный способ.....	22
1.4 Фторидный способ.....	34
1.5 Солянокислотный способ.....	37
1.6 Обоснование цели и задач диссертационной работы	41
Выводы по главе 1.....	42
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
2.1 Исходные материалы и реагенты	43
2.2 Методы анализа.....	43
2.3 Выщелачивание боксита в соляной кислоте	47
2.4 Кристаллизация гексагидрата хлорида алюминия	49
2.5 Термогидролиз $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	50
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БОКСИТА С СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ	52
3.1 Вещественный состав бемит-каолинитового боксита Североонежского месторождения	52
3.2 Выщелачивание боксита соляной кислотой с применением предварительного обжига.....	55
3.3 Автоклавное выщелачивание боксита	62
3.4 Определение кинетических параметров процесса выщелачивания	67
3.5 Теоретические основы физико-химического моделирования гидрометаллургических процессов	76
3.6 Формирование параметров физико-химической модели	80
3.7 Моделирование системы «боксит–соляная» кислота	82

3.8	Формирование двухрезервуарной модели	85
	Выводы по главе 3.....	88
	ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ИЗ СОЛЯНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ	90
4.1.	Высаливание гексагидрата хлорида алюминия и распределение в нем основных примесей	90
4.2.	Промывка гексагидрата хлорида алюминия	96
4.3.	Исследование фазовых переходов гексагидрата хлорида алюминия при нагреве	97
4.4.	Влияние термообработки на физические свойства глинозема.....	101
4.5.	Разработка технологической схемы комплексной переработки бемит- каолинитовых бокситов соляной кислотой	107
	Выводы по главе 4.....	112
	ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	113
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	115
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	138

ВВЕДЕНИЕ

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 аппаратурную 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 псевдоожиженного 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-каолинитовых 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-каолинитовых 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-каолинитовых 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-каолинитовых 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-каолинитовых бокситов соляной кислотой.

Научная новизна:

– Впервые разработан процесс автоклавного выщелачивания бемит-каолинитовых 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-каолинитовых бокситов с соляной кислотой. Процесс протекает ступенчато: при 150–160 °C в кинетической области ($E_a = 70,22\text{ кДж/моль}$), при 160–170 °C в промежуточной области ($E_a = 40,88\text{ кДж/моль}$), при 170–180 °C в диффузионной области ($E_a = 22,66\text{ кДж/моль}$). 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-каолинитовых 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-каолинитовых 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 (поликосихлорида алюминия и железа).

Основные положения, выносимые на защиту:

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

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

3. Физико-химическая модель получения смешанных коагулянтов в процессе автоклавного выщелачивания бемит-каолинитовых 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-каолинитовых бокситов с одновременным получением конкурентоспособных металлургического глинозема и смешанного коагулянта.

Методы исследования. Достоверность полученных результатов обусловлена применением современных методик и методов исследований: атомно-эмиссионной спектрометрией 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.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Глинозем в России производят из бокситов и нефелинов. Основные ресурсы бокситов сконцентрированы в европейской части России (Северо-Уральское и Средне-Тиманское месторождение) и перерабатываются по параллельному способу Байер-спекание на Уральском и Богословском алюминиевых заводах [1,2]. Нефелиновые руды представлены Хибинским и Кия-Шалтарским месторождениями, которые перерабатываются на Ачинском глиноземном комбинате по методу спекания нефелина и известняка с последующей гидрохимической переработкой спека, разработанному Всероссийским алюминиево-магниевым институтом (РУСАЛ ВАМИ) [3]. Однако основная часть исходного сырья (~70%) завозится из-за границы (рисунок 1).



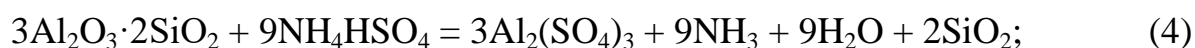
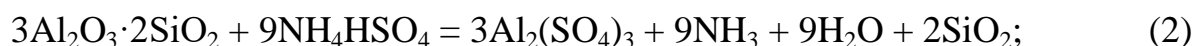
Рисунок 1 – Сырьевые логистические потоки РУСАЛа.

Большое расстояние при перевозке бокситов от месторождения в регион производства алюминия требует привлечения как морского, так и внутреннего железнодорожного транспорта, что приводит к высокой себестоимости такого сырья и низкой рентабельности всего производства алюминия. Поэтому крупнейшие мировые производители алюминия (Россия, Канада и Китай) ведут

разработки собственных месторождений с географически выгодным расположением [4]. Запасы нетрадиционного сырья для глиноземной промышленности в нашей стране составляют сотни миллионов и миллиарды тонн [5]. Однако, в связи с высоким содержанием кремния переработка таких руд по щелочному способу нецелесообразна из-за больших потерь щелочи [6]. Поиск альтернативных энергоэффективных и экологически чистых способов переработки низкосортного алюминийсодержащего сырья является основной задачей алюминиевой промышленности и обеспечит высокую конкурентоспособность отечественных предприятий на мировом рынке и гарантирует сырьевую безопасность России. На сегодняшний день активно исследуется вскрытие алюминийсодержащего сырья с помощью гидросульфата аммония, серной, азотной и соляной кислотой, а также фторидным способом.

1.1 Аммонийный способ

Аммонийный способ разрабатывается преимущественно в Китае [7] для переработки зол ТЭЦ и уже внедрен в производство в автономном районе Внутренняя Монголия [8, 9]. Аммонийный способ включает в себя предварительное смешивание гидросульфата аммония с золой и последующее низкотемпературное спекание с образованием алюмоаммонийных квасцов. При обжиге муллита, основного алюминийсодержащего минерала золы, возможно протекание следующих реакций в интервале температур 25–450 °С:



Было показано [10], что обжиг выше 450 °С приводит к разложению гидросульфата аммония по реакции (5). Оптимальными параметрами обжига является отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NH}_4\text{HSO}_4 = 1:8$ при 400 °С и продолжительности 60

мин. Степень извлечения алюминия достигла 90,95%. Данные энергии активации (~16,627 кДж/моль) показали, что процесс лимитируется внутренней диффузией и может быть описан следующим уравнением [11]:

$$1 - (2/3) \alpha - (1 - \alpha) 2/3 = 0,0374t \exp [-16627 / (RT)]. \quad (6)$$

По данным РФА было определено, что процесс спекания муллита идет по реакциям (1) и (3). Получившиеся квасцы реагируют с аммиаком с образованием гидрата алюминия и сульфата аммиака, который возвращается в голову процесса. Гидрат алюминия прокаливается до образования оксида алюминия (рисунок 2).

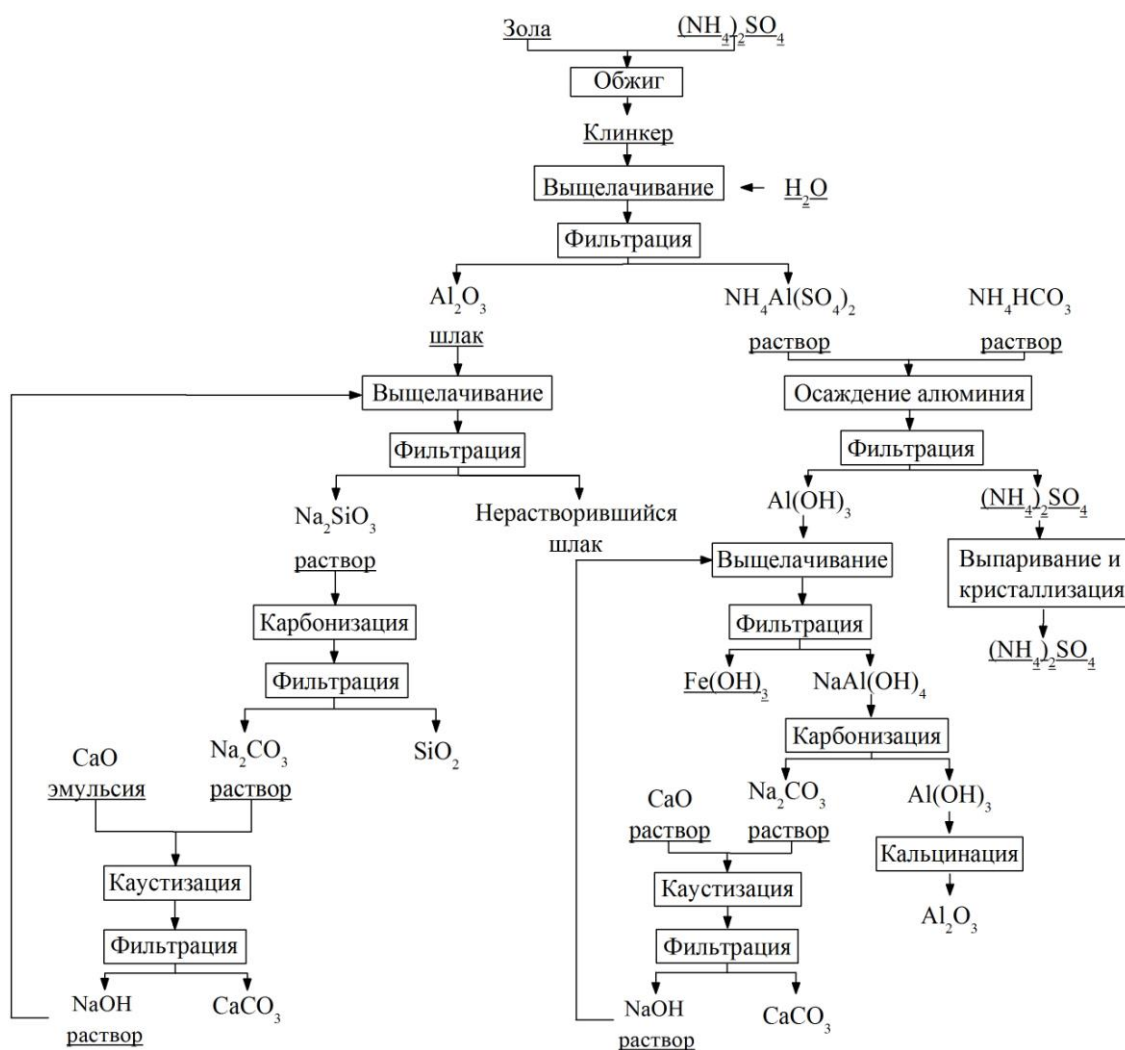


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема переработки золы

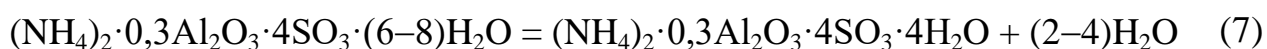
Исследовано взаимодействие каолиновой глины с гидросульфатом аммония на примере месторождения Лампанг (Таиланд) [12]. Эксперименты проводили с предварительно обожженной глиной ($T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; выдержка 30

мин.) и гидросульфатом аммония смешанными при соотношении 1:4, 2:3, 3:2 и 4:1. Обжиг вели при 400–700 °С с выдержкой 60–180 минут. Выщелачивание полученного спека осуществляли серной кислотой при 70–90 °С с изменением продолжительности эксперимента (60–300 мин), концентрации (0,5–4М) и количества кислоты (20–100% от стехиометрически необходимого количества (СНК). Степень извлечения алюминия не превысила 58% [13].

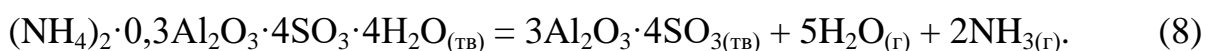
Работы по вскрытию каолина с месторождения Сент Остелл (Корнуолл, Великобритания) проводили в Испании [14]. Методами ТГА и РФА было показано, что процесс спекания каолина с сульфатом аммония в интервале 200–1000 °С протекает с четырьмя фазовыми превращениями. Первое (210–380 °С) соответствует дегидратации каолинита и разложению $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Во втором (380–500 °С) образуется $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, который постепенно переходит в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при 500–650 °С. В интервале 650–950 °С происходит разложение $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ до Al_2O_3 [15,16]. Измерение удельной поверхности частиц показало, что максимальное значение наблюдается при 400 °С и составляет 200 м²/г, при температуре 600 °С, когда удельная поверхности равна 150 м²/г, наблюдалась максимальная степень извлечения алюминия (52%). Степень извлечения титана при этом составила – 15%, железа – 35% [17].

Углубленное изучение разложения сульфата алюминия-аммония в вакууме показало, что процесс может идти с образованием промежуточных продуктов [18].

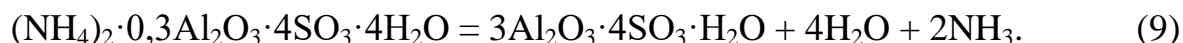
I стадия: частичная дегидратация сульфата алюминия-аммония (до 350 °С) по реакции:



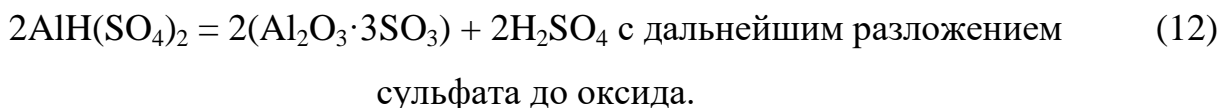
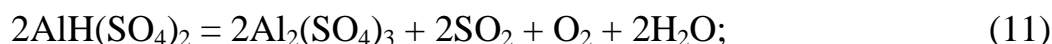
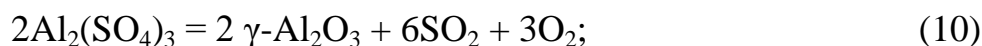
II стадия: дальнейшая дегидратация и удаление аммиака (350–600 °С). При полной дегидратации:



При частичной дегидратации:

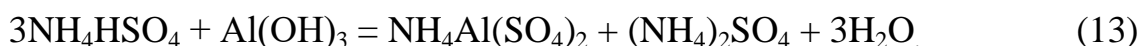


III стадия: разложение сульфата и гидросульфата алюминия (выше 600 °С):



В Республике Мадагаскар была показана возможность использования алюмоаммонийных квасцов в качестве реагентов при водоподготовке [19]. Обжиг осуществлялся без предварительной активации каолина в интервале температур 200–350 °С и выдержке 2 часа. Полученный продукт использовали для очистки городских и промышленных сточных вод.

Исследовалась возможность автоклавного выщелачивания низкосортных индонезийских гиббситовых бокситов гидросульфатом аммония с получением глинозема, оксида железа и белой сажи [20]. Вскрытие осуществляли в стальных ампулах помещенных в масляную баню по реакции:



В работе изучалось влияние концентрации гидросульфата аммония, соотношения Т:Ж, температуры и продолжительности выщелачивания на степень извлечения алюминия в раствор. Максимальный показатель степени извлечения составил ~82% при $T = 160$ °С, $C(\text{NH}_4\text{HSO}_4) = 35\%$, $T:Ж = 1:4,5$ и продолжительности выщелачивания 120 минут. В отфильтрованный раствор добавляли аммиачную воду до достижения показателя $\text{pH} = 5-5,5$, при котором гидроксид алюминия выпадал в осадок. Оставшийся раствор гидросульфата аммония выпаривали и отправляли на повторное разложение боксита.

В России аммонийный способ разрабатывают в Екатеринбурге на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», в качестве сырья

использовали твердый остаток щелочной технологии получения глинозема – красный шлам [21, 22]. Выщелачивание проводили при 110 °С, соотношении Т:Ж = 1:30 и концентрации реагента 35–60%. Максимальная степень извлечения в раствор алюминия составила ~77%, кальция – 80%, железа – 76%, натрия – 95%.

Преимуществом такого способа является низкие капитальные затраты и энергопотребление, однако, большие выбросы аммиака ухудшают экологическую обстановку.

1.2 Азотнокислотный способ

Интерес к азотнокислотному вскрытию алюминийсодержащего сырья связан с легкостью регенерации кислоты путем термического гидролиза, так как нитратные соли разлагаются легче, чем сульфатные и хлоридные. В Уральском государственном техническом университете – УПИ изучали вскрытие аргиллита и боксита Волчанского месторождения азотной кислотой (рисунок 3) [23, 24]. Кремневый модуль этого сырья равен 0,44 и 1,25, соответственно. При вскрытии непрокаленного аргиллита и боксита 40%-ной кислотой при продолжительности процесса 3 часа степень извлечения алюминия составила 35 и 54%, соответственно. Использование предварительного обжига в интервале 650–750 °С и выдержке 1 час, резко увеличивает выход алюминия в раствор, за счет дегидратации сырья и образования аморфных продуктов хорошо растворимых в азотной кислоте. При разложении обожжённого сырья 40%-ной кислотой при продолжительности процесса 3 часа степень извлечения алюминия возросла до 81,6 и 98,32%, соответственно [25].

Обезжелезивание растворов проводили в 2 этапа. На первом добавляли двухосновной нитрат алюминия, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, для нейтрализации избытка кислоты и доведения рН раствора не выше 1,5 при этом выделялся осадок гидроксида железа. Процесс вели при температуре кипения раствора – 102 °С с

количеством осадителя 90–100% от СНК, остаточная концентрация Fe_2O_3 при этом достигала 0,1–0,5 г/дм³ [26]. Вторая стадия основана на введении в раствор нитратного крокуса – активированного оксида железа, полученного термическим разложением $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 180–280 °С и выдержке 2–3 часа. Количество крокуса должно составлять не менее двадцатикратного избытка в пересчете на остаточное количество оксида железа, процесс вели при 102 °С. Железистый модуль растворов, полученные после очистки, во всех случаях превышал 2200 [27].

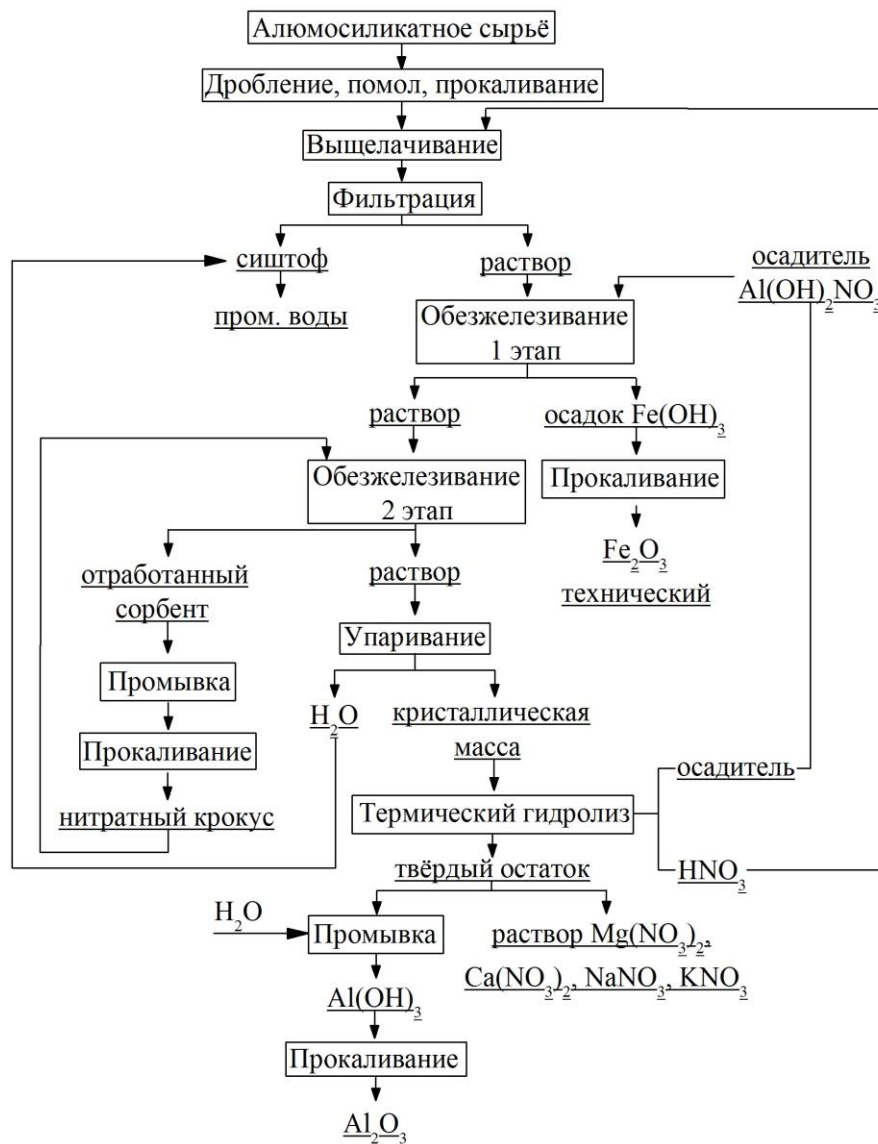
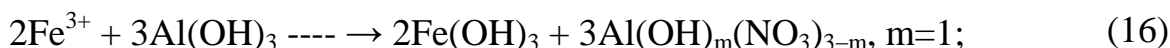
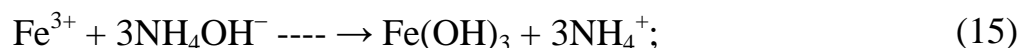
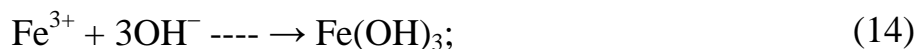


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема переработки аргиллита и боксита Волчанского месторождения азотной кислотой

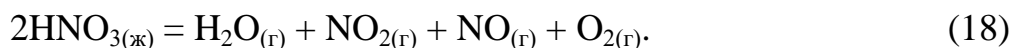
Известен способ очистки от железа с помощью смешивания кислых растворов солей с основаниями, что приводит к нейтрализации свободной

азотной кислоты и гидролизу нитрата железа с образованием гидроксида [28]. В качестве оснований могут использоваться гидроксиды натрия, калия или аммиака в виде водного раствора, а также гидроксид или моногидрат алюминия.



Образование гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ведут при pH =1,5-2,3, так как pH начала образования гидроксида алюминия составляет 4. Степень извлечения железа в осадок составляет 75–95%, а содержание железа в пересчете на оксид Fe_2O_3 в растворе солей снижается с 0,1–0,4% до 0,005–0,07%. Твёрдая фаза гидроксида алюминия не осаждается из раствора вследствие малого размера частиц и высокого поверхностного заряда. Для осаждения твёрдой фазы в виде Fe_2O_3 , $\delta\text{-FeOOH}$ и $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, проводят выдержку раствора при 90–160 °С в течение 30–90 минут. Далее пульпу охлаждают и смешивают с катионным полиэлектролитом (сополимер акриламида или метилхлорида в виде раствора с массовой долей сополимера 0,1–0,2%). Доля сгущённого осадка не превышает 10% от объёма пульпы. Железосодержащий осадок фильтруют, отмывают от водорастворимых соединений и используют в качестве пигментной добавки.

Растворы после обезжелезивания упаривают до образования кристаллов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Разложение нитрата алюминия в присутствии паров воды проводили в трубчатой печи при 300 °С и выдержке 1 час. В процессе термического гидролиза нитрата алюминия в потоке перегретого пара выделяется азотная кислота 94–96 %, азотистая кислота до 2 % и 2–4 % оксидов азота от общего количества уловленных газообразных продуктов распада [29]. Выше 159 °С HNO_3 разлагается по реакции:



Конденсация паров, а также процессы в газовой фазе позволяют регенерировать азотную кислоту [30]:



Полученный в ходе гидролиза глиноземсодержащий продукт трехкратно промывали водой при 100 °С с соотношением Т:Ж = 1:5 в течение получаса с последующей фильтрацией. Это позволяло удалить нитраты щелочных и щелочноземельных металлов. Далее твердый остаток прокаливали при 1000 °С. Полученный образец глинозема не соответствовал металлургическим маркам Г-00 по содержанию кремния и фосфора, однако он может быть использован для производства керамики и огнеупоров [31].

В ИХТРЭМС КНЦ РАН было разработано 2 способа переработки нефелинов. Первый способ предполагает низкотемпературную обработку азотнокислых солей выделенных при охлаждении раствора от разложения нефелина упаренного до температуры 127 °С. Процесс вели при 250–270 °С, так как повышение температуры до 300 °С около 3,4% удаляемой кислоты разлагается до оксидов азота. Продукт термической обработки выщелачивали раствором аммиака с образованием легко расслаивающихся и хорошо фильтрующихся суспензий. Влажность осадка составляла 48–52%. Полученный концентрат отправлялся на переработку по упрощенной схеме Байера на металлургический глинозем, а растворы содержащие 600-700 г/л нитратов аммония, натрия и калия упаривались. Выход солей селитр составлял ~3 т на 1 т производственного глинозема [32, 33].

Второй способ заключается в том, что растворы полученные после азотнокислотного разложения нефелинового сырья, перерабатываются путём распыления в поток высокотемпературных нитрозных газов (3000–6000 °С), полученных при плазмохимическом окислении азота воздуха или азотнокислородной смеси. Далее спёки обрабатывались щелочными растворами, содержащими 150 г/л каустической щёлочи, в течение 2–4 ч при 240–260 °С и

$\alpha_k = 1,5 \div 1,6$, а нитрозные газы поступали на регенерацию кислоты. Степень извлечения алюминия в раствор составляла 90–95%. Силикатный модуль (μ_{Si}) алюминатных растворов был на уровне 300–400. При добавлении нитрата кальция в исходные азотнокислые растворы, поступающие на плазмохимическую обработку, μ_{Si} повышался до 800–1000, и происходило снижение содержания фосфора, который концентрируется в красном шламе (содержание $P_2O_5 = 20\text{--}25\%$). Фосфорсодержащий шлак предложено перерабатывать на калийно-фосфорные удобрения спеканием с частью получаемого поташа [34, 35].

Разработан метод выделения кремнезема путём постепенного дозирования нефелина в предварительно нагретую азотную кислоту. В ходе нагрева кремнезем переходит в раствор, а затем при взаимодействии с затравкой осаждается. Полученный осадок представляет собой смесь аморфного диоксида кремния и кислотоупорных примесных минералов. Возможно выделить порядка 95–98% SiO_2 (в пересчёте на сухую массу) с помощью гравитационного обогащения, выход продукта составлял 45–55%. Величина удельной поверхности образцов SiO_2 составляла 75–104 м²/г. По своим физико-химическим свойствам и структуре кремнезем занимает промежуточное положение между белой сажей и силикагелем. Данный продукт может быть использован в производстве катализаторов, в качестве наполнителей резины и полимерных материалов, а также при получении жидкого стекла [36].

Все эти решения позволили снизить себестоимость глинозема полученного по азотнокислотной технологии на 15–20% по сравнению с переработкой нефелина щелочным методом спекания [37].

Проводились исследования порошков глинозема полученного из азотнокислого алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Порошок Al_2O_3 получали в потоке воздуха, нагретого до состояния низкотемпературной плазмы на высокочастотной установке мощностью 60 кВт. Площадь удельной

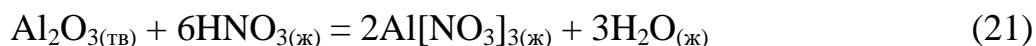
поверхности полученного порошка составляла 43–56 м²/г, пикнометрическая плотность ~2,3 г/см³. Прокалка порошков при 900 °С с выдержкой 1 час приводила к десорбции паров воды и азотной кислоты, увеличивая пикнометрическую плотность с 2,3 до 3,81 г/см³. Рентгенофазовый анализ установил наличие трёх фаз: α-, γ_n- и θ-Al₂O₃. Порошок оксида алюминия имел несколько морфологических разновидностей: пенообразные частицы из полупрозрачных сферических образований, способных к образованию агрегатов ~5 мкм; глобулярные (~5 мкм) и сферически сплошные частицы (0,2–5 мкм); полые, пористые поликристаллические сферы (1 мкм). Были исследованы каталитические способности порошка в реакции конверсии оксида этилена в ацетальдегид. Реакция с 50%-ным превращением протекала при 70 °С, тогда как при использовании порошков приготовленных традиционным способом реакция шла при 200 °С. Таким образом, порошок синтезированный плазмохимическим способом не может быть использован в качестве носителя для создания катализаторов (Ag / Al₂O₃) окисления этилена в оксид этилена из-за высокой скорости превращения конечного продукта в ацетальдегид [38].

В Нигерии исследовалась возможность вскрытия каолиновых глин месторождения Уди (штат Энугу) [39]. Изучалось влияние основных технологических параметров на степень извлечения алюминия в раствор, а именно: предварительного обжига глины (500–800 °С при выдержке 1 час), концентрации азотной кислоты (3–15М), размера частиц (0,045–0,408 мм), отношения Т:Ж (1:10÷50) и скорости вращения мешалки (90–720 об/мин). Химический состав исходной и обожженной глины (Т = 700 °С и выдержка 80 мин) представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исходной и обожжённой глины

Образец	Состав, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Исходный	40,28	24,42	17,25	0,14	3,60	2,34	2,32	2,33	7,32
Обожжённый	41,39	26,50	18,45	0,14	3,78	2,47	2,52	2,62	2,13

Взаимодействие глины с азотной кислотой происходило по реакции:



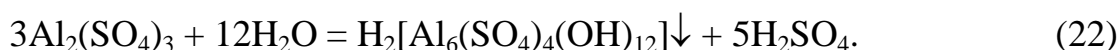
Максимальная степень извлечения алюминия в раствора составила ~70% при 70 °С, $C(\text{HNO}_3) = 12\text{M}$, скорости вращения мешалки 540 об/мин, соотношении Т:Ж = 1:50 и продолжительности разложения 120 минут [40].

1.3 Сернокислотный способ

Использование серной кислоты позволяет перерабатывать практически любое исходное сырье с высокой степенью извлечения алюминия в раствор, по сравнению с соляной кислотой она менее агрессивна по отношению к технологическому оборудованию и не требует специальных сплавов для футеровки.

В Казахстане исследовали возможность переработки Краснооктябрьских бокситов ($\mu_{\text{Si}} = 1,87$). Выщелачивание проводили в атмосферных условиях серной кислотой с концентрацией 60% при 100–110 °С, Т:Ж = 1:2 при продолжительности 40 мин. Степень извлечения алюминия в раствор составила 80%, железа – 85% [41]. Разделение твёрдой и жидкой фазы проводили с помощью флокулянта – полиакриламида дозировкой 10 мг/дм³ при 70 °С и разбавлением в 1,25 раза. Алюможелезистые растворы испытывали в качестве коагулянтов при водоочистке [42, 43], данные реагенты были внедрены на Южно-Казахстанской ГРЭС [44].

Для разделения солей алюминия и железа был использован высокотемпературный гидролиз сульфата алюминия при 200–230 °С с получением водородного алунита по реакции:



Для достижения необходимой степени разделения требовался перевод Fe^{3+} в Fe^{2+} . В качестве восстановителя была использована железная стружка. Процесс восстановления проводился при 80 °С и выдержке 120 мин.

Количество стружки составляло 120–130% от СНК. Из очищенных растворов путем термического разложения водородного алунита получен глинозем марки Г-0. Установлена принципиальная возможность селективного извлечения скандия из кислых растворов (содержание Sc ~0,0045 г/л) после выщелачивания боксита серной кислотой. Извлечение проводили с применением твёрдых экстрагирующих растворов на основе высших карбоновых кислот фракции C₁₇–C₂₀ с добавками ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и парафина в качестве связующего. Степень извлечения скандия составила >99% [45].

Сернокислотный способ применялся для переработки бокситов месторождения Хушаб и Саргодха (Пакистан). Основными минералами этих бокситов ($\mu_{Si} = 1,91$) являлись бемит с небольшим количеством каолинита и кварц, содержание оксида железа составляло ~0,15–2,14%, оксида титана ~0,59–1,57% [46].

Исследовалось влияние технологических параметров на степень извлечения алюминия в раствор (концентрация кислоты 2–6 М, температура выщелачивания 85–125 °С, продолжительность процесса 1–5 ч, соотношение Т:Ж (1:6÷10), крупность частиц (0,161–0,0815 мм) и скорость вращения мешалки (100–300 об/мин). Максимальная степень извлечения алюминия в раствор составила 95% [47].

Для очистки алюмосодержащих растворов от железа в раствор добавляли спирт – этанол (68% C₂H₅ОН) при введении которого железо выпадало в осадок [48]. Степень очистки составляла 97,5–99%. Осадок содержащий железо отправляли на дегидратацию при 450 °С и далее на десульфуризацию при 850 °С. Полученный оксид железа возможно использовать в качестве пигмента.

При спекании каолина месторождения Сент Остелл (Корнуолл, Великобритания) с серной кислотой в интервале 150–1000 °С обнаружено, что взаимодействие происходит в несколько этапов. Замешанная с каолином кислота начинает кипеть при 317 °С и далее разлагается до SO₃

(предположительно при 300–400 °С), далее газообразный SO₃ проходит между слоями каолина и взаимодействует с ним. Конституционная вода выделяющаяся при дегидратации каолина ускоряет реакцию. При этом образуется Al₂(SO₄)₃, который при температурах 800–900 °С переходит в нерастворимый оксид алюминия. Таким образом оптимальная температура спекания является 700 °С [49].

Исследовалась возможность производства γ-Al₂O₃ из каолинов месторождения Зоноз (г. Маранд, Иран). Руду измельчали и пропускали через сито 0,5 мм, далее обжигали при 800 °С с выдержкой 2 часа. В каолине происходила дегидратация с образованием аморфного метакаолина, который лучше растворяется в серной кислоте:



Метакаолин растворяли в 2N H₂SO₄ с соотношением Т:Ж = 1:20 при 70 °С в течение 18 часов. После фильтрации в раствор добавляли этанол для селективного выделения сульфата алюминия, далее его промывали дистиллированной водой высушивали при 70 °С в течение 10 часов, после чего сульфат обжигался при 900 °С и выдержке 2 часа.



Чистота глинозема составила 98%, размер частиц 0,5–0,9 мкм. Данный порошок может быть использован в качестве катализатора в автомобильной и нефтеперерабатывающей промышленности [50].

В Бразилии изучали кинетику растворения метакаолинита в серной кислоте методом гомогенной и гетерогенной реакции с последующим сравнением результатов. Исследования проводили на каолине г. Капим, штат Парайба. Каолин предварительно обжигали 2 часа при 700 °С, затем растворяли 3 часа в 0,85M H₂SO₄ при 70, 80 и 95 °С. Были получены схожие значения энергии активации (~97 кДж/моль) и порядка по реагенту (~1), что позволило сделать вывод о возможности применения модели гомогенной реакции. Это

ускоряет и облегчает определение кинетических характеристик и не требует проведения дополнительных экспериментов с изменением концентрации кислоты [51].

Каолиновая глина представляет большой интерес как исходное сырьё для производства коагулянтов. В Зимбабве разработан способ получения и прошёл испытания коагулянт на основе сульфата алюминия. Исходный каолин (карьер Индива Сидинг г. Гверу) обжигали 1 час при 800 °С и растворяли в 4 М серной кислоте 1,5 часа при 100 °С с соотношением Т:Ж = 1:6, степень извлечения алюминия составила 67%. Основными параметрами для определения эффективности реагента при очистке воды были: остаточная мутность, рН, электропроводность и содержание органики, результаты сравнивали с стандартным сульфатом алюминия. В результате при оптимальной дозировке реагентов (40 мг/л) все показатели, кроме остаточной мутности были на одном уровне. Таким образом, требуются дополнительные исследования для увеличения эффективности полученных из каолиновой глины коагулянтов [52].

Одним из способов ускорения процесса разложения может быть микроволновое излучение. Оно позволяет интенсифицировать внутренний нагрев одновременно с механическим перемешиванием и разрушением поверхности каолина, что приводит к более полному взаимодействию с кислотой. В экспериментах корейских учёных [53] продолжительность разложения каолина с микроволновым излучением снизилась с 240 до 120 минут по сравнению с обычным нагревом и механическим перемешиванием при одинаковых технологических параметрах (Т = 90 °С, 1М H₂SO₄). Сульфат алюминия осажденный из раствора после микроволнового воздействия (МВ) отличался по морфологии от стандартного сульфата алюминия (СА). Частицы состояли из фрагментов неправильной формы похожих на яичную скорлупу. Дифференциальный термический анализ показал более низкую температуру кристаллизации γ -Al₂O₃ (МВ – 782 °С, СА – 804 °С). Образцы оксида алюминия МВ имели более низкий показатель среднего размера частиц (МВ – 9,3 мкм;

СА – 25,74 мкм) и большую удельную поверхность (МВ – 159 м²/г; СА – 91,75 м²/г).

Известны исследования по переработке буроугольной отвальной породы Кимовского разреза Подмосковского бассейна. В породе присутствовали γ - и β - Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 алюмосиликаты типа $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, значительное количество аморфного SiO_2 и до 10 мас.% органического материала в виде гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) [54]. Исходная проба обрабатывалась 2%-ным раствором NaOH для выделения ГК, далее проводили термическую обработку при 500 °С с выдержкой 5 часов. Был определен оптимальный режим процесса сернокислотной обработки буроугольной отвальной породы: массовая доля серной кислоты 60%, температура 90 °С, продолжительность разложения 3 часа и соотношение Т:Ж = 1:3. Степень извлечения алюминия в раствор составила 82,5% [55]. Полученный сернокислый раствор обрабатывали избытком гидроксида натрия. Гидроксид алюминия переосаждали, промывали и прокаливали при 1000 °С:

Содержание оксида алюминия (III) в глиноземе составило 98,5%. Путно проводили концентрирование редкоземельных элементов (La, Ce) экстракцией с использованием смеси масляная–кислота–хлороформ, трибутилфосфат–керосин, насыщенного раствора тиомочевины, 0,1N раствора трилона-Б и адсорбцией на катионите КУ-2-8, буроугольных ГК в свободной, H^+ и Cu^{2+} форме с применением в качестве десорбента 0,1 N водного раствора лимонной кислоты. Максимальная степень концентрирования экстракцией (повышение концентрации La в 39,5 раз; Ce в 32,5 раз) достигалась в случае применения 0,1N раствора трилона-Б. Использование сорбции на ГК в Cu^{2+} форме повысила концентрацию La в 81,5 раз; Ce в 72,3 раз.

Высококремнезёмистый остаток после сульфатной обработки буроугольной отвальной породы использовали в качестве органо-минерального удобрения [56].

В последнее время большое внимание уделяется переработке алюминиевого шлака. Помимо металлического алюминия он может содержать

карбид алюминия (Al_4C_3), оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) нитрид алюминия (AlN), хлориды калия и натрия (KCl , NaCl), шпинель ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), фторид кальция (CaF_2), а также оксиды Si , Fe , Ca , Mn , V , Zn , Cu , Na , As , Pb [57]. В Индии проводились исследования по переработке шлака с получением щелочных солей и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Перед сернокислым выщелачиванием проводили сепарацию с отделением мелких частиц (< 850 мкм), которые промывали водой при 80 °С с продолжительностью 1 час и соотношением Т:Ж = 1:10. Примерно 90% солей переходило в раствор. Повторная промывка новой порцией воды при тех же условиях позволяла растворить оставшиеся 10% солей. Полученный раствор выпаривали с получением кристаллов KCl и NaCl , которые повторно использовали при плавке алюминиевого шлака. Отмытый шлак растворяли в 15% серной кислоте с соотношением Т:Ж = 1:10, степень извлечения алюминия в раствор составила 84% [58]. Добавка аммиачной воды позволяла отделить железо при $\text{pH} = 4,4$, гидроксид алюминия осаждался при $\text{pH} = 7$. Прокалка гидроксида алюминия при 900 °С приводила к образованию $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высоким показателем удельной площади (112 м²/г). Этот порошок может быть использован в качестве адсорбента или катализатора [59].

Для переработки шлаков компании Egyptalum (г. Наг-Хаммади, Египет) использовали автоклавный процесс. Выщелачивание проводили в интервале температур $160\text{--}240$ °С при использовании 38% H_2SO_4 с выдержкой $15\text{--}60$ минут [60]. По сравнению с опытами в атмосферных условиях [61], степень извлечения алюминия повысилась с 50 до 96%.

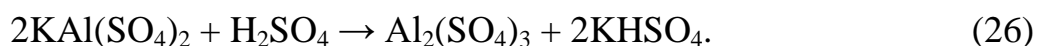
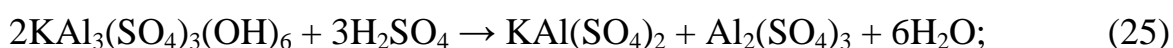
Одним из традиционных направлений по использованию сернокислых растворов алюминия является водоочистка. В Румынии разработана опытно-промышленная установка (600 т/год по шлаку) по производству коагулянта из алюминиевых шлаков [62]. Экспериментальные исследования продемонстрировали хорошую эффективность при удалении растворенного в воде кислорода, фосфора и взвешенных твёрдых частиц [63]. Сравнение с существующими аналогами показало снижение удельного расхода реагента при сохранении качества коагуляции [64].

В Китае разработан способ получения глинозема высокой чистоты [65]. Шлак смешивали с карбонатом натрия и обжигали при 900 °С. В результате нерастворимый в кислоте муллит разрушался с образованием алюмосиликата натрия. Спечённый шлак растворяли в серной кислоте.

Лучший показатель степени извлечения алюминия в раствор ~98%, наблюдался при концентрации серной кислоты 0,9 моль/л, температуре 82 °С и продолжительности выщелачивания 1,5 часа. Для удаления железа и других примесей раствор доводили до pH = 3, добавляли этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) и перемешивали 30 минут. Алюминий осаждали при помощи NH₄HCO₃. После фильтрации белый гелеобразный порошок, содержащий алюминий, прокаливали 2 часа при 1000 °С. Крупность частиц глинозема не превышала 50 мкм.

Одним из перспективных видов высококремнистого алюминийсодержащего сырья для извлечения алюминия являются алуниты. Общая химическая формула алунита: AR₃(SO₄)₂(OH)₆, где А содержит K⁺ и Na⁺, а R – Al³⁺ или Fe³⁺ (если Fe³⁺ является доминирующим компонентом, то такой минерал называют ярозит) [66]. Обожженный алунит (T = 850 °С, τ = 15 мин) потенциально можно использовать в качестве коагулянта и флокулянта [67].

В США изучали процесс вскрытия алунитов месторождения Юты (9,2 мас.% Al) и Колорадо (5,5 мас.% Al). Выщелачивание осуществляли серной кислотой с концентрацией 86–98% при 245–300 °С, соотношением Т:Ж = 1:5 при продолжительности 15–240 минут (рисунок 4а). Процесс протекал в два этапа с образованием промежуточного продукта KAl(SO₄)₂:

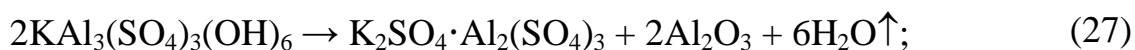


Результаты экспериментов показали, что лучшие показатели извлечения алюминия и калия в раствор (~95%) достигаются при использовании 91%-ной серной кислоты при 260 °С и выдержке 2 часа. Из полученных растворов

осаждали $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 12-14$), который прокаливали с получением оксида алюминия, однако, по содержанию основных примесей (CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , Na_2O , TiO_2 , ZnO) данный порошок не соответствовал глинозему металлургических марок [68].

В Китае горнодобывающая компания Zijin Mining Group Co., Ltd. разработала процесс сульфатизации для вскрытия алунитов (г. Шанхан, провинция Фуцзянь). Минеральный состав был представлен смесью алунита, диккита и кварца. Содержание Al_2O_3 составляло 34 мас.%, SiO_2 – 28,10 мас.%, K_2O – 6,44 мас.%. Руду замешивали с 30%-ной серной кислотой в соотношении Т:Ж = 1:2 и выдерживали в печи 3 часа. Смесью охлаждали до комнатной температуры и добавляли небольшое количество воды (Т:Ж = 1:1) при этом происходила статическая кристаллизация $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, которая продолжалась 36 часов. После удаления кристаллов, твердый остаток выщелачивали водой 3 часа при 80 °С с соотношением Т:Ж = 1:10. Степень извлечения алюминия и калия составила 87,2% и 85,3%, соответственно. Фильтрат охлаждали до 20 °С и выдерживали 24 часа до получения $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Твердый остаток направлялся на выделение оксидов титана и стронция, а маточный раствор на выпарную кристаллизацию с получением смеси $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [69].

В Турции исследовали влияние предварительного обжига руды (рисунок 4б) на увеличение степень извлечения алюминия в раствор [70]. В качестве исходного сырья использовали алунит добываемый компанией Dostel Aluminum Sulphate Ltd. (г. Шампхане, провинция Кютахья). Обжиг проводили в интервале температур 400–900 °С с выдержкой 1 час. Дифференциально-термический анализ (ДТА) алунита показал наличие двух эндотермических пиков при 450–600 °С и 725–850 °С, которые соответствуют дегидратации и выделению серы по реакциям [71]:



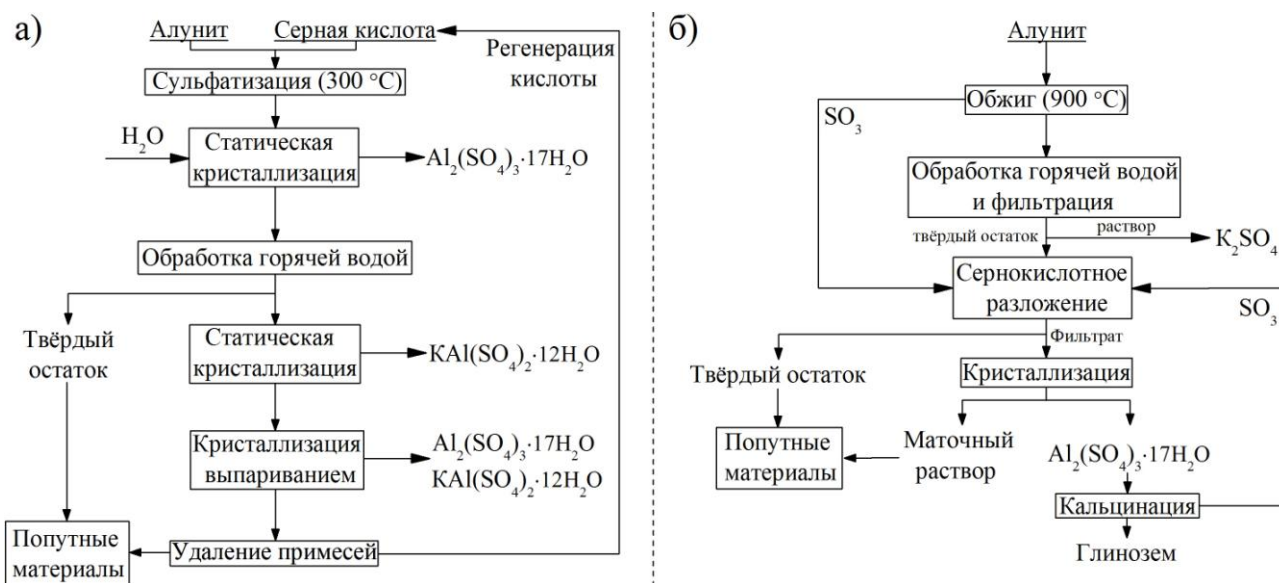
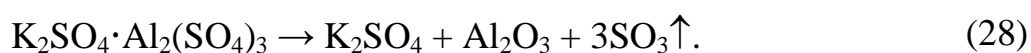


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема переработки алунитов серной кислотой : а) способ сульфатизации; б) классический подход с предварительным обжигом.

На основании полученных данных, обжиг сырья проводили в интервале температур 400–900 °C с выдержкой 1 час, лучшее извлечение наблюдалось при 650 °C. Выщелачивание обожжённого продукта осуществляли 15%-ной серной кислотой при 95 °C. Добавка фторида калия с мольным отношением $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$ интенсифицировала процесс выщелачивания путём образования фтористого водорода и его взаимодействия с кремнеземом с получением более пористых структур, через которые происходила более полная диффузия кислоты к ионам алюминия. Степень извлечения алюминия в раствор составила 85%. Однако, использование соединений с фтором негативно влияют на окружающую среду и здоровье человека, поэтому дальнейшего развития данный способ не получил.

В качестве способа интенсификации процесса вскрытия алунита возможно использовать предварительную механоактивацию руды. Она позволяет снизить температуру начала дегидратации алунита с 500 °C до 100 °C [72]. Обжиг при 600 °C механоактивированного алунита позволяет повысить

степень извлечения алюминия в раствор до 89%. Растворение производили 1М H_2SO_4 при комнатной температуре в течение 90 минут [73].

В России механоактивацию алюминийсодержащего сырья изучали в Институте химии Коми научного центра УрО РАН и в Институте химии твёрдого тела и механохимии СО РАН [74]. В качестве объекта исследования использовали каолинит месторождения Пузла (Республика Коми). Извлечение алюминия в раствор проходило путём совместной механохимической активации каолинита с концентрированной серной кислотой (СМХА). Устройство механической активации обеспечивало воздействие не менее 1 Дж/с·г. Серную кислоту взятую в стехиометрическом количестве вводили порциями: сначала 50% от общего объёма, остальное количество кислоты добавляли равными частями [75]. Выщелачивание алюминия из обработанной массы проводили водой. Степень извлечения алюминия в раствор составила 96% [76, 77]. При механоактивации происходило изменение кислотно-основных свойств поверхности каолинита [78]. Результаты изучения ИК-спектров продуктов сухой механоактивации каолинита показали сильную аморфизацию его структуры и появление в системе протонов (H^+), которые вместе с ионами гидроксония (H_3O^+) проникали в структуру каолинита и разрушали связь Al-O фрагмента Al-O-Si каолинитового слоя. Присутствие в системе сульфат-иона способствовало интенсификации процесса вскрытия минерала. Концентрация протонов кислоты значительно превышала концентрацию протонов сухой механоактивации. Специфическая адсорбция сульфат-иона на алюмоиольных поверхностях приводила к синтезу кристаллогидрата сульфата алюминия. Твёрдым остатком после извлечения водорастворимого продукта являлся рентгеноаморфный диоксид кремния состава $\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [79].

Большое количество исследований посвящено переработке в серной кислоте такого техногенного алюминийсодержащего сырья, как золы ТЭЦ. Основная примесь – оксид железа может удаляться с помощью магнитной

сепарации [80]. Однако, помимо оксида железа в золе присутствуют оксиды кальция, натрия, калия, титана и магния.

При высоких концентрациях серной кислоты (18-36N) происходит осаждение сульфата кальция на поверхности частиц золы, что препятствует взаимодействию алюминия с сульфат-ионом [81]. При увеличении соотношения Т:Ж с показателя 1:1 до 1:2 происходит разбавление кислоты и растворение сульфата кальция, что приводит к увеличению степени извлечения алюминия в раствор с 30% до 80% [82]. Разработан способ предварительной обработки золы соляной кислотой ($\text{pH} = 4$; $\tau = 24$ часа). Это позволяет перевести в раствор ~65% кальция и тем самым предотвратить образование нерастворимых осадков на поверхности частиц золы [83].

Для полного выщелачивания муллита – основного алюминийсодержащего минерала золы, необходимы большие концентрации кислоты и высокие температуры (>200 °С). В Китае исследовался процесс спекания золы с серной кислотой. Определено, что процесс протекает наиболее эффективно при 275–300 °С, с соотношением Т:Ж = 1:4 и выдержке 110–160 минут. При этих технологических параметрах шарообразные частицы золы разрушаются с образованием игольчатых кристаллов сульфата алюминия. Двукратная промывка спека водой позволяет выделить ~87% алюминия [84].

В Индии разработан способ интенсификации процесса вскрытия золы при температурах 90–100 °С путём добавки HF. Степень извлечения алюминия при добавке 1,5 мас.% HF ($T = 90$ °С, Т:Ж = 1:10, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25\%$) превысила 90% [85]. Исследования по вскрытию котельных шлаков [86] с использованием различных фторидов (KF, NH_4F , NaF, CaF_2) показали лучшую эффективность при использовании смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2$ [87].

Для полного перевода алюминия в раствор в Китае был разработан двухстадийный способ вскрытия золы. На первом этапе зола обрабатывалась 2 часа серной кислотой (10 моль/л) при 120 °С с соотношением Т:Ж = 1:2, степень извлечения алюминия составила 81,72%. Пульпу фильтровали, нерастворившийся осадок спекали с карбонатом натрия при 860 °С.

Спёк обрабатывали водой при этом ~86% SiO₂ переходило в раствор. Остаток разлагали в серной кислоте, порядка 99% содержащегося в нём алюминия переходило в раствор. Это было связано с тем, что спёк в основном представлял собой аморфную структуру, достаточно рыхлую и пористую, что увеличивало площадь контакта с серной кислотой. Таким образом, было показано, что двух стадийный способ выщелачивания позволяет выделить ~98–99% алюминия из золы и эффективно разделить алюминий и кремний [88].

Одним из способов извлечения оксида кремния из твердого остатка является выщелачивание гидроксидом натрия:

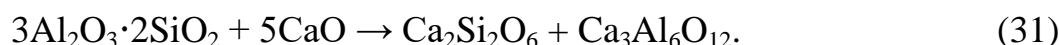


При взаимодействии силиката натрия с соляной кислотой происходит образование метакремниевой кислоты:



Такой подход позволяет выделить из твердого остатка ~68% оксида кремния чистотой 98,5% [89].

В ЮАР разработан способ предварительного спекания муллита с оксидом кальция (10 мас.%) и углём (50 мас.%) для перевода алюминия в кислоторасстворимую форму:



Спечённые гранулы разлагали 4 часа в 6М серной кислоте при 80 °С в соотношении Т:Ж = 1:4, при это степень извлечения алюминия в раствор составила 85%, железа – 93,7% [90].

Дальнейшие исследования показали, что для увеличения степени извлечения алюминия целесообразно использовать двухстадийное растворение. На первом этапе исходную золу растворяли в 6М серной кислоте (Т = 80 °С, τ = 10 часов, Т:Ж = 1:4), при этом аморфная алюмосодержащая составляющая золы переходила в раствор на 89,3%, что соответствовало степени извлечения алюминия – 24,8% [91]. Далее пульпу фильтровали и твёрдый остаток спекали

с карбонатом кальция. Спёк разлагали свежей порцией кислоты и фильтратом после первого растворения. Результаты второго этапа растворения показали, что при использовании свежей кислоты более 70% алюминия переходит в раствор после 5 минут выщелачивания, максимальная степень извлечения (84,3%) достигалась через 45 минут. Использование фильтрата практически не влияло на растворение спёка, степень извлечения алюминия составила ~4%. Таким образом, двухстадийный метод позволяет повысить извлечение алюминия до 89% [92].

1.4 Фторидный способ

Данный способ разрабатывается в Институте геологии и природопользования АмурНЦ ДВО РАН [93, 97]. Он основан на разложении силикатов и алюмосиликатов в присутствии гидродифторида аммония (NH_4HF_2) [98, 99]. Исследования проводили на базе каолиновых концентратов марок КН-73 (~34 мас.% Al_2O_3) и КМ-1 (~37 мас.% Al_2O_3) Чалганского месторождения (п. Чалганы, Магдагачинский район Амурская область). Утверждённые запасы составляют 65,5 млн. т, прогнозные – 190 млн. т [100].

Экспериментальные исследования по фторидной переработке проводились в два этапа. На первом этапе спекали исходное сырьё с гидродифторидом аммония при $T = 170\text{--}200$ °С. После спекания продукт представлял собой порошок белого цвета, который состоял из смеси двух комплексных солей $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [101]. На втором этапе проводили термическую обработку спёка в интервале 350–550 °С [102]. В результате сублимации в нелетучем осадке получали фторид алюминия, который после очистки от примесей соответствовал ГОСТ 19181–78 [103]. Глинозем получали в окислительной атмосфере путём обжига спека при продувке водяным паром [104].

Кремнезём выделяли растворением гексафторосиликата аммония в аммиачной воде при 25–80 °С [105]. После промывки, фильтрации и сушки

получали чистый кремнезем («белая сажа») с высокой удельной поверхностью $\sim 98 \text{ м}^2/\text{г}$ [106]. Водяной пар и газообразные NH_3 и HF , образовавшиеся в процессе фторирования, поступали на регенерацию.

По результатам исследований была предложена технологическая схема (рисунок 5), основанная на применении стандартного оборудования, выпускаемого отечественными производителями химической аппаратуры [107].

Фторидный способ также был применен для вскрытия техногенного сырья – угольной золы Благовещенской ТЭЦ ($\sim 21 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$). Объем золоотвала составляет более 3 млн т при ежегодном поступлении 150 тыс. т. в пересчёте на сухое топливо [108]. Выщелачивание исходного сырья проводили $25 \text{ мас.}\% \text{ NH}_4\text{HF}_2$ при 25, 75 и $100 \text{ }^\circ\text{C}$ с продолжительностью 0,5-7,5 ч. В раствор переходил $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, который подвергался гидролизу аммиачной водой с образованием аморфного кремнезема [109, 110]. Изменение концентрации водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с 3 до 33 мас.% и температуры процесса с 25 до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ позволили увеличить удельную поверхность порошка диоксида кремния от 92 до $508 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом удельный объем пор возрос с 0,096 до $0,225 \text{ см}^3/\text{г}$ [111]. Твердый осадок обрабатывали водой для перевода в раствор $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ при $\text{pH} = 6-6,5$. В водный раствор (0,5–3 мас.% $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$) добавляли аммиачную воду до $\text{pH} = 8-9$, при это в осадок выпадал гидроксид алюминия. Далее гидроксид алюминия подвергался кальцинации при $1100-1200 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке 20-40 мин с получением кондиционного металлургического глинозема, состоящего из смеси фаз: 60–80% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 20–40% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Чистота глинозема составила 99,8% и из него путём электролитического восстановления получили первичный технический алюминий марок А5–А85 [112].

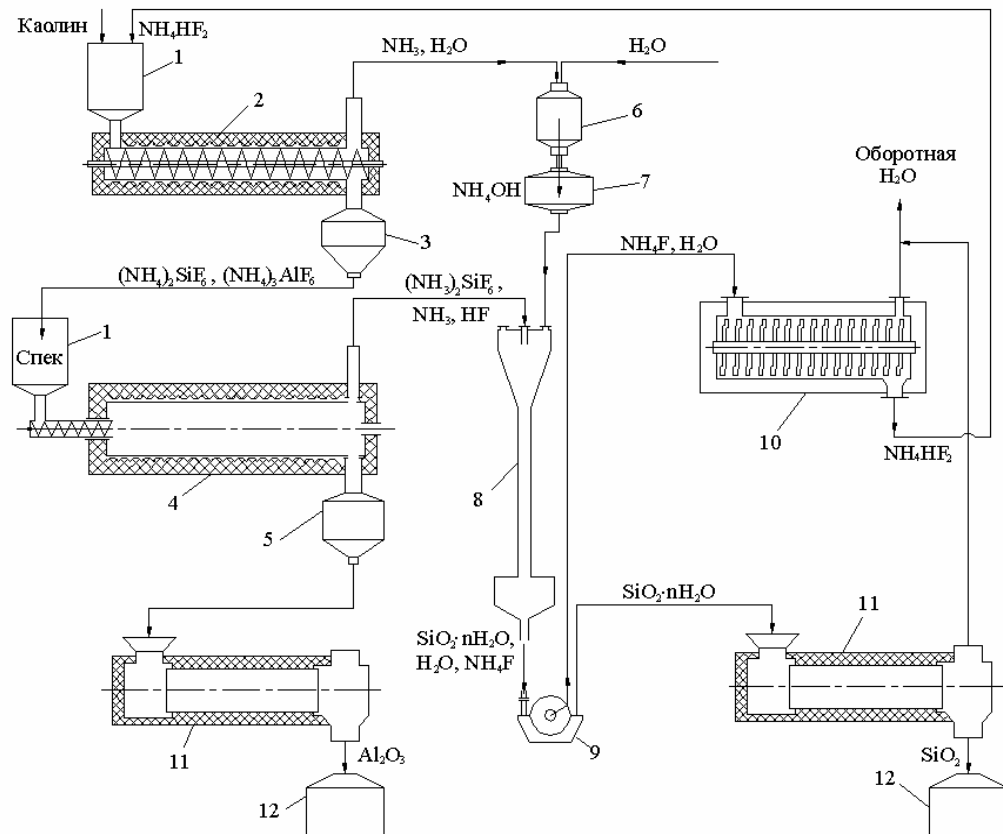


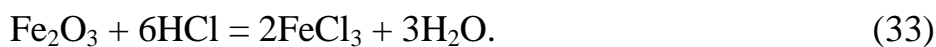
Рисунок 5 – Аппаратурно-технологическая схема переработки каолиновых концентратов способом фторидной металлургии

1 – загрузочный бункер; 2 – реактор термический для спекания (РТС); 3 – бункер приема порошкообразного спека; 4 – реактор вращающийся термический (РВТ); 5 – бункер приема глинозема или фторида алюминия; 6 – установка для регенерации аммиачной воды (NH_4OH); 7 – бак хранения NH_4OH ; 8 – абсорбционный аппарат; 9 – вакуумный нутч-фильтр; 10 – выпариватель-кристаллизатор; 11 – электропечи для кальцинации Al_2O_3 и прокаливания аморфного SiO_2 ; 12 – бункер приема Al_2O_3 или аморфного SiO_2

Шламовый осадок после удаления алюмосодержащей части подвергался термической обработке водяным паром при 350–650 °С с образованием оксида железа:



Фториды кальция и магния не подвергались пирогидролу. Осадок выщелачивали разбавленной соляной кислотой при 50–60 °С и выдержке 2–3 часа с образованием хлорида железа:



Хлорид подвергался гидролизу при взаимодействии с аммиачной водой при 20–80 °С и рН = 7–8 с образованием красного железоксидного пигмента (Fe_2O_3):



В лабораторных условиях при фторидной переработке угольной золы степень извлечения аморфного кремнезема составила 96%, глинозема – 95,5%, красного железоксидного пигмента – 94,8%, регенерация гидродифторида аммония, аммиачной воды и соляной кислоты достигала 93% [113].

1.5 Солянокислотный способ

Солянокислотный способ активно разрабатывался в мире в 80-х годах 20 века. В США исследования по вскрытию высококремнистого сырья проводило Горное Управление (Bureau of Mines) [114]. В качестве исходного сырья использовали:

- каолиновые глины ($\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 43$ мас.%; $\text{SiO}_2 \sim 51,8$ мас.%), добываемые компанией Thiele Kaolin Co. (г. Сандерсвилль, Штат Джорджия);
- анортозиты ($\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 29,3$ мас.%; $\text{SiO}_2 \sim 51,4$ мас.%), разведенные в карьере горного хребта Ларами (штат Вайоминг).

Предварительно обожженную каолиновую глину разлагали 26%-ной соляной кислотой 1 час при 105 °С [115]. Для вскрытия анортозитов применяли трёх стадийную противоточную схему. Каждая стадия длилась 2 часа, общее время разложения – 6 часов. Степень извлечения алюминия в раствор составила 95% при следующих технологических параметрах: $T = 105$ °С, $C(\text{HCl}) = 20\%$, добавка фтора-иона с соотношением ($F / \text{Al} = 0,27$) [116].

В Аргентине в качестве сырья использовали красные почвы (г. Сан-Исидро, провинция Мисьонес), содержащие до 28 мас.% Al_2O_3 и ~ 37 мас.% SiO_2). Вскрытие проводили 6М HCl (150% от СНК) при температуре кипения в течение 180 минут. Степень извлечения алюминия в раствор составила 70%. Очистку кислых алюмосодержащих растворов от железа (III) проводили с помощью трибутилфосфата (ТБФ). Кристаллизацию $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ проводили выпариванием. Кальцинация кристаллов проходила при 800 °С, чистота глинозема составила 98,4% [117].

В Великобритании была разработана схема переработки хвостов восьми угольных шахт [118]. Содержание Al_2O_3 в золе находилось на уровне 25–28 мас.%, SiO_2 ~ 54–60 мас.%, Fe_2O_3 ~ 4–16 мас.%. Для интенсификации процесса вскрытия использовали предварительный обжиг при 600-850 °С в печи кипящего слоя, что позволило отказаться от дополнительного измельчения золы и повысило степень извлечения алюминия с 60 до 82% (6М HCl, T = 105 °С, τ = 7 ч) [119, 120]. Добавка 0,68 М фтор-иона привела к резкому увеличению степени извлечения алюминия до 99% при снижении концентрации кислоты в 2 раза с 6 до 3 моль при T = 105 °С и τ = 5 ч [123]. Очистку солянокислых растворов от железа проводили экстракцией аламином 336 [122] по реакции:



где n – число молей реагента участвующих в реакции ($n = 1,3$). Степень извлечения железа в органическую фазу достигала 99,8% [123]. Однако, дальнейшие исследования по получению глинозема не проводились.

Второй этап развития солянокислотного способа начался в середине 2000-х. Это было связано с развитием коррозионностойких материалов на основе Ta, Nb и Zr [124, 125]. В Норвегии с 2009 года компанией Nordic Mining проводились лабораторные испытания по переработке анортозитов [126]. В 2013 годы были проведены промышленные испытания в компании Bilfinger Industrial Services, степень извлечения алюминия в раствор составила 95%. Попутным продуктом технологии являлся углекислый кальций ($CaCO_3$). В

Австралии солянокислотный способ применили при переработке месторождения каолиновой глины г. Мекеринг (штат Западная Австралия). Эти глины отличаются низким содержанием железа (0,1–0,5 мас.%), что позволяет получать глинозема высокой чистоты ($Al_2O_3 > 99,99$ мас.%;) [127].

В Канаде разработан способ переработки глины ($Al_2O_3 \sim 22,6$ мас.%; $SiO_2 \sim 53,9$ мас.%) [128] и аргиллита ($Al_2O_3 \sim 21,0$ мас.%; $SiO_2 \sim 51,0$ мас.%) месторождений г. Квебек [129]. Технологическая схема процесса состоит из следующих переделов:

- 1) предварительный обжиг ($T = 550$ °C, $\tau = 1-2$ ч);
- 2) кислотное выщелачивание ($C(HCl) = 20\%$, $T:Ж = 1:10$, $T = 100-110$ °C, $\tau = 5-7$ ч);
- 3) удаление железа экстракцией диэтилгексилфосфорной кислотой (ДЭГФК)
- 4) выделение гидроксида алюминия экстракцией бис (2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислотой (Cyanex™ 272);
- 5) кальцинация гидроксида алюминия ($T = 800-1200$ °C).

В конце 2015 года по данной технологии был построен опытный завод с производительностью 3 т/сутки по глинозему высокой чистоты [130].

Крупнейшим производителем глинозема в мире по солянокислотной технологии на начало 2016 года является Чайна Шэньхуа Энерджи Компани (China Shenhua Energy Company). С 2011 года в г. Джунгар-Ци (автономный район Внутренняя Монголия) запущен опытный завод по переработке зол ТЭС солянокислотным способом производительностью 11 т/сутки. Основные переделы технологии:

- 1) магнитная сепарация (напряженность магнитного поля $H = 15000-17500$ Гс);
- 2) кислотное выщелачивание и фильтрация ($C(HCl) = 20-30\%$, $T:Ж = 1:4,5-6$, $T = 130-150$ °C, $\tau = 1,5-2,5$ ч);

- 3) дополнительное удаление железа сорбцией стироловыми или акриловыми смолами (D001, 732, 742, 7020H, 7120H, JK008 и SPC-1);
- 4) кристаллизация хлорида алюминия;
- 5) термическое разложение ($T = 950\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{--}4\text{ ч}$).

Полученный по данной технологии глинозема имел следующий состав, мас. %: Al_2O_3 – 99,2; SiO_2 – 0,018; Fe_2O_3 – 0,002; Na_2O – 0,06; потери при прокаливании – 0,7 [131].

1.6 Обоснование цели и задач диссертационной работы

Из вышеизложенной информации следует, что несмотря на многочисленные исследования проведенные за последние 40 лет, проблема переработки низкосортного алюмосодержащего сырья в настоящее время остается нерешенной. Перспективным направлением для получения глинозема металлургических марок является солянокислотный способ. Эффективность этого направления в значительной степени зависит от успешного решения вопросов вскрытия сырья, очистки растворов от примесей и соответствия глинозема требуемым физическим свойствам.

Учитывая переориентацию отечественной промышленности на собственные ресурсы, требуется принципиально новый подход сочетающий применение современного оборудования, минимальные материальные потоки и безопасность для окружающей среды.

Исследования по автоклавному выщелачиванию высококремнистого алюмосодержащего сырья в соляной кислоте и физико-химическое моделирование этого процесса представляет не только практический, но и безусловно научный интерес в области химии и технологии алюминия.

Решение поставленных задач позволит создать технологию комплексной переработки бокситов Североонежского месторождения, которое на данный момент используется только для получения огнеупорной продукции. Реализация данного способа на практике даст возможность производить до 350 тыс. т металлургического глинозема в год. Это количество полностью покроет потребность основных металлургических комбинатов по производству металлического алюминия Европейской части России.

Выводы по главе 1

1. На основании анализа литературных источников показано, что существующие технологии переработки высококремнистого алюмосодержащего сырья имеют ряд существенных недостатков. Аммонийный и сернокислотный способ может быть эффективно применен только при использовании техногенного сырья (золы ТЭС), а азотнокислотный – для нефелинов. Фторидный способ больше направлен для получения кремнезема, оксид алюминия выступает в роли побочного продукта. Во всех этих исследованиях качество глинозема не соответствовало металлургическим маркам Г-0 и Г-00.

2. Показано, что солянокислотный способ может быть применен для любого вида высококремнистого сырья. Различные методы очистки кислых хлоридных растворов позволяют получать глинозем с чистотой более 99,99%. Именно по солянокислотной технологии работают опытные заводы полного цикла в Канаде и Китае.

3. Для решения проблемы использования отечественных руд требуется исследовать и разработать эффективный способ получения металлургического глинозема с минимальными трудо- и энергозатратами и максимально комплексным использованием высококремнистого алюмосодержащего сырья. Одним из наиболее перспективных направлений среди кислотных подходов является применение автоклавного выщелачивания низкосортных бокситов соляной кислотой с последующей кристаллизацией гексагидрата хлорида алюминия методом высаливания.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы и реагенты

В работе использовались следующие материалы и реагенты:

1. Проба бемит-каолинитового боксита Североонежского месторождения крупностью -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; потери при прокаливании (п.п.п.) при 1000 °С – 16,86.
2. Соляная кислота (HCl) марки «х.ч».
3. Аргон (Ar) высокой чистоты 99,999%.
4. Едкий натр (NaOH) марки «ч.д.а».
5. Гексагидрат хлорида алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) марки «ч.д.а».
6. Углекислый кальций (CaCO_3) марки «х.ч».
7. Известь (CaO) марки «х.ч».
8. Хлористый натрий (NaCl) марки «х.ч».
9. Серная кислота (H_2SO_4) марки «х.ч».
10. Ацетон (CH_3COCH_3) марки «ч.д.а».

2.2 Методы анализа

Химический анализ твердых и жидких образцов продуктов их переработки осуществляли фотометрическим методом с использованием спектрофотометра ПЭ-5400ВИ («ЭКОХИМ», Россия), атомно-эмиссионной спектрометрией на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima-4300 DV («Perkin-Elmer», США) и рентгеноспектральным методом на рентгенофлуоресцентном волновом последовательном спектрометре MagiX PRO («PANalytical», Голландия).

Рентгенофазовый анализ. Регистрация рентгенодифракционных спектров образцов боксита, а также образцов, полученных после обработки в

среде соляной кислоты, была выполнена на рентгеновском дифрактометре UltimaIV (Rigaku, Япония) с вертикальным гониометром и высокоскоростным полупроводниковым детектором D/teX, в геометрии Брегга – Брентано в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Для проведения фазового качественного и количественного анализа был использован программный комплекс PDXL фирмы Rigaku интегрированный с международной базой данных ICDD. Фазовый состав смесей определен методом сравнения экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными рентгенограммами, хранящимися в базе данных, с использованием различных критериев совпадения между спектрами в интервале $\Delta 2\theta = 0,2^\circ$.

Количественные данные о содержании фаз в смесях получены методом количественного фазового анализа, основанном на использовании данных о корундовых числах исследуемых фаз.

Поскольку на качество расчетов оказывали влияние различные факторы (недостаточное измельчение влияет на величины микропоглощения и экстинкции, переизмельчение приводит к возникновению искажений кристаллической решетки), то при проведении измерений особое внимание уделяли пробоподготовке, в частности выделению наиболее подходящих для анализа фракций порошковых образцов, с размерами кристаллитов от 2 до 10 мкм. Материал образца разбавляли слабо поглощающей средой (силикагель), чтобы он максимально соответствовал методу Дебая-Шеррора.

Для проверки результатов и устранения влияния текстурного фактора, а также фактора поглощения рентгеновских лучей изготовили независимые эталонные смеси из основных компонентов – бемита и каолинита (рисунок 6) и построили калибровочный график.

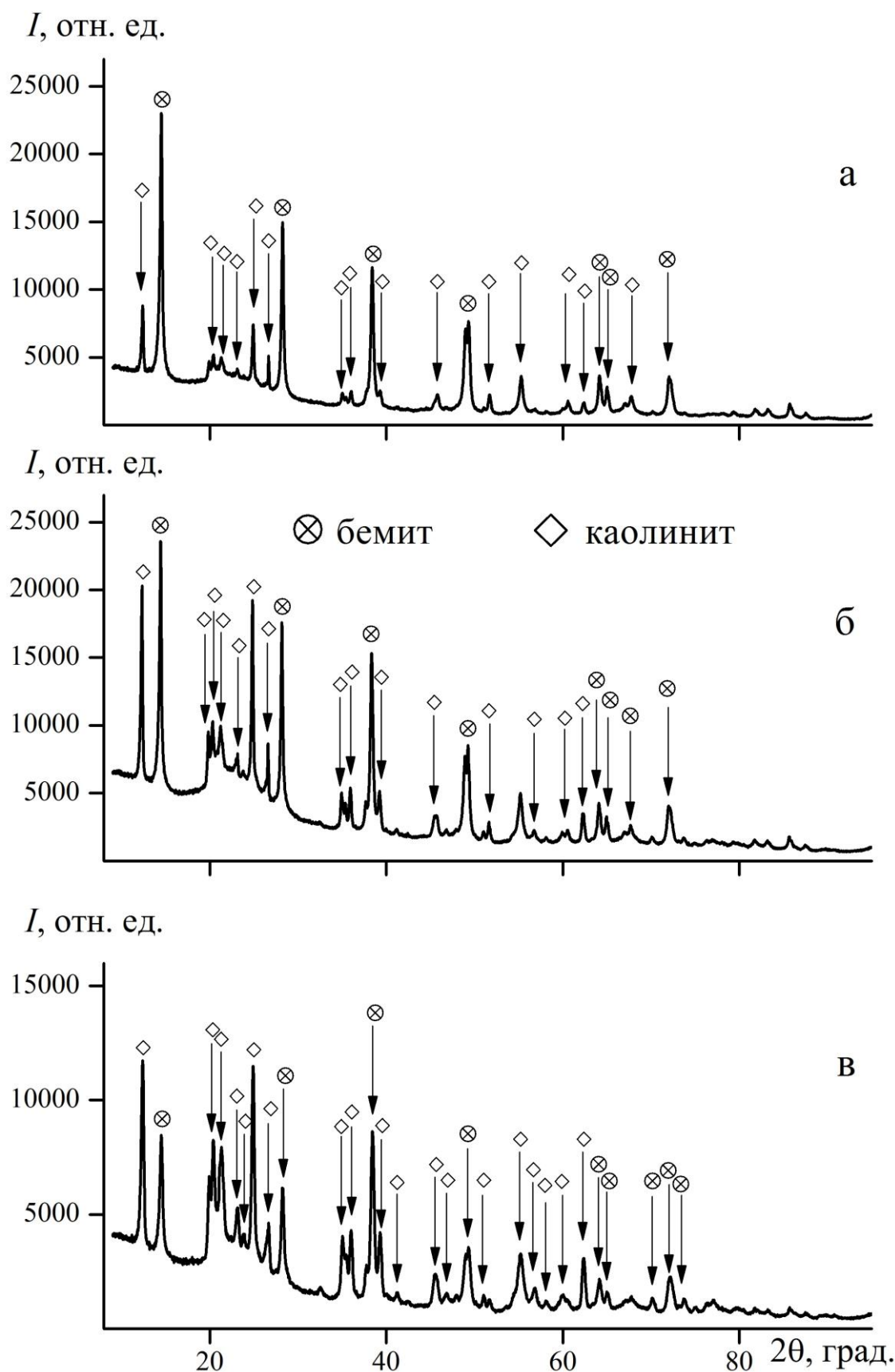


Рисунок 6 – Дифрактограммы эталонных смесей бемита (Б) и каолинита (К): а – 75 мас.% Б / 25 мас.% К; б – 50 мас.% Б / 50 мас.% К; в – 25 мас.% Б / 75 мас.% К

Термогравиметрический анализ. Для определения изменения массы и температуры фазовых превращений боксита и гексагидрата хлорида алюминия использовали синхронный термоанализатор STA 409 Luxx («Netzsch», Германия), совмещенный с квадрупольным масс-спектрометром с капиллярным подключением QMS 403 Aeolos («Netzsch», Германия).

Электронная микроскопия. Порошковые образцы запрессовывали в форму с помощью самотвердеющей полиэфирной смолы LecoSet. Подготовку поверхности, шлифование и полирование образцов проводили с помощью абразивных карбидкремниевых шкур с дисперсностью частиц 240–1200 Grit, алмазной суспензии с размером частиц 3 и 1 мкм. На завершающем этапе полировки использовали суспензию аморфного оксида кремния (силика) с дисперсностью частиц 0,05 мкм.

Для уменьшения заряда, образующегося на поверхности образца при его сканировании пучком высокоэнергетических электронов, на шлифы наносили токопроводящее покрытие. Метод нанесения – катодное распыление; материал нанесения – золото (для определения пространственного расположения частиц) и углерод (для определения структуры и рентгеновского микроанализа образцов); установка – Q150R ES («Quorum Technologies», Великобритания).

Визуализация поверхности и анализ строения боксита, твердого остатка после выщелачивания и порошка оксида алюминия на микронном уровне с определением элементного состава в произвольно выбранном участке выполнена методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа Vega II («Tescan», Чехия) и микроскопа JSM-6610LV («JEOL», Япония) в режиме вторичных и отраженных электронов с напряжением 20 kV.

Оптическая микроскопия. 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 в программе TourView.

Лазерная дифракция. Изучение распределения частиц по размерам проводили по принципу дифракции электромагнитных волн (ЛД) на лазерном анализаторе размеров частиц Mastersizer 2000M («Malvern Instruments Ltd», Великобритания). Порошки исследовались с помощью автоматического модуля диспергирования и подачи образцов Hydro 2000S, в качестве дисперсанта использовалась деионизованная вода. Измерение проводилось при ультразвуковой обработке микрозонда, встроенного в измерительную ячейку прибора. Диапазон измерения размера $0,02 \div 2000$ мкм. При обработке картины светорассеяния использовалась полная теория Ми с соответствующими оптическими параметрами порошков (коэффициенты преломления и поглощения для Al_2O_3).

Определение физических свойств Al_2O_3 . Определение удельной поверхности, пористости и диаметра пор проводили методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на анализаторе удельной поверхности TriStar 3000 («Micromeritics», США).

2.3 Выщелачивание боксита в соляной кислоте

Выщелачивание боксита в соляной кислоте проводили двумя 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 (рисунок 7). Растворение боксита проводили соляной кислотой с концентрацией 20% при механическом перемешивании и температуре 110 °С в течение 1–5 часов.

Во втором способе выщелачивание проводили в титановых ампульных автоклавах объемом 36 см^3 , установленных в термостат (рисунок 8). Перемешивание пульпы обеспечивалось вращением автоклава «через голову». Внутри ампулы были вставлены фторопластовые стаканы для предотвращения взаимодействия соляной кислоты со стенками автоклава. Растворение боксита

проводили соляной кислотой с концентрацией 10–30% при температурах 150–200 °С при продолжительности 1–3 часа. 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 (сиштофа) на вакуум-филт্রে. Сиштоф промывали дистиллированной водой, затем сушили при 110 °С в сушильном шкафу в течение двух часов. Полученные растворы, промывные воды и сиштоф анализировали на содержание Al, Fe и примесных элементов.

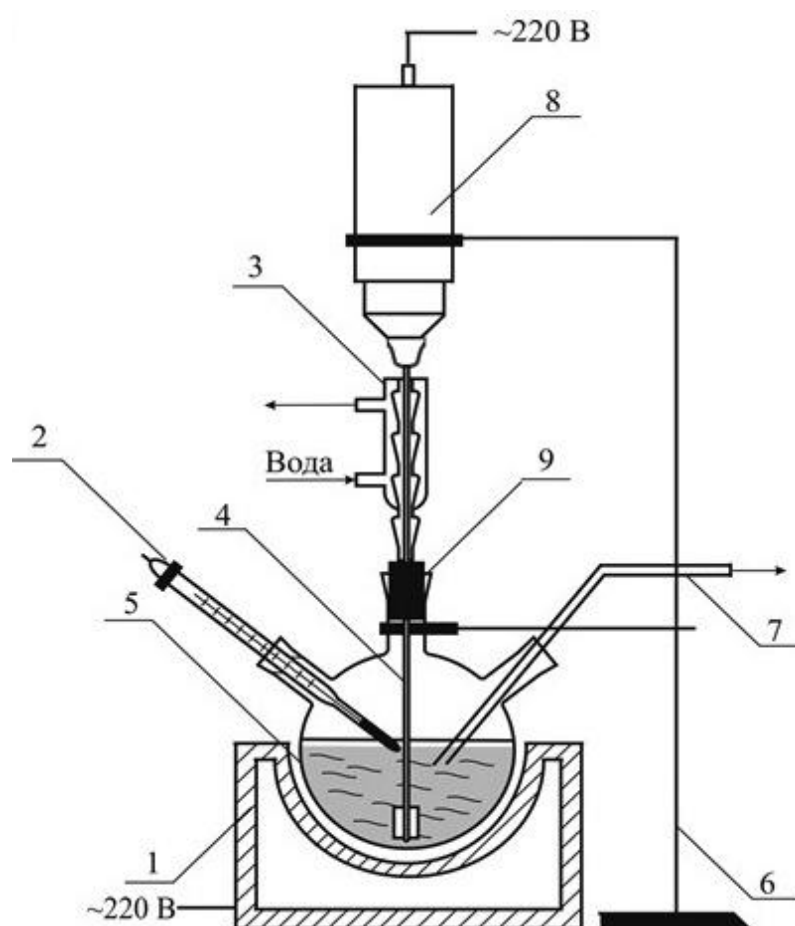


Рисунок 7 – Установка выщелачивания боксита в соляной кислоте в атмосферных условиях

Состав оборудования: 1 – колбонагреватель ПЭ-4120; 2 – термометр; 3 – холодильник; 4 – перемешивающее устройство; 5 – реактор; 6 – штатив; 7 – пробоотборник; 8 – электродвигатель; 9 – пробка.

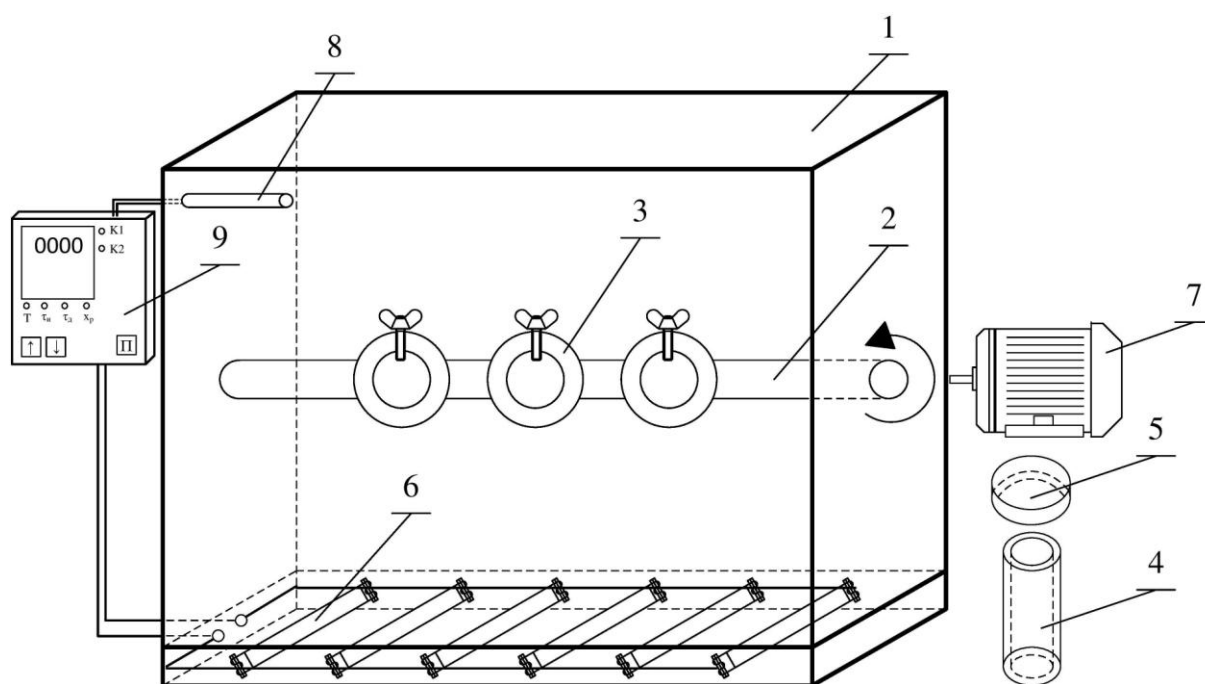


Рисунок 8 – Установка автоклавного выщелачивания боксита в соляной кислоте

Состав оборудования: 1 – теплоизоляционный короб; 2 – вал; 3 – крепления автоклавных ампул; 4 – автоклавная ампула (материал – титан); 5 – крышка ампулы (материал – титан); 6 – нагревательные элементы; 7 – червячный привод; 8 – хромель-алюмелевая термопара; 9 – ПИД-регулятор.

2.4 Кристаллизация гексагидрата хлорида алюминия

Высаливание $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из кислых алюмосодержащих растворов проводили газообразным HCl , полученным путём реакции NaCl с H_2SO_4 концентрацией 94% по реакции:



Полученные пары HCl направлялись в дрексель с солянокислым раствором после выщелачивания боксита, где происходил барботаж хлороводорода во всем объёме раствора (рисунок 9). В качестве носителя был использован нейтральный газ аргон. Также был установлен ещё один дрексель с раствором NaOH для нейтрализации паров HCl . Выделенные из солянокислого раствора кристаллы отделяли от раствора на воронке Шотта, в

качестве фильтровальной ткани использовали стойкий в соляной кислоте – полипропилен. В качестве промывной жидкости использовали соляную кислоту концентрацией 35% и ацетон. После промывки, полученные кристаллы анализировали на содержание примесей: Fe, Cr и других примесных металлов.

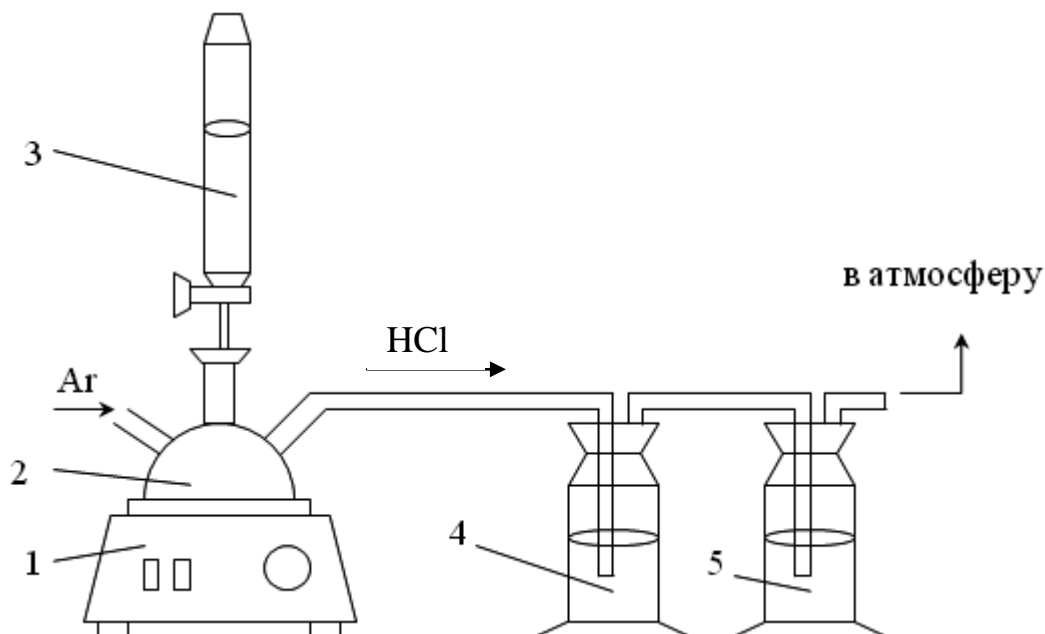


Рисунок 9 – Схема лабораторной установки по высаливанию хлорида алюминия

Состав оборудования: 1 – колбонагреватель; 2 – круглодонная колба с NaCl; 3 – сосуд с H₂SO₄; 4 – дрексель с солянокислым раствором; 5 – дрексель с NaOH.

2.5 Термогидролиз AlCl₃·6H₂O

Прокаливание хлорида алюминия проводили в 2 этапа:

1) нагрев до $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 и щелочью для нейтрализации (рисунок 10).

2) нагрев до $T = 900\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в муфельной электропечи НТС 03/18/3N/PE («Nabertherm», Германия) в открытых корундовых тиглях, время нагрева до

заданной температуры – 60 минут, масса навески 2 грамма, время выдержки 1–2 часа.

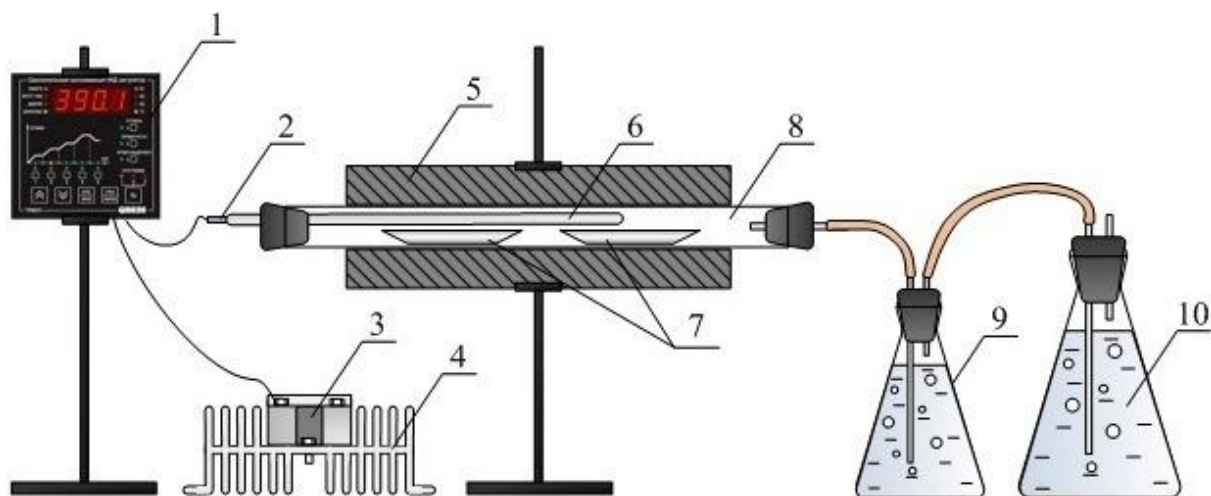


Рисунок 10 – Схема лабораторной установки по термогидролизу хлорида алюминия.

Состав оборудования: 1 – ПИД-регулятор; 2 – компенсационный провод; 3 – твердотельное реле; 4 – радиатор; 5 – трубчатая печь; 6 – термопара (хромель/алюмель); 7 – корундовая лодочка; 8 – кварцевая трубка; 9 – дрексель с H₂O; 10 – дрексель с NaOH.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БОКСИТА С СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Как было показано в главе 1, переработка высококремнистого алюмосодержащего сырья кислотами предполагает перевод алюминия и железа в раствор, оксид кремния при этом остаётся в нерастворившемся остатке (сиштофе). При этом главной задачей является увеличение степени извлечения алюминия и сокращение продолжительности подготовительных операций. В данной главе были детально исследованы 2 способа вскрытия сырья: традиционный подход с использованием предварительного обжига сырья и принципиально новый – автоклавное выщелачивание.

3.1 Вещественный состав бемит-каолинитового боксита Североонежского месторождения

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 11) основными минералами, входящими в состав Североонежского боксита, являются, мас. %: 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 $\text{TiO}_2 \sim 3$. Этот боксит относится к низкосортным, что связано с высоким содержанием кремния и, соответственно, низким кремниевым модулем $\mu_{\text{Si}} = 2,5$ [132].

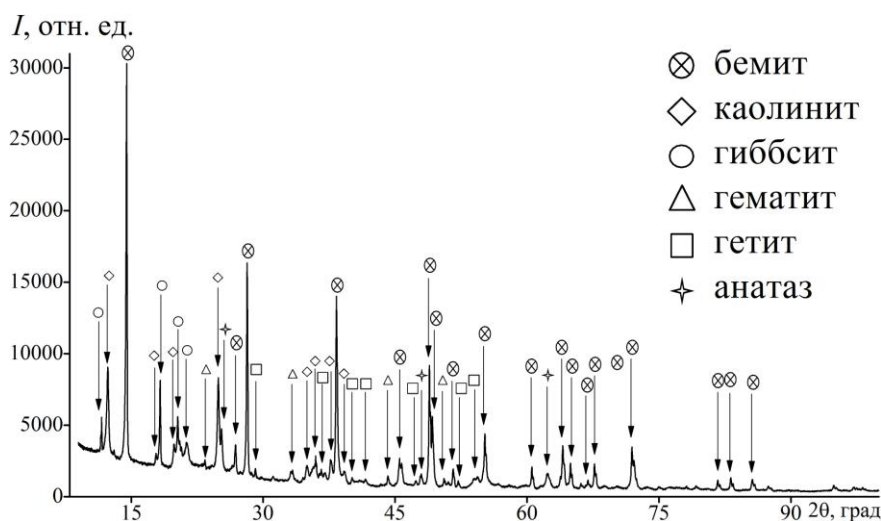


Рисунок 11 – Дифрактограмма бемит-каолинитового боксита Североонежского месторождения.

Боксит состоит из агломератов размером от 1 до 100 мкм (рисунок 12). Структура частиц, в основном, пластинчатая (рисунок 13а). Минералы алюминия представлены частицами темного цвета (рисунок 14, спектры 3, 4 и 7), светлые участки принадлежат более тяжелым элементам: железа (спектры 1 и 2), кремния (спектр 5) и титана (спектр 6). Пример частицы минерала каолинита показан на рисунке 13б.

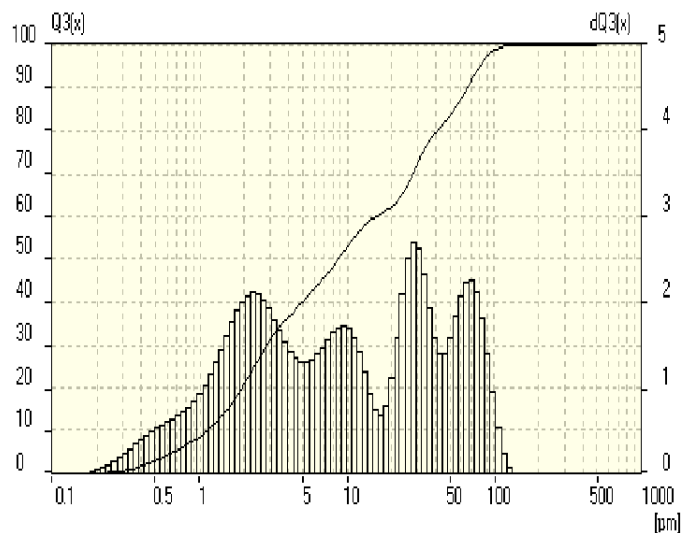


Рисунок 12 – Распределение размеров частиц боксита.

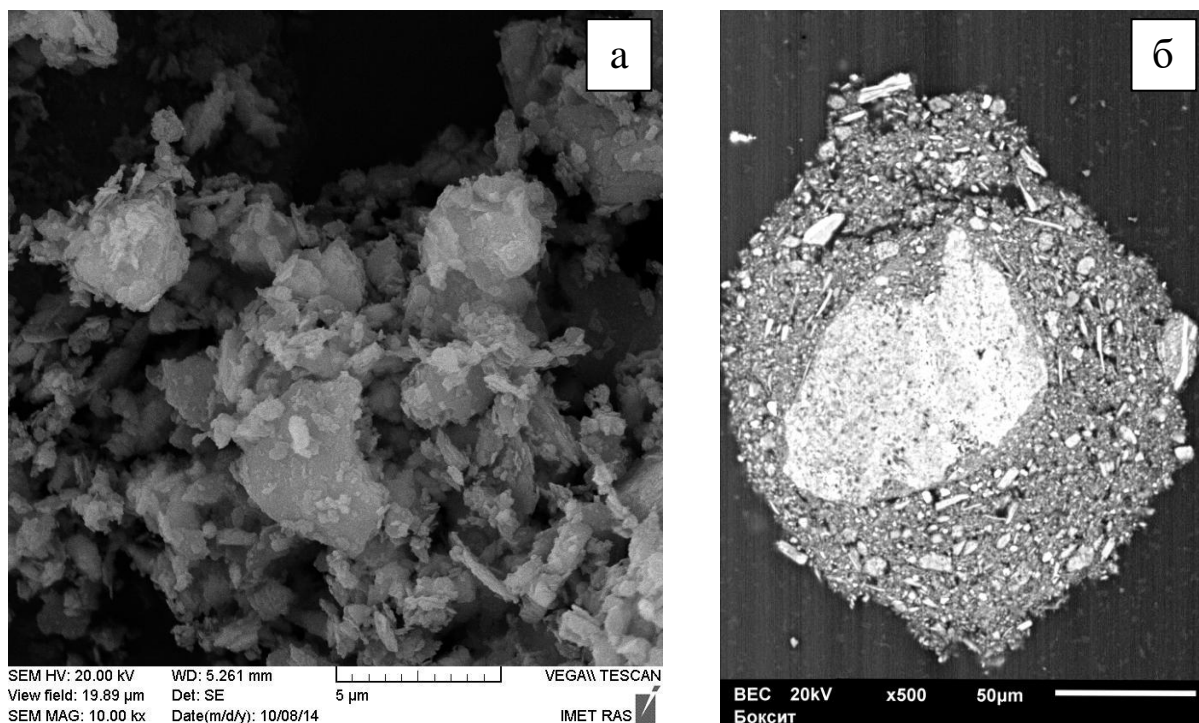


Рисунок 13– Микрофотографии частиц исходного боксита: а – пространственное расположение частиц; б – микроструктура каолинита.

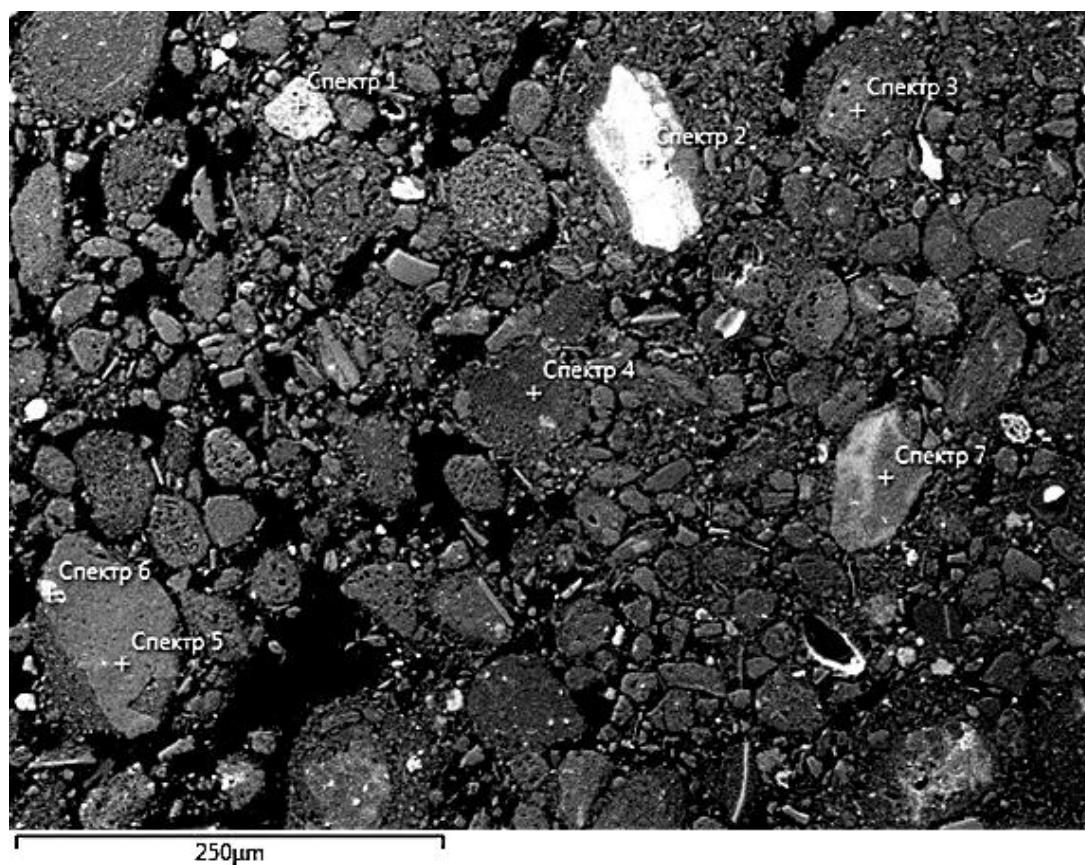


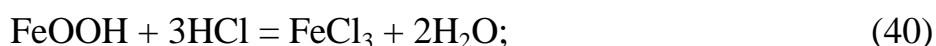
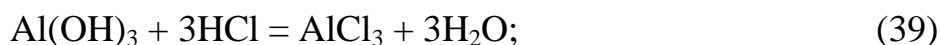
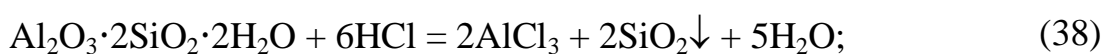
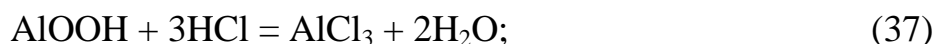
Рисунок 14 – Микрофотографии частиц исходного боксита (метками выделены точки рентгеновского микроанализа, результаты приведены в таблице 2).

Таблица 2 – Данные рентгеновского микроанализа спектров на рисунке 14

Спектр	Содержание элементов, %					
	Al	O	Fe	Si	Ti	Cr
1	14,2	40,7	41,6	0,8	1,2	1,5
2	8,2	42,2	40,9	5,4	–	2,7
3	39,3	50,0	4,3	5,5	0,6	–
4	40,7	54,7	2,8	0,5	–	1,1
5	25,4	53,4	0,4	20,1	0,5	–
6	0,4	44,3	0,5	0,3	54,3	–
7	38,1	49,8	6,7	4,6	0,6	–

3.2 Выщелачивание боксита соляной кислотой с применением предварительного обжига

Первоначально вскрытие исходного боксита осуществлялось соляной кислотой при температуре 110 °С и Т:Ж = 1:6. Взаимодействие с соляной кислотой входящих в состав боксита минералов можно описать следующими реакциями:



В результате выщелачивания в раствор переходят Al и Fe, однако, степень извлечения алюминия очень низкая и при продолжительности 5 часов не превышает 23% (рисунок 15). Полученный при этом раствор имеет следующий химический состав, %: Al – 0,9, Fe – 0,64, Cr – 0,03, Si – 0,0004.

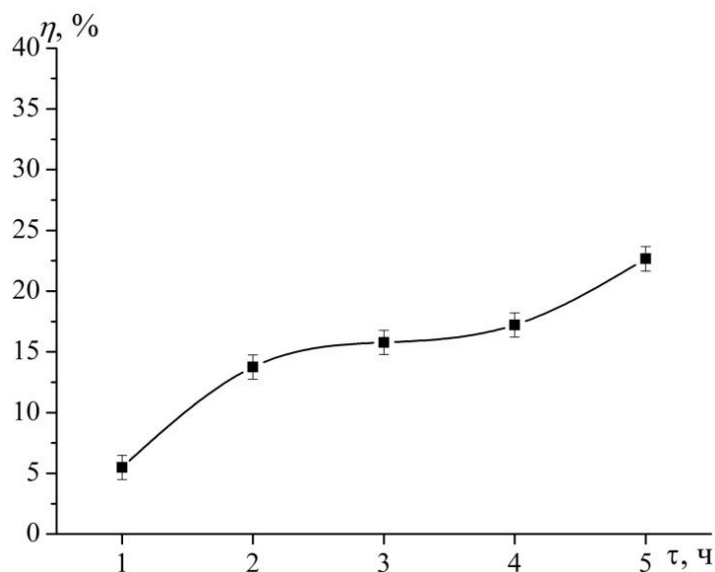


Рисунок 15 – Зависимость степени извлечения алюминия (η) из необожженного боксита от продолжительности выщелачивания (τ).

Вскрытие минералов боксита во времени происходит неравномерно, так в первые два часа растворение идёт наиболее интенсивно за счет полного растворения легкоускрываемых в соляной кислоте минералов – гиббсита, гетита и гематита. Каолинит и бемит при этом растворяются незначительно, что подтверждается данными РФА (рисунок 16б).

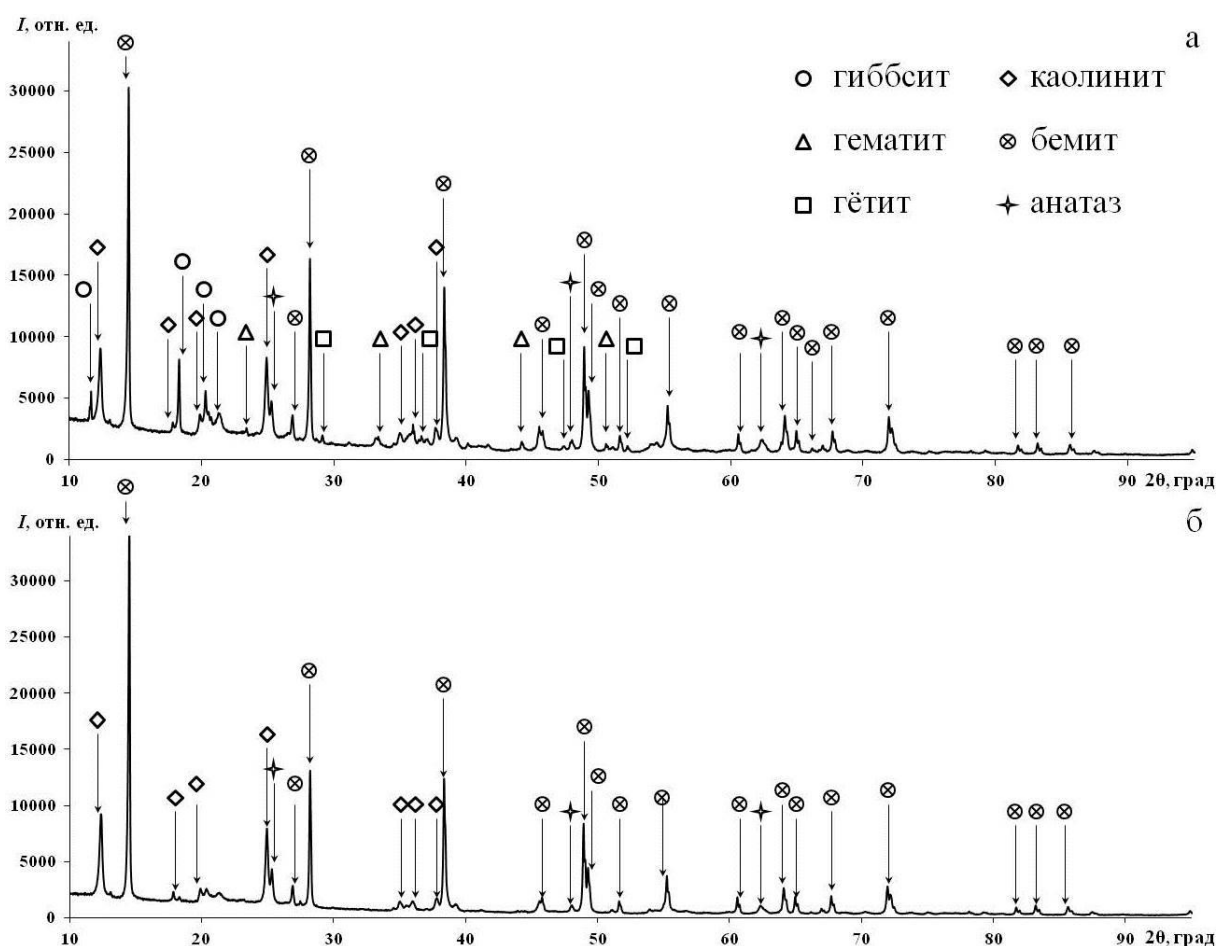
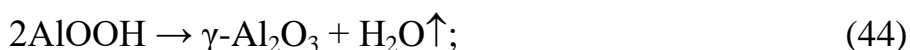
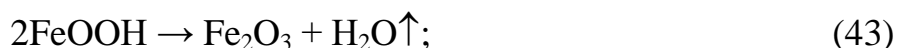
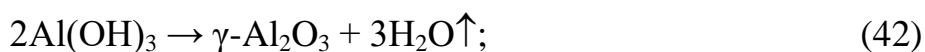


Рисунок 16 – Дифрактограмма исходного боксита (а) и твердого остатка после выщелачивания в течение 2 часов (б).

В связи с тем, что степень извлечения алюминия в раствор при обработке исходного боксита кислотой очень мала, для её увеличения были проведены эксперименты по предварительному обжигу боксита, позволяющие 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 [133, 134].

Вода, находящаяся в рассматриваемых минералах боксита, является конституционной, т.е. входит в их состав в виде ионов. При термической

обработке боксита происходит их дегидратация, температура которой различна для различных минералов. Процесс дегидратации протекает по следующим реакциям:



Термодинамический анализ показал, что протекание всех рассматриваемых реакций возможно при температурах выше 598 К (рисунок 17). Причем наибольшей вероятностью обладает реакция разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по реакции (42).

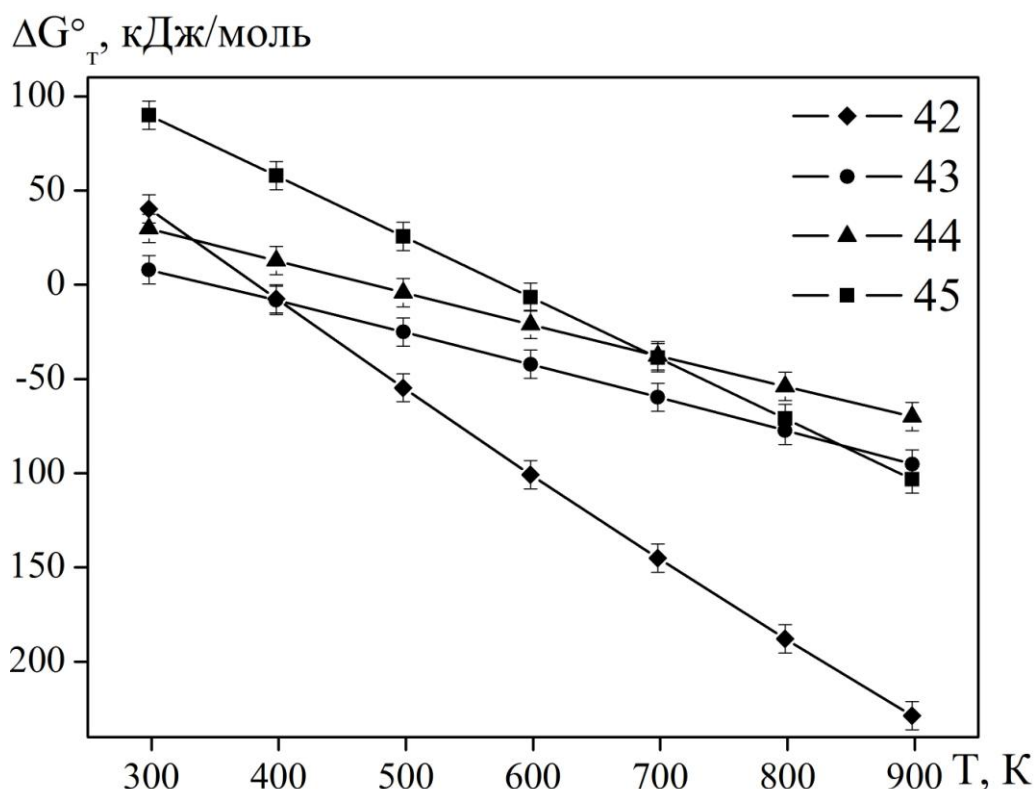


Рисунок 17 – Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG°_T) в зависимости от температуры; номера на кривых соответствуют реакциям (42)-(45)

Для определения температуры дегидратации и связанных с ней фазовых переходов была снята термограмма на исходном боксите в условиях линейного нагрева (25 °С/мин) до 1300 °С в атмосфере воздуха (рисунок 18). На ней присутствуют 2 четких эндотермических пика при температурах 260–300 °С и 500–560 °С. При этих температурах происходит значительная потеря массы, соответствующая удалению химически связанной воды, входящей в состав гиббсита, гётита, бемита и каолинита. Незначительный пик при 110–140 °С соответствует удалению адсорбированной воды.

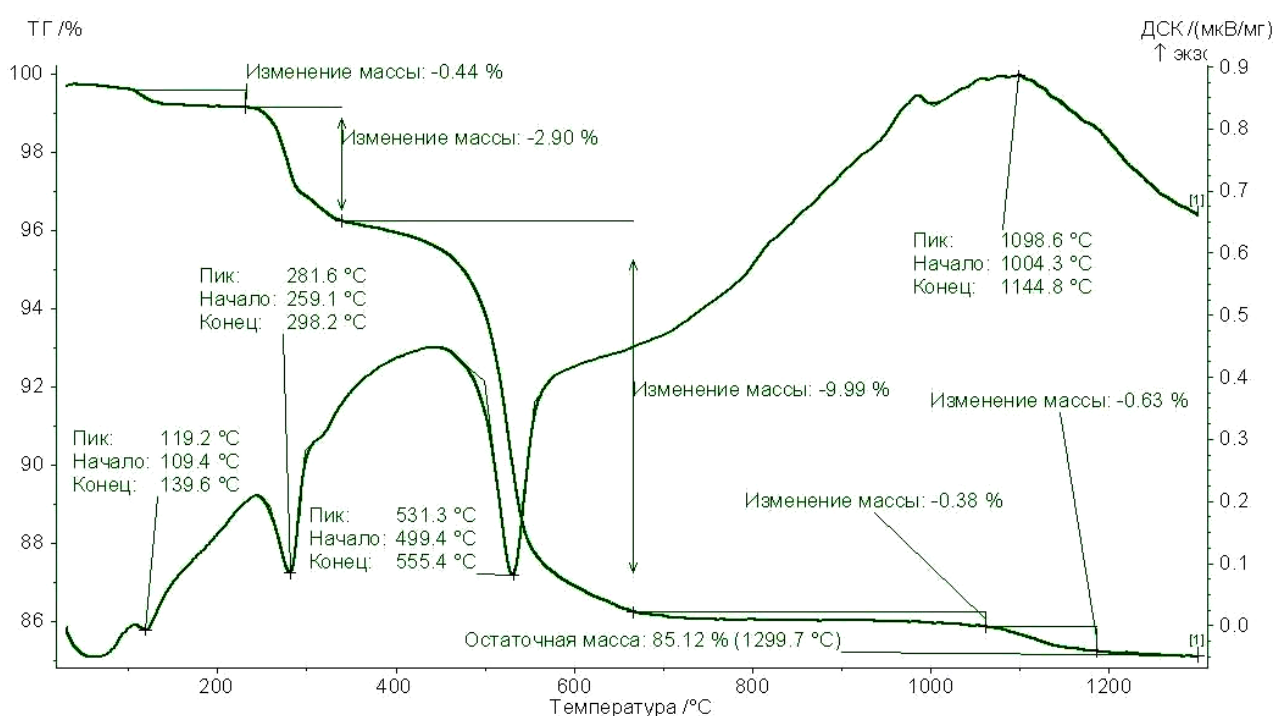


Рисунок 18 – Температурная зависимость изменения массы (ТГ) и кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исходного боксита.

Для определения фазового состава образцов, обожженных при температурах 300 °С и 560 °С, соответствующих эндотермическим пикам, были сняты рентгенограммы, представленные на рисунке 19. На рентгенограмме боксита, обожженного при 300 °С (рисунок 19б) отсутствуют пики гиббсита и гётита, но появляются рефлексы гематита и γ - Al_2O_3 . Рентгенограмма, соответствующая эндотермическому пику при 560 °С (рисунок 19в), характеризуется отсутствием пиков бемита и каолинита. В этом образце

присутствуют Fe_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и TiO_2 . Отсюда следует, что дегидратация боксита проходит в 2 стадии. На первой стадии (300 °С) удаляется конституционная вода из гиббсита и гетита по реакциям (42) и (43), а на второй (560 °С) – из бемита и каолинита с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и неупорядоченного метакаолинита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ по реакциям (44) и (45) [136, 135]. На первой стадии происходит потеря ~3% от массы боксита, на второй потеря значительно больше (~10%). Это связано с тем, что на второй стадии дегидратации подвергается бемит, количество которого самое большое в боксите.

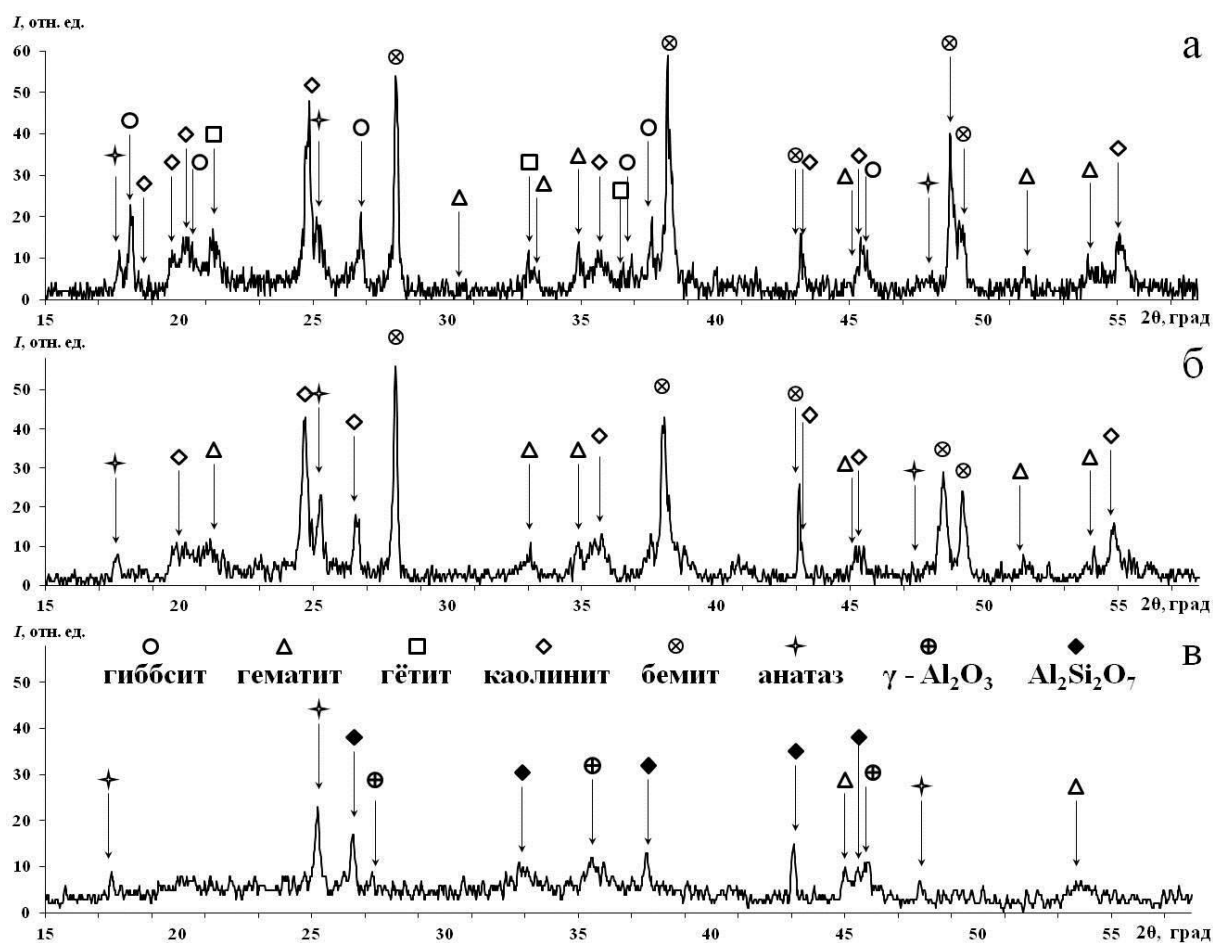


Рисунок 19 – Дифрактограммы исходного боксита (а) и бокситов, обожженных при 300 °С (б) и 560 °С (в).

Дальнейший нагрев боксита до 1300 °С приводит к уменьшению массы всего на 1%. Общая потеря массы при этом составляет 14,5% от исходной массы боксита. Следует отметить, что обжиг при температуре выше 900 °С

нецелесообразен, т.к. при этом образуется муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [136], нерастворимый в соляной кислоте.

Скорость дегидратации существенно зависит от температуры и продолжительности обжига. По потере массы боксита судили о влиянии температуры и продолжительности обжига на скорость дегидратации. Как следует из кривых (рисунок 20), 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. Результаты экспериментов свидетельствуют, что оптимальными параметрами обжига являются $T = 700$ °С и выдержка 30 минут.

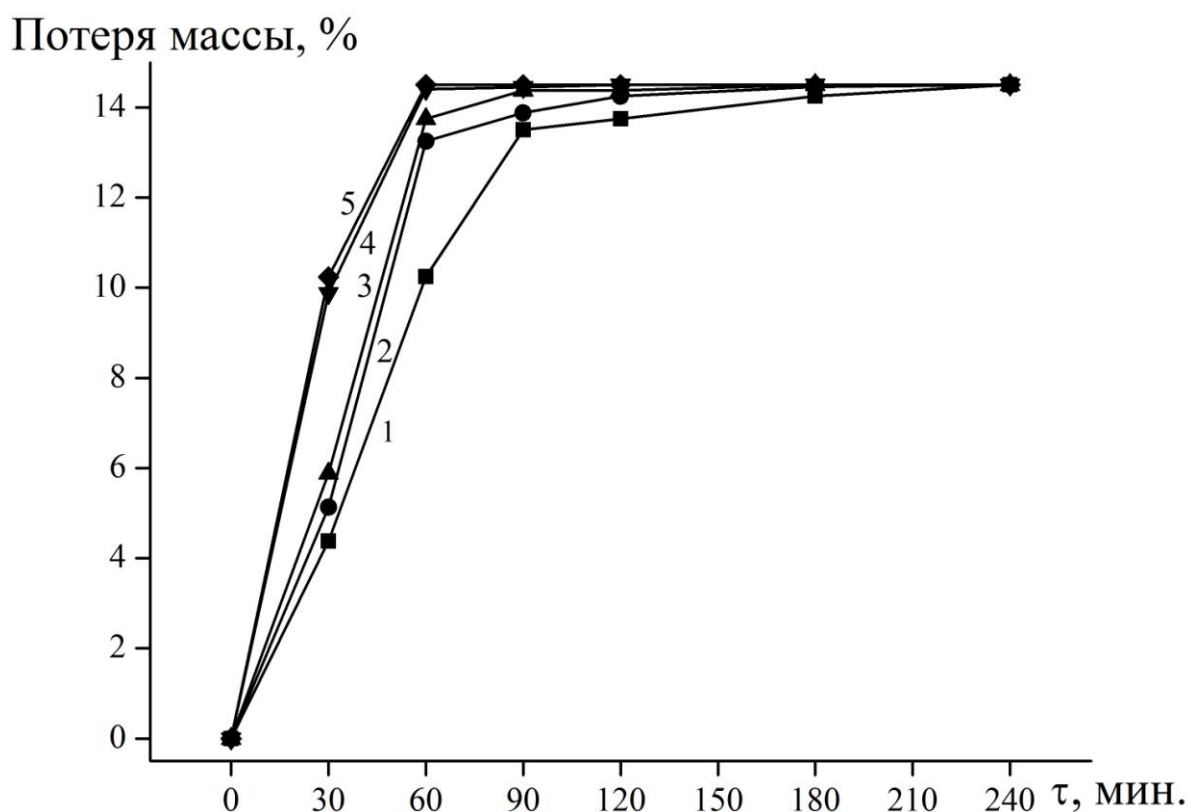
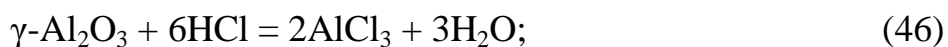


Рисунок 20 – Зависимость потери массы боксита от температуры и продолжительности выдержки: 560 °С (1), 600 °С (2), 650 °С (3), 700 °С (4), 750 °С (5).

Обоженный боксит выщелачивали 20% соляной кислотой в тех же условиях, что и исходный. Его взаимодействие с соляной кислотой проходит по следующим реакциям:



В результате определяли степень извлечения алюминия в раствор в зависимости от продолжительности выщелачивания (рисунок 21).

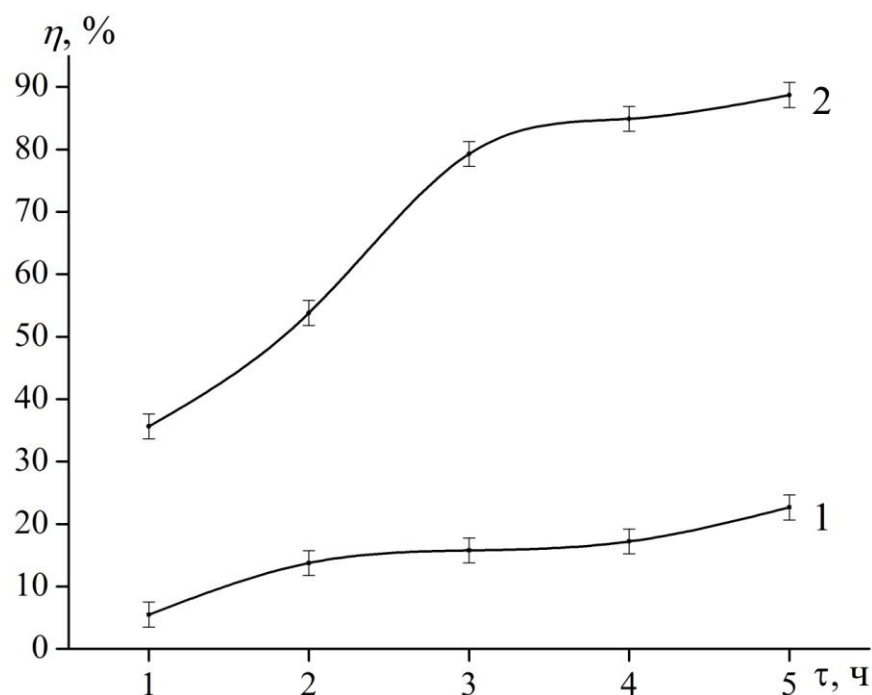


Рисунок 21 – Зависимость степени извлечения Al (η) из необожженного (1) и обожженного боксита (2) от продолжительности выщелачивания (τ).

Из представленных данных (рисунок 21) видно, что при выщелачивании обожженного боксита достигается степень извлечения Al в раствор $> 80\%$, что значительно превышает степень извлечения Al из исходного боксита ($\sim 23\%$). Растворы, полученные при этом, имели следующий химический состав, %: Al – 3,51, Fe – 0,77, Cr – 0,04, Si – 0,0004.

Для определения оптимального отношения Т:Ж при выщелачивания были проведены опыты с различным СНК соляной кислоты (таблица 3). В результате было установлено, что при СНК HCl = 65% из раствора выпадает гидроксид железа (III), растворы с которым плохо фильтруются. При этом степень извлечения алюминия падает до 75%, что связано с недостатком HCl, необходимой для полного вскрытия боксита по реакциям (46) – (48). Поэтому оптимальным будет Т:Ж = 1:4,5, при котором достигается степень извлечения Al в раствор ~ 80%, а растворы имеют следующий состав, %: Al – 4,91; Fe – 1,14; Cr – 0,05; Si – 0,0015. Кроме того, выщелачивание при недостатке СНК HCl (75%) позволяет получать гидроксохлорид алюминия и железа с модулем основности 1/3 по реакциям [137]:



Таблица 3 – Показатели степени извлечения (η) и концентрации Al при различных Т:Ж и продолжительности выщелачивания 5 часов

СНК HCl, %	Т:Ж	Содержание Al, %	η , %
100	1:6	3,51	88,7
85	1:5	4,17	83,81
75	1:4,5	4,91	80,47
65	1:4	5,11	75,9

3.3 Автоклавное выщелачивание боксита

Для ускорения процесса растворения руды были проведены исследования по автоклавному выщелачиванию необожжённого боксита 20%-ной соляной кислотой в интервале температур 150–200 °С при продолжительности 1–3 часа и соотношении Т:Ж = 1:6 (рисунок 22а). Дозировка кислоты была взята с учётом СНК для растворения всего алюминия и железа, имеющих в боксите.

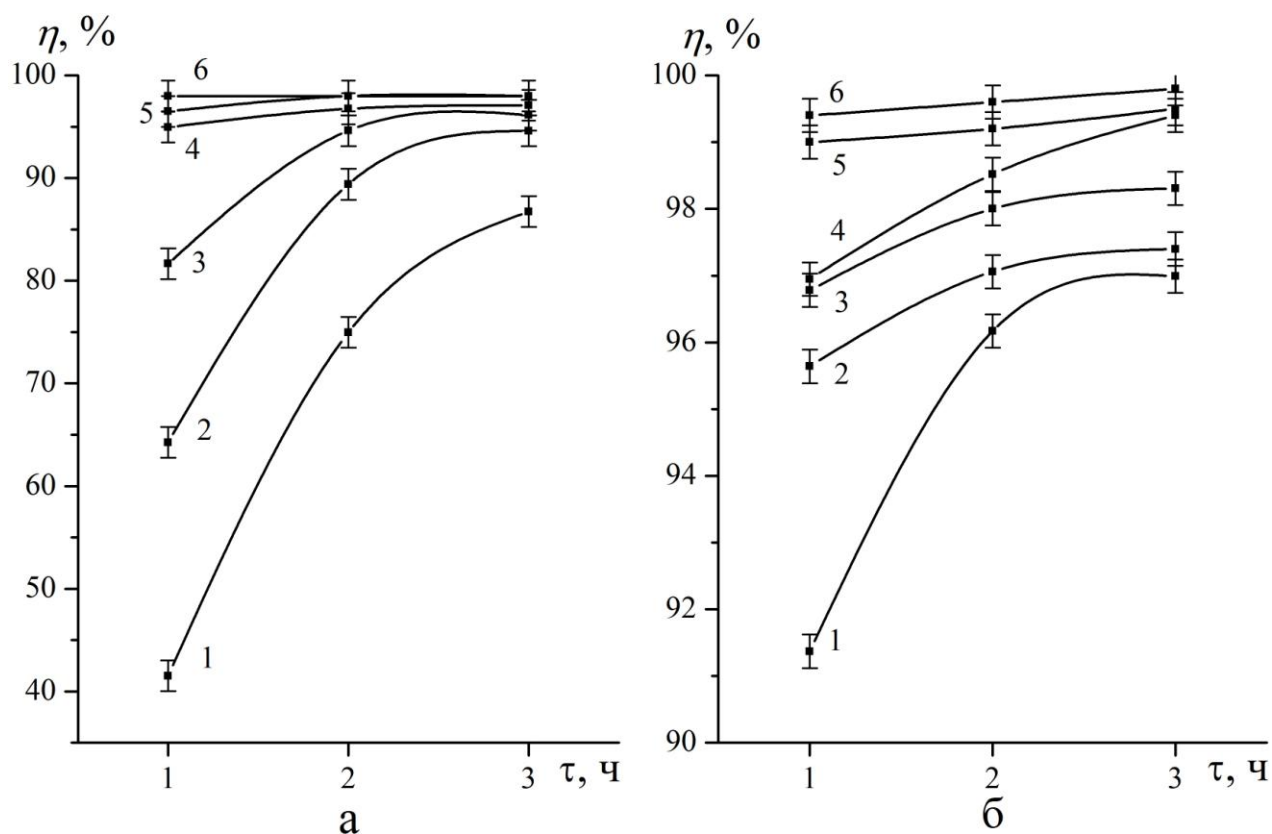


Рисунок 22 – Зависимость степени извлечения (η) алюминия (а) и железа (б) в раствор от продолжительности выщелачивания (τ) и температуры: 150 °С (1), 160 °С (2), 170 °С (3), 180 °С (4), 190 °С (5), 200 °С (6).

Степень извлечения алюминия превышает 85% при 3 часовой выдержке при всех исследованных температурах. Т.е. наиболее существенным параметром, влияющим на степень извлечения алюминия является продолжительность выщелачивания (рисунок 22). Однако, при небольшой продолжительности (1 час) степень извлечения алюминия довольно значительна и при 180 °С она составляет > 95%.

Степень извлечения железа во всех опытах превышает 90% (рисунок 22б). При 150 °С и продолжительности 1 час степень извлечения железа равна 91,5%, при росте продолжительности выщелачивания до 2 часов она достигает 96%. При более высоких температурах извлечение мало зависит от продолжительности и увеличивается только на 2–3% за 2 часа.

Полученные растворы могут применяться в качестве смешанных коагулянтов нового поколения (полиоксихлоридов алюминия и железа). По содержанию алюминия (1,2–4,3%, в пересчёте на Al_2O_3 2–8,5%) они относятся

к низкоконцентрированным маркам коагулянтов и могут быть использованы с высокой эффективностью для очистки питьевых и сточных вод (таблица 4) [138].

Таблица 4 – Влияние температуры и продолжительности выщелачивания на содержание Al и Fe в растворе ($C_{HCl} = 20\%$; отношении Т:Ж = 1:6)

Т, °С	Продолжительность, ч	Содержание Al, %	Содержание Fe, %
150	1	1,23	0,69
	2	2,49	0,7
	3	2,92	0,7
160	1	2,14	0,67
	2	3,19	0,68
	3	3,46	0,71
170	1	2,72	0,7
	2	2,98	0,65
	3	3,32	0,66
180	1	2,98	0,68
	2	3,49	0,71
	3	3,64	0,71
190	1	3,76	0,72
	2	3,98	0,99
	3	4,23	1,02
200	1	4,28	0,8
	2	4,35	1,01
	3	4,43	1,04

В ФБУН «Федеральном научном центре гигиены им Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора проведены экспериментальные исследования по обоснованию класса опасности смешанного коагулянта. Обработка воды реагентом в оптимальной дозе (14 мг/л по Al_2O_3) и в 3-х кратной дозе (42 мг/л по Al_2O_3) не оказывает отрицательного влияния на органолептические показатели качества воды. Остаточный алюминий в обработанной воде определялся на уровне 0,03-0,09 мг/л, что ниже гигиенического норматива алюминия в воде (ПДК = 0,5 мг/л). Комплексное воздействие на организм токсикантов, присутствующих в воде, обработанной коагулянтами, было

оценено методом биологического тестирования с использованием в качестве тест объекта спермы крупного рогатого скота, замороженной в парах жидкого азота [139].

Исследования проводились на пробе воды обработанной рабочей дозой коагулянта и трехкратным избытком. Индекс токсичности (I_t) проб был равен 119,5% и 115,4%, при интервале значений отсутствия токсического воздействия от 70 до 130%. Таким образом, полученный коагулянт не обладает токсичным воздействием на живые организмы.

На рисунке 23 представлены зависимости степени извлечения алюминия от концентрации соляной кислоты при температурах 150, 160 и 170 °С. Максимальная степень извлечения алюминия при $T = 150$ °С составляет ~95% и наблюдается при выщелачивании в течение трёх часов 30%-ной HCl (рисунок 23а). При выщелачивании более слабой кислотой степень извлечения не превышает 90%. График при 160 °С (рисунок 23б) практически совпадает с результатами экспериментов при 150 °С. Происходит возрастание степени извлечения на 10-15% при продолжительности выщелачивания 1 час, однако, при увеличении выдержки аналогичного роста показателя η не происходит. При $T = 170$ °С степень извлечения алюминия при выщелачивании 10%-ной HCl не превышает 54%, а при использовании 15%-ной HCl увеличивается до 80% (рисунок 23в). Дальнейшее увеличение концентрации HCl приводит к росту степени извлечения до 98%. Использование 30%-ной соляной кислоты позволяет полностью перевести алюминий в раствор за один час.

Исходя из полученных данных, был сделан вывод, что лучшими технологическими параметрами являются $T = 170$ °С, $\tau = 2$ часа и $C(\text{HCl}) = 20\%$. Такой режим позволяет использовать в работе коррозионостойкое оборудование с длительным сроком эксплуатации (до 10 лет) сохранив высокий показатель степени извлечения алюминия в раствор (~95%). Немаловажным является факт использования 20%-ной кислоты, регенерация которой предусмотрена в дальнейших переделах технологической схемы. В связи с этим исследования

влияния соотношения Т:Ж на показатель степени извлечения алюминия в раствор проводили при рассмотренных выше технологических параметрах.

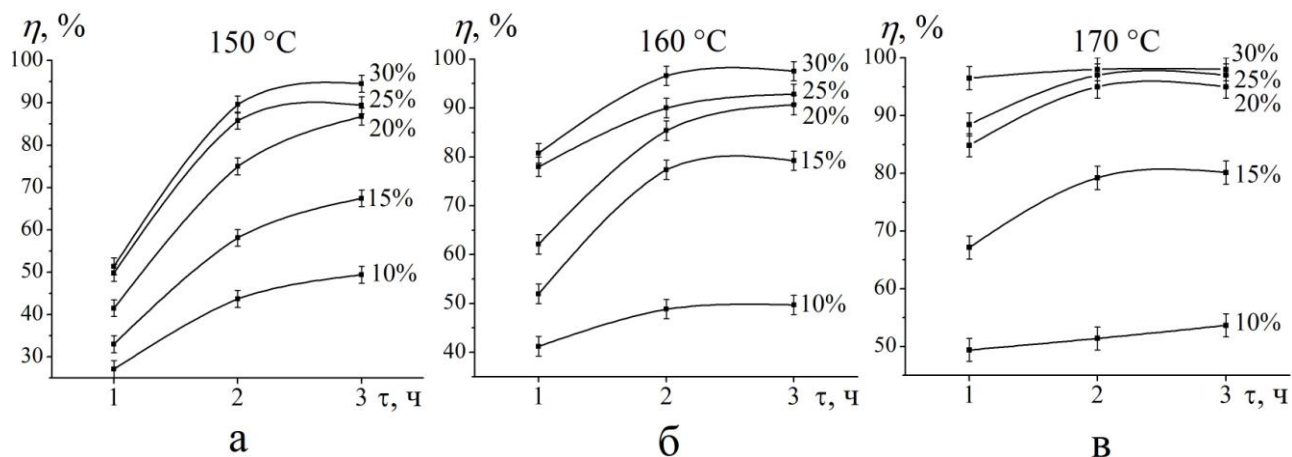
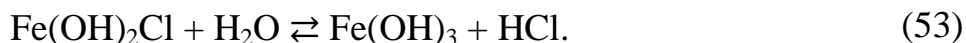
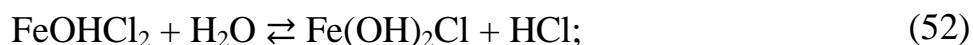


Рисунок 23 – Зависимость степени извлечения алюминия в раствор (η) от продолжительности выщелачивания (τ) при различной концентрации соляной кислоты.

Снижение количества соляной кислоты с соотношения Т:Ж с 1:6 до 1:4, приводит к снижению степени извлечения с 95,02 до 61,66%. В экспериментах с соотношением Т:Ж = 1:2,5-4 наблюдался гидролиз хлорида железа. Процесс идет в 3 стадии [140]:



Образовавшийся осадок гидроксида железа (III) практически не отделялся от раствора фильтрацией. Поэтому осадок удаляли центрифугированием.

Таблица 5 – Влияние соотношения Т:Ж на степень извлечения Al в раствор
($C_{\text{HCl}} = 20\%$; $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2\text{ ч}$)

Т:Ж	Al, г/л	Степень извлечения Al, %
1:6	44,4	95,02
1:5	49,3	87,81
1:4,5	51,2	82,30
1:4	54,4	61,66
1:3,25	51,8	58,47
1:2,5	50,9	45,29

3.4 Определение кинетических параметров процесса выщелачивания

Для определения кинетических параметров процесса выщелачивания бемит-каолинитового боксита соляной кислотой были использованы экспериментальные данные зависимости степени извлечения алюминия в раствор от температуры, продолжительности и концентрации соляной кислоты (рисунок 22, 23). На основании этих данных, используя известные кинетические уравнения и уравнение Аррениуса [141, 142], были рассчитаны значения кажущейся энергии активации и порядок реакций.

$$dC / d\tau = K(T) \cdot C^n \cdot S; \quad (54)$$

$$K(T) = A \cdot \exp(-E_a / RT). \quad (55)$$

где V – скорость реакции; K – константа скорости реакции; C – концентрация реагирующего вещества; n – порядок реакции; S – удельная поверхность раздела фаз твердое-жидкое A – предэкспоненциальный множитель или фактор частоты – константа, характерная для данной реакции; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/К·моль.

Определение E_a проводилось в условиях стандартной концентрации реагента (в данном случае 20% HCl) для четырёх температур (150, 160, 170 и

180 °С). После преобразования уравнения (55) были получены значения E_a [143]:

$$\lg K = \lg A + E / 4,575 \cdot T; \quad (56)$$

$$E_a = 4,575 \cdot \text{tg}\alpha. \quad (57)$$

На рисунке 24 представлена зависимость логарифма константы скорости реакции от $1/T$. На данном графике можно выделить 3 участка, что свидетельствует об изменении характера взаимодействия между реагирующими компонентами. Для каждого участка по тангенсу наклона (57) было определено значение кажущейся энергии активации: при 150 °С – 70,22 кДж/моль, при 160 °С – 40,88 кДж/моль, при 170 °С – 22,66 кДж/моль.

Выщелачивание боксита обусловлено ступенчатым характером растворения и сильно зависит от продолжительности процесса. В начальный период, когда имеется достаточное количество реагента, происходит одновременное растворение всех составляющих боксита и скорость всего процесса определяется скоростью химической реакции. Данные РФА (рисунок 25) показали, что при 160 °С и продолжительности выщелачивания 1 час полностью растворяются гиббсит и минералы железа (гематит и гётит).

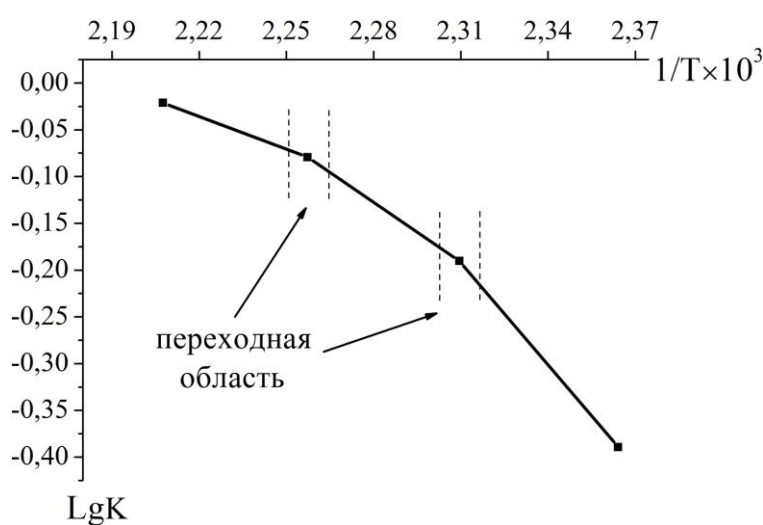


Рисунок 24 – Зависимость логарифма константы скорости реакции растворения боксита соляной кислотой от обратной температуры.

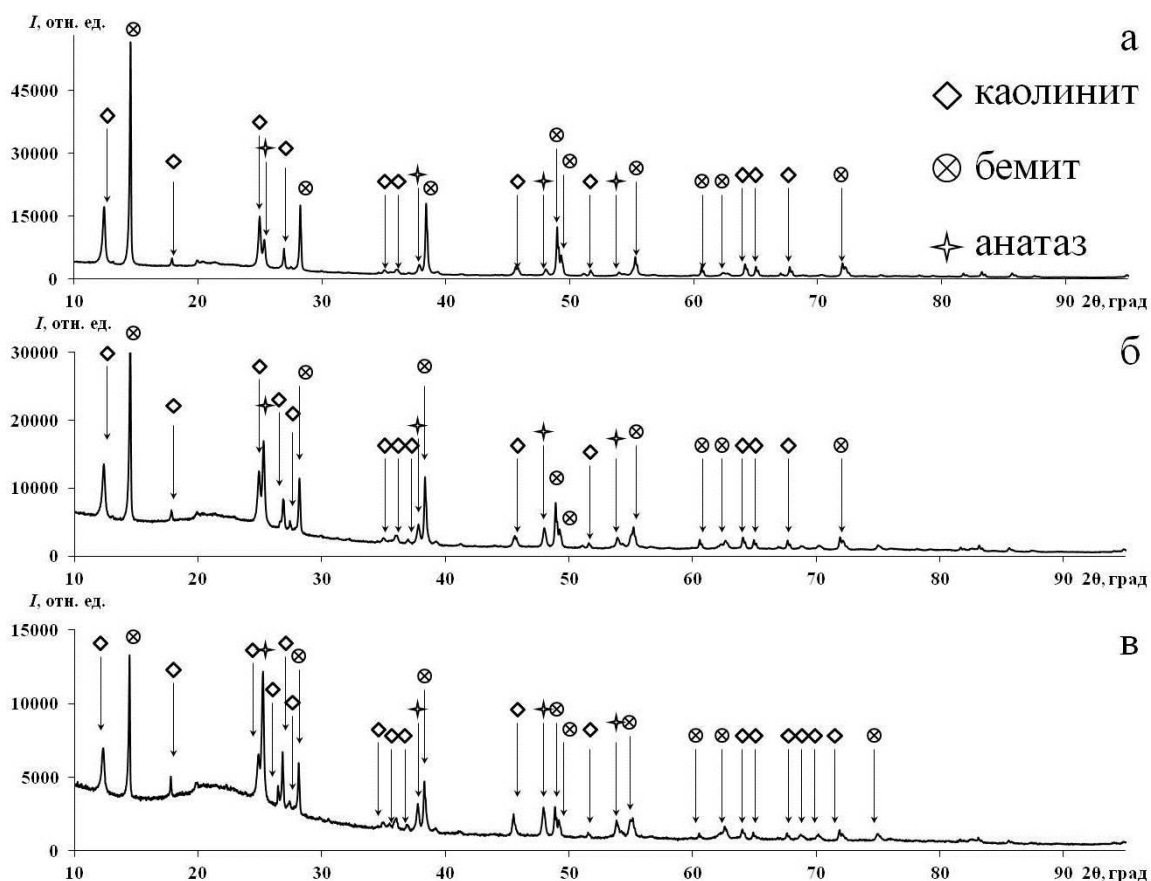


Рисунок 25 – Дифрактограммы твердых остатков после выщелачивания при $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$; (а) – 1 час; (б) – 2 часа; (в) – 3 часа.

После чего в сиштофе содержится 73% бемита, 18,4% каолинита и 8,6% анатаза. Через два часа выщелачивания в твёрдой фазе содержится около 54,3% бемита, 17,3% каолинита и 27% анатаза (рисунок 25б) и начинает образовываться рентгеноаморфной диоксид кремния, который присутствует в виде кремниевой кислоты, затрудняющей подвод реагента к зоне реакции. Процесс переходит в смешанную область. Через 3 часа в сиштофе в виде кристаллических фаз содержится ~44,3% бемита, 14,7% каолинита и 41% анатаза (рисунок 25в). Количество аморфного диоксида кремния становится ещё больше, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области. Фазовый состав твёрдого остатка на этой стадии позволяет сделать вывод о том, что основным источником алюминия в растворе является бемит, в то время как каолинит всё еще остаётся в твёрдом остатке. Следовательно

лимитирующей реакцией процесса выщелачивания боксита является растворение каолинита по реакции (38).

Подтверждение данного факта было получено после проведения количественного РФА твердого остатка из экспериментов с изменением температуры процесса и постоянной концентрацией кислоты (рисунок 22а). В результате построены графики зависимости перехода основных алюмосодержащих минералов в раствор (рисунок 26). Из полученных данных видно, что минералы ведут себя по-разному: бемит растворяется практически полностью (~93%), каолинит значительно хуже (менее 70%).

Для определения порядка реакции по реагенту (HCl) были взяты экспериментально полученные зависимости степени извлечения алюминия от его продолжительности при различных концентрациях соляной кислоты и постоянной температуре (рисунок 23). Для двух концентраций реагента при условии идентичности технологических режимов, уравнение (54) можно записать в виде [144]:

$$d\tau_1 / d\tau_2 = (C_1 / C_2)^n. \quad (58)$$

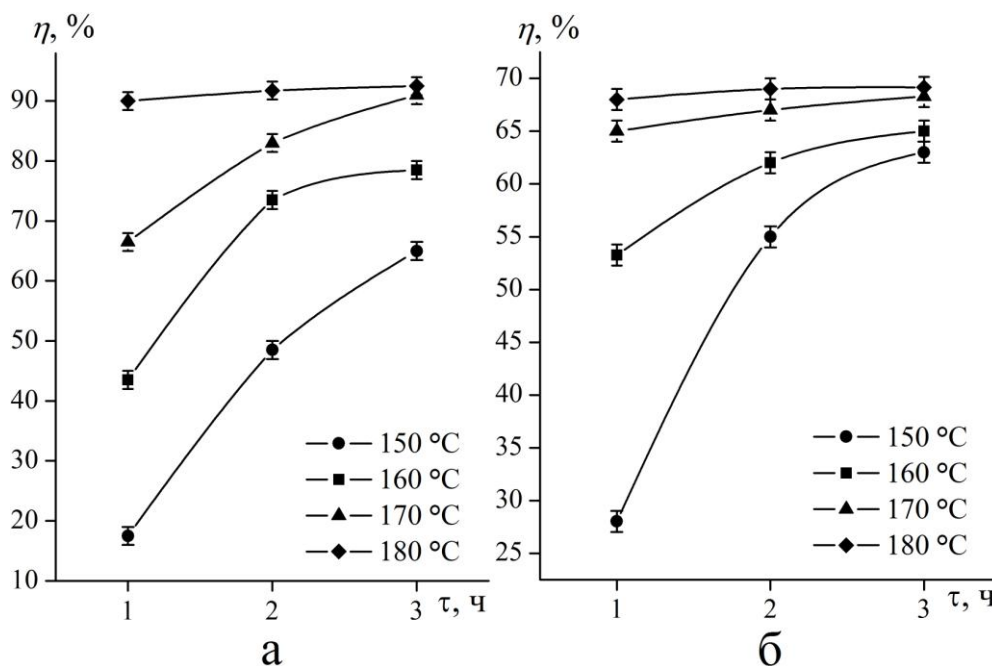


Рисунок 26 – Динамика растворения основных минералов (а – бемит, б – каолинит) в зависимости от продолжительности выщелачивания (τ) и температуры.

Логарифмируя это уравнение можно получить выражение для расчета порядка по реагенту:

$$n = (\lg d\tau_1 / d\tau_2) / \lg(C_1 / C_2). \quad (59)$$

Используя уравнения (54) и (59), определяли значения порядка реакции. Величины порядка реакции для различных температур и концентраций соляной кислоты представлены в таблице 6.

Установлено, что помимо температуры, существенное влияние на кинетику оказывает концентрация кислоты. При низких значениях 10–20% HCl показатель порядка по реагенту дробный, что соответствует кинетической области. При повышении концентрации до 25–30% HCl значения порядка по реагенту близки единице, что свидетельствует о диффузионном режиме.

Таблица 6 – Значения порядка по реагенту в зависимости от концентрации соляной кислоты

T, °C	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

Для подтверждения кинетических характеристик и объяснения различной реакционной способности бемита и каолинита была изучена структура частиц твердого остатка в двух экспериментах, соответствующих кинетической области (150 °С, $\tau = 1$ ч) и диффузионному режиму (180 °С, $\tau = 1$ ч).

Постепенное растворение боксита начинается при 150 °С. На рисунке 27 можно видеть отдельные частицы алюминия крупностью 50–100 мкм, которые еще не взаимодействовали с соляной кислотой. Однако при этой температуре начинается дробление частиц каолинита на отдельные мелкие частицы крупностью 5–10 мкм (рисунок 28).

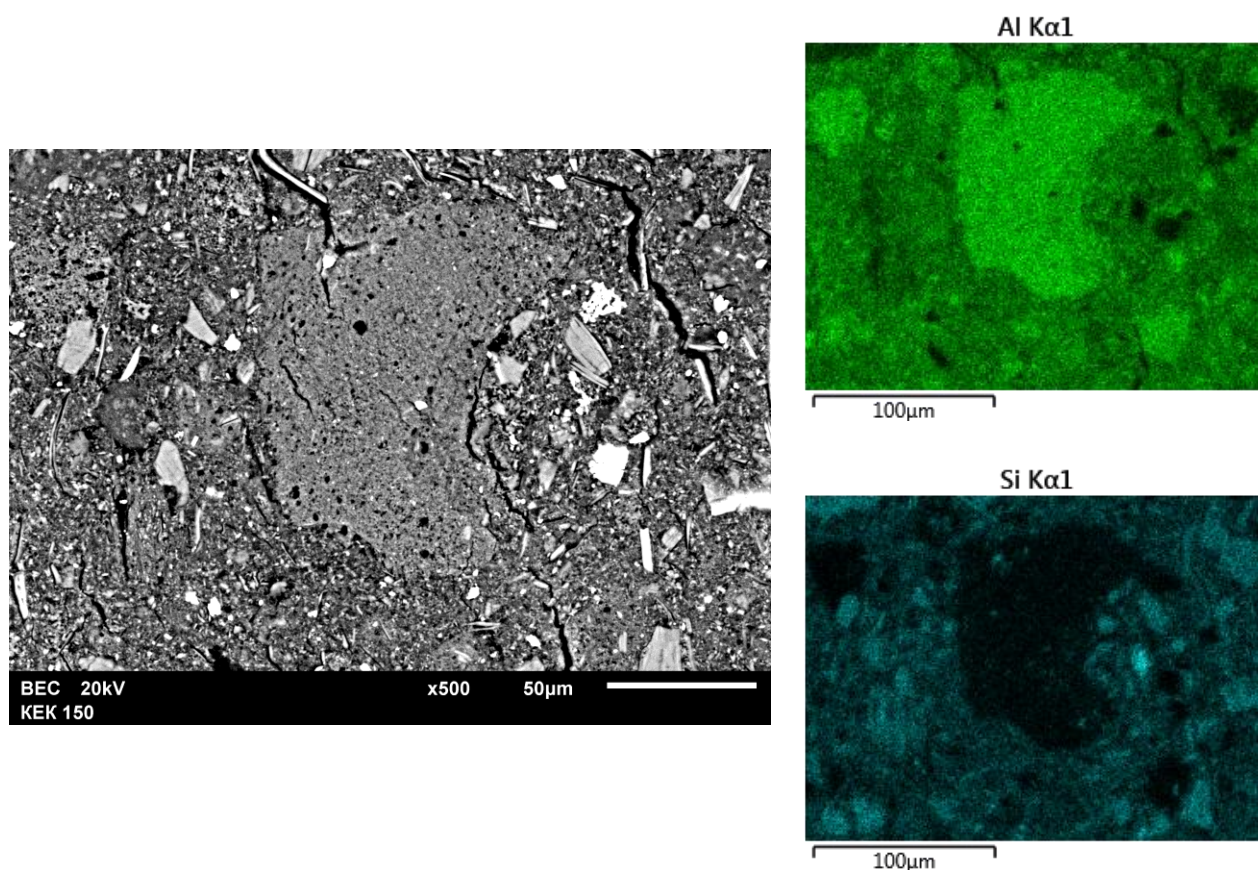


Рисунок 27 – Микрофотография частиц бемита (РЭМ).

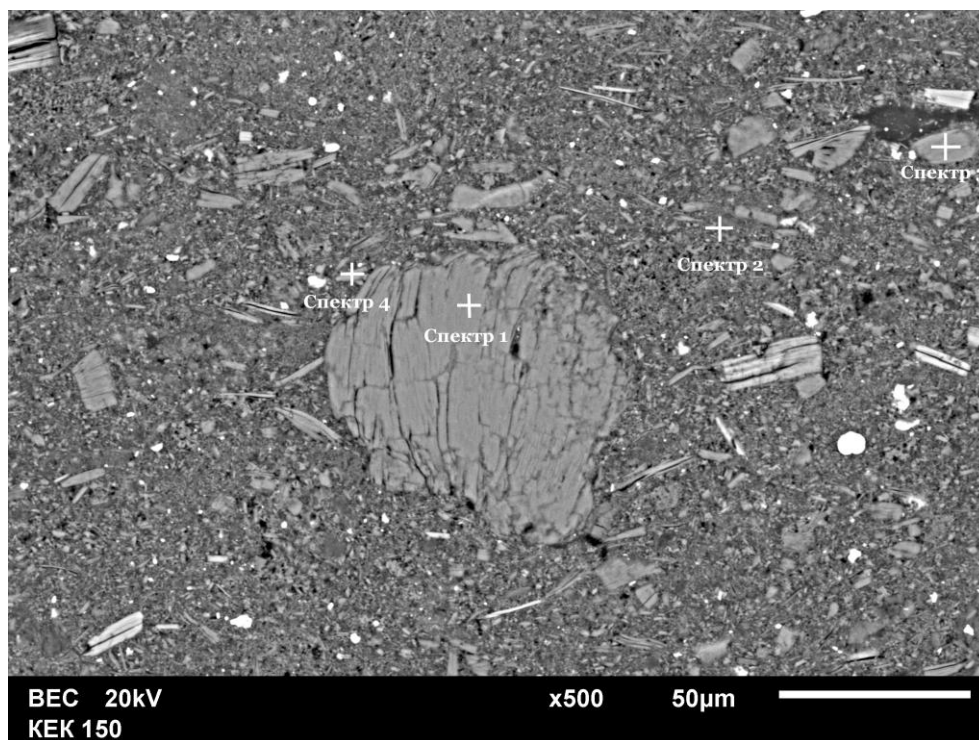


Рисунок 28 – Микрофотография частицы каолинита (РЭМ).

Таблица 7 – Данные рентгеновского микроанализа спектров на рисунке 28

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

Структура частиц при диффузионном режиме выщелачивания боксита показывает наличие большого количества диоксида кремния, который препятствует растворению остатков алюминия. Можно выделить, как крупные частицы оксида алюминия крупностью ~100 мкм, покрытые кремнеземом (рисунок 29а), так и мелкую фракцию в виде чешуек или пластинок длиной ~10 мкм (рисунок 29б).

В случае если кремнеземная составляющая не разрушилась до микронного размера, она может присутствовать в виде крупных частиц – до 50 мкм (рисунок 30). Во внутренней части таких частиц может содержаться оксид

алюминия, к которому сильно ограничен доступ соляной кислоты. В условиях высоких температур диоксид кремния существенно препятствует полному вскрытию боксита и переводу алюминия в раствор.

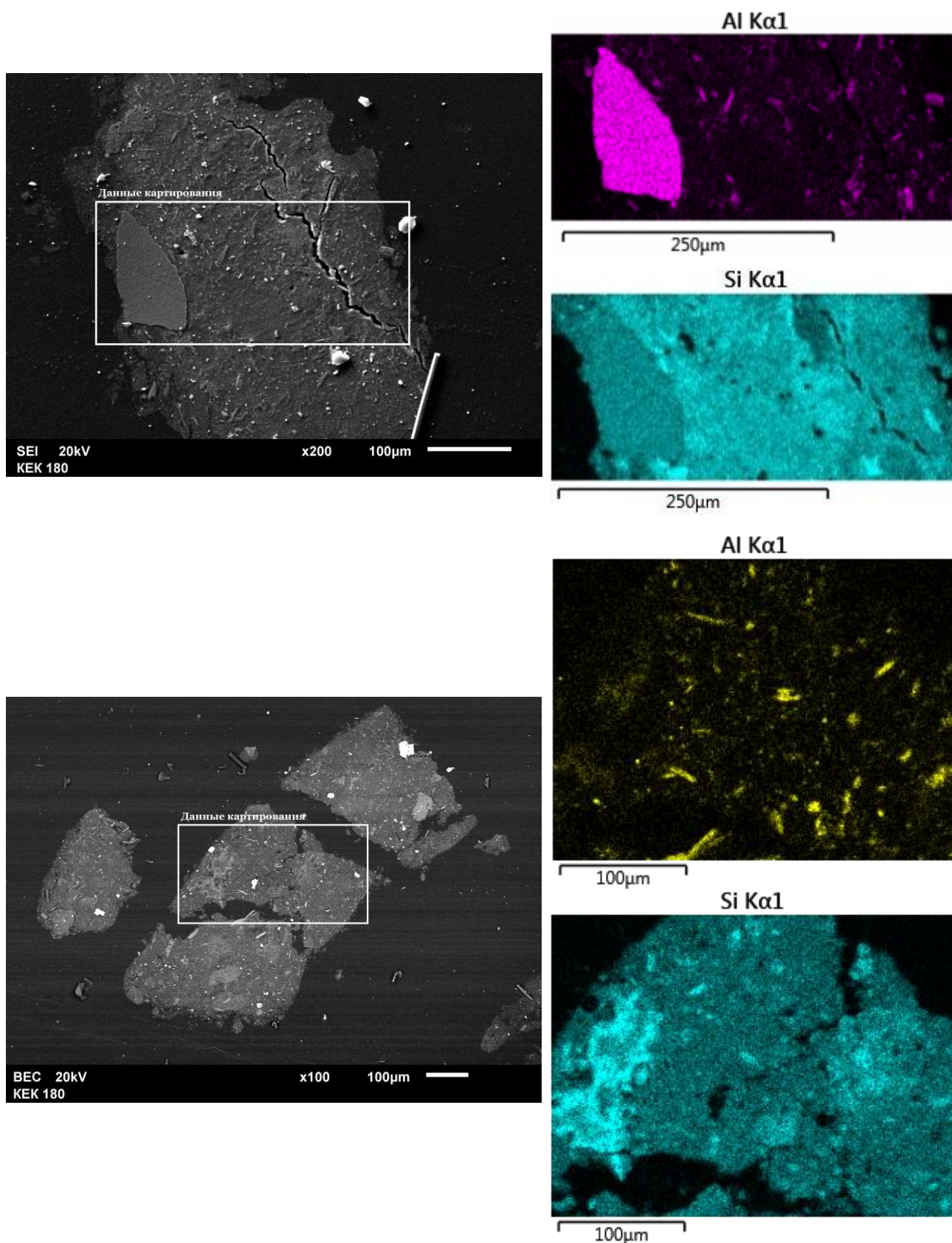


Рисунок 29 – Микрофотографии частиц твердого остатка (РЭМ).

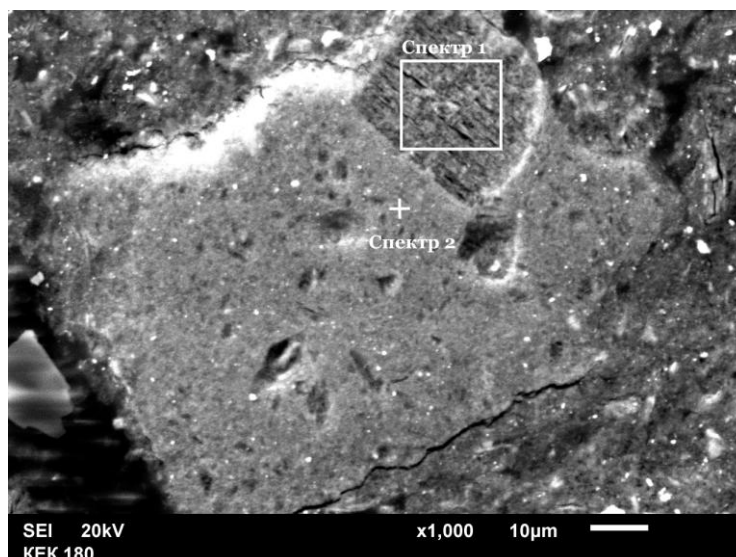


Рисунок 30 – Микрофотография частицы каолинита (РЭМ).

Таблица 8 – Данные рентгеновского микроанализа спектров на рисунке 30

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

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о механизме растворения боксита. Известно, что скорость всего процесса определяется скоростью самой медленной стадии. На основании данных РФА, РЭМ и кинетических характеристик такой стадией в этом процессе является выщелачивание каолинита в соляной кислоте. Механизм растворения каолинита можно объяснить, исходя из строения его кристаллической решётки. Каолинит относится к слоистым силикатам. Его кристаллическую решетку можно представить в виде двухслойных ассиметричных пакетов, в которых на один слой кремнекислородных тетраэдров приходится один слой глиноземных октаэдров [145]. Наиболее прочная, преимущественно ковалентная связь, существует в тетраэдрах между слоями Si и O. Связи Al–O в октаэдрах менее прочные. Поэтому в кислой среде наблюдается преимущественный переход в раствор алюминия. Кремний при этом остаётся в гелеобразном состоянии в виде рентгеноаморфной кремниевой кислоты [146]. Между этими

двухслойными пакетами располагаются ионы OH^- , связывающие пакеты слабыми водородными связями.

На начальной стадии выщелачивание боксита соляной кислотой протекает в кинетической области, при которой скорость реакции зависит от температуры, что подтверждается значением энергии активации ($E_a = 70,22$ кДж/моль) и дробным порядком реакции (0,52–0,61). Реакция протекает на поверхности частиц боксита, а также между его слоёв, куда доступ HCl ещё свободен. При этом в качестве продукта реакции образуется гелеобразный диоксид кремния, который частично покрывает поверхность частиц, а также заполняет пространство между слоями в структуре боксита. В результате подвод соляной кислоты к глиноземным октаэдрам затрудняется и реакция протекает в переходной области. С этим связано понижение энергии активации ($E_a = 40,88$ кДж/моль). Дальнейшее протекание реакции приводит к практически полному растворению свободных от кремнезема частиц бемита и образованию значительного количества кремнезема. Процесс выщелачивания боксита переходит в диффузионную область ($E_a = 22,66$ кДж/моль, порядок по реагенту равен 1,09), так как подвод реагента существенно затрудняется, а со временем полностью прекращается. Особенно сильно снижается внутренняя диффузия (между слоями каолинита).

3.5 Теоретические основы физико-химического моделирования гидрOMETаллургических процессов

Термодинамическое моделирование с применением современных компьютерных методов наиболее перспективное направление исследования сложных алюминийсодержащих систем. Используя экспериментальные данные представленные в главах 3.1-3.4, была построена компьютерная модель процесса выщелачивания боксита в соляной кислоте. На основе детально исследованных составов кислых алюмосодержащих растворов после вскрытия в атмосферных и автоклавных условиях. разработана двухрезервуарная модель

позволяющая с большой точностью рассчитать количество реагента необходимого для нейтрализации раствора до требуемых величин рН при производстве смешанного коагулянта.

Математические модели основанные на традиционных методах расчета стехиометрических уравнений реакций и констант их равновесия не могут полностью описать условия протекания физико-химических процессов. При использовании метода минимизации термодинамических потенциалов факторами состояния являются не мольные количества индивидуальных компонентов, а химические потенциалы независимых компонентов. С помощью данного подхода можно сделать однозначный вывод о возможности существования веществ, вошедших в оптимальное решение [147].

Коржинский выделял 4 типа термодинамических потенциалов систем с соответствующими наборами факторов равновесия [148]:

1. Изобарно-изотермический – $G^K(T, P, \sum_i b_{1i}, \sum_j \mu_{2j})$, где T – температура; P – давление; $b1$ – вектор мольных количеств инертных компонентов; $\mu 2$ – вектор химических потенциалов вполне подвижных компонентов; i – индекс инертных, j – индекс вполне подвижных компонентов, $i \neq j$.

2. Изобарно-изотермический – $G_P^K(T, P_F, P_M, \sum_i b_{1i}, \sum_j \mu_{2j})$, где P_F – давление на паровые флюиды, P_M – на минералы.

3. Изохорно-изотермический – $A^K(T, V, \sum_i b_{1i}, \sum_j \mu_{2j})$, где V – объем породы.

4. Изохорно-изотермический $A_P^K(T, V, P_F, \sum_i b_{1i}, \sum_j \mu_{2j})$, где A_P^K – неравное давление на поровые флюиды и минералы.

Независимыми параметрами состояния большинства физико-химических процессов являются давление и температура, поэтому равновесие в них

целесообразно определять на основе минимизации изобарно-изотермического потенциала. С помощью энергии Гиббса условие перехода вещества А из фазового состояния α в фазовое состояние β может быть записано в виде [149]:

$$G(A; \alpha; T_{\alpha \rightarrow \beta}) = G(A; \beta; T_{\alpha \rightarrow \beta}). \quad (60)$$

Изобарно-изотермический потенциал для гетерогенной системы состоящей из конденсированных и газовых фаз можно определить по формуле:

$$G(x) = \frac{G}{RT} = \sum \frac{g_j x_j}{RT} + \sum x_j \ln \frac{x_j}{X_\alpha} + \ln P + \ln \gamma_j. \quad (61)$$

где G – эмпирическая функция заменяющая неизвестное истинное значение энергии Гиббса; R – универсальная газовая постоянная; g_j – эмпирические функции заменяющие неизвестные истинные значения энергии Гиббса зависимых компонентов системы; x_j – число молей зависимого компонента; $X_\alpha = \sum x_j$ – число молей зависимых компонентов в фазе α ; P – давление; γ_j – коэффициент активности зависимого компонента j в соответствии с принятой системой отсчета g_j [150].

Систему равнений баланса масс гетерогенной системы можно записать в виде:

$$\sum a_{ij} x_j = b_i; i = 1, 2, \dots, n, \quad (62)$$

где a_{ij} – число молей независимого компонента i в одном моле зависимого компонента j ; b_i – общее число молей независимого компонента i в системе.

Постановка физико-химических задач с заранее определенной неравновесностью возможна с помощью наложения ограничений на мольные количества зависимых компонентов системы. Это позволяет учесть особенности протекающих в ней процессов. Уравнение (61) заменяется на неравенство [151]:

$$\underline{x}_j \leq x_j \leq \bar{x}_j, \quad (63)$$

где x_j и \bar{x}_j – заданные нижние и верхние ограничения на мольные количества j -го зависимого компонента.

В изобарно-изотермических условиях равновесный состав системы находится минимизацией непрерывной скалярной функции (61) на множестве ограничений, задаваемых уравнениями баланса масс (62) и условиями (63):

$$\hat{x} = \arg \min G(x), \quad (64)$$

где \hat{x} – обозначает оптимальное решение [152].

Поскольку действительные значения g_i не могут быть определены экспериментально или рассчитаны теоретически, на практике используются функции, заменяющие значения энергии Гиббса в выбранном стандартном состоянии и системе отсчета. Эти замены не должны влиять на конечный результат вычислений. Таким образом, задача сводится к замене неизвестной абсолютной функции энтальпии на приращение энтальпии, которое может быть определено на основании обработки данных калориметрии [153]:

$$G(T, P) = H(T, P) - TS(T, P). \quad (65)$$

Все выше перечисленные положения были разработаны с конца 60-х годов XX века в лаборатории физико-химического моделирования Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук под руководством профессора Карпова Игоря Константиновича. Он решил задачу переноса метода минимизации энергии Гиббса на ЭВМ с помощью математического аппарата выпуклого программирования [154]. В дальнейшем д.г.-м.н. Чудненко Константин Вадимович развил данное направление постановкой новых классов задач и алгоритмов решения, расширил термодинамико-информационное обеспечение, а также перенес программный комплекс «Селектор» с учетом специфики системы Windows на язык C++ [155, 156]. Сотрудники лаборатории к.г.-м.н. Бычинский Валерий Алексеевич, д.х.н. Тупицын Алексей Альбертович и др. разработали ряд методик применения данной программы для решения целого ряда научных и технологических задач:

защита подземных вод от воздействия техногенных стоков [157]; определение содержания глинозема в электролите алюминиевых электролизеров [158]; спекание бокситов и нефелинов [159]; регенерация фтористых солей [160]; карботермическое получение кремния [161, 162].

На основании всего вышеуказанного можно сделать вывод, что использование метода минимизации термодинамических потенциалов позволит создать компьютерную модель взаимодействия боксита с соляной кислотой с высокой степенью достоверности получаемых результатов.

3.6 Формирование параметров физико-химической модели

С помощью программного комплекса «Селектор» были исследованы процессы, протекающие при кислотном выщелачивании боксита в системе «боксит–соляная кислота». В основу моделирования была положена концепция ионно-комплексного строения кислых алюминийсодержащих растворов.

В качестве исходных термодинамических данных хлоридных форм алюминия в растворе были взяты результаты работы Бондаренко И.В. [163]. Методом регрессивного анализа [164] была проведена корректировка этих значений с базой данных *a_dump* (таблица 9). Значения энергии Гиббса для гидроксохлоридных форм алюминия взяты без изменений, так как регрессионный анализ показал низкие результаты сходимости и большую ошибку.

Термодинамические свойства компонентов раствора, твердой фазы и газа, а также параметры уравнения НКФ были взяты из баз данных ПК «Селектор»: *a_Sprons98* [165], *a_dump*, *s_Sprons98*, *g_Reid* [166], *s_Yokokawa* [167]. Это 10 конденсированных фаз, 60 компонентов водного раствора и 12 компонентов газовой фазы (таблица 10).

Таблица 9 – Термодинамические данные хлоридных форм алюминия в растворе

Наименование компонента	Термодинамические данные		
	Данные Бондаренко	Регрессионный анализ	
	Энергия Гиббса ΔG_T° , кал/моль	Энтальпия ΔH_T° , кал/моль	
$AlCl_3^*$	-211 324	-209 542	-241 788
$AlCl(OH)_2$	-248 329	–	–
$AlCl_2(OH)$	-230 455	–	–
$AlCl_2^+$	-180 420	-178 561	-205 377
$AlCl_4^-$	-243 280	-240 525	-278 200
$AlCl_5^{2-}$	-274 920	-271 507	-314 612

Таблица 10 – 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^- , $FeOH^+$, $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_4^-$, $FeCl_2^+$, $FeCl_3$, $FeCl_4^-$, $HAIO_2$, HCO_3 , HCl , $HClO$, $HFeO_2$, HNO_2 , HNO_3 , $HSiO_3$, N_2 , NO_2^- , NO_3^- , O_2 , SiO_2 , $H_3SiO_3^+$, $H_3SiO_4^-$, H_4SiO_4 , OH^- , H^+ , H_2O		
Газовая фаза		
CO_2 , CO , H_2 , H_2O , O_2 , O_3 , HCl , Cl_2 , NO , N_2 , NO_2 , N_2O		
Конденсированные фазы		
Бемит $AlO(OH)$	Гиббсит $Al(OH)_3$	Каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Метакаолинит $Al_2Si_2O_7$		
Гетит $FeOOH$	Гематит Fe_2O_3	Щелочь $NaOH$
Кварц SiO_2	Карбонат кальция $CaCO_3$	Известь CaO

3.7 Моделирование системы «боксит–соляная» кислота

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: $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ бемит \rightarrow метакаолинит \rightarrow каолинит (рисунок 31).

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 [164].

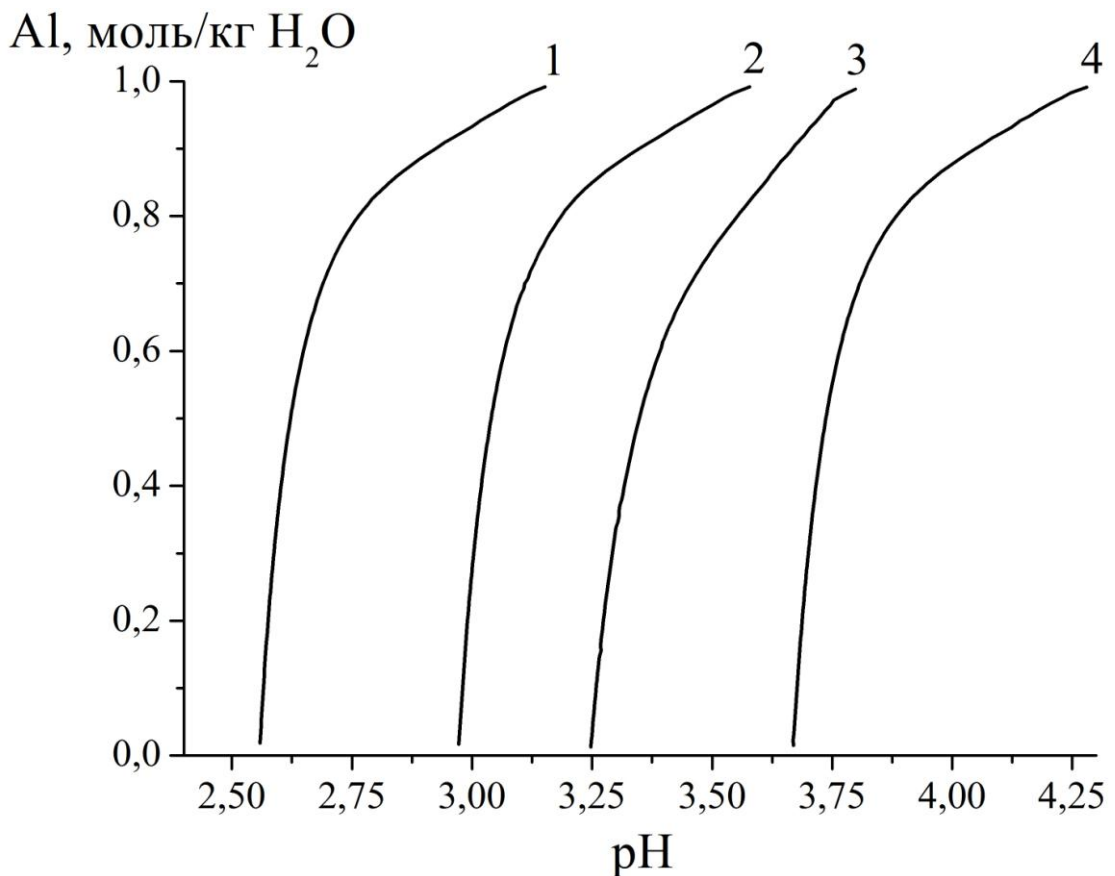


Рисунок 31 – Растворимость минералов алюминия в зависимости от pH солянокислого раствора: 1 – каолинит; 2 – метакаолинит; 3 – бемит; 4 – $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Экспериментальные данные по степени извлечения алюминия в исходном и обожженном боксите (рисунок 21) 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 AlCl_3 оценивается на уровне $10^{-3} \div 10^{-4}$ моль/кг H_2O (рисунок 32).

На втором этапе моделирования был определен равновесный состав растворов после автоклавного выщелачивания боксита при продолжительности процесса 1 час в интервале температур 150–180 °С (рисунок 33). В результате основными соединениями 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 .

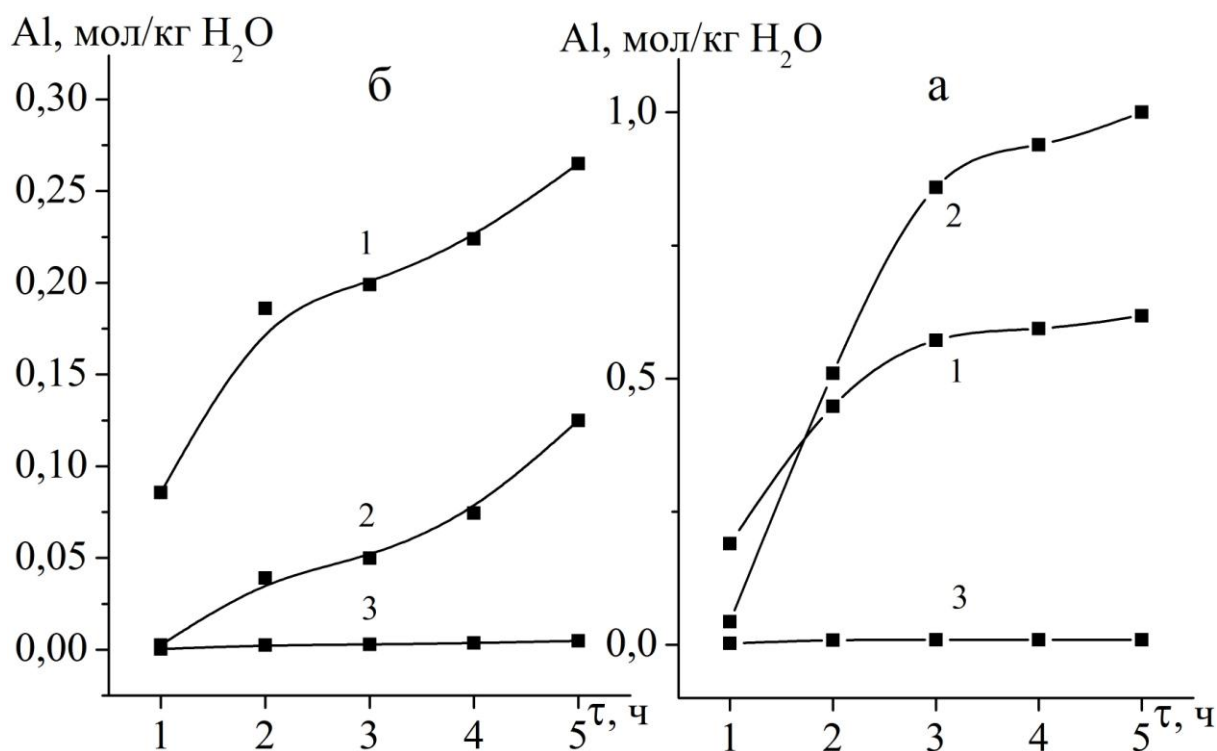


Рисунок 32 – Распределение алюминия по химическим формам в солянокислых растворах при выщелачивании исходного (а) и обожженного (б) боксита: 1 – Al^{3+} ; 2 – AlCl_4^- ; 3 – AlCl_3 .

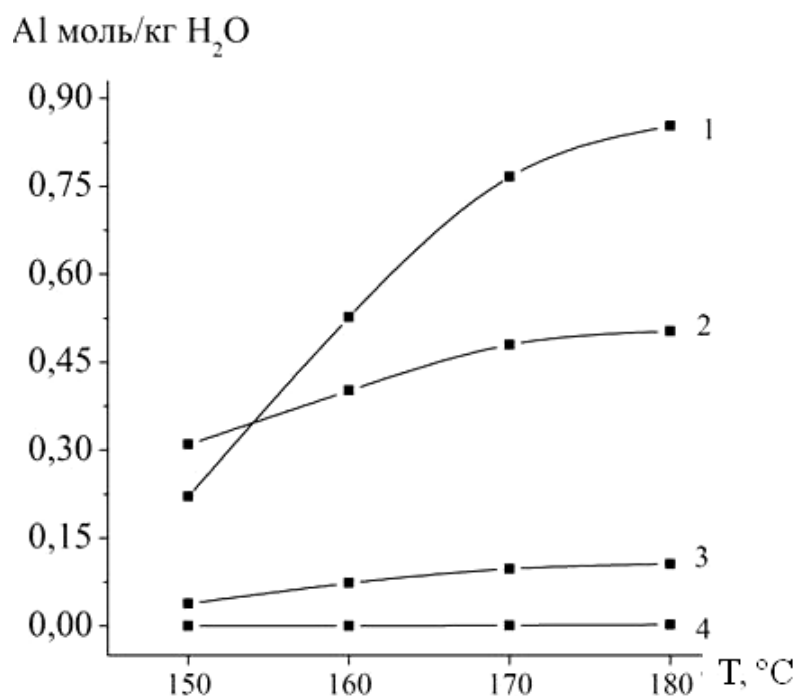


Рисунок 33 – Распределение алюминия по химическим формам в солянокислых растворах при автоклавном выщелачивании североонежского боксита: 1 – AlCl_4^- ; 2 – Al^{3+} ; 3 – AlCl_3 ; 4 – $\text{AlCl}_2(\text{OH})$.

Как видно из полученных данных рост концентрации алюминия в кислотном растворе свидетельствует об образовании хлоридных форм. Различие в исходном сырье практически не оказывает влияния на состав растворов и формы алюминия в нем.

Существование алюминия в форме AlCl_4^- хорошо согласуется с электронной теорией кислот и оснований Г. Льюиса [168, 169], в рамках которой хлорид алюминия представляет собой апротонную кислоту, то есть соединение способное принять электронную пару на незаполненную орбиталь. В случае хлорида алюминия, содержащего на внешнем электронном уровне $6e$, он имеет незавершенную электронную конфигурацию и способен принять $2e$ на вакантную орбиталь [170].

Проверена достоверность данных получаемых в ПК «Селектор» с реальными экспериментами. При формировании модели был выбран вариант с наложением ограничений на растворимость минералов исходя из результатов количественного РФА. Исходное содержание минералов, моль: бемит – 1,38361 (83 г); каолинит – 0,172319 (50 г); гиббсит – 0,20512 (16 г). Так как гиббсит

полностью растворяется в соляной кислоте в атмосферных условиях, было сделано допущение об отсутствии этого минерала в твердой фазе при высоких температурах. Расчет проводили на 1 л раствора при соотношении Т:Ж = 1:6. Данные содержания алюминия в растворе сравнивали с результатами химического анализа.

Таблица 11 – Данные моделирования процесса автоклавного выщелачивания

Т, °С	Эксперимент (данные РФА)	Модель	Расхождение, г/л	Ограничение растворимости	
	Al, г/л			бемит, моль	каолинит, моль
150	15	15	0	1,141391	0,11104
160	26,1	26,1	0	0,781654	0,07244
170	33,1	34,5	1,4	0,463424	0,06241
180	36,4	37,1	0,7	0,138363	0,05117

При низких температурах (150–160 °С), результаты термодинамического моделирования полностью совпадают с данными РФА (таблица 11). Однако, при увеличении температуры до 170 и 180 °С наблюдалось небольшое расхождение от 2 до 4 мас.%. Это может быть связано с разрушением частиц боксита при высоких температурах и давлениях (рисунок 28). В результате образуется большое количество аморфной составляющей на рентгенограммах, что ухудшает результаты РФА. Это приводит к ошибке в измерениях содержания бемита и каолинита, несмотря на применение стандартных образцов (рисунок б) и построение калибровочного графика, по которому и определяли содержание минералов. Однако, величина ошибки не превышает 5%.

3.8 Формирование двухрезервуарной модели

Для моделирования процесса нейтрализации алюминийсодержащего раствора использовали гидроксид натрия, оксид кальция и карбонат кальция, так как эти реагенты широко применяются в производстве коагулянтов [171].

Физико-химическая модель была разделена на 2 резервуара в соответствии с технологическими пределами процесса получения смешанного коагулянта: первый резервуар – автоклавное выщелачивание, второй резервуар – корректировка рН (рисунок 34). Между резервуарами происходил обмен веществом, в резервуаре 1 происходило автоклавное выщелачивание боксита, далее весь раствор перетекал в резервуар 2, где он охлаждался и подвергался нейтрализации. В процессе моделирования изменяли количество реагента для нейтрализации во втором резервуаре. Первый резервуар являлся закрытой системой, второй резервуар взаимодействовал с атмосферой.

Получены зависимости показывающие оптимальное количество реагента для установления необходимой кислотности раствора (рисунок 35).

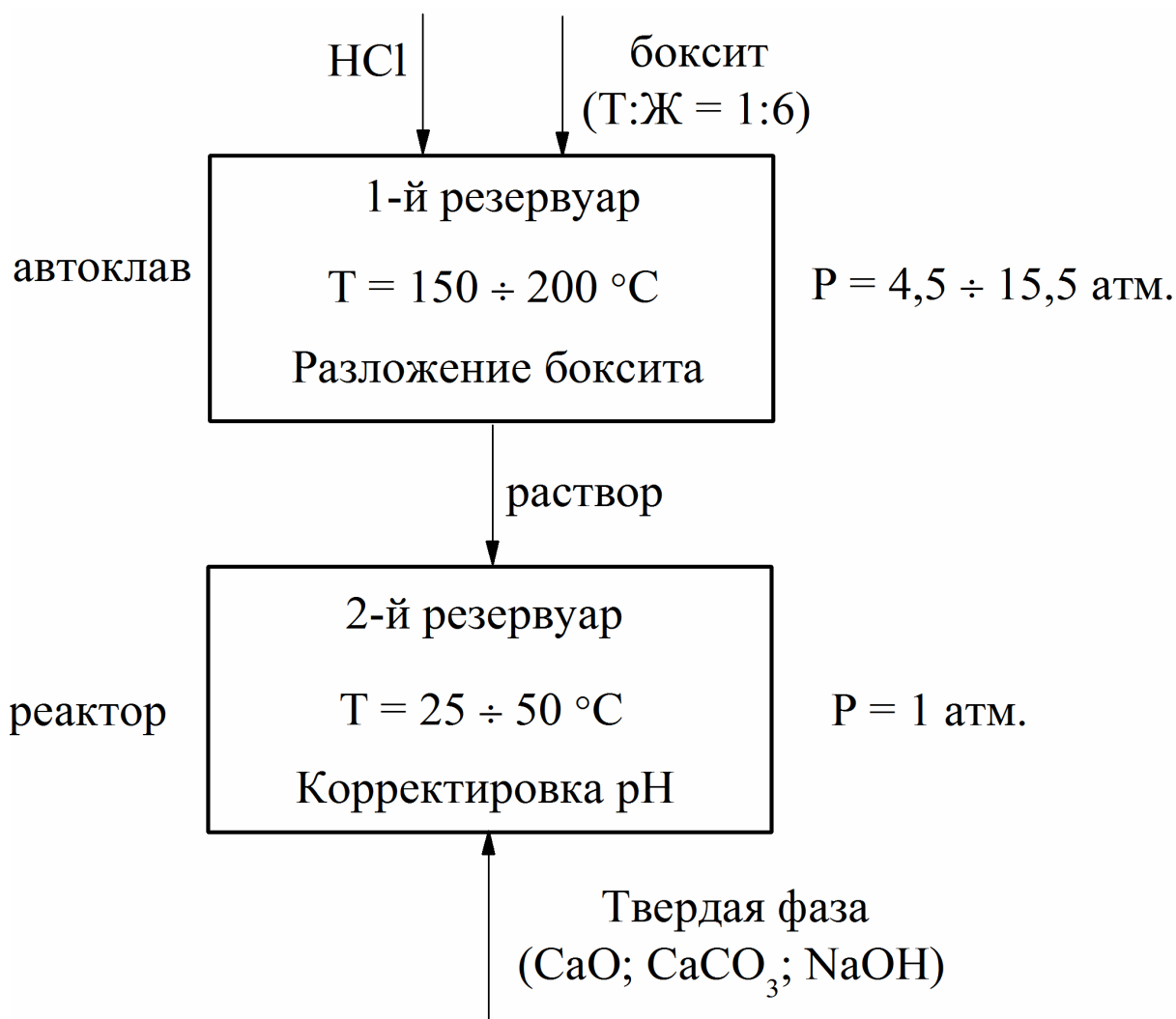


Рисунок 34 – Блок-схема физико-химической модели получения коагулянта

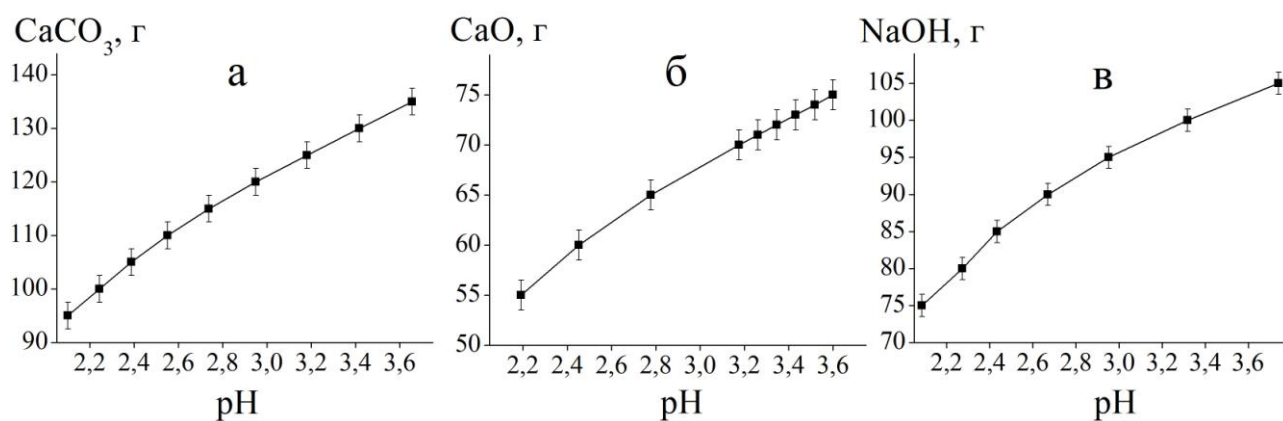


Рисунок 35 – Влияние добавки щелочных реагентов на изменение кислотности солянокислого раствора.

Кислотность раствора после автоклавного выщелачивания находилась на уровне 0,3. Такой низкий показатель связан с неполным протеканием реакции и, соответственно, наложением ограничений на растворимость минералов бемита и каолинита (таблица 11). Коагулянт полиоксихлорид алюминия (ПОХА), используемый на водоканалах, имеет рН в диапазоне от 2,5 до 3,5 [172]. Достижение этих значений было главной целью второго этапа моделирования.

Полученные результаты (рисунок 35), позволили определить, что самый низкий расход достигается когда в качестве реагента используется оксид кальция. Так, для достижения величины рН = 2,5÷3,5 необходимо добавить 60–75 СаО (рисунок 35б). В случае применения углекислого кальция количество реагента достигает 110–130 грамм, однако из всех вышеперечисленных это самый дешевый реагент.

Таким образом, с помощью термодинамического моделирования процесса взаимодействия боксита с соляной кислотой в условиях различных температур и давлений, определены формы существования алюминия в солянокислом растворе и предложены эффективные реагенты позволяющие корректировать щелочность раствора до требуемых показателей рН.

Выводы по главе 3

1. Проведение предварительного обжига североонежского боксита при 700 °С и выдержке 0,5 ч приводит к существенному увеличению степени извлечения алюминия в раствор (~85%) при выщелачивании соляной кислотой по сравнению со степенью извлечения для необожженного боксита (~23%).
2. Увеличение степени извлечения алюминия вызвано изменением фазового состава боксита при обжиге. Происходит дегидратация входящих в него труднорастворимых минералов, которая протекает в 2 стадии (при 260–300 °С и при 500–560 °С), в результате чего образуются хорошо растворимые в HCl фазы — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и метакаолинит.
3. Использование автоклавного выщелачивания повышает степень извлечения алюминия в раствор до 94 – 98%. Определены оптимальные условия автоклавного выщелачивания: $T = 180$ °С; $C_{\text{HCl}} = 20\%$; $\tau = 1$ час; T:Ж = 1:6.
4. Предложен механизм автоклавного выщелачивания боксита в соляной кислоте. Показано, что скорость процесса лимитируется растворением каолинита, как самого упорного минерала. Процесс протекает ступенчато в 3 стадии: при температурах 150–160 °С в кинетической области ($E_a = 70,22$ кДж/моль, $n = 0,52\text{--}0,61$), 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, $n = 0,92\text{--}1,09$).
5. Показано наличие на поверхности частиц боксита твердых пленок оксида кремния, которые блокируют диффузию соляной кислоты в зону реакции. Это тормозит скорость растворения и приводит к недоизвлечению алюминия в раствор.
6. Растворимость минералов алюминия в солянокислотных растворах при 25°С уменьшается в ряду: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ бемит \rightarrow метакаолинит \rightarrow каолинит.

7. Основными формами алюминия в растворе являются AlCl_4^- (0,8 моль/кг H_2O) и Al^{3+} (0,5 моль/кг H_2O), 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 .

8. Разработана двухрезервуарная модель, позволяющая корректировать кислотность растворов в интервале $\text{pH} = 2,2-3,6$. Определены оптимальные значения добавки реагента в граммах на 1 литр раствора: $\text{CaCO}_3 = 95-135$; $\text{CaO} = 55-75$; $\text{NaOH} = 75-105$.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ИЗ СОЛЯНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ

Общим недостатком ряда имеющихся технологий получения неорганических солей является необходимость упаривания растворов, что сопровождается значительными энергозатратами. Поэтому для экономии энергии требуется исключить из технологической схемы процесс упаривания, получая продукт сразу в кристаллическом виде. Это может быть достигнуто высаливанием, т.е. созданием условий при которых понижается растворимость получаемого продукта [173]. В работе [174], было установлено, что метод выделения кристаллов хлорида алюминия не влияет ни на содержание примесей в конечном продукте, ни на его свойства. Применительно к солянокислотной технологии способ высаливания состоит в насыщении алюмосодержащего раствора хлористым водородом, что приводит к выпадению кристаллов гексагидрата хлорида алюминия (ГХА) в осадок. В связи с этим данная глава посвящена исследованию поведения основных примесей при высаливании ГХА из растворов, поиску оптимального реагента для промывки твердой фазы, а также условий термической обработки ГХА с получением глинозема.

4.1. Высаливание гексагидрата хлорида алюминия и распределение в нем основных примесей

Процесс селективного осаждения (высаливания) гексагидрата хлорида алюминия основан на разной степени растворимости соединений в соляной кислоте. С повышением содержания HCl растворимость хлоридов алюминия и хрома понижается (рисунок 36, 37) [175, 176].

Растворимость $AlCl_3$ минимальна при 0 °C (рисунок 38), поэтому исследования по высаливанию проводили при охлаждении солянокислого раствора до этой температуры. Охлаждение осуществлялось за счет

нахождения дресселя в кристаллизаторе с охлаждающей смесью (лед и хлорид натрия в соотношении 1:1 по объёму (рисунок 9).

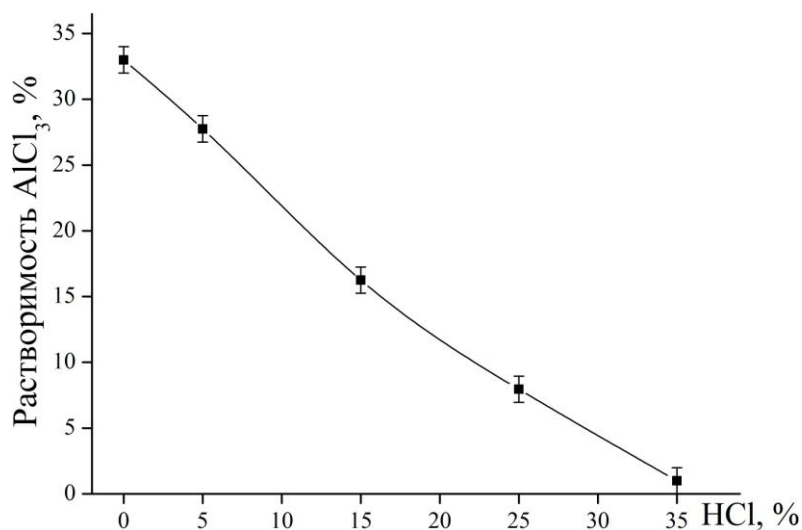


Рисунок 36 – Растворимость в системе AlCl₃-HCl-H₂O при 25 °С.

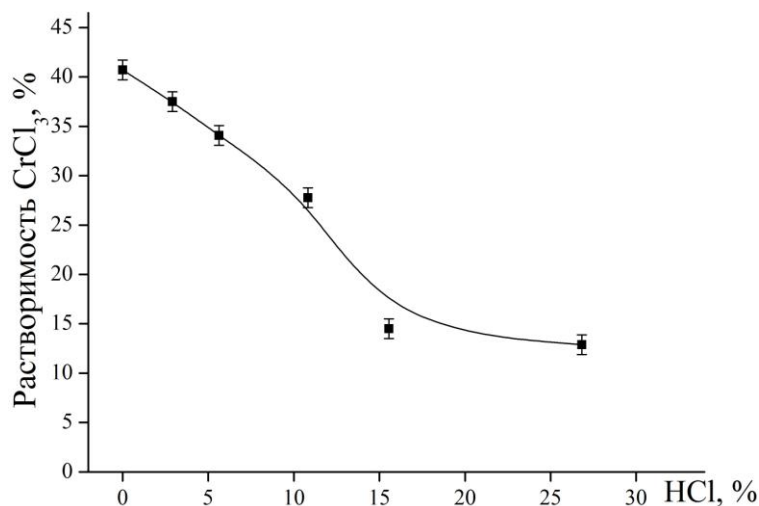


Рисунок 37 – Растворимость в системе CrCl₃-HCl-H₂O при 20 °С.

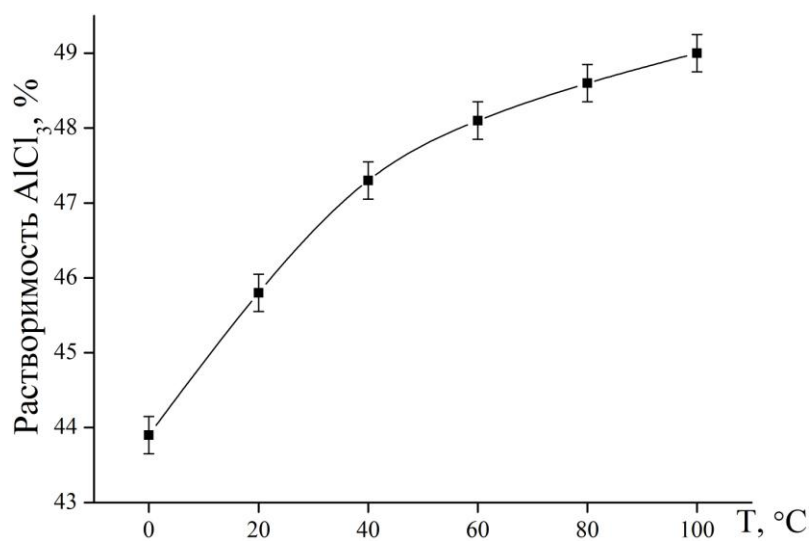


Рисунок 38 – Растворимость в системе AlCl₃-HCl-H₂O при T = 0 – 100 °С.

В первые 15 минут процесса высаливания происходило насыщение раствора парами HCl, далее появлялись первые кристаллы и через 30 минут после начала эксперимента наблюдался лавинообразный рост количества кристаллов во всем объеме раствора. По прошествии часа образование кристаллов замедлялось и практически останавливалось. Химический состав полученных кристаллов представлен в таблице 12. Примесь хрома окрашивала $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в зеленый цвет (рисунок 39).

Таблица 12 – Химический состав кристаллов ГХА, полученных при охлаждении раствора до 0 °С.

Компонент	Содержание, мас.%
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	99,757
Fe	0,028
Cr	0,095
Mg	0,039
Na	0,053
Ti	0,011
Ca	0,008
S	0,003
P	0,002
Cu	0,002
Si	0,001
Zn	0,001



Рисунок 39 – Фотография кристаллов ГХА, полученных при охлаждении раствора до 0 °С.

Исходное содержание железа в рабочих растворах не превышало 3%, поэтому в области низких температур и концентраций возможность выпадения $\text{FeCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ была достаточно высокой (рисунок 41) [178]. Данный факт нашел отражение в повышенном содержании Fe в кристаллах ГХА (таблица 12).

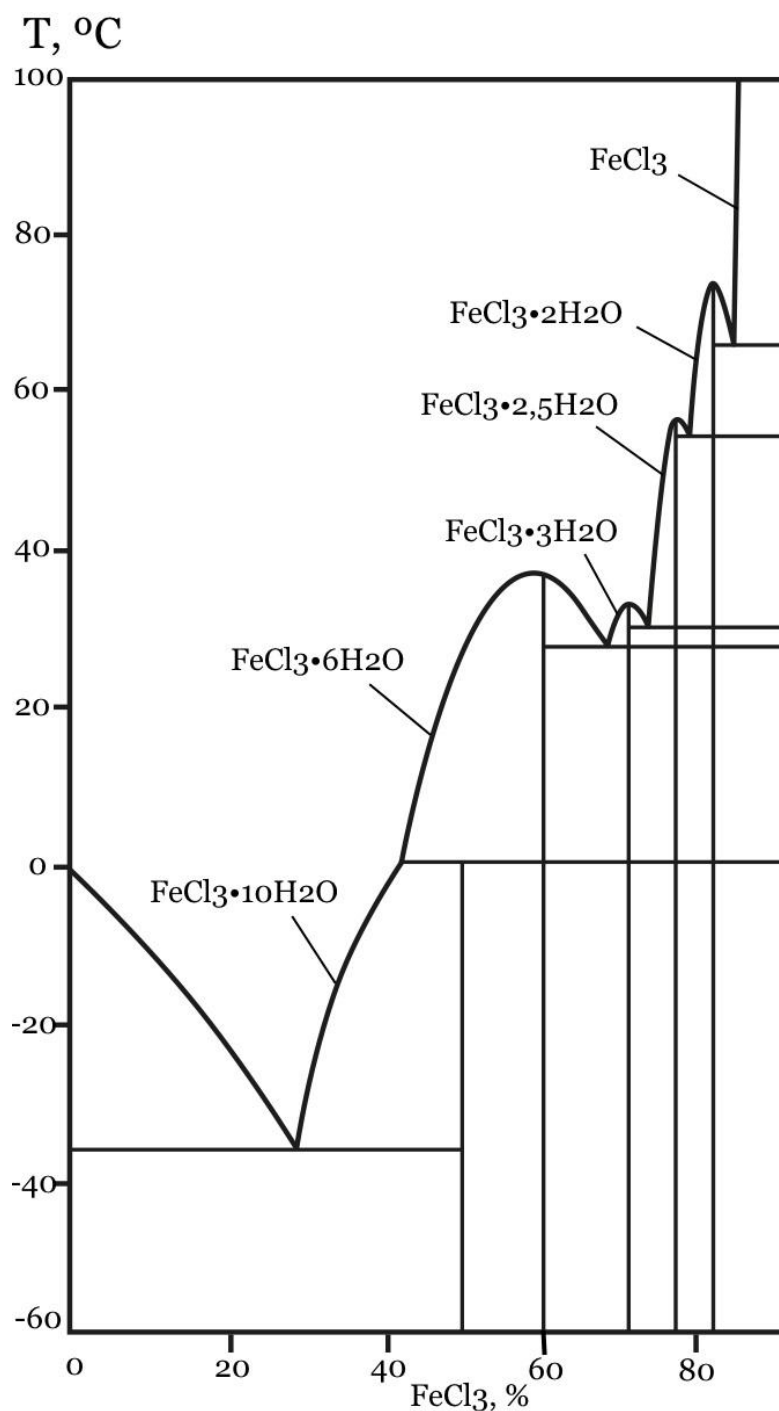


Рисунок 41 – Диаграмма растворимости в системе $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Растворимость хлоридов хрома, железа, магния и натрия в водных растворах повышается с увеличением температуры (рисунок 42) [178, 179]. Эта тенденция наблюдалась в исследованиях системы $\text{AlCl}_3\text{--FeCl}_3\text{--MgCl}_2\text{--CaCl}_2\text{--KCl--NaCl--HCl--H}_2\text{O}$ [180]. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили с нагревом солянокислотного раствора.

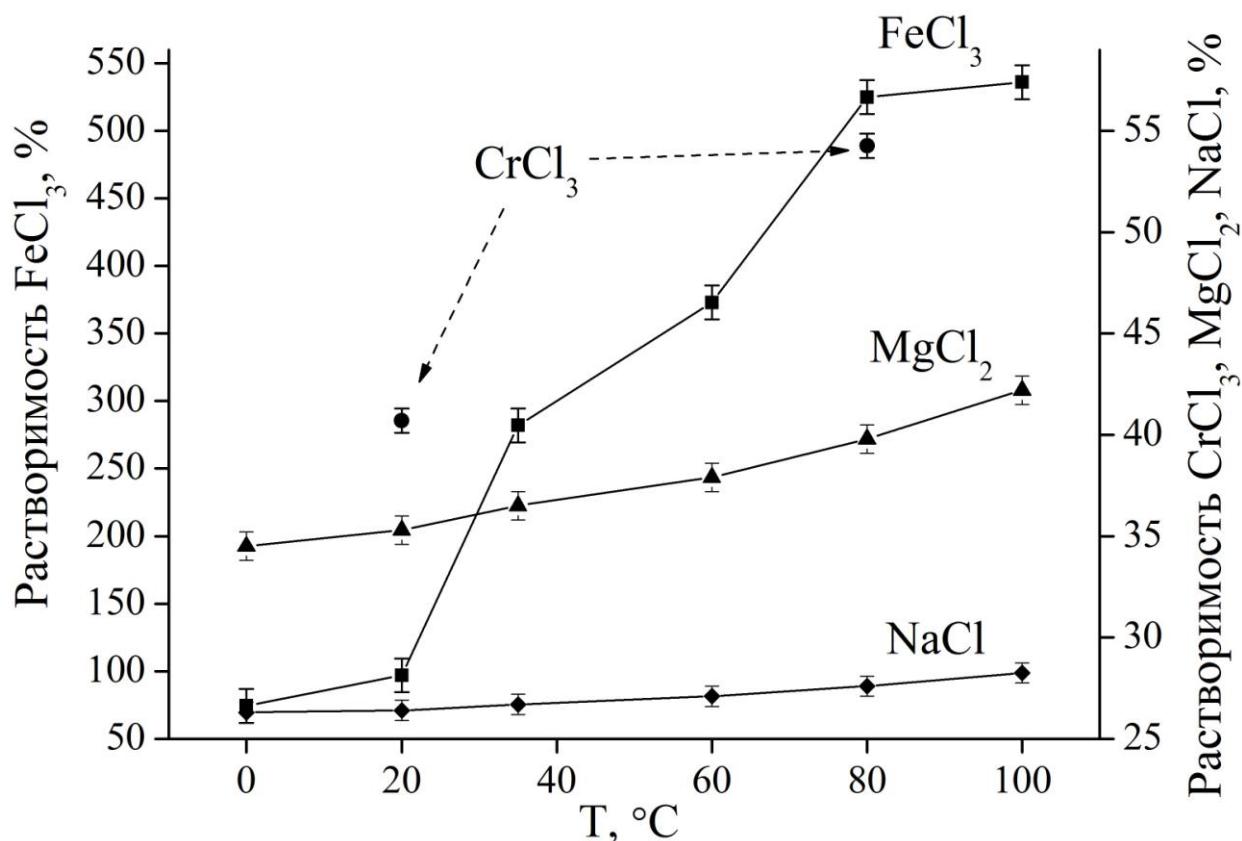


Рисунок 42 – Растворимость в системе $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{O}$; $\text{CrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$; $\text{MgCl}_2\text{--H}_2\text{O}$; $\text{NaCl--H}_2\text{O}$ при $T = 0\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$.

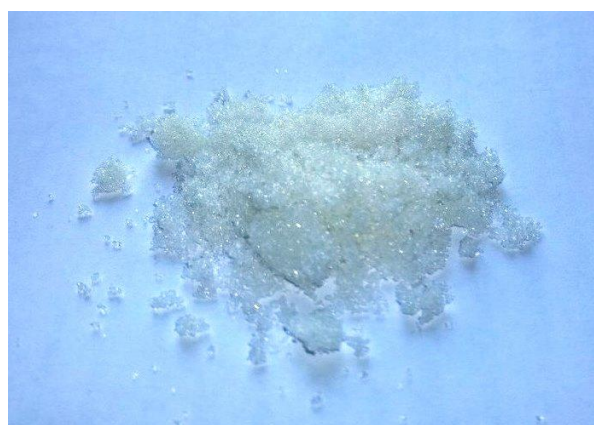
Эксперименты проводили при температурах 40 и 80 °C. Нагрев происходил путём помещения дресселя в водяную баню с заданной температурой. Химический состав полученных кристаллов представлен в таблице 13. Кристаллы $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были окрашены в бледно желтый цвет при 40 °C (рисунок 43а), с повышением температуры раствора до 80 °C остаточное содержание примесей не окрашивает $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соответственно, цвет кристаллов – белый (рисунок 43б). Нагрев рабочего раствора до 80 °C позволяет снизить содержание основных примесей: хрома, железа, магния и натрия (таблица 13).

Таблица 13 – Химический состав кристаллов ГХА, полученных в процессе высаливания с подогревом солянокислого раствора

Компонент	Содержание, мас.%	
	T = 40 °C	T = 80 °C
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,825	99,883
Fe	0,018	0,013
Cr	0,056	0,027
Mg	0,038	0,019
Na	0,039	0,033
Ti	0,001	0,004
Ca	0,006	0,006
S	0,003	0,005
P	0,002	0,002
Cu	0,002	0,002
Si	0,009	0,005
Zn	0,001	0,001



а



б

Рисунок 43 – Фотография кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученных при нагреве солянокислого раствора: а – 40 °C; б – 80 °C.

4.2. Промывка гексагидрата хлорида алюминия

Важным моментом исследований процесса высаливания является промывка полученных кристаллов от остатков солянокислого раствора. Показана [181] возможность промывки кристаллов соляной кислотой различной концентрации (20-35%). Были проведены аналогичные исследования при промывке гексагидрата хлорида алюминия 20, 25, 30, 35,5% HCl. В опытах с концентрацией кислоты до 30% наблюдалось частичное растворение полученных кристаллов. Потеря влаги после просушки при 110 °С составила 25%. Для уменьшения влажности и предотвращения обратного растворения кристаллов были проведены испытания с применением органического реагента – ацетона. Обратное растворение хлорида алюминия при промывке не наблюдалось. Потери после просушки при 110 °С были в пределах 3,5–4,5%.

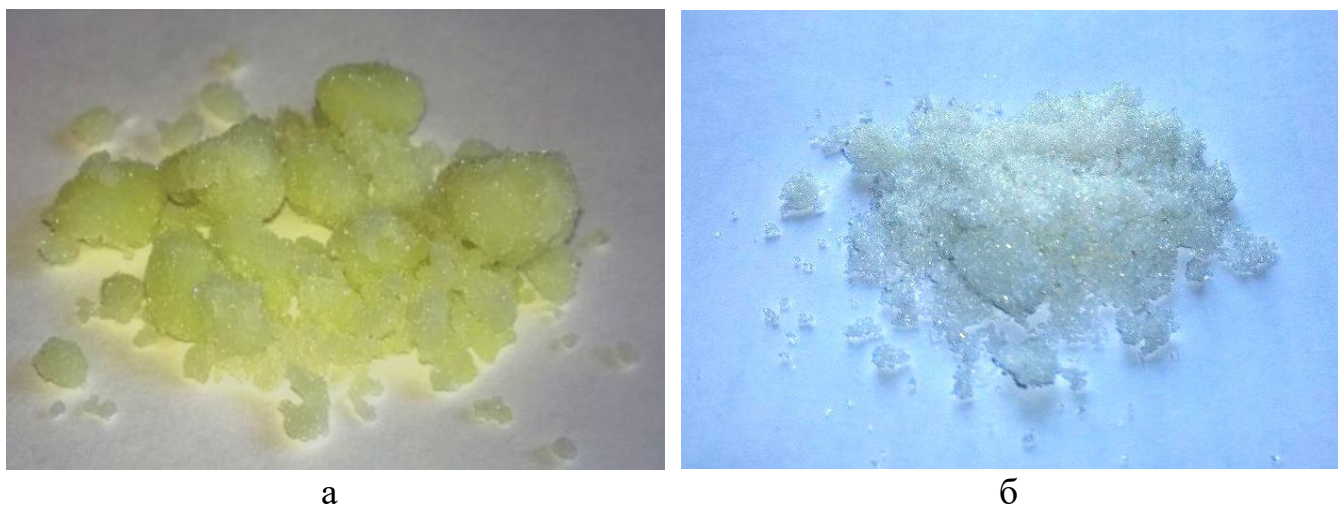


Рисунок 42 – Фотография кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: а – промывка HCl; б – промывка $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3$.

В работе были проведены исследования формы и размеров кристаллов гексагидрата хлорида алюминия. Полученные данные (рисунок 43) свидетельствуют, что кристаллы имеют ярко выраженную гексагональную форму. Размеры кристаллов находятся в интервале 100–250 мкм, однако, присутствуют кристаллы размером до 700 мкм (рисунок 43а).

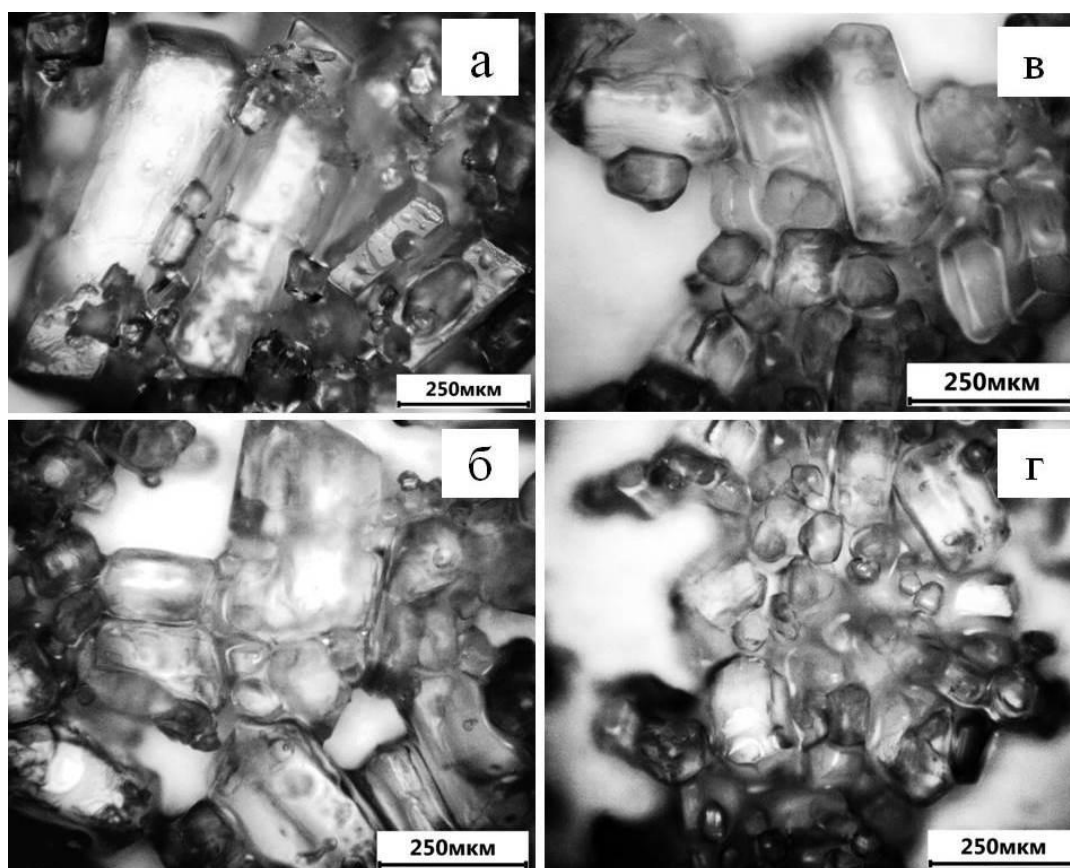
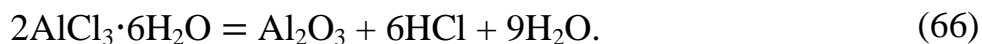


Рисунок 43 – Микрофотографии кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

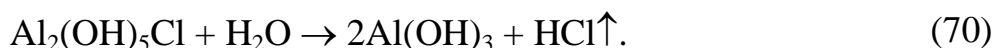
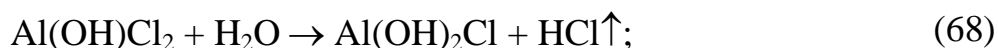
4.3. Исследование фазовых переходов гексагидрата хлорида алюминия при нагреве

Большинство исследований кислотных способов получения глинозема были направлены на изучение вопросов вскрытия сырья. Немногочисленные работы по переработке солей алюминия в оксид в основном проводились на химически чистых веществах. В этих исследованиях изучался низкотемпературный обжиг и идентифицировались образующиеся промежуточные фазы, которые могут быть применены в качестве коагулянта ПОХА [182, 183]. В литературе отсутствуют системные исследования влияние термообработки на физические свойства оксида алюминия. Поэтому данная глава посвящена определению основных свойств глинозема – фазового состава, среднего размера частиц, удельной поверхности и пористости.

Термогидролиз гексагидрата хлорида алюминия в общем виде можно описать уравнением:



В действительности процесс идет через ряд промежуточных превращений с образованием оксихлоридов алюминия различной основности и степени гидратации [184]:



Для определения температур дегидратации, удаления HCl и Cl-иона, а также фазовых переходов была снята термограмма исходного гексагидрата хлорида алюминия в условиях линейного нагрева (25 °C/мин) до 1250 °C в атмосфере воздуха (рисунок 44). На ней присутствуют 2 четких эндотермических и один экзотермический пик при температурах 74–96 °C, 172–244 °C и 841–878 °C, соответственно. При первых двух температурах происходит значительная потеря массы, соответствующая удалению физически и химически связанной воды и Cl-иона, которые входят в состав гексагидрата хлорида алюминия. Дегидратация гексагидрата протекает в 2 стадии. На первой стадии происходит потеря ~2% от массы ГХА, 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. Небольшой пик при 860 °C соответствует фазовому превращению $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [185, 186]. Дальнейший нагрев до 1250 °C не приводит к уменьшению массы. Общая потеря массы составляет

77,12% от исходной массы ГХА. Таким образом, основное выделение воды и HCl 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 900–1200 °С. В этом интервале температур происходят фазовые превращения.

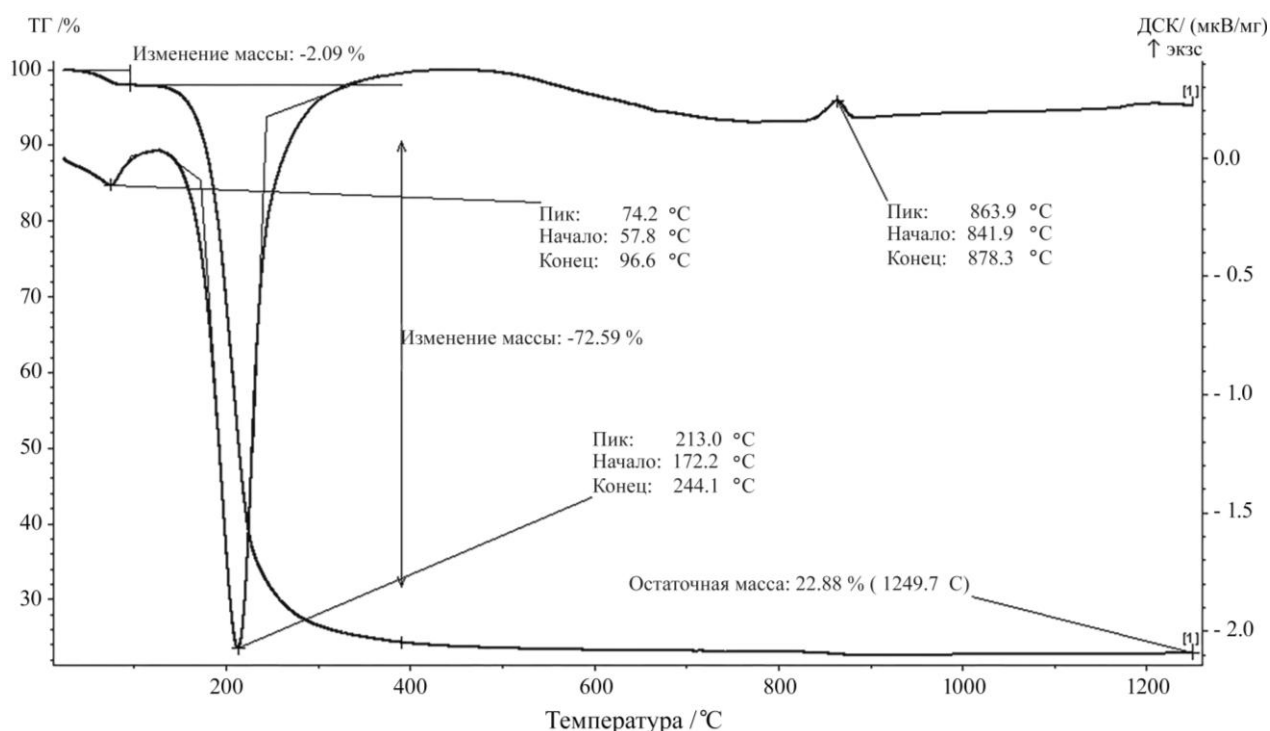


Рисунок 44 – Температурная зависимость изменения массы (ТГ) и кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исходного $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В результате нагрева обезвоженного продукта до температуры 900 °С с последующей двухчасовой выдержкой происходит его кристаллизация и образуется смесь, состоящая из двух модификаций оксида алюминия – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [187], что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 45а). Рефлексы этих фаз уширены, также присутствует интенсивное гало, свидетельствующее о неполной кристаллизации материала и малом размере кристаллитов. Соотношение фаз, следующее: 90 мас.% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 10 мас.% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Порошок прокаленный при 1000 °С, состоит из смеси γ -, α -, и θ - Al_2O_3 в количестве 70–80 мас.%, 10–15 мас.% и 5–10 мас.%, соответственно (рисунок 45б). Также в смеси присутствует около 1–4 мас.% 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 мас.%, соответственно (рисунок 45в). Нагрев образца до 1200 °С приводит к образованию однофазного порошка, состоящего только из корунда – α - Al_2O_3 (рисунок 45г).

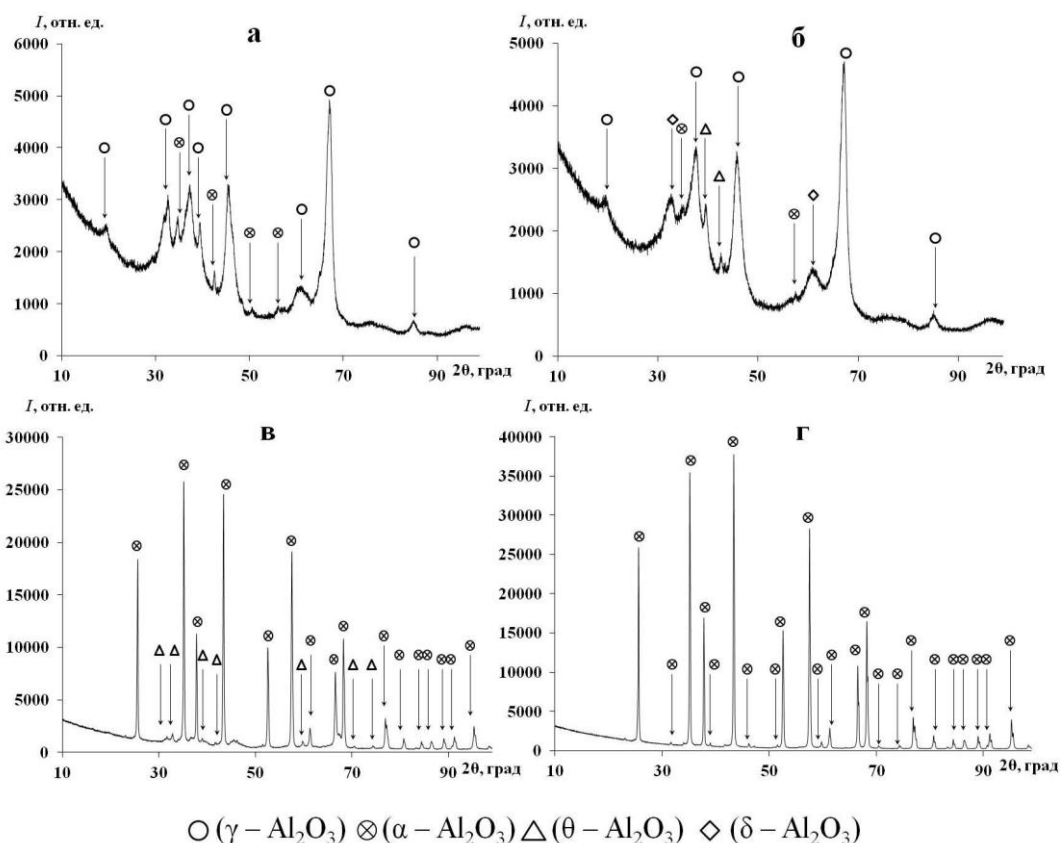


Рисунок 45 – Дифрактограммы образцов, прокалённых при различных температурах: 900 °С (а), 1000 °С (б), 1100 °С (в), 1200 °С (г).

Существуют ограничения по содержанию α - Al_2O_3 (не более 10 мас.%) 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 [188]. 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.

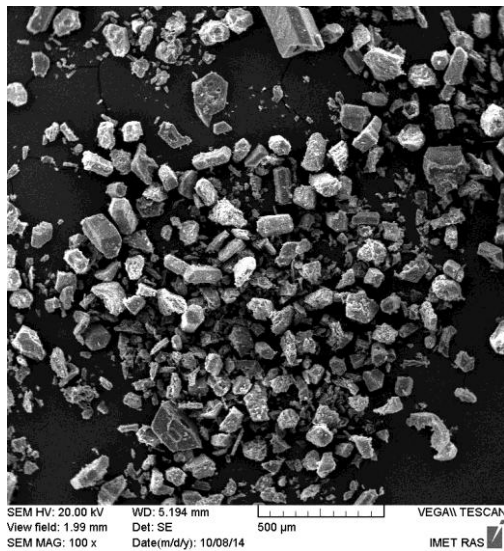
4.4. Влияние термообработки на физические свойства глинозема

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 (–45 мкм, мас.%). Поэтому были определены основные дисперсные характеристики образцов оксида алюминия, полученного при термической обработке ГХА (таблица 14).

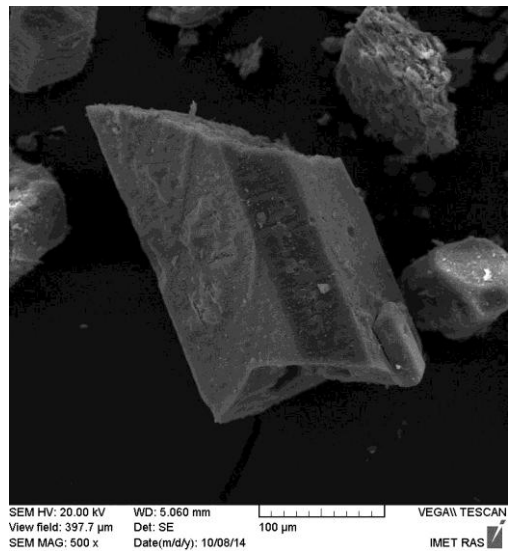
Таблица 14 – Физические свойства оксида алюминия, прокалённого при различных температурах

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

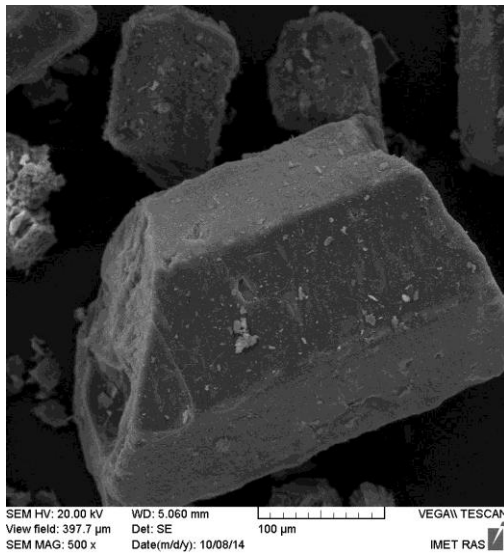
Результаты электронной микроскопии (рисунок 4б) показывают, что после термической обработки при 900 °С частицы сохраняют форму и размер исходных частиц хлорида алюминия (рисунок 43) [189]. Обожженный порошок имеет средний размер частиц 80–100 мкм (рисунок 46а), кроме того частицы имеют многочисленные продольные трещины и сложную пористую структуру с размером пор менее 50 нм, едва различимых на изображении (рисунок 46д,е), полученном на растровом электронном микроскопе.



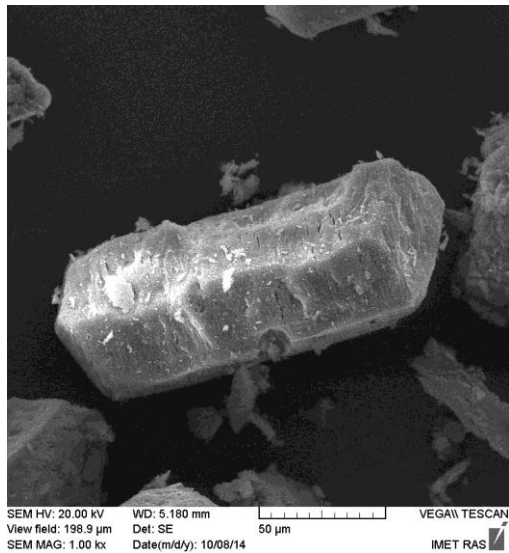
а



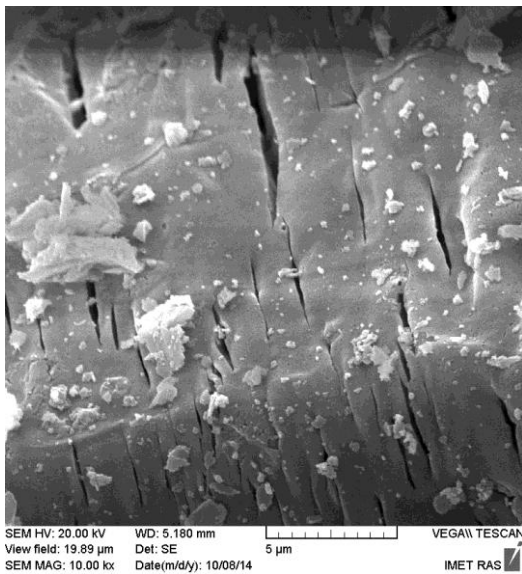
б



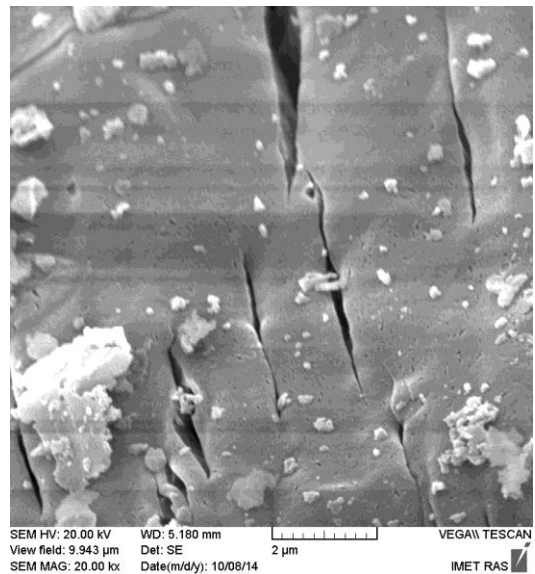
в



г



д



е

Рисунок 46 – Микрофотографии частиц Al_2O_3 , полученного из $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при

900 °С.

Исследование удельной поверхности и пористости показало, что образцы оксида алюминия, полученные после термообработки хлорида алюминия, имеют развитую пористость (таблица 14), которая и вносит основной вклад в удельную площадь поверхности частиц. С увеличением температуры прокали с 900 до 1100 °С происходит увеличение среднего размера пор с 12 до 32 нм (рисунок 47), при этом удельная поверхность уменьшается с 105,7 до 18,7 м²/г. Вероятнее всего, это происходит в результате рекристаллизации и агрегации частиц порошка при увеличении температуры прокали, так как при повышении температуры образуются более плотные модификации глинозема. Это приводит к образованию корунда – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

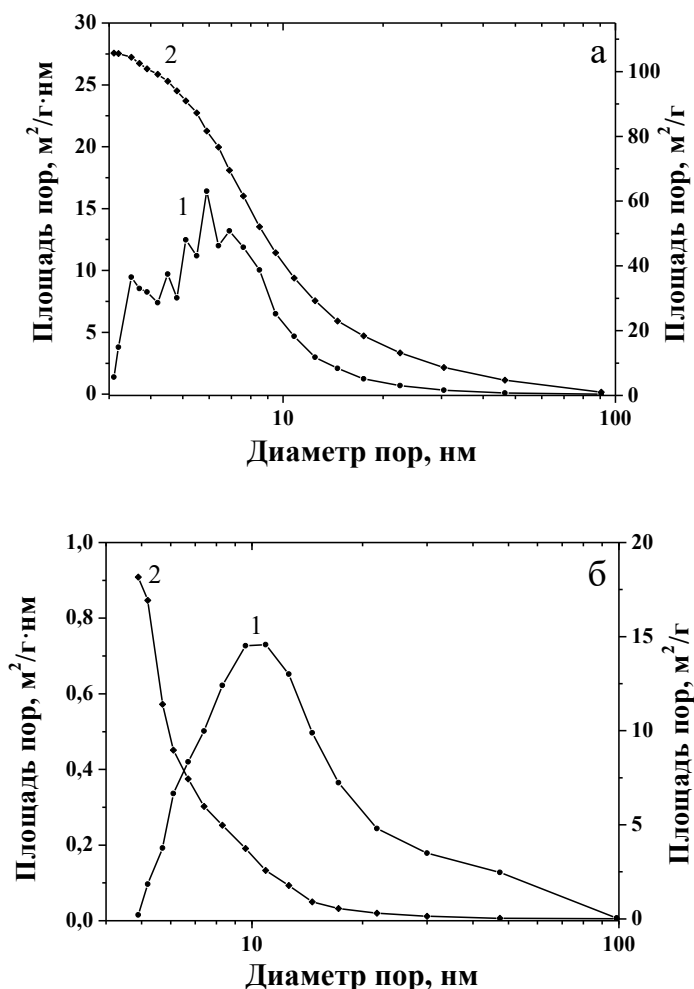


Рисунок 47 – Распределение удельной площади пор по размеру (1) и накопительная изотерма десорбции азота (2) для образцов Al₂O₃-900 (а) и Al₂O₃-1100 (б).

Результаты гранулометрического анализа образцов оксида алюминия (таблица 14), 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), (рисунок 48), при этом он более хрупкий (вероятно в силу того, что содержит поры бóльшего размера), поскольку быстрее разрушается при воздействии ультразвуковой обработки. Все образцы имеют достаточно хрупкие пористые структуры, разрушение которых происходит непрерывно под воздействием ультразвуковой обработки (рисунок 49). Это приводит к тому, что дисперсный состав образцов Al_2O_3 -900 и Al_2O_3 -1100 становится практически идентичным после воздействия на них ультразвуковой обработки (рисунок 48б).

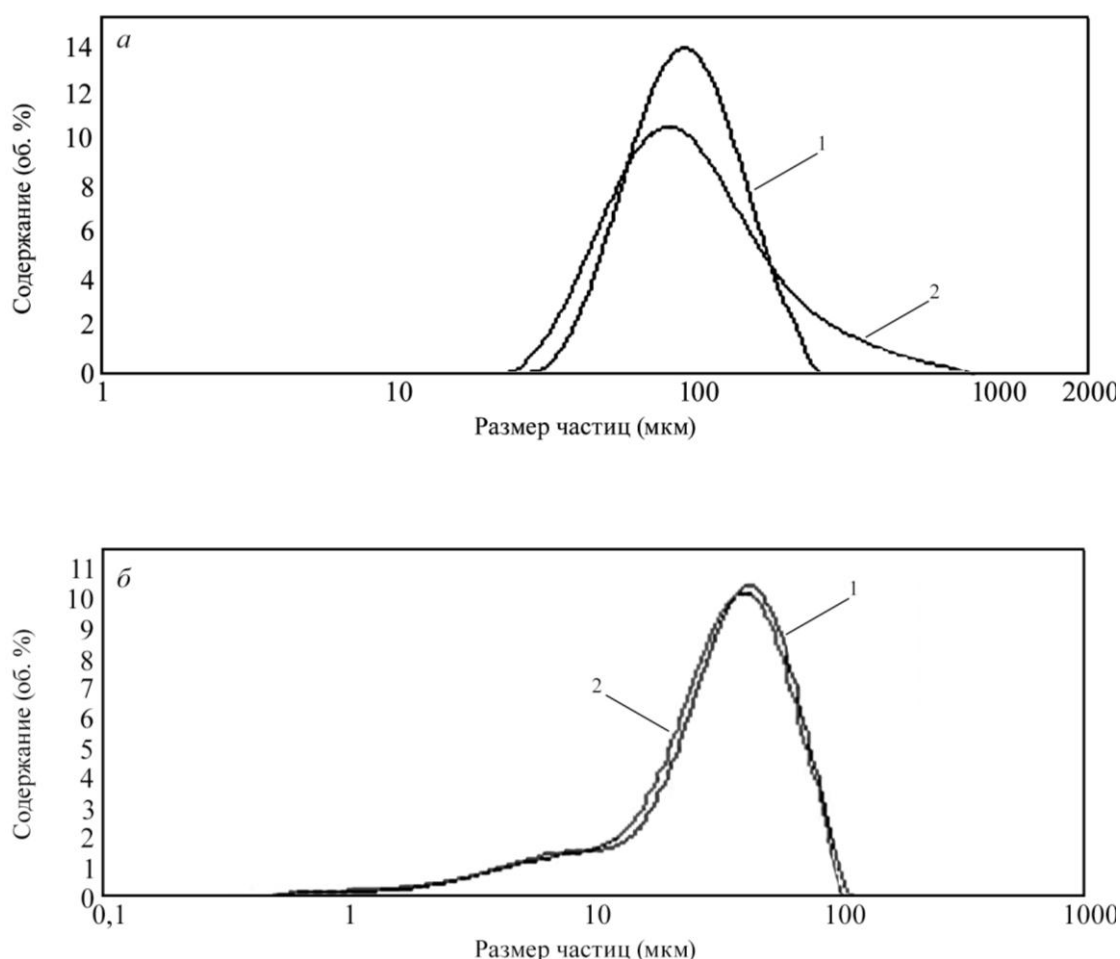


Рисунок 48 – Результаты гранулометрического анализа образцов без (а) и после (б) применения ультразвуковой обработки (15 Вт, 5 мин). (1) – Al_2O_3 -900, (2) – Al_2O_3 -1100.

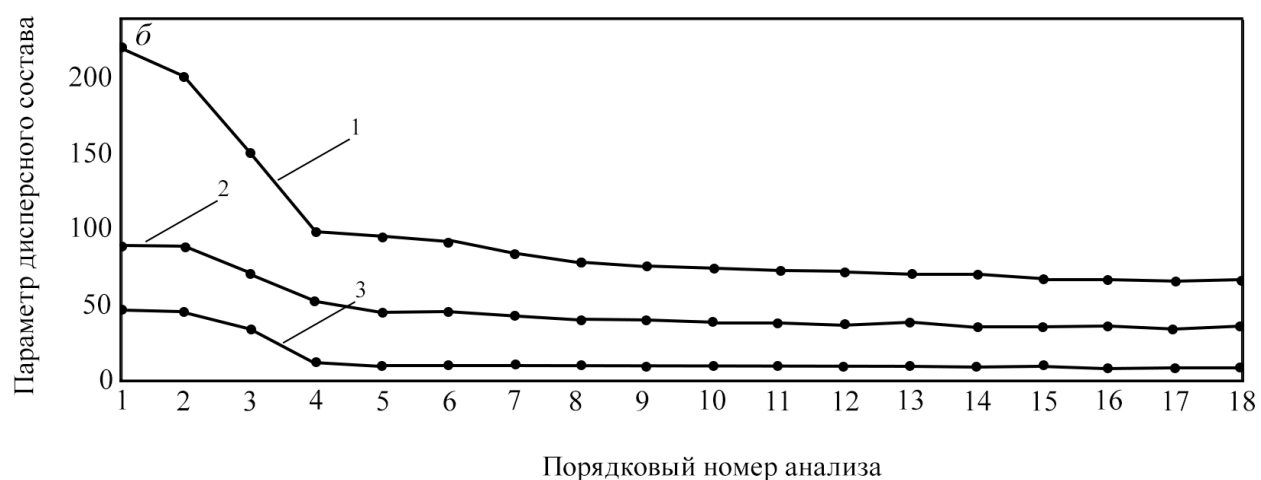
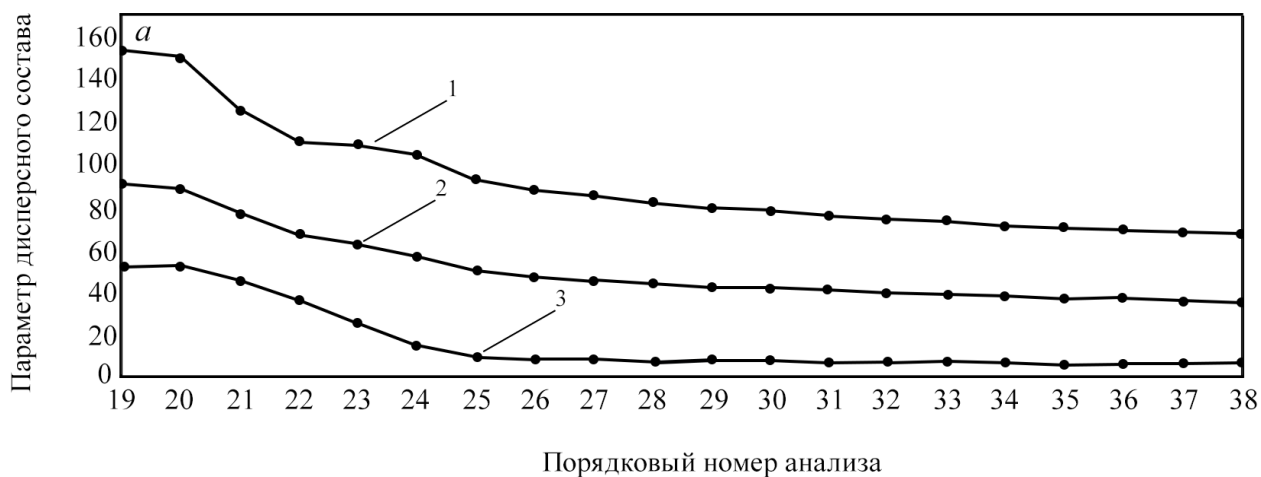


Рисунок 49 – Тренд влияния ультразвуковой обработки на параметры дисперсного состава образцов Al_2O_3-900 (а) и Al_2O_3-1100 (б). (1) – $d(0.9)$, (2) – $d(0.5)$, (3) – $d(0.1)$.

d – размер в мкм, менее которого содержится 90, 50, 10% частиц от исходного распределения частиц по размеру.

Таблица 15 – Физические свойства промышленных глинозёмов

Свойства	Глинозём, полученный по кислотной технологии				Тип глинозёма			Требования РУСАЛ [191]
	Al ₂ O ₃ -900	Al ₂ O ₃ -1100	Технология CSIRO [190]	Технология РУСАЛ [191]	мучнистый	песочный	недообож- жённый	
Удельная поверхность, м ² /г	82,7	19,4	42,5	58,9	30–70	35	35	70–80
Средний размер частиц, мкм	97,4	117,4	165	–	50	80–100	50–80	50–120
Содержание фракции (–45 мкм), мас. %	4,8	9,8	12	66,85	20–50	10	10–20	10

Таблица 16 – Химический состав глинозема

Марка	Массовая доля примеси, % не более					
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂ + V ₂ O ₅ + Cr ₂ O ₃ + MnO	ZnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O + K ₂ O в пересчете на Na ₂ O
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 ₂ O ₃ -900	0,022	0,025	0,015	0,002	0,002	0,06

Учитывая данные [188], полученный в разработанном процессе глинозем можно отнести к песочному типу (таблица 15). Для сравнения представлены образцы глинозема полученные по солянокислотной технологии в Австралии (CSIRO) и при переработке каолиновых глин Сибири (РУСАЛ). Использование печей «кипящего слоя» (КС) в технологии CSIRO приводит к образованию крупных частиц. Предположительно это может быть связано с низкой продолжительностью процесса (~30 мин.) при которой разрушение частиц не происходит и они сохраняют исходный размер ГХА. Термообработка с добавкой воды для лучшего связывания Cl-иона в HCl приводит к увеличению содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что приводит к снижению удельной поверхности и крупности частиц [191]. Из полученных данных можно сделать вывод, что оптимальными параметрами термогидролиза является $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau = 2$ часа.

Анализ химического состава порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-900}$ свидетельствует о соответствии марке Г-0 согласно ГОСТ 30558-98 [192].

4.5. Разработка технологической схемы комплексной переработки бемит-каолинитовых бокситов соляной кислотой

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки бемит-каолинитовых бокситов Североонежского месторождения соляной кислотой (рисунок 50).

Боксит измельчают и просеивают через сито $-0,1$ мм. Далее боксит поступает на передел автоклавного выщелачивания. Процесс ведут при $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$, $T:Ж = 1:6$ и $\tau = 1$ час.

Твердый остаток после фильтрации содержит 70-90 мас.% SiO_2 и до 8-10 мас.% TiO_2 . Его целесообразно подвергать обескремниванию разбавленным раствором NaOH при температуре 90-100 $^\circ\text{C}$ с получением рутильного продукта – богатого сырья для производства металлического Ti и пигментного TiO_2 хлорным способом [193]. Для регенерации щелочи полученный раствор NaSiO_3

обрабатывают обожженной известью. При этом SiO_2 выделяется в осадок в виде гидрата CaSiO_3 , а раствор NaOH после фильтрации направляют на процесс обескремнивания. Осадок гидрата CaSiO_3 сушат и прокаливают при $T = 1000\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$ с получением синтетического волластонита [194, 195].

Высаливание ГХА из кислых растворов после автоклавного выщелачивания ведут газообразным HCl при нагреве раствора до $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Полученные кристаллы фильтруют на тканевых фильтрах, стойких в соляной кислоте (поливинилхлорид) и промывают ацетоном.

Железосодержащий кислый раствор разбавляют водой и направляют на производство смешанных коагулянтов. Автоклавное выщелачивание боксита ведут при $T = 170\text{ }^\circ\text{C}$, $T:Ж = 1:4$ и $\tau = 2$ часа. Полученную пульпу фильтруют, раствор нейтрализуют до необходимого значения рН добавкой углекислого кальция в размере $100\text{--}130$ г реагента на 1 л раствора.

Дополнительно железосодержащий кислый раствор возможно направить на передел термогидролиза с получением пигмента Fe_2O_3 и регенерацией кислоты для повторного использования на переделе автоклавного выщелачивания.

Глинозем получают двухэтапным прокаливанием кристаллов ГХА. Первый этап заключается в отгоне Cl -иона при $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 1 час, далее температура поднимается до $900\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 2 часа. Схема предусматривает регенерацию соляной кислоты до концентрации 20% и её повторное использование на переделе автоклавного выщелачивания боксита.

Таким образом, главными продуктами рассматриваемой технологической схемы являются: металлургический глинозем и смешанный коагулянт.

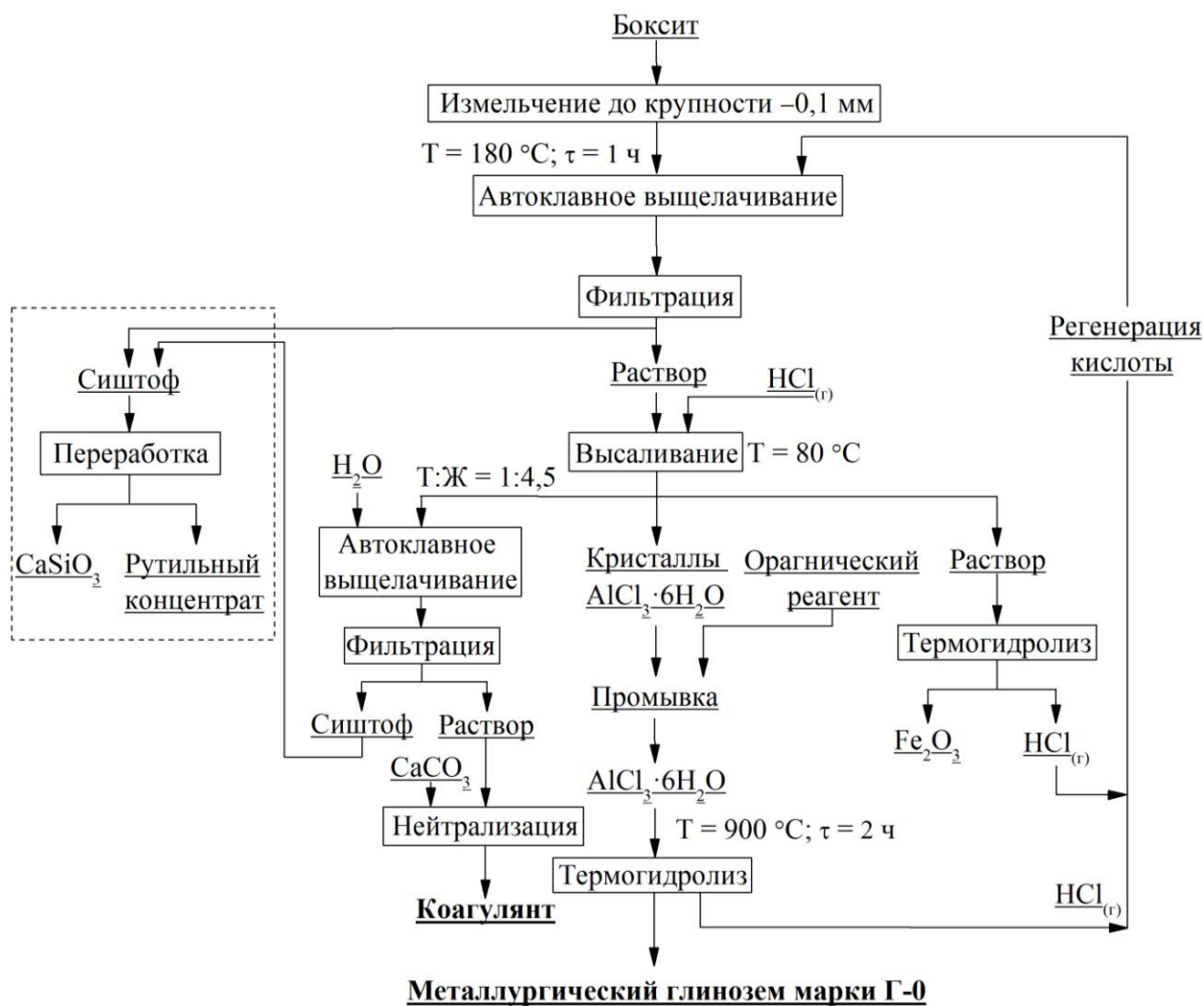


Рисунок 50 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки бокситов Североонежского месторождения с получением металлургического глинозема и смешанных коагулянтов.

Ориентировочное технико-экономическое обоснование разработанной технологической схемы переработки бокситов североонежского месторождения с получением смешанного коагулянта

Внедрение в промышленность кислотной технологии получения глинозема связано с производством новых аппаратов и технологических комплексов на переделах кристаллизации ГХА и его термогидролиза. Поэтому технико-экономический расчет возможен после создания опытно-промышленной установки полного цикла с полным расчетом всех материальных и тепловых потоков. Создание такой установки запланировано

на 2018 год. Однако, внедрение передела автоклавного выщелачивания для получения коагулянтов возможно в настоящее время. Поэтому расчет вели для завода по производству смешанного коагулянта мощностью 30 тыс. т в год.

С конца 90-х годов были значительно ужесточены требования к качеству питьевой воды, в том числе к содержанию остаточного алюминия в питьевой воде после обработки, поэтому вместо сернокислого алюминия (СА) стали применять ПОХА. Его можно использовать в широком диапазоне температур (до $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$), при более низком удельном расходе (разница в расходе с СА $\sim 1,5\text{--}2$ раза). Поэтому производство ПОХА во всех регионах нашей страны активно увеличивается. Большинство производителей имеют небольшую мощность установок и работают на дорогостоящих реагентах (металлический алюминий и гидроксид алюминия) и поставляют реагенты для очистки в рамках одного города или области. На данный момент уровень производства алюмосодержащих коагулянтов близок к его потребности. В настоящее время, происходит постепенное уменьшение доли производства СА и замена его на ПОХА. Главным фактором уменьшения себестоимости коагулянта ПОХА является замена дорогостоящего исходно сырья на минеральное или техногенное (бокситы, каолиновые глины, золы ТЭЦ).

Технико-экономический расчет производился исходя из замены исходного сырья на уже существующем производстве (таблица 17). В настоящий момент компания АУРАТ производит ПОХА, растворяя гидроксид алюминия в соляной кислоте, используя эмалированные кислотостойкие автоклавы [196]. В расчете учтено дополнительное оборудование: шаровая мельница с производительностью 1,5 т/ч. Сравнительный анализ двух технологий показал, что замена исходного сырья гидроксида алюминия на боксит экономически более эффективно. Расчетная себестоимость смешанного коагулянта составляет 6886 руб/т, что практически в 2 раза ниже себестоимости ПОХА полученного по существующей технологии.

Таблица 17 – Расчет замены исходного сырья при производительности завода 30 000 т в год 10% (по Al_2O_3)
полиоксихлорида алюминия.

Операции, материалы	Технология ИМЕТ РАН			Существующая технология		
	Боксит	Цена 1 тонны сырья, руб	Сумма, млн. руб.	Гидроксид алюминия	Цена 1 тонны сырья, руб	Сумма, млн. руб.
Количество сырья, т	9700	1000	9,7	4830	19500	94,2
Количество HCl, т	16320	10000	163,200	24300	10000	243,200
Количество H_2O , м ³	13680	28,17	0,385	5700	28,17	0,161
Количество $CaCO_3$, т	4200	6500	27,3	–	–	–
Дополнительное оборудование	–	–	6,0	–	–	–
Итого:	–	–	206,58	–	–	337,56
Себестоимость коагулянта, руб./т	–	–	6,886	–	–	11,252

Выводы по главе 4

1. Увеличение температуры солянокислотного раствора в процессе высаливания с 0 до 80 °С повышает растворимость основных примесей – хрома, железа, магния и натрия. Это приводит к снижению содержания примесных металлов в $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Cr – в 3,5 раза; Fe – в 2,1 раза; Mg – в 2 раза; Na – в 1,6 раза.
2. Влажность кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при промывке может быть снижена с 20–25% (промывка 30% HCl) до 3–5% при использовании ацетона. При этом обратного растворения гексагидрата хлорида алюминия не наблюдается.
3. Средний размер кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ находится в интервале 100–250 мкм, при этом форма кристаллов – гексагональная.
4. Определен температурный диапазон удаления воды и Cl-иона (250 °С) из гексагидрата хлорида алюминия в процессе термогидролиза. Хлор-ион выделяется в виде соляной кислоты.
5. 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что приводит к снижению удельной поверхности частиц с 82,7 до 19,4 м²/г. Оптимальными параметрами процесса термогидролиза являются: T = 900 °С и τ = 2 часа.
6. На основании полученных данных разработана замкнутая по соляной кислоте принципиально новая технологическая схема комплексной переработки бемит-каолинитовых бокситов соляной кислотой 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 τ = 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-каолинитовых 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).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лепезин, Г.Г. Минералы группы силлиманита – новый вид сырья для создания в России промышленных производств глинозема, силумина и алюминия / Г.Г. Лепезин // III Международный конгресс «Цветные металлы – 2011»: матер. конф. – Красноярск, 2011. – С. 28-36
2. Официальный сайт компании РУСАЛ [Электронный ресурс] / ОК РУСАЛ. – Режим доступа: <http://www.rusal.ru/about/22.aspx>.
3. Официальный сайт компании РУСАЛ [Электронный ресурс] / ОК РУСАЛ. – Режим доступа: <http://www.rusal.ru/about/27.aspx>.
4. Панов, А.А. Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозема / А. А. Панов, А. С. Сенюта, А. Г. Сусс, Ю. А. Лайнер // Международный конгресс «Цветные металлы – 2012»: матер. конф. – Красноярск, 2012. – С. 272-277.
5. Senyuta, A. Innovative technology for alumina production from low-grade raw materials / A. Senyuta, A. Panov, A. Suss, Y. Layner // Light Metals 2013. – P. 203-208.
6. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными методами / Ю.А. Лайнер. – М.: Наука, 1982. – 208 с.
7. Yao, Z.T. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China / Z.T. Yao, M.S. Xia, P.K. Sarker, T. Chen // Fuel. – 2014. – V. 120. – P. 74-85.
8. Китай добился успеха в производстве глинозема из угольной золы [Электронный ресурс] / Информационно-аналитический центр «Минерал», 14.01.2009. – Режим доступа: <http://www.mineral.ru/News/35022.html>.
9. Datang International Produces 110,000 Tonnes of Alumina Annually Using Coal Ash [Электронный ресурс] / Shanghai Metals Market, 14.04.2015. – Режим доступа: http://www.metal.com/newscontent/71832_newssummary-datang-international-produces-110000-tonnes-of-alumina-annually-using-coal-ash.
10. Wang, R.-C. Thermodynamics and kinetics of alumina extraction from fly ash

using an ammonium hydrogen sulfate roasting method / R.-C. Wang, Y.-C. Zhai, Z.-Q. Ning // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2014. – V. 21 (2). – P. 144-149.

11. Yin, R. *Metallurgical Process Engineering* / R. Yin. – Beijing: Metallurgical Industry Press and Springer, 2011. – 328 p.

12. Thiansem, S *Quality Improvement of Lampang Clay for Porcelain Bodies* / S. Thiansem, W. Schulle, K. Kaew-kam-nerd, P. Thavornytikarn, S. Phanichphant // *ScienceAsia*. – 2002. – V. 28. – P. 145-152.

13. Numluk, P *Sulfuric Acid and Ammonium Sulfate Leaching of Alumina from Lampang Clay* / P. Numluk, A. Chaisena // *E-Journal of Chemistry*. – 2012. – V. 28 (3). – P. 1364-1372.

14. Ellis, R.J. *Evaluation of hyperspectral remote sensing as a means of environmental monitoring in the St. Austell China clay (kaolin) region, Cornwall, UK* / R.J. Ellis, P.W. Scott // *Remote Sensing of Environment*. – 2004. – V. 93. – P. 118-130.

15. Fouda, M.F.R. *Characterization of Products of Interaction between Kaolin Ore and Ammonium Sulphate* / M.F.R. Fouda, R.S. Amin, M.M. Abd-Elzaher // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1993. – V. 56 (2). – P. 195-202.

16. Nagaishi, T. *Reaction of Ammonium Sulphate with Aluminium Oxide* / T. Nagaishi, S. Ishiyama, J. Yoshimura, M. Matsumoto, S. Yoshinaga // *Journal of Thermal Analysis*. – 1982. – V. 23 (1-2). – P. 201-207.

17. Colina, F.G. *High-Temperature Reaction of Kaolin with Ammonium Sulfate* / F.G. Colina, M.N. Abellan, I. Caballero // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2006. – V. 45 (2). – P. 495-502.

18. Pysiak, J. *Thermal dissociation of basic aluminium ammonium sulfate in vacuum - Part I. Stages of decomposition* // J. Pysiak, B. Pacewska // *Journal of Thermal Analysis*. – 1980. – V. 19 (1). – P. 79-88.

19. Rakotomaria, E. *Valorisation chimique du kaolin dans le traitement des eaux: Préparation de nouveaux coagulants minéraux* | [Chemical promotion of the kaolin in

water treatment: Preparation of new coagulant minerals Etienne Rakotomaria] / E. Rakotomaria, M.H. Ratsimba, P. Rakotomamonjy // Revue des Sciences de l'Eau. – 2011. – V. 24 (4). – P. 437-448.

20. Li, L. Extracting Alumina from Low Grade Bauxite with Ammonium Bisulfate Leaching / L. Li, Y. Wu, Y. Liu // Light Metals 2014. – P. 131-134.

21. Кащеев, И.Д. Новые возможности кислотного способа получения оксида алюминия / И.Д. Кащеев, К.Г. Земляной, А.В. Доронин, Е.Ю. Козловских // Новые огнеупоры. – 2014. – № 4. – С. 6-12.

22. Пат. 2519945 Российская федерация, МПК C01C1/24. Способ производства гидросульфата аммония / А.В. Доронин ; заявитель и патентообладатель Доронин Андрей Вилорьевич. - № 2012105220/04 от 14.02.2012; опубл. 20.06.2014, Бюл. №17. – 5 с.

23. Вайтнер, В.В. Обзор способов кислотного получения глинозема из алюмосиликатного сырья / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко. УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 2002. – 28 с. – Деп. в ВИНТИ 28.06.02, №1214.

24. Вайтнер, В.В. Использование аргиллита Волчанского угольного разреза для получения глинозема / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко // Химическая технология. – 2003. – № 6. – С. 32-34.

25. Вайтнер, В.В. Выщелачивание аргиллита азотной кислотой / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко // Вестник УГТУ-УПИ. – 2003. – № 3 (23). – С. 185-191.

26. Пат. 2202516 Российская федерация, МПК C01F7/24. Способ получения оксида алюминия / И.И. Калиниченко, В.В. Вайтнер, В.Г. Березюк, С.Д. Ващенко, В.Г. Антаниади, С.А. Томилов, В.Ф. Матвеев ; заявитель и патентообладатель Калиниченко Иван Иванович. - № 2002111603/12 от 29.04.2002; опубл. 20.04.2003.

27. Вайтнер, В.В. Использование нитратного крокуса при обезжелезивании азотнокислых растворов алюминия / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко // Вестник УГТУ-УПИ. – 2003. – № 3 (23). – С. 32-34.

28. Пат. 2480413 Российская федерация, МПК C01F7/24, C01F7/66, C02F7/64. Способ очистки от железа кислых растворов солей, содержащих нитрат алюминия / М.В. Таук, И.И. Николаева, Т.Н. Черкасова ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Акрон». - № 2011131637/05 от 27.07.2011; опубл. 27.04.2013, Бюл. № 12. – 9 с.

29. Исследование кинетики термического гидролиза нитратов алюминия и магния / В.В. Вайтнер, И.И. Калиниченко, О.А. Антропова, Е.Г. Печерских, А.Н. Габдуллин // В мире научных открытий. – 2010. – № 4-15. – С. 33-34

30. Вайтнер, В.В. Исследование азотнокислотной переработки алюмосиликатов для получения оксида алюминия: дис. ... канд. техн. наук: 06.16.07 / Вайтнер Виталий Владимирович. – Екатеринбург, 2004. – 145 с.

31. Вайтнер, В.В. Исследование азотнокислотной переработки алюмосиликатов для получения оксида алюминия: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 06.16.07 / Вайтнер Виталий Владимирович. – Екатеринбург, 2004. – 23 с.

32. Матвеев, В.А. Перспективы азотнокислотного метода переработки нефелина на глинозем / В.А. Матвеев, В.И. Захаров, Д.В. Майоров // Цветные металлы. – 2011. – № 10. – С. 72-74.

33. Пат. 2460691 Российская федерация, МПК C01F7/24. Способ переработки нефелина / М.В. Таук, С.Г. Федоров, И.И. Николаева, Т.Н. Черкасова, М.В. Цимбалист, В.Т. Калинин, В.И. Захаров, В.А. Матвеев ; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Акрон». - №2011102711/05 от 25.01.2011; опубл. 10.09.2012, Бюл. № 25. – 10 с.

34. Направления комплексной переработки нефелинсодержащего сырья / В.И. Захаров, В.Т. Калинин, В.А. Матвеев, Д.В. Майоров, Н.Я. Васильева, А.И. Алексеев // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С. 31-35.

35. Пат. 2372290 Российская федерация, МПК C01F7/24. Способ переработки нефелин-полевошпатового сырья / Е.С. Горбунова, В.И. Захаров, С.Г. Федоров, Ф.И. Алишкин, В.А. Матвеев, Д.В. Майоров ; заявитель и патентообладатель Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук

(ИХТРЭМС КНЦ РАН) и ЗАО «Северо-Западная Фосфорная Компания» (СЗФК). - №2008105853/15 от 15.02.2008; опублик. 10.11.2009, Бюл. № 31. – 11 с.

36. Физико-химические свойства аморфного диоксида кремния, выделенного из нефелина / В.А. Матвеев, В.И. Захаров, Д.В. Майоров, Т.В. Кондратенко // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 3. – С. 380-382.

37. Перспективы использования нефелина / С.Г. Федоров, В.С. Селин, Е.В. Каретников, Ф.Д. Ларичкин // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С. 26-30.

38. Структура и свойства плазмохимических порошков оксида алюминия / С.П. Андриец, Н.В. Дедов, Э.М. Кутявин, А.М. Селиховкин, В.Н. Серенков, Н.И. Ситников, И.А. Степанов, Ю.Ф. Иванов, Э.В. Козлов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 3. – С. 64-70.

39. Production of activated clay for bleaching of red palm oil / O.D. Onukwuli, O. Ukwuoma, P. Igbokwe, L.E. Aneke // Discovery and Innovation. – 1996. – V. 8 (4). – P. 333-338.

40. Ajemba, R.O. Dissolution kinetics and mechanisms of reaction of Udi clay in nitric acid solution / R.O. Ajemba, O.D. Onukwuli // American Journal of Scientific and Industrial Research. – 2012. – V. 3 (3). – P. 115-121.

41. Нуркеев, С.С. Исследование сернокислотного выщелачивания лигитовых бокситов Северного Казахстана / С.С. Нуркеев, А.Д. Телеш // Комплексное использование минерального сырья. – 1994. – № 4. – С. 57-60.

42. Получение алюможелезистого коагулянта из некондиционных бокситов / С.С. Нуркеев, Я.В. Штоллер, У.Ш. Мусина, А.Д. Телеш // Новости науки Казахстана. Экспресс - информация. – 1994. – № 3. – С. 21-23.

43. Нуркеев, С.С. Исследование процесса хлопьеобразования при использовании алюможелезистого коагулянта, полученного из бокситов Северного Казахстана / С.С. Нуркеев, А.Д. Телеш // Комплексное использование минерального сырья. – 1994. – № 5. – С. 51-55.

44. Алюможелезистый коагулянт – перспективный реагент для очистки сточных и питьевых вод / С.С. Нуркеев, А.И. Озеров, У.Ш. Мусина, А.Д. Телеш // *Новости науки Казахстана. Экспресс - информация.* – 1994. – № 4. – С. 23-25.
45. Телеш, А.Д. Исследование сернокислотного разложения Краснооктябрьских бокситов с получением коагулянтов и их использование для водоочистки: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.01 / Телеш Андрей Дмитриевич. – Алматы, 1995. – 26 с.
46. Hussain. S.A. Evaluation of an HCl process for leaching of low-grade highly siliceous bauxite ore / S.A. Hussain, R. Jamal // *Developments in Mineral Processing.* – 2000. – V. 1 (C). – P. C6-8-C6-14.
47. Zafar, Z.I. Determination of semi empirical kinetic model for dissolution of bauxite ore with sulfuric acid: Parametric cumulative effect on the Arrhenius parameters / Z.I. Zafar // *Chemical Engineering Journal.* – 2007. – V. 141 (1-3). – P. 233-241.
48. Recovery of alumina from Khushab bauxite by leaching with sulphuric acid and removal of iron impurity by ethanol / M. Tariq, M.M. Iqbal, A. Aziz, M. Shafiq, B. Mohammad // *Journal of the Chemical Society of Pakistan.* – 2014. – V. 36 (4). – P. 624-629.
49. Colina, F.G. High-temperature of kaolin with sulfuric acid / F.G. Colina, S. Esplugas, J. Costa // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 2002. – V. 41 (17). – P. 4168-4173.
50. Hosseini, S.A. Production of γ -Al₂O₃ from Kaolin / S.A. Hosseini, A. Naiei, D. Salari // *Open Journal of Physical Chemistry.* – 2011. – V. 1. – P. 23-27.
51. Lima, P.E.A. Dissolution kinetics of metakaolin in sulfuric acid: Comparison between heterogeneous and homogeneous reaction methods / P.E.A. Lima, R.S. Angelica, R.F. Neves // *Applied Clay Science.* – 2014. – V. 88-89. – P. 159-162.
52. Chigondo, F. Extraction of water treatment coagulant from locally abundant kaolin clays / F. Chigondo, B.C. Nyamunda, V. Bhebhe // *Journal of Chemistry.* – 2015. – V. 2015. – Article number 705837. – 7 p.

53. Synthesis of hydrated aluminum sulfate from kaolin by microwave extraction / S.S. Park, E.H. Hwang, B.C. Kim, H.C. Park // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – V. 83 (6). – P. 1341-1345.

54. Химический и минералогический состав буроугольной отвальной породы Кимовского разреза Подмосковского бассейна / В.В. Платонов, А.П. Смоликов, В.А. Проскуряков, Т.В. Смоликова, Г.Ф. Лебедева. *Ж. Прикл. Химии РАН*. – С.-Пб. 2004. – 12 с. – Деп. в ВИНТИ 16.12.04, №2008.

55. Сернокислотная переработка буроугольной отвальной породы Кимовского разреза Подмосковского бассейна / В.В. Платонов, А.П. Смоликов, В.А. Проскуряков, Т.В. Смоликова, Г.Ф. Лебедева. *Ж. Прикл. Химии РАН*. – С.-Пб. 2004. – 22 с. – Деп. в ВИНТИ 16.12.04, №2007.

56. Смоликов, А.И. Сернокислотное выщелачивание глинозема из породобуроугольной отвальной массы: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Смоликов Артур Игоревич. – Санкт-Петербург, 2005. – 19 с.

57. Manfredi, O. Characterizing the physical and chemical properties of aluminum dross / O. Manfredi, W. Wuth, I. Bohlinger // *JOM*. – 1997. – V. 49 (11). – P. 48-51.

58. Acid dissolution of alumina from waste aluminium dross / B. Dash, B.R. Das, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das // *Hydrometallurgy*. – 2008. – V. 98. – P. 48-53.

59. Production of η -alumina from waste aluminium dross / B.R. Das, B. Dash, B.C. Tripathy, I.N. Bhattacharya, S.C. Das // *Minerals Engineering*. – 2007. – V. 20 (3). – P. 252-258.

60. Amer, A.M. Aluminum extraction from aluminum industrial wastes / A.M. Amer // *JOM*. – 2010. – V. 62 (5). – P. 60-63.

61. Amer, A.M. Extracting aluminum from dross tailings / A.M. Amer // *JOM*. – 2002. – V. 54 (11). – P. 72-75.

62. Optimization of process for total recovery of aluminum from smelting slag 2. removal of aluminum sulfate / R. Teodorescu, V. Badilita, M. Roman, V. Purcaru, P.

Capota, C. Tociu, M. Gheorghe, A. Crisan // Environmental Engineering and Management Journal. – 2014. – V. 13 (1). – P. 7-14.

63. Tociu, C. Minimization of chemical risk by using recovered aluminium from metallurgical slag as coagulant in wastewater treatment / C. Tociu, E. Djacu, C. Maria // Environmental Engineering and Management Journal. – 2014. – V. 13 (2). – P. 429-434.

64. Tociu, C. Quality assessment of the aluminium sulphate coagulant recovered from metallurgical slag based on a correlation of the removed phosphorous from municipal wastewaters / C. Tociu, E. Djacu // UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science. – 2015. – V. 77 (2). – P. 29-40.

65. High purity alumina powders extracted from aluminum dross by the calcining-leaching process / L. Qingsheng, Z. Chunming, F. Hui, X. Jilai // Light Metals 2011. – P. 197-200.

66. Thermal expansion of alunite up to dehydroxylation and collapse of the crystal structure / M. Zema, A.M. Callegari, S.C. Tarantino, E. Gasparini, P. Ghigna // Mineralogical Magazine. – 2012. – V. 76 (3). – P. 613-623.

67. Sengil, I.A. The utilization of alunite ore as a coagulant aid / I.A. Sengil // Water Research. – 1995. – V. 29 (8). – P. 1988-1992.

68. Froisland, L.J. Acid sulfation of alunite / L.J. Froisland, M.L. Wouden, D.D. Harbuck // Report of Investigations - United States, Bureau of Mines. – 1989. – 9222 – 16 p.

69. Extraction of Al and K salts from associated alunite tailings by an acid calcination-water leaching method / W. Zhao, X. Yao, S. Zhong, Y. Zhu, X. Yang, L. Yi, G. Li, J. Song, H. Yu, R. Ruan, T. Qi // Journal of Cleaner Production. – 2015. – V. 107. – P. 786-792.

70. Ozdemir, M. Extraction kinetics of alunite in sulfuric acid and hydrochloric acid / M. Ozdemir, H. Cetisli // Hydrometallurgy. – 2005. – V. 76 (3-4). – P. 217-224.

71. Kucuk, A. Thermal decomposition of şaphane alunite ore / A. Kucuk, M.S. Gulaboglu // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2002. – V. 41 (24). – P. 6028-6032.

72. Kucuk, F. The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry / F. Kucuk, K. Yildiz // *Thermochimica Acta*. – 2006. – V. 448 (2). – P. 107-110.

73. Yarkadas, G. Effects of mechanical activation on alumina extraction from alunite ore and its thermal behaviour // G. Yarkadas, K. Yildiz // *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. – 2008. – V. 117 (3). – P. 175-178.

74. Взаимодействие каолинита с серной кислотой в процессе механохимической обработки / Б.Н. Дудкин, И.В. Лоухина, В.П. Исупов, Е.Г. Аввакумов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2004. – Т. 12. – С. 327-330.

75. Пат. 2241674 Российская Федерация. МПК C01F7/74. Способ переработки слоистых алюмосиликатов (варианты) / Б.Н. Дудкин, В.П. Исупов, И.В. Лоухина, Е.Г. Аввакумов ; заявитель и патентообладатель Государственное учреждение Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН и Научно-исследовательское учреждение Института химии твердого тела и механохимии СО РАН. - № 2003126945/15; заявл. 03.09.2003; опубл. 10.12.2004.

76. Dubkin, B.N. Mechanical activation of kaolinite in the presence of concentrated sulfuric acid / B.N. Dubkin, I.V. Loukhina, V.P. Isupov, E.G. Awakumov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2005. – V. 78 (1). – P. 33-37.

77. Dubkin, B.N. Mechanical activation of kaolinite in the presence of aluminum sulfate / B.N. Dubkin, I.V. Loukhina // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2010. – V. 83 (6). – P. 1077-1079.

78. Variations in acid-base properties of kaolinite upon mechanical treatment / M.A. Ryazanov, B.N. Dubkin, I.V. Loukhina, O.V. Turova // *Colloid Journal*. – 2005. – V. 67 (6). – P. 751-754.

79. Лоухина, И.В. Механохимическое разложение каолинита серной кислотой: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.01 / Лоухина Инна Владимировна. – Сыктывкар, 2006. – 23 с.

80. Alumina Extraction from Mexican Fly Ash / J. López-Cuevas, D. Long-González, C.A. Gutiérrez-Chavarría, J.L. Rodríguez-Galicia, M.I. Pech-Canul // 18th International Materials Research Congress: abstr. – Cancun; Mexico. 2009. – Code 85958.

81. Seidel, A. Mechanism and kinetics of aluminum and iron leaching from coal by ash by sulfuric acid / A. Seidel, Y. Zimmels // Chemical Engineering Science. – 1998. – V. 53 (22). – P. 3835-3852.

82. Nayak, N. Aluminium extraction and leaching characteristics of Talcher Thermal Power Station fly ash with sulphuric acid / N. Nayak, C.R. Panda // Fuel. – 2010. – V. 89 (1). – P. 53-58.

83. Self inhibition of aluminum leaching from coal fly ash by sulfuric acid / A. Seidel, A. Sluszny, G. Shelef, Y. Zimmels // Chemical Engineering Science. – 1999. – V. 72 (3). – P. 195-207.

84. Thermal decomposition of coal fly ash by concentrated sulfuric acid and alumina extraction process based on it / G. Bai, Y. Qiao, B. Shen, S. Chen // Fuel Processing Technology. – 2011. – V. 92 (6). – P. 1213-1219.

85. Aluminium recovery from NALCO fly ash by acid digestion in the presence of fluoride ion / A.K. Tripathy, C.K. Sarangi, B.C. Tripathy, K. Sanjay, I.N. Bhattacharya, B.K. Mahapatra, P.K. Behera, B.K. Satpathy // International Journal of Mineral Processing. – 2010. – V. 138. – P. 44-48.

86. Extraction of aluminum and iron from boiler slag by sulfuric acid / J. Li, H. Hou, J. Gan, S. Zhu, Y. Xie // Wuhan University Journal of Natural Sciences. – 2007. – V. 12 (3). – P. 541-547.

87. Li, J.P. Acid leaching aluminum from boiler slag - effect of fluoride additives on the aluminum dissolution / J.P. Li, J.H. Gan, Y.M. Chen // Applied Mechanics and Materials. – 2011. – V. 71-78. – P. 688-693.

88. Aluminum extraction from coal ash by a two-step acid leaching method / P.-W. Zhu, H. Dai, L. Han, X.-L. Xu, L.-M. Cheng, Q.-H. Wang, Z.-L. Shi // *Journal of Zhejiang University: Science A*. – 2015. – V. 16 (2). – P. 161-169.
89. Efficient Extraction of SiO₂ and Al₂O₃ from Coal Gangue by Means of Acidic Leaching / L. Dong, Y. Li, J. Yan, X.Q. Shu // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V. 878. – P. 149-156.
90. Matjie, R.H. Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal / R.H. Matjie, J.R. Bunt, J.H.P. Van Heerden // *Minerals Engineering*. – 2005. – V. 18 (3). – P. 299-310.
91. Extraction of aluminium from coal fly ash: Identification and optimization of influential factors using statistical design of experiments / A. Shemi, S. Ndlovu, V. Sibanda, L.D. Van Dyk // *International Journal of Mineral Processing*. – 2014. – V. 127. – P. 10-15.
92. Extraction of alumina from coal fly ash using an acid leach-sinter-acid leach technique / A. Shemi, S. Ndlovu, V. Sibanda, L.D. Van Dyk // *Hydrometallurgy*. – 2015. – V. 157. – P. 348-355.
93. Исследование процессов комплексной переработки небокситовых руд дальневосточного региона России / В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий, Л.П. Демьянова, Ю.А. Воробьев, Р.В. Белов // *Тихоокеанская геология*. – 2006. – Т. 25. – № 3. – С. 66-74.
97. Studying chemical and metallurgical methods of rational processing of aluminosilicate and silicate rocks and technogeneous wastes / V.S. Rimkevich, Yu.N. Malovitskii, L.P. Dem'Yanova, T.Yu. Eranskaya, R.V. Belov // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2007. – V. 41 (5). – P. 723-729.
98. Перспективы комплексного использования неметаллических и горючих полезных ископаемых верхнего и среднего приамурья / А.П. Сорокин, В.С. Римкевич, И.Ф. Савченко, В.В. Пархоцик, Т.В. Артеменко // *Горный журнал*. – 2007. – № 11. – С. 52-55.

99. The enabling technology for recovery of valued components from minerals in the upper and mid amur region / A.P. Sorokin, V.S. Rimkevich, L.P. Dem'Yanova, T.V. Artemenko // *Journal of Mining Science*. – 2009. – V. 45 (3). – P. 295-304.

100. Прогрессивные технологии комплексной переработки небокситовых руд / В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, Ю.Н. Маловицкий, И.В. Гиренко // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2009. – Т. 4. – № 12. – С. 181-188.

101. Fluoride Processing of Non-Bauxite Ores / V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, Yu.N. Malovitskii, L.P. Dem'Yanova, I.V. Girenko // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2009. – V. 82 (1). – P. 6-11.

102. Physicochemical Processes of the Fluoride Processing of Aluminum Ores / V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, Yu.N. Malovitskii, T.Yu. Eranskaya, I.V. Girenko // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2010. – V. 44 (6). – P. 844-852.

103. Пат. 2172718 Российская Федерация, МПК C01F7/50, C22B21/00. Способ получения фторида алюминия / В.Г. Моисеенко, В.С. Римкевич ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Геонанотехнология». - № 99127177/02; заявл. 28.12.1999; опубл. 27.08.2001.

104. Пат. 2171226 Российская Федерация, МПК C01F7/44. Способ получения глинозема / В.Г. Моисеенко, В.С. Римкевич ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Геонанотехнология». - № 99127179/12; заявл. 28.12.1999; опубл. 27.07.2001.

105. Пат. 2286947 Российская Федерация, МПК C01B33/18. Способ переработки кремнеземсодержащего сырья / В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий, Л.П. Демьянова ; заявитель и патентообладатель Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИГиП ДВО РАН). - № 2004110338/15; заявл. 05.04.2004; опубл. 10.11.2006, Бюл. №31. – 6 с.

106. Properties of amorphous silica generated by the fluoride method / L.P. Dem'Yanova, A. Tressaud, J.-Y. Buzare, C. Martineau, C. Legein, Yu.N. Malovitskii, V.S. Rimkevich // *Inorganic Materials*. – 2009. – V. 45 (2). – P. 151-156.

107. Еранская, Т.Ю. Аппаратурное оформление химико-металлургического способа получения глинозема и кремнезема из небокситовых руд / Т.Ю. Еранская, В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий // Химическая технология. – 2010. – Т. 11. – № 7. – С. 443-448.

108. Римкевич, В.С. Разработка гидрохимического метода обогащения зольных техногенных отходов предприятий теплоэнергетики / В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2-23. – С. 5156-5160.

109. Свойства аморфного кремнезема, полученного фторидным методом / Л.П. Демьянова, А. Трессо, Ж.Ю. Бюзаре, Ш. Мартино, К. Лежъен, Ю.Н. Маловицкий, В.С. Римкевич // Перспективные материалы. – 2009. – Т. 45. – № 2. – С. 188-193.

110. Римкевич, В.С. Фторидный метод получения наночастиц аморфного кремнезема из кремнеземсодержащего сырья / В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2-27. – С. 6055-6060.

111. . Rimkevich, V.S. Synthesis and properties of amorphous SiO₂ nanoparticles / V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, I.V. Girenko // Inorganic Materials. – 2012. – V. 48 (4). – P. 355-360.

112. Римкевич, В.С. Комплексная переработка угольной золы ТЭЦ / В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, О.В. Чурушова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – № 6. – С. 250-259.

113. Римкевич, В.С. Перспективы комплексной переработки высококремнистых техногенных отходов тепловых электростанций / В.С. Римкевич, А.А. Пушкин, И.В. Гиренко // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2015. – Т. 17. – № 5. – С. 304-309.

114. Eisele, J.A. Producing alumina from clay by the hydrochloric acid process, a bench-scale study / J.A. Eisele. – United States, Bureau of Mines. Report of Investigations: 8476, 1980. – 23 p.
115. Eisele, J.A. Bench-scale studies to recover alumina from clay by a hydrochloric acid process / J.A. Eisele, D.J. Bauer, D.E. Shanks // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1983. – V. 22 (1). – P. 105-110.
116. Bremner, P.R. Aluminum extraction from anorthosite by leaching with hydrochloric acid and fluoride / P.R. Bremner, J.A. Eisele, D.J. Bauer. – United States, Bureau of Mines. Report of Investigations: 8694, 1982. – 7 p.
117. Alumina extraction from northeastern red soils of Argentina / E.F. Aglietti, E.L. Tavani, P.H. Tedesco, J.M. Porto Lopez // Hydrometallurgy. – 1987. – V. 17 (2). – P. 167-176.
118. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. 1. The suitability and variability of the feed materials / W.R. Livingston, D.A. Rogers, R.J. Chapman, N.T. Bailey // Hydrometallurgy. – 1983. – V. 10 (1). – P. 79-96.
119. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. 2. The effect of the calcination conditions on the leaching properties of the colliery spoil / W.R. Livingston, D.A. Rogers, R.J. Chapman, A.G. Gregory, N.T. Bailey // Hydrometallurgy. – 1983. – V. 10 (1). – P. 97-109.
120. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. 3. The effect of the leaching conditions on the extraction of aluminium and iron from a fluidised bed ash / W.R. Livingston, D.A. Rogers, R.J. Chapman, N.T. Bailey // Hydrometallurgy. – 1985. – V. 13 (3). – P. 283-291.
121. Bailey, N.T. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. V. The effect of fluoride additions on the extraction of aluminium with hydrochloric acid / N.T. Bailey, R.J. Chapman // Hydrometallurgy. – 1987. – V. 18 (3). – P. 337-350.

122. Mahi, P. The use of coal spoils as feed materials for alumina recovery by acid-leaching routes. 4. The extraction of iron from aluminiferous solutions with amines, in particular alamine 336 / P. Mahi, N.T. Bailey // *Hydrometallurgy*. – 1985. – V. 13 (3). – P. 293-304.

123. Mahi, P. Extraction of iron from aluminiferous chloride leach solutions by alamine 336/ P. Mahi, N.T. Bailey // *Chemistry and Industry (London)*. – 1984. – V. 1. – P. 18-21.

124. Robin, A. Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions / A. Robin, J.L. Rosa // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2000. V.18 (1). P.13-21.

125. Asselin, E. Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95 °C / E. Asselin, T.M. Ahmed, A. Alfantazi // *Corrosion Science*. – 2007. V. 49 (2). P.694-710.

126. We are developing a new innovative process for environmentally friendly extraction of alumina from anorthosite with low waste streams and substantial consumption of CO₂ [Электронный ресурс] / Nordic Mining ASA. – Режим доступа: <http://www.nordicmining.com/alumina-from-anorthosite/category8.html>

127. High purity alumina (HPA) project [Электронный ресурс] / Altech Chemicals Limited. – Режим доступа: <http://www.altechchemicals.com/high-purity-alumina-hpa-project>

128. Bazin, C. Sequential leaching for the recovery of alumina from a Canadian clay / C. Bazin, K. El-Ouassiti, V. Ouellet // *Hydrometallurgy*. – 2009. – V. 88 (1-4). – P. 196-201.

129. Game changing technology; extracting all value [Электронный ресурс] / Orbite Technologies Inc. – Режим доступа: <http://www.orbitetech.com/English/technology/the-orbite-process/default.aspx>

130. Пат. 2471010 РФ, МПК С22В 21/00 Способ извлечения алюминия и железа из глиноземистых руд / Р. Будро, С. Алекс, Ф. Биасотто ; заявитель и патентообладатель Орбит Элюминэ Инк. - №2009147266/02; заявл. 07.05.2008; опубл. 27.12.2012, Бюл. № 36. – 16 с.

131. Пат. 2510365 РФ, МПК C01F7/02, B09B3/00 Способ получения металлургического глинозема с применением летучей золы, образующейся в кипящем слое / Чжаохуа Го, Цуньди Эй, Пэйпин Чжан, Цзяньго Хань, Цзюньчжоу Чи, Яньбинь Сунь, Исинь Чжао ; заявитель и патентообладатель Чайна Шэньхуа Энерджи Компани Лимитед. - №2012144553/02; заявл. 27.04.2011; опубл. 27.03.2014, Бюл. № 9. – 21 с.
132. Кузнецов, В.П.. Обогащение бокситов / В.П. Кузнецов, М.Л. Волова, В.Е. Лифиренко. – М.: Недра, 1978. 277 с.
133. Klopogge, J.T. Thermal decomposition of bauxite minerals: Infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diasporite / J.T. Klopogge, H.D. Ruan, R.L. Frost // Journal of Materials Science. – 2002. – V 37 (6). – P. 1121-1129.
134. Ford, K.J.R. Leaching of fine and pelletised Natal kaolin using sulphuric acid / K.J.R. Ford // Hydrometallurgy. – 1992. – V 29. – P. 109-130.
135. Al-Zahrani, A.A. Extraction of alumina from local clays by hydrochloric acid process / A.A. Al-Zahrani, M.H. Abdul-Majid // Journal of King Abdulaziz University-Engineering Sciences. – 2009. – V 20 (2). – P. 29-41.
136. Бетехтин, А.Г. Курс минералогии / А.Г. Бетехтин. – М.: КДУ, 2010. 736 с.
137. Tuzhilin, A.S. Physicochemical properties of aluminum hydroxychlorides of various basicity / A.S. Tuzhilin, Y.A. Lainer, L.M. Surova // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2007. – V 48 (2). – P. 99-106.
138. Изучение коагулирующей способности новых алюминийсодержащих коагулянтов для очистки природных вод / А.А. Беляк, В.И. Жаворонкова, А.Д. Смирнов, Ю.А. Лайнер, Г.А. Мильков // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. – № 5. – С.32-36.
139. 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. Ларионов, Ю.А. Лайнер, Д.В. Валеев // Санитарный врач. – 2015. – №8. – С. 32-71

140. Глинка, Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1984. 704 с.
141. Zivkovic, Z.D. Kinetics and mechanism of leaching of low-quality boehmite bauxite with hydrochloric acid / Z.D. Zivkovic, N.D. Strbac // Hydrometallurgy. – 1994. – V 36. – P. 247-258.
142. Медведев, А.С. Выщелачивание и способы его интенсификации / А.С. Медведев. – М.: МИСИС, 2005. 240 с.
143. Zablotskaya, Yu.V. Autoclave leaching kinetics of a leucoxene concentrate with alkaline solutions / Yu.V. Zablotskaya, G.B. Sadykhov, T.V. Gocharenko // Russian Metallurgy (Metally). – 2015. – V 1. – P. 1-5.
144. Вольдман, Г.М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 464 с.
145. Шмитько, Е.И. Химия цемента и вяжущих веществ / Е.И. Шмитько, А.В. Крылова, В.В. Шаталова. – Воронеж: Гос. арх.-строит. ун-т., 2005. 164 с
146. Соколова Т.А. Глинистые минералы в почвах / Т.А. Соколова, Т.Я. Дронова, И.И. Толпешта. – Тула: Гриф и К, 2005. 336 с.
147. Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий / И.К. Карпов, К.В. Чудненко, В.А. Бычинский, Д.А. Кулик, А.Л. Павлов, Г.А. Третьяков, С.А. Кашик // Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36. – №4. – С. 3-21.
148. Коржинский, Д.С. Физико-химические основы парагенезисов минералов / Д.С. Коржинский. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 184 с.
149. Specifics of representation of thermodynamic functions in the method of thermodynamic potential minimization / V.A. Bychinskii, A.A. Tupitsyn, O.N. Koroleva, K.V. Chudnenko, S.V. Fomichev, V.A. Krenev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – V. 58 (7). – P. 824-828.
150. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования / И.К. Карпов, К.В. Чудненко, Д.А. Кулик, О.А. Авченко, В.А. Бычинский // Геохимия. – 2001. – №11. – С. 1207-1219.

151. Тупицын, А.А. Развитие и применение методов физико-химического моделирования природных и технологических процессов: дис. ... докт. техн. наук: 02.00.04 / Тупицын Алексей Альбертович. – Иркутск, 2011. – 354 с.
152. The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling / I.K. Karpov, K.V. Chudnenko, D.A. Kulik, V.A. Bychinskii // American Journal of Science. – 2002. – V. 302 (4). – P. 281-311.
153. Тупицын, А.А. Развитие и применение методов физико-химического моделирования природных и технологических процессов: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 02.00.04 / Тупицын Алексей Альбертович. – Иркутск, 2011. – 45 с.
154. Карпов, И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии / И.К. Карпов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.
155. Чудненко, К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К.В. Чудненко. – Новосибирск: Гео, 2010. – 287 с.
156. Чудненко, К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: дис. ... докт. техн. наук: 25.00.35 / Чудненко Константин Вадимович. – Иркутск, 2007. – 385 с.
157. Шепелев, И.И. Физико-химические процессы взаимодействия дренажных растворов и твердых фаз при складировании шламов / И.И. Шепелев, В.А. Бычинский // Химическая технология. – 2001. – №11. – С. 14-20.
158. Совершенствование методики определения глинозема в электролите / А.В. Мухаметдинова, В.А. Бычинский, А.А. Тупицын, А.Л. Финкельштейн // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2010. – №14. – С. 11-16.
159. Физико-химическое обоснование экологически безопасных технологий производства глинозема при переработке алюминиевого сырья по способу спекания / Н.В. Головных, В.А. Бычинский, И.И. Шепелев, А.А. Тупицын // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2005. – №8. – С. 15-24.

160. Оптимизация технологической схемы регенерации фтористых солей в условиях современного алюминиевого производства / Н.В. Головных, В.А. Бычинский, А.А. Тупицын, И.И. Шепелев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. – №2. – С. 12-18.
161. Елисеев, И.А. Компьютерная модель рафинирования расплава кремния от бора и фосфора / И.А. Елисеев, А.И. Непомнящих, В.А. Бычинский // Материалы электронной техники. – 2007. – №1. – С. 53-60.
162. Базовая физико-химическая модель карботермической плавки кремния / Н.В. Немчинова, В.А. Бычинский, С.С. Бельский, В.Э. Клец // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – №4. – С. 56-63.
163. Бондаренко, И.В. Физико-химические основы и разработка технологии комплексного использования промпродуктов и отходов глиноземных производств (нефелиновое сырье): дис. ... канд. техн. наук: 05.16.03 / Бондаренко Игорь Владимирович. – Москва, 1992. – 241 с.
164. Calculation of the standard thermodynamic potentials of aluminum sulfates and basic aluminum sulfates / O.V. Eremina, O.S. Rusal', V.A. Bychinskii, K.V. Chudnenko, S.V. Fomichev and V.A. Krenev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 60 (8). – P. 950-957.
165. Johnson, J.W. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C / J.W. Johnson, E.H. Oelkers, H.C. Helgeson // Computers and Geosciences. – 1992. – V. 18 (7). – P. 899-947.
166. Reid, R. The properties of gases and liquids, 3d edition / R. Reid, J. Prausnitz, T. Sherwood. – New York: McGrawHill Book Company, 1977. – 592 p.
167. Yokokawa, H. Tables of Thermodynamic Properties of Inorganic Compounds / H. Yokokawa // J. National Chemical Laboratory for Industry. – 1988. – V. 83. – P. 27-118.
168. Jensen, W.B. The Lewis Acid-Base Concepts: An Overview / W.B. Jensen – New York: Krieger Pub Co, 1980. – 376 p.

169. Chandler, W.D. Thermodynamic calculations for reactions involving hydrogen halide polymers, ions, and Lewis acid adducts. 3. Systems constituted from Al^{3+} , H^+ , and Cl^- / W.D. Chandler, K.E. Johnson // *Inorganic Chemistry*. – 1999. – V. 38 (9). – P. 2050-2056.

170. Кабачник, М.И. Новое в теории кислот и оснований / М.И. Кабачник // *Успехи химии*. – 1979. – Т. 48. – № 9. – С. 1523-1547.

171. Пат. 2300499 Российская федерация, МПК C01F7/60. Способ получения гидроксохлорида алюминия из технического гидроксида алюминия и соляной кислоты / Н.П. Лякишев, Ю.А. Лайнер, Л.М. Сурова, В.Н. Суров, Р.М. Лябихов, М.В. Пелехов, А.С. Тужилин, А.А. Соболевский, Л.Г. Васина ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ГОХА». - №2005140735/15 от 27.12.2005; опубл.10.06.2007, Бюл. № 16. – 6 с

172. Драгинский, В.Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, С.В. Гетманцев. – М.: 2005. – 576 с.

173. Мазунин, С.А. Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония / С.А. Мазунин, В.Л. Чечулин – Пермь: ПГНИУ, 2012. 114 с.

174. Наумова, Т.Н. О получении хлористого алюминия особой чистоты и некоторых его свойствах / Т.Н. Наумова, И.Г. Быкова, Т.С. Бученкова // *Журнал прикладной химии*. – 1969. – Т. 42. – №10. – С. 2161-2164.

175. Фурман, А.А. Неорганические хлориды (химия и технология) / А.А. Фурман – М.: Химия, 1980. 416 с.

176. Серебрянникова, М.Т. Изучение растворимости в системах $CrCl_3-NaCl-H_2O$ и $Cr(NO_3)_3-NaNO_3-H_2O$ / М.Т. Серебрянникова, М.П. Волышко, Э.В. Лобацевич // *Журнал прикладной химии*. – 1959. – Т. 32. – №2. – С. 291-297.

177. Запольский, А.К. Коагулянты и флокулянты в процессе очистки воды: Свойства. Получение. Применение / А.К. Запольский, А.А. Баран – Л.: Химия, 1987. 208 с.

178. Химическая технология неорганических вещества: В 2 кн. Кн.1. Учеб. пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин, Л.Т. Ахметова, Я.М. Каримов, А.И. Хацринов – М.: Высш. шк., 2002. 688 с.

179. Химическая технология неорганических вещества: В 2 кн. Кн.2. Учеб. пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин, Л.Т. Ахметова, А.И. Хацринов – М.: Высш. шк., 2002. 533 с.

180. Solubility and activity of aluminum chloride in aqueous hydrochloric acid solutions / R.R. Brown, G.E. Daut, R.V. Mrazek, N.A. Gokcen // Bureau of Mines Report of Investigation. – 1979. – № 8379. – 17 pp.

181. Maysilles, J. H. Aluminum chloride hexahydrate crystallization by HCl gas sparging / J.H. Maysilles, D.E. Traut, D.L. Sawyer, Jr. // Bureau of Mines Report of Investigation. – 1982. – № 8590. – 38 pp.

182. Bench-scale decomposition of aluminum chloride hexahydrate to produce poly(aluminum chloride) / K.Y. Park, Y.-W. Park, S.-H. Youn, S.-Y. Choi // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2000. – V 39 (11). – P. 4173-4177.

183. Hartman, M. Thermal Decomposition of Aluminum Chloride Hexahydrate / M. Hartman, O. Trnka, O. Solcova // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2005. – V 44 (17). – P. 6591-6598.

184. Пат. 2564360 Российская федерация, МПК C01F7/22, C01F7/30. Способ получения глинозема / А.С. Сенюта, А.В. Панов ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр». - №2013151917/05 от 01.08.2012; опубл.27.09.2015, Бюл. № 27. – 6 с.

185. Vetchinkina, T.N. Physicochemical properties of the alumina produced by alkaline and acidic methods / T.N. Vetchinkina // Russian Metallurgy (Metally). – 2009. – V 2. – P. 120-128.

186. Ветчинкина, Т.Н. Фазовые превращения при термообработке гидроксидов и кристаллогидратов алюминия / Т.Н. Ветчинкина // Химическая технология. – 2009. – №6. – С. 342-349.
187. Petzold, D. Thermoanalytische Untersuchungen zur Bildung kristalliner Al_2O_3 -Formen bei der thermischen Zersetzung von Aluminiumchloridhexahydrat / D. Petzold, R. Naumann // Journal of Thermal Analysis. – 1981. – V 20 (1). – P. 71-86.
188. Москвитин, В.И. Metallургия легких металлов / В.И. Москвитин, И.В. Николаев, Б.А. Фомин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2005. 416 с.
189. Park, K.Y. Manufacture of low-soda alumina from clay / K.Y. Park, J. Jeong // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1996. – V 35 (11). – P. 4379-4385.
190. Elsner, D. Alumina via hydrochloric acid leaching of high silica bauxites - process development / D. Elsner, D.H. Jenkins, H.N. Sinha // Light Metals: AIME Annual Meeting: abstr. – Warrendale, Pennsylvania, USA. 1984. – P. 411-429.
191. The quality of alumina produced by the hydrochloric acid process and potential for improvement / A. Suss, A. Senyuta, M. Kravchenya, A. Smirnov, A. Panov // ICSOBA: abstr. – Dubai, UAE. 2015. – 8 p.
192. ГОСТ 30558-98 Глинозем металлургический. Технические условия. – М. : Изд-во стандартов, 2000.
193. Садыхов, Г.Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана: дис. ... докт. техн. наук: 05.16.02 / Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы. – Москва, 2001. – 316 с
194. Садыхов, Г.Б. Получение игольчатого волластонита при каталитическом автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком / Г. Б. Садыхов, Ю. В. Заблоцкая, К. Г. Анисонян, Д. Ю. Копьев, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко // Перспективные материалы. – 2015. – №1. – С. 65-71.

195. Заблочкая, Ю.В. Автоклавное обескремнивание лейкоксового концентрата гидроксидом кальция с получением искусственного рутила: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Заблочкая Юлия Витальевна. – Москва, 2015. – 136 с.

196. Стеклоэмаль WWG Pfaudler World Wide Glass синяя/белая [Электронный ресурс] / Pfaudler Werke GmbH. – Режим доступа: <http://pfaudler.ru/glasteel/wwg.html>

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Термодинамические величины веществ при 298К

Вещество	- ΔH_{298}° , кДж/моль	- ΔG_{298}° , кДж/моль	Источник данных
Водный раствор			
Al^{3+}	-682,602	-490,310	[166]
$Al(OH)^{2+}$	-878,945	-698,658	-«-
$Al(OH)_{3aq}$	-1271,500	-1107,379	-«-
$Al(OH)_4^{-}$	-1504,273	-1305,487	-«-
$Al(OH)_2^{+}$	-1045,606	-904,597	-«-
$AlCl_2^{+}$	-860,529	-748,170	[164]
$AlCl_3^{*}$	-1013,091	-877,980	-«-
$AlCl_2(OH)$	-	-1040,498	-«-
$AlCl(OH)_2$	-	-965,606	-«-
$AlCl_4^{-}$	-1165,658	-1007,799	-«-
$AlCl_5^{2-}$	-1318,224	-1137,614	-«-
AlO^{+}	-715,045	-661,858	[166]
Al_2O^{-}	-929,371	-831,331	-«-
$HAIO_2$	-951,860	-869,016	-«-
$CaHSiO_3^{+}$	-1686,608	-1574,435	-«-
Ca^{2+}	-543,083	-552790	-«-
$CaCl^{+}$	-705,451	-682,410	-«-
$CaCl_2$	-883,075	-811,696	-«-
$CaOH^{+}$	-751,446	-716,719	-«-
Na^{+}	-240,299	-261,880	-«-
$NaCl$	-402,333	-388,735	-«-
$NaHSiO_3$	-1397,012	-1288,211	-«-

NaOH	-469,863	-417,981	-«-
CO ₂	-413,797	-385,974	-«-
CO ₃ ²⁻	-675,234	-527,983	-«-
Cl ⁻	-167,079	-131,289	-«-
ClO ⁻	-107,110	-36,819	-«-
Fe ²⁺	-92,257	-91,504	-«-
Fe ³⁺	-49,580	-17,238	-«-
FeCl ⁺	-256,311	-221,877	-«-
FeCl ²⁺	-212,360	-156,975	-«-
FeCl ₂	-328,402	-307,440	-«-
FeO	-263,382	-212,212	-«-
FeO ⁺	-255,224	-222,170	-«-
FeO ₂ ⁻	-463,168	-368,192	-«-
FeOH ⁺	-326,686	-275,516	-«-
FeOH ²⁺	-292,880	-241,835	-«-
Fe(OH) ₂ ⁺	-44,771	-443,303	-«-
Fe(OH) ₃	-587,810	-648,754	-«-
Fe(OH) ₄ ⁻	-848,795	-835,528	-«-
FeCl ₂ ⁺	-392,584	-285,168	-«-
FeCl ₃	-505,209	-410,299	-«-
FeCl ₄ ⁻	-623,311	-530,811	-«-
HCO ₃ ⁻	-689,933	-586,939	-«-
HCl	-175,953	-127,235	-«-
HClO	-120,917	-79,914	-«-
HFeO ₂	-503,335	-423,002	-«-
HNO ₂	-119,244	-50,626	-«-
HNO ₃	-120,348	-35,363	-«-
N ₂	-10,439	-18,187	-«-
NO ₂ ⁻	-104,600	-32,316	-«-

NO_3^-	-118,481	-43,521	-«-
O_2	-12,133	-16,543	-«-
SiO_2	-877,698	-833,410	-«-
H_3SiO_3^+	-1224,255	-1080,798	-«-
H_3SiO_4^-	-1382,067	-1252,999	-«-
H_4SiO_4	-1457,647	-1309,801	-«-
OH^-	-230,023	-157,297	-«-
H_2O	-191,166	-134,013	-«-
Газовая фаза			
CO_2	-393,505	-394,383	[167]
CO	-110,541	-131,277	-«-
H_2O	-241,835	-228,613	-«-
O_3	142,674	162,799	-«-
HCl	-92,299	-95,269	-«-
NO	90,374	86,692	-«-
NO_2	33,848	51,965	-«-
N_2O	81,546	103,637	-«-
Конденсированные фазы			
Бемит $\text{AlO}(\text{OH})$	-983,566	-908,974	[168]
Гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$	-1293,127	-1155,486	-«-
Каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	-4109,612	-3789,088	-«-
Метакаолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	-3211,199	-3009,802	-«-
Гетит FeOOH	-	-488,816	-«-
Гематит Fe_2O_3	-	-742,099	-«-
Щелочь NaOH	-425,609	-379,526	[166]
Кварц SiO_2	-910,647	-856,238	-«-
Карбонат кальция CaCO_3	-1207,301	-1129,177	-«-
Известь CaO	-635,089	-604,027	-«-

Результаты термодинамического расчета обжига бемит-каолинитового боксита

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

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2558122

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННОГО КОАГУЛЯНТА
ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014120003

Приоритет изобретения **19 мая 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **30 июня 2015 г.**

Срок действия патента истекает **19 мая 2034 г.**

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий





**ФОНД СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ МАЛЫХ ФОРМ ПРЕДПРИЯТИЙ
В НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ СФЕРЕ**

Федеральное государственное бюджетное учреждение

119034, Москва,
3-й Обыденский пер., д.1, стр.5

тел. +7 (495) 231-1901
факс +7 (495) 231-1902
www.fasie.ru // E-mail: info@fasie.ru

2.2. 09. 2016 № 617/1

В Диссертационный Совет
Д.002.060.03
ИМЕТ РАН
119334 Москва, Ленинский пр-т, 49

о планируемом использовании
результатов работ Валеева Д.В.

Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере подтверждает, что участник программы УМНИК Валеев Дмитрий Вадимович выполнил НИОКР на тему: «Разработка физико-химических и технологических основ комплексной переработки бокситов Северонежского месторождения солянокислотным методом» (договора 131 ЗГУ/2014 и 6900ГУ/2015) с общим объёмом финансирования 400 тыс. руб.

Валеев Д.В. стал также победителем Всероссийского конкурса молодёжных проектов, направленных на развитие регионов Российской Федерации, «ПРО: Регион - 2015» с рекомендацией к участию в программе Старт. Заявка Валеева Д.В. № С1-15079 по теме «Солянокислотная технология получения глинозема из отечественного высококремнистого сырья» была рекомендована к финансированию Конкурсной комиссией (заседание Дирекции № 3 от 12 мая 2016 года). Объём финансирования первого этапа НИОКР программы Старт (договор 1409ГС1/22707) составляет 2 млн. руб.

При практической реализации проекта планируется выручка от продаж полученного продукта в объёме 30 млн. руб. Это свидетельствует об экономической эффективности работ по данной тематике, выполняемых Валеевым Д.В., в том числе и в квалификационных целях (диссертация по специальности 05.16.02) помимо удовлетворения требований энергоэффективности и импортозамещения разрабатываемых процессов и продуктов.

Заместитель генерального директора



А.В. Микитась