

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт новых материалов и технологий
Научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки
минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов

Кафедра «Металлургия цветных металлов»



На правах рукописи

Шопперт Андрей Андреевич

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ БОКСИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ В ЦИКЛЕ БАЙЕРА

2.6.2. Metallurgy of black, colored and rare metals

Диссертация на соискание ученой степени доктора
технических наук

Научный консультант –
доктор технических наук,
профессор
Логинова Ирина Викторовна

Екатеринбург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1.1 Технологии, направленные на снижение объема образования красного шлама	20
1.1.1 Восстановительный обжиг	21
1.1.2 Восстановительная плавка	23
1.1.3 Сплавление со щелочью или обработка высококонцентрированным щелочным раствором	26
1.2 Химические формы соединений железа в боксите и их фазовые превращения в ходе модифицированного способа Байера	29
1.2.1 Способы интенсификации выщелачивания алюминия по способу Байера из высокожелезистых бокситов	30
1.2.2 Кондиционирование красного шлама с использованием восстановительного выщелачивания	37
1.3 Электрохимические методы восстановления соединений железа	39
1.4 Возможные пути использования процесса электровосстановления соединений железа в технологии производства глинозема	41
1.5 Выводы по первой главе	44
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
2.1 Объекты исследования	46
2.2. Химические реактивы	46
2.3. Методика проведения экспериментов	48
2.4. Методика проведения анализов	53
2.5. Методика проведения расчетов	54

ГЛАВА 3. КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ КРАСНОГО ШЛАМА
ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПУТЕМ МАГНЕТИЗАЦИИ
МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОМ
ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ..... 61

3.1 Магнетизация красного шлама и песков завода Фригия в растворе
каустической щелочи при атмосферном давлении с использованием
сульфата железа (II) 65

3.1.2 Влияние параметров выщелачивания на извлечение Al и содержание
Fe и Na в твердом остатке..... 74

3.1.3 Исследование кинетики извлечения алюминия из различных фаз при
восстановительном выщелачивании песков..... 78

3.1.4 Характеристика твердого остатка от выщелачивания КШ и песков в
присутствии железа (II) 82

3.2 Магнетизация железосодержащих минералов при переработке бокситов
Среднего Тимана в растворе каустической щелочи в присутствии железа
(II)..... 91

3.2.1 Исследование физико-химических характеристик боксита Среднего
Тимана 91

3.2.2. Изучение влияния параметров автоклавного выщелачивания
боксита Среднего Тимана на кинетику извлечения алюминия и
разложения шамозита 98

3.2.3 Предварительное обескремнивание боксита Среднего Тимана
высококонтрированным раствором NaOH 104

3.2.4. Исследование возможности выщелачивания алюминия из
предварительно обескремненного боксита с получением магнетитового
концентрата 120

3.3 Выводы по 3 главе..... 129

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ БОКСИТА

С ПРИМЕНЕНИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТНОГО РАСТВОРА	133
4.1 Вольтамперометрические измерения при электровосстановлении железосодержащих минералов, входящих в состав боксита СТБР, в оборотном растворе процесса Байера	135
4.2 Вольтамперометрические измерения при электровосстановлении гематита из боксита с использованием щелочного раствора с концентрацией 400 г/дм ³ Na ₂ O	139
4.3 Электровосстановление железосодержащих минералов боксита с использованием сгущенной пульпы и сетчатого токоподвода (объемный катод)	144
4.4 Исследование свойств твердых продуктов, полученных при электровосстановлении железосодержащих минералов при различных параметрах электролиза	154
4.5 Изучение механизма процесса восстановления железосодержащих минералов с использованием неизмельченного образца боксита	162
4.6 Вывод по 4 главе	171
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ СТЕПЕНИ РАЗЛОЖЕНИЯ ЩЕЛОЧНО-АЛЮМИНАТНОГО РАСТВОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО ОБОРОТНОГО РАСТВОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ АКТИВНОЙ ЗАТРАВКИ	173
5.1 Получение активного гидроксида алюминия при разложении щелочно- алюминатного раствора с добавлением солей алюминия	176
5.1.1 Получение активной затравки	176
5.1.2 Кинетика разложения щелочно-алюминатного раствора при введении активной агломерированной затравки	180
5.1.3 Характеристика твердого продукта	192
5.2 Влияние количества активной затравки и способа ее приготовления на степень разложения щелочно-алюминатного раствора, гранулометрический состав и морфологию получаемого продукта	195

5.3 Влияние концентрации Na_2O_k на степень разложения раствора при введении активной затравки	223
5.4 Изучение кинетики процесса разложения щелочно-алюминатного раствора при использовании активной байеритовой затравки	225
5.4.1 Изучение кинетики процесса разложения щелочно-алюминатного раствора при использовании активной байеритовой затравки в количестве $0,1 \text{ г/дм}^3$	225
5.4.2 Изучение кинетики процесса разложения щелочно-алюминатного раствора при использовании $1,0 \text{ г/дм}^3$ активной синтетической затравки	228
5.5 Выводы по пятой главе	231
ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ БОКСИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА И ОЦЕНКА ЕЕ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ	235
6.1 Технология переработки боксита СТБР с применением электролиза для восстановления гематита и шамозита в высокомодульном обратном щелочно-алюминатном растворе	236
6.2 Установка для получения активного, содержащего байерит, гидроксида алюминия в промышленных масштабах	239
6.3 Оценка экономической эффективности предлагаемой технологии переработки бокситов	241
6.3.1 Расчёт инвестиций	242
6.3.2 Расчёт себестоимости продукции по изменяющимся статьям затрат	243
6.3.3. Расчёт прибыли от реализации проекта	245
6.3.4 Финансовый план	246
6.4 Выводы по 6 главе	246
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	247

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	254
Приложение А. Финансовый план	281
Приложение Б. Протокол технического совещания по результатам проведения промышленных испытаний	282
Приложение В. Акт внедрения	284

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Основным методом получения глинозема во всем мире остается способ Байера, который был разработан уже более 100 лет назад для переработки бокситов путем щелочного гидрOMETаллургического извлечения алюминия из высококачественного глиноземсодержащего сырья с низким содержанием кремнезема, где кремневый модуль (массовое отношение Al_2O_3 к SiO_2) составляет менее 7 ед.

При выщелачивании бокситов по способу Байера вместе с алюминием на первой стадии в щелочно-алюминатный раствор также переходит и кремний. Затем растворенный кремний взаимодействует с алюминатными ионами ($Al(OH)_4^-$) с образованием продукта обескремнивания – гидроалюмосиликата натрия (ГАСН, $Na_6[Al_6Si_6O_{24}] \cdot Na_2X$, где X представляет собой различные неорганические анионы, чаще всего сульфатные, карбонатные, хлоридные, алюминатные и т.д.). Для снижения потерь каустической щелочи и исключения образования пленок титаната натрия при переработке бокситов используют известь, что приводит к значительному увеличению выхода красного шлама и повышает потери алюминия.

Потери каустической щелочи и алюминия при образовании ГАСНа определяют экономическую эффективность переработки боксита по способу Байера. Бокситы с кремневым модулем менее 7 ед. и тем более алюмосиликатное сырье, где отношение Al_2O_3 к SiO_2 менее 1, с этой точки зрения экономически выгоднее перерабатывать по способу спекания, где кремнезем связывается с кальцием в двухкальциевый силикат при температурах более 1100 °С, что приводит к существенному повышению энергозатрат и дальнейшему увеличению выхода красного шлама, который

может оказывать пагубное воздействие на окружающую среду (г. Айка, Венгрия, 2010 г.).

Следствием образования ГАСНа и искусственного введения извести являются снижение содержания железа в красном шламе (до 35 %), повышенный расход каустической щелочи (до 100 кг/т глинозема), низкое извлечение глинозема – не более 85–90 %, а значит и его повышенное содержание в красном шламе – до 10–15 %. Как следствие образующийся по существующей технологии Байера красный шлам оказывается непригоден для извлечения из него ценных компонентов, в том числе редкоземельных, содержание которых в красном шламе в несколько раз превышает среднее значение для земной коры.

Значительное число исследований в области снижения количества образующегося красного шлама, проведенных в последние годы и касающихся этой проблемы, свидетельствуют с одной стороны о ее важности, а с другой – о трудностях, возникающих из-за особенностей переработки бокситового сырья щелочным методом с добавлением большого количества извести. Поэтому актуально дальнейшее совершенствование теории и технологий глиноземного производства, а также изыскание новых методов переработки бокситового сырья, оптимизации существующего цикла Байера, повышающих степень извлечения алюминия и приводящих к значительному сокращению количества красного шлама или полному исключению его образования.

Перспективными с точки зрения комплексности переработки и экологичности процессов представляются гидрометаллургические методы, которые позволяют переводить железо и кремний, входящие в состав бокситов в виде различных минералов, в новые фазы с низким содержанием щелочноземельных элементов и алюминия.

Степень разработанности проблемы исследования. Проблемой повышения комплексности переработки бокситов и получения ценных продуктов из красного шлама занималось большое количество как отечественных, так и зарубежных ученых-исследователей.

Существенный вклад в развитие теории и практики переработки глинозёмсодержащего сырья внесли известные российские и советские учёные: А.Н. Кузнецов, В.А. Мазель, С.И. Кузнецов, В.А. Деревянкин, А.И. Лайнер, В.Д. Пономарёв, В.С. Сажин, М.Н. Смирнов, Л.П. Ни, Н.И. Ерёмин, В.М. Сизяков, В.Я. Абрамов, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер, А.И. Алексеев, Бричкин В.Н. и другие. Заметным вкладом являются работы, выполненные научными школами Санкт-Петербургского горного университета, ВАМИ, УГТУ-УПИ (УрФУ), ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, ИМЕТ УрО РАН, ИХТРЭМС КНЦ РАН, Института твёрдого тела УрО РАН, ИТЦ РУСАЛ. В то же время данные работы были направлены на комплексную переработку алюмосиликатного сырья и получение ценных продуктов из уже образовавшегося красного шлама способа Байера. Исследования возможности комплексной переработки бокситов без образования красного шлама приведены в работах Логиновой И.В., Дубовикова О.А. и ученых-исследователей из КНР (Сяобин Ли и др.). Однако предлагаемые способы отличаются сложностью технологических операций или дороговизной используемых реагентов, что не позволяет рекомендовать единого рентабельного метода для переработки различного бокситового сырья.

Цель работы. Научное обоснование и разработка технологии повышения степени извлечения алюминия и концентрирования железа в твердом остатке при переработке бокситов в цикле Байера с использованием восстановительного выщелачивания и электролиза в щелочных средах для получения кондиционного красного шлама, пригодного для дальнейшего получения железа и извлечения редкоземельных элементов.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

– выявление новых закономерностей взаимодействия минералов алюминия, кремния и железа, находящихся в бокситах, с каустической щелочью при повышенных концентрациях и атмосферном давлении в зависимости от состава самого боксита, отношения Ж:Т, добавки железа (II), температуры и состава растворов;

– изучение кинетики процессов глубокого обескремнивания бокситов концентрированным раствором каустической щелочи в присутствии железа (II);

– разработка теоретических основ и изучение возможности применения на практике процесса выщелачивания боксита при одновременном восстановлении железосодержащих минералов электролизом;

– получение новых данных на основе поляризационных исследований процесса электролитического восстановления железосодержащих минералов, входящих в состав боксита, с использованием электролизера различной конфигурации;

– создание цифровых двойников процессов обескремнивания и восстановительного выщелачивания боксита при помощи нейронных сетей, машинного обучения для последующего использования в целях оптимизации и автоматизации процессов;

– исследование возможности глубокого разложения пересыщенного щелочно-алюминатного раствора для повышения продуктивности раствора и эффективности последующего восстановительного выщелачивания, проводимого с использованием высокомолекулярных алюминатных растворов;

– оценка экономической эффективности разработанной технологии извлечения алюминия из бемитового боксита с использованием восстановительного выщелачивания, электролитического восстановления

железосодержащих минералов и последующего глубокого разложения щелочно-алюминатного раствора.

Научная новизна:

1. Впервые показана возможность низкотемпературной магнетизации (перевода в магнетит) основных железосодержащих минералов, входящих в состав различных бокситов, путем атмосферного выщелачивания раствором с концентрацией более $330 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ в присутствии соединений железа (II). Установлено, что при этом достигается полная магнетизация алюмогетита и алюмогематита, которые вскрываются в процессе Байера только при температурах более $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. На основании кинетических исследований впервые показано, что при восстановительном выщелачивании растворение гидроксидов алюминия, извлечение алюминия из алюмогетита и алюмогематита протекают в кинетической режиме, а из продуктов обескремнивания раствора – в диффузионном режиме, что подтверждается выведенными уравнениями на основе модели сжимающегося ядра.

3. Доказана возможность полного растворения бемита в процессе атмосферного выщелачивания предварительно обескремненного в присутствии железа (II) боксита Средне Тиманского месторождения (СТБР). Показано, что в результате выщелачивания образуется магнетитовый красный шлам с повышенным содержанием редкоземельных элементов и железа.

4. Впервые выявлено, что при восстановительном выщелачивании боксита с использованием электролиза в водных растворах каустической щелочи и обратном растворе процесса Байера в зависимости от условий проведения электролитического восстановления железосодержащих минералов боксита возможно получение как элементного железа, так и магнетита.

5. Доказано, что использование объемного катода (сгущение бокситовой пульпы на поверхности металлической токоподводящей сетке) позволяет повысить выход по току до 80 % и более при восстановлении железосодержащих минералов до магнетита на 40–50 %. При этом восстановление минералов железа, особенно шамозита и алюмогематита, позволяет значительно интенсифицировать процесс растворения алюминия. Степень извлечения алюминия из обескремненного боксита после 1 ч электролитического восстановления может достигать более 98 %.

6. Впервые обоснован механизм электролитического восстановления железосодержащих минералов с использованием компактного образца боксита. Выявлено, что процесс восстановления может протекать как твердофазно, так и за счет восстановления находящихся в растворе гидроксокомплексов железа. Взаимодействие гидроксокомплексов железа (II) с гематитом также может приводить к образованию магнетита.

7. Установлено, что использование активной затравки с поверхностью более 30 м²/г позволяет снять диффузионные ограничения и ускорить процесс разложения щелочно-алюминатного раствора в несколько раз, что может быть использовано для получения высокомолекулярного щелочно-алюминатного раствора, необходимого для повышения эффективности электролитического восстановления железосодержащих минералов боксита.

8. Впервые показана возможность повышения степени разложения щелочно-алюминатного раствора на 5–10 % по сравнению со стандартной декомпозицией способа Байера путем введения 0,1–1,0 г/дм³ активного байеритсодержащего гидроксида алюминия при одновременном получении крупнодисперсного продукта.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования:

Совокупность полученных в работе данных позволяет расширить и углубить теоретические основы процессов восстановительного выщелачивания различных видов бокситов с получением кондиционного красного шлама.

Полученные в результате исследования научные и практические данные могут служить фундаментальной основой для разработки нового способа переработки бокситов с использованием электролитического восстановления минералов железа.

Разработана, апробирована в опытно-промышленных масштабах и планируется к внедрению технология с применением активной затравки для повышения степени разложения раствора при одновременной стабилизации гранулометрического состава продукта на заводах АО «РУСАЛ Урал».

Методология и методы диссертационного исследования.

Исследования выполнены в лабораторном, укрупненно-лабораторном и опытно-промышленном масштабах. Используются методы планирования эксперимента, математического моделирования, пакеты компьютерных программ управления, сбора данных и обработки результатов с применением искусственных нейронных сетей.

Для описания кинетики гетерогенных реакций с участием непористых материалов применены модели сжимающегося ядра.

Исследование трансформации железосодержащих минералов в ходе восстановительного выщелачивания изучалось с применением мёссбауэровской спектроскопии.

При анализе исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов изучаемых процессов использовали аттестованные физико-химические методы: рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФюА – Axios

MAX, Panalytical), рентгенофазового анализа (РФА – Difrei-401, АО "Научные приборы"), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС - NexION 300S, PerkinElmer), сканирующей микроскопии (СЭМ – Vega 3, TESCAN) с приставкой для энергодисперсионного спектрального анализа (ЭДС – приставка INCA Energy 450, OXFORD instruments) и т.д.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных сертифицированных физико-химических методик исследования и методов анализа, непротиворечивостью полученных результатов и выводов, сходимостью теоретических и экспериментальных результатов, подтверждённых испытаниями в заводской лаборатории, применением методов математической статистики для систематизации экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту:

1. Для повышения эффективности переработки бокситов необходимо проводить выщелачивание с одновременными фазовыми превращениями железосодержащих минералов, что позволяет извлекать алюминий из алюмогетита и алюмогематита, а также железистых алюмосиликатов.

2. С целью повышения эффективности переработки низкокачественных бокситов месторождения Среднего Тимана необходимо проводить предварительное обескремнивание боксита с одновременной магнетизацией шамозита, что позволяет повысить кремневый модуль до 20 и более, и, тем самым, повысить извлечение глинозема с 80–85 % до 95–98 %.

3. Для минимизации расходов на магнетизацию железосодержащих минералов можно использовать процесс электрохимического восстановления в щелочных средах.

4. Одновременное щелочное обескремнивание боксита и электролитическое восстановление железосодержащих минералов с

использованием объемного катода до магнетита позволяет интенсифицировать последующее извлечение алюминия и получать кондиционный красный шлам при выходе по току более 80 %.

5. Использование активного затравочного гидроксида алюминия (с удельной площадью поверхности более 30 м²/г), содержащего байерит, позволяет снизить диффузионные ограничения в процессе декомпозиции щелочно-алюминатного раствора. Добавка активного затравочного гидроксида алюминия в количестве 0,1–1,0 г/дм³ алюминатного раствора позволяет стабилизировать гранулометрический состав продукционного гидроксида алюминия и повысить степень разложения на 5–10 %.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: «The International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium (ICSOBA)», г. Красноярск, 2019 г., г. Манама, Бахрейн, 2021 г., г. Афины, Греция, 2022 г.; «International Ore Preparation Symposium (IMPS)», г. Стамбул, Турция, 2022 г.; международная Конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени член-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова, г. Красноярск, 2022 г.; «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований (Техноген)», г. Екатеринбург, 2017, 2019, 2021 гг.; «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения)», С-Петербург, 2016 г., Красноярск, 2017 г.; «Цветные металлы и минералы», г. Красноярск, 2018, 2019 гг.; Международная научно-техническая конференция, посвященная 100-летию со дня рождения С.И. Кузнецова, г. Екатеринбург, 2018 г.

Личный вклад соискателя. Научно-теоретическое обоснование основных положений, определение цели и формирование направлений

исследования, постановка и непосредственное участие в экспериментах, укрупненно-лабораторных и промышленных испытаниях, анализ и обобщение полученных данных, подготовка научных публикаций, технико-экономическая оценка эффективности предлагаемых технологий.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 41 работа, включая 23 научные статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 21 статья, опубликована в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science (WoS); 5 патентов Российской Федерации на изобретения и полезную модель.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 284 страницах, состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы из 253 наименований, 3 приложений.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БОКСИТОВОГО СЫРЬЯ, КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВХОДЯЩИХ В ЕГО СОСТАВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Глинозем является критическим материалом для экономического развития страны, находит применение в авиации, электронике, строительстве, материаловедении, химической медицине и других областях [1-4]. Установленная мировая производительность глиноземных заводов в 2021 году достигла более 135 миллионов тонн [5,6]. При этом более 90 % производства глинозема приходится на бокситы, перерабатываемые по способу Байера, а сырье делится на диаспоровые, бемитовые и гиббситовые бокситы [7]. Сначала исходное сырье измельчается до размеров, необходимых для эффективного выщелачивания в зависимости от типа боксита при одновременном смешивании с оборотным раствором (мокрый размол). Затем полученную пульпу выдерживают при температуре от 95 до 105 °С в перемешивающих реакторах в течение нескольких часов для перевода активного кремнезема в гидроалюмосиликат натрия (ГАСН) [8], что позволяет предотвратить зарастание стенок автоклавов и завершить процесс обескремнивания раствора до разделения твердых и жидких продуктов выщелачивания. После предварительной выдержки пульпу нагревают для перевода в раствор алюминия, применяя температуру выщелачивания 108-150 °С, 220-240 °С и 240-270 °С, в зависимости от природы перерабатываемого боксита: гиббсит, бемит и диаспор, соответственно [9]. «Варенная пульпа» отделяется от твердого остатка путем сгущения или фильтрации. Полученный раствор алюмината натрия охлаждают и отправляют на осаждение гидроксида алюминия при добавлении

затравочного гиббсита [10] (процесс декомпозиции). Отработанный (маточный) щелочно-алюминатный раствор рециркулируют посредством выпаривания, что позволяет повысить эффективность выщелачивания бемитовых и диаспоровых бокситов при использовании растворов с большей концентрацией Na_2O . Гидроксид алюминия, полученный на стадии декомпозиции, промывают, а затем прокаливают при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ для получения глинозема. Следовательно, основное сырье и вспомогательные материалы по способу Байера, такие как вода и газ, могут использоваться по замкнутому циклу. Единственным воздействием на окружающую среду является большое количество твердого остатка выщелачивания – красного шлама [11-13], который Байер предлагал использовать для получения железа. Однако красный шлам содержит большое количество каустической щелочи и других примесей, что делает его не пригодным для производства железа.

За последние несколько десятилетий исследователи разработали множество методов утилизации красного шлама [14,15]. Красный шлам исследовался в качестве адсорбента для удаления тяжелых металлов из водных растворов [16,17], производства катализаторов [18,19] и очистки газов [20,21]. Кроме того, многие исследователи рассматривали вопрос извлечения ценных компонентов из красного шлама [22,23]. Лю и др. [24] исследовали возможность извлечения из красного шлама ценных элементов и использования остатков извлечения в качестве сырья для получения редкоземельных элементов (РЗЭ). Несколько исследователей изучали извлечение РЗЭ из красного шлама наряду с другими ценными металлами [25-27]. Ханна и др. [28] оценили пригодность красного шлама в качестве сырья для получения железа и кратко рассмотрели его использование в некоторых коммерческих и промышленных технологиях. Однако данные способы утилизации красного шлама не нашли крупномасштабного применения. Наиболее перспективными представляются технологии, которые включают возможность сокращения количества красного шлама,

образующегося в процессе переработки бокситов, и получение красного шлама, который может быть эффективно использован. В 2021 году мировое использование бокситов достигло порядка 400 миллионов тонн [29]. Следует отметить, что значительная часть гиббситовых и бемитовых бокситов, из которых получают более 80 % глинозема во всем мире, содержит много железа. Ежегодный объем образующегося при переработке высокожелезистых бокситов красного шлама с использованием способа Байера составляет почти 100 миллионов тонн. Однако эффективное использование минералов железа из-за высокого содержания примесей проблематично, в результате чего степень утилизации красного шлама не превышает 8–10 %. Поэтому основной целью данной главы является обзор существующей литературы по снижению объемов отходов, образующихся при выщелачивании бокситов, и перспективных технологий комплексной переработки алюминийсодержащего сырья, а также выяснение критических барьеров и направлений исследований и разработок, которые направлены на получение из красного шлама металлического железа.

Минеральный и химический составы красного шлама, получаемого на разных заводах в мире, сильно отличаются [49]. Качество и количество красного шлама, производимого на глиноземном заводе, в основном зависит от типа бокситов и способа переработки. Количество образующегося красного шлама на т произведенного глинозема колеблется от 0,7 до 2,0 т [50,51]. Всего к 2022 году накоплено порядка 4 млрд т красного шлама. Большая часть красного шлама складировается на шламовых полях, и менее 5–10 % красного шлама используется для получения ценных продуктов [9,52].

Красный шлам содержит большое количество щелочи, тяжелые металлы и следы радиоактивных элементов, что создает серьезные экологические и природоохранные проблемы в районах его складирования [53-55]. Мелкие частицы красного шлама на поверхности отвалов легко образуют пыль, вызывая загрязнение воздуха. В отвалах красного шлама

существует потенциальный риск разрушения плотины, что может приводить к экологическим катастрофам при разрушении дамб [56,57]. В 2010 году около 700 000 м³ красного шлама было сброшено в г. Айка, Венгрия. Десять человек погибли, сотни получили серьезные травмы, было уничтожено около 40 км² сельскохозяйственных угодий [58]. В последние годы также произошло несколько аварий с загрязнением подземных и поверхностных вод, вызванных сбросами красного шлама [59,60]. В 2018 году сильный дождь вызвал переполнение резервуара красного шлама, что привело к загрязнению почвы и превышению содержания алюминия и свинца в питьевой воде [11]. Проблема образования красного шлама привлекает значительное внимание со стороны глиноземной промышленности и государств. На протяжении десятилетий Международная алюминиевая ассоциация включала обогащение бокситов, экономическое использование и инертную обработку красного шлама в приоритетные темы исследований Дорожной карты глиноземных технологий [61].

1.1 Технологии, направленные на снижение объема образования красного шлама

Многие исследователи провели значительную работу в области теории и технологии, чтобы получить экологически чистый красный шлам или уменьшить выбросы красного шлама в процессе получения глинозема. Были предприняты попытки разработки небайеровских методов, таких как восстановительная плавка, восстановительный обжиг, использование сплавления с солями и щелочью, обжиг с сульфатом аммония, кислотные методы и способ кальцификации-карбонизации для повышения комплексности использования бокситов.

1.1.1 Восстановительный обжиг

По данному методу восстанавливают оксиды железа (такие как гематит и гетит) из высокожелезистого боксита до магнетита/металла путем использования твердых или газообразных восстановителей при высокой температуре. Затем железо извлекается при помощи магнитной сепарации [62]. Глинозем из хвостов извлекается путем кислотного или щелочного выщелачивания. Во время восстановительного обжига обычно добавляют соли натрия (сульфат натрия или карбонат натрия) для протекания реакции с Al_2O_3 и SiO_2 в боксите, чтобы ускорить разрушение структуры минералов боксита и способствовать восстановлению оксидов железа и росту зерен железа [63,64]. Принципиальная технологическая схема показана на рисунке 1.1.

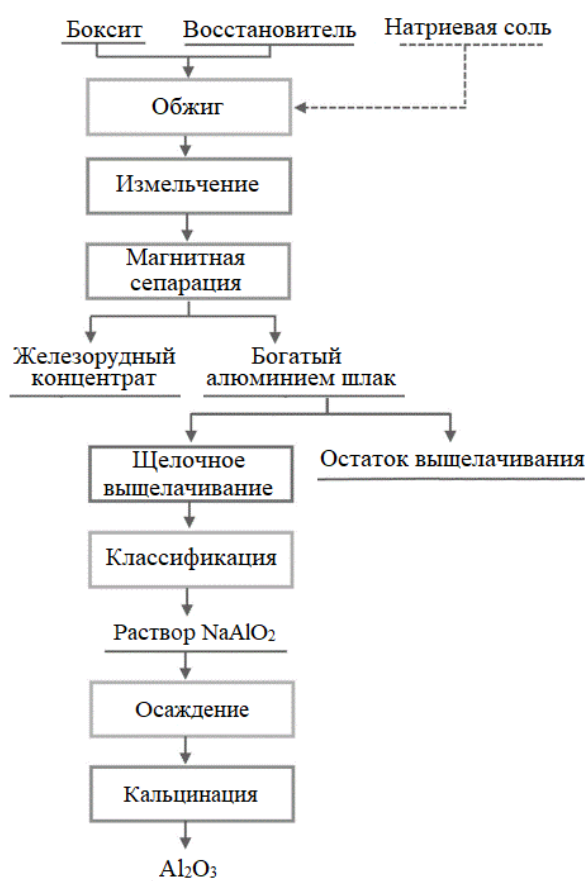


Рисунок 1.1 – Принципиальная технологическая схема процесса восстановительного обжига

За последние десятилетия было проведено большое количество исследований по использованию различных вариантов восстановительного обжига для переработки бокситов. Например, в работе Гу и др. [65] было изучено отделение железа от мелких фракций высокожелезистых бокситов путем восстановления и магнитной сепарации. В результате выявлено, что содержание алюминия в немагнитных хвостах достигает 53,30 %, а степень удаления железа – 60,15 % после восстановительного обжига при 1000 °С в течение 20 мин с последующей магнитной сепарацией. Кроме того, многие исследования проводились по восстановлению железосодержащих минералов бокситов в условиях микроволнового нагрева, и восстановление оксида железа происходит быстрее благодаря более высокой скорости нагрева [66,67].

Пиклз и др. [68] показали, что содержание глинозема в немагнитной фракции при добавлении 1 г древесного угля к 27,5 г боксита с последующим обжигом при 800 °С в течение 18 мин может достигать 85 %. Юань и др. [69] проводили обработку боксита при помощи предварительного обжига на воздухе и обжига в кипящем слое в атмосфере водорода с последующей магнитной сепарацией. Извлечение глинозема составило 80,64 %, а степень удаления железа из немагнитной фракции при температуре предварительного обжига 750 °С в течение 30 мин и последующим обжиге суспензии при температуре 600 °С в течение 4 мин – 85,32 %.

Таким образом, восстановительным обжигом с последующей магнитной сепарацией возможно отделить железо от боксита, а процесс выщелачивания позволяет извлечь глинозем из хвостов [70]. Этот процесс характеризуется низкими энергопотреблением и стоимостью по сравнению с восстановительной плавкой, однако восстановительный обжиг-магнитная сепарация-выщелачивание имеет проблемы, связанные с длительностью процесса и низкой общей степенью извлечения глинозема и железа.

1.1.2 Восстановительная плавка

В 1927 году Педерсен предложил метод [71] извлечения глинозема из бокситов, который стал известен как "процесс Педерсена". Упрощенная схема материального потока типичного процесса Педерсена показана на рисунке 1.2 [72]. В процессе Педерсена бокситы плавятся с использованием кокса в качестве восстановителя и извести в качестве флюса в печах сопротивления, электродуговых, плазменных и вертикальных трубчатых печах. В результате процесса получают шлак, содержащий в качестве основной фазы алюминат кальция (основной продукт) и чугун в качестве побочного продукта, который можно повторно использовать в сталелитейной промышленности. Шлак подвергается дроблению и выщелачивается раствором соды для извлечения глинозема. После выщелачивания полученный остаток можно использовать для производства удобрений и цемента. Осаждение гидроксидов алюминия, как и при производстве глинозема по способу спекания, осуществляется путем карбонизации алюминатного раствора. Полученный содовый раствор возвращается в процесс выщелачивания, а гидроксид алюминия прокаливается до Al_2O_3 .

Этот способ эксплуатировался в промышленных масштабах в Хейангере, Норвегия, с 1928 по 1969 годы с объемом производства 17 000 тонн в год и впоследствии был закрыт по экономическим причинам [73]. В последнее время в рамках проекта ENSUREAL были проведены значительные исследования по модернизации процесса Педерсена для обеспечения безотходного производства глинозема в Европе, включающие пирометаллургическую и гидрометаллургическую части. Исследования большинства авторов были сосредоточены на пирометаллургическом процессе, особенно на плавильно-восстановительном процессе для

переработки низкокачественных бокситов. В настоящее время в рамках проекта ENSUREAL уже проведены полупромышленные эксперименты [74].

Азоф и др. [75] изучали восстановительную плавку гиббситового боксита, извести и кокса (массовое соотношение извести и боксита 0,55) в индукционной печи при 1664 °С в течение 60 минут. Результаты показали, что содержание железа в чугуна достигло 89,9 %, с выходом более 94 %, а содержание железа в шлаке составило менее 1 %.

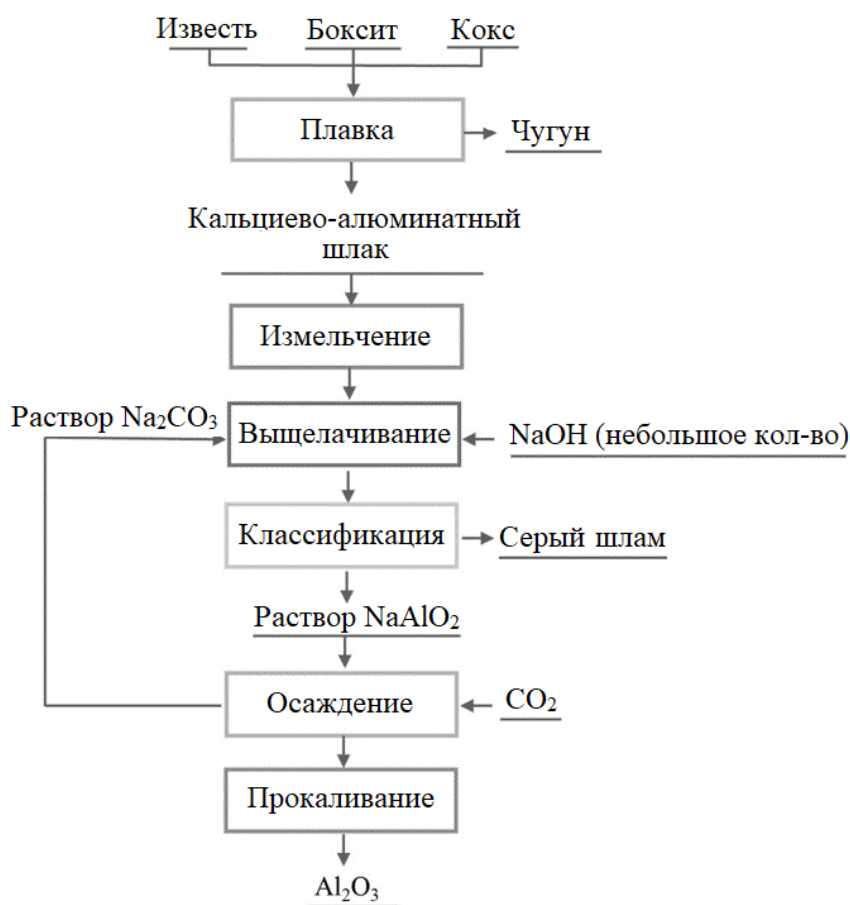


Рисунок 1.2 – Принципиальная технологическая схема процесса Педерсена

Чжан и др. [76] провели ряд экспериментов по восстановлению и выплавке железа из высокожелезистых бокситов. Исходный боксит смешивали с 59,37 % гашеной извести и гранулировали в присутствии 16,17 % антрацита, затем плавил при 1450 °С в течение 20 мин. В этих условиях

извлечение железа достигало 92,79 %. В вышеупомянутых исследованиях был получен высококачественный чугун. Однако выплавка осуществляется при высокой температуре и большой продолжительности, что приводит к повышенному потреблению энергии и выбросу CO_2 . Чтобы уменьшить выбросы CO_2 во время плавки, Лазу и др. [77] предложили предварительно проводить восстановление минералов боксита при помощи H_2 и показали, что железо можно эффективно отделить от кальций-алюминатного шлака. Полученный шлак алюмината кальция был использован для извлечения глинозема путем щелочного выщелачивания [78]. Согласно литературным данным [74,75], фаза в шлаке может состоять из $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A), $5\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C5A), $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7), $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C2S), $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C2SA), $3\text{CaO}\cdot2\text{TiO}_2$ (C3T2) и $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ (CT). Выщелачиваемыми кальций-алюминатными фазами были C12A7, C5A и CA [79], но образование C2AS замедляет выщелачивание глинозема. Добавление достаточного количества извести и медленное охлаждение способствовали предотвращению образования C2SA [80,81]. Кроме того, эффективность выщелачивания зависит от содержания примесей в шлаке, таких как кальций, кремний и титан. Более высокое содержание кремния в шлаке может привести к снижению извлечения глинозема, так как кремнезем осаждается вместе с гидроксидом алюминия при карбонизации. Кроме того, алюминий легко встраивается в структуру $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$, что снижает извлечение алюминия [81]. Исходя из характеристик различных шлаков, извлечение глинозема находилось в диапазоне 42–60 % при скорости перемешивания 500 об/мин, температуре 90 °C, плотности пульпы 10 % и концентрации раствора Na_2CO_3 120 г/л [82]. Твердый остаток процесса выщелачивания называют серым шламом, и он может быть использован в качестве сырья для цементной промышленности или как добавка к почве в сельском хозяйстве [83]. В зависимости от состава боксита серый шлам может быть подвергнут

дополнительному выщелачиванию для извлечения ценных микроэлементов, таких как редкоземельные элементы [84].

Восстановительная плавка является перспективным методом переработки бокситов и способствует сокращению объемов красного шлама. Однако эта технология имеет некоторые недостатки, такие как высокая стоимость и огромные выбросы углерода. Поэтому снижение энергопотребления и выбросов углерода являются ключевым фактором, необходимым для промышленного внедрения данной технологии.

1.1.3 Сплавление со щелочью или обработка высококонцентрированным щелочным раствором

В работах Уральского федерального университета [85-90] было показано, что сплавление боксита со щелочью вместо соды позволяет значительно снизить температуру спекания до 300 °С. При этом происходят фазовые превращения железосодержащих минералов с образованием магнетитового красного шлама [91] с высоким содержанием железа и редкоземельных элементов за счет удержания кремния на стадии выщелачивания спека и, соответственно, отсутствия образования продукта обескремнивания. Например, Логинова и др. [85] исследовали возможность извлечения глинозема и обогащения железа в красном шламе с помощью технологии низкотемпературного спекания со щелочью. Алюминийсодержащие минералы в бокситах Среднетиманского месторождения были превращены в алюминат натрия при температуре 300 °С в течение 1 ч на воздухе. Спеченные образцы выщелачивались водой при температуре 60–70 °С, и глинозем был переведен в раствор со степенью извлечения от 94 до 98 %, а также были получены красные шламы с

содержанием железа более 58 %. Спекание со щелочью бокситов было также использовано в работах исследователей из КНР [92-94], однако в этих работах к бокситу добавлялась известь, что приводило к повышенному выходу красного шлама.

Джанг и др. предложили извлекать глинозем из низкокачественного боксита методом реагирования с насыщенным раствором щелочи [95] вместо спекания. Принципиальная схема данного процесса показана на рисунке 1.3 [96].

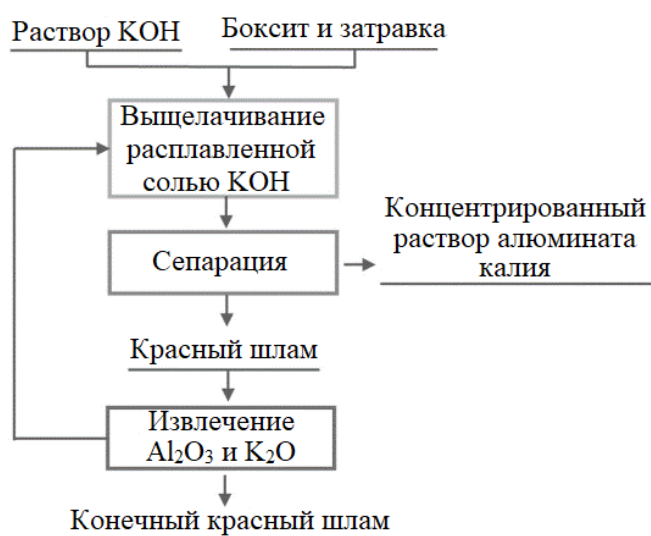


Рисунок 1.3 – Принципиальная технологическая схема процесса выщелачивания высококонцентрированным раствором щелочи

Данный метод предусматривает использование концентрированного раствора щелочи (600 г/л Na_2O или K_2O) для выщелачивания боксита при температуре выше 150 °С. При этом достигается высокое молярное соотношение алюминия к натрию в растворе, а основной фазой в получаемом красном шламе является ГАСН. После разбавления и отделения жидкого от твердого, раствор алюмината натрия выпаривался и кристаллизовался с получением твердого алюмината натрия. Кристаллизованный алюминат натрия растворялся в воде или разбавленном растворе щелочи, затем полученный раствор отправлялся на декомпозицию. Отделенный красный

шлам обесщелачивался путем добавления извести при промывке горячей водой, конечной твердой фазой красного шлама являлся гидрогранат.

Ли и др. [97] использовали высококонцентрированный раствор щелочи (650 г/л Na_2O) при 140 °С для обработки высокожелезистого гиббситового боксита и, таким образом, достигли низкотемпературного конверсионного разложения Al-замещенного гетита (Al-гетита). Большая часть кремниевых фракций отделяется с раствором, повышая содержание железа в красном шламе до 50 %. Степень извлечения глинозема из боксита с помощью этого метода может достигать 85 %. Кроме того, данный метод был применен для извлечения Al_2O_3 и Na_2O из красного шлама [98]. Результаты показывают, что степень извлечения Al_2O_3 и Na_2O из красного шлама при концентрации NaOH 45 % отношении CaO/красный шлам 0,25 (массовое соотношение), соотношении жидкости и твердого 0,9 при температуре 200 °С за 3,5 ч достигала 87,8 % и 96,4 %, соответственно [99].

Извлечение железа и глинозема методом выщелачивания или сплавления с насыщенным щелочным раствором имеет преимущество в виде низкой температуры выщелачивания и высокой степени извлечения алюминия. Однако, требуемое оборудование имеет высокую стоимость, так как концентрация Na_2O , используемая в этом методе, очень высока. Большая часть оксида кремния также попадает в раствор во время выщелачивания, что приводит к повышению вязкости раствора и поверхностного натяжения, что негативно сказывается на эффективности последующего разделения жидкой и твердой фазы. Хотя удержание кремнезема в растворе при выщелачивании спека позволяет получать красный шлам с содержанием железа до 58 %, но этого мало для использования в черной металлургии.

1.2 Химические формы соединений железа в боксите и их фазовые превращения в ходе модифицированного способа Байера

Несмотря на наличие методов, разработанных для переработки бокситов без образования красного шлама, количество глинозема, производимого по методу Байера, до сих пор составляет более 130 миллионов тонн во всем мире. Это связано с тем, что способ Байера остается самым экономически эффективным методом и позволяет получать глинозем металлургических марок. Поэтому целесообразно исследование возможности эффективного использования всех составляющих боксита с одновременным уменьшением количества красного шлама в технологическом цикле Байера.

Одним из возможных вариантов модификации способа Байера является разработанный в Горном университете метод термохимии-Байер [100-102]. Данный способ заключается в предварительном обжиге боксита с последующим выщелачиванием продукта обжига раствором каустической щелочи. В результате такой обработки удается значительно повысить кремневый модуль боксита и перевести в растворимую форму шамозит и другие алюминийсодержащие минералы. Однако данный метод основан на предварительном высокотемпературном обжиге боксита, что приводит к значительному удорожанию процесса. Перевод алюминийсодержащих минералов в новую форму также требует более высокой температуры выщелачивания, что приводит к растворению ранее неактивного кремнезема. В итоге эффект от повышения кремневого модуля боксита может быть снижен. Кроме того, данный метод не позволяет решить проблему с образованием красного шлама, поскольку получается низкожелезистый продукт [103] по следующей причине.

При использовании метода Байера для обработки высокожелезистых бокситов возникают проблемы с выходом красного шлама, что связано с

преобладанием значительного количества Al-гетита и Al-гематита в бокситах такого типа [52,104]. Al из данных минералов при стандартных температурах способа Байера извлекается весьма трудно, что приводит к потере глинозема и высокому выходу красного шлама. Кроме того, подобные минералы железа являются хорошей затравкой для ГАСН, что приводит к сложностям их последующего разделения магнитной сепарацией [105]. В результате, красный шлам, образуемый при переработке высокожелезистых бокситов, не пригоден для использования в других областях, таких как черная металлургия, строительная промышленность. Поэтому для решения проблемы с повышенным образованием красного шлама требуется разработка новых вариантов модификации способа Байера, которые позволяли бы осуществлять конверсию шамозита, Al-гетита, Al-гематита и эффективно отделять их от ГАСН.

1.2.1 Способы интенсификации выщелачивания алюминия по способу Байера из высокожелезистых бокситов

Известно, что гиббситовые бокситы обычно содержат помимо гематита заметное количество гетита [52,104]. Путем изоморфного замещения в решетку гетита вместо атомов Fe может быть встроено до 33 мол.% алюминия, образуя таким образом Al-гетит [106]. Также в литературе можно найти информацию об аналогичном образовании Al-гематита [107]. Во время байеровского выщелачивания гетит и Al-гетит инертны в пределах применяемого диапазона температур 145-240 °C. При этом Al-гетит приводит к повышенным потерям алюминия и ухудшает седиментационные свойства красного шлама [108]. Следовательно, повышение степени конверсии Al-гетита способствует повышению степени извлечения глинозема, снижает

расход бокситов, уменьшает количество красного шлама и повышает содержание железа в красном шламе.

Для преобразования гетита и Al-гетита в оксидные формы были предложены различные методы. Эти методы можно разделить на пирометаллургические и гидрометаллургические. В пирометаллургии преобразование гетита и Al-гетита обычно представляет собой дегидратационное преобразование за счет повышения температуры в процессе нагревания [109,110]. Считается, что температура фазового перехода Al-гетита повышается с увеличением содержания замещенного алюминия [111]. Более того, сложность превращения Al-гетита увеличивается ростом кристалличности, и температура превращения может достигать 320 °С [112]. Ву и др. [48] исследовали морфологические изменения гетита в диапазоне температур 0–1000 °С. Превращение гетита в гематит было разделено на три категории, а именно: инертная зона, зона дигидроксилирования и зона рекристаллизации, как показано на рисунке 1.4.

Добавление восстановителя в процессе термического преобразования приводит к превращению гетит и Al-гетит в магнетит (магнетизации), причем температура преобразования зависит от вида добавляемого восстановителя [113,114].

Согласно литературным данным [115], наиболее подходящей температурой для преобразования гетита в магнетит путем восстановительного обжига является диапазон от 650 °С до 700 °С. Однако превращение Al-гетита красного шлама начинается при температуре около 360 °С [49], а добавление NaOH может ускорить превращение благодаря образованию алюмината натрия. Степень извлечения глинозема и содержание железа в остатке выщелачивания достигали 90,21 % и 54,09 % соответственно.

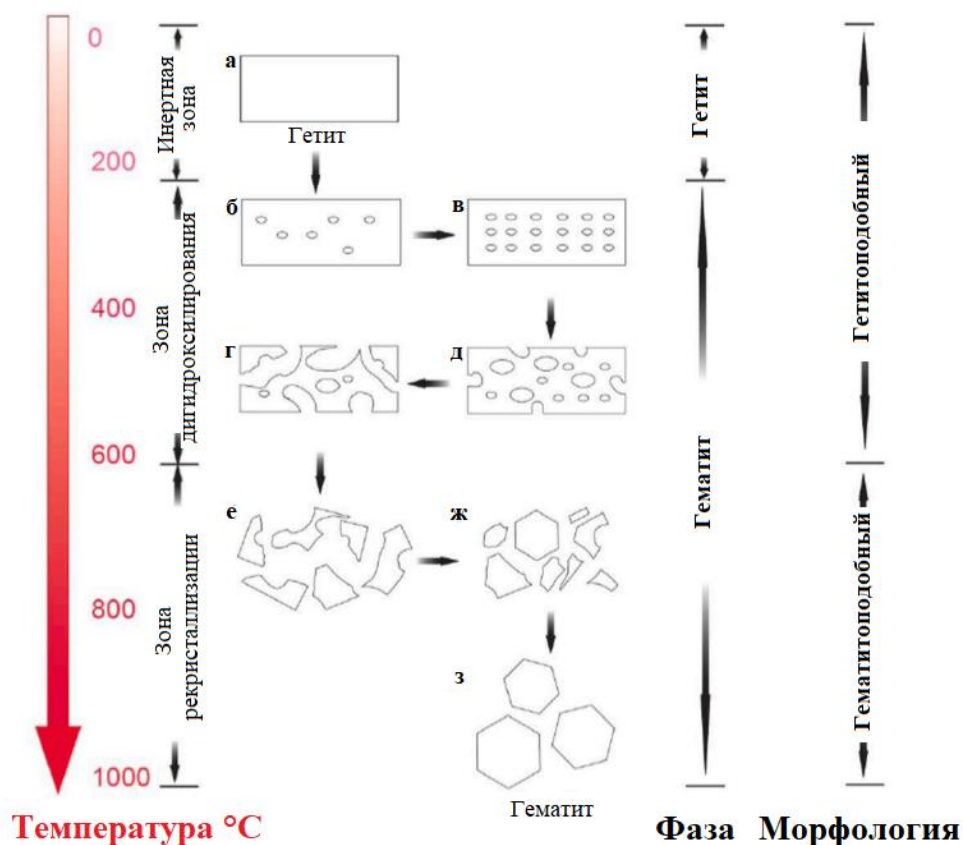


Рисунок 1.4 – Механизм термической конверсии гетита в гематит [48]

В гидрометаллургии для конверсии Al-гетита используется повышение температуры и концентрации каустической щелочи в процессе Байера [116,117], что благоприятствует превращению гетита и Al-гетита в гематит. Еще одним важным подходом к стимулированию трансформации является добавление затравки гематита [118], поскольку наличие поверхности для осаждения гематита ускоряет сольватацию соединений железа, которые образуются в результате растворения гетита в концентрированном растворе каустической щелочи по реакции: $\text{FeOON} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaFe}[\text{OH}]_4$.

Также считается, что эффективным методом для гидрометаллургического преобразования гетита и Al-гетита в гематит является добавление извести или других кальцийсодержащих соединений. Исследования [119,120] показали, что добавление извести может способствовать преобразованию Al-гетита и повышению извлечения

глинозема в процессе Байера. Существует два мнения относительно механизма, по которому известь способствует разложению гетита. Согласно мнению авторов [121], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ реагирует с гетитом, образуя нестабильное промежуточное соединение $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которое далее постепенно диссоциирует на Fe_2O_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Согласно результатам СЭМ-ЭДС на рисунке 1.5, Джоу и др. [122] предположили, что добавка извести может способствовать превращению Al-гетита в гематит в результате замещения алюминия растворенным железом, что происходит при образовании Fe-замещенных гидрогранатов. Так как гетит начинает растворяться при более жестких условиях, то и эффективность добавки кальция повышается при повышении температуры.

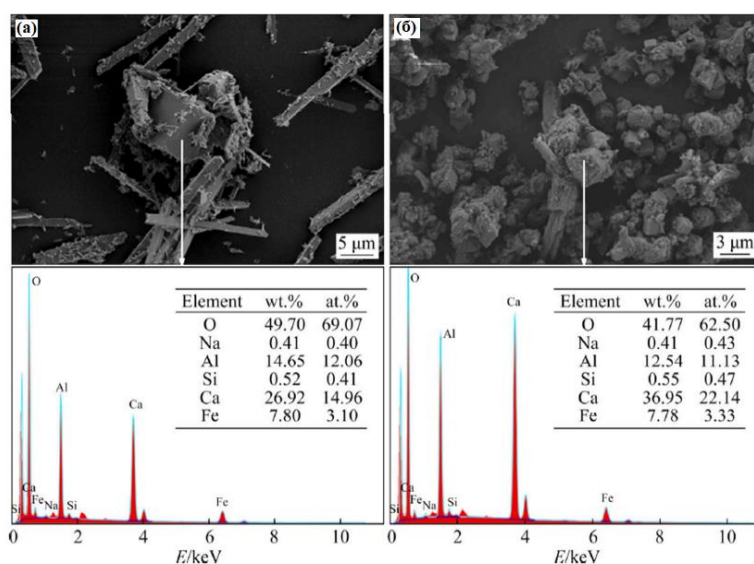


Рисунок 1.5 – СЭМ-ЭДС анализ продуктов взаимодействия гетита с кальцием в растворах Байера с различной концентрацией: алюминатный раствор (а), маточный раствор (б) [122]

Другое мнение [123], как показано на рисунке 1.6, заключалось в блокировании преобразования гетита образованием титаната натрия, обволакивающего поверхность гетита во время выщелачивания по способу Байера.

Добавление извести устраняет этот блокирующий эффект путем преобразования титаната натрия в более окристаллизованный титанат кальция, что используется при выщелачивании диаспоровых бокситов [124]. Более того, преобразование гетита и Al-гетита в гематит может ускорить добавление извести вместе с другими реагентами, такими как FeCO_3 , MnCO_3 , Na_2SO_4 или/и NaCl [125,126].

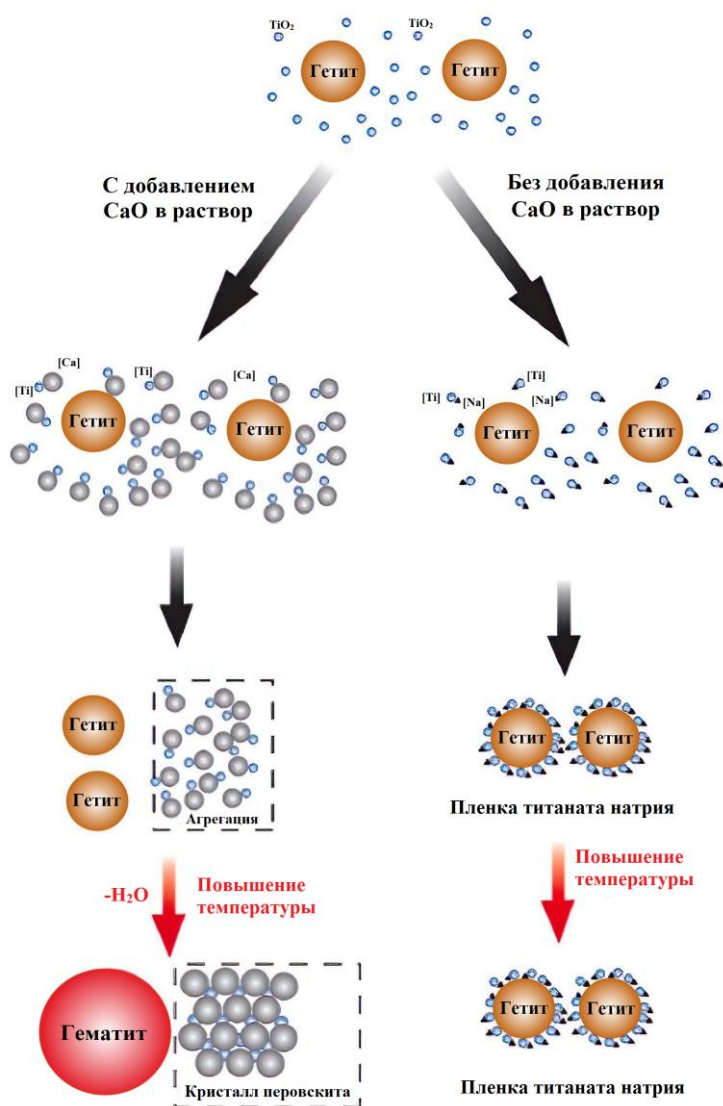


Рисунок 1.6 – Схема, иллюстрирующая эффект анатаза и извести на конверсию гетита в гематит в процессе Байера [123]

Следует отметить, что добавление извести в процесс Байера при выщелачивании гиббситового боксита может способствовать

преобразованию гетита и алюмогетита, но это также приводит к дополнительным потерям глинозема из-за образования гидрограната и значительно увеличивает выход красного шлама. Следовательно, содержание железа в образующемся остатке уменьшается.

Чтобы исключить этап добавления извести и уменьшить ее вредное воздействие в процессе Байера, было предложено проводить трансформацию железосодержащих минералов добавлением восстановителей, таких как сахар, глицерин, железный порошок и сульфат железа [127,128]. Ли и др. [129] исследовали поведение Al-гетита высокожелезистого гиббситового боксита из региона Гуанси (Китай) и обнаружили, что добавление восстановителя при 236 °С может улучшить превращение Al-гетита и, таким образом, увеличить извлечение глинозема. Ли и другие [42] далее доказали, что ускоренное преобразование гетита и Al-гетита путем добавления 2 г/л глицерина в процессе Байера благоприятствует обогащению и концентрированию железа в красном шламе. Однако использование большого количества восстановителей значительно увеличивало содержание органических веществ в растворе, что влияет на качество гидроксида алюминия, образующегося в процессе осаждения. Исследование [122] показало, что добавление гидразингидрата может усилить превращение синтетического Al-гетита в магнетит. По мнению авторов механизм трансформации включает растворение Al-гетита, осаждение и рост мелкозернистой кристаллов магнетита.

Исследования Центрального Южного Университета в Китае по высокотемпературному выщелачиванию диаспорового боксита [130,131] показали, что поверхностная намагниченность гематита может увеличить разницу в межфазных свойствах минеральных частиц железо-кремнезем, что способствовало выделению железосодержащих минералов, которые были мономерно диссоциированы и могли быть отсортированы под воздействием магнитного поля. Ли и др. [132] применили восстановительное

выщелачивание в цикле Байера с использованием железного порошка в качестве восстановителя с последующей магнитной сепарацией минералов железа из красного шлама для извлечения глинозема и обогащения железа из диаспорового боксита.

Диаспоровый боксит выщелачивали с добавкой железного порошка в количестве 2–4 % от массы боксита в качестве восстановителя при 270 °С в течение 90 минут, а полученный красный шлам подвергали обогащению магнитным способом. Результаты показали, что были получены железные концентраты с содержанием железа до 60 % при степени восстановления 86,57 %.

Однако при использовании гиббситовых бокситов быстрое растворение глинозема и низкое содержание свободной каустической щелочи в системе не способствует трансформации минералов железа. Низкотемпературные условия выщелачивания также повышают сложность конверсии. Поэтому меры регулирования Fe-содержащей и Si-содержащей фазы при образовании красного шлама гиббситового боксита требуют углубленного изучения.

Таким образом, как пирометаллургический, так и гидрометаллургический методы могут обеспечить преобразование гетита и Al-гетита при соответствующих условиях в гематит и магнетит, но данные методы имеют свои преимущества и недостатки. Высокоэффективная конверсия гетита и Al-гетита может быть получена путем обжига или спекания, но этот процесс является дорогостоящим, требует больших затрат энергии и выбросов в атмосферу. Гидрометаллургическая технология совместима с существующими системами процесса Байера и является относительно чистой и экологически безопасной, однако в этом процессе требуется использование большого количества добавок, что приводит к высоким затратам и воздействию на чистоту раствора в цикле Байера.

1.2.2 Кондиционирование красного шлама с использованием восстановительного выщелачивания

Метод восстановительного выщелачивания также можно применять и для кондиционирования уже образованного по стандартному способу Байера красного шлама. Состав красного шлама значительно варьируется в зависимости от природы боксита, условий процесса выщелачивания и методов предварительной обработки. В текущем промышленном способе Байера для обработки высокожелезистых бокситов основной минеральной фазой железа в красном шламе могут быть Al-гетит, гетит и гематит, которые являются слабомагнитными материалами [133]. Многократно проводились попытки обогащения красного шлама с использованием методов магнитной и гравитационной сепарации [134-139], что позволяет повысить содержание железа в концентрате до 50 %. Однако данного содержания не достаточно для использования в черной металлургии, а хвосты обогащения (еще более мелкодисперсные) необходимо также складировать на шламовые поля. Низкая эффективность отделения железосодержащих соединений заключается в том, что они тесно связаны с соединениями алюминия и кремния [49]. Для повышения эффективности разделения железа с помощью магнитной и гравитационной сепарации было предложено много мер, таких как восстановление гетита и/или гематита до магнетита и увеличение различий в размерах, структуре и свойствах железосодержащих и кремнийсодержащих минералов в красном шламе [140,141]. Добавление восстановителей в процесс выщелачивания по способу Байера может усилить разницу в физико-химических свойствах железной и кремниевой фаз, что, в свою очередь, позволит отделить железо с помощью магнитной сепарации [142]. Недавнее исследование [42] также показало, что добавление глицерина во время выщелачивания красного шлама способствовало преобразованию

гематита и гетита в магнетит, тем самым увеличивая разницу в свойствах поверхности между минералами железа и ГАСН в красном шламе и облегчая диссоциацию минеральных частиц железо-кремнезема и отделение железосодержащих минералов. Результаты показали, что можно получить железные концентраты, содержащие до 50 % железа с восстановлением железа на уровне 65 %. Исследователи из ИХТТ УрО РАН также показали возможность использования металлического порошка Mg-Al-Fe в качестве добавки для преобразования гетита и гематита в магнетит при температуре 220–250 °С с одновременным извлечением глинозема для облегчения последующей магнитной сепарации [143,144]. Кроме того, Ванг и др. [145] использовали крахмал в качестве восстановителя для осуществления выщелачивания красного шлама с одновременным восстановлением оксида железа. Результаты показали, что степень восстановления составила 98,46 % при 260 °С. Полученный красный шлам был подвергнут магнитной сепарации с получением концентрата железа с содержанием 65,75 %.

Чжоу и др. [146], используя в качестве сырья Al-гетитный красный шлам, подтвердили, что поверхностная магнетизация Al-гетита под действием водородного восстановления также способствовала его превращению в гематит и/или магнетит при температуре 270 °С и использовании алюминия в качестве источника водорода (рисунок 1.7).

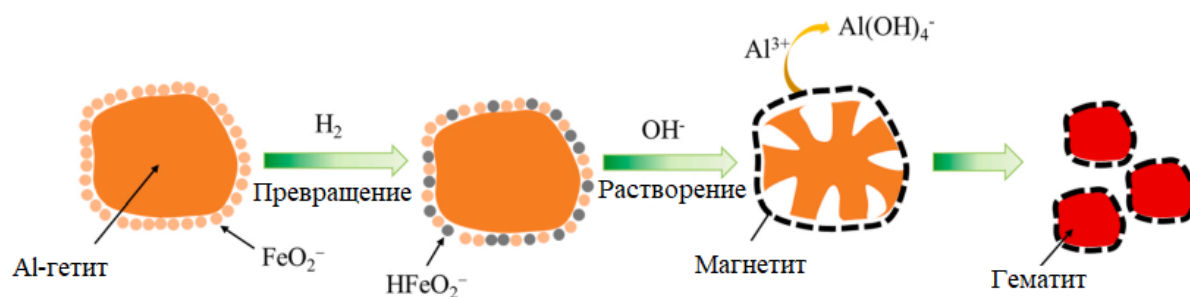


Рисунок 1.7 – Влияние водорода на трансформацию Al-гетита [130]

Однако для протекания водородного восстановления или восстановления с использованием крахмала, порошка железа требуются гидротермальные условия, а это означает повторное автоклавное выщелачивание. Критическим аспектом промышленного внедрения данного способа обработки красного шлама является полная конверсия гематита и Al-гетита при как можно более низкой температуре и при использовании дешевых реагентов. Следовательно, для кондиционирования красного шлама при использовании восстановительного выщелачивания эффективные и недорогие добавки, а также низкая температура процесса являются необходимым условием для промышленного применения.

1.3 Электрохимические методы восстановления соединений железа

Такие отрасли промышленности, как черная металлургия, представляют собой важнейший сектор мирового рынка. Около 70 % стали, производимой во всем мире, до сих пор получают методом карботермического восстановления. Этот традиционный метод преобразования оксидов железа в металлическое железо ответственен за 7-9 % глобальных прямых выбросов CO₂ [147,148], что требует разработки новых зеленых способов производства железа. В дополнение к электролизу расплавленного оксида [149,150], электрохимическое восстановление в щелочной среде становится интересной технологией производства железа и стали с низким выходом CO₂, особенно учитывая будущую индустриализацию [151-155]. Отсутствие выбросов парниковых газов, относительно низкая температура (~100 °C) и одновременное производство водорода и кислорода путем расщепления воды являются привлекательными особенностями электровосстановления. Ожидаются значительные

преимущества от интеграции этого подхода с периодически возобновляемыми источниками энергии, с учетом производства и хранения водорода. Кроме того, потребление энергии составляет около 13 ГДж/т по сравнению с 19 ГДж/т при традиционном производстве стали [156,157]. Сильные щелочные электролиты предпочтительнее кислых, где ниже эффективность тока из-за петлевого перехода между валентными состояниями железа [153,158] и ниже перенапряжение для выделения водорода, наряду с менее жесткими требованиями к производству материалов в случае щелочных электролитов.

Гематит является наиболее изученным сырьем для электровосстановления до металлического железа. Исследования проводились как в суспензиях [150,159,160], так и с использованием объемных керамических катодов [151-153,161]. Несмотря на связанную с этим низкую электропроводность, электроосаждение и электровосстановление Fe_2O_3 оказалось осуществимым, с выходом по току выше 70 % в обоих режимах. Исследования также проводились на Fe_3O_4 [155,160] и $FeO(OH)$ [160], которые, однако, показали в целом более низкую эффективность – выход по току для магнетита составил 10 % и 70 % для гетита против более 90 % для гематита. В настоящее время рассматриваются различные исходные материалы для электрохимического восстановления с получением металлического железа, включая богатые железом отходы, такие как красный шлам алюминиевой промышленности [162, 163]. Также изучалась роль некоторых специфических элементов, таких как Al [164,165] и Mg [166], на механизмы восстановления соединений на основе гематита или магнетита. Недавно было проведено исследование электровосстановления титансодержащего магнетита $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ с использованием в качестве сырья железных песков [167]. Однако в этой работе рассматривалось относительно низкое содержание титана. На самом деле, все красный шлам и железное сырье, используемое для промышленной

переработки, содержат фазовые примеси и непроводящие компоненты, которые вызывают трудно предсказуемые эффекты при электровосстановлении [169].

1.4 Возможные пути использования процесса электровосстановления соединений железа в технологии производства глинозема

В работах [162,163] было показано, что при использовании электролитического восстановления в высококонцентрированных щелочных растворах можно получить металлическое железо из гематита, содержащегося в красном шламе глиноземного производства. Механизм процесса может быть описан следующими химическими реакциями.

Гематит может растворяться крепким раствором каустической щелочи с образованием феррита натрия (уравнение (1.1)), который в водных растворах частично переходит в раствор в виде гидроксокомплексов (уравнение (1.2)) или образует гидроксид железа.



Гидроксокомплексы восстанавливаются электрохимически до $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ (уравнение (1.3)) или до железа (уравнение (1.4)). $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ может также взаимодействовать с гематитом с образованием магнетита (уравнение (1.5)).

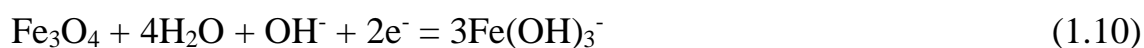




Гематит может восстанавливаться твердофазно до элементарного железа (уравнение (1.6)) и магнетита (уравнение (1.7)). Так как процесс протекает в щелочных условиях, то кислород переходит в форму гидроксид-иона по уравнению (1.8):



Магнетит, образовавшийся в ходе восстановления гематита, также может твердофазно переходить в железо (уравнение (1.9)) и растворяться с образованием гидроксокомплексов (уравнение (1.10)):



Согласно описанной системе уравнений, процесс может протекать как твердофазно (уравнение (1.6)), так и путем растворения гематита в щелочном растворе с последующим восстановлением гидроксокомплексов до металлического железа (уравнения (1.2)-(1.4)). Растворимость гематита в щелочном растворе достаточно низка, поэтому, когда при электролизе железо выделяется из раствора, это позволяет растворяться новым порциям гематита (уравнение (1.2)). Также по уравнениям (1.5) и (1.7) возможно восстановление гематита до магнетита. Скорость растворения магнетита в растворе каустической щелочи намного ниже, чем гематита. Это приводит к тому, что выход по току при электровосстановлении магнетита оказывается самым низким в ряду гематит – гётит – магнетит. Соответственно, и

магнетит, образующийся по реакции (1.5), приводит к снижению эффективности процесса. Побочной реакцией, при определенном перенапряжении, также может являться выделение водорода. Водород в свою очередь также может восстанавливать гематит, но при проведении процесса при атмосферном давлении, вклад данной реакции будет очень низким, так как не удастся создать необходимую концентрацию водорода в растворе.

Хаарберг и Юн [168] исследовали возможность электрохимического восстановления для получения железа из гематита в концентрированных растворах каустической щелочи (50 % раствор NaOH) при низких температурах. Для восстановления использовали новый метод в металлургии, основанный на подводе электронов к пористому оксидному электроду, через тело которого может диффундировать электролит. При этом, предположительно, протекает преимущественно твердофазный процесс. Схематически электрохимическая ячейка, которую использовали в работе Хаарберг и Юн показана на рисунке 1.8. Однако следует отметить, что в щелочных условиях кислород переходит в гидроксид-ион.

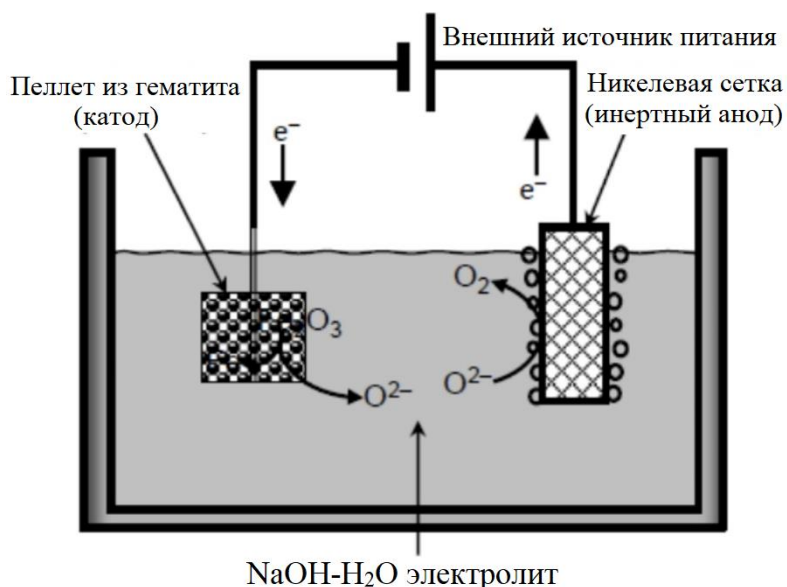


Рисунок 1.8 – Схема электрохимической ячейки, использованной в опытах Хаарберга и Юна [168]

Пеллет из гематита (катод) был получен путем прессования с последующим обжигом при 800 °С в течение 3 ч. Полученный пеллет был вставлен в держатель, изготовленный из платиновой проволоки. Последующие микроскопические исследования продукта восстановления показали, что раствор играет важную роль в электровосстановлении даже в случае применения прессованного катода, поскольку между объектом (оксидом) и восстановленным железом существовало пространство, которое, по-видимому, было занято раствором.

В работе Кутсупа С. и др. [162] была исследована возможность электровосстановления гематита, содержащегося в красном шламе Греции, с использованием суспензии КШ в высококонцентрированном щелочном растворе (50 % NaOH). В результате исследований было показано, что выход по току сильно зависел от температуры процесса. Наибольший выход по току (70 %) был получен при температуре 125 °С, а снижение температуры или повышение приводило к значительному снижению выхода по току до 30–40 %. По мнению авторов это связано с низкой эффективностью растворения железа при низкой температуре и с большим количеством газовых пузырей в растворе, которые препятствуют контакту с катодом, при высокой температуре.

1.5 Выводы по первой главе

На основании обзора литературных данных по теме диссертации можно сделать следующие основные выводы:

1. Разработано большое количество комплексных технологий по переработке боксита, но они не нашли промышленного применения из-за повышенной себестоимости, большого количества побочной

продукции или высокого вредного воздействия на окружающую среду. Основным методом для производства глинозема по-прежнему остается процесс Байера.

2. Предложено много вариантов процесса Байера, которые позволили бы исключить образование красного шлама. Одним из наиболее перспективных вариантов является восстановительное выщелачивание-Байер, поскольку не требует существенного изменения аппаратурно-технологической схемы и позволяет получать кондиционный красный шлам.
3. Для протекания водородного восстановления или восстановления с использованием крахмала, порошка железа требуются гидротермальные условия, а это означает повторное автоклавное выщелачивание для красного шлама и высокотемпературное автоклавное выщелачивание даже для гиббситовых бокситов. Критическим аспектом промышленного внедрения данного способа обработки красного шлама является полная конверсия гематита и Al-гетита при как можно более низкой температуре и при использовании дешевых реагентов.
4. Для интенсификации восстановительного выщелачивания и снижения себестоимости перспективным методом может являться электрохимическое восстановление минералов железа.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В данном исследовании было использовано два вида сырья: шамозит-бемитовый боксит с высоким содержанием кремния и высокожелезистый красный шлам, полученный при переработке гиббситовых бокситов Гвинеи.

Бемит-шамозитовый боксит использованный в данном исследовании, был получен с глиноземного завода РУСАЛ – Каменск-Уральский (г. Каменск-Уральский, Россия), который использует высококремнеземистые бокситы месторождения Среднего Тимана (Республика Коми, Россия) для производства глинозема по технологии Байер-спекание.

Гиббситовый боксит и образующиеся при его переработке КШ и пески, использованные в этом исследовании, были получены с глиноземного завода Фригия в Гвинее. Пески представляют собой более крупные частицы твердого остатка от выщелачивания, отделенного от красного шлама перед стадией сгущения и промывки с использованием гидроциклонов.

2.2. Химические реактивы

Щелочные растворы готовились путем растворения предварительно рассчитанного количества твердого NaOH (ОАО "Сода", Стерлитамак, Россия) в 0,3 дм³ дистиллированной воды. После полного растворения объем корректировали водой для получения раствора с концентрацией Na₂O 300, 330, 360 или 400 г/дм³ (C_{Na2O}). Для изучения влияния концентрации Al в растворе на процесс выщелачивания, растворы с различными начальными концентрациями Al₂O₃ (C_{Al2O3}) были приготовлены путем растворения

$\text{Al}(\text{OH})_3$ марки Ч (ОАО "БазэлЦемент-Пикалево", Пикалево, Россия) в горячем концентрированном щелочном растворе. После фильтрации растворы разбавляли до необходимой концентрации Na_2O дистиллированной водой.

Для проведения экспериментов по декомпозиции щелочно-алюминатных растворов готовили полусинтетический алюминатный раствор и использовали цеховой затравочный гидроксид алюминия. Для обеспечения максимально приближенных к промышленному варианту декомпозиции условиям в качестве основной затравки использовали затравочный гидроксид алюминия, отобранный с фильтров «Краус Маффай» на 2-м участке декомпозиции филиала АО «РУСАЛ Урал» в городе Краснотурьинске (далее БАЗ). Ввиду того, что алюминатный раствор, направляемый в промышленных условиях на декомпозицию, является пересыщенным и самопроизвольно разлагается за несколько суток, то раствор перед каждым опытом готовился путем растворения гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ марки Ч (ОАО "БазэлЦемент-Пикалево", Пикалево, Россия) в обратном щелочно-алюминатном растворе, отобранном на том же заводе. Для приготовления полусинтетического алюминатного раствора, отвечающего по составу алюминатному раствору на БАЗе, путем растворения при $105\text{ }^\circ\text{C}$ доводили каустический модуль раствора до 1,7 ед. Затем полученный щелочно-алюминатный раствор подвергали фильтрации с целью отделения соды и не растворившихся примесей. Полученный раствор смешивался и доводился до необходимого объема водой с целью получения раствора с концентрацией $\text{Na}_2\text{O}_k = 144\text{ г/дм}^3$. После приготовления раствор с температурой $70\text{ }^\circ\text{C}$ подвергался анализу для установления конечной концентрации Al_2O_3 и Na_2O_k .

Прочие химические реактивы, использованные в данном исследовании, были аналитической чистоты.

2.3. Методика проведения экспериментов

Предварительное обескремнивание боксита Среднего Тимана раствором каустической щелочи и выщелачивание обескремненного боксита, а также гвинейских красного шлама и песков проводили в термостатированном реакторе из нержавеющей стали объемом 0,5 л (рисунок 2.1) и в стальных автоклавах. Реактор имел отверстия для загрузки химических реагентов, а также для контроля температуры и рециркуляции испаренной воды через конденсатор с водяным охлаждением. Автоклавы представляли собой герметично закрытые стальные сосуды, помещенные в воздушный термостат с перемешиванием через головку. Скорость перемешивания во всех экспериментах составляла 400 об/мин для реактора и 40 об/мин для автоклавов, поскольку эффективность выщелачивания не увеличивается при более высоких скоростях. Дробленую руду и необходимое количество извести (аналитической чистоты) добавляли в раствор с концентрацией Na_2O 300, 330, 360 или 400 г/дм³ и начальной концентрацией Al_2O_3 от 0 до 380 г/дм³ из расчета получения требуемого соотношения жидкого к твердому. Для протекания процесса магнетизации гематита и алюмогетита в дополнение к бокситу или красному шламу добавляли стехиометрическое (по отношению к Fe (+3) в магнетите) количество железа (+2) в виде $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (аналитической чистоты). В опытах по предварительному обескремниванию, если не указано иначе, бокситов Среднего Тимана количество сульфата железа было снижено до 0,7 от стехиометрического. После выщелачивания пульпу фильтровали с использованием воронки Бюхнера и колбы Бунзена; твердый остаток перед анализом сушили при 110°C в течение 240 мин.

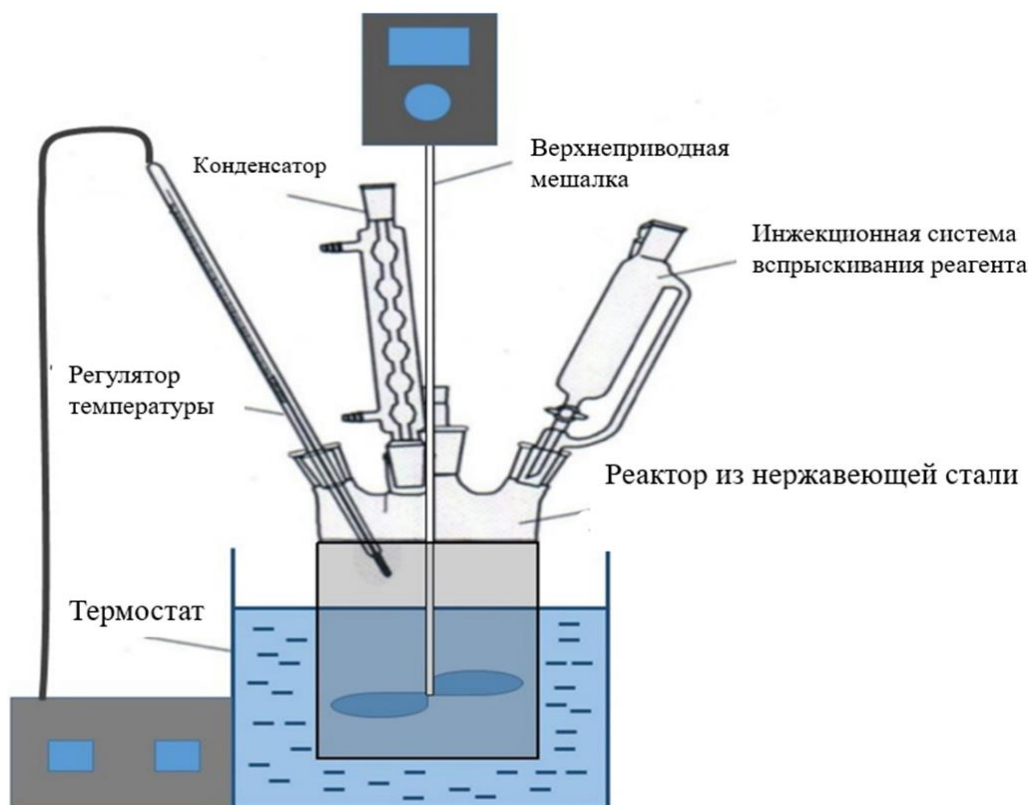


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки по выщелачиванию бокситов и красного шлама при атмосферном давлении каустической щелочью

Экспериментальная установка для проведения исследований по декомпозиции щелочно-алюминатного раствора показана на рисунке 2.2.

Экспериментальная установка, представленная на рисунке 2.2, состояла из:

- водяного термостата (поз. 1), который оборудован трубчатым нагревательным элементом (ТЭН), ПИД-регулятором и щупом (термодатчик), что позволяет поддерживать температуру с точностью до 1 °С как в реакторе, так и внутри водяной бани (например, при использовании кислых сред). В случае использования термостата для приготовления пересыщенного полусинтетического алюминатного раствора внутрь водяной бани заливали силиконовое масло с рабочей температурой до 200 °С; для

процесса декомпозиции, температура которого не превышает 95 °С, возможно использование дистиллированной воды.

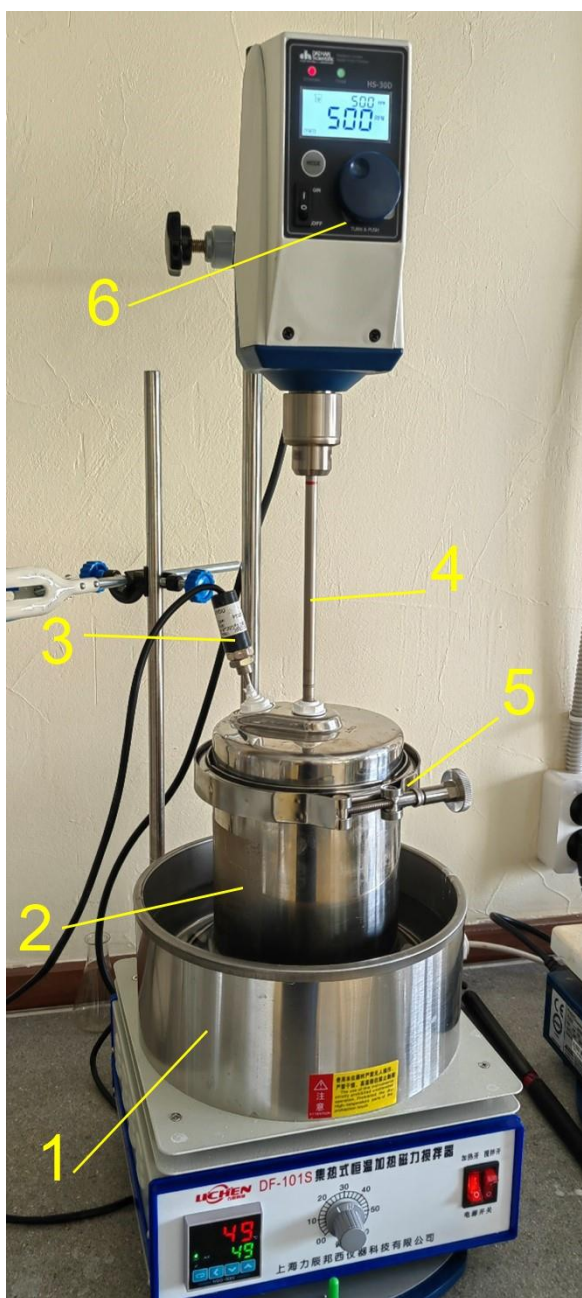


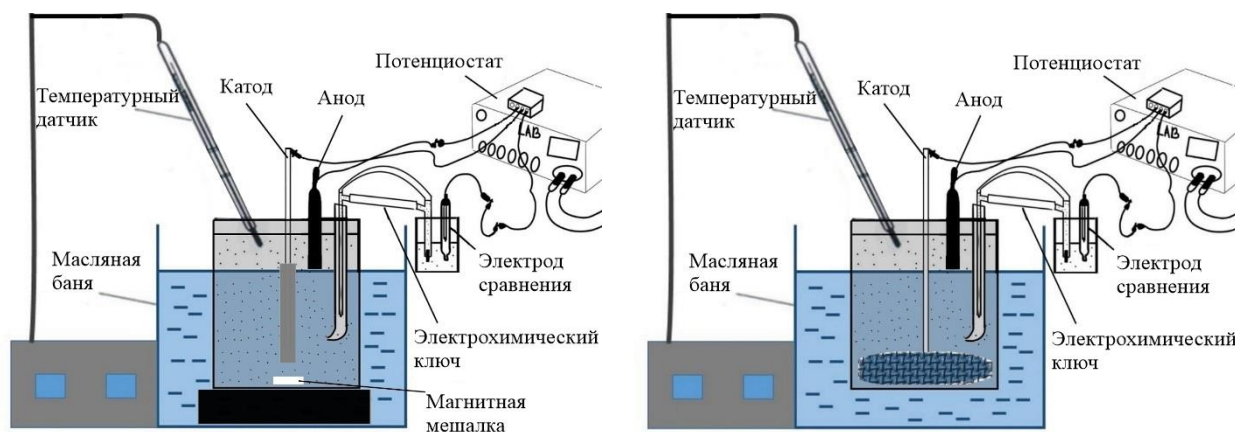
Рисунок 2.2 – Экспериментальная установка для проведения исследований по декомпозиции щелочно-алюминатного раствора

- реактора из нержавеющей стали объемом 2 дм³ (поз. 2), оборудованного крышкой с двумя отверстиями для установки щупа термодатчика (поз. 3) и импеллера перемешивающего устройства (поз. 4)

или, в случае необходимости, холодильника для конденсации паров воды. Крышка прижималась к реактору при помощи хомута (поз. 5). Между крышкой и реактором, а также вместе подсоединения щупа термодатчика имелись резиновые уплотнительные кольца, что позволяло минимизировать испарение влаги в процессе разложения щелочно-алюминатного раствора. Форма крышки также препятствовала испарению влаги через отверстие для импеллера. Использование стеклянных реакторов может приводить к повышенному содержанию кремнезема в растворе и получаемом продукте. Большой объем реактора обуславливается малыми добавками активной заправки (от 0,1–1,0 г/дм³) и проведением исследований по кинетике процесса, чтобы отбор аликвот не оказывал сильного влияния на соотношение твердой и жидкой фазы.

- верхнеприводного перемешивающего устройства (поз. 6), снабженного цифровым дисплеем и регуляторами, позволяющими выставлять скорость оборотов в диапазоне от 200 до 2000 об./мин с точностью 1 об./мин. К верхнеприводному перемешивающему устройству можно присоединить импеллеры различной конфигурации и исполнения (металл, фторопласт). Необходимая скорость перемешивания, препятствующая слеживанию осадка на дне реактора подбиралась экспериментально в зависимости от конфигурации импеллера, объема и вязкости перемешиваемой пульпы. Для отделения маточного раствора от осадка после завершения эксперимента использовали колбу Бунзена на 2,5 дм³ и воронку Бюхнера на 1,5 дм³.

Общий вид экспериментальной установки для изучения восстановления железосодержащих минералов боксита с использованием электролиза показан на рисунке 2.3.



(а)

(б)

Рисунок 2.3 – Схема экспериментальных установок, использованных для изучения процесса электровосстановления железосодержащих минералов боксита в щелочных средах: (а) для экспериментов в суспензии с пластинчатым катодом при постоянном перемешивании; (б) для экспериментов с придонным сетчатым токоподводом

Как показано на рисунке 2.3, экспериментальная установка состояла из стеклянного стакана объемом 500 мл, который помещали в масляную баню, снабженную магнитной мешалкой для нагрева пульпы внутри стакана до необходимой температуры и одновременного перемешивания суспензии с использованием магнитной мешалки. Температуру пульпы контролировали при помощи термодатчика, который подключали к ПИД-регулятору масляной бани. В качестве катода в опытах с постоянным перемешиванием суспензии использовали пластинчатый катод из нержавеющей стали с площадью погруженной части $9,91 \text{ см}^2$. В опытах с объемным катодом использовали сетку из нержавеющей стали с отводом из нержавеющей проволоки (площадь катода варьировали от 40 до 110 см^2 для получения необходимого потенциала при постоянной силе тока $-1,935 \text{ А}$). В качестве анода использовали никелевую пластину. Электродом сравнения выступал ртутно-оксидный электрод $\text{ОН}^-/\text{HgO}, \text{Hg}$ (потенциал относительно

водородного электрода при 25 °С в растворе 10Н КОН = 0,098 В). Электрод сравнения помещали в отдельный стакан, соединенный с основным при помощи электрохимического ключа на штативе вне масляной бани. Электрохимический ключ и стакан с электродом сравнения заполняли 10 Н раствором NaOH. Электроды подсоединяли к соответствующим клеммам потенциостата ZiveLab SP 2 (Zivelab, Корея). В качестве пульпы использовали боксит, смешанный с синтетическим обратным раствором (150 г/дм³ Al₂O₃ и 300 г/дм³ Na₂O) или чистым раствором NaOH с концентрацией 400 г/дм³ Na₂O.

2.4. Методика проведения анализов

Минералогия исходных бокситов и твердого остатка после щелочной обработки изучалась методом рентгеновской дифракции (РФА) на рентгеновском дифрактометре Difrei-401 (ОАО "Научные приборы", Санкт-Петербург, Россия) с использованием источника излучения Cr-K α и диапазона 2 θ от 14° до 140° с временем экспозиции 30 мин. Режим работы источника рентгеновского излучения был установлен на 25 кВт/4 мА. Анализ минеральных фаз проводился с использованием программы Match! 3 (Crystal Impact, Бонн, Германия).

Твердый остаток после фильтрации пульпы анализировали при помощи рентгеновского флуоресцентного спектрометра Axios Max XRF (Panalytical, Алмело, Нидерланды). Химический состав жидкой фазы, полученной после фильтрации, определяли методом ИСП-ОЭС с использованием прибора Optima 2100 DV (PerkinElmer, Шелтон, США). Морфология поверхности и элементный состав исходного боксита, красного шлама и образцов после выщелачивания были исследованы с помощью сканирующей электронной

микроскопии с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (СЭМ-ЭДС, Vega III, Tescan, Чешская Республика).

Гранулометрический состав исходного боксита и твердых остатков определяли методом лазерной дифракции (ЛД) на приборе Analysette 22 NanoTec (Fritsch, Идар-Оберштайн, Германия) и на приборе Bettersizer ST (Bettersize Instruments Ltd., Дандонг, КНР). Удельную площадь поверхности (ВЕТ) образцов определяли методом адсорбции азота при помощи NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, Флорида, США). Термогравиметрический – дифференциальный термический анализ (ТГ-ДТА) проводили с использованием термогравиметрического анализатора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Зельб, Германия) в диапазоне температур 33-1100 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Использовалась воздушная атмосфера со скоростью потока 20 см³/мин.

Мёссбауэровские спектры поглощения ⁵⁷Fe получали на экспресс мёссбауэровском спектрометре MC1104EM (ЗАО "Кордон", Ростов-на-Дону, Россия) при температурах 296 ± 3 и 77,7 ± 0,3 К. При этом источник γ -излучения с активностью 40 мКю в форме ⁵⁷Co/Rh (ООО "Циклотрон", Обнинск, Россия) находился при комнатной температуре. Отношение шум/сигнал для спектров не превышало 2%. Математическую обработку экспериментальных мёссбауэровских спектров проводили для спектров высокого разрешения (1024 точки) с использованием программы SpectRelax 2.8 (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия). Значения изомерных сдвигов приведены относительно α -Fe.

2.5. Методика проведения расчетов

Извлечение компонентов из боксита и КШ (X) оценивали с помощью уравнения (2.1):

$$X = (m_1 \times X_1 - m_2 \times X_2)/(m_1 \times X_1), \quad (2.1)$$

где m_1 – масса исходного образца (г), X_1 – содержание элемента в исходном образце (%), m_2 – масса остатка выщелачивания (г), X_2 – содержание элемента в остатке выщелачивания (%).

Чтобы оценить содержание алюминия в различных фазах в красном шламе завода Фригия, мы предположили, что весь Na в твердом остатке представлен в виде продукта обескремнивания (ГАСН), уравнение (2.2):

$$\text{ГАСН} = [(\text{Na} \times 23)/(27 \times \text{Al})] \times 100\%, \quad (2.2)$$

где Na – содержание натрия в образце (%), Al – содержание Al в образце (%), а 23/27 – молярное отношение Na к Al в содалите.

В случае песков, содержащих только два основных минерала Al, для расчета доли Al, содержащегося в твердой матрице (ТМ) минералов железа, использовали уравнение (2.3):

$$\text{ТМ}_{\text{песков}} = [(\text{Al} - \text{ГАСН})/\text{Al}] \times 100 \%, \quad (2.3)$$

где Al – содержание Al в образце, %;

ГАСН – количество Al в ГАСН в образце, рассчитанное по уравнению (2.2), %.

Чтобы определить количество гидроксидов алюминия в твердой матрице минералов железа в КШ, мы предположили, что количество этого Al имеет линейную зависимость от содержания Fe в остатке (уравнение (2.4)):

$$\text{ТМ} = [(\text{ТМ}_{\text{песков}} \times \text{Fe}_{\text{КШ}})/\text{Fe}_{\text{песков}}] \times 100 \%, \quad (2.4)$$

где $T_{M_{\text{пески}}}$ – количество Al в твердой матрице минералов железа в исходных песках, рассчитанное по уравнению (2.3) %, $Fe_{\text{КШ}}$ – содержание Fe в КШ, %; а $Fe_{\text{песков}}$ – содержание Fe в исходных песках, %.

Следовательно, весь оставшийся Al в КШ представлен вторично осажденным гиббситом.

Оценка черноты (jetness) проводилась с использованием колориметра SR-60 (Three NH Technology Co., Шэньчжэнь, Китай). Для получения единого численного результата, вычисление величины черноты (M_y) было основано на одном из значений цветовых координат, т.е. L (яркость), которое определялось уравнением (2.5):

$$M_y = 100 \times \log(100/L). \quad (2.5)$$

Это определяет, насколько светлым или темным является образец, без учета цветового оттенка. Поскольку оттенок черного влияет на то, насколько темным выглядит образец, степень черноты (M_c) была определена путем преобразования результатов СМУК в цветовую модель CIE LAB с использованием следующего уравнения (2.6):

$$M_c = 100 \times ((\log(X_n/X) - \log(Y_n/Y) + \log(Z_n/Z))), \quad (2.6)$$

где значение M_c (степень черноты) становится больше, если оттенок синий (Z), и меньше, если оттенок желтый (Y), а X_n , Y_n и Z_n являются стандартными значениями цвета для типа освещающего прибора.

Выход по току при проведении экспериментов по электролизу определяли по уравнению (2.7):

$$\eta = m_{\text{пр}} \times 100 / m_{\text{теор}}, \quad (2.7)$$

где η – выход по току, $m_{\text{пр}}$ – масса продукта, $m_{\text{теор}}$ – это теоретическая масса, вычисленная на основании закона Фарадея (уравнение (2.8)).

$$m_{\text{теор}} = MIt/96485n, \quad (2.8)$$

где M – молярная масса, г/моль; I – сила тока, А; t – время прохождения тока, с; n – валентность; 96485 – постоянная Фарадея, Кл/моль.

Плотность тока при использовании установки на рисунке 2.3а рассчитывали на основании площади токоподвода (пластины из нержавеющей стали). Для оценки выхода по току при использовании суспензии и пластинчатого катода определяли массу катода до и после эксперимента, а также полученную пульпу фильтровали для отделения восстановленного твердого остатка, который после промывки подвергали анализу на содержание железа (II). Результаты расчетов по изменению массы катода и количества магнетита в твердом остатке (элементного железа в данном твердом остатке не было обнаружено) складывали для определения суммарного выхода по току в соответствии с уравнениями (2.9) и (2.11).

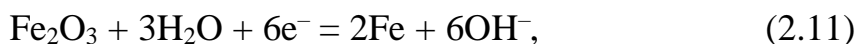
Электродная реакция на катоде с получением магнетита (уравнение 2.9):



Электрохимический эквивалент по магнетиту равен (уравнение (2.10)):

$$\alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/96485 = 0,024 \text{ г/Кл}, \quad (2.10)$$

где $\alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ – электрохимический эквивалент получения 1 г магнетита, $M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ – молярная масса магнетита. Электродная реакция на катоде с получением железа (уравнение (2.11)):



Электрохимический эквивалент по железу равен (уравнение (2.12)):

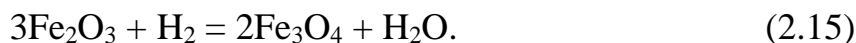
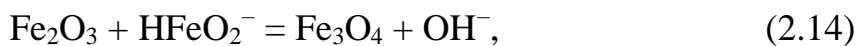
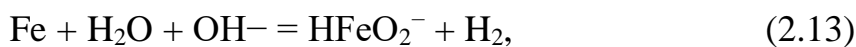
$$\alpha_{\text{Fe}} = M_{\text{Fe}}/96485 \cdot 3, \quad (2.12)$$

где α_{Fe} – электрохимический эквивалент получения 1 г железа, M_{Fe} – молярная масса железа. Таким образом, на получение единицы массы железа требуется в 12,4 раз большее количество электричества, чем на получение единицы массы магнетита.

При использовании объемного катода (рисунок 2.3б) практически все продукты восстановления оказывались в твердом остатке. Для определения выхода по току нужно знать содержание в твердом остатке как магнетита, так и железа, что на практике оказывается зачастую невозможно или только при использовании полуколичественных методов по рентгенограммам или с использованием мёссбауэровской спектроскопии [153]. Поэтому при использовании объемного катода определяли не выход по току, а эффективность расхода тока.

Для оценки эффективности расхода тока при объемном катоде полученную пульпу (если не указано иначе) подвергали довыщелачиванию Байера в обратном синтетическом растворе при температуре 250 °С в течение 30 минут при отношении Ж:Т = 3,5 к 1, что позволяло перевести восстановленное элементное железо в магнетит [139]. Поскольку после автоклавного окисления железа получается магнетит (уравнения (2.13)-(2.15)), то можно рассчитать коэффициент эффективности электролиза, который будет учитывать долю тока, которая идет на получение магнетита как непосредственно в результате электролиза, так и за счет химических

реакций полученного элементного железа в автоклаве с каустической щелочью.



На 1 моль Fe, согласно стехиометрии реакций (2.13)-(2.15), образуется 3 моля магнетита или 12,4 г магнетита на 1 г железа, что совпадает с отношением электрохимических эквивалентов (уравнения (2.10), (2.12)). Однако из экспериментальных данных известно [139], что наличие в пульпе 8,33 % Fe от массы Fe₂O₃ в боксите позволяет восстановить 60 % гематита, т.е. 1 г железа позволяет получить 7,8 г магнетита. Таким образом, коэффициент эффективности расхода тока при получении магнетита непосредственно при электролизе в 1,6 раз больше, чем при получении железа с последующим автоклавным выщелачиванием для образования магнетита.

Коэффициент эффективности оказывается ниже реального выхода по току в соответствии с реакциями (2.13)-(2.15), поскольку учитывает химическое превращение первичного продукта электролиза – металлического железа в магнетит. Поэтому для определения суммарной эффективности расхода тока при использовании объемного катода использовали результаты определения железа (II) в твердом остатке выщелачивания Байера и изменение массы токоподводящей сетки.

Степень разложения раствора при декомпозиции определяли по уравнению (2.16).

$$\eta = \frac{\alpha_{\text{к.кон}} - \alpha_{\text{к.нач}}}{\alpha_{\text{к.кон}}} \cdot 100\%, \quad (2.16)$$

где $\alpha_{\text{к.кон}}$ – конечный каустический модуль раствора (молярное отношение $\text{Na}_2\text{O}_\text{к}$ в растворе к Al_2O_3) после декомпозиции, $\alpha_{\text{к.нач}}$ – начальный каустический модуль раствора.

Чтобы избежать взаимного влияния факторов и сократить количество экспериментов в исследованиях по выщелачиванию бокситов и красного шлама, использовали экспериментальную матрицу по методике Бокса-Бенкена, созданную при помощи программного обеспечения Statistica 13 (ТІВСО, Гамбург, Германия). Матрица состояла из нескольких блоков (в зависимости от варьируемых факторов) по шестнадцать экспериментов в каждом, с варьированием параметров на трех уровнях. Выходными параметрами являлись извлечение Al и Si в раствор, а также содержание Fe и Na в твердом остатке.

Для моделирования извлечения Al и Si, и содержания Fe и Na в твердом остатке в зависимости от переменных использовалась статистическая автоматизированная нейронная сеть (САНС). САНС – это метод, основанный на искусственном интеллекте, который корректирует результат моделирования с помощью методов обучения до получения желаемого качества модели. Для исследования процесса выщелачивания бокситов был использован метод многослойного персептрона (МЛП).

ГЛАВА 3. КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ КРАСНОГО ШЛАМА ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПУТЕМ МАГНЕТИЗАЦИИ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОМ ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В Республике Гвинея сосредоточена приблизительно треть всех мировых запасов высококачественных бокситов. Запасы сырья с высоким содержанием (42–62 %) глинозема и низким содержанием кремнезема (от 0,8 до 4 %) оцениваются в 20 млрд т. Запасов бокситов в Гвинее было бы достаточно, чтобы обеспечить мировую алюминиевую промышленность в течение 500 лет. Только 4 % от общего объема производства бокситов перерабатывается локально с получением глинозема, остальное экспортируется в качестве сырья [170, 171]. В Гвинее есть несколько горнодобывающих компаний, которые занимаются добычей и переработкой бокситов. Одна из них (Фригия) создана 30 апреля 1960 г. в городе Фрия, в марте 2003 г. глиноземный завод вошел в состав объединенной компании РУСАЛ.

Он остается единственным глиноземным заводом в Африке, который перерабатывает бокситы месторождения Кимбо (Фрия). Ежегодный объем переработки – 2,5 млн т бокситов, то есть приблизительно 750 000 т глинозема. Переработка осуществляется способом Байера – наиболее простым и энергоэффективным для данного вида сырья. Он основан на изменении растворимости гидроксида алюминия в растворе гидроксида натрия при разных температурах и концентрации щелочи [58]. В результате выщелачивания остается твердый остаток – красный шлам (КШ).

Поскольку КШ образуется в процессе щелочного метода Байера, то данный твердый остаток содержит большое количество каустической щелочи, что делает эти отходы высокотоксичными. Кроме того, в твердом

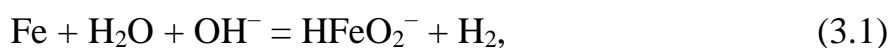
остатке выщелачивания боксита может быть удвоена концентрация тяжелых металлов. Из-за высокой токсичности и коррозионной активности степень утилизации КШ весьма низка, и он накапливается в больших количествах на специальных хранилищах.

По фазовому составу красные шламы разных заводов могут сильно отличаться. Наиболее типичными минералами являются: гематит (присутствует в количестве от 7 до 29 % практически во всех бокситах), гетит (особенно для гиббситовых бокситов), бемит, гиббсит, анатаз, рутил, ильменит, перовскит, кварц, а также сложные алюмосиликаты типа содалита, канкринита и каолинита [85, 172]. Например, в отличие от красного шлама, образуемого при переработке гвинейских бокситов, отечественный красный шлам, производимый на глиноземном заводе в г. Каменск-Уральский, отличается повышенным содержанием извести, добавляемой для снижения потерь каустической щелочи с красным шламом в виде гидроалюмосиликата натрия, основными фазами железа при этом являются гематит и невоскритый шамозит. Степень извлечения алюминия зачастую не превышает 85 %. Алюминий, который остается в виде невоскритых минералов, содержащих железо, и щелочных алюмосиликатов складывается на поля красного шлама. При этом размер частиц КШ очень мал и в среднем составляет от 100 нм до 100 мкм, поэтому он, чаще всего, транспортируется в виде пульпы [86, 173].

Тем не менее, КШ содержит большое количество ценных компонентов, таких как железо, редкоземельные элементы, ванадий, титан и др. [14]. Извлечение этих элементов из КШ вместе со снижением его токсичности может быть экономически и экологически выгодным. Например, КШ, получаемый при переработке бокситового месторождения Фрия в Гвинее, содержит много железа: от 40 % Fe в КШ, до 55-60 % Fe в песках, отделяемых на стадии гравитационной классификации пульпы после выщелачивания бокситов с применением гидроциклонов.

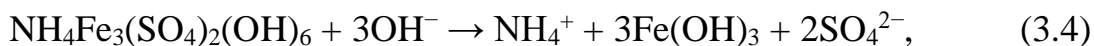
Как было показано в первой главе, на сегодняшний день изучены различные методы получения железа из КШ. Эти методы можно разделить на пиро- и гидрометаллургические [174]. Пирометаллургические методы включают магнитную сепарацию после предварительного восстановительного обжига [175,176], восстановительное спекание с различными флюсами [177, 178] и плавку КШ с восстановителем для получения чугуна [76, 179]. Основным недостатком этих методов является высокое энергопотребление, так как температуры этих процессов могут достигать 1000-1750 °С [175].

Ли и др. [127, 180], Пасечник и др. [128] показали, что гематит из КШ может быть превращен в магнетит во время гидротермального восстановления в присутствии порошка железа, ионов Fe^{2+} и OH^- (уравнения (3.1)–(3.3)). Однако для полного превращения железа в магнетит требуется вести процесс в автоклавных условиях выщелачивания при температуре более 250 °С.



Кроме того, Чжоу и др. [150] показали, что добавление Al во время высокотемпературного выщелачивания бокситов с высоким содержанием железа не только превращает железо в гематит, покрытый магнетитом, но также ускоряет извлечение Al из Al-гетита, который трудно растворить методом Байера. Но даже после выщелачивания под высоким давлением при 270 °С содержание железа в твердом остатке не превышало 56-58 %, что достаточно мало для использования КШ в черной металлургии и в качестве магнетита пигментного качества.

Ву и др. [181] и Бохачек и др. [182] предложили способ получения магнетита пигментного качества из ярозита ($\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) путем разложения в аммониевой или натриевой щелочной среде в присутствии сульфата железа (II) (уравнения (3.4) и (3.5)). Затем смесь нагревали до $90\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 7 ч для получения хорошо окристаллизованного продукта с содержанием железа более 70 % [181].



Полученный таким образом из ярозита $\text{Fe}(\text{OH})_3$ обладает высокой реакционной способностью, поэтому магнетит может образовываться при более низкой температуре ($90\text{ }^\circ\text{C}$ против $250\text{ }^\circ\text{C}$ для гематита в бокситах). Хейдж и др. [183] предложили способ получения магнетита из ярозита с использованием MgO в качестве нейтрализующего агента и обработанной кислотой целлюлозы в качестве восстановителя. Использование такого восстановителя экономит дорогостоящую щелочь, которая нейтрализуется и превращается в Na_2SO_4 при добавлении FeSO_4 . Оба метода позволяют получать высококачественные магнетитовые продукты из ярозита, который сам по себе содержит мало примесей.

В этой главе показаны результаты исследования возможности применения нового метода выщелачивания высокожелезистого КШ Гвинеи, а также возможность применения данного метода для магнетизации гематита и шамозита, входящих в состав отечественных гематит-шамозит-бемитовых бокситов Среднего Тимана, при атмосферном давлении в присутствии FeSO_4 . Были определены оптимальные условия извлечения глинозема и вскрытия минералов железа с изоморфным замещением Al (Al-гетита и Al-гематита), а также изучен механизм этих процессов.

3.1 Магнетизация красного шлама и песков завода Фригия в растворе каустической щелочи при атмосферном давлении с использованием сульфата железа (II)

Отличительной особенностью большинства гиббситовых бокситов, в том числе месторождения Фригия в Гвинее, является высокое содержание Al-гетита, что не позволяет достичь высокой степени извлечения Al. Для исключения этого недостатка в данной работе исследована возможность двухстадийной переработки бокситов Фригия путем предварительного выщелачивания по способу Байера с последующей магнетизацией и доизвлечением Al. Метод выщелачивания гиббситовых бокситов на заводе Фригия был разработан компанией Пешине в 1960 г. и заключается в выщелачивании боксита после предварительного мокрого размола в реакторах при 108-145 °С в оборотном растворе, содержащем 190-200 г/дм³ Na₂O_к при каустическом модуле порядка 2,8 ед.

3.1.1 Характеристика исходного красного шлама и песков завода Фригия

Химические составы КШ и песков завода Фригия представлены в таблице 3.1. На рисунке 3.1 показаны результаты гранулометрического состава данных образцов. Пески, полученные с использованием гидроциклонного сепаратора, значительно крупнее, чем бокситовый остаток, и распределение частиц по размерам в песках более равномерное.

Таблица 3.1 – Химический состав КШ и песков глиноземного завода Фригия, Гвинея, мас. %.

Образец	Fe	Si	Ti	Al	Na	O	Прочее
КШ	41,70	4,25	4,36	12,34	4,53	30,68	2,14
Пески	56,23	0,77	1,38	5,55	1,26	33,80	1,01

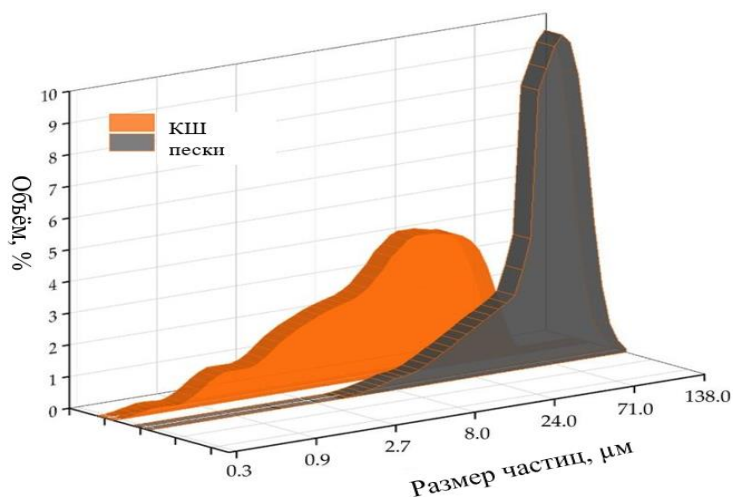
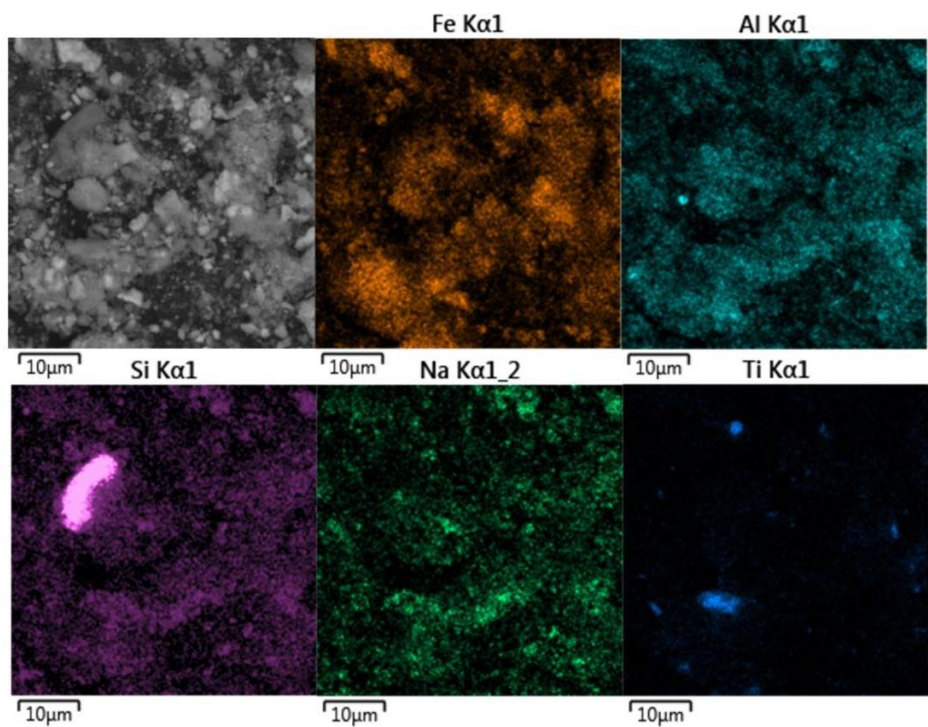
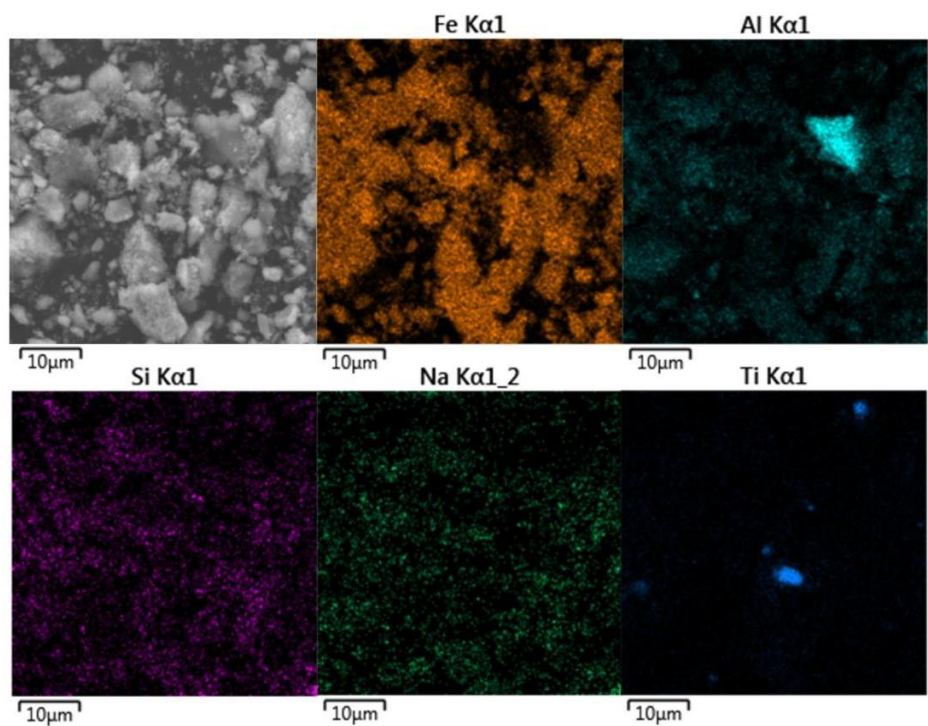


Рисунок 3.1 – Гранулометрический состав КШ и песков с глиноземного завода во Фригии

На рисунке 3.2 показаны микрофотографии КШ и песков для изучения морфологии и распределения элементов по поверхности частиц. КШ состоит из частиц размером менее 10 мкм, и элементные карты для Fe, Na, Si и Al схожи, что может быть объяснено осаждением ГАСН и гиббсита во время стадий сгущения и промывки. Элементная карта поверхности частиц песков показывает присутствие большого количества частиц гетита и некоторых одиночных частиц алюминийсодержащих фаз с небольшим количеством кремния и натрия, а также значительным количеством железа на поверхности, что означает, что обескремнивание раствора заканчивается на стадии сгущения и промывки (после отделения песков). Повторное осаждение гиббсита из разбавленного алюминатного раствора на стадии промывки также приводит к увеличению содержания алюминия в КШ.



(a)



(б)

Рисунок 3.2 – СЭМ-изображения, полученные при обратном рассеивании электронов (BSE) и элементное отображение поверхности частиц КШ (а); изображение BSE и элементное отображение поверхности частиц песков (б)

В своих исследованиях Чжоу и др. [130] показали, что степень извлечения Al из гвинейского боксита с высоким содержанием железа ограничена присутствием замещенного алюминия железом в гетите (Al-гетит), который является упорным при использовании обычных условий процесса Байера.

Чтобы изучить формы нахождения Al в КШ и песках глиноземного завода Фригия, фазовый состав образцов был изучен при помощи рентгенофазового анализа и Мёссбауэровской спектроскопии, а также термогравиметрического анализа.

Рентгенограммы КШ и песков показаны на рисунке 3.3. Рисунок 3.3а, б показывает различие в содержании гематита, гетита и гиббсита в образующихся на заводе КШ и песках. Пики гетита выше в образцах песка, тогда как гематит обнаруживается в более высоких концентрациях в КШ. Существуют также пики содалита (ГАСН) в КШ, которые не наблюдаются в песках, поскольку обескремнивание раствора на заводе происходит на стадии сгущения и промывки шлама уже после отделения песков.

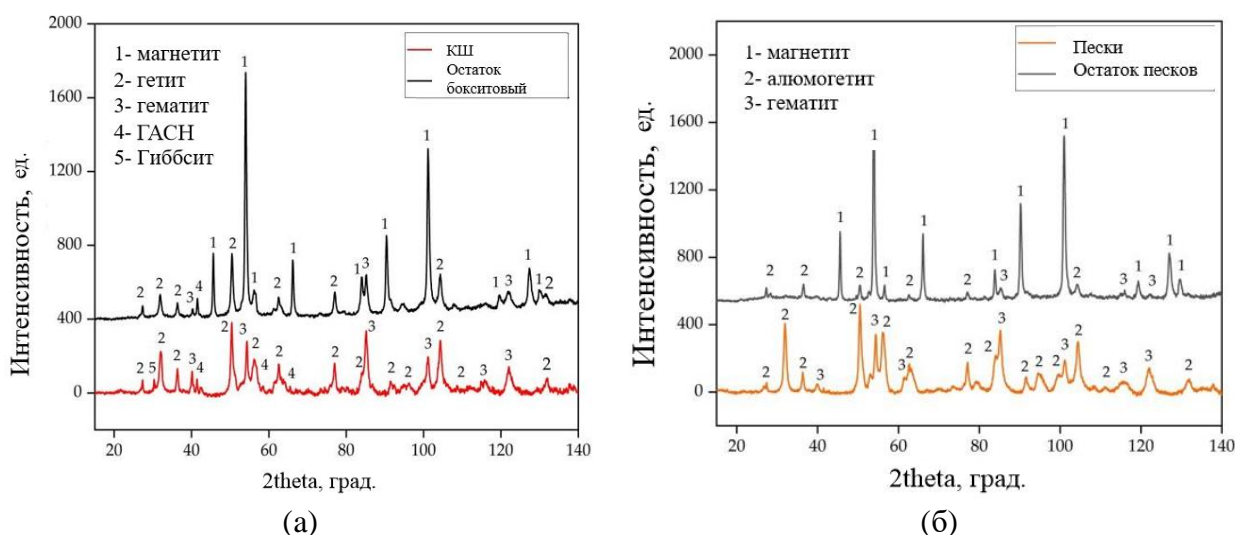


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы КШ и твердого остатка, полученного после выщелачивания КШ в оптимальных условиях (а); и рентгенограммы песков и твердого остатка, полученного после выщелачивания песков при оптимальных условиях (б)

На рисунке 3.4 показаны кривые синхронного термогравиметрического – дифференциального термического анализа (ТГ-ДТА) КШ и песков. Существуют значительные различия в ДТА этих двух образцов. На рисунке 3.4а показано, что термическое разложение КШ происходило в пять стадий, аналогично результатам, полученным Чжоу и др. [49] для КШ, содержащего Al-гетит.

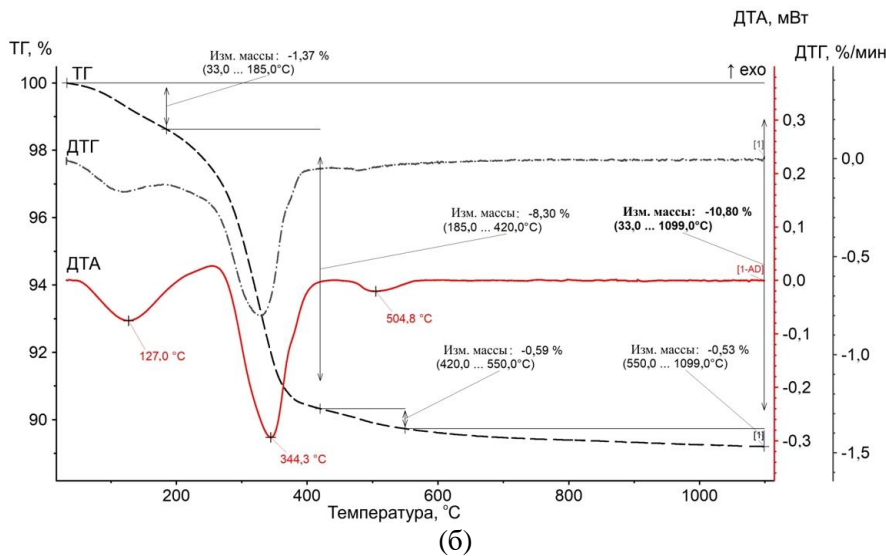
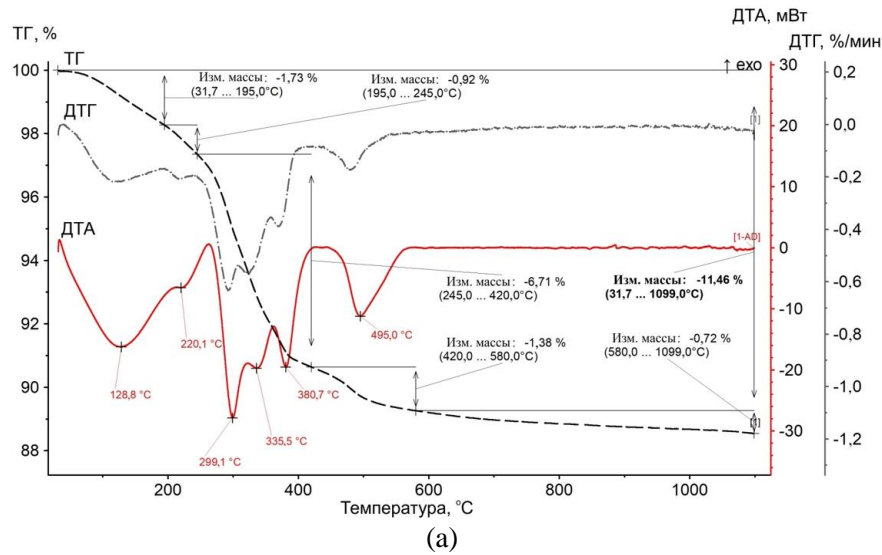


Рисунок 3.4 – Кривые ТГ-ДТА анализа КШ (а) и песков (б)

Первая стадия на кривых ТГ-ДТА КШ (от 25 до 220 °С) связана с потерей влаги [76]. Вторая стадия (от 220 до 330 °С) с эндотермическим пиком при 299,1 °С связана с разложением гиббсита [184]. Третья стадия

происходила при температурах от 330 до 370 °С, при этом эндотермический пик разложения гетита и Al-гетита наблюдался при 335,5 °С [185]. Между 335 и 420 °С, на четвертой стадии, бемит подвергается разложению, за которым следует пятая стадия с эндотермическим пиком разложения гидросодалита при 495 °С [186].

Кривые ТГ-ДТА песков показывают только эндотермические пики разложения гетита при 344,3 °С и гораздо меньший пик для разложения гидросодалита при 504,8 °С. Эти данные указывают на то, что в песках практически нет гиббсита и весь алюминий заключен в твердую матрицу из минералов железа и ГАСНа.

На рисунке 3.5 показаны результаты мёссбауэровского анализа исходных КШ и песков. Образцы при комнатной температуре имеют аналогичный профиль, включающий комбинации интенсивного парамагнитного дублета и секстета с довольно узкими резонансными линиями (рисунок 3.5). Заметная разница между спектрами образцов песков и КШ заключается в том, что первый образец имеет расширенное поглощение между первой и пятой линиями секстета (рисунок 3.5а, б).

При температуре кипения азота форма спектра значительно меняется; дублет почти полностью исчезает, а внешние линии узкого секстета разделяются попарно (рисунок 3.5б, д), что подтверждает сложную композицию материалов.

Мёссбауэровские спектры исходных материалов могут быть описаны суперпозицией четырех секстетов и двух дублетов (рисунок 3.5, таблица 3.2). Два внешних секстета при 296 К и один внешний секстет при 78 К соответствуют замещенному алюминием гематиту $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ [187].

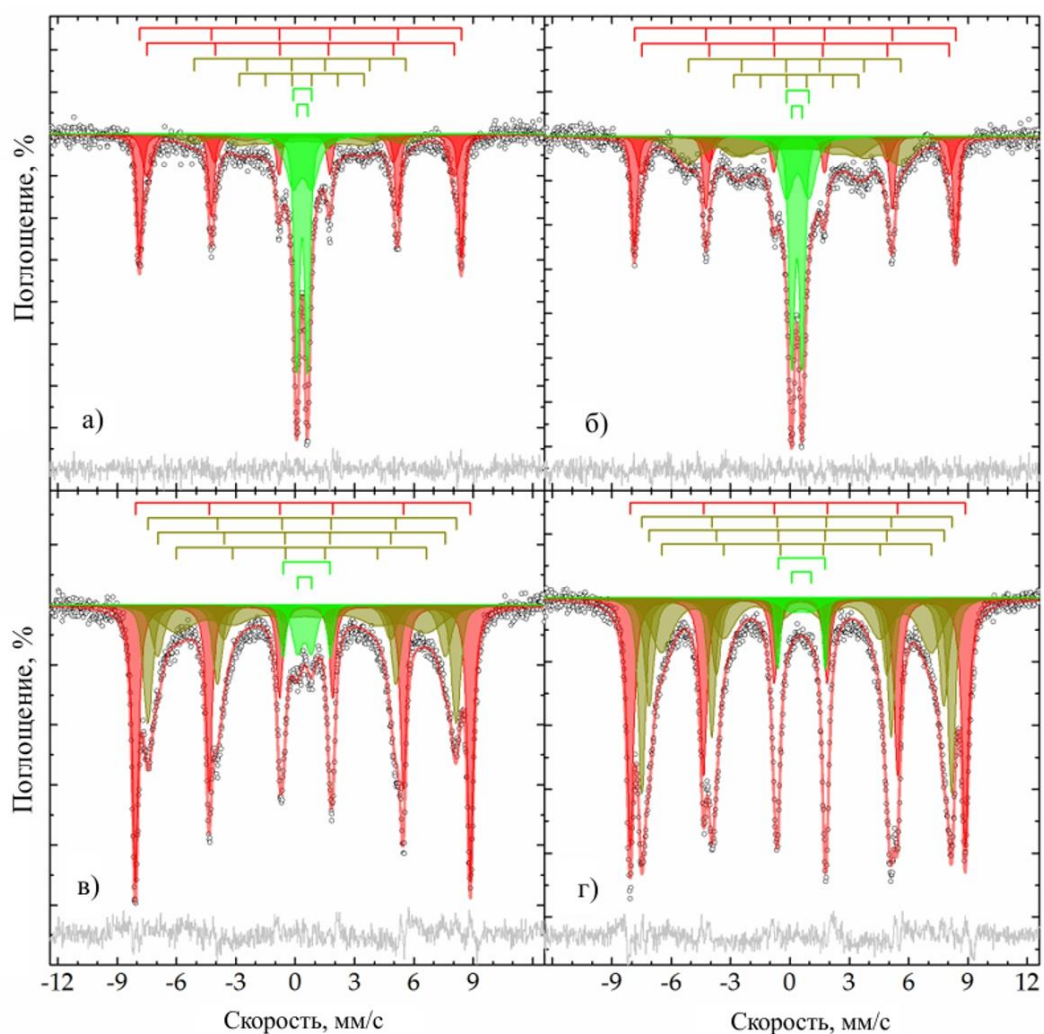


Рисунок 3.5 – Мёссбауэровские спектры образцов красного шлама (а,в) и песков (б, г), полученные при 296 К (а,б) и 77,6 К (в,г), и их модельное описание в соответствии с таблицей 3.2

Низкое значение магнитного расщепления даже для замороженных образцов и отсутствие перехода Морина ($T_M = 260$ К для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) не позволяют нам отнести эти подспектры к чистому незамещенному гематиту – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [178,188]. Изоморфная замена алюминия атомами железа [189] приводит к уменьшению эффективного магнитного поля, регистрируемого в спектрах, примерно на 1 кЭ на 1 % при 300 К [190,191]. Согласно анализу данных, представленных в [190], степень замещения (x) в Al-гематите ($\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{)}_2\text{O}_3$)

$x\text{Al}_x)_2\text{O}_3$) может быть выражена в терминах эффективного магнитного поля при комнатной температуре согласно уравнению (3.6):

$$x = 5,4982 - 0,0107 \times H_{\text{eff}}, \quad (3.6)$$

Основываясь на экспериментальных данных (таблица 3.2) для исследуемых образцов, используя уравнение (3.6), можно определить состав Al-гематита как $\alpha\text{-(Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1})_2\text{O}_3$ для первого подспектра и как $\alpha\text{-(Fe}_{0,7}\text{Al}_{0,3})_2\text{O}_3$ для второго подспектра (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Параметры спектров, описывающие экспериментальные мёсбауэровские спектры, полученные при различных температурах для КШ и песков

образец			КШ					Пески				
Температура, К	Фаза	№	δ	$\varepsilon (\Delta=2\varepsilon)$	Γ_{exp}	H_{eff}	S	δ	$\varepsilon (\Delta=2\varepsilon)$	Γ_{exp}	H_{eff}	S
			мм/с			кЭ	%	мм/с			кЭ	%
296	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$	1	0.37±0.01	-0.10±0.01	0.34±0.01	504.7±0.2	26±1	0.37±0.01	-0.10±0.01	0.36±0.01	504.1±0.3	19±1
		2	0.37±0.01	-0.09±0.01	0.59±0.03	482±1	15±1	0.36±0.01	-0.08±0.01	0.58±0.04	482±2	11±1
	$\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{OOH}$	3	0.45±0.01	-0.21±0.01	1.60±0.01	332.1±0.1	10±1	0.45±0.05	-0.21±0.05	1.60±0.09	332±2	23±1
		4	0.32±0.01	-0.01±0.01	1.60±0.01	195.5±0.1	11±2	0.32±0.07	-0.01±0.05	1.60±0.09	196±4	15±1
	$\beta\text{-Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O(OH, Cl)}$	5	0.37±0.01	(1.0±0.3)	0.88±0.07		15±5	0.39±0.01	(1.1±0.1)	0.84±0.09		12±2
		6	0.36±0.01	(0.53±0.01)	0.33±0.03		23±5	0.36±0.01	(0.52±0.01)	0.36±0.01		19±2
77.6	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$	1	0.48±0.01	-0.08±0.01	0.37±0.01	525.2±0.1	38.4±0.7	0.47±0.01	-0.07±0.01	0.40±0.01	525.1±0.1	31.8±0.5
		2	0.47±0.01	-0.12±0.01	0.56±0.01	482.9±0.4	22±1	0.47±0.01	-0.12±0.01	0.43±0.01	485.5±0.2	24.9±0.9
	$\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{OOH}$	3	0.47±0.01	-0.15±0.01	0.75±0.04	451±1	13±1	0.47±0.01	-0.13±0.01	0.56±0.02	461.8±0.5	18±1
		4	0.40±0.04	-0.09±0.03	2.18±0.01	391.6±0.1	19.0±0.5	0.47±0.01	-0.14±0.01	1.34±0.04	422±2	21±1
	$\text{Fe}^{3+}_{\text{OH}}$ (ГАСН)	5	0.59±0.01	(2.37±0.01)	0.33±0.02		2.9±0.1	0.59±0.01	(2.38±0.01)	0.25±0.01		2.5±0.2
		6	0.47±0.01	(0.71±0.02)	0.62±0.03		4.8±0.2	0.57±0.05	(1.0±0.1)	1.2±0.3		2.0±0.3

δ —сдвиг изомера; $\varepsilon (\Delta)$ — квадрупольный сдвиг (расщепление); Γ_{exp} — ширина линии; H_{eff} — сверхтонкое магнитное поле; S — относительная площадь подспектра

Следующая пара секстетов, плохо разрешенных при комнатной температуре, при охлаждении до точки кипения азота превращается в пару четко определенных секстетов с параметрами близкими к параметрам гетита [192]. Причиной заниженного значения эффективного магнитного поля даже при низких температурах (тогда как для истинного гетита оно может достигать 507 кЭ [174]) является частичное изоморфное замещение атомов железа диамагнитными атомами алюминия [189]. Соответственно, мы можем утверждать об образовании Al-гетита ($\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{OON}$), для которого аналогичные температурные преобразования спектра подробно обсуждаются в работе [174].

Парамагнитная часть высокотемпературных мёссбауэровских спектров может иметь двойственную природу. С одной стороны, 7–10 % площади этой пары дублетов могут быть отнесены к суперпарамагнитным фракциям Al-гематита и Al-гетита, описанным выше [193]. Оставшаяся часть, как показано в [183], относится к акагенеиту, замещенному алюминием – $\beta\text{-Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}(\text{OH},\text{Cl})$, который при охлаждении до температуры кипения азота превращается в уширенный секстет (таблица 3.2). Остальные второстепенные компоненты в низкотемпературных спектрах в виде дублетов соответствуют ионам Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии и октаэдрическому кислородному окружению [194], которые могут изоморфно замещать ионы Al^{3+} [189] в кристаллической решетке, например, содалита [195].

На основе химического анализа и фазового состава сырья было рассчитано распределение алюминия по минералам. В таблице 3.3 приведены результаты полуколичественного распределения алюминия по различным фазам КШ и песков. Очевидно, что в красном шламе большая часть глинозема содержится в виде вторично осажденного гиббсита и ГАСН, а в песках – в виде алюминия, который заключен в твердую матрицу минералов железа, т.е. в виде Al-гетита, Al-гематита и т.д.

Таблица 3.3 – Результаты полуколичественного расчета распределения алюминия по основным фазам КШ и песков, мас. %.

Образец	ГАСН	Al в твердой матрице железосодержащих минералов	Вторично осажженный гиббсит
КШ	31,3	26,7	42,0
Пески	19,3	80,7	-

3.1.2 Влияние параметров выщелачивания на извлечение Al и содержание Fe и Na в твердом остатке

Чтобы оценить влияние параметров выщелачивания на степень извлечения Al и содержание Fe, Na₂O в твердом остатке, были проведены эксперименты в соответствии с методикой, описанной во второй главе. Молярное отношение Fe²⁺, добавлявшегося в виде сульфата железа, к Fe₂O₃ в КШ или песках в соответствии с уравнением (3.3) было равно 1,0. КШ, пески и сульфат железа добавляли в горячий щелочной раствор (100-120 °С) с концентрацией Na₂O от 330 г/дм³ до 400 г/дм³. Матрица планирования экспериментов и результаты показаны в таблице 3.4.

На основе результатов эксперимента с использованием программного пакета Statistica 13 была получена САНС-модель процесса. Коэффициент корреляции (R²) составил 96,7 %, что говорит об адекватности полученной модели. На рисунке 3.6 показаны поверхности отклика для влияния изменения продолжительности, температуры и концентрации Na₂O в растворе на извлечение Al, содержание Fe и Na₂O в твердом остатке.

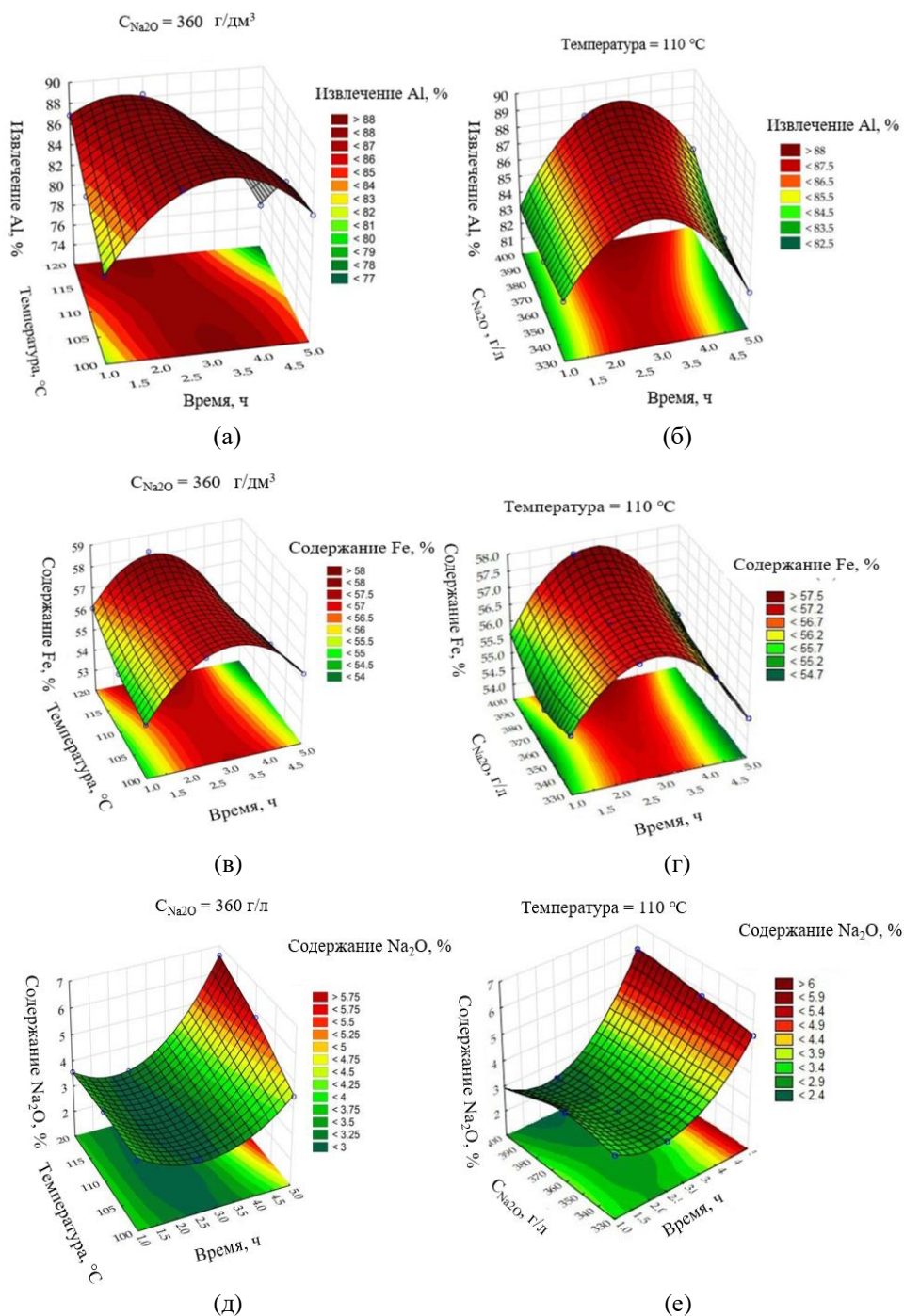


Рисунок 3.6 – Поверхности отклика влияния времени и температуры на извлечение Al из КШ (а); влияние времени и концентрации Na₂O на извлечение Al (б); влияние времени и температуры на содержание Fe в твердом остатке (в); влияние время и концентрация Na₂O на содержание Fe в твердом остатке (г); влияние времени и температуры на содержание Na₂O в твердом остатке (д); влияние времени и концентрации Na₂O на содержание Na₂O в твердом остатке (е)

Основное влияние на степень извлечения Al (рисунок 3.6а, б) оказывают продолжительность выщелачивания и температура. На рисунке 3.6а показано, что степень извлечения Al увеличивается в течение первых 2,0–3,5 ч выщелачивания. Через 3,5 ч при 100 °С и 3 ч при 110 °С Al начинает выпадать в осадок в виде продукта обескремнивания раствора (ГАСН), что может быть подтверждено повышенным содержанием Na₂O в твердом остатке после 4 ч выщелачивания (рисунок 3.6д,е).

После 4 ч выщелачивания содержание железа в твердом остатке уменьшается в результате осаждения ГАСНа (рисунок 3.6в,г). Тем не менее, высокая степень извлечения Al была достигнута через 2 ч при всех температурах выщелачивания (более 80 %). После 2,5 ч выщелачивания при T = 120 °С общее содержание Fe в КШ может быть увеличено с 41,7 % (таблица 3.1) до 56 %. Концентрация Na₂O в растворе не оказывала существенного влияния на извлечение Al или содержание Fe, Na₂O в твердых остатках (рисунок 3.6б,г,е). Аналогичная ситуация была и в случае выщелачивания песков, поэтому влияние концентрации Na₂O в растворе на выщелачивание песков не показано (рисунок 3.7).

Как показано на рисунке 3.7а, основное влияние на извлечение Al из песков также оказывает продолжительность выщелачивания. После 2 ч выщелачивания при T = 120 °С и C_{Na₂O} = 360 г/дм³ степень извлечения Al была выше 95 %. После 2–2,5 ч выщелачивания твердый остаток имел самое высокое содержание Fe (рисунок 3.7б). Следовательно, оптимальными параметрами выщелачивания, на наш взгляд, для песков и КШ являются T = 120 °С, C_{Na₂O} = 360 г/дм³ и продолжительность выщелачивания = 2,5 ч. Содержание Fe в твердом остатке песков в этих условиях составляло около 70 %, тогда как содержание Na₂O было менее 0,25 % (рисунок 3.7в); следовательно, этот продукт может быть использован в качестве магнетита пигментного качества.

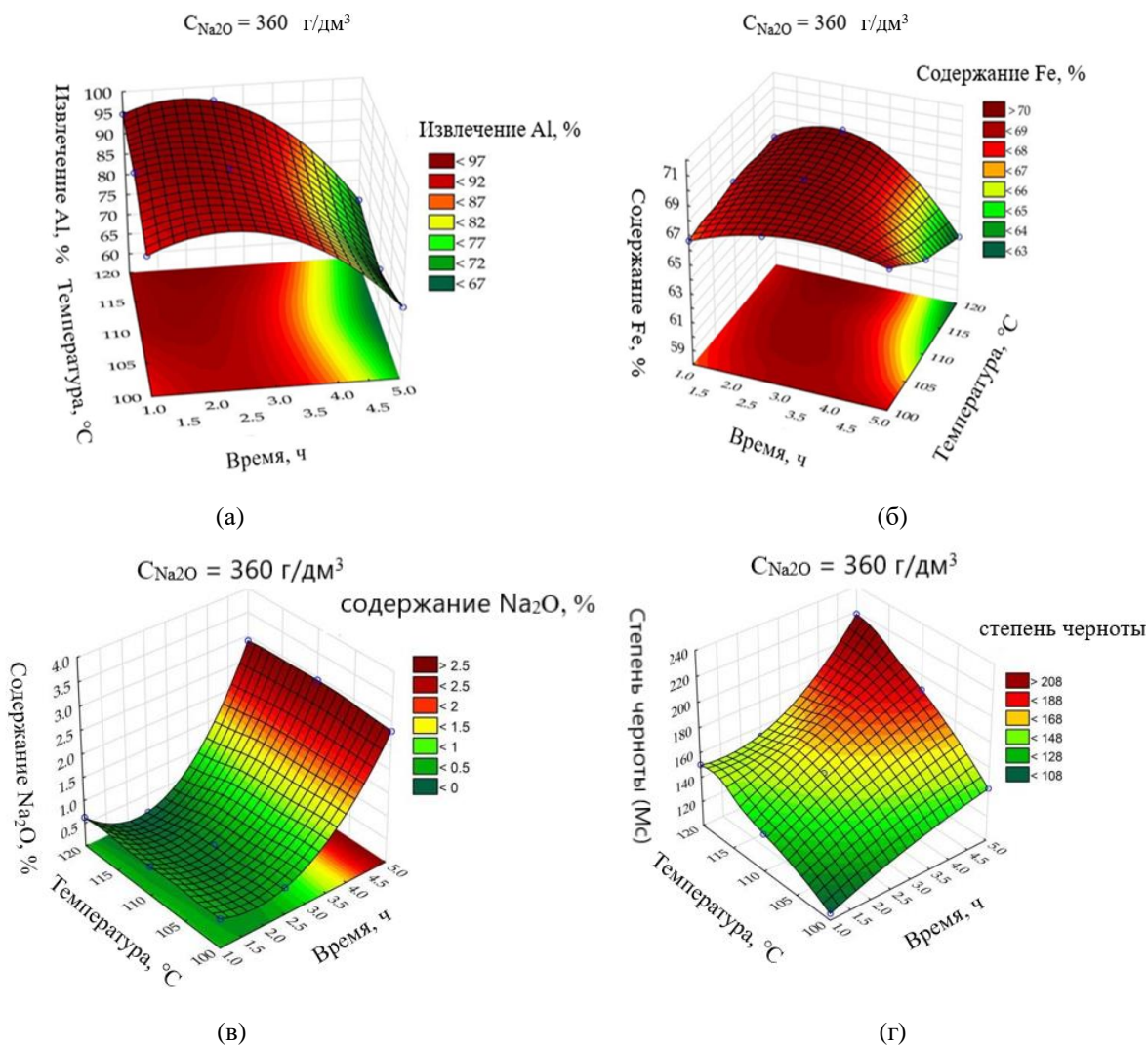


Рисунок 3.7 – Поверхности отклика влияния времени и температуры на извлечение Al из песков (а); влияние времени и температуры на содержание Fe в остатке (б); влияние времени и температуры на содержание Na_2O в остатке (в); влияние времени и температуры на степень черноты остатка (г)

Одной из наиболее важных характеристик пигментов является их степень черноты. Рисунок 3.7г иллюстрирует, как продолжительность выщелачивания и температура влияют на степень черноты магнетитового концентрата, полученного после выщелачивания песков в присутствии Fe^{2+} . Согласно этим данным, для достижения черноты более 200 ед. необходимо

5 ч выщелачивания. Степень черноты современных пигментов может составлять более 300 ед. [196].

Следовательно, существует дилемма в достижении одновременно высокой степени черноты и низкого содержания примесей, поскольку после 5 ч выщелачивания содержание Na_2O за счет осаждения ГАСНа увеличивается до 2,5 %.

Одним из возможных решений этой проблемы является двойное выщелачивание, при котором Al и Si удаляются с частичным превращением гетита в магнетит на первой стадии, а затем продукт подвергается "процессу кондиционирования" в чистом щелочном растворе для получения требуемой степени черноты на второй стадии [181]. Также содержание железа в твердом остатке может быть повышено за счет извлечения редкоземельных элементов путем выщелачивания кислотными растворами при pH 2-3.

3.1.3 Исследование кинетики извлечения алюминия из различных фаз при восстановительном выщелачивании песков

При гетерогенной реакции твердая частица вступает во взаимодействие с компонентами раствора, образуя новый твердый продукт. Если твердая частица, вступающая в реакцию с раствором, уменьшается в размерах, оставляя слой инертного продукта, то для описания процесса можно использовать модель сжимающегося ядра [197] (с. 566).

Согласно модели сжимающегося ядра гетерогенная реакция включает пять стадий: диффузия через жидкую пленку (внешняя диффузия), диффузия через слой продукта, поверхностная химическая реакция, диффузия жидкого или газового продукта через слой продукта и диффузия продукта через жидкую пленку в раствор. Самый медленный этап этого процесса называется

лимитирующей стадией. Для описания процесса можно использовать три основные модели сжимающегося ядра: уравнение (3.7), которое описывает диффузию через жидкую пленку; уравнение (3.8), которое описывает диффузию через слой продукта; и уравнение (3.9), которое описывает процесс, лимитированный поверхностной химической реакцией.

$$X = k_1 t, \quad (3.7)$$

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_2 t \quad (3.8)$$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_3 t. \quad (3.9)$$

Эти уравнения справедливы для выщелачивания твердого вещества с определенным размером и узким распределением частиц [197]. Поэтому уравнения (3.7)–(3.9) были использованы для описания доли извлечения Al (X) из различных алюминийсодержащих минералов исходных песков (рисунок 3.8). При расчете кинетики использовались только первые 2 ч времени выщелачивания, поскольку по истечении этого времени начинал выпадать в осадок ГАСН, т.е. начиналась обратная выщелачиванию реакция (рисунок 3.7в).

Гиббсит, который не был выщелочен в процессе Байера, и Al, который может быть заключен в Al-гетит, были обозначены как “твердая матрица”, а Al, содержащийся в продукте обескремнивания, был обозначен как “ГАСН”. Результаты подстановки экспериментальных данных в уравнения (3.7)–(3.9) показаны в таблице 3.5; где приведены значения коэффициента корреляции (R^2) и соответствующие константы скорости выщелачивания (k) для всех графиков на рисунке 3.8а–в. Модель внутренней диффузии (уравнение (3.8)) имела наибольшую сходимость с извлечением Al из ГАСН. Поскольку ГАСН выщелачивался хуже всего, можно предположить, что слой продукта состоит из кремнеземсодержащих минералов, которые нерастворимы в условиях выщелачивания Байера.

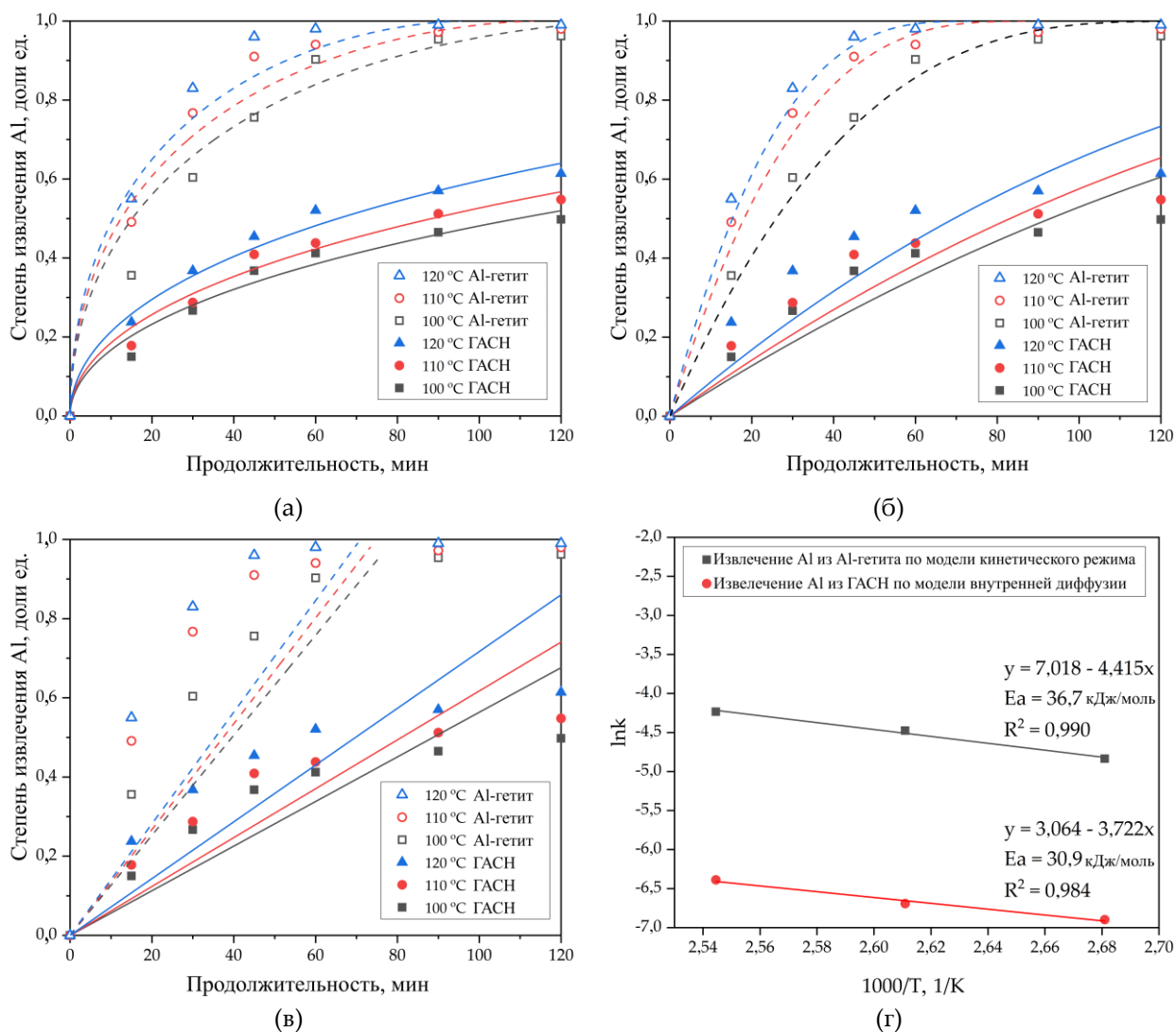


Рисунок 3.8 – Результаты подстановки полученных данных влияния температуры на извлечение Al из различных фаз (точки) в уравнения (3.7)-(3.9) (линии): диффузия через слой продукта (а); поверхностная химическая реакция (б); диффузия через пленку жидкости (в); зависимость логарифма кажущейся константы скорости извлечения Al из различных фаз при различных температурах от обратной температуры (г)

Во время выщелачивания фазы “твердая матрица” не образуется новый твердый продукт, но остающийся после выщелачивания слой оксида железа, может играть роль твердого инертного слоя. Однако модель поверхностной химической реакции (уравнение (3.8)) была наиболее подходящей для соответствия данным извлечения Al из фазы “твердой матрицы”. На

основании расчетов константы скорости для обоих процессов были построены графики в координатах уравнения Аррениуса (зависимость $\ln k$ от $1000/T$). По углу наклона на графиках определили энергию активации.

Таблица 3.5 – Результаты подстановки экспериментальных данных (рисунок 3.8) к моделям сжимающегося ядра

Уравнение	Алюминийсодержащая фаза	Температура, °С	Кажущаяся константа скорости k , 1/мин	R^2 , %
Диффузия через слой продукта (Рисунок 3.8а)	ГАСН	100	0,0010	96,4
		110	0,0012	97,2
		120	0,0017	96,7
	Твердая матрица	100	0,0076	90,4
		110	0,0088	86,5
		120	0,0105	80,0
Поверхностная химическая реакция (Рисунок 3.8б)	ГАСН	100	0,0022	85,1
		110	0,0025	86,1
		120	0,0030	83,0
	Твердая матрица	100	0,0079	99,6
		110	0,0114	96,6
		120	0,0145	97,1
Диффузия через жидкую пленку (Рисунок 3.8в)	ГАСН	100	0,0044	92,9
		110	0,0048	93,0
		120	0,0055	91,2
	Твердая матрица	100	0,0090	87,0
		110	0,0093	85,2
		120	0,0095	83,2

Энергия активации для извлечения Al из фазы “ ГАСН ” составила 30,9 кДж/моль, а для извлечения Al из фазы “твердая матрица” – 36,7 кДж/моль. Энергия активации, превышающая 40 кДж/моль, типична для процесса выщелачивания, лимитированного поверхностной химической реакцией [198]. Это подтверждает, что извлечение Al из фазы “твердой матрицы” зависит от температуры и может протекать в кинетическом режиме.

На рисунке 3.8 показано, что степень извлечения Al из твердой матрицы железосодержащих минералов при использовании выщелачивания с превращением гетита (гематита) в магнетит достигает практически 100 %.

Это связано с тем, что прежде, чем образуется магнетит, алюмогетит должен быть полностью растворен [163]. Степень извлечения Al из ГАСН относительно низкая, поскольку содалит нерастворим в щелочных средах до тех пор, пока не образуется новая менее растворимая алюминий- и кремнийсодержащая фаза, например, гидрогранат [199]. После того как концентрация кремния в растворе достигает порогового значения, ГАСН снова начинает выпадать в осадок (рисунок 3.7). Соответственно, чтобы повысить степень извлечения Al из ГАСН, необходимо использовать несколько циклов выщелачивания или добавлять известь.

3.1.4 Характеристика твердого остатка от выщелачивания КШ и песков в присутствии железа (II)

После 2,5 ч выщелачивания при стехиометрическом количестве, согласно уравнению (3.3), сульфата железа к железу в КШ 1:1 и 120 °С в щелочной среде степень извлечения глинозема составила 96,27 % для песков и 87,06 % для КШ. При этих условиях содержание Fe в остатках от выщелачивания песка и в остатках от выщелачивания КШ может быть увеличено до 69,55 % и 58,31 %, соответственно. В таблице 3.6 приведены химические составы твердых остатков, полученных после выщелачивания КШ и песков при оптимальных параметрах.

Данные в таблице 3.6 позволяют предположить, что твердый остаток от выщелачивания песка содержит очень мало примесей: содержание Na и Al составляет менее 0,25 %. Содержание Si и Ti в этом остатке также намного ниже, чем в традиционном КШ. Более высокое содержание Na, Ti, Si и Al в твердом остатке, полученном после выщелачивания КШ, затрудняет использование этого продукта в качестве пигмента. Содержание P и S в этих продуктах составляет менее 0,1 % (таблица 3.6), что имеет существенное преимущество для производства железа. Однако высокое содержание Na

препятствует его использованию для производства железа. Поэтому для дальнейшего улучшения процесса следует использовать предварительное выщелачивание кислотой или каустификацию известью.

Таблица 3.6 – Химический состав твердых остатков, полученных после выщелачивания, мас.% ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2,5\text{ ч}$, стехиометрическое количество FeSO_4 к железу в КШ – 1:1) и продукта селективного извлечения скандия из твердого остатка восстановительного выщелачивания КШ

Образец	Fe	Si	Ti	Al	Na	O	Sc	P	S	прочее
Остаток выщелачивания КШ	58,31	2,06	3,92	1,33	1,45	31,35	0,006	0,007	0,080	1,58
Остаток выщелачивания песков	69,55	0,34	1,01	0,15	0,24	27,81	0,005	0,009	0,003	0,90
Продукт кислотного выщелачивания остатков КШ при $\text{pH} = 2$	66,20	0,41	3,89	0,30	0,25	28,45	0,002	0,010	0,090	0,40

В нашей предыдущей работе [91] было показано, что фазовые превращения железосодержащих минералов боксита способствуют извлечению редкоземельных элементов из КШ даже при выщелачивании разбавленными растворами кислот. Поэтому остаток от восстановительного выщелачивания красного шлама КШ Фригии с содержанием 60 г/т скандия был подвергнут кислотному выщелачиванию при оптимальных параметрах, найденных в работе [91]: $\text{pH} = 2$ ед., температура = $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, отношение Ж:Т = 10 и продолжительность = 30 мин. Выход остатка после выщелачивания составил 85%, а степень извлечения скандия – 72 %. Химический состав остатка приведен в таблице 3.6. В результате кислотного выщелачивания

удалось значительно увеличить содержание железа в остатке от выщелачивания КШ за счет растворения ГАСН. При этом также значительно снизилось в остатке содержание Na до 0,25 %.

Чтобы оценить, почему существует такая разница в результатах, полученных при восстановительном выщелачивании с использованием КШ и песков, была исследована рентгенограмма (рисунок 3.3) твердых остатков выщелачивания. Низкая степень магнетизации и извлечения Al из КШ по сравнению с песками, на наш взгляд, связана с большим количеством гематита (Al-гематита) в КШ (рисунок 3.3), поскольку образование магнетита из гетита является более быстрым процессом [41]. Кроме того, в КШ наблюдается повышенное содержание содалита (ГАСН), который не может полностью раствориться в щелочной среде без добавления извести, что приводит к увеличению содержания Na в остатке выщелачивания. Рентгенофазовый анализ подтверждает, что превращение гетита и гематита в магнетит более эффективно для песков. Чтобы подтвердить эту гипотезу, были проведены СЭМ-ЭДС и мёссбауэровские исследования твердого остатка. Согласно элементному составу поверхности продуктов выщелачивания (рисунок 3.9а, б), твердый остаток после выщелачивания КШ имеет высокое содержание Al и Si при более низком содержании Fe.

Кроме того, размер частиц твердого остатка после выщелачивания песков оказался меньше (рисунок 3.9в,г), хотя исходный материал гораздо крупнее, чем КШ. Это может указывать на то, что процесс преимущественно протекает через растворение в щелочном растворе железа с образованием гидроксокомплексов, которые затем взаимодействуют с железом (II) с образованием магнетита.

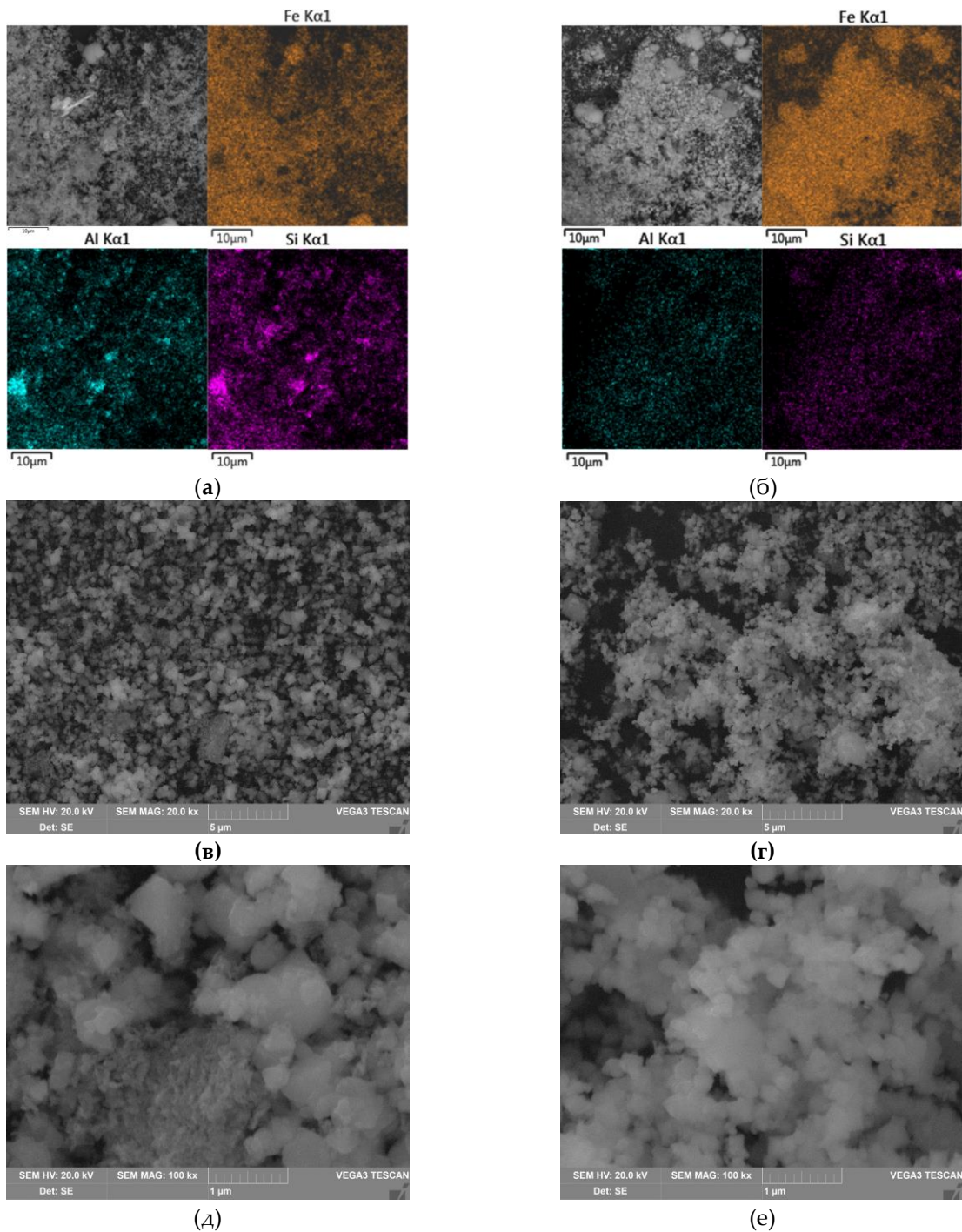


Рисунок 3.9 – Морфология частиц твердых остатков выщелачивания КШ и песков: изображение BSE остатка выщелачивания КШ (а); изображение BSE поверхности остатка выщелачивания песков (б); изображение SEM поверхности остатков КШ с увеличением 20 кх (в); SEM-изображение поверхности остатков песка с увеличением 20 кх (г); SEM-изображение поверхности остатков КШ с увеличением 100 кх (д); SEM-изображение поверхности остатков песка с увеличением 100 кх (е)

При комнатной температуре мессбауэровские спектры образцов остатков от выщелачивания КШ и песков содержат шесть асимметричных линий различной ширины и интенсивности, некоторые из которых разделяются на две в области отрицательных скоростей (рисунок 3.10).

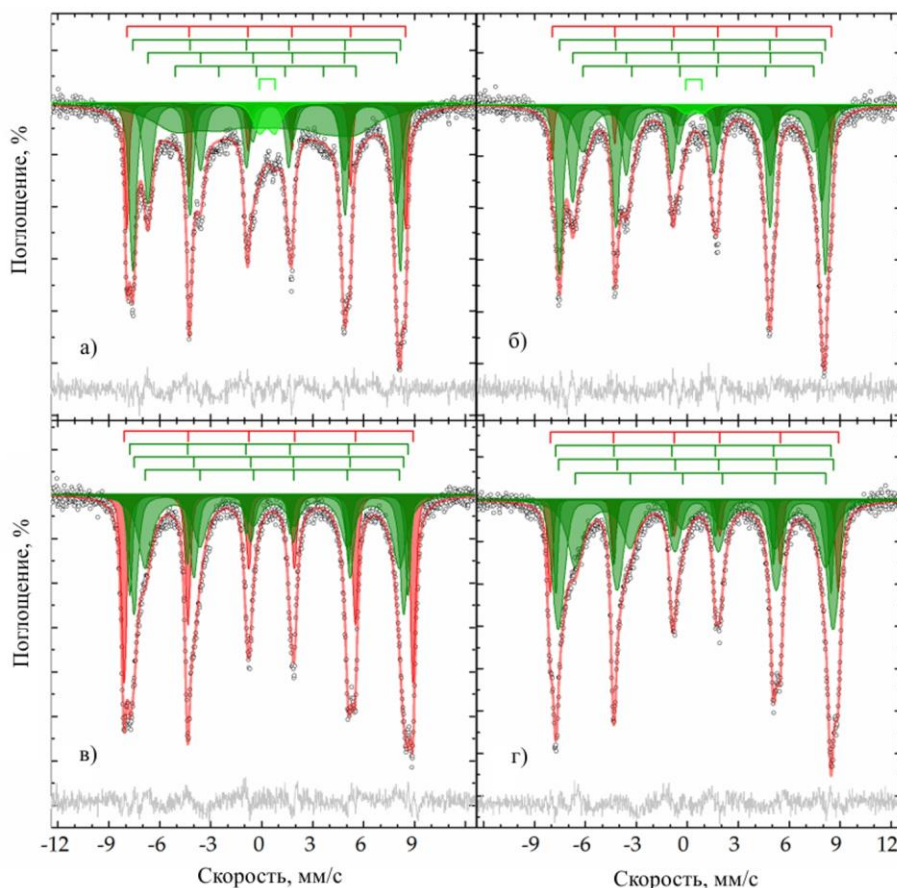


Рисунок 3.10 – Мессбауэровские спектры образцов остатка от выщелачивания КШ (а,в) и остатка от выщелачивания песков (б, г), полученных при 296 К (а,б) и 77,6 К (в, г), и их модельное описание в соответствии с таблицей 3.7.

Кроме того, значительно расширенное поглощение наблюдается в центральной части спектра образца остатка от выщелачивания КШ. Когда образцы охлаждаются до температуры кипения азота, линии обычно сужаются, но их расщепление и наличие плеч указывают на то, что атомы железа имеют несколько кристаллографических положений, которые значительно отличаются друг от друга. Экспериментальные спектры могут

быть удовлетворительно описаны только с использованием по меньшей мере четырех симметричных секстетов (и одного дублета для высокотемпературных спектров) (таблица 3.7).

Таблица 3.7 - Параметры подспектров, описывающих экспериментальные мёссбауэровские спектры, полученные при различной температуре для образцов остатков от выщелачивания КШ и песков

Образец			Остаток от выщелачивания песков					Остаток от выщелачивания КШ						
Температура, К	Фаза	№	δ	$\epsilon (\Delta=2\epsilon)$	Γ_{exp}	H_{eff}	S	δ	$\epsilon (\Delta=2\epsilon)$	Γ_{exp}	H_{eff}	S	δ in $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$	
			мм/с			кЭ	%	мм/с			кЭ	%		
296	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$	1	0.38±0.01	-0.11±0.01	0.24±0.01	509.8±0.3	6.1±0.4		0.38±0.01	-0.10±0.01	0.28±0.01	508.7±0.2	12.4±0.6	
	$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$	2	0.32±0.01	-0.02±0.01	0.52±0.01	485.3±0.2	40.3±0.8	0.15	0.32±0.01	-0.03±0.01	0.49±0.01	488.4±0.2	29±1	0.25
		3	0.62±0.01	-0.03±0.01	0.61±0.02	454.4±0.4	27±2		0.63±0.01	-0.01±0.01	0.62±0.01	454.0±0.2	22.4±0.7	
		4	0.65±0.01	-0.00±0.01	1.06±0.04	422±2	25±2		0.38±0.01	-0.16±0.03	3.5±0.2	330±4	32±2	
	$\text{Fe}^{3+}_{\text{Oh}}$	5	0.38±0.01	(0.94±0.01)	0.9±0.2		1.6±0.2		0.32±0.02	(0.94±0.03)	0.89±0.07		4.3±0.3	
77,6	$\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$	1	0.49±0.01	-0.08±0.01	0.36±0.01	526.0±0.3	12.6±0.9		0.50±0.01	-0.09±0.01	0.37±0.01	527.3±0.2	27.4±0.8	
	$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$	2	0.37±0.01	-0.01±0.01	0.30±0.01	502.6±0.2	10.5±0.8	0.16	0.40±0.01	0.03±0.01	0.37±0.01	507.7±0.4	15±1	0.24
		3	0.52±0.01	-0.03±0.01	0.87±0.02	501.6±0.7	42±1		0.52±0.01	-0.09±0.01	0.55±0.02	492.5±0.5	26±2	
		4	0.84±0.01	-0.07±0.01	1.12±0.03	457.2±0.9	35±1		0.67±0.01	-0.04±0.01	1.00±0.03	464.2±0.8	32±1	

δ —сдвиг изомера; $\epsilon (\Delta)$ — квадрупольный сдвиг (расщепление);

Γ_{exp} — ширина линии; H_{eff} — сверхтонкое магнитное поле;

S — относительная площадь подспектра №;

“ δ в $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$ ” — нестехиометрический параметр магнетита [51]

Внешний секстет с узкими линиями относится к Al-гематиту, описанному выше для исходного сырья. Более того, доля Al-гематита в образце КШ была почти в полтора раза выше (таблица 3.2), чем в песках; после обработки доля Al-гематита в образце остатка от выщелачивания КШ стала в два раза выше по сравнению с образцом остатка от выщелачивания песков (таблица 3.6).

Аналогично процедуре, описанной выше, для оценки составов Al-гематита может быть использовано уравнение (3.6). В итоге были определены следующие составы: $\alpha\text{-(Fe}_{0,94}\text{Al}_{0,06})_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-(Fe}_{0,96}\text{Al}_{0,04})_2\text{O}_3$ для остатков от выщелачивания КШ и песков, соответственно. Остальные три секстета соответствуют атомам железа в различных кристаллографических положениях для нестехиометрического магнетита состава $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4 \equiv (\text{Fe}^{3+})_A (\text{Fe}^{2+}_{1-3\delta}\text{Fe}^{3+}_{1+2\delta\#})_B\text{O}_4$ [200,201]. Анализируя площади и изомерные сдвиги подспектра, связанные с атомами железа в различных кристаллографических участках магнетита, можно оценить значение нестехиометрического параметра магнетита (δ), используя уравнение (3.10) [202]:

$$\delta = \{\Sigma(\delta_2 - 3\delta_i + 2\delta_3) \times S_i + (\delta_2 - \delta_3)\Sigma S_j\} / \{\Sigma(3\delta_2 - \delta_i - 2\delta_3) \times S_i + 3(\delta_2 - \delta_3)\Sigma S_j\}, \quad (3.10)$$

где S_i – относительная площадь подспектра с изомерным сдвигом δ_i , относящимся к атомам железа в участке В, S_j – относительная площадь остальных подспектров, а δ_2 и δ_3 – изомерные сдвиги атомов железа (+2) и (+3), соответственно, в октаэдрической кислородной среде для заданной температуры (здесь $\delta_2 = 1,16 \pm 0,06$ и $1,33 \pm 0,09$ мм/с для 296 и 78 К, соответственно, и $\delta_3 = 0,37 \pm 0,04$ и $0,49 \pm 0,04$ мм/с для 296 и 78 К, соответственно [194]).

Результаты, полученные при различных температурах, согласуются друг с другом, что позволяет описать состав образцов как $\text{Fe}_{2,75}\text{O}_4$ и $\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ для остатка от выщелачивания КШ и остатка от выщелачивания песков, соответственно. Следовательно, первый образец более окисленный.

Сверхтонкие параметры минорного дублета, наблюдаемые только при комнатной температуре, соответствуют ионам Fe^{3+} в октаэдрической кислородной среде [194].

На рисунке 3.11 показаны результаты измерения намагниченности образцов. Оба исходных образца, по-видимому, магнитно инертны. Остаточная намагниченность достигает значения насыщения (M_s) 45–60 эме/г (электромагнитная единица на грамм) при магнитном поле 10 кЭ. Эти значения, согласно литературным данным, ниже, чем у чистого синтетического магнетита (70–90 эме/г) [203]. Однако они сопоставимы с теми значениями, которые получены для магнетитовых концентратов из КШ [128].

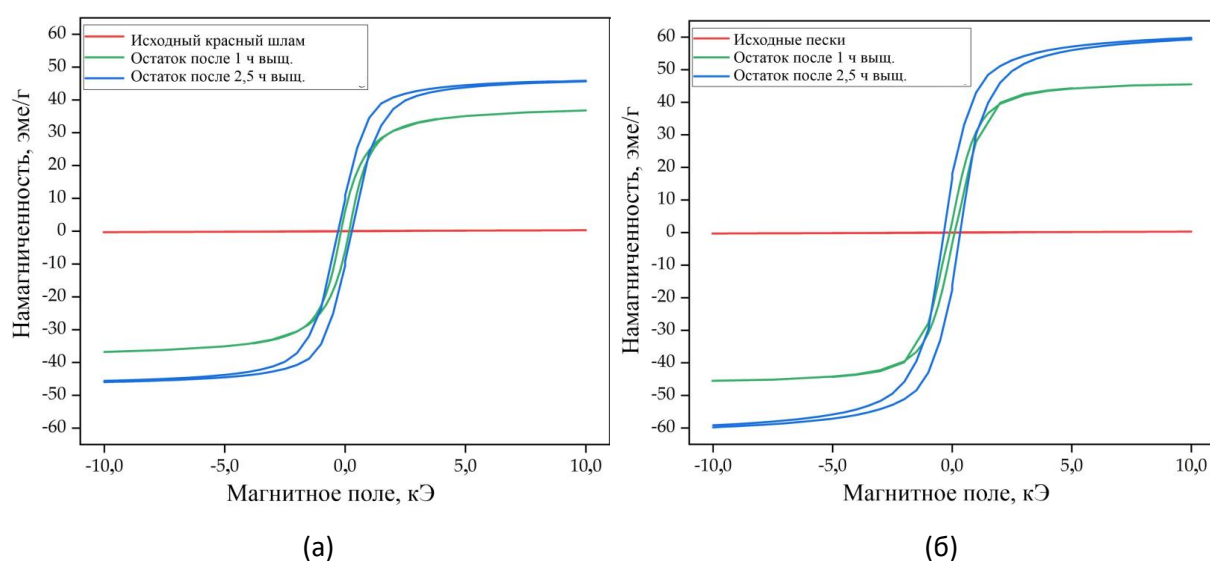


Рисунок 3.11 – Кривые намагниченности для: КШ и твердых остатков от выщелачивания КШ, полученных при 110 °С, C_{Na_2O} 360 г/дм³ в течение 1 ч и 2,5 ч (а); песков и твердых остатков от выщелачивания песков, полученных при 110 °С, C_{Na_2O} 360 г/дм³ в течение 1 ч и 2,5 часа (б)

Как показано на рисунке 3.11, намагниченность как остатка от выщелачивания КШ, так и остатка от выщелачивания песков повышаются с увеличением продолжительности выщелачивания. Кроме того, намагниченность остатков от выщелачивания КШ ниже при всех продолжительностях выщелачивания, что может быть объяснено более высоким уровнем примесей.

Учитывая результаты экспериментов и характеристику твердых остатков, можно предложить следующий механизм для образования магнетита при выщелачивании КШ с высоким содержанием железа в присутствии Fe^{2+} (рисунок 3.12).

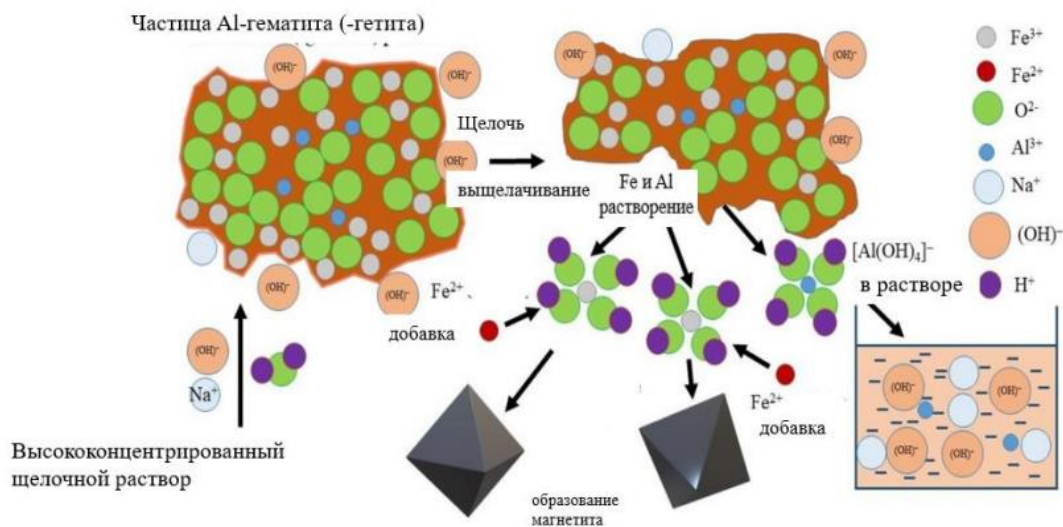


Рисунок 3.12 – Механизм выщелачивания КШ с высоким содержанием железа в присутствии Fe^{2+}

Концентрация ионов железа в растворе ограничена низкой растворимостью железа в каустической щелочи [162]. Присутствие Fe^{2+} способствует извлечению Al из Al-гематита и Al-гетита путем образования магнетита при взаимодействии гидроксокомплексов железа с соединениями железа (+2). В результате раствор становится не насыщенным по железу, что позволяет растворять новые порции Al-гематита и Al-гетита. Следовательно, эффект интенсификации извлечения Al может быть объяснен образованием в присутствии соединений железа (+2) после растворения железосодержащих минералов в концентрированном щелочном растворе. На протекание процесса через растворение соединений железа также указывает СЭМ-изображения осадков (рисунок 3.9), где видно вновь осажденные самостоятельные частицы наномангнетита.

3.2 Магнетизация железосодержащих минералов при переработке бокситов Среднего Тимана в растворе каустической щелочи в присутствии железа (II)

3.2.1 Исследование физико-химических характеристик боксита Среднего Тимана

Исследования по восстановительному выщелачивания раздела 3.1 были продолжены на более упорном объекте - боксите Среднего Тимана, который является одним из основных источников глинозема в России в настоящий момент. Исходный боксит месторождения Среднего Тимана был предварительно измельчен с использованием стержневой мельницы и последующей классификацией на виброситах (НКП Механобр-Техника, Россия) до достижения крупности 80 % частиц меньше 71 мкм. Распределение частиц по размерам для исходного боксита представлено на рисунке 3.13. Измельченный боксит перед экспериментами был дополнительно подвергнут рассеву для получения трех фракций: -50 мкм, +50-71 мкм и +71 мкм. Средний размер частиц каждой фракции составлял: 48 мкм, 62 мкм и 87 мкм. Химический состав трех фракций и исходного измельченного боксита показан в таблице 3.8.

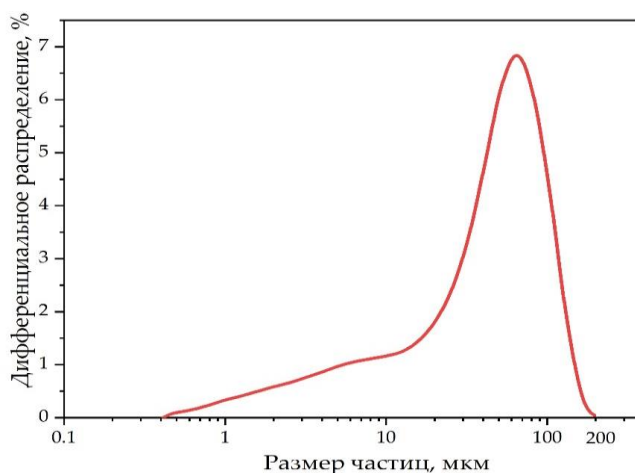


Рисунок 3.13 – Гранулометрический состав измельченного боксита

Таблица 3.8 – Химический состав исходного боксита и трех фракций, полученных после классификации

Фракция	Содержание, мас. %										
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	CO ₂	Na ₂ O	MnO	MgO	K ₂ O	ППП
Исходный боксит	52,83	25,90	6,32	0,75	2,70	0,86	0,07	0,51	0,46	0,20	9,62
-50 мкм	53,60	25,74	5,76	0,49	2,71	0,86	0,06	0,45	0,42	0,18	9,74
+50-71 мкм	53,09	25,84	6,13	0,67	2,71	0,86	0,07	0,49	0,45	0,19	9,51
+71 мкм	52,58	25,95	6,51	0,84	2,70	0,86	0,07	0,54	0,47	0,20	9,28

Согласно данным, представленным в таблице 3.8, исходный боксит является высокожелезистым и высококремнистым. Кремневый модуль боксита равен 8,36 ед., что находится на нижней границе рентабельности для метода Байера.

На рисунке 3.14 показана рентгенограмма исходного боксита.

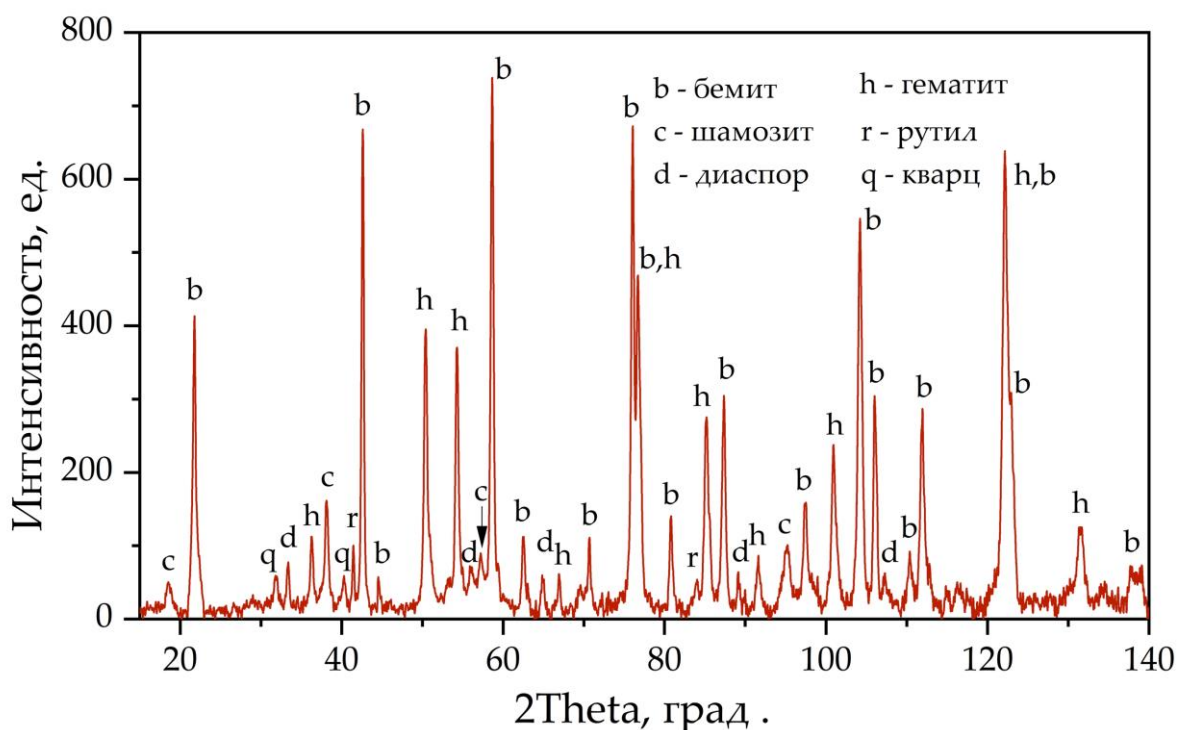


Рисунок 3.14 – Рентгенограмма исходного боксита Среднего Тимана: b – бемит; h – гематит; d – диаспор; q – кварц; r – рутил; c – шамозит

Исходный боксит в основном состоит из бемита (AlOOH) и гематита (Fe_2O_3). Также присутствует незначительное количество рутила (TiO_2), кварца (SiO_2), диаспора (AlOOH) и шамозита ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$). Поэтому данный боксит можно отнести к бемит-гематит-шамозитовому. Полуколичественный анализ кристаллических фаз, определенный при помощи метода Ритвельда, в образце исходного боксита показан в таблице 3.9. Согласно таблице 3.9, более 62 % исходного боксита представлено бемитом, более 25 % гематитом, остальное кварц, рутил и шамозит. Однако следует отметить, что шамозит также имеет в своем составе глинозем и кремнезем, что может приводить к последующим проблемам при выщелачивании (вторичные потери алюминия из-за образования ГАСНа). Также по литературным данным [204] в высококремнистых бокситах часто встречается каолинит, однако его содержание в данном образце Тиманского боксита незначительно.

Таблица 3.9 – Полуколичественный анализ кристаллических фаз в образце исходного боксита

Фаза	Содержание, %
Бемит	62,3
Гематит	25,7
Рутил	2,6
Кварц	3,6
Шамозит	3,4

Морфология и химический состав частиц исходного боксита были изучены при помощи СЭМ-ЭДС анализа (рисунок 3.15, таблица 3.10).

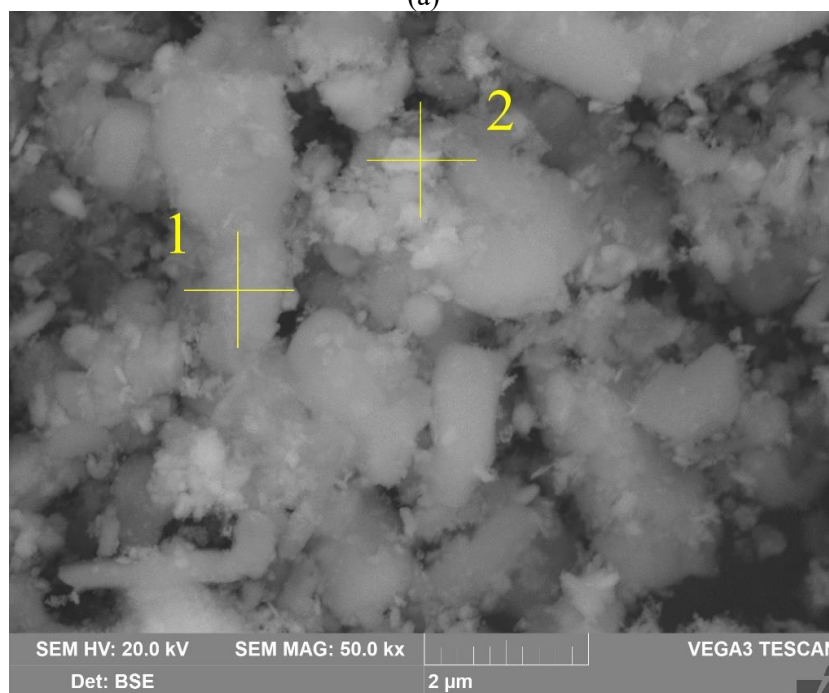
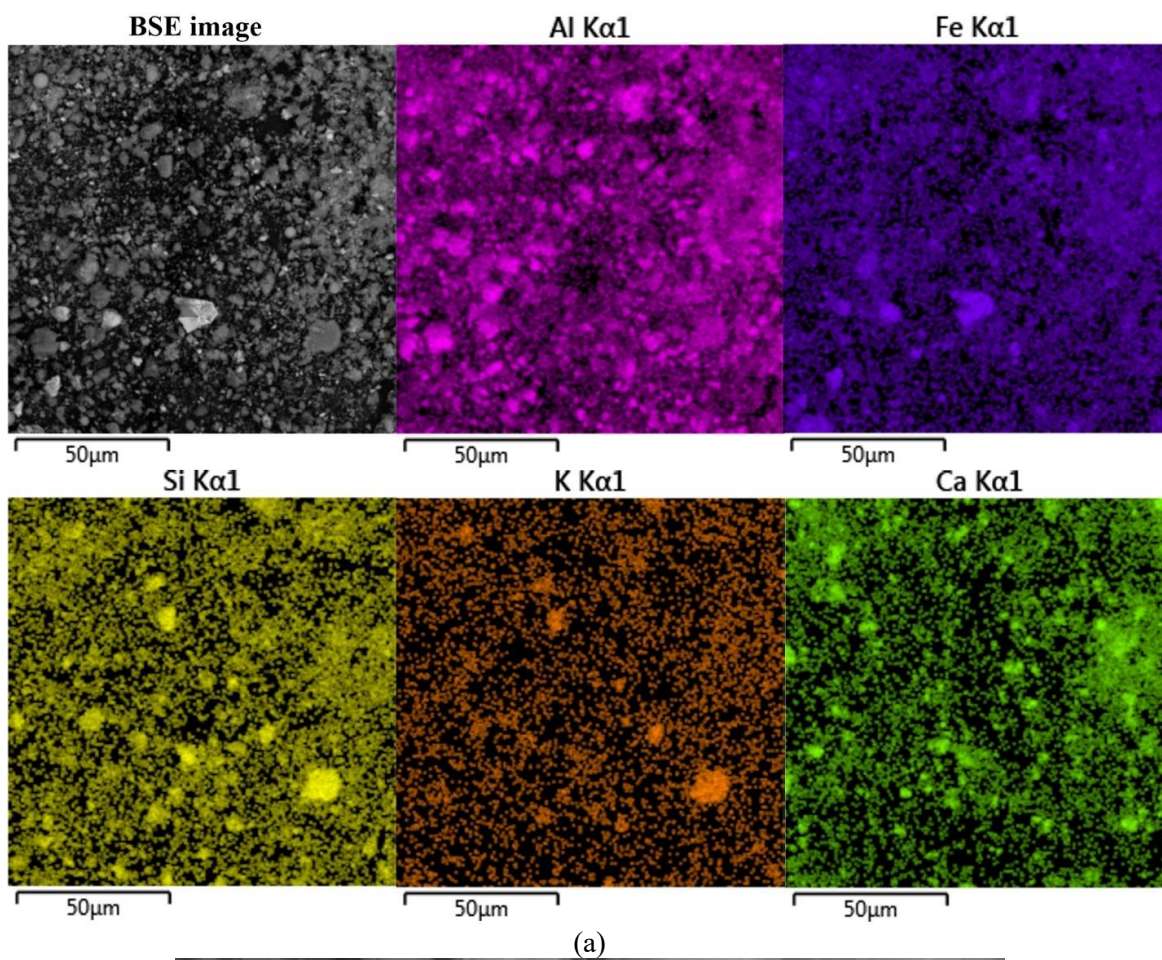


Рисунок 3.15 – Результаты элементного анализа поверхности боксита с применением СЭМ-ЭДС (а); частицы боксита с указанием точек снятия спектров (б)

Таблица 3.10 – Результаты ЭДС анализа, мас. %

№ спектра	O	Al	Fe	Si	Ca	Ti	Mn	Фаза
1	56,6	27,4	12,9	1,9	1,1	-	-	Бемит
2	46,5	14,8	36,5	1,0	0,5	0,4	0,4	Гематит

СЭМ-ЭДС изображения на рисунке 3.15 показывают, что алюминий, железо, кремний и кальций достаточно равномерно распределены по поверхности частиц боксита, однако можно выделить единичные частицы с высоким содержанием соединений этих элементов. Калий имеет тесную ассоциацию с кремнеземом, что указывает на повышенное содержание алюмосиликатов.

На рисунке 3.15б показано, что частицы исходного боксита имеют неправильную форму. После измельчения можно наблюдать частицы размером от 100 нм до 10 мкм и более. Результаты ЭДС анализа частиц бемита и гематита показаны в таблице 3.10. Видно, что частицы гематита на микрофотографиях являются более светлыми, чем бемита. Также наблюдается их тесная взаимосвязь, т.е. частицы бемита покрыты частицами гематита и наоборот.

Мёссбауэровские спектры при обеих температурах для образца исходного боксита представляют собой набор довольно узких резонансных линий, в которых четко выделяются секстет и дублет с большим квадрупольным расщеплением (рисунок 3.16). Экспериментальные спектры могут быть удовлетворительно описаны суперпозицией 4 или 5 субспектров, включая два симметричных дублета и два или три симметричных секстета (таблица 3.11).

В спектре, полученном при комнатной температуре, два секстета с максимальными значениями гиперфинного магнитного расщепления (таблица 3.11, субспектры 1 и 2) соответствуют гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также алюминий-замещенному гематиту [205].

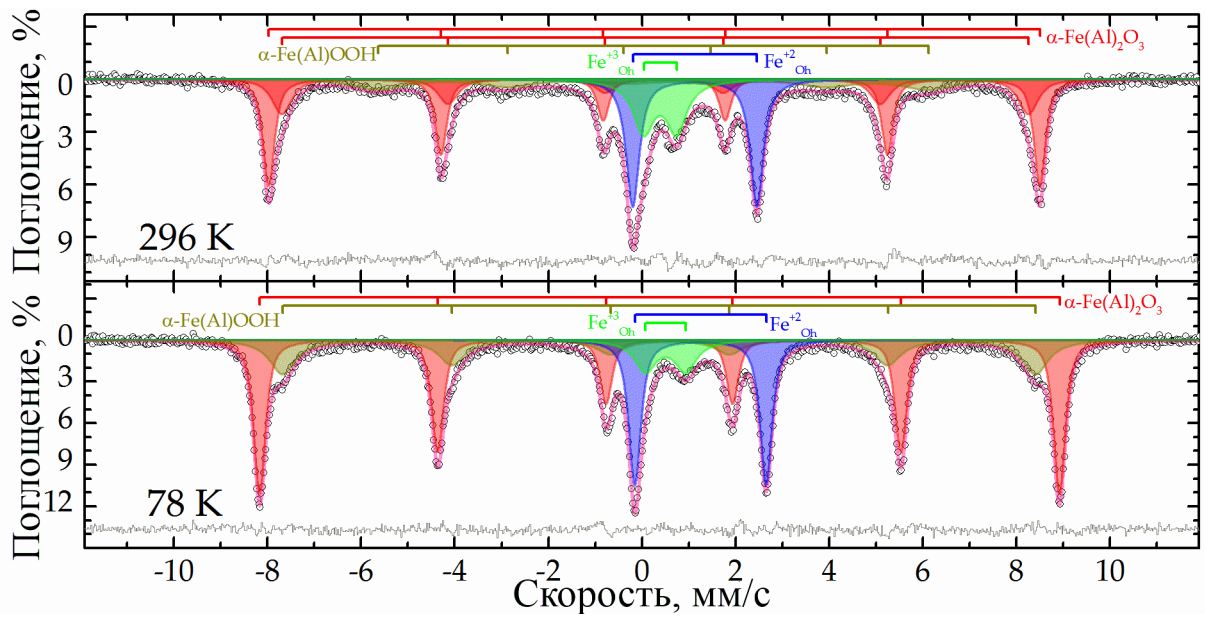


Рисунок 3.16 – Экспериментальные мёссбауэровские спектры и модели для их описания для исходного боксита Среднего Тимана

При охлаждении образца до температуры кипения азота эти два секстета объединяются в один секстет (рисунок 3.16). При этом величина квадрупольного сдвига не меняет знака, что свидетельствует об отсутствии перехода Моррина, характерного для чистого гематита, и подтверждает гипотезу образования алюмогематита [179]. Оставшийся секстет демонстрирует сильную температурную зависимость как своего профиля, так и гиперфинного магнитного расщепления (таблица 3.11, субспектр 3). Гиперфиновые параметры этого подспектра и особенности его температурных изменений позволяют отнести его к алюмогетиту, который подробно рассмотрен в разделе 3.1. Остальная часть спектра описывается парой дублетов, соответствующих атомам железа с зарядами +3 и +2 (таблица 3.11, подспектры 4 и 5) в высокоспиновом состоянии и октаэдрическом кислородном окружении [194].

Таблица 3.11 – Параметры мёссбауэровских спектров образца исходного боксита

Температура, К			77,7±0.3						296±3					
Образец	№	Фаза	δ	ε (Δ=2ε)	Γ _{exp}	H _{eff} {H _{ext} }	α	S	δ	ε (Δ=2ε)	Γ _{exp}	H _{eff} {H _{ext} }	α	S
			мм/с			кЭ		%	мм/с			кЭ		%
Исходный боксит	1	α-Fe(Al) ₂ O ₃	0.48±0.01	-0.10±0.01	0.31±0.01	529.9±0.1		46.0±0.8	0.37±0.01	-0.11±0.01	0.30±0.01	510.8±0.1		32±1
	2							0.38±0.01	-0.10±0.01	0.51±0.02	494.5±0.9		18±1	
	3	α-Fe(Al)OOH	0.48±0.01	-0.11±0.01	0.67±0.02	498.6±0.5		24.4±0.9	0.39±0.02	-0.15±0.02	1.31±0.07	365±2		13.7±0.6
	4	Fe ⁺³ _{Oh}	0.51±0.01	(0.86±0.01)	0.55±0.02			8.3±0.3	0.39±0.01	(0.70±0.01)	0.53±0.01			14.0±0.3
	5	Fe ⁺² _{Oh}	1.25±0.01	(2.81±0.01)	0.31±0.01			21.3±0.2	1.13±0.01	(2.65±0.01)	0.34±0.01			21.9±0.3
Обескременный боксит	1	α-Fe ₂ O ₃	0.48±0.01	-0.09±0.01	0.33±0.01	530.0±0.1		38.6±0.7	0.37±0.01	-0.11±0.01	0.31±0.01	509.1±0.1		31±1
	2	Fe ₃ O ₄	0.47±0.01	-0.05±0.01	0.52±0.01	508.0±0.4	10.74±0.05	49.0±0.7	0.35±0.01	-0.03±0.01	0.37±0.01	504±3	2.81±0.05	47±1
	3	Fe ⁺³ _{Oh}	0.46±0.02	(0.78±0.04)	0.60±0.01			2.6±0.2	0.37±0.01	(0.61±0.01)	0.46±0.01			12.4±0.2
	4	Fe ⁺² _{Oh}	1.25±0.01	(2.8±0.01)	0.32±0.01			9.8±0.2	1.13±0.01	(2.64±0.01)	0.29±0.01			9.2±0.2
Твердый остаток выщелачивания	1	Fe ₃ O ₄	0.36±0.01	-0.01±0.01	0.42±0.01	505.5±0.1	69.08±0.6	38±1	0.31±0.01	0.00±0.01	0.38±0.01	485.8±0.2	18.3±0.6	42.7±0.6
	2		0.68±0.01	0.00±0.01	0.52±0.02	510.4±0.3		21±1	0.65±0.01	-0.02±0.01	0.47±0.01	458.9±0.3		33±1
	3		0.82±0.01	-0.10±0.01	1.11±0.02	466.2±0.7		41±1	0.69±0.01	-0.02±0.01	1.11±0.03	420±1		25±1

δ - изомерный сдвиг, ε - квадрупольный сдвиг, (Δ=2ε) - квадрупольное расщепление, Γ_{exp} - ширина линии, H_{eff} - гиперфинное магнитное поле, α - деление энергии анизотропии частицы на тепловую энергию, S - относительная площадь субспектра.

Учитывая, что интенсивность подспектра 4 (таблица 3.11) уменьшается почти в два раза с понижением температуры, можно предположить, что суперпарамагнитный алюмогетит частично ответственен за формирование этого подспектра. Остальная часть этого подспектра, как и подспектр 5, очевидно, принадлежит слоистому алюмосиликатному минералу, в частности, гиперфиновые параметры позволяют надежно отнести их к шамозиту [206-208].

3.2.2. Изучение влияния параметров автоклавного выщелачивания боксита Среднего Тимана на кинетику извлечения алюминия и разложения шамозита

Для нахождения оптимальных параметров процесса был проведен многофакторный эксперимент. В качестве варьируемых факторов, влияющих на автоклавное выщелачивание Средне-Тиманского боксита (СТБР), были выбраны: x_1 – продолжительность выщелачивания, мин; x_2 – температура, °С; x_3 – концентрация Na_2O_k , г/дм³. Критерием оптимизации являлось извлечение глинозема в раствор Y , %. Время изменяли от 30 до 120 мин с шагом 30 мин. Температура составляла 180, 210, 240 °С. Концентрацию оборотного раствора варьировали от 190 до 250 г/дм³ с шагом 30 г/дм³. Функцией отклика являлось извлечение глинозема в раствор. Далее была выполнена математическая обработка результатов многофакторного эксперимента с применением пакета прикладных программ STATGRAPHICS.

После статистической обработки результатов опытов и расчета коэффициентов уравнения регрессии для функции Y получили следующее уравнение регрессии (3.11):

$$Y = -100,697 + 1,142x_1 + 0,425x_2 + 0,6037x_3 - 0,0023x_1^2 + 0,0004x_1x_2 - 0,0026x_1x_3 - 0,0014x_2x_3 \quad (3.11)$$

Для оценки адекватности полученного уравнения регрессии провели опыты по выщелачиванию боксита при различной продолжительности и следующих параметрах: $x_2 = 240$ °С, $x_3 = 200$ г/дм³. Затем построили графики в координатах x_1 – y и сравнили экспериментальные (точки на рисунке 3.17) и рассчитанные при помощи полученного уравнения регрессии данные (линия на рисунке 3.17).

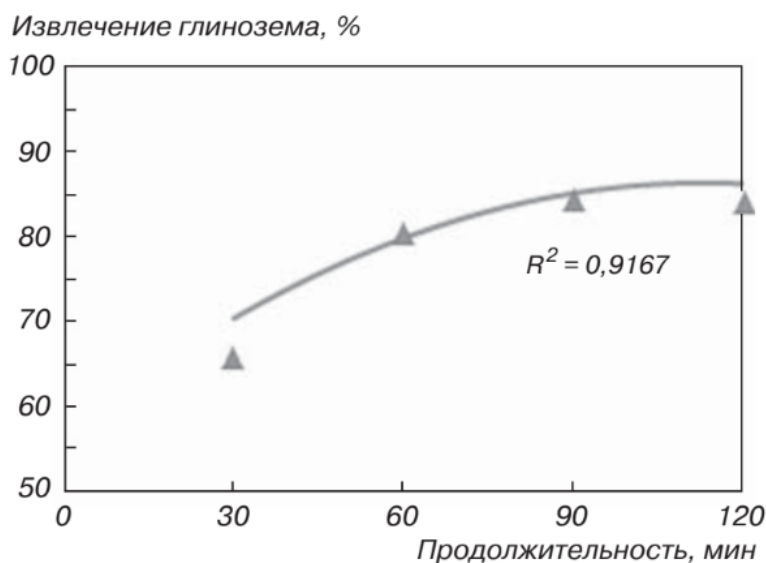


Рисунок 3.17 – Экспериментальные и рассчитанные по полученной модели данные по степени извлечения глинозема из боксита СТБР при 240 °С и концентрации $\text{Na}_2\text{O}_к = 200$ г/дм³

Полученные результаты указывают на достаточно высокую точность полученной модели выщелачивания боксита СТБР в исследуемых диапазонах параметров (коэффициент корреляции R^2 более 0,9). С использованием прикладного пакета программ построили контуры рассчитанных поверхностей функции отклика (рисунок 3.18).

По данным рисунка 3.18, в начальный момент времени наибольшее влияние на степень извлечения глинозема в раствор оказывает концентрация каустической щелочи, так как контуры имеют малый угол наклона. В дальнейшем они переходят в практически вертикальные линии, и при

продолжительности в 120 мин наибольшее влияние на извлечение глинозема начинает оказывать температура. Кроме того, зона существования извлечения глинозема более 86 % сужается и смещается в область более низких концентраций по каустической щелочи (см. рисунок 3.18г), что указывает на прохождение реакции обескремнивания за счет образования гидроалюмосиликата натрия.

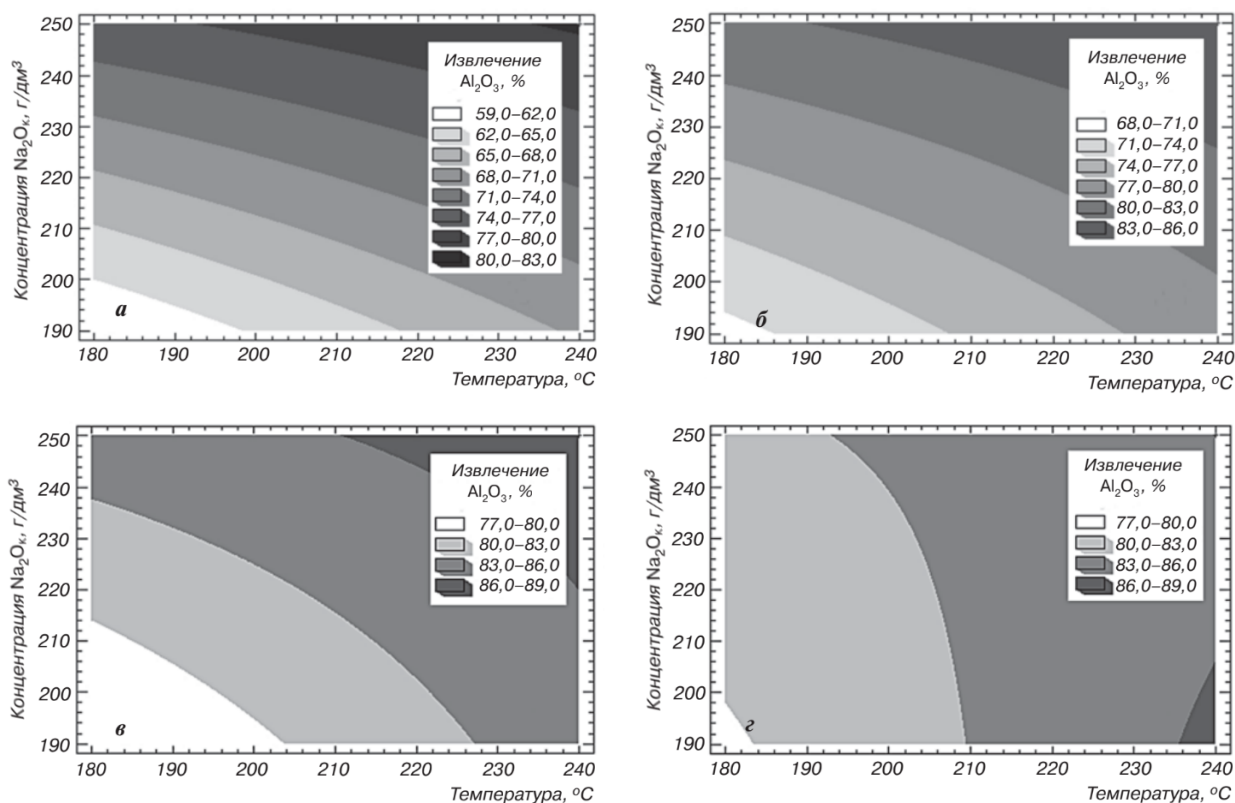


Рисунок 3.18 – Графическая визуализация поверхности отклика функции при продолжительности выщелачивания, мин: а — 30; б — 60; в — 90; г — 120

Для объяснения обнаруженного явления снижения извлечения глинозема на поздних этапах процесса выщелачивания, а также возможности достижения данного параметра выше теоретически рассчитанного для данного состава сырья были проведены исследования кинетики выщелачивания боксита СТБР, а также одновременного разрушения

шамозита, который может являться дополнительным источником кремнезема в растворе, снижающего конечное извлечение глинозема в раствор.

Цель экспериментального изучения кинетики выщелачивания состоит в определении зависимости скорости процесса от основных технологических параметров – температуры и концентрации реагентов с установлением лимитирующей стадии [209–211]. Чтобы определить лимитирующий режим протекания процесса извлечения глинозема и разрушения шамозита, были проведены расчеты кажущейся энергии активации. Для этого были обработаны экспериментальные зависимости степени разложения шамозита и извлечения глинозема из боксита (кинетические кривые), полученные при его выщелачивании обратным раствором при разной продолжительности и температуре (рисунок 3.19).

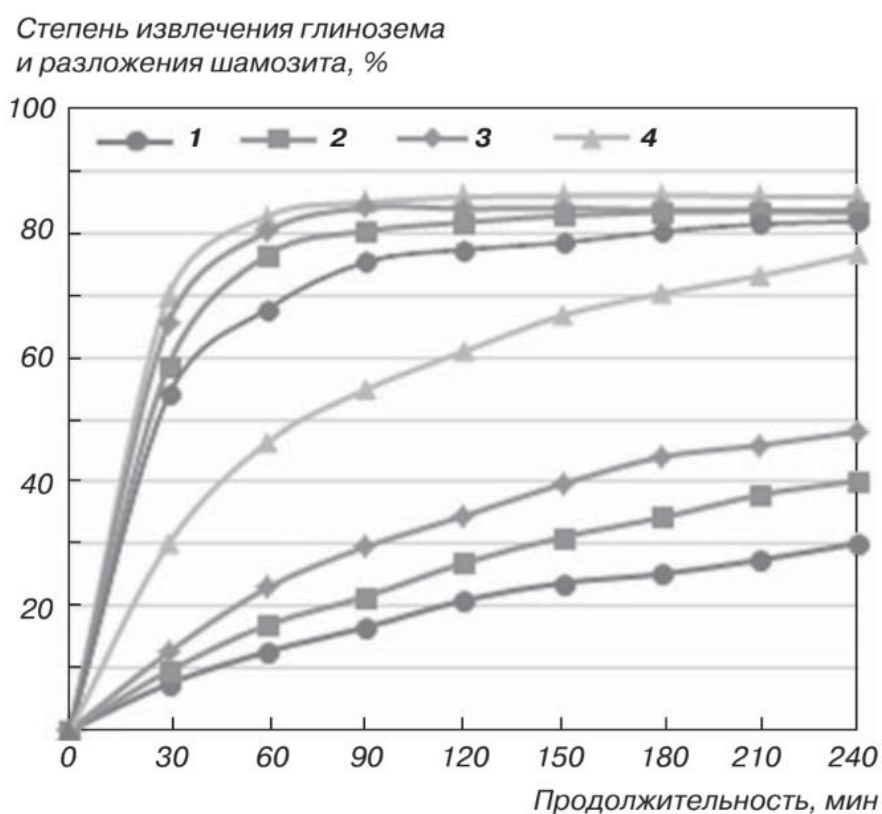


Рисунок 3.19 – Кинетические кривые разложения шамозита и извлечения глинозема из боксита СТБР, полученные при концентрации обратного раствора $\text{Na}_2\text{O}_k = 200 \text{ г/дм}^3$, температуре, °C: 1 – 180; 2 – 210; 3 – 240; 4 – 270

По полученным кинетическим кривым рассчитали кажущуюся энергию активации процесса выщелачивания бокситов и разложения шамозита. Для этого использовали графический метод [211] при степени разложения шамозита в 20 % и степени извлечения глинозема 70 %, результаты обработки данных представлены в таблице 3.12.

По углу наклона прямой в координатах $\lg(d\alpha/dt) — (1/T)$ (рисунок 3.20) можно рассчитать значение энергии активации по уравнению (3.12):

$$E_a = -2,3Rtg\alpha. \quad (3.12)$$

Изучение кинетики выщелачивания боксита Среднего Тимана и расчет кажущейся энергии активации показали, что извлечение глинозема из боксита, скорее всего, протекает в диффузионном режиме, так как было получено значение $E_a = 16,12$ кДж/моль. Кроме того, на возникновение диффузионных ограничений на поздней стадии процесса указывает и сам характер кривых.

Таблица 3.12 – Результаты обработки кинетических кривых разложения шамозита и извлечения алюминия (растворение бемита)

Параметр	T, К			
	543	513	483	453
Разложение шамозита				
$(10^3/T), 1/K$	1,841621	1,949318	2,070393	2,207506
$d\alpha/dt$	0,67	0,44	0,22	0,09
$\lg(d\alpha/dt)$	-0,17613	-0,35218	-0,65322	-1,04576
Извлечение глинозема				
$(10^3/T), 1/K$	1,841621	1,949318	2,070393	2,207506
$d\alpha/dt$	0,67	0,58	0,44	0,33
$\lg(d\alpha/dt)$	-0,17613	-0,23411	-0,35223	-0,47716

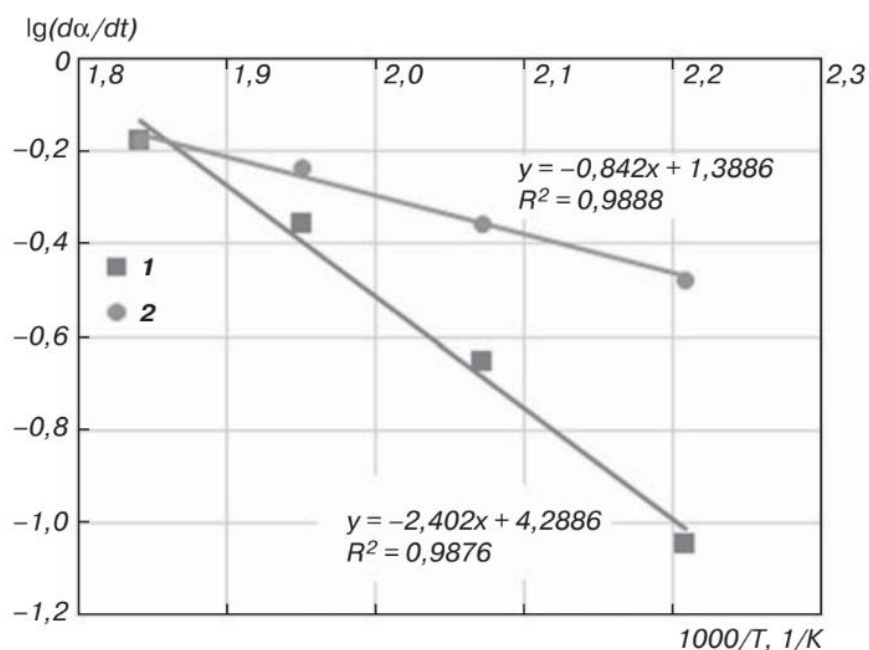


Рисунок 3.20 – Результаты обработки кинетических кривых разложения шамозита (1) и извлечения глинозема (2)

Полученные результаты также подтверждаются данными работы [211], согласно которой при температурах ниже 180 °С выщелачивание диаспора и бемита протекает в кинетической области, а при температурах выше 180 °С – в диффузионной. Все эксперименты проводили в отсутствие извести, добавляемой на производстве, что существенно не повлияло на извлечение глинозема в раствор. Это связано с тем, что, в отличие от бокситов СУБР, основным титансодержащим минералом исследуемого сырья является рутил, а не анатаз, который образует в щелочном растворе малорастворимые соединения на поверхности диаспора. Поэтому при выщелачивании СТБР нет необходимости использования большого количества извести при выщелачивании.

Лимитирующей стадией разложения шамозита, вероятнее всего, является химическое взаимодействие, так как значение кажущейся энергии активации данного процесса выше 40 кДж/моль (45,99 кДж/моль). Кинетические кривые при этом не уходят в насыщение, что также

свойственно для кинетического режима. Как следствие, существенное разложение шамозита наблюдается при температуре 270 °С, в то время как при пониженных температурах (менее 210 °С) за 2 ч успевает прореагировать не более 20–30 % шамозита. При этом в самом минерале содержится порядка 40 % от всего кремнезема в боксите (в боксите 13 % шамозита, а кремнезема в нем – 25–29 %), и в случае его разложения на 20 % максимальная теоретическая степень извлечения глинозема за счет сниженного количества активного кремнезема повышается до 88,7 %. Следовательно, снижение температуры выщелачивания, с одной стороны, уменьшает количество кремнезема, переходящего в раствор, но шамозит содержит алюминий и железо (II). Поэтому вскрытие шамозита, особенно на стадии обескремнивания, позволило бы использовать природный источник железа (II) без дополнительного введения реагентов и повысить извлечение алюминия из боксита, если исключить образование ГАСНа.

3.2.3 Предварительное обескремнивание боксита Среднего Тимана высококонцентрированным раствором NaOH

Моделирование процесса предварительного обескремнивания боксита щелочными растворами для вскрытия шамозита и предварительной магнетизации других железосодержащих минералов было проведено с использованием САНС и модели сжимающегося ядра.

Как было выявлено в нашем предыдущем исследовании [205], использование высоких концентраций щелочи и отношения Ж:Т исключает образование ГАСНа за счет удержания кремния в метастабильной области. Это позволяет полностью извлекать глинозем даже из столь высококремнистого сырья как зола уноса, несмотря на то, сколько кремнезема содержалось в исходном сырье. Более того, температура кипения

высококонтрированного раствора NaOH (более 330 г/дм³ в пересчете на Na₂O) превышает 120 °С. Это делает возможным выщелачивание при атмосферном давлении при температуре выше 100 °С. Матрица экспериментов, созданная при помощи пакета программ Statistica 13, и результаты извлечения Al и Si из различных фракций боксита, а также содержание в твердом остатке железа и натрия приведены в таблице 3.13.

Как было показано Сие и соавторами, а также Шокри [212,213], использование машинного обучения позволяет получать более точные модели, чем использование математических методов. Наиболее близкой к экспериментальным данным моделью САНС, полученной для извлечения оксида алюминия и кремния, а также для содержания железа и натрия в твердом остатке, оказался многослойный персептрон (МЛП) 6.10.4, где 6 - количество входных параметров, 10 - количество скрытых слоев и 4 - количество выходных слоев. Коэффициент корреляции (R^2) составил 0,98.

Таблица 3.13 – Матрица планирования экспериментов по обескремниванию боксита Среднего Тимана

Время, ч	Температура, °С	Отношение Ж:Т	r ₀ , мкм	C _{Na2O} , г/дм ³	Добавка CaO, %	Извл. Al, %	Извл. Si, %	Содерж. Fe, %	Содерж. Na2O, %
1,0	100	10	63	360	0	20,95	42,69	24,23	0,16
1,0	120	10	63	360	0	31,90	33,10	26,52	0,24
5,0	100	10	63	360	0	24,97	40,80	24,91	0,24
5,0	120	10	63	360	0	51,05	0,00	29,49	2,03
1,0	100	10	63	360	6	23,35	46,36	23,97	0,16
1,0	120	10	63	360	6	73,80	40,77	35,26	0,92
5,0	100	10	63	360	6	26,42	44,71	24,5	0,28
5,0	120	10	63	360	6	62,56	0,00	28,03	4,7

Продолжение таблицы 3.13

1,0	110	5	63	330	3	13,94	27,34	23,24	0,47
5,0	110	5	63	330	3	36,78	0,00	25,54	2,03
1,0	110	20	63	330	3	28,78	57,70	25,43	0,086
5,0	110	20	63	330	3	39,67	58,72	27,63	0,13
1,0	110	5	63	400	3	33,93	24,98	25,5	0,76
5,0	110	5	63	400	3	46,64	0,00	26,57	2,53
1,0	110	20	63	400	3	24,27	63,46	27,39	0,16
5,0	110	20	63	400	3	58,04	58,55	32,32	0,4
2,5	110	5	38	360	0	25,16	0,00	23,9	1,65
2,5	110	20	38	360	0	36,90	50,14	27,81	0,23
2,5	110	5	38	360	6	30,39	9,95	23,85	1,34
2,5	110	20	38	360	6	32,20	45,89	27,92	0,26
2,5	110	5	87	360	0	59,36	2,00	33,53	2,5
2,5	110	20	87	360	0	46,01	49,68	29,77	0,28
2,5	110	5	87	360	6	28,46	4,35	22,68	1,32
2,5	110	20	87	360	6	44,32	47,97	27,34	0,22
2,5	100	10	63	330	0	19,17	33,01	24,52	0,28
2,5	120	10	63	330	0	46,47	1,78	28,69	2,99
2,5	100	10	63	330	6	7,09	36,58	23,13	0,2
2,5	120	10	63	330	6	41,24	23,44	26,97	1,8
2,5	100	10	63	400	0	14,55	50,50	25,16	0,25
2,5	120	10	63	400	0	59,15	1,70	33,53	2,5
2,5	100	10	63	400	6	26,06	51,58	24,91	0,24
2,5	120	10	63	400	6	57,56	4,50	28,07	2,52

Окончание таблицы 3.13

1,0	110	10	38	330	3	18,42	52,13	24,42	0,11
5,0	110	10	38	330	3	37,84	5,18	26,72	2,45
1,0	110	10	38	400	3	29,35	45,75	26,14	0,19
5,0	110	10	38	400	3	47,90	0,00	26,75	2,39
1,0	110	10	87	330	3	26,99	45,85	25,22	0,24
5,0	110	10	87	330	3	36,62	0,00	24,7	1,77
1,0	110	10	87	400	3	33,97	35,37	25,76	0,26
5,0	110	10	87	400	3	43,37	3,66	27,52	2,91
2,5	100	5	38	360	3	19,10	36,49	24,02	0,19
2,5	120	5	38	360	3	42,49	4,03	28,7	2,15
2,5	100	20	38	360	3	32,72	48,51	26,68	0,2
2,5	120	20	38	360	3	75,57	58,20	42,86	0,66
2,5	100	5	87	360	3	14,61	6,72	23,03	0,43
2,5	120	5	87	360	3	47,95	3,93	26,91	2,5
2,5	100	20	87	360	3	27,75	47,49	25,47	0,19
2,5	120	20	87	360	3	54,14	55,60	31,31	0,3
2,5	110	10	63	360	3	31,81	43,88	26,43	0,31
2,5	110	10	63	360	3	32,54	44,48	26,43	0,31
2,5	110	10	63	360	3	32,84	44,73	26,43	0,31
2,5	110	10	63	360	3	26,66	38,25	26,67	0,52
2,5	110	10	63	360	3	33,99	45,96	29,14	0,35

Поверхности отклика, предсказанные при помощи модели САНС, для влияния продолжительности и температуры процесса на степень извлечения Al и Si, а также содержания в твердом остатке Fe и Na показаны на рисунке

3.21. Продолжительность выщелачивания (τ , мин) варьировали от 1 до 5 ч, температуру (T , °C) – от 100 до 120 °C. Отношение Ж:Т (Ж:Т), концентрация Na_2O ($C_{\text{Na}_2\text{O}}$, г/дм³), начальная концентрация Al_2O_3 ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, г/дм³) и начальный средний размер частиц (r_0 , мкм) были фиксированы на уровне Ж:Т = 10, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 360$ г/дм³, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0$ г/дм³, $r_0 = 63$ мкм.

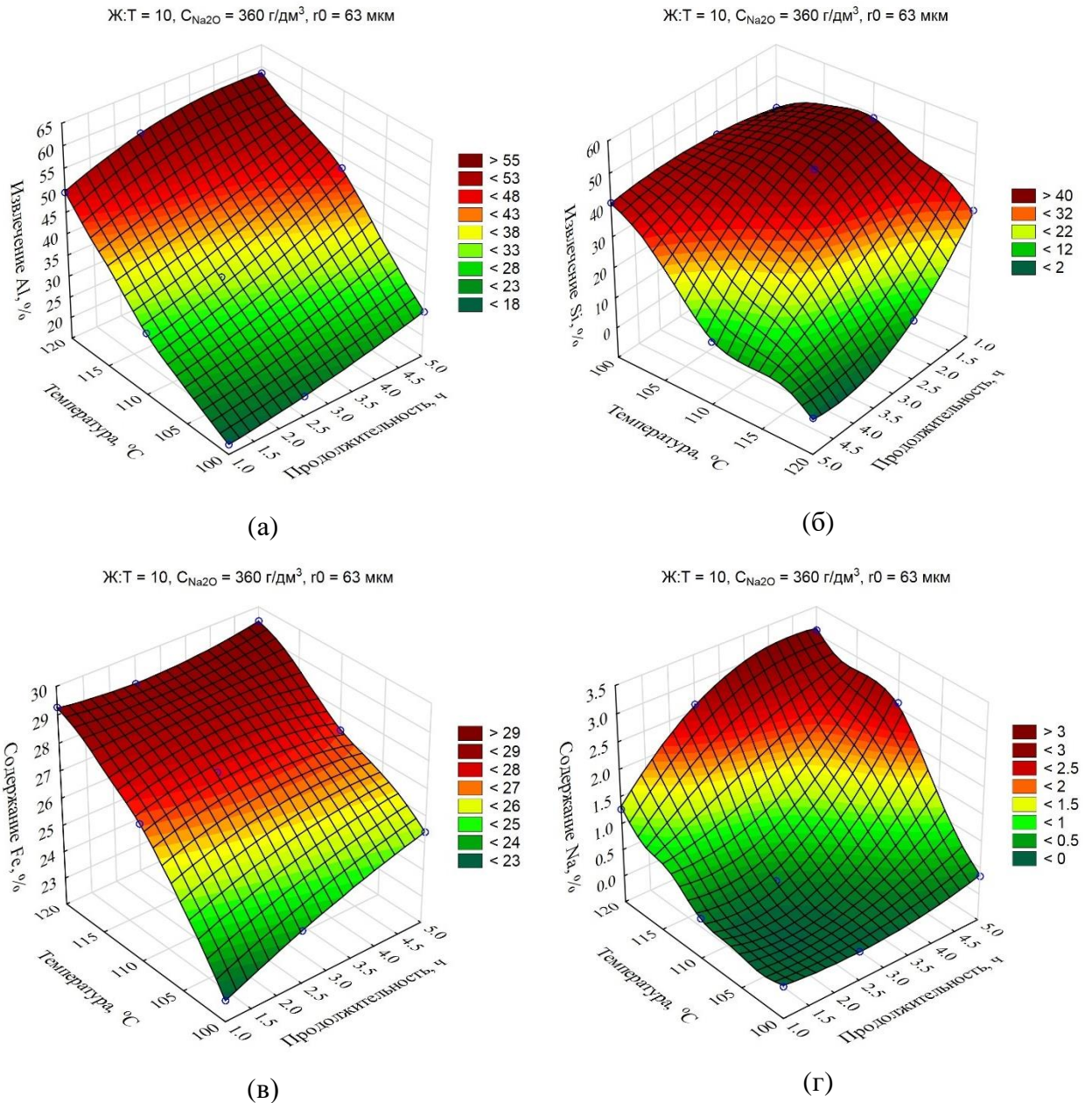


Рисунок 3.21 – Поверхности отклика для влияния продолжительности и температуры на: извлечение Al (а); извлечение Si (б); содержание Fe в твердом остатке (в); содержание Na в твердом остатке (г)

Очевидно, что увеличение температуры и времени позволяет значительно увеличить степень извлечения Al и Si в раствор до 60 и 40–50 %, соответственно. Однако влияние продолжительности на содержание железа в твердом остатке оказалось низким, особенно при высокой температуре. Это может быть связано с тем, что обескремнивание завершается за первый час. Затем, согласно рисунку 3.21г, начинает осаждаться гидроалюмосиликат натрия, что приводит к повышению содержания в осадке натрия (до 3,2 %), а соответственно и некоторому снижению содержания железа.

Поверхности отклика, предсказанные при помощи модели САНС для влияния продолжительности и отношения Ж:Т в процессе предварительной обработки на степень извлечения Al и Si, а также содержания в твердом остатке Fe и Na, показаны на рисунке 3.22. Продолжительность выщелачивания (τ , мин) варьировали от 1 до 5 ч, отношение Ж:Т – от 5 до 20. Остальные параметры были фиксированы на уровне $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $r_0 = 63\text{ мкм}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 360\text{ г/дм}^3$, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0\text{ г/дм}^3$.

Увеличение отношения Ж:Т с 5 до 20 позволяет увеличить степень извлечения алюминия с 28 до 41 % после 1 ч обескремнивания (рисунок 3.22а), после 5 ч степень извлечения алюминия при повышении Ж:Т с 5 до 20 увеличивается лишь на 6 %. При этом увеличение Ж:Т позволяет значительно повысить степень извлечения кремния (рисунок 3.22б), что связано с удержанием последнего в растворе. Это подтверждается содержанием Na в твердом остатке, которое повышается до 3 % после 5 ч при Ж:Т = 5, но остается меньше 1 % при Ж:Т = 20. Высокая степень извлечения кремния и алюминия при Ж:Т выше 10 также приводит к повышенному содержанию железа в твердом остатке, так как железо в ходе предварительной щелочной обработки не выщелачивается, а переходит в остаток. Это позволяет снижать выход твердого остатка, но перевод большей части Al в раствор не желателен, так как при этом получаются

высокомодульные растворы ($\alpha_k > 10$), которые не могут быть подвергнуты декомпозиции процесса Байера.

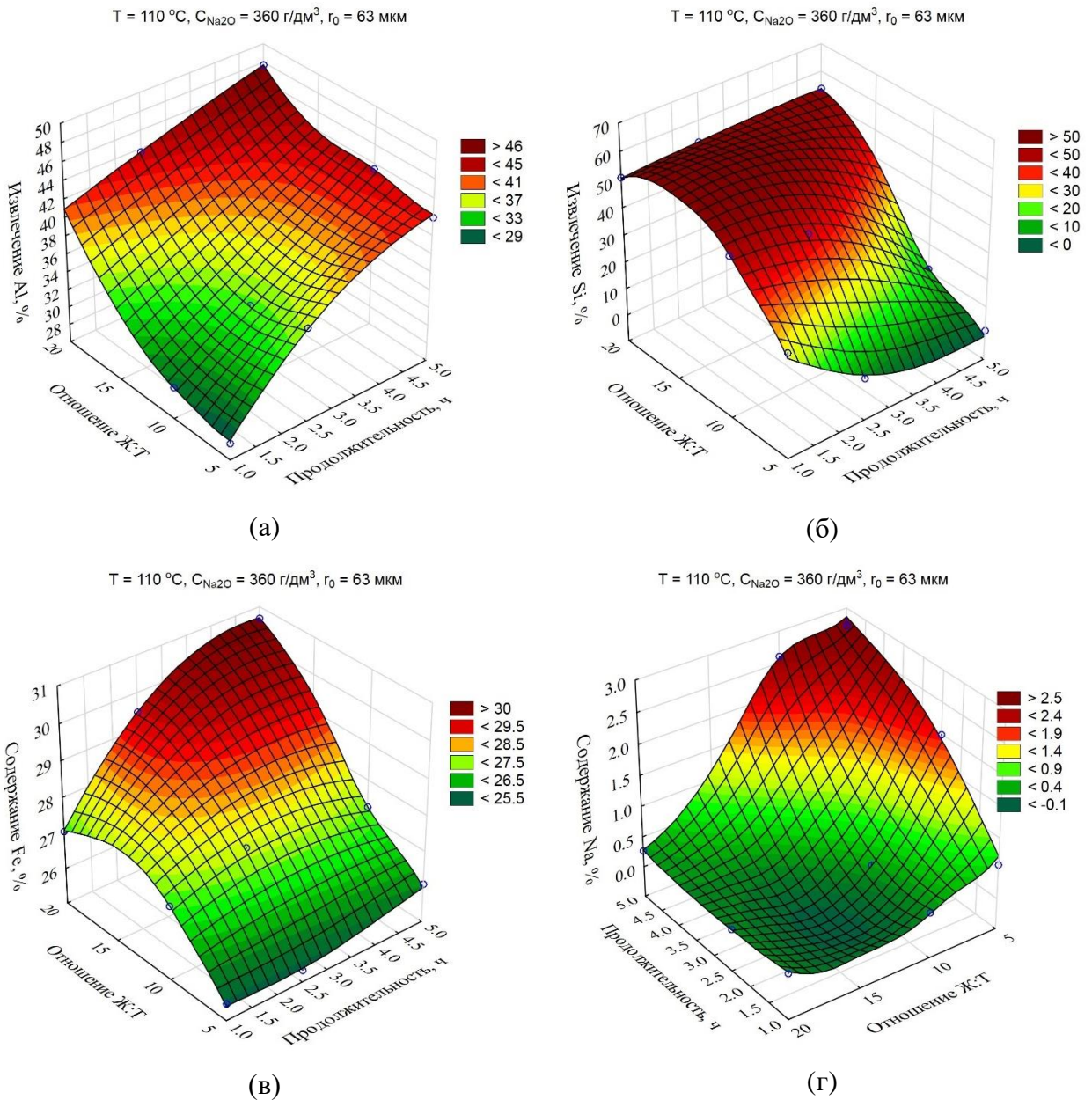


Рисунок 3.22 – Поверхности отклика для влияния продолжительности и отношения Ж:Т на: извлечение Al (а); извлечение Si (б); содержание Fe в твердом остатке (в); содержание Na в твердом остатке (г)

Поверхности отклика, предсказанные при помощи модели САНС для влияния продолжительности и концентрации Na_2O в исходном растворе на степень извлечения Al и Si, а также содержания в твердом остатке Fe и Na,

показаны на рисунке 3.23. Продолжительность выщелачивания (τ , мин) варьировали от 1 до 5 ч, концентрацию Na_2O – от 330 до 400 г/дм³. Остальные параметры были фиксированы на уровне $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$, $r_0 = 63\text{ мкм}$, $\text{Ж:Т} = 10$, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0\text{ г/дм}^3$.

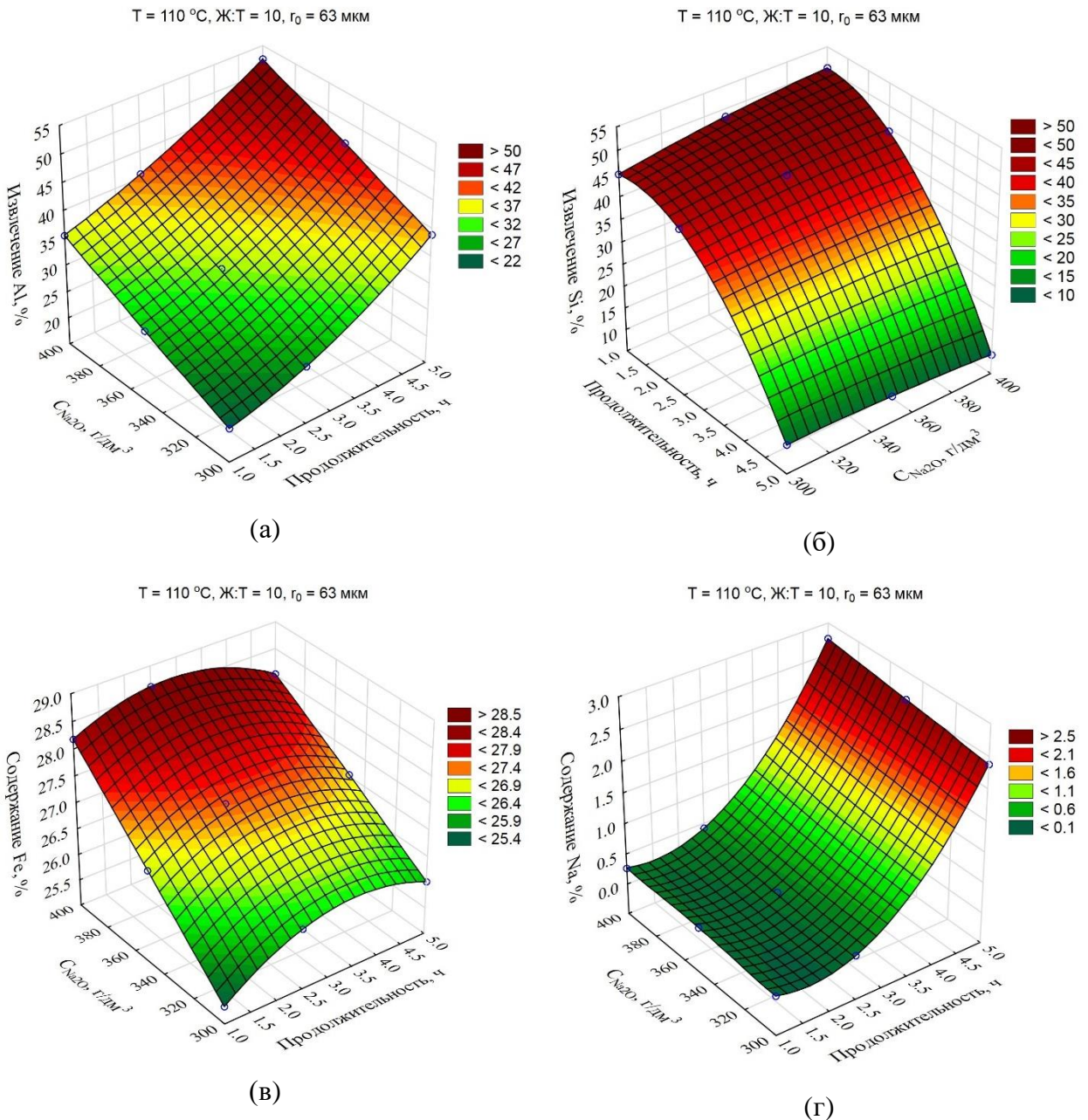


Рисунок 3.23 – Поверхности отклика для влияния продолжительности и концентрации Na_2O на: извлечение Al (а); извлечение Si (б); содержание Fe в твердом остатке (в); содержание Na в твердом остатке (г)

По данным, представленным на рисунке 3.23а, видно, что концентрация раствора оказывает значительное влияние на степень извлечения алюминия, что, по-видимому, связано с увеличением каустического модуля и как следствие – равновесной концентрации алюминия в растворе. Так повышение концентрации Na_2O с 330 до 400 г/дм³ после 5 ч выщелачивания приводит к увеличению извлечения алюминия с 40 до 54 %. Влияние концентрации раствора на извлечение кремния и содержание Na в твердом остатке было незначительным (рисунок 3.23б и рисунок 3.23г). Повышенное извлечение алюминия при высокой концентрации позволяет снизить выход твердого остатка, а соответственно и увеличить содержание железа. При увеличении продолжительности выщелачивания начинает образовываться ГАСН, что приводит к увеличению выхода и повышению содержания Na в твердом остатке (рисунок 3.23в и рисунок 3.23г).

Поверхности отклика, предсказанные при помощи модели САНС для влияния продолжительности и начального среднего размера частиц (r_0) на степень извлечения Al и Si , а также содержания в твердом остатке Fe и Na , показаны на рисунке 3.24. Продолжительность выщелачивания (τ , мин) варьировали от 1 до 5 ч, начальный средний размер частиц – от 38 до 78 мкм. Остальные параметры были фиксированы на уровне $T = 110$ °С, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 360$ г/дм³, $\text{Ж:Т} = 10$, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0$ г/дм³.

Снижение среднего размера частиц с 78 до 38 мкм приводило лишь к незначительному (2–4 %) увеличению извлечения алюминия и кремния в раствор (рисунок 3.24а и 3.24б). Содержание Fe также несколько увеличивается при прочих равных условиях (рисунок 3.24в), что связано с большей степенью извлечения алюминия и кремния. После 2,5 ч выщелачивания содержание Fe начинает снижаться, что связано с началом образования ГАСН (рисунок 3.24г).

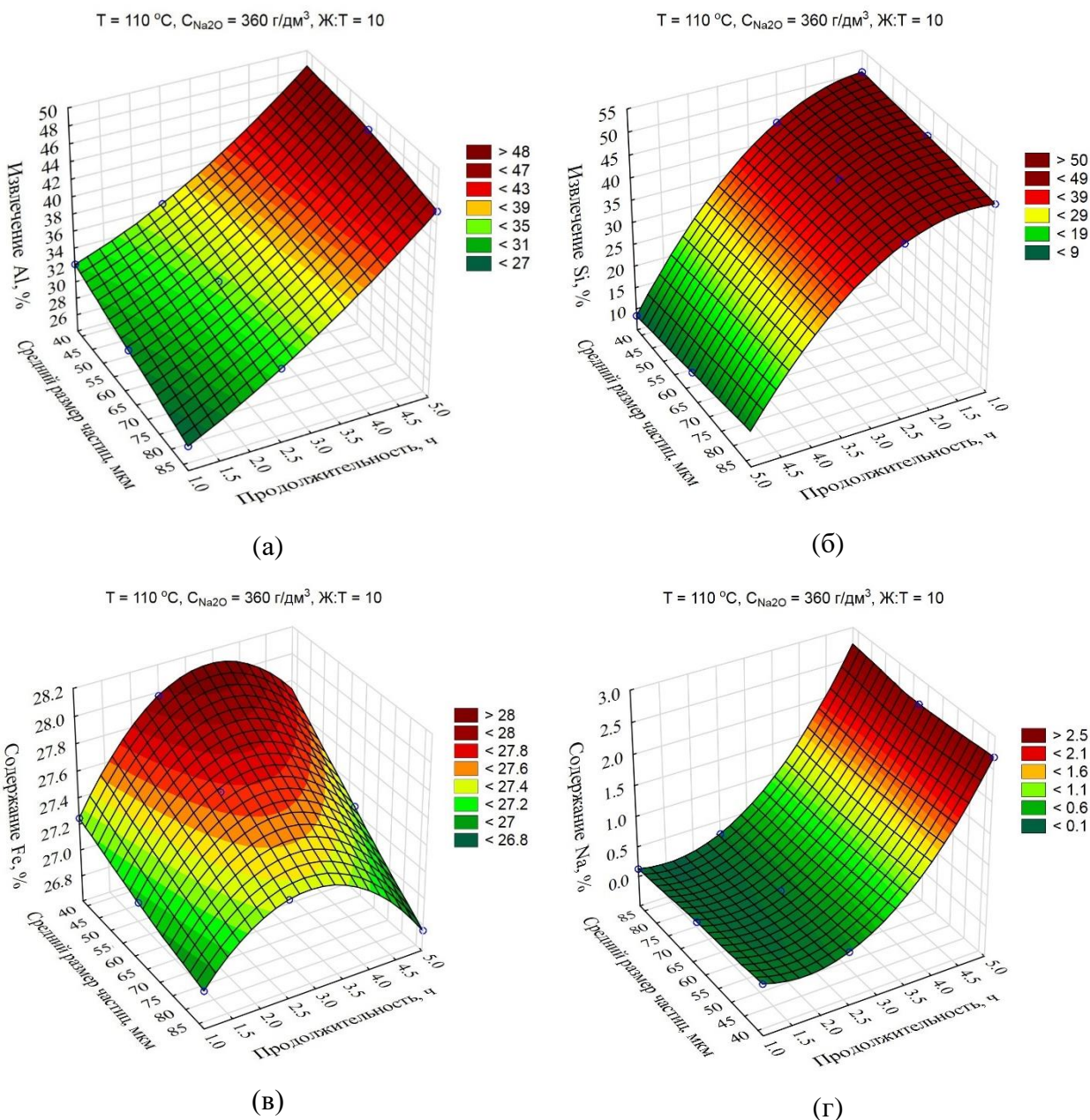


Рисунок 3.24 – Поверхности отклика для влияния продолжительности и среднего размера частиц на: извлечение Al (а); извлечение Si (б); содержание Fe в твердом остатке (в); содержание Na в твердом остатке (г)

Данные, представленные в таблице 3.13, были дополнительно обработаны в прикладном пакете программ Statistica с использованием метода ANOVA (Analysis of variance, дисперсионный анализ) для изучения статистической значимости параметров процесса. На основе результатов

ANOVA были построены диаграммы Парето для каждой переменной (рисунок 3.25).

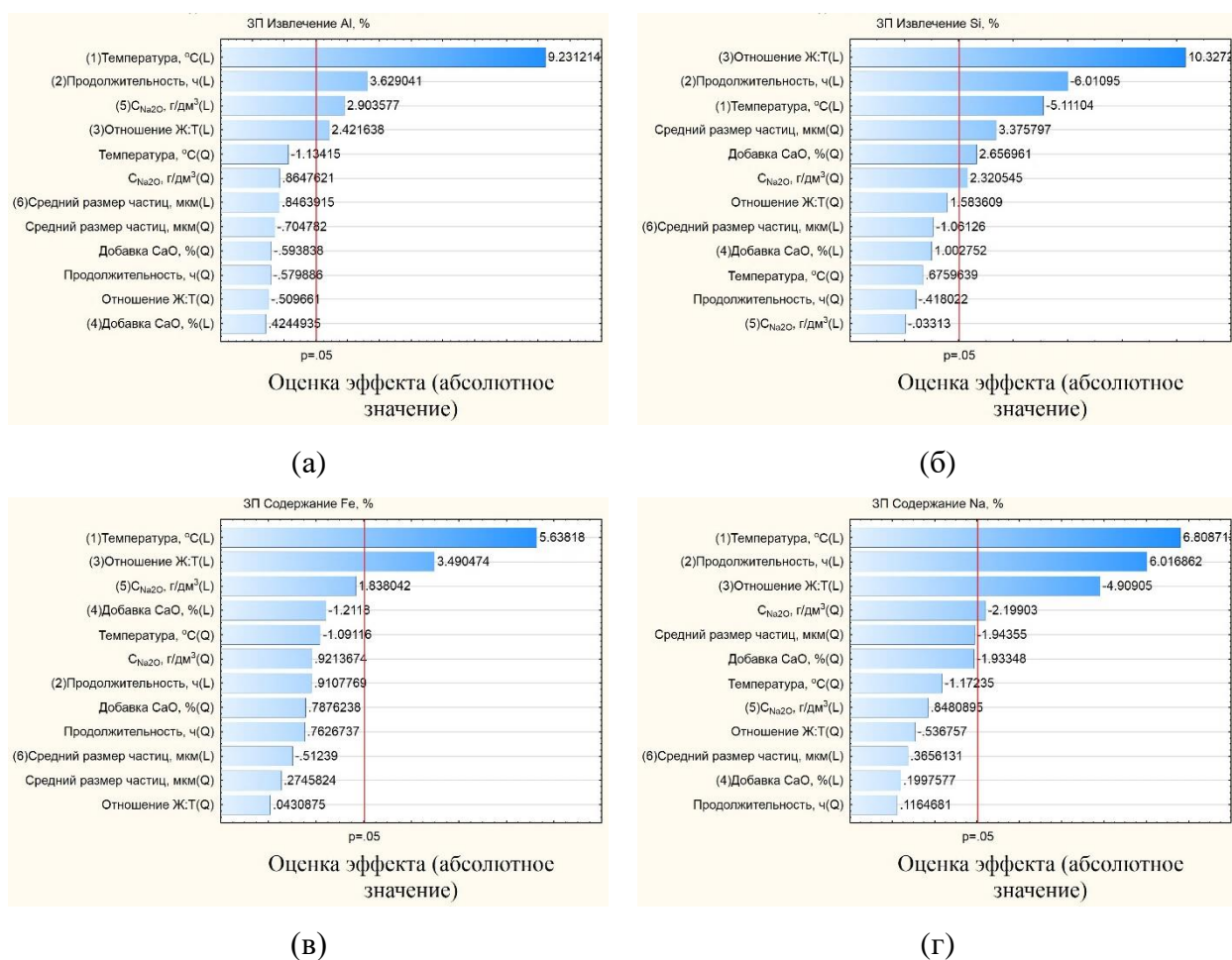


Рисунок 3.25 – Диаграммы Парето для влияния различных факторов (L – в первой степени, Q – во второй степени) на: извлечение Al (а); извлечение Si (б); содержание Fe в твердом остатке (в); содержание Na в твердом остатке (г)

Согласно результатам, приведенным на рисунке 3.25, с учетом доверительной вероятности 0,95 (или уровне значимости 0,05), статистически значимыми для извлечения алюминия оказались температура, продолжительность, концентрация и отношение Ж:Т; для извлечения кремния – отношение Ж:Т, продолжительность (негативный эффект), температура (негативный эффект), средний размер частиц (в квадрате); для

повышения содержания Na в твердом остатке значимыми являются температура и продолжительность, в то время как отношение Ж:Т является значимым для снижения Na в твердом остатке. Таким образом, если задачей первого этапа является селективное извлечение кремнезема с минимизацией извлечения алюминия, то необходимо брать минимальные значения температуры и продолжительности и максимальное значение Ж:Т. Остальные параметры являются малозначимыми для извлечения алюминия и кремния. Соответственно, рекомендуемыми параметрами являются: $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$ и $\text{Ж:Т} = 20$. При данных параметрах удастся перевести в раствор до 60 % кремния, степень соизвлечения алюминия составляет 24 %.

Для исследования возможности снижения соизвлечения алюминия были проведены эксперименты по обескремниванию с использованием алюминатных растворов различной концентрации. Известно, что растворимость бемита при атмосферном давлении очень низка [214], однако при использовании высококонцентрированных растворов она оказывается достаточной для извлечения в раствор более 50 % алюминия при Ж:Т выше 10 (рисунок 3.21). Результаты экспериментов по влиянию концентрации алюминия (в пересчете на Al_2O_3 , г/дм³) в растворе на степень соизвлечения алюминия из бокситов при обескремнивании показаны на рисунке 3.26. Очевидно, что использование алюминатного раствора позволяет подавить процесс соизвлечения глинозема из боксита при его обескремнивании даже при проведении выщелачивания при наиболее «жестких» условиях: $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 400\text{ г/дм}^3$ и отношении $\text{Ж:Т} = 20$.

При использовании для обескремнивания алюминатного раствора с концентрацией Al_2O_3 150 г/дм³ при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 330\text{ г/дм}^3$ и отношении $\text{Ж:Т} = 20$ степень соизвлечения алюминия составила 5,1 %, а извлечение кремния 60,5 %. Химический состав концентрата, полученного при данных условиях, показан в таблице 3.14. Как видно, кремневый модуль боксита после обескремнивания увеличился до 21,34 ед. против 8,36 ед. для

исходного боксита. Максимальное теоретически возможное извлечение алюминия из такого боксита по способу Байера составляет 95,3 %.

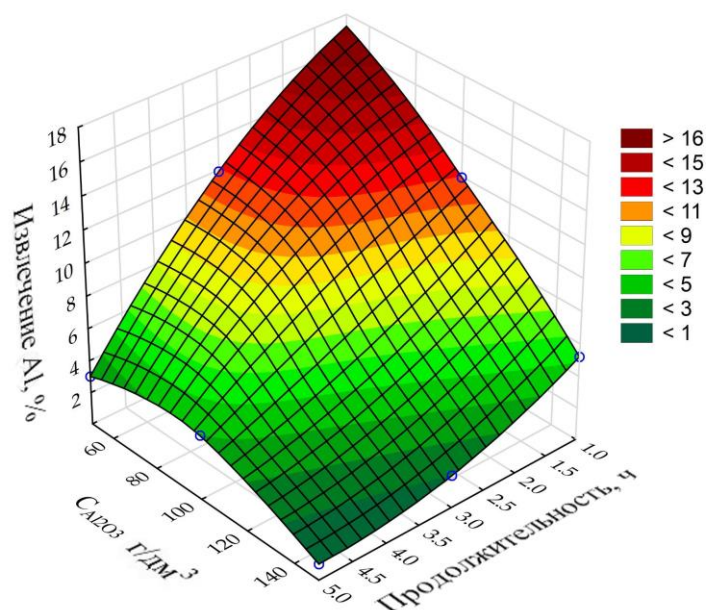


Рисунок 3.26 – Влияние продолжительности и концентрации алюминия в растворе на соизвлечение алюминия в процессе обескремнивания

Таблица 3.14 – Химический состав концентрата, полученного после обескремнивания

Фракция	Содержание, мас. %										
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	CO ₂	Na ₂ O	MnO	MgO	K ₂ O	ППП
Концентрат	47,61	34,79	2,23	1,45	2,39	0,67	0,19	0,58	0,54	0,12	9,44

На рисунке 3.27 показаны карты распределения элементов по поверхности боксита, обескремненного при $C_{Al_2O_3} = 150$ г/дм³ $T = 100$ °С, $C_{Na_2O} = 330$ г/дм³ и отношении Ж:Т = 20. Согласно элементному катрированию, железо, кремний, кальций и титан достаточно равномерно распределены по поверхности частиц. При этом могут быть хорошо заметны частицы бемита (частицы с повышенным содержанием алюминия). Также

встречаются и отдельные частицы железосодержащих минералов, но в целом частицы минералов железа после предварительной обработки оказались достаточно мелкодисперсными, что может указывать на их фазовые превращения. На рисунке 3.28 показаны результаты рентгенофазового анализа обескремненного при оптимальных условиях боксита. После обескремнивания в присутствии в исходном сырье шамозита и добавки железа (II) появилась новая фаза – магнетит, хотя интенсивность пиков достаточна низкая. Исчезли после обескремнивания и пики шамозита, но в твердом остатке виден кварц, который является нерастворимым при атмосферном давлении. Видимо, он и является основным кремнийсодержащим соединением в обескремненном боксите.

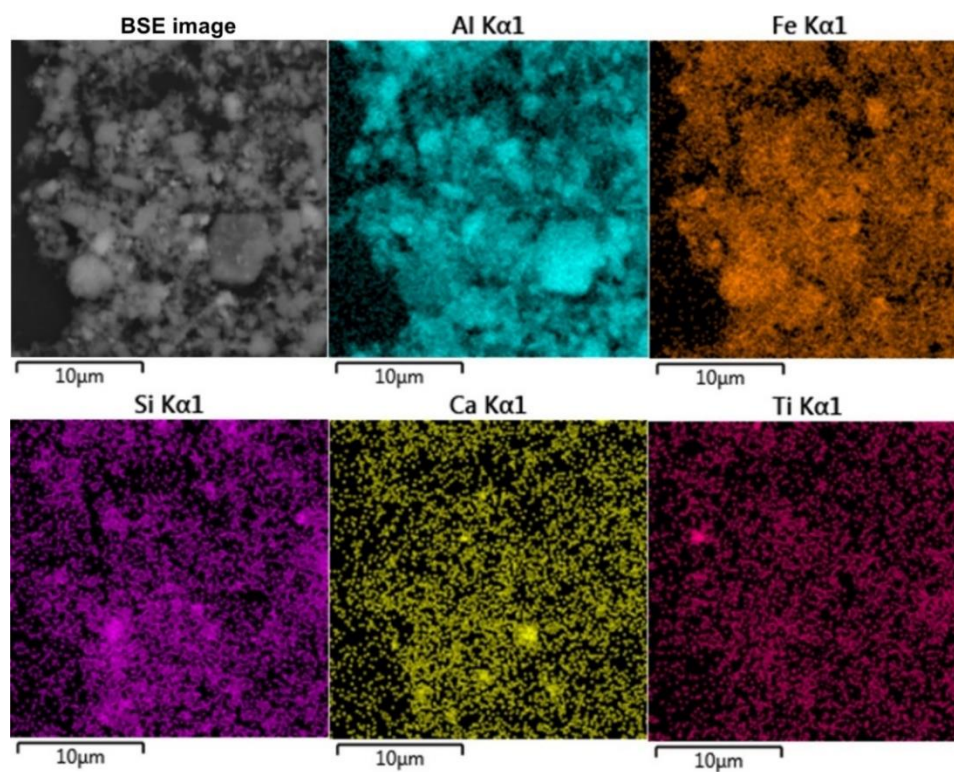


Рисунок 3.27 – Результаты элементного анализа (СЭМ-ЭДС) поверхности обескремненного боксита

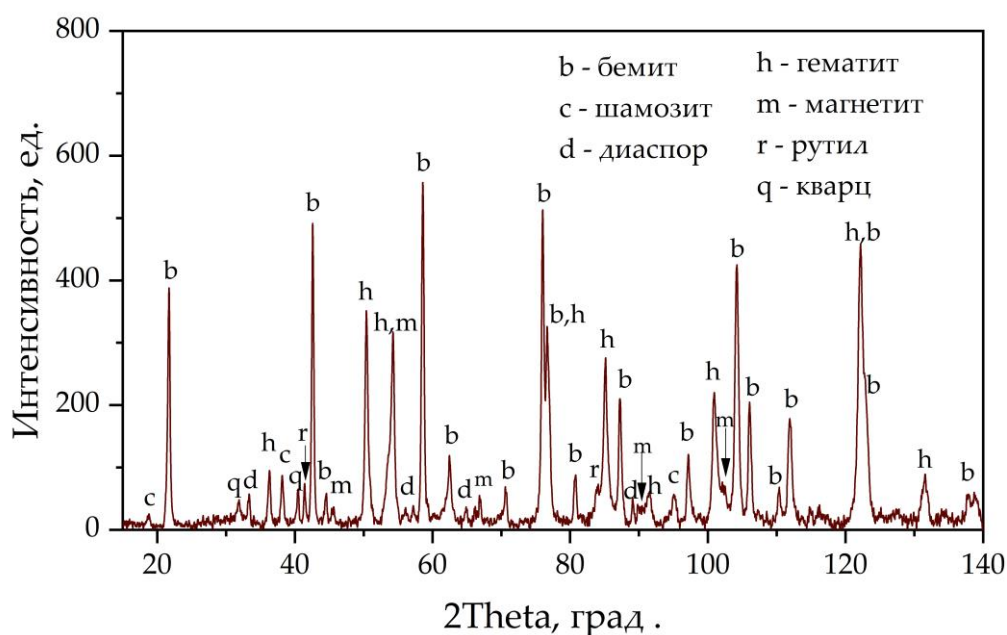


Рисунок 3.28 – Рентгенограмма обескремненного боксита Среднего Тимана:

b – бемит; h – гематит; d – диаспор; q – кварц; r – рутил; m – магнетит

Обескремненный боксит был дополнительно изучен с использованием мёссбауэровской спектроскопии. Спектры образца обескремненного боксита, полученные при обеих температурах (рисунок 3.29а и 3.29б), могут быть удовлетворительно описаны суперпозицией двух секстетов и двух дублетов (таблица 3.11).

Внешний секстет с максимальным гиперфинным магнитным расщеплением и узкими резонансными линиями соответствует гематиту, частично замещенному алюминием, и близок по параметрам к аналогичному субспектру образца исходного боксита (таблица 3.11). Интенсивность этого секстета заметно возрастает при переходе от 296 к 78 К с одновременным уменьшением интенсивности дублета, описываемого подспектром 3 (таблица 3.11), что позволяет предположить, что этот дублет в основном соответствует суперпарамагнитному наноразмерному гематиту. Гиперфиновые параметры подспектра 4, соответствующие атомам железа (+2), аналогичны соответствующим параметрам для исходного боксита и, очевидно, соответствуют не полностью прореагировавшему шамозиту (таблица 3.11).

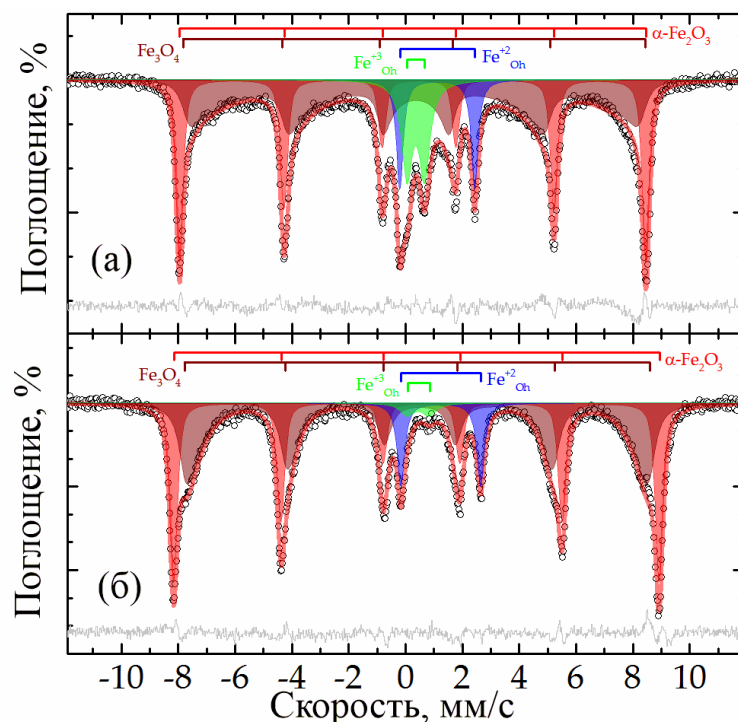


Рисунок 3.29 – Экспериментальные мёссбауэровские спектры для образца обескремненного боксита при 296 (а) и 78 (б) К и модели для их описания

Субспектры, которые могли бы соответствовать гетиту, в этом образце отсутствуют. Остальная часть спектра может быть описана только с помощью модели многостадийной суперпарамагнитной релаксации [215]. Модели для спектров, полученных при разных температурах, согласовывались друг с другом через отношение энергии магнитной анизотропии частиц к тепловой энергии (уравнение (3.12)):

$$\alpha = K V / k_B T, \quad (3.12)$$

где K – постоянная магнитной анизотропии, V – объем магнитной области, k_B – постоянная Больцмана, T – температура [216]. Очевидно, что этот подспектр относится к формирующимся частицам наномagnetита, возможно, частично окисленным [200]. Из параметров, полученных с помощью уравнения (3.12) и делая предположение, что частицы

сферические, а константа магнитной анизотропии не зависит от температуры и равна $2 \cdot 10^4$ Дж/м³ [217,218], можно оценить размеры магнитных частиц для наномагнетита как $10,32 \pm 0,06$ нм.

Таким образом, результаты мёссбауэровской спектроскопии подтверждают вскрытие шамозита с одновременной магнитизацией части гематита и Al-гетита с образованием частиц наномагнетита. На магнетизацию Al-гетита указывает его отсутствие в обескремненном боксита, хотя в исходном боксита он обнаруживался. Вскрытие Al-гетита и шамозита также объясняет повышенное извлечение алюминия при предварительном обескремнивании бемитового боксита. В отличие от Al-гетита, Al-гематит при атмосферном давлении не вскрывается либо не достаточно продолжительностью выдержки. Поэтому опыты были продолжены выщелачиванием обескремненного боксита с добавлением железа (II) при атмосферном давлении и в автоклавах.

3.2.4. Исследование возможности выщелачивания алюминия из предварительно обескремненного боксита с получением магнетитового концентрата

Обескремненный боксит, полученный при условиях, определенных в разделе 3.2.3 (таблица 3.14), куда дополнительно добавлялся сульфат железа, подвергали фильтрации. Затем без сушки твердый остаток обескремнивания отправляли на вторую стадию выщелачивания при атмосферном давлении. Параметры выщелачивания были следующими: $T = 120$ °C, $C_{Na_2O} = 360$ г/дм³, $C_{Al_2O_3} = 0$ г/дм³ и отношение Ж:Т = 20, стехиометрическое отношение железа (II) к Fe₂O₃ боксита на стадии обескремнивания по уравнению 3.3 составляло 1 к 1. Результаты влияния продолжительности выщелачивания на извлечение

Al при этих условиях показаны на рисунке 3.30. Как видно, выщелачивание бемита из обескремненного боксита может протекать даже при атмосферном давлении. После выщелачивания преобразование железосодержащих минералов в магнетит было завершено на 75,6 %. Однако продолжительность выщелачивания должна составлять более 4 ч для извлечения более 90 % Al. Полученный алюминатный раствор содержал только 32,6 г/дм³ Al₂O₃ и при таком составе не может быть переработан по способу Байера. Поэтому было изучено выщелачивание обескремненного боксита автоклавным методом Байера.

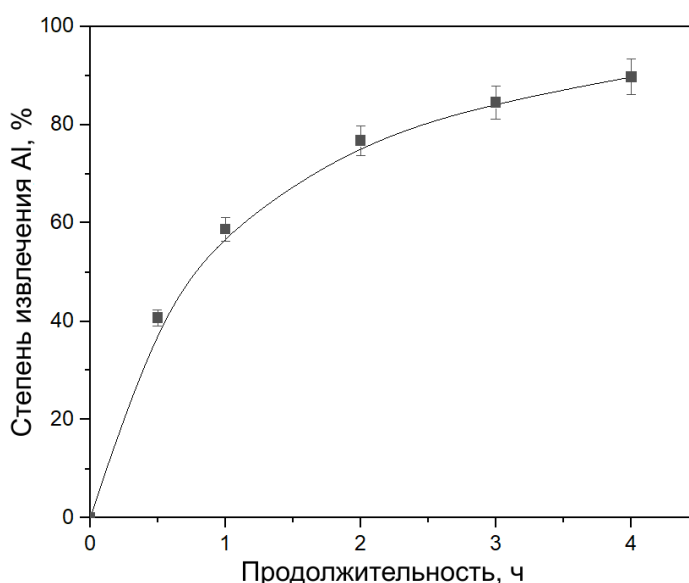


Рисунок 3.30 – Результаты атмосферного выщелачивания обескремненного боксита при $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0\text{ г/дм}^3$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 360\text{ г/дм}^3$ и $\text{Ж:Т} = 20$

Процесс извлечения алюминия в присутствии железа (II) под давлением был также обработан при помощи нейросетевого моделирования в прикладном пакете программ Statistica. Матрица экспериментов и результаты извлечения Al из обескремненного боксита показаны в таблице 3.15.

Наиболее близкой к экспериментальным данным моделью САНС, полученной для извлечения оксида алюминия, оказался многослойный персептрон (МЛП) 5.9.1 ($R^2 = 0,96$).

Таблица 3.15 – Матрица планирования экспериментов и полученные результаты по извлечению алюминия из обескремненного боксита

№ опыта	Время, мин	Температура, °С	r ₀ , мкм	Извлечение Al, %
1	10	220	38	58,00
2	30	220	38	76,82
3	40	220	38	86,07
4	60	220	38	94,04
5	22,5	220	38	64,20
6	40	180	38	65,80
7	60	180	38	77,00
8	15	140	38	36,70
9	60	140	38	55,79
10	10	220	78	47,30
11	30	220	78	68,20
12	60	220	78	77,80
13	30	220	63	79,62
14	10	220	63	56,50
15	60	220	63	92,52

Поверхности отклика, предсказанные при помощи модели САНС для степени извлечения Al в зависимости от продолжительности выщелачивания (τ , мин), температуры (T , °С), и начального среднего размера частиц боксита перед обескремниванием (r_0 , мкм) показаны на рисунке 3.31. Фиксированными значениями являлись $C_{Na_2O} = 330$ г/дм³, $C_{Al_2O_3} = 165$ г/дм³, отношение Ж:Т из расчета получения каустического модуля продуктивного раствора $\alpha_k = 1,65$, $T = 200$ °С, $r_0 = 63$ мкм, стехиометрическое отношение железа (II) к Fe₂O₃ на стадии обескремнивания боксита по уравнению (3.3) во всех опытах составляло 1 к 1.

Наибольшее влияние (рисунок 3.31) на степень извлечения Al оказывала продолжительность выщелачивания и температура. Повышение

температуры со 140 °С до 220 °С позволяло увеличить степень извлечения Al через 60 мин с 56 до 92 % (рисунок 3.31а). Это может указывать на то, что поверхностная химическая реакция является лимитирующей стадией процесса.

Увеличение начального размера частиц с 48 мкм до 78 мкм приводило к снижению степени извлечения Al с 90 до 85 % (рисунок 3.31б), что может указывать на отсутствие влияния диффузионных ограничений на кинетику процесса.

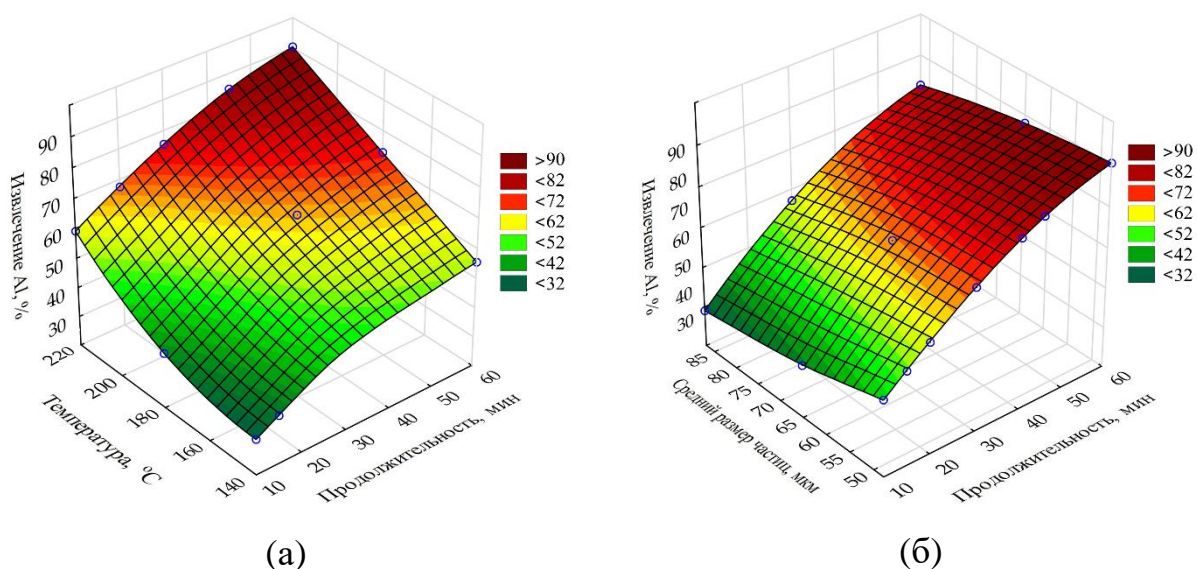


Рисунок 3.31 – Поверхности отклика, полученные с использованием нейронных сетей: для влияния продолжительности и температуры на извлечение алюминия из обескремненного боксита (а); для влияния продолжительности и начального размера частиц на извлечение алюминия из обескремненного боксита (б)

Химический состав твердого остатка, полученного при условиях аналогичных действующему заводу: $T = 220$ °С, $\tau = 120$ мин, $C_{Na_2O} = 330$ г/дм³, $C_{Al_2O_3} = 165$ г/дм³ и отношении Ж:Т подобранном для получения в конечном растворе каустического модуля 1,65 представлен в таблице 3.16. Выход твердого остатка составил 41,5 % от исходной массы образца боксита

до обескремнивания. Видно, что содержание железа и титана в остатке значительно возросло по сравнению с исходным сырьем. При этом содержание глинозема снизилось в 20 раз, а кремнезема в два раза, что указывает на тот факт, что практически весь глинозем из шамозита и весь бемит были растворены после 120 минут выщелачивания – сквозная степень извлечения глинозема после двух стадий составила 97 %.

Таблица 3.16 – Химический состав твердого остатка (красного шлама, КШ), полученного при выщелачивании обескремненного боксита обратным щелочно-алюминатом раствором $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 120\text{ мин}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 330\text{ г/дм}^3$, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 165\text{ г/дм}^3$

Содержание, мас. %											
Fe ₃ O ₄	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	MnO	CO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Sc
83,82	6,60	2,67	1,60	1,56	1,11	1,03	0,96	0,45	0,05	0,01	0,014

В то же время содержание Na₂O даже после двух стадий оставалось очень низким; это означает, что ГАСН при выщелачивании обескремненного боксита при одновременном присутствии железа (II) практически не образовывался, что также подтверждают результаты рентгенофазового анализа. Следует отметить, что полученный красный шлам обогащен по редкоземельным элементам. Так содержание скандия достигает 140 г/т. И может быть использован для извлечения РЗЭ перед получением продукции на основе железа, аналогично исследования показанным в разделе 3.1.4.

На рисунке 3.32 показаны результаты рентгенофазового анализа твердого остатка выщелачивания бемита из обескремненного боксита. Морфология и элементный состав частиц твердого остатка были исследованы с помощью СЭМ-ЭДС анализа (рисунки 3.33).

Как видно по данным, приведенным на рисунке 3.32, пики бемита и гематита исчезли, в то время как пики магнетита значительно увеличились –

магнетит остался практически единственной фазой в данном красном шламе. Этот факт говорит о том, что выщелачивание бемита и магнетизация завершены. Однако вызывает вопрос отсутствие на рентгенограмме ГАСНа и рутила. По-видимому, при добавлении железа (II) ГАСН не образуется, а кремний переходит в железистый гидрогранат, что требует проведения дальнейших исследований, так как на рентгенограмме их не видно из-за малого содержания. Химизм взаимодействия минералов боксита с каустической щелочью в присутствии железа (II) может быть описан реакциями, представленными в таблице 3.17.

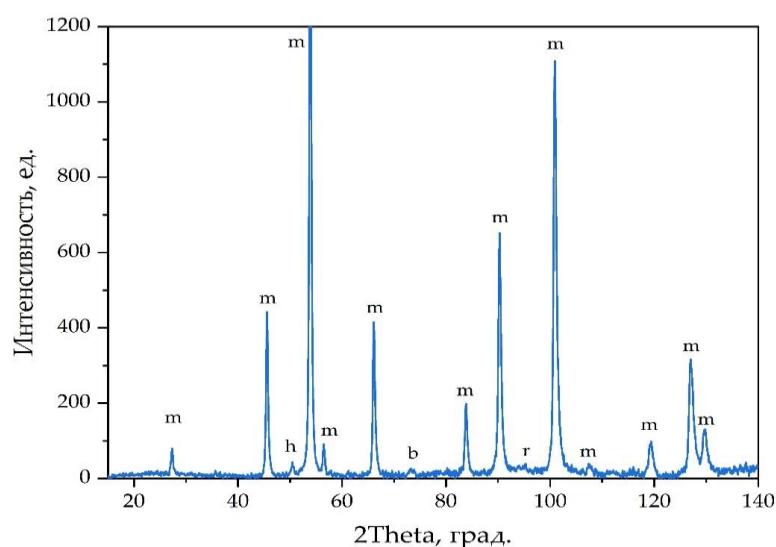


Рисунок 3.32 – Рентгенограмма красного шлама, полученного при выщелачивании обескремненного боксита при $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 120\text{ мин}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 330\text{ г/дм}^3$, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 165\text{ г/дм}^3$: m – магнетит, h – гематит, b – бемит, r – рутил

Таблица 3.17 – Возможные реакции взаимодействия минералов боксита с каустической щелочью в присутствии-железа (II)

№	Минерал	Реакция
1	Бемит ($\gamma\text{-AlOOH}$)	$\gamma\text{-AlOOH} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
2	Гематит (Fe_2O_3)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HFeO}_2^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{OH}^-$
3	Рутил (TiO_2)	$2\text{HFeO}_2^- + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_4 + 2\text{OH}^-$
4	Шамозит ($\text{Fe}^{2+}_3\text{Mg}_{1.5}\text{AlFe}^{3+}_{0.5}\text{Si}_3\text{AlO}_{12}(\text{OH})_6$)	$\text{Fe}^{2+}_3\text{Mg}_{1.5}\text{AlFe}^{3+}_{0.5}\text{Si}_3\text{AlO}_{12}(\text{OH})_6 + 8\text{NaOH} \rightarrow 3\text{HFeO}_2^- + 0.5\text{FeO}_2^- + 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 1.5\text{Mg}(\text{OH})_2 + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
5	Кварц (SiO_2)	$\text{SiO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$
6	Диаспор ($\alpha\text{-AlOOH}$)	$\alpha\text{-AlOOH} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

Мёссбауэровские спектры образца автоклавного красного шлама имеют форму, характерную для магнетита [201]. Имеется секстет с характерным расщеплением резонансных линий 1-3, увеличение интенсивности линий 4-6 в спектрах при комнатной температуре и заметное асимметричное искажение резонансных линий секстета в спектрах при температуре кипения азота (рисунок 3.33а и 3.33б).

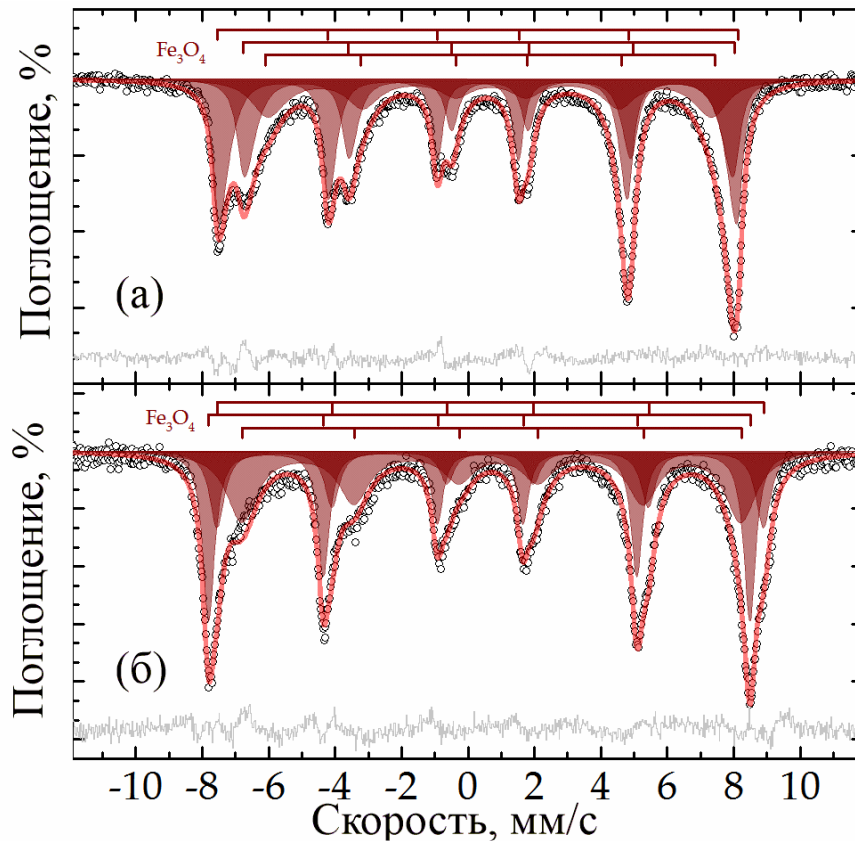


Рисунок 3.33 – Экспериментальные мёссбауэровские спектры для образца автоклавного шлама при 296 (а) и 78 (б) К и модели для их описания

Общее уширение резонансных линий к внутренней области спектра указывает на проявление материалом суперпарамагнетизма [216]. Оба спектра удовлетворительно описываются суперпозицией трех секстетов. Профиль каждой из них определен в рамках модели многосоставной суперпарамагнитной релаксации [215] (таблица 3.11). В данном случае в пределах одного спектра секстеты были интегрированы по релаксационным

параметрам, а спектры при разных температурах дополнительно согласованы друг с другом через отношение энергии магнитной анизотропии частиц к тепловой энергии (уравнение (3.12)). Аналогично методу, описанному выше для примера образца обескремненного боксита, были оценены размеры магнитных частиц наномагнетита, которые составили $19,2 \pm 0,2$ нм. Никаких других компонентов, соответствующих наблюдаемым в исходных образцах боксита, в описанных спектрах не зафиксировано, что означает полную магнетизацию минералов железа после выщелачивания боксита в автоклаве в присутствии железа (II).

Полученные данные подтверждаются результатами СЭМ-ЭДС анализа (рисунок 3.34). Рисунки 3.34а и 3.34б показывают, что размер частиц красного шлама (в основном это магнетит) составляет меньше 200 нм. При этом Al, Si, Ti, Ca равномерно распределены по поверхности частиц, что может указывать на их включение в совместные с железом фазы – титаномагнетит и железистый гидрогранат.

Следует отметить, что несмотря на полную магнетизацию гематита, степень черноты шлама, получаемого в присутствии железа (II) в автоклаве из боксита Среднего Тимана, оставалась достаточно низкой по сравнению с магнетитом, который получали из красного шлама завода Фригия при атмосферном давлении. Это может быть связано с повышенным содержанием примесей в автоклавном шламе (≈ 60 % Fe в красном шламе из бемитового боксита, против 70 % Fe в магнетитовом концентрате из песков завода Фригия). Наличие примесей также оказывает влияние и на магнитные свойства получаемого твердого остатка (рисунок 3.35).

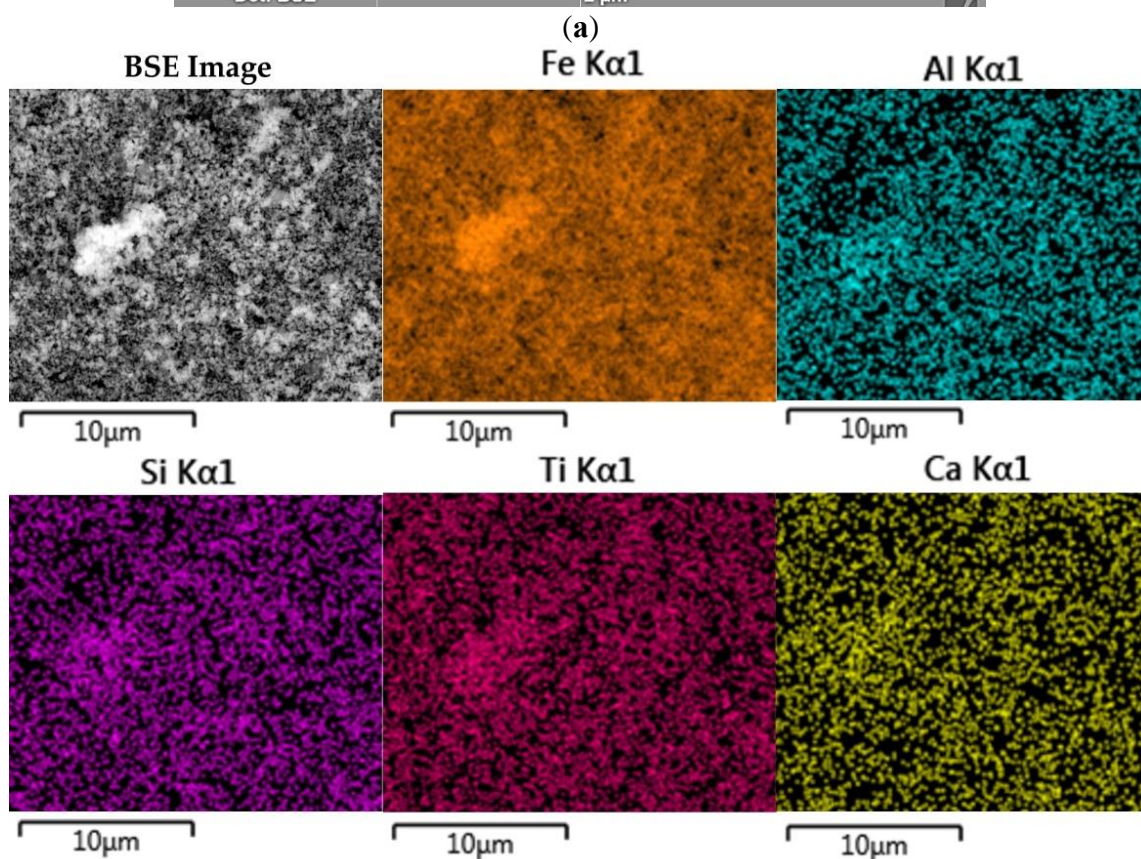
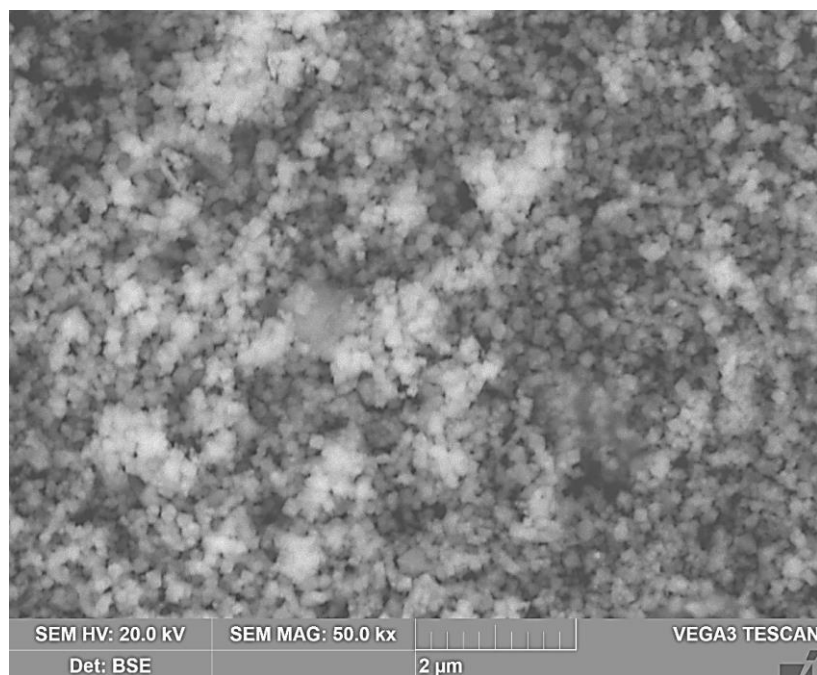


Рисунок 3.34 – СЭМ-микрофотографии: твердого остатка от выщелачивания обескремненного боксита при увеличении 50000х (а); поверхности твердого остатка с картами распределения элементов (б)

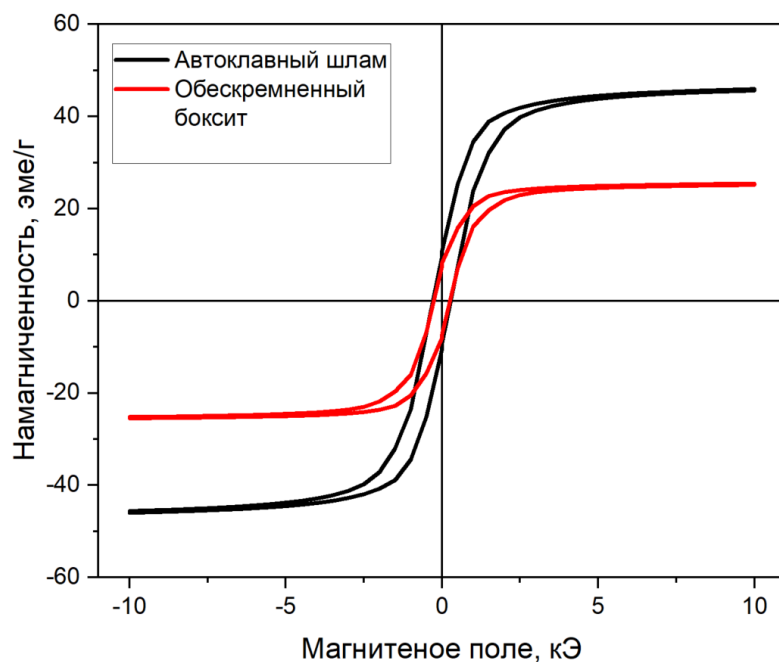


Рисунок 3.35 – Результаты измерения намагниченности образцов шлама автоклавного выщелачивания в присутствии железа (II) и обескремненного боксита

3.3 Выводы по 3 главе

В данной главе был исследован новый метод обработки высокожелезистых твердых остатков с глиноземного завода Фригия выщелачиванием при атмосферном давлении в присутствии Fe^{2+} , а также автоклавного выщелачивания в присутствии Fe^{2+} бемитовых бокситов после предварительного обескремнивания. На основании полученных результатов могут быть сделаны следующие выводы:

1. Согласно данным РФА, ТГ-ДТА и мёссбауэровской спектроскопии, алюминий в высокожелезистых красных шламах представлен в виде Al-гематита и Al-гетита, которые нерастворимы при обычном выщелачивании Байера.

2. Присутствие Fe^{2+} способствует извлечению Al из Al-гематита и Al-гетита. Этот эффект обусловлен магнетизацией гематита и гетита после их растворения в высококонцентрированном щелочном растворе.

3. Степень извлечения Al и Fe, содержание Na_2O в остатке, полученном при щелочном выщелачивании в присутствии Fe^{2+} , анализировали с помощью искусственных нейронных сетей и машинного обучения. Было установлено, что оптимальными параметрами выщелачивания являются $T = 120$ °C, отношение Ж:Т = 10 и $\tau = 2,5$ ч, $C_{Na_2O} = 360$ г/дм³. При этих условиях степень извлечения глинозема из песков достигала 96,27%, а из КШ – 86,07%. Содержание железа (общее железо в виде элементного железа) в остатке может быть увеличено до 69,55% для песков и 58,31% для КШ.

4. Исследованы кинетические закономерности вскрытия различных минералов алюминия. Показано, что извлечение алюминия из Al-гетита и Al-гематита, вероятнее всего, лимитированы протеканием поверхностной химической реакцией, а извлечение алюминия из ГАСН – внутренней диффузией.

5. Крайне низкое содержание примесей в твердом остатке, полученном после выщелачивания песков, и высокая степень черноты делают данным шлам пригодным для использования в качестве пигмента или сырья для производства железа.

6. Разница в степени извлечения между песками и КШ может быть объяснена более высоким содержанием Al-гематита и содалита в КШ. Для снижения содержания содалита в КШ можно использовать кислотное выщелачивание с целью селективного извлечения редкоземельных металлов. Такая обработка позволяет увеличить содержание железа в твердом остатке до 66 % при извлечении редкоземельных элементов более чем на 70 %.

7. Новый метод обработки высокожелезистого алюминийсодержащего сырья был также исследован на бемитовых бокситах

Среднего Тимана после предварительного обескремнивания. Согласно данным РФА, мёссбауэровской спектроскопии и химического анализа Al в этом типе боксита в основном представлен бемитом и диаспором, некоторое количество Al и Si представлено алюмосиликатами – шамозитом.

8. Предварительное обескремнивание в высококонцентрированных растворах каустической щелочи ($C_{Na_2O} = 330\text{--}400 \text{ г/дм}^3$) в присутствии железа (II) позволяет произвести практически полное вскрытие шамозита при атмосферном давлении, а выделяющиеся при этом ионы железа (II) способствуют предварительной магнетизации железосодержащих минералов (в первую очередь Al-гетита).

9. Присутствие Fe^{2+} при последующем выщелачивании обескремненного боксита облегчает извлечение Al и Si из алюмосиликатов (шамозит) и из твердой матрицы минералов железа (Al-гетит и Al-гематит). Этот эффект обусловлен магнетизацией (превращением в магнетит) гематита, гетита и шамозита после их растворения в высококонцентрированном щелочном растворе в присутствии Fe^{2+} .

10. Результаты по извлечению Al и Si, содержанию Fe и Na в твердом остатке, полученном при предварительной щелочной обработке в присутствии Fe^{2+} были проанализированы с помощью искусственных нейронных сетей и машинного обучения. Было установлено, что оптимальными параметрами предварительной обработки, способствующими максимальному извлечению Si при минимальных потерях алюминия, являются $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \text{ ч}$, $C_{Na_2O} = 330 \text{ г/дм}^3$, $C_{Al_2O_3} = 150 \text{ г/дм}^3$ и отношение Ж:Т = 20. В этих условиях извлечение Si было выше 60 %, а соизвлечение Al – ниже 10 %.

11. После обескремнивания в твердом остатке, по данным рентгенофазового анализа, появилась новая фаза – магнетит. По данным СЭМ-ЭДС анализа и мёссбауэровских спектров размер частиц магнетита составляет менее 100 нм. При наличии Fe^{2+} и низком содержании Si в сырье

не происходит образования ГАСН, что еще больше увеличивает степень извлечения Al, а титан переходит в новую фазу – титаномагнетит.

12. Оптимальными параметрами выщелачивания для извлечения Al из обескремненных бокситов были $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \text{ ч}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 330 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 150 \text{ г/дм}^3$. В этих условиях общее извлечение Al из высокожелезистых и высококремнистых бемитовых бокситов достигало более 97 %. Содержание магнетита в твердом остатке составило 83,82 % (60,7 % в пересчете на Fe), поэтому после извлечения РЗЭ данный шлам может быть использован для получения продуктов на основе железа.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ БОКСИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТНОГО РАСТВОРА

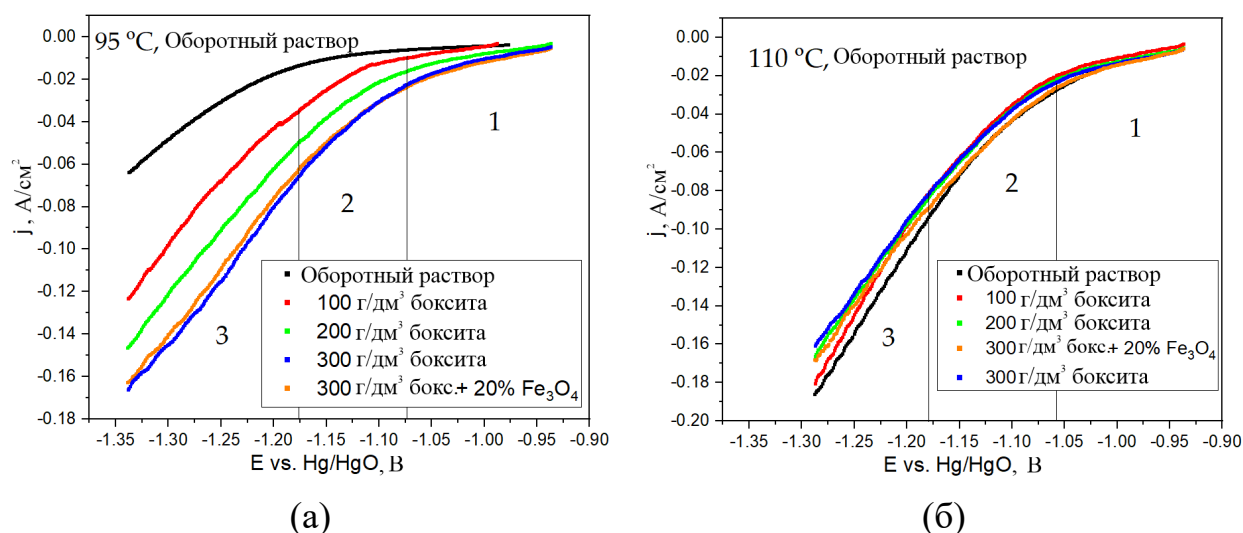
В предыдущей главе было показано, что восстановительное выщелачивание в цикле Байера с применением железа (II) позволяет значительно повысить степень извлечения алюминия за счет магнетизации Al-гетита и Al-гематита, где алюминий изоморфно замещает железо, и шамозита. При этом образуется кондиционный красный шлам, с содержанием железа более 60 %. При использовании гвинейского высокожелезистого красного шлама содержание железа может быть повышено до 70 % и более. Однако использование в качестве источника железа (II) дорогостоящих солей или порошка железа, нейтрализующих щелочь, приводит к существенному повышению себестоимости производства глинозема, а использование восстановителей на основе порошка железа требует также серьезного контроля над содержанием водорода в пульпе. Согласно литературным данным [219] возможно использование органических соединений, но это приводит к повышенному содержанию органики в алюминатных растворах, что может значительно снизить степень разложения раствора при последующей декомпозиции. Для исключения указанных недостатков в данной главе исследована возможность применения нового метода – восстановления минералов железа боксита с применением процесса электролиза в щелочных электролитах. Для этого проводили эксперименты по восстановлению минералов железа бокситов Среднего Тимана по методике, описанной во второй главе. Были проведены эксперименты с использованием суспензии на основе боксита и щелочного

раствора, а также с применением объемного катода, когда пульпа перед электролизом подвергалась сгущению, а токоподвод осуществлялся с использованием сетки из нержавеющей стали на дне ячейки.

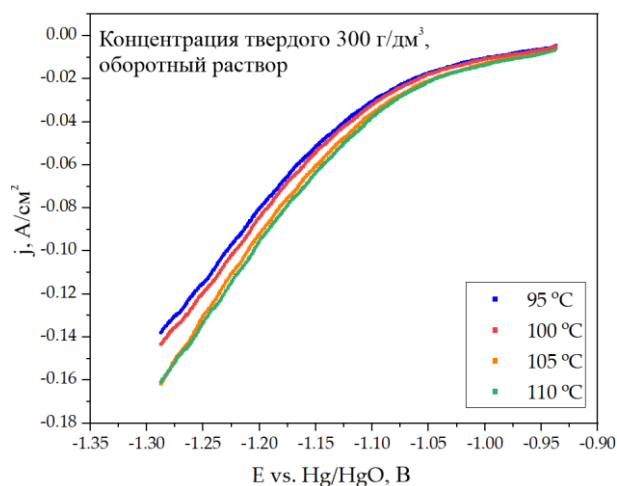
В процессе электролиза измеряли потенциал катода относительно электрода сравнения в зависимости от силы тока при различных концентрациях твердого ($100\text{--}300\text{ г/дм}^3$) и температуры пульпы ($95\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$) с использованием потенциостата. Для оценки выхода по току определяли массу катода до и после эксперимента для определения массы элементарного железа, осажденного на катоде. Но в ходе экспериментов было обнаружено, что часть тока расходовалась на восстановление до магнетита, а при использовании объемного катода практически все восстановление железа оказывалось в твердом остатке. Поэтому полученную пульпу фильтровали для отделения восстановленного твердого остатка, который после промывки подвергали выщелачиванию Байера в обратном синтетическом растворе при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут при отношении Ж:Т = 3,5 к 1, что позволяло перевести восстановленное элементарное железо в магнетит [138]. При этом происходили химические реакции, которые могут быть описаны уравнениями (1.4)–(1.5). Затем проводили анализ твердого остатка на содержание железа со степенью окисления (+2) химическим методом для оценки степени восстановления Fe_2O_3 непосредственно в навеске боксита. Результаты расчетов выхода тока по изменению массы катода и количества железа (II) в твердом остатке затем складывали для определения суммарного выхода по току. Выход по току определяли в соответствии с реакциями (1.3)–(1.7).

4.1 Вольтамперометрические измерения при электровосстановлении железосодержащих минералов, входящих в состав боксита СТБР, в обратном растворе процесса Байера

В работе ученых-исследователей из Национального технического университета Афин, Греция [163] было показано, что эффективность восстановления гематита из суспензии, полученной смешением красного шлама глиноземного завода Греции и 50 % раствора NaOH (591 г/дм³ Na₂O), сильно зависит от температуры процесса и концентрации твердого в суспензии. В данной работе подобные исследования были проведены с использованием обратного раствора процесса Байера, в котором в последующем выщелачивается данный боксит для извлечения глинозема, и щелочного раствора с концентрацией 400 г/ дм³. Результаты вольтамперометрических измерений с использованием раствора, содержащего 150 г/дм³ Al₂O₃ и 300 г/ дм³ Na₂O (обратный раствор процесса Байера), представлены на рисунке 4.1.



Начало рисунка 4.1



(в)

Рисунок 4.1 – Зависимость плотности тока от потенциала при электровосстановлении гематита боксита в оборотном растворе процесса Байера: (а) при температуре 95 °С; (б) при температуре 110 °С; (в)) при различной температуре и фиксированной концентрации твердого 300 г/л

Поскольку оборотный раствор процесса Байера содержит лишь 300 г/дм³ каустической щелочи, то его температура кипения ниже, чем в исследованиях с использованием 50 % раствора NaOH [163]. В результате максимальная температура, до которой нагревали раствор при атмосферном давлении в наших экспериментах, составляла 110 °С. Очевидно, что увеличение температуры значительно изменяет ход вольтамперметрических кривых, показанных на рисунке 4.1а и 4.1б. По данным на рисунке 4в видно, что с ростом температуры снижается перенапряжение на катоде. Если скорость восстановления гематита с ростом катодного потенциала увеличивается быстрее, чем увеличивается скорость выделения водорода, то это может приводить к уменьшению доли тока на протекание побочной реакции выделения водорода и, следовательно, к увеличению выхода по току.

При повышении температуры наблюдается постепенное сближение кривых при различных концентрациях твердого в суспензии. Кроме того, при

110 °С плотность по току при одинаковом потенциале для концентрации 300 г/дм³ оказывается даже меньше, чем при 100 и 200 г/дм³. Это может быть связано, как с уменьшением концентрационных и кинетических ограничений для восстановления гематита, так и с уменьшением перенапряжения при выделении водорода. Установить истинную причину можно путем определения, как меняется выход по току при разных условиях электролиза. Для этого был проведен электролиз в течение 2 ч при различных температуре и концентрации твердого (аналогичных условиям снятия вольтамперометрических кривых на рисунке 4.1) в потенциостатических условиях при потенциале –1,15 В, который, согласно литературным данным, отвечает началу восстановления гематита до элементного железа [164,166]. Результаты определения выхода по току в процессе электролиза приведены на рисунке 4.2.

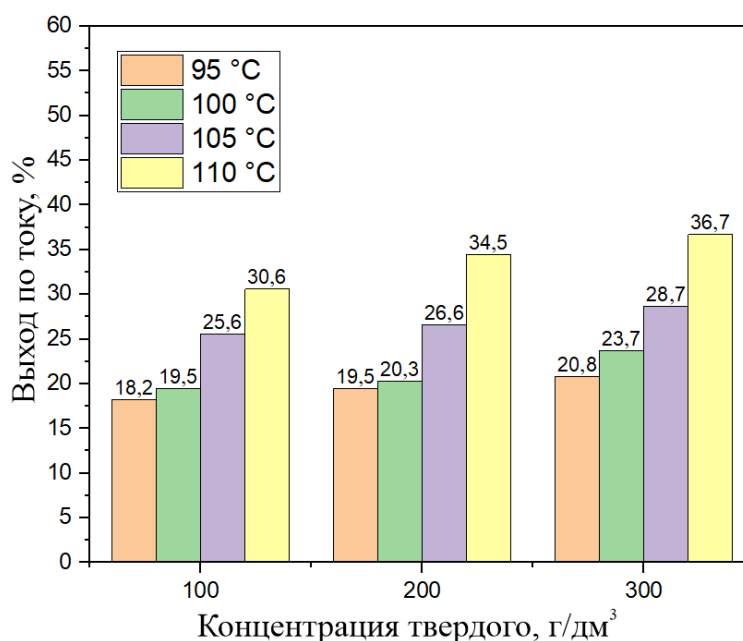


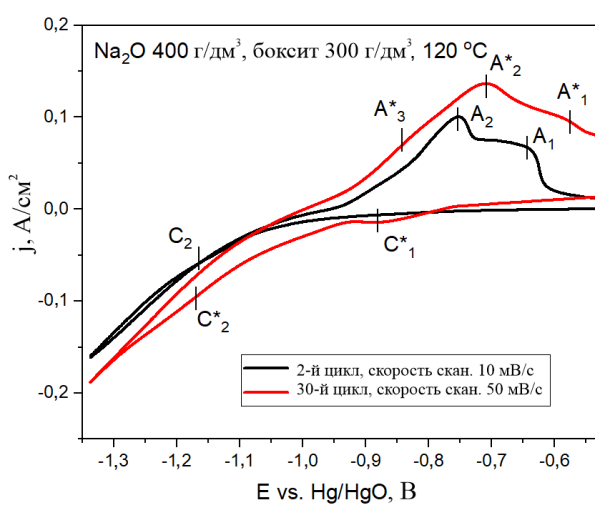
Рисунок 4.2 – Результаты расчетов выхода по току при различных температуре и концентрациях по твердому при восстановлении железосодержащих минералов в течение 2 ч с использованием суспензии на основе обратного раствора

По данным, представленным на рисунке 4.2, видно, что с ростом температуры, увеличивается доля тока, которая идет на восстановление соединений железа (+3). Таким образом, уменьшение поляризуемости с ростом температуры и увеличением концентрации твердого в суспензии обусловлено более сильным влиянием этих факторов на скорость восстановления железа (3+) по сравнению с их влиянием на скорости побочных реакций. Добавление магнетита позволяло повысить выход по току, обсуждение данного результата приводится в разделе 4.2.

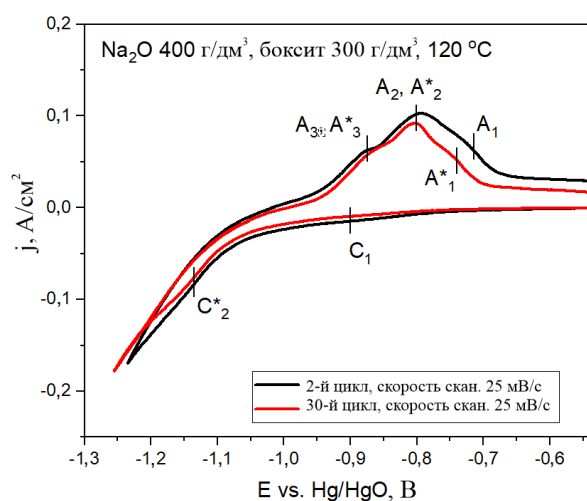
Вместе с тем, процесс восстановления железосодержащих минералов с использованием суспензии на основе оборотного раствора оказывается малоэффективным, так как большая часть тока идет на выделение водорода. Следует также отметить, что при восстановлении с использованием суспензии на основе оборотного раствора все железо осаждалось на катоде, доля магнетита или железа в твердом остатке была незначительна. Исследование морфологии твердого осадка, образующегося на катоде, приведено в разделе 4.3. Согласно литературным данным электровосстановление гематита включает в себя этап перехода железа в раствор с образованием комплексов $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, которые затем восстанавливаются на катоде с получением дендритных кристаллов [153, 161]. Возможно, также, образование комплексов $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, которые в свою очередь, взаимодействуют с гематитом с образованием магнетита (уравнение (1.5)). При использовании оборотного раствора процесса Байера скорость растворения железа очень низка, иначе при выщелачивании на заводе получались бы растворы с повышенным содержанием железа, что на практике не наблюдается даже с применением автоклавных процессов. Это объясняет низкую эффективность процесса электровосстановления железа (III) при использовании оборотного раствора, а также низкое содержание магнетита в твердом остатке.

4.2 Вольтамперометрические измерения при электровосстановлении гематита из боксита с использованием щелочного раствора с концентрацией 400 г/дм³ Na₂O

Исследования были продолжены с использованием суспензии на основе щелочного раствора (без растворенного глинозема) с концентрацией 400 г/дм³ Na₂O. Данной концентрации, согласно нашим предыдущим исследованиям [205], достаточно для образования магнетита из гематита боксита в присутствии железа (2+) при температуре выше 110 °С, что указывает на растворение при данных условиях гематита и других минералов боксита. Кроме того, данная концентрация позволяет доводить температуру пульпы при атмосферном давлении вплоть до 130 °С. Результаты циклических вольтамперометрических измерений с использованием раствора, содержащего 400 г/дм³ Na₂O, при температуре 120 °С представлены на рисунке 4.3а и 4.3б. В данных измерениях для выявления катодных и анодных пиков проводили измерения при разной скорости сканирования от 10 до 50 мВ/с в течение 30 циклов.



(а)



(б)

Начало рисунка 4.3

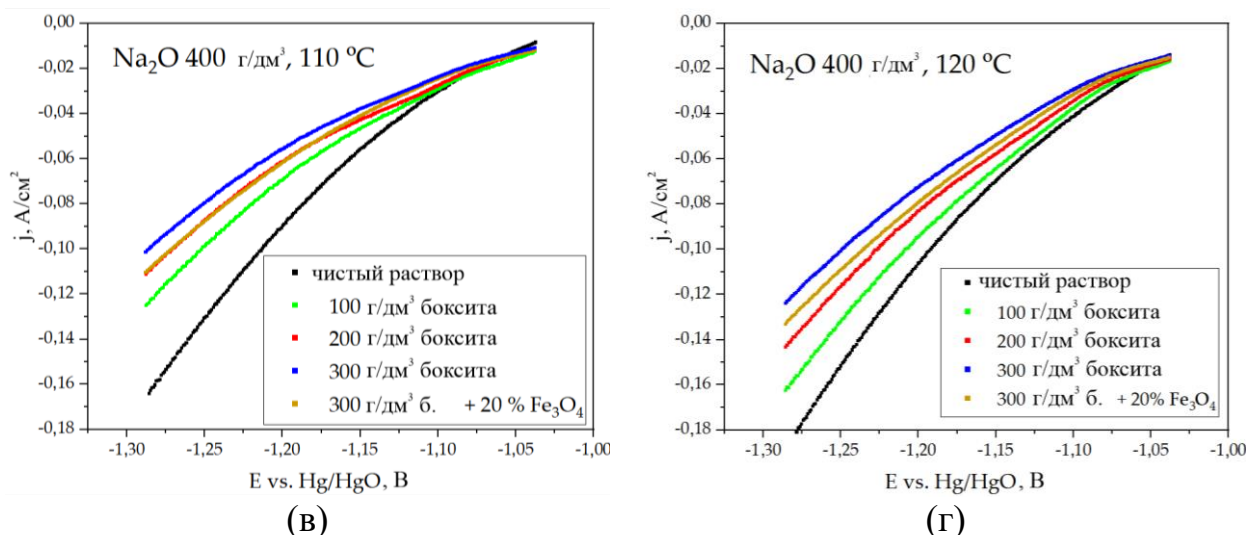


Рисунок 4.3 – Зависимость плотности тока от потенциала при электровосстановлении железосодержащих минералов боксита в щелочном растворе с концентрацией 400 г/дм³: (а) циклические измерения при температуре 120 °С и концентрации твердого 100 г/дм³; (б) циклические измерения при температуре 120 °С и концентрации твердого 300 г/дм³; (в) потенциодинамические измерения при температуре 110 °С при различных концентрациях твердого; (г) потенциодинамические измерения при температуре 120 °С при различных концентрациях твердого

По данным рисунков 4.3а и 4.3б видно, что повышение количества твердого в суспензии со 100 г/дм³ до 300 г/дм³ приводит к значительной деполяризации и увеличению плотности тока при прочих равных условиях. Это может указывать на увеличение скорости как основной, так и побочной реакции за счет снижения перенапряжения, необходимого для протекания реакции. При этом, согласно рисункам 4.3а и 4.3б, на кривых циклической вольтамперометрии можно увидеть несколько катодных и анодных пиков. Пик С₁ при потенциале $E = -0,88$ В был обнаружен только при наиболее высокой скорости сканирования после 30 циклов и при низкой концентрации твердого. Согласно литературным данным [155], этот пик может быть отнесен к образованию соединений железа (II). Это может быть как образование $Fe(OH)_2$, так и восстановление гидроксокомплексов железа (III)

по реакции (1.3). Пик C_2 очень плохо различим при концентрации твердого в суспензии 100 г/дм^3 , но появляется более отчетливо после 30 циклов при концентрации твердого 300 г/дм^3 при $E = -1,14 \text{ В}$. Данный пик относят к восстановлению магнетита и гематита до Fe [164]. На начальных стадиях сканирования и при низкой скорости катодные пики не видны, поскольку перекрываются побочной реакцией выделения водорода, которая становится преобладающей при катодном потенциале более $1,15 \text{ В}$.

Анодные пики являются более отчетливыми при всех концентрациях твердого в суспензии, поскольку процесс окисления не сопровождается выделением водорода. Пики A_1 и A_3 наблюдаются только в виде плечей, тогда как пик A_2 отчетливо различим. Пик A_1 при потенциале выше $E = -0,75 \text{ В}$, согласно работе [155], может быть отнесен к окислению соединений, образовавшихся при катодном потенциале в районе C_1 . Пик A_3 относится к окислению Fe до $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а пик A_2 – к окислению Fe до Fe^{2+} и одновременному завершению окисления соединений, образовавшихся при токе A_3 .

Согласно потенциодинамическим кривым на рисунке 4.3в и 4.3г, с ростом температуры значительно увеличивается плотность тока на всем интервале потенциала на катоде для чистого раствора (без боксита), а также возрастает плотность тока и для электровосстановления из суспензий, что также говорит об общем увеличении скорости процесса. Увеличение концентрации твердой фазы в суспензии напротив приводит к снижению плотности тока, что может указывать на снижение скорости побочной реакции выделения водорода.

Следует отметить, что при использовании щелочного раствора наблюдалось повышенное содержание магнетита в осадке, который может появляться за счет более быстрого образования (при повышенной концентрации щелочи и высокой температуре) комплексов $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, которые затем восстанавливаются на катоде с получением $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$. Последние

взаимодействуют с гематитом с образованием магнетита. Искусственное добавление магнетита к бокситу (рисунки 4.3в и 4.3г) приводит к некоторому повышению плотности тока при той же концентрации боксита в суспензии, что может указывать на увеличение скорости восстановления. Возможно, что добавление электропроводящего магнетита [162] увеличивает площадь контакта частиц гематита с катодом по механизму, показанному на рисунке 4.4. С другой стороны, добавление магнетита позволяет увеличить количество железосодержащей твердой фазы в контакте с катодом, что также может положительно сказываться на выходе по току. Однако, выход по току при восстановлении магнетита в работе [162] был гораздо ниже, чем при восстановлении гематита. Низкий выход по току при восстановлении магнетита, его интенсивное образование при определенных условиях, а также его способность к электропроводности приводят к большой сложности описания процесса при его участии, что требует дальнейших исследований.

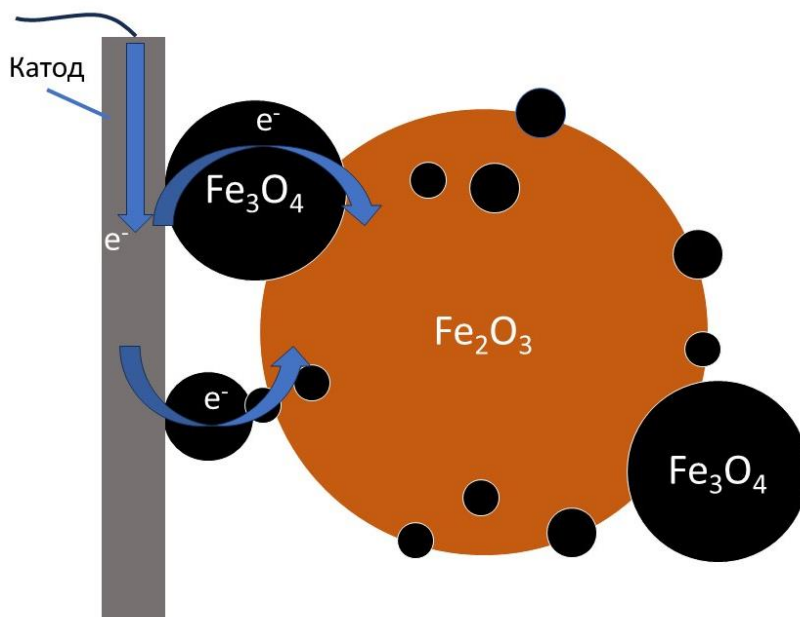


Рисунок 4.4 – Механизм активизирующего действия магнетита

В отличие от электровосстановления из суспензии на основе обратного раствора, использование относительно хорошо растворяющего

гематит и другие минералы раствора щелочи приводит к снижению плотности по току при всех температурах относительно чистого раствора (рисунок 4.3а, 4.3б), что указывает на увеличение доли тока, идущего на восстановление гематита. Действительно, согласно результатам, приведенным на рисунке 4.5, с использованием щелочного раствора с концентрацией 400 г/дм³ увеличивается суммарный выход по току при всех концентрациях и температурах.

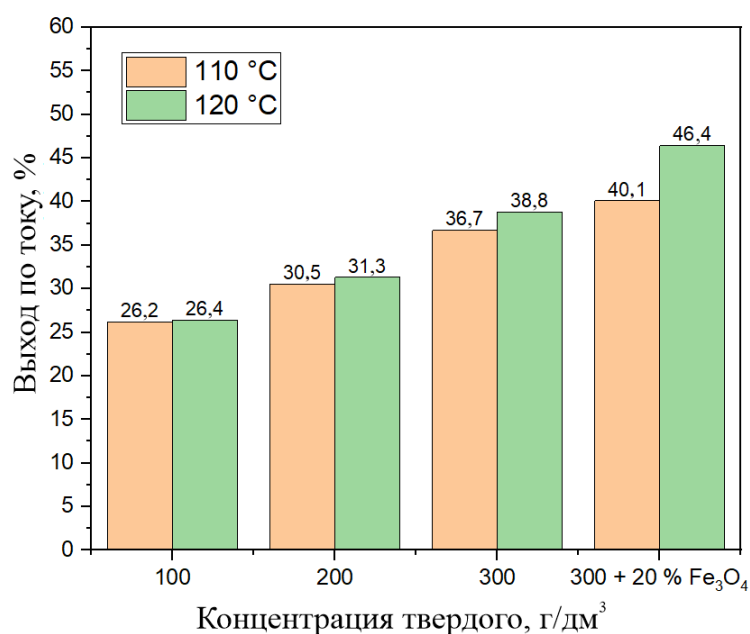


Рисунок 4.5 – Результаты расчета выхода по току при различных температурах и концентрациях по твердому при восстановлении гематита в течение 2 ч с использованием суспензии боксита в щелочном растворе при постоянном потенциале $-1,15$ В

Очевидно, что добавление магнетита позволило повысить выход по току как при использовании щелочного, так и обратного раствора (рисунок 4.5). Это может подтверждать увеличивающуюся площадь контакта катода с твердой фазой. Однако, полученные значения выхода по току ниже, чем было получено в исследованиях [163], где проводилось восстановление гематита

из суспензии красного шлама в 50 % растворе NaOH, что связано с повышенным выделением водорода в наших экспериментах за счет низкой концентрации щелочного раствора и использования боксита, а не шлама. При этом значительная часть продукта восстановления с использованием щелочного раствора и боксита, в отличие от случая использования оборотного раствора, находилась в твердой фазе, а не на катоде.

Можно сделать вывод, что для повышения эффективности восстановления Fe_2O_3 необходимо использовать щелочной раствор с концентрацией Na_2O более 400 г/дм^3 , увеличивать концентрацию боксита в суспензии, добавлять к бокситу магнетит, поддерживать катодный потенциал на уровне 1,12–1,18 В для восстановления до железа или ниже 1,07 В для восстановления до магнетита. Одним из возможных вариантов существенного повышения количества твердого в суспензии является использование сгущенной пульпы и придонного катода (объемный катод), который бы хорошо контактировал со всем объемом твердой фазы.

4.3 Электровосстановление железосодержащих минералов боксита с использованием сгущенной пульпы и сетчатого токоподвода (объемный катод)

Как было показано в предыдущем разделе, повышение концентрации твердого в суспензии позволяет значительно повысить эффективность восстановления железосодержащих минералов. В следующих опытах был использован сетчатый токоподвод из нержавеющей стали, лежащий на дне ячейки (рисунок 2.4б), на поверхности которого в процессе сгущения пульпы оседали частицы боксита, тем самым значительно увеличивая количество твердого в прикатодной зоне. Для проведения данного эксперимента

предварительно проводили выщелачивание (обескремнивание) навески боксита массой 100 г в течение 1 ч при постоянном перемешивании с использованием верхнеприводной мешалки при температуре 120 °С в 1 дм³ щелочного раствора с концентрацией 400 г/дм³ Na₂O. Затем полученную пульпу подвергали сгущению в течение 30 мин. После 30 мин сгущения проводили отделение песков (нижний слив сгущения в объеме 300 мл) от осветленного раствора. Нижний слив использовали для вольтамперометрических измерений и процесса электролиза при постоянных силе тока -1,945 А и температуре пульпы 120 °С. Результаты вольтамперометрических измерений и электролиза в гальваностатическом режиме при использовании токоподвода площадью 110 см² показаны на рисунке 4.6.

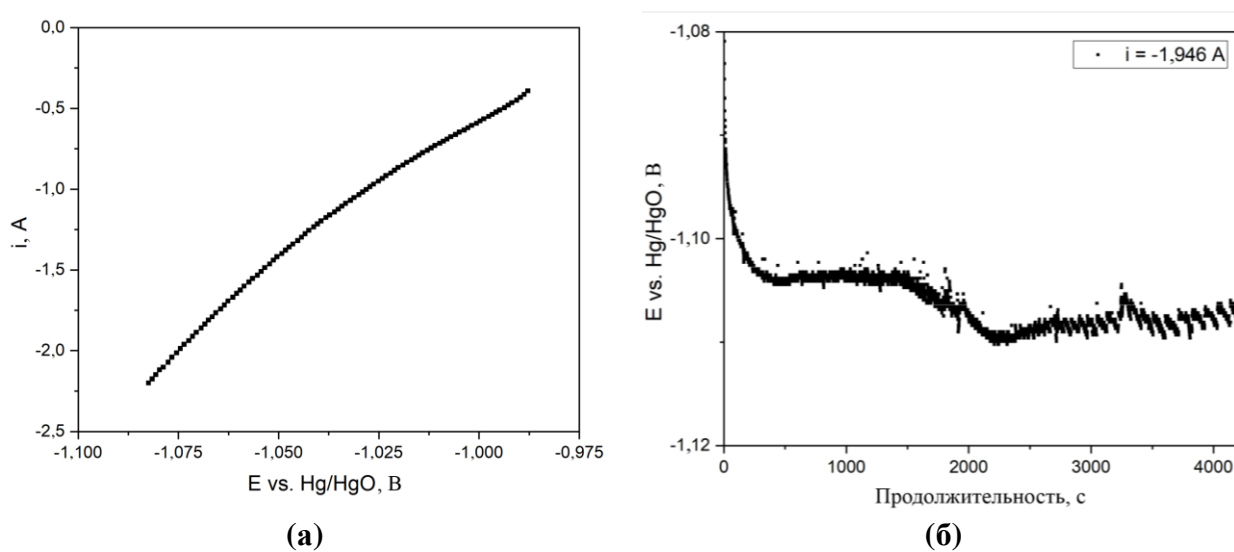


Рисунок 4.6 – Результаты экспериментов по электровосстановлению железосодержащих минералов боксита при использовании сгущенной пульпы и сетчатого токоподвода 110 см²: (а) зависимость силы тока от потенциала при электровосстановлении; (б) зависимость потенциала на катоде от времени электролиза при постоянной силе тока -1,945 А

При использовании большого токоподвода площадью 110 см² и, соответственно, при низкой плотности по току потенциал на катоде

соответствовал начальному, практически линейному, участку на кривых рисунка 4.1. Для данного участка характерно линейное возрастание плотности тока от потенциала и отсутствие видимого выделения водорода, который начинает образовываться при больших перенапряжениях.

В начале процесса электролиза (рисунок 4.6б) наблюдали возрастание потенциала от -1,080 В до -1,104 В с последующим установлением стабильного потенциала вплоть до 1500 с (25 мин), что позволяет поддерживать скорость процесса на одном уровне. Затем происходило увеличение перенапряжения, которое могло возникать из-за завершения восстановления частиц на поверхности катода. При этом в процессе наблюдали постоянное изменение окраски пульпы на черную, поэтому данное увеличение потенциала должно быть связано с образованием магнетита, наличие которого на поверхности частиц затрудняет доступ во внутренние слои. Следует отметить, что выход по току для восстановления чистого магнетита до железа в щелочных условиях ниже 10–15 %. После 4200 с электролиза степень превращения гематита в магнетит составила 46,0 %, что соответствует коэффициенту использования тока 60,7 %.

Для изучения влияния продолжительности электролиза при использовании токоподвода площадью 110 см² на степень восстановления железосодержащих минералов и коэффициент использования тока, провели серию экспериментов при прочих равных условиях с варьированием продолжительности электролиза от 30 мин до 210 мин. Результаты экспериментов по варьированию продолжительности представлены на рисунке 4.7.

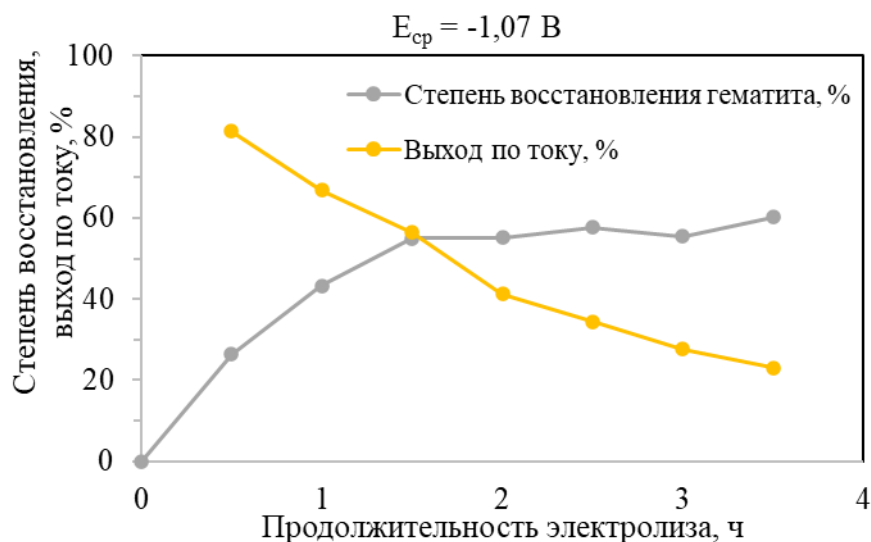
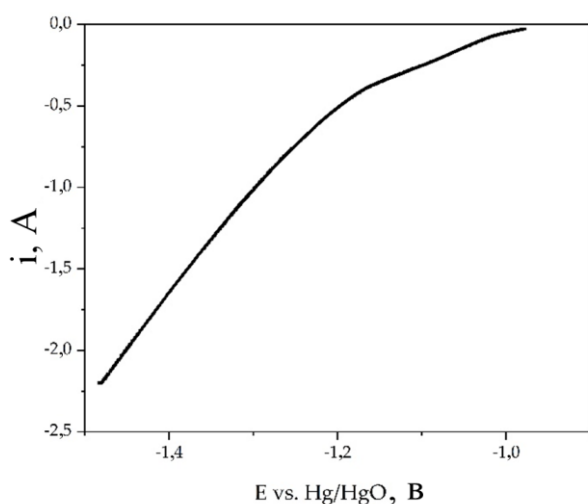


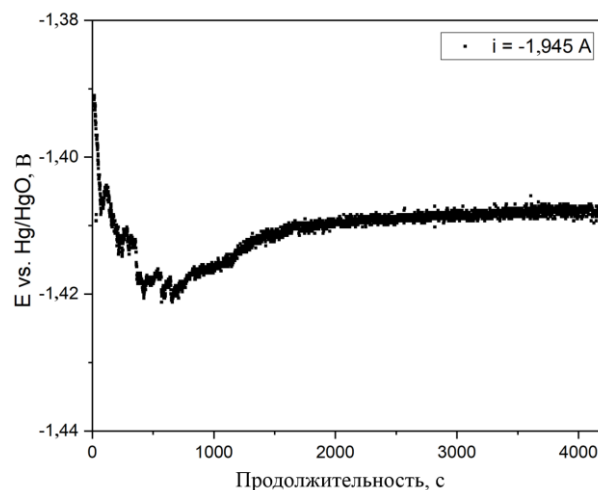
Рисунок 4.7 – Влияние продолжительности электролиза при использовании токоподвода площадью 110 см^2 , навески боксита 100 г на 300 см^3 щелочного раствора, температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$ и силе тока $1,945 \text{ А}$ на степень восстановления железа (III) и выход по току

Как видно, по данным, представленным на рисунке 4.8, после 30 мин электролиза происходит заметное снижение скорости восстановления железа (III), при этом начинает снижаться и коэффициент использования тока. Максимальная степень восстановления после 3,5 ч составила $60,2 \%$, но коэффициент использования тока при этом уменьшился с $81,4$ после 30 мин до $23,0 \%$ после 210 мин электролиза. Таким образом, процесс восстановления, скорее всего, начинает лимитироваться диффузией через слой магнетита, образованного на поверхности реагирующих частиц. Это объясняет увеличение перенапряжения после 25 мин, которое наблюдали на рисунке 4.6.

Опыты были продолжены с использованием токоподводящей сетки площадью 40 см^2 при прочих равных условиях. Результаты экспериментов показаны на рисунке 4.8.



(a)



(б)

Рисунок 4.8 – Результаты экспериментов по электровосстановлению железосодержащих минералов боксита при использовании сгущенной пульпы и сетчатого токоподвода 40 см²: (а) зависимость силы тока от потенциала при электровосстановлении; (б) зависимость потенциала на катоде от времени электролиза при постоянной силе тока -1,945 А

Очевидно, что уменьшение площади токоподвода позволяет достигать гораздо большего потенциала (рисунок 4.8а) при прочих равных условиях. При этом на кривой обнаруживаются три участка: первый прямолинейный, который заканчивается при потенциале -1,02 В, затем идет некоторый переходный режим, на котором можно обнаружить экстремум при -1,10 В. Данный пик можно отнести к восстановлению металлического железа, затем при потенциале -1,2 В начинается резкое увеличение тока, которое характеризуется повышенным выделением водорода.

На зависимости потенциала от времени при гальваностатическом режиме ($i = -1,945$ А) (рисунок 4.8б) наблюдается обратная зависимость по сравнению с рисунком 4.6б. Вначале идет некоторое увеличение потенциала, которое можно отнести к ухудшению контакта железосодержащих минералов с катодом при интенсивном выделении водорода при данной

плотности тока. При этом потенциал на катоде увеличивается с начального значения -1,390 В до -1,421 В после 900 с электролиза. Затем наблюдается постоянное снижение потенциала до -1,410 В. Следует отметить, что в данных экспериментах не наблюдалось сильное потемнение пульпы за счет образования магнетита, и, скорее всего, большая часть соединений железа (III) восстанавливалась до железа. Поэтому снижение перенапряжения может быть связано с увеличением площади катода за счет образовавшегося железа. Остаток, полученный при использовании токоподвода малой площади, затем был подвергнут автоклавному выщелачиванию в обратном растворе процесса Байера при 250 °С в течение 30 мин. Степень окисления Fe³⁺ до магнетита составила 38 %.

Так как в данных экспериментах мы не наблюдали заметного изменения окраски твердого остатка, следовательно доля соединений железа, восстановившихся до магнетита, была меньше. Однако при изучении влияния продолжительности электролиза на степень восстановления соединений железа и коэффициент использования тока так же наблюдали снижение эффективности процесса со временем, но резкое снижение начиналось не через 30 мин, а после 1 ч электролиза (рисунок 4.9). Коэффициент использования тока при данной площади токоподвода при прочих равных условиях был ниже, чем при использовании токоподвода площадью 110 см², что связано с более интенсивным выделением водорода при повышенном потенциале.

Выход твердого остатка в эксперименте, представленном на рисунке 4.6, составил 46,7 %, что говорит о практически полном растворении глинозема после 1 ч обескремнивания и последующего электролиза в течение 1 ч и 10 мин при 120 °С. Содержание железа в данном твердом остатке составило более 60 % в пересчете на Fe₂O₃. Выход твердого остатка при использовании токоподвода меньшей площади (эксперимент, результаты которого представлены на рисунке 4.8) составил 51,7 %. После

выщелачивания данного твердого остатка в растворе цикла Байера при 250 °С в течение 30 минут выход красного шлама снизился до 34 % – извлечение алюминия более 98 %. Максимальное теоретическое извлечение глинозема при использовании процесса Байера для данного боксита – 88 %.

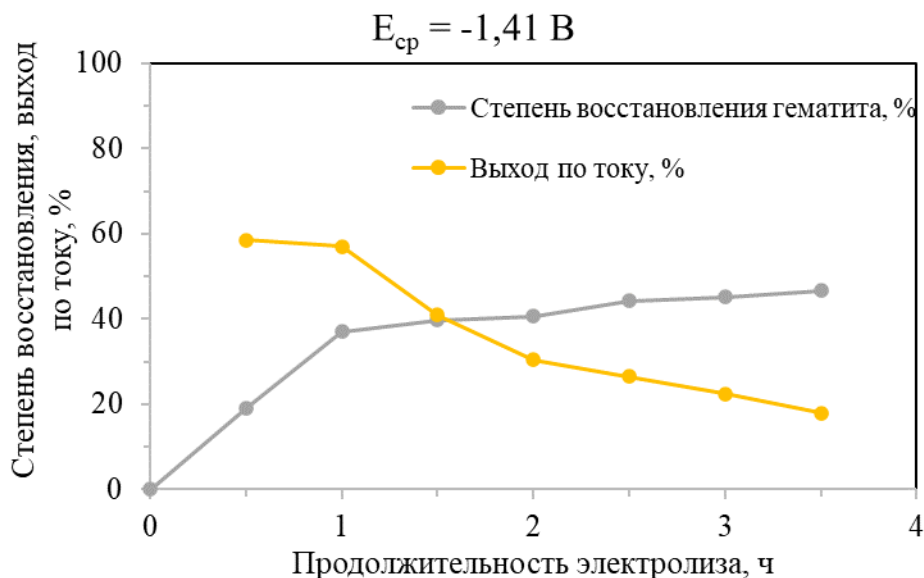


Рисунок 4.9 – Влияние продолжительности электролиза при использовании токоподвода площадью 40 см², навески боксита 100 г на 300 см³ щелочного раствора, температуре 120 °С и силе тока 1,945 А на степень восстановления соединений железа (III) и выход по току

Очевидно, что большое перенапряжение приводит к меньшей степени восстановления и, соответственно, к низкой эффективности использования тока за счет увеличения скорости побочной реакции выделения водорода. Поэтому была сделана попытка провести эксперимент при потенциале начала осаждения металлического железа (-1,15 В), когда перенапряжение недостаточно для интенсивного выделения водорода, но продуктом не является преимущественно магнетит. Для этого экспериментальным путем подобрали такую площадь сетки из нержавеющей стали (75 см²), чтобы при проведении потенциометрических измерений при силе тока -2 А потенциал

на катоде составил $-1,15$ В. Результаты экспериментов с токоподводом средней площади показаны на рисунке 4.10.

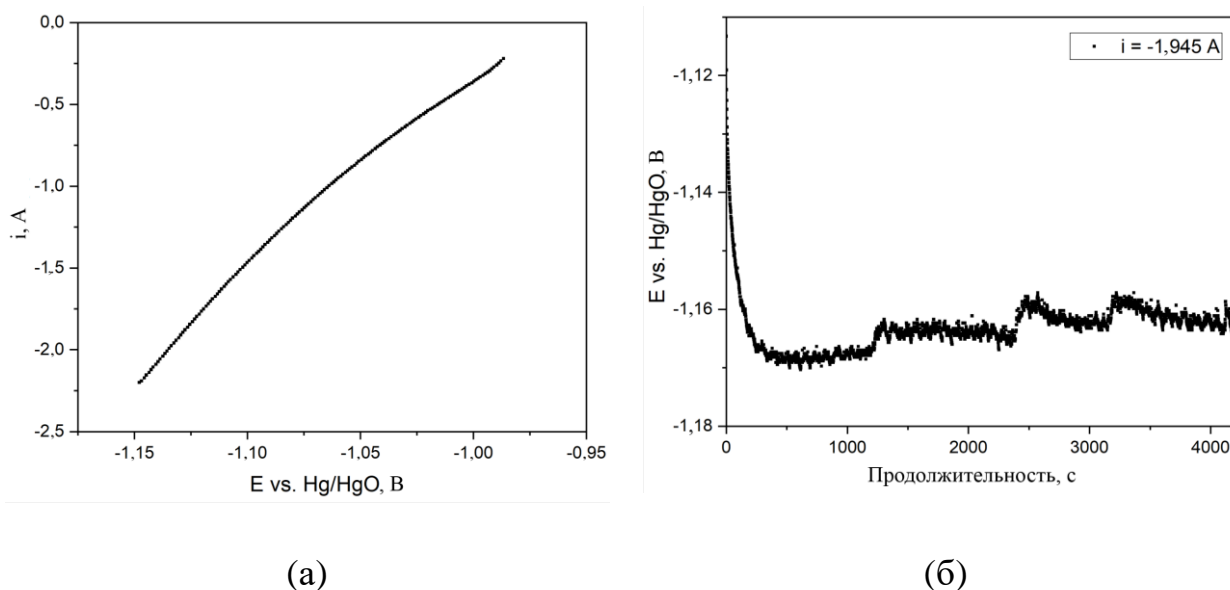


Рисунок 4.10 – Результаты экспериментов по электровосстановлению железосодержащих минералов боксита при использовании сгущенной пульпы и сетчатого токоподвода 75 см^2 : (а) зависимость силы тока от потенциала при электровосстановлении; (б) зависимость потенциала на катоде от времени электролиза при постоянной силе тока $-1,945 \text{ А}$

Вольтамперометрическая кривая, представленная на рисунке 4.10а и полученная при использовании токоподвода средней площади, схожа с кривой на рисунке 4.8а. Но в отличие от электролиза с токоподводом площадью 110 см^2 при силе тока в 2 А потенциал на катоде составляет $-1,15 \text{ В}$, что способствует получению металлического железа. Действительно, на рисунке 4.8б видно, что аналогично токоподводу меньшей площади, после 1 ч электролиза наблюдается снижение перенапряжения на катоде, что указывает на увеличение контактной площади за счет образования металлического железа.

На рисунке 4.11 показана зависимость от продолжительности электролиза коэффициента использования тока и степени восстановления гематита при использовании токоподвода площадью 75 см².

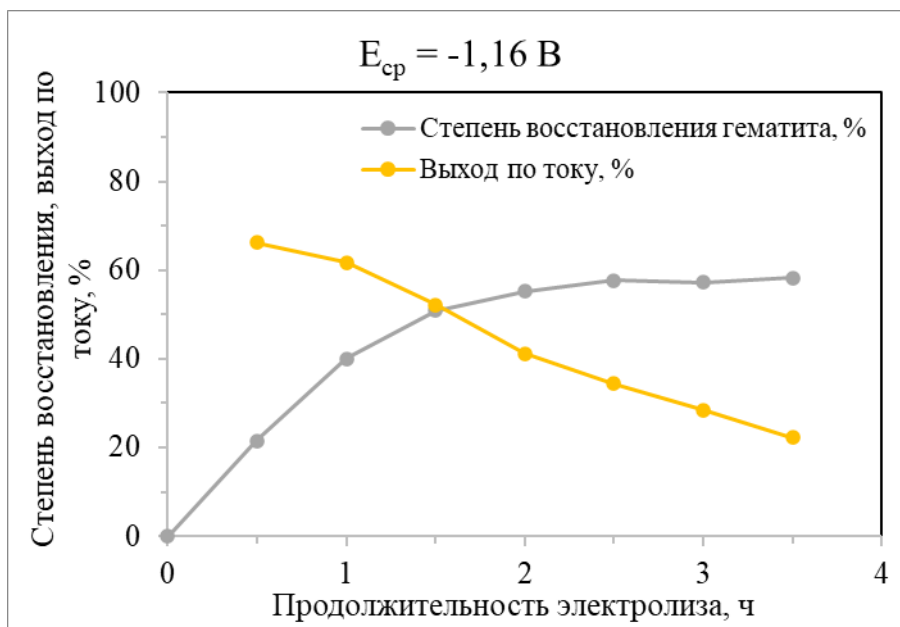


Рисунок 4.11 – Влияние продолжительности электролиза при использовании придонного катода средней площади, навески боксита 100 г на 300 см³ щелочного раствора, температуре 120 °С и силе тока 1,945 А на степень восстановления соединений железа (III) и коэффициент использования тока

Очевидно, что при среднем потенциале на катоде -1,16 В, получаются результаты, занимающие промежуточное значение между токоподводами большой и малой площади. Так коэффициент использования тока через 30 мин электролиза составил 66 %, а через час снизился всего на 5 %. В дальнейшем коэффициент использования тока падал значительно, как и при среднем потенциале -1,41 В. Однако степень восстановления гематита, после 3,5 ч электролиза достигала 58 %, что лишь на 2 % ниже по сравнению с токоподводом большей площади.

Таким образом, использование объемного катода и щелочного раствора с концентрацией 400 г/дм³ Na₂O позволяет значительно повысить выход по

току (>70 %), если целевая степень восстановления гематита не превышает 50 %. Однако было обнаружено, что коэффициент использования тока значительно снижается при использовании оборотного раствора. На рисунке 4.12 показано влияние на коэффициент использования тока каустического модуля раствора.

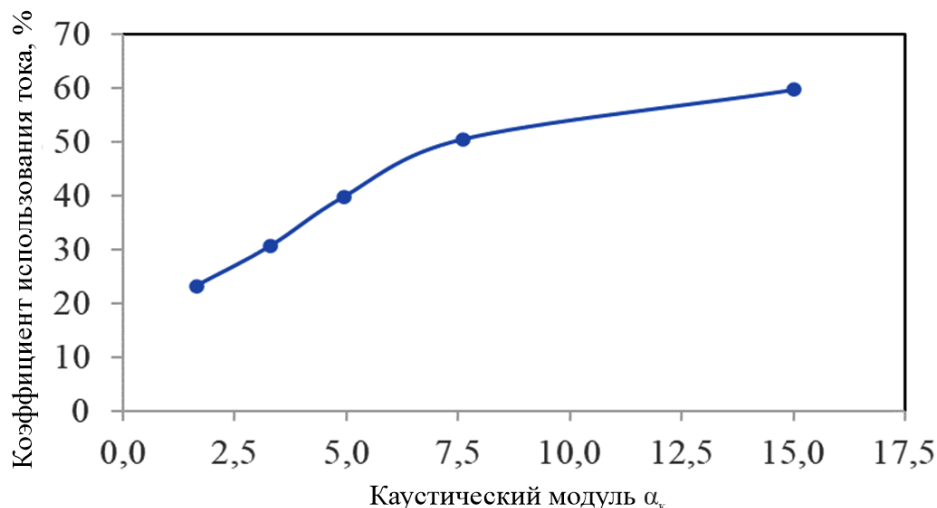


Рисунок 4.12 – Влияние каустического модуля алюминатного раствора при использовании токоподвода площадью 75 см², навески боксита 100 г на 300 см³ щелочного раствора, температуре 120 °С, продолжительности 1 ч и силе тока 1,945 А на коэффициент использования тока

Очевидно, что снижение каустического модуля раствора (повышение концентрации Al_2O_3 в растворе) приводит к значительному снижению эффективности использования электрического тока. При использовании объемного катода и пульпы на основе оборотного раствора процесса Байера осадок в основном состоял из гематита и железа. Это связано с тем, что растворимость железа в алюминатном растворе значительно ниже. При отсутствии ионов Fe^{2+} в растворе исключается образование магнетита. Следовательно, для достижения высоких показателей при электролитическом восстановлении гематита боксита необходимо использовать чисто щелочные растворы или высокомодульные алюминатные растворы.

4.4 Исследование свойств твердых продуктов, полученных при электровосстановлении железосодержащих минералов при различных параметрах электролиза

На рисунке 4.13 показана микрофотография осадка, который образовывался на поверхности катода при проведении электролиза с пластинчатым электродом, погруженным в суспензию из боксита и щелочного раствора с концентрацией 400 г/дм^3 , при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока $0,06 \text{ А/см}^2$. Видно, что в ходе электролиза при низких плотностях тока образуются осадки сферической формы. Сферическая форма осадка указывает на низкую концентрацию железа в растворе. Действительно, растворимость гематита при данных условиях в щелочном растворе не превышает $2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ [161].

На рисунке 4.14 показаны карты распределения элементов по поверхности катодного осадка. Видно, что частицы на поверхности катода состоят в основном из железа и небольших примесей алюминия и кремния, что может быть вызвано физическим включением пульпы при осаждении металла. Присутствие в качестве основной фазы железа также подтверждается рентгенофазовым анализом, представленным на рисунке 4.15.

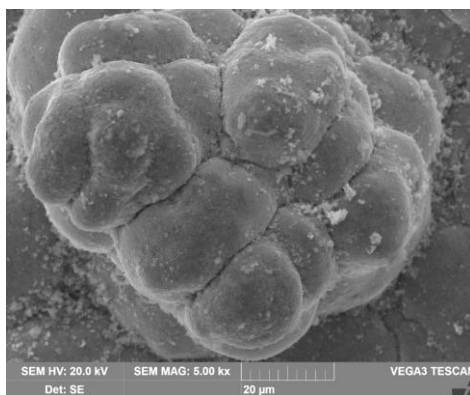


Рисунок 4.13 – Микрофотография осадка, образующегося на поверхности катода при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока $0,06 \text{ А/см}^2$

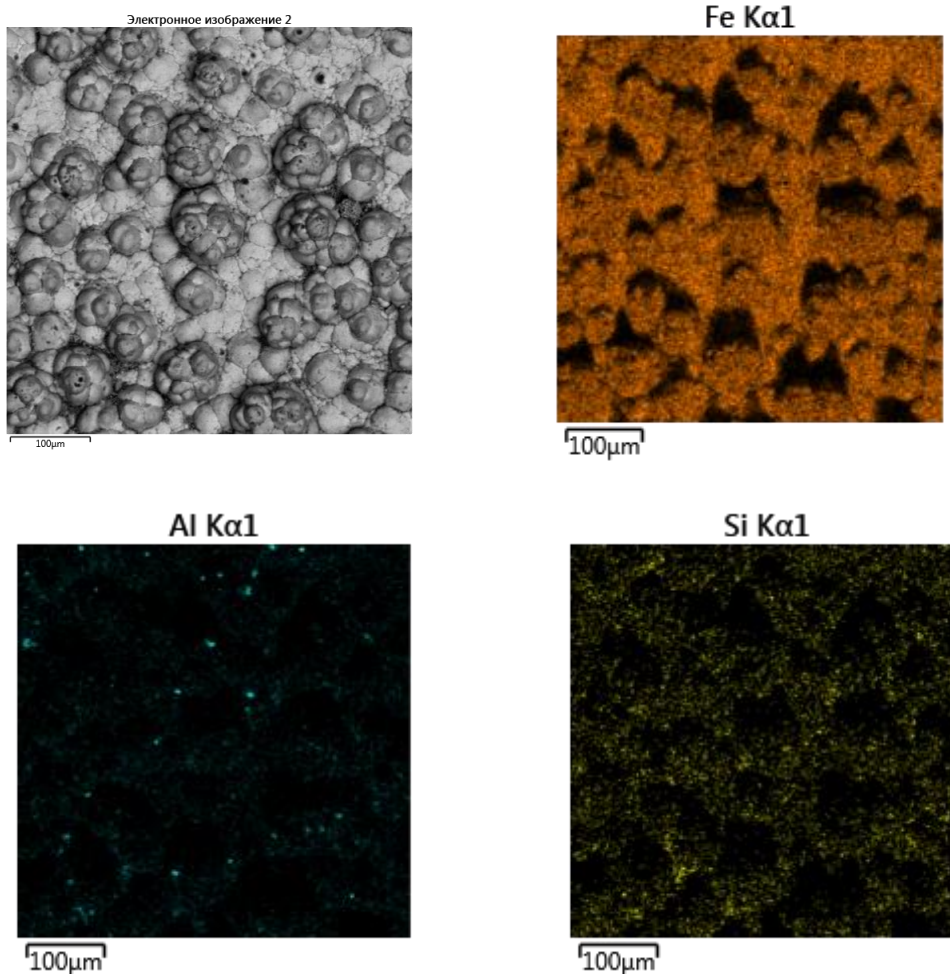


Рисунок 4.14 – Карта распределения элементов по поверхности
пластинчатого катода

На рисунке 4.16 показаны результаты СЭМ-ЭДС анализа красного шлама, полученного при использовании сетчатого токоподвода площадью 110 см² и электролиза в течение 1 ч. Видно, что красный шлам состоит из отдельных частиц алюминий и железосодержащих фаз. При этом кремний больше ассоциирован с алюминием, что может указывать на образование ГАСНа, что подтверждается результатами химического состава красного шлама (таблица 4.4). На микрофотографиях обнаруживаются частицы с повышенным содержанием железа. Данная частица была сфотографирована с большим увеличением (рисунок 4.17а). Также были найдены и другие частицы с повышенным содержанием железа (рисунок 4.17б).

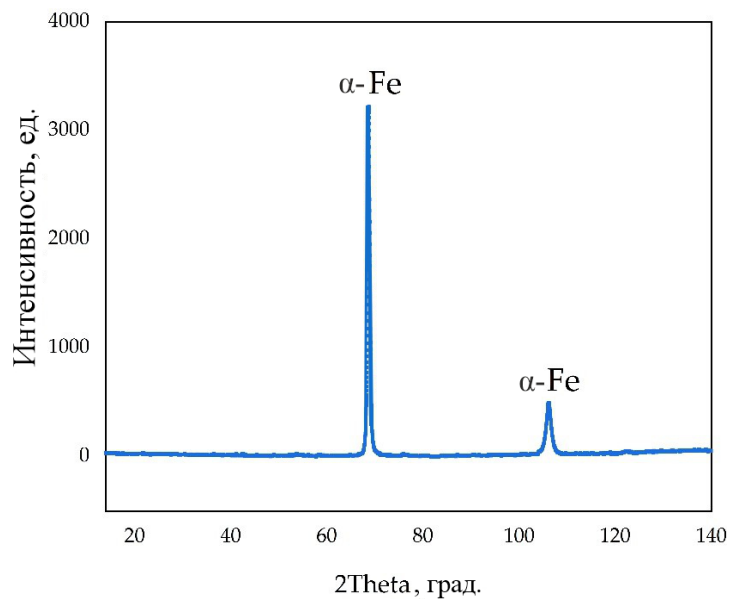


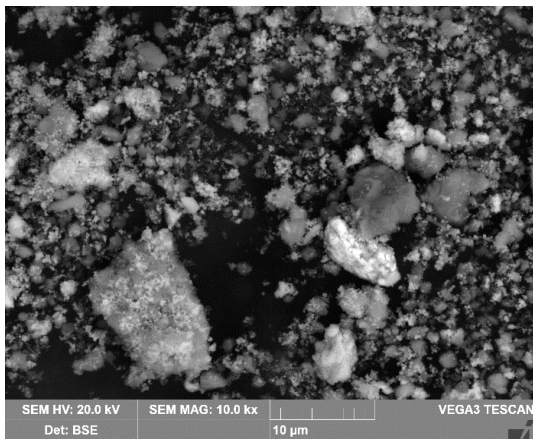
Рисунок 4.15 – Рентгенограмма катодного осадка, полученного при использовании суспензии и пластинчатого катода при 120 °С и плотности тока 0,06 А/см²

Массовое процентное содержание железа на поверхности данных частиц, согласно СЭМ-ЭДС спектрам, составляло 75–80 %, что выше, чем для чистого магнетита. Это может указывать на наличие элементного железа. Рентгенограмма красного шлама показана на рисунке 4.18(г). Видно, что данный осадок состоит в основном из гематита и магнетита, с небольшим количеством недовыщелоченного бемита и образовавшегося продукта обескремнивания (ГАСН).

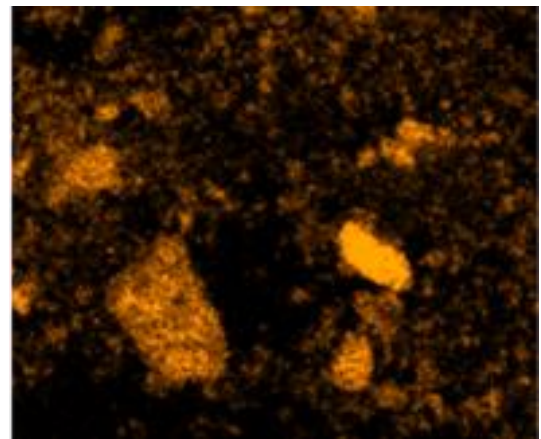
Таблица 4.4 – Химический состав КШ, полученного после электровосстановления железосодержащих минералов боксита с объемным катодом при потенциале -1,07В

Содержание основных компонентов, масс. %										
TFe *	Fe(2+)	Al	Si	Ti	Ca	Mn	Mg	Na	K	O
42,13	6,37	8,07	2,53	2,46	1,29	0,74	0,76	1,62	0,003	39,88

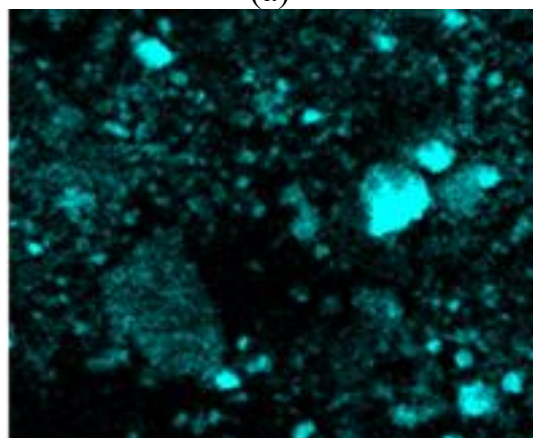
*TFe – общее содержание железа



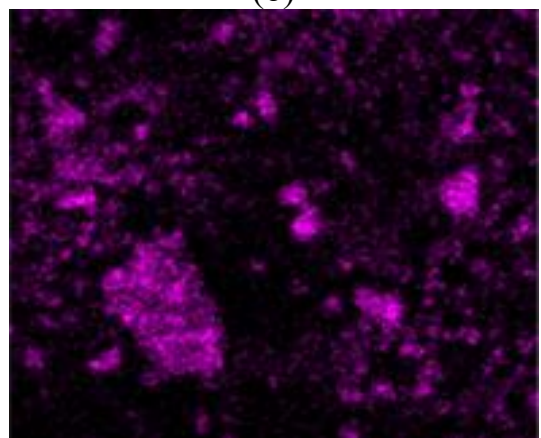
(a)



(б)

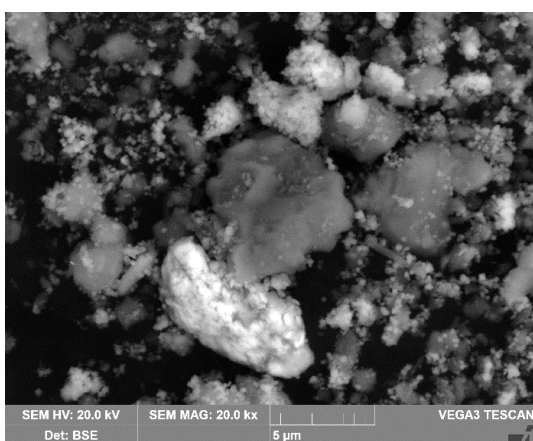


(в)

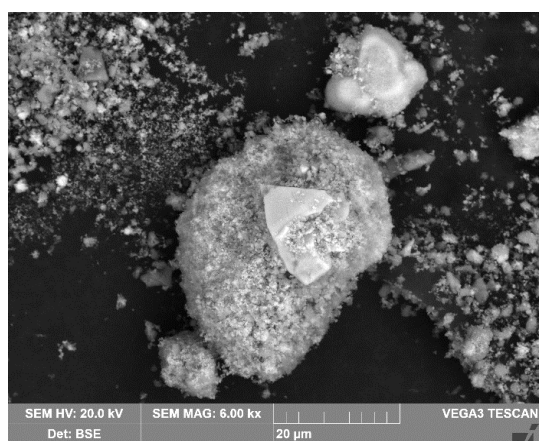


(г)

Рисунок 4.16 – Результаты СЭМ-ЭДС анализа поверхности частиц красного шлама, полученного после электролиза с объемным катодом в течение 1 ч: СЭМ-изображение поверхности частиц (а); карта распределения Fe (б), карта распределения Al (в); карта распределения Si (г)



(a)



(б)

Рисунок 4.17 – Микрофотографии частиц с повышенным содержанием железа

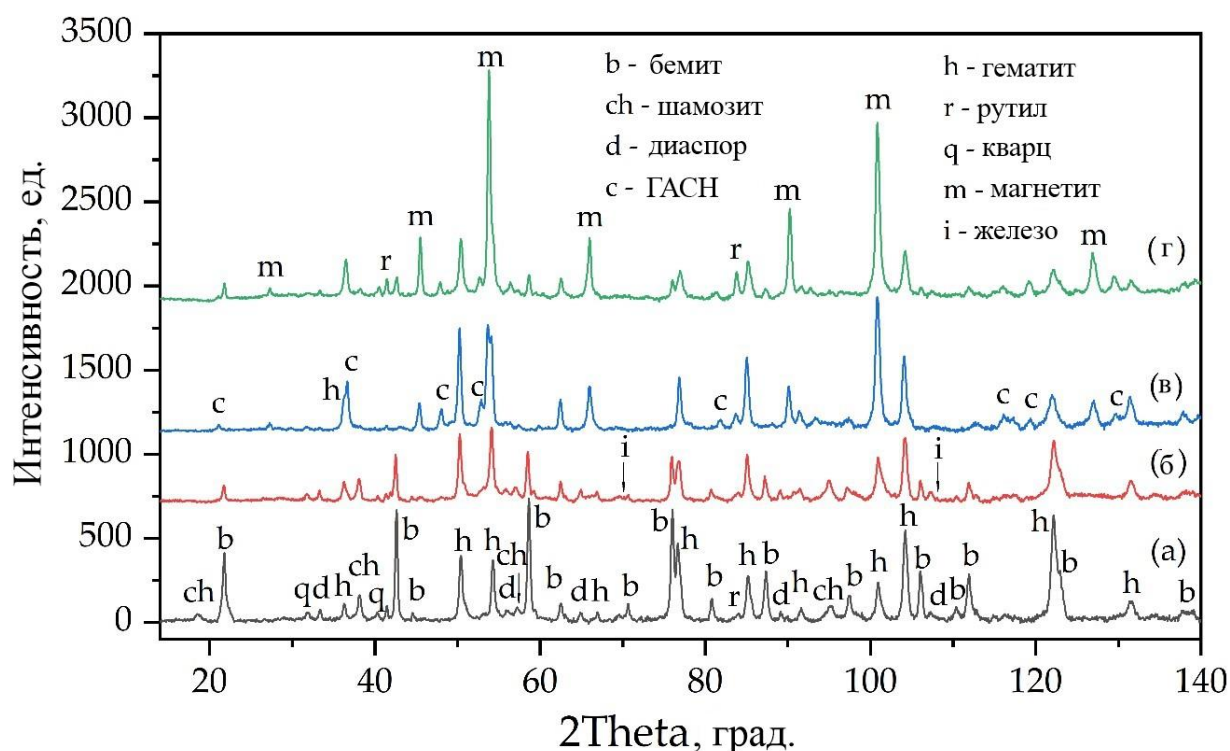
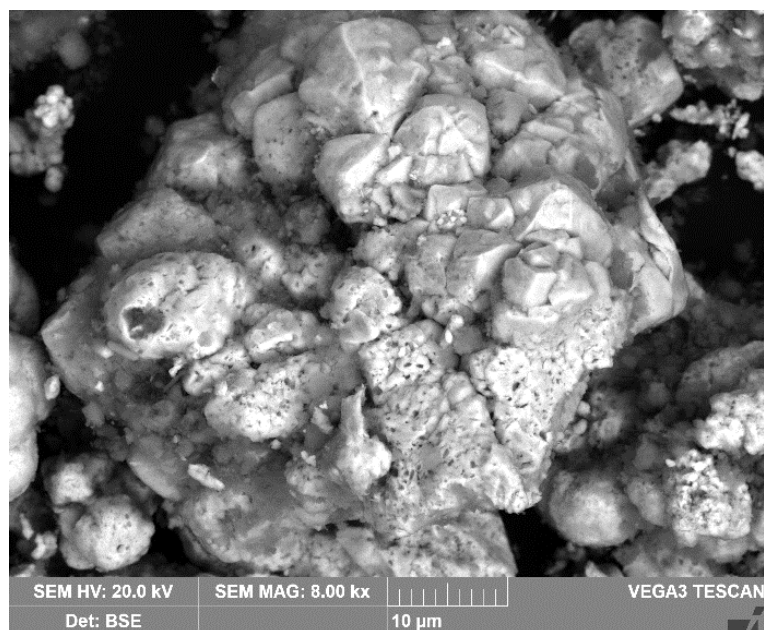
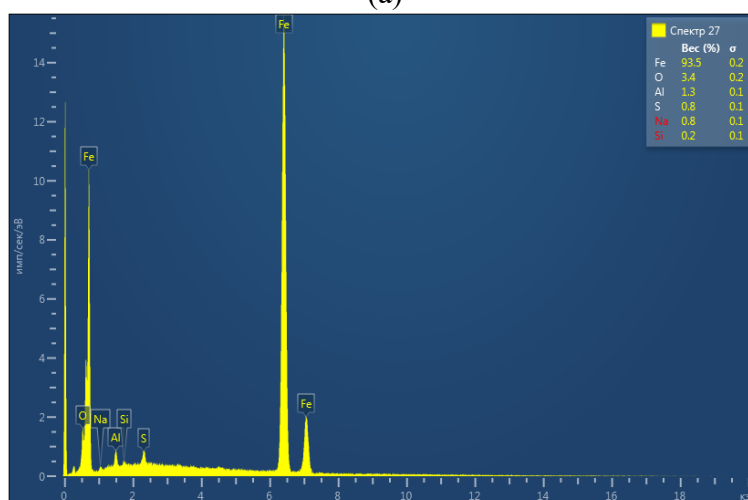


Рисунок 4.18 – Рентгенограммы исходного боксита (а); твердого остатка, полученного после электролиза с токоподводом площадью 40 см² (б); красного шлама, полученного после выщелачивания твердого остатка от электролиза с токоподводом 40 см² (в); красного шлама, полученного после электролиза с токоподводом площадью 110 см² в течение 1 ч (г)

На рисунке 4.19 показаны частицы элементного железа, обнаруженные в твердом остатке электролиза с сетчатым токоподводом площадью 40 см². Наличие железа также подтверждается результатами рентгенофазового анализа данного образца (рисунок 4.18б), где видны небольшие пики элементного железа. Следует отметить, что количество магнетита в твердом остатке после электролиза было незначительным, но увеличилось после проведения выщелачивания твердого остатка от электролиза в обратном растворе Байера (рисунок 4.18в). Это указывает на то, что элементное железо прореагировало с щелочным раствором, что позволило восстановить остаточный гематит до магнетита [138].



(а)



(б)

Рисунок 4.19 – Микрофотография элементного железа, обнаруженного в твердом остатке электролиза с токоподводом площадью 40 см^2 (а) и результат энергодисперсионного анализа, выполненного на поверхности частицы (б)

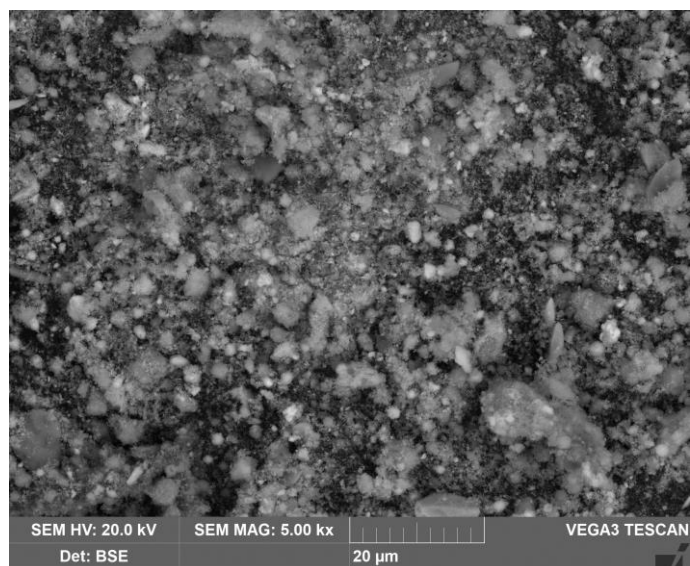
Химический состав твердого осадка, полученного после электролиза с сетчатым токоподводом площадью 40 см^2 и красного шлама после двух стадий (электролиз и последующее выщелачивание в растворе Байера при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин) показаны в таблице 4.5. Видно, что твердый остаток электролиза с токоподводом малой площади содержит больше глинозема и

меньше железа (II), что подтверждает незавершенность процесса выщелачивания бемита и восстановления гематита. После автоклавного выщелачивания содержание железа (II) значительно увеличилось за счет образования магнетита в процессе взаимодействия элементного железа с раствором Байера. На рисунке 4.20 показаны микрофотографии данного красного шлама.

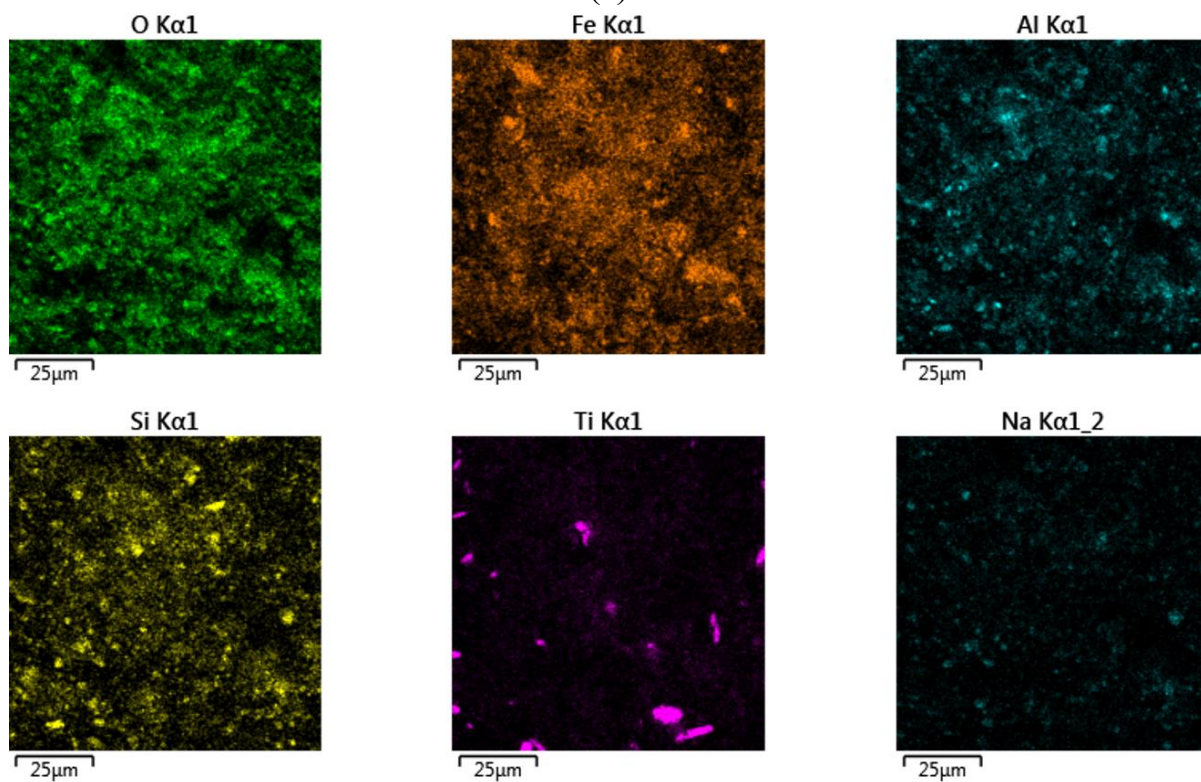
Таблица 4.5 – Химический состав твердого остатка, полученного после электровосстановления железосодержащих минералов с токоподводом площадью 40 см², и красного шлама после выщелачивания твердого остатка обратным щелочно-алюминатом раствором при T = 250 °C, τ = 30 мин, C_{Na2O} = 300 г/дм³, C_{Al2O3} = 150 г/дм³

Содержание основных компонентов, масс. %											
Образец	TFe	Fe(2+)	Al	Si	Ti	Ca	Mn	Mg	Na	K	O
Остаток после электролиза	37,91	4,39	15,36	1,74	2,28	1,47	0,52	0,51	0,42	0,005	39,79
Красный шлам	57,65	8,47	1,33	1,12	3,72	1,06	0,70	0,63	0,46	0,003	33,33

Согласно результатам СЭМ-ЭДС анализа красного шлама (рисунок 4.20), полученного после выщелачивания твердого остатка электролиза по способу Байера, железо в данном образце равномерно распределено по поверхности частиц, алюминий- и кремнийсодержащие фазы встречаются в виде отдельных частиц ассоциированных с Na – в виде ГАСНа. Также встречаются единичные самостоятельные частицы соединений титана, что не подтверждает образование титаномагнетита, которое наблюдали при добавлении сульфата железа в 3 главе.



(a)



(б)

Рисунок 4.20 – Результаты СЭМ-ЭДС анализа поверхности частиц красного шлама, полученного после электролиза с токоподводом площадью 40 см² и последующего выщелачивания процесса Байера: микрофотография поверхности частиц красного шлама (а); карта распределения элементов по поверхности частиц (б)

4.5 Изучение механизма процесса восстановления железосодержащих минералов с использованием неизмельченного образца боксита

Для изучения механизма процесса восстановления железосодержащих соединений, входящих в состав боксита, были проведены опыты с использованием крупного образца боксита, массой ~10 г. Боксит был обмотан проволокой из нержавеющей стали и помещен в стакан, установленный в масляной бане и содержащий раствор NaOH с концентрацией 400 г/дм³ Na₂O при температуре 120 °С. Выходящий из стакана конец проволоки был подсоединен к соответствующей клемме потенциостата Zive SP2. В качестве анода были использованы никелевые пластины, расположенные с двух сторон от образца боксита. В качестве электрода сравнения был использован Hg/HgO электрод. На рисунке 4.21 показана зависимость потенциала на катоде от времени при постоянной силе тока в 2 А.

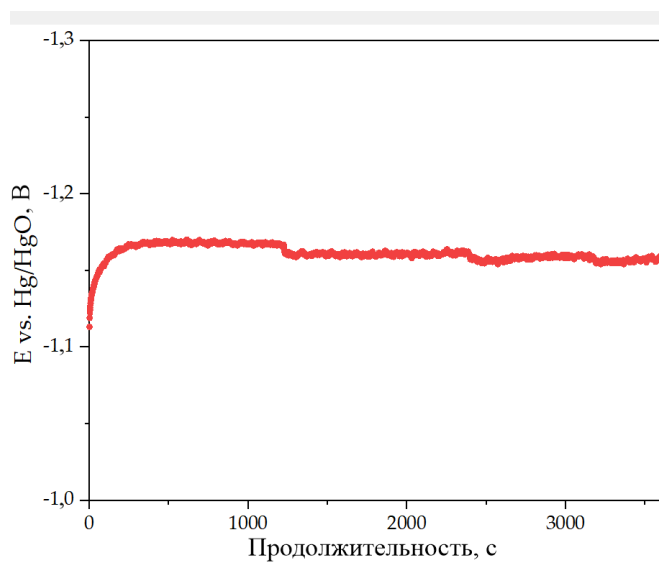


Рисунок 4.21 – Зависимость потенциала на катоде относительно электрода сравнения от времени при пропускании тока силой 2 А через компактный образец боксита

В начальный момент, при опускании образца боксита в щелочной раствор наблюдали интенсивный выход газовой фазы, что, по-видимому, связано с заполнением пустот внутри образца боксита раствором с выведением воздуха. После завершения выделения газовой фазы и достижения температуры раствора в 120 °С начинали подачу тока.

Первые несколько минут наблюдали повышение потенциала, что связано с началом протекания реакций. Затем при достижении катодного потенциала 1,17 В, начиналось его постоянное снижение. Снижение потенциала может быть связано с увеличением поверхности контакта проволоки с токопроводящими частицами боксита, которые уже были восстановлены в ходе электролиза. При этом следует отметить, что потенциал был достаточно низким – на уровне объемного катода, эксперименты по использованию которого были показаны в разделе 4.3. За счет низкого потенциала скорость выделения водорода была незначительна.

На рисунке 4.22 показана фотография образца боксита после 1 ч электролиза и его поверхность при приближении 50х. Видно, что образец боксита имеет слоистую пористую структуру. За счет этого восстановление гематита в отличие от экспериментов Лиу и др. [161], где был использован пеллет из гематита, проходило не по механизму сжимающегося ядра, а за счет восстановления пластов гематита, уходящих, по-видимому, вглубь образца. Чтобы это подтвердить были сделаны шлифы продольного и поперечного разреза образца (рисунок 4.23). По рисунку 4.23 видно, что образец боксита имел внутри большое количество полостей, которые и заполнялись щелочным раствором в начальный момент времени. Наличие раствора внутри образца позволяет предположить механизм восстановления, идущий через растворение гематита с последующим образованием магнетита при взаимодействии $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ с Fe_2O_3 .

Микрофотографии некоторых участков шлифа показаны на рисунке 4.24.

На рисунке 4.25 показаны результаты СЭМ-ЭДС анализа поверхности образца, показанных на рисунке 4.24в и 4.24г.



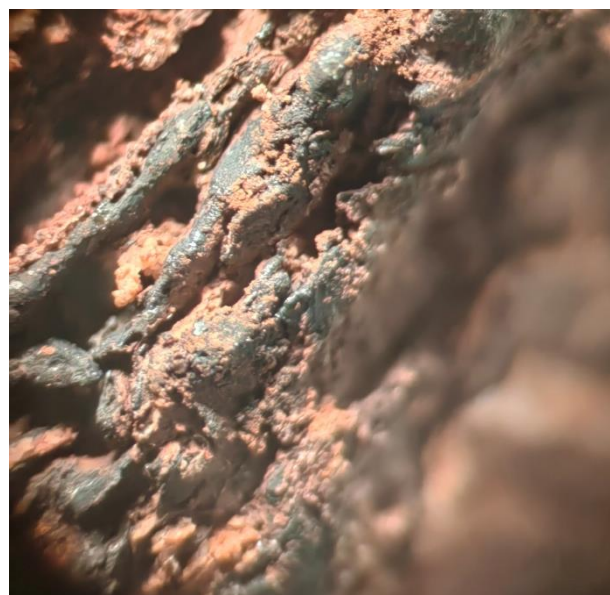
(а)



(б)



(в)



(г)

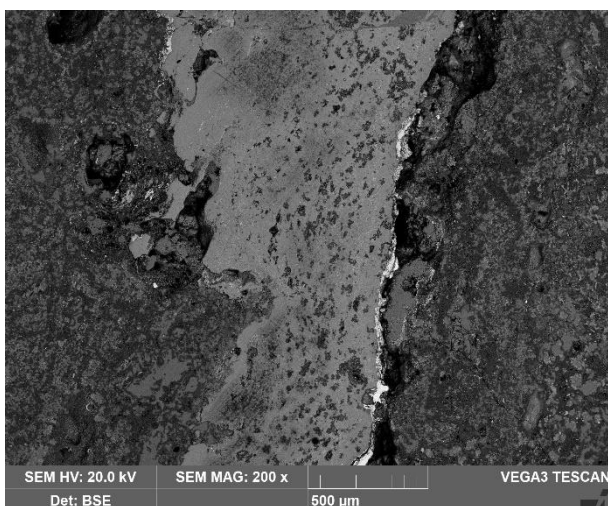
Рисунок 4.22 – Фотография образца боксита после электролиза (а) и его поверхности при увеличении 50х (б-г)

Как видно по фотографиям на рисунках 4.22 и 4.23, фаза с повышенным содержанием железа в основном обнаруживается внутри частицы на месте контакта исходной железосодержащей фазы боксита с раствором (пустоты). Это указывает на преимущественное восстановление гематита через растворение. На то, что данная фаза является вновь образованной, также указывает рыхлая структура (рисунок 4.22в).

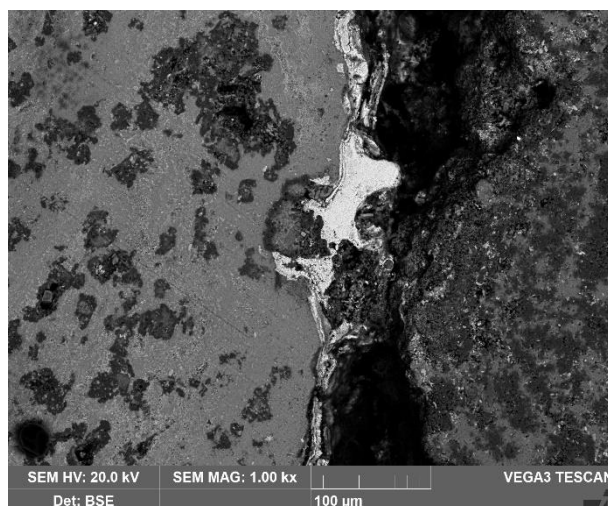


Рисунок 4.23 – Шлиф продольного и поперечного разреза образца боксита

При этом по наличию большого количества кислорода во всех фазах можно сделать вывод, что внутри образца шло образование не элементного железа, а магнетита.



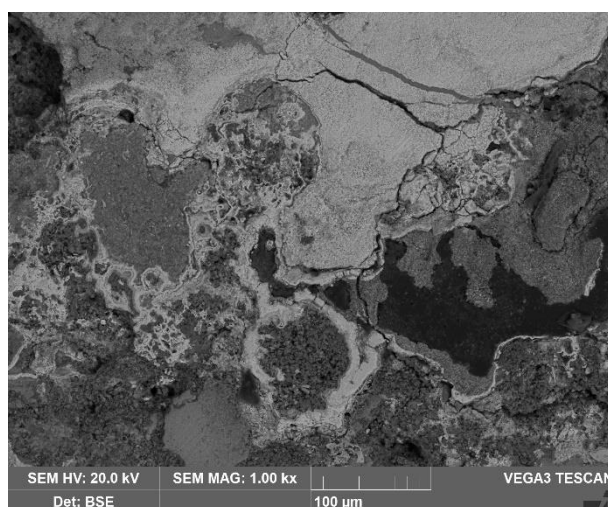
(а)



(б)



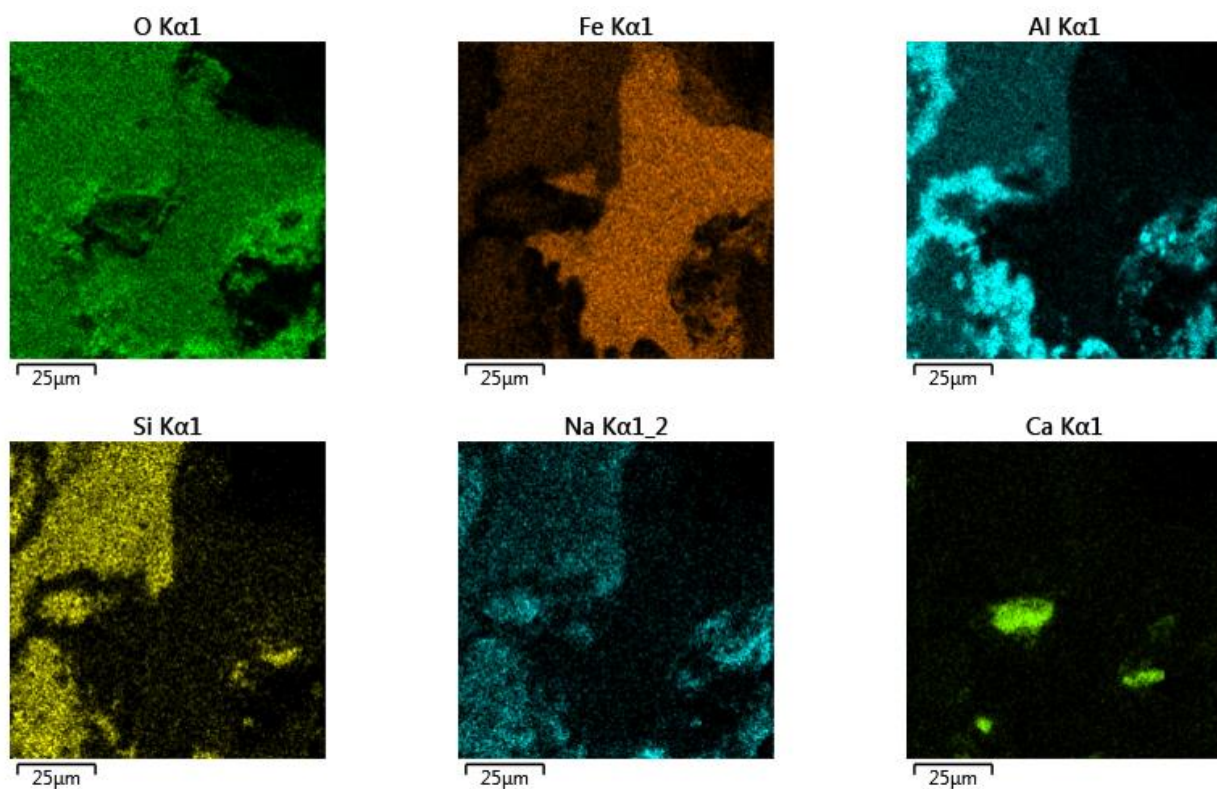
(в)



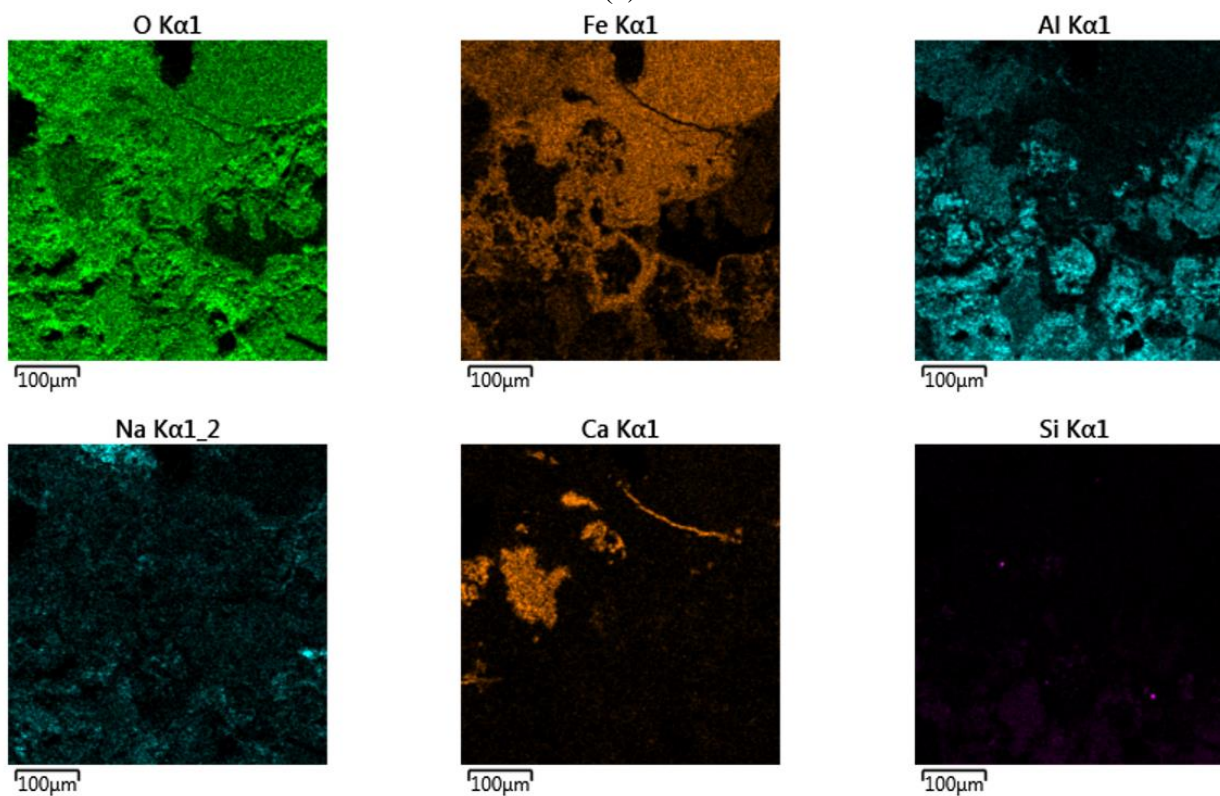
(г)

Рисунок 4.24 – Микрофотографии поверхности боксита после электролиза при увеличении 200х (а), при увеличении 1000х (б); при увеличении 5000х (в); при увеличении 1000х (г)

Следует также отметить, что в процессе электролиза поверхность проволоки (катода) покрывалась дендритным осадком (рисунок 4.26). Масса проволоки увеличилась на 0,4 г, что составляет 20 % от массы железа в образце боксита.



(a)



(б)

Рисунок 4.25 – Результаты СЭМ-ЭДС анализа поверхности шлифа на рисунке 4.24в (а) и на рисунке 4.24г (б)

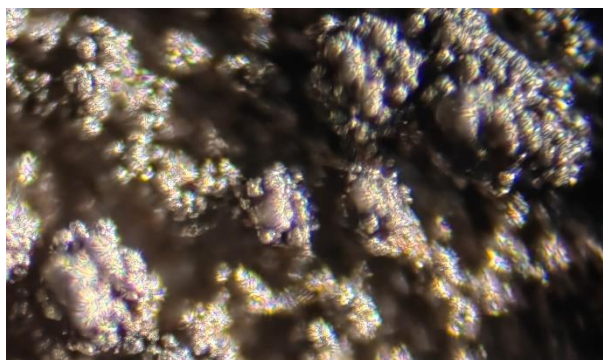


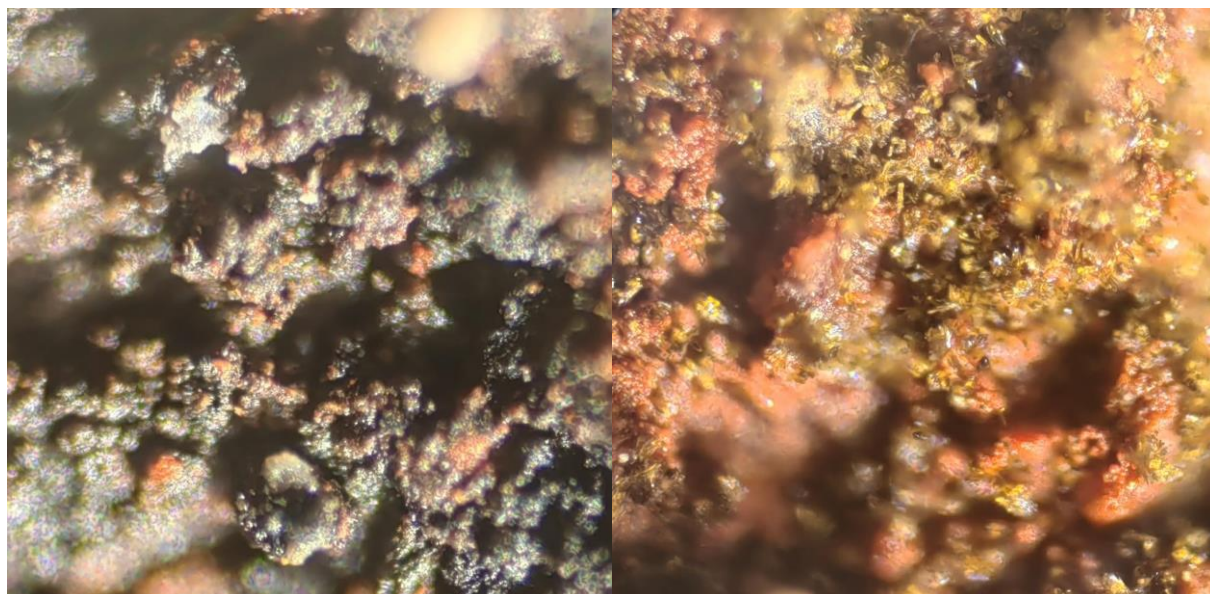
Рисунок 4.26 – Фотография дендритного осадка, образующегося на поверхности токоподвода

Степень восстановления железосодержащих минералов составила примерно 60 %. Следовательно, в ходе электровосстановления около 40 % соединений железа были восстановлены до магнетита, а 20 % перешли в элементное железо. Полученные данные указывают на то, что при условиях наших экспериментов при использовании для восстановления не чистого гематита, а боксита преимущественно протекают два процесса: 1) это восстановление растворенного железа на поверхности катода; 2) взаимодействие Fe_2O_3 с ионами железа (II) с образованием магнетита.

В действительности, при проведении экспериментов, показанных в разделе 2 и 3 данной главы, наблюдалось образование как магнетита, так и элементного железа. Преобладание той или иной фазы зависело от условий проведения процесса: температуры, концентрации, потенциала на катоде, способа токоподвода и т.д.

Также были проведены исследования по электролитическому восстановлению с использованием неизмельченного боксита. Для этого были отобраны частицы руды размером от 0,1 до 10 мм, которые также были подвергнуты сначала предварительному обескремниванию при 120 °С в течение 1 ч в растворе с концентрацией 400 г/дм³ Na_2O при отношении Ж:Т 10 к 1 с последующим электролизом в течение 1 ч. После проведения электролиза были обнаружены крупные окатыши боксита, которые

сохранили исходный размер. Данные частицы были покрыты слоем магнетита (рисунок 4.27). Для данных окатышей был сделан продольный разрез, и внутри были обнаружены зеленые кристаллы (рисунок 4.27в).



(а)

(б)

Рисунок 4.27 – Фотография поверхности крупных частиц руды после электролиза (а), внутренний слой крупных частиц руды после электролиза(б)

Данные кристаллы могут являться ферритом натрия, что подтверждается химическим составом, приведенным в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Химический состав крупных частиц руды после предварительного обескремнивания и последующего электролиза в течение 1 ч при постоянной силе тока -1,945 А

Содержание основных компонентов, масс. %									
Fe	Na	Si	Al	Ti	Ca	Mg	Mn	C	O
38,82	9,03	5,20	5,42	3,66	1,29	0,76	0,74	0,07	34,60

Видно, что при электролизе с использованием крупной фракции боксита в твердом остатке остается большое количество натрия. Таким

образом, при электролизе крупных фракций боксита можно наблюдать классический процесс на основе модели сжимающегося ядра, где идет растворение по поверхности и восстановление железосодержащих минералов с постепенным проникновением раствора в глубь частицы. При этом образуется инертный слой продукта реакции – магнетита. После образование плотного слоя магнетита диффузия раствора внутрь и продуктов реакции через инертный слой становится невозможной, как показано на рисунке 4.28.

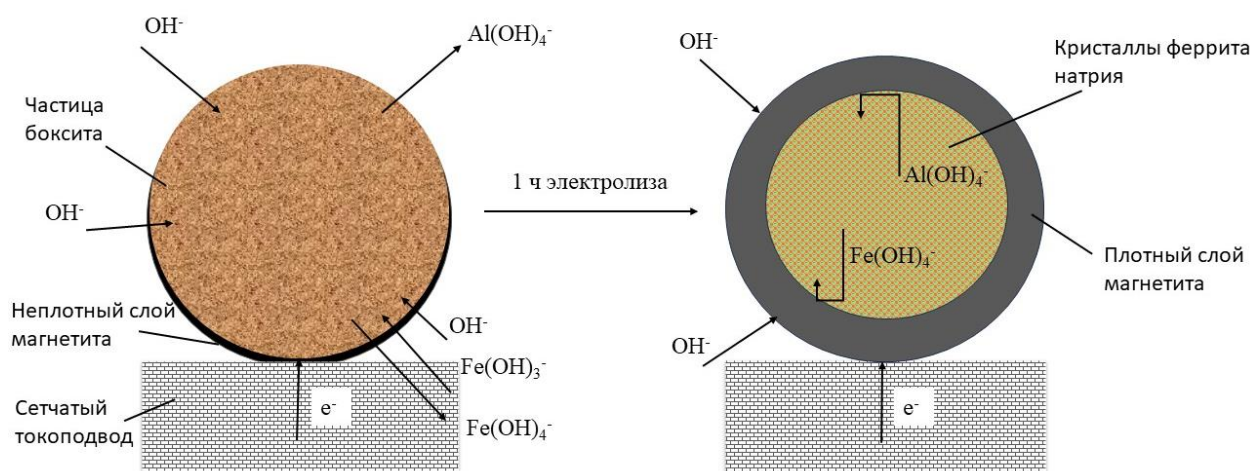


Рисунок 4.28 – Схематическое изображение процесса электровосстановления железосодержащих минералов боксита, протекающему по механизму сжимающегося ядра

Таким образом, возможность получения различных продуктов открывает несколько направлений дальнейших исследований, выбор одного из которых будет зависеть от поставленной задачи. Если необходимо восстановить весь гематит, входящий в состав боксита или красного шлама с получением высокорентабельного продукта, то необходимо использовать процесс с использованием суспензии и погружного катода в сильно концентрированных щелочных растворах. Если необходимо восстановить железосодержащие минералы, входящие в состав боксита, непосредственно перед извлечением алюминия, то необходимо воспользоваться

конфигурацией с объемным катодом при относительно низких концентрациях щелочи, что будет приводить к преимущественному образованию магнетита.

4.6 Вывод по 4 главе

На основании экспериментальных данных по использованию метода электролитического восстановления минералов железа (III) боксита в растворе каустической щелочи или алюминатном растворе с использованием различной конфигурации катода можно сделать следующие выводы:

1. При использовании катода в виде пластины, погруженной в суспензию из боксита СТБР и оборотного раствора процесса Байера, выход по току не превышал 30 %, а вид вольтамперметрической кривой слабо отличался от чистого раствора, особенно при температурах ниже 100 °С, что указывает на преобладание побочной реакции выделения водорода.
2. Использование в качестве суспензии смеси боксита с раствором каустической щелочи с концентрацией $\text{Na}_2\text{O} = 400 \text{ г/дм}^3$ при концентрации твердого более 300 г/дм^3 позволило повысить выход по току до 40 % и более за счет снижения поляризуемости при повышенной температуре и высоком количестве твердой фазы в суспензии. Добавление магнетита в процессе электролиза позволило поднять выход по току при 120 °С до 46 %.
3. Обнаружено, что использование объемного катода, полученного в результате сгущения бокситовой пульпы на нержавеющей сетке на дне реактора, позволяет значительно повысить эффективность процесса при проведении электролиза в течение 30 мин при 120 °С, если за это

время удается восстановить не более 30–40 % соединений железа боксита до магнетита. Коэффициент использования тока, учитывающий химические превращения железа в автоклаве, в данных условиях может достигать 80 %. При дальнейшем увеличении продолжительности эффективность процесса начинает снижаться.

4. Снижение коэффициента использования тока при увеличенной продолжительности может быть связано с восстановлением поверхностного слоя и образованием плотной пленки продукта. Дальнейшее продвижение фронта реакции внутрь частицы затруднено, что приводит к большей скорости побочной реакции.
5. Изучены характеристики твердого остатка от процесса электролиза и последующего выщелачивания восстановленного продукта. Показано, что предварительное проведение обескремнивания боксита совместно с электролитическим восстановлением в растворе каустической щелочи или высокомолекулярном алюминатном растворе позволяют получать красный шлам с содержанием железа более 57 %. Сквозное извлечение алюминия – более 98 %.
6. Изучен механизм процесса электровосстановления гематита с использованием компактного образца боксита, помещенного в щелочной раствор и обмотанного токоподводящей нержавеющей проволокой. Выявлено, что процесс электровосстановления минералов железа боксита протекает с участием как твердофазного восстановления до железа и магнетита, так и путем взаимодействия образовавшихся в ходе растворения и последующего восстановления гидроксокомплексов железа (II) с соединениями железа (III).

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ СТЕПЕНИ РАЗЛОЖЕНИЯ ЩЕЛОЧНО-АЛЮМИНАТНОГО РАСТВОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО ОБОРОТНОГО РАСТВОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ АКТИВНОЙ ЗАТРАВКИ

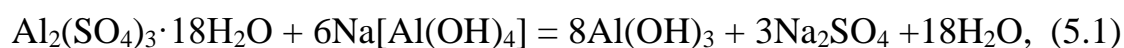
Более 90 % глинозема во всем мире производится из бокситового сырья с использованием способа Байера [227], который стал возможен на основе разработки технологии регенерации щелочно-алюминатного раствора путем его разложения в присутствии затравочного гидроксида алюминия (далее затравка). При этом процесс декомпозиции щелочно-алюминатного раствора является самой узкой стадией производства глинозема по способу Байера, поскольку длится более двух суток, а степень разложения раствора при этом зачастую не превышает 50 % [220]. С начала промышленной реализации гидрохимического способа производства глинозема постоянно ведутся исследования физико-химических свойств щелочно-алюминатных растворов и способов интенсификации их разложения в присутствии затравки. Однако при попытке значительного ускорения декомпозиции наблюдается образование мелкодисперсного гидроксида алюминия, который по своим физическим и химическим характеристикам не соответствует требованиям к глинозему, используемому для получения алюминия электролизом [220].

Было предложено много методов для повышения скорости и степени осаждения алюминия из щелочно-алюминатных растворов, таких как: механическая или термическая активация промышленной затравки [221, 222], применение активной затравки и различных добавок [223–225], а также оптимизация условий процесса [226]. Очистка поверхности затравки от органических и неорганических примесей также может повысить скорость осаждения гидроксида алюминия [227–229], поскольку адсорбированные на поверхности затравки примеси могут блокировать центры кристаллизации.

Использование свежесосажденного активного гидроксида алюминия и добавок, наряду с увеличением скорости осаждения, позволяет исключить нахождение большого количества затравочного материала в незавершенном производстве. Однако основным недостатком всех методов увеличения скорости осаждения является измельчение продукта. Для преодоления этой проблемы был разработан способ осаждения крупнозернистого гидроксида алюминия с использованием двухстадийного процесса декомпозиции [230, 231]. Этот процесс включает быстрое осаждение мелкодисперсного (или даже аморфного) гидроксида алюминия на первой стадии, за которой следует последующая перекристаллизация с образованием крупнозернистого продукта. Основным недостатком двухстадийного осаждения является проблема, связанная с отделением мелкодисперсного гидроксида алюминия от маточного раствора после первой стадии. Добавление пульпы или не отмытого гидроксида приводит к значительному повышению каустического модуля на второй стадии.

В работе Кузнецова С.И. [232] было предложено добавление активной затравки совместно с основной промышленной затравкой для подавления эффекта периодического переизмельчения продукта, связанного с постепенным укрупнением гидроксида алюминия в течение нескольких циклов. При большом количестве оборотов затравки наступает «отшлифовывание» поверхности, приводящее к вторичному зародышеобразованию. Добавление активного гидроксида алюминия перед наступлением критического момента укрупнения затравки позволяло значительно сократить амплитуду колебаний. Отсутствие «вырождения» затравки также позволяет поддерживать стабильную скорость декомпозиции за счет наличия достаточного количества активных центров кристаллизации. Данный способ был использован позднее Савченко и др. [233] на Богословском алюминиевом заводе для стабилизации гранулометрического состава и хорошо зарекомендовал себя на протяжении нескольких циклов.

На основании вышеописанного в данном исследовании был выбран последний вариант интенсификации процесса декомпозиции, поскольку он позволяет контролировать гранулометрический состав гидроксида алюминия и не требует существенного изменения действующей аппаратурно-технологической схемы цеха декомпозиции. Для получения активной затравки использовали метод, основанный на добавлении различных солей. Так, например, соли алюминия используются в качестве добавки из-за их потенциала повысить скорость осаждения даже при добавлении небольшого количества (5 г/л или меньше) [234]. Батачария и др. [235] показали, что гидроксид алюминия, осаждаемый в начальный момент добавления солей алюминия по реакциям (5.1)-(5.2), имеет бемитовую структуру и высокую активность.



Повышенная активность приводит к быстрому осаждению гидроксида алюминия из раствора алюмината натрия. Степень осаждения 50% может быть достигнута уже после 8 часов декомпозиции. Однако из-за преобладания зародышеобразования получается мелкодисперсный порошок.

Лиу и др. [236] показали, что при определенных условиях мелкие частицы могут агломерироваться в процессе осаждения даже при добавлении активной затравки. Кроме того, как показали исследования с нашим участием на глиноземном заводе в Краснотурьинске высокие затравочные отношения позволяют исключить эффект переизмельчения при добавлении активной затравки. Однако механизм данного процесса остается не изученным. Поэтому в данном исследовании мы попытались объединить эффект резкого ускорения процесса разложения щелочно-алюминатного раствора при добавлении активной затравки, полученной с использованием различных

солей, и процесса агломерации мелких частиц при повышенном затравочном отношении в присутствии промышленной затравки.

Проведены исследования по влиянию количества активной затравки, полученной различными методами, начальной температуры и продолжительности на степень разложения щелочно-алюминатного раствора. Изучена кинетика и механизм протекающих реакций. Изучена возможность стабилизации гранулометрического состава продукта декомпозиции в течение более 20 стадий.

5.1 Получение активного гидроксида алюминия при разложении щелочно-алюминатного раствора с добавлением солей алюминия

5.1.1 Получение активной затравки

Для получения активного крупнодисперсного затравочного гидроксида алюминия был использован процесс осаждения из щелочно-алюминатного раствора гидроксида алюминия путем добавления 7-водного сульфата алюминия в количестве 6,7 г/л при температуре 25 °С. Осаждение мелкодисперсного гидроксида алюминия при добавлении солей алюминия было показано в работах [236]. Согласно данным исследованиям, механизм осаждения мелкодисперсного осадка связан с образованием большого количества центров кристаллизации в начальный момент по уравнениям (5.1) и (5.2). Однако при температурах ниже 40 °С и при отсутствии интенсивного перемешивания происходит рост наноразмерных кристаллов, агломерирующихся в крупные хлопьевидные сrostки. Распределение размера частиц, микрофотографии, рентгенограмма и ИК-спектр получаемого при этом продукта показаны на рисунках 5.1–5.4.

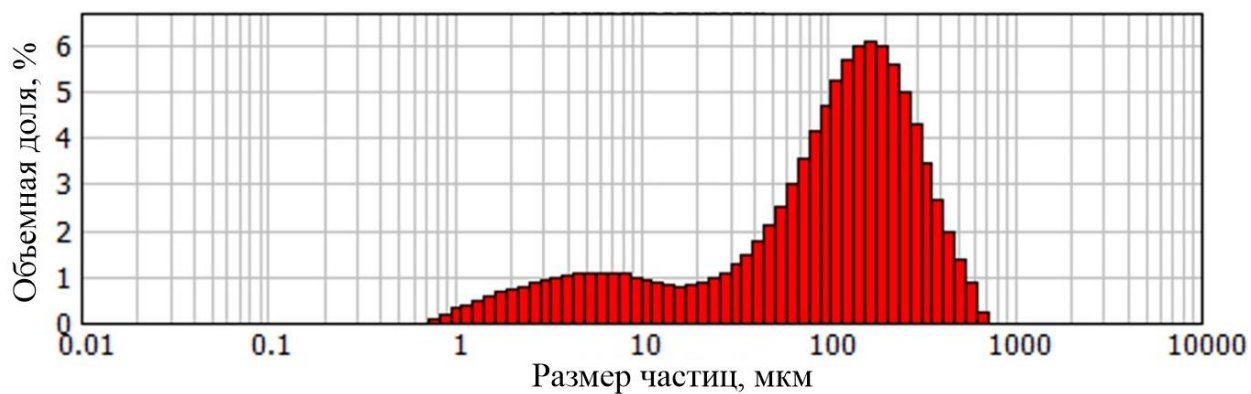
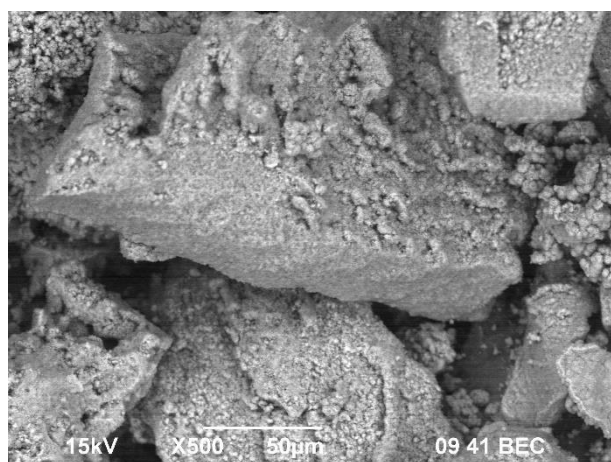
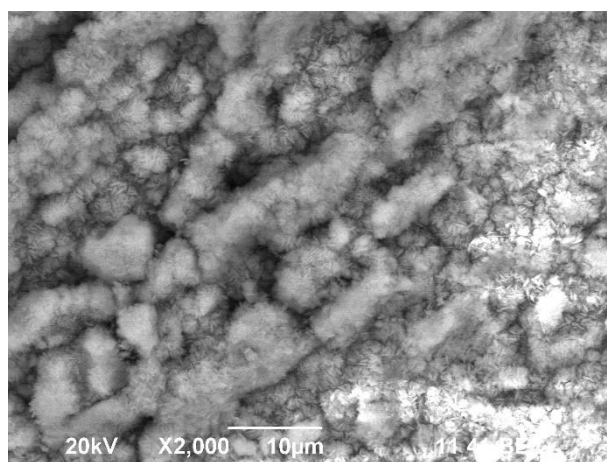


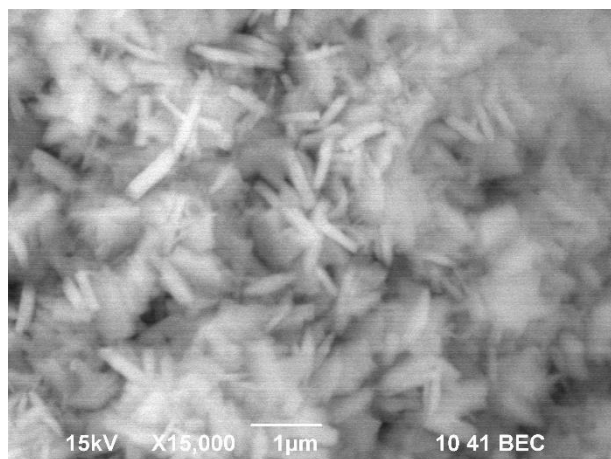
Рисунок 5.1 – Гранулометрический состав исходного гидроксида алюминия



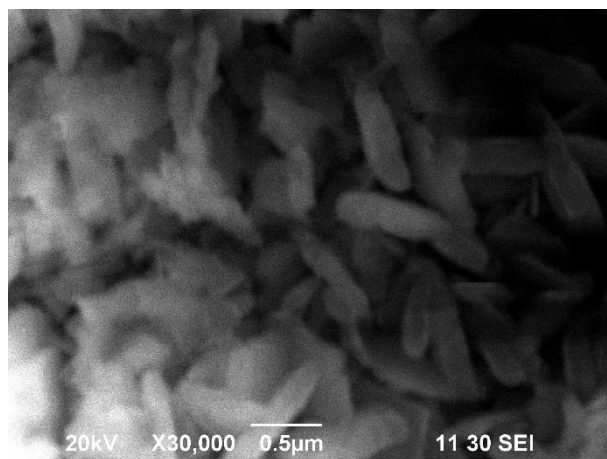
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 5.2 – СЭМ-микрофотографии активной затравки, полученные при добавлении сульфата алюминия при 25 °С: 500х увеличение (а); 2000х увеличение (б); 15000х увеличение (в); 30000х увеличение (г)

Согласно рисунку 5.1 продукт, получаемый при низкой температуре и «мягких» условиях перемешивания при добавлении сульфата алюминия является очень крупным, средний размер агломератов составляет 117 мкм. Согласно СЭМ-изображениям гидроксид алюминия представляет собой агломерат из гексагональных пластин гиббсита.

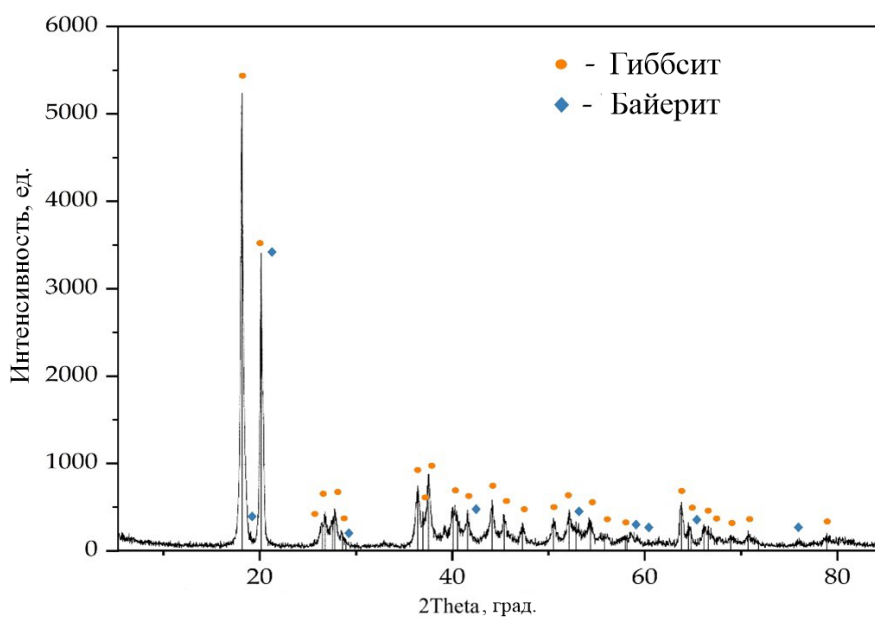


Рисунок 5.3 – Рентгенофазовый анализ активной затравки, полученной при добавлении сульфата алюминия при 25 °С

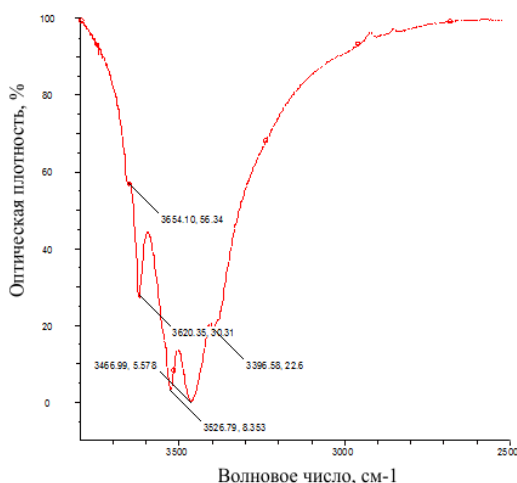


Рисунок 5.4 – ИК-спектр активной затравки, полученной при добавлении сульфата алюминия при 25 °С

Рентгенограмма на рисунке 5.3 показывает, что осадок состоит из гиббсита вместе с небольшим количеством байерита. На ИК-спектрах активной затравки также можно наблюдать наличие байерита – пик при 3654 см^{-1} (рисунок 5.4). Байерит может играть роль связующего, скрепляющего гиббситовые частицы друг с другом.

Аналогичное явление было обнаружено Ие и др. [237] при исследовании декомпозиции раствора алюмината натрия с использованием активного затравочного гидроксида при $45 \text{ }^\circ\text{C}$ и количестве затравки $0,5\text{--}4 \text{ г/дм}^3$. При этом было обнаружено, что при данных условиях на центрах кристаллизации растут хлопьевидные агрегаты, и они цементируются байеритом. При повышении температуры байерит растворяется, что приводит к разрушению агломератов, а мелкие частицы становятся в свою очередь новыми центрами кристаллизации, что приводит к измельчению продукта.

Отсутствие перемешивания способствует агломерации частиц в виде хлопьевидных агрегатов. Таким образом, в этом исследовании, в соответствии с анализом распределения размера частиц (рисунок 5.1), были получены более крупные частицы, чем в работах других ученых-исследователей.

При добавлении солей алюминия в раствор алюмината натрия образуется активный гидроксид алюминия. И на каждом центре кристаллизации растут пластинчатые кристаллы, которые формируют хлопьевидные агломераты с высокой удельной площадью поверхности. Осажденные кристаллы начинают агломерироваться с помощью байерита. Таким образом, могут быть получены крупные агломераты гидроксида алюминия, и из-за высокой удельной поверхности скорость разложения раствора увеличивается. Было обнаружено, что удельная площадь поверхности (ВЕТ) полученной активной затравки составляет $34 \text{ м}^2/\text{г}$ по сравнению с $0,1\text{--}0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ для промышленной затравки.

5.1.2 Кинетика разложения щелочно-алюминатного раствора при введении активной агломерированной затравки

Ранее было показано [238], что наиболее дешевым и эффективным способом увеличения степени разложения щелочно-алюминатного раствора является использование активной затравки – затравки с высокой удельной площадью поверхности. Даже при использовании небольшого количества подобной затравки (менее 20 г/дм³), удается в короткие сроки достичь глубокого разложения раствора с получением продукта необходимой крупности, тогда как при использовании стандартной промышленной затравки для интенсивного разложения раствора необходимо более 400 г/дм³ твердого.

В данной работе была проведена попытка более детального изучения кинетических закономерностей процесса разложения щелочно-алюминатного раствора с использованием активной затравки, исследования влияния на скорость процесса количества затравки, температуры и концентрации раствора по каустической щелочи.

Вначале было изучено влияния температуры и продолжительности процесса на разложение алюминатного раствора с концентрацией $\text{Na}_2\text{O}_k = 150 \text{ г/дм}^3$ и $\alpha_k = 1,5$. В качестве затравки использовали гидроксид алюминия, полученный по описанной выше методике, удельная площадь поверхности которого составляла более 30 м²/г.

Затравочное отношение во всех опытах составляло менее 0,3 ед (10–40 г твердого на 1 дм³), что позволяет исключить автокаталитическое влияние процесса, вследствие нарастания количества осадка.

Для расчета энергии активации данного процесса использовали методику, предложенную в статье [239], так как автокаталитическое действие осаждаемого гидроксида алюминия в данном случае уже исключено.

Авторами статьи была выведена следующая формула (уравнение (5.3)), отображающая изменение концентрации алюминатного раствора в единице объема за единицу времени:

$$dC/dt=K(C-C_{\infty})^2, \quad (5.3)$$

где C – концентрация Al_2O_3 в данный момент времени, г/дм³;

C_{∞} – равновесная концентрация Al_2O_3 , г/дм³;

K – константа скорости осаждения.

Если проинтегрировать уравнение (5.3), получим следующие уравнения (5.4)–(5.5):

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{(C - C_{\infty})^2} = \int_0^{\infty} K dt \quad (5.4)$$

$$\frac{1}{C - C_{\infty}} - \frac{1}{C_0 - C_{\infty}} = Kt \quad (5.5)$$

Подставляя экспериментальные данные, полученные в различные моменты времени (для данного раствора при данной температуре), можно определить константу K по наклону кривой полученного выше уравнения.

В соответствии с уравнением Аррениуса (уравнение (5.6):

$$K = Ae^{-E/RT} \quad (5.6)$$

Прологарифмировав уравнение (5.6), получим уравнение (5.7):

$$\lg K = \lg A - E_a/(2,3RT) \quad (5.7)$$

По углу наклона прямой в координатах $\lg K - 1/T$ можно найти значение E_a .

Равновесная концентрация Al_2O_3 в растворе была рассчитана по уравнению (5.8), предложенному Мишрой [240]:

$$C_\infty = Na_2O_k \exp(6,2106 - 2486,7/T + 1,0875 Na_2O_k/T) \quad (5.8)$$

Результаты опытов по влиянию продолжительности декомпозиции и температуры при $Na_2O_k = 150 \text{ г/дм}^3$, $\alpha_k = 1,5$ и активной затравки с удельной площадью поверхности $34 \text{ м}^2/\text{г}$ в количестве 20 г/дм^3 показаны на рисунке 5.5.

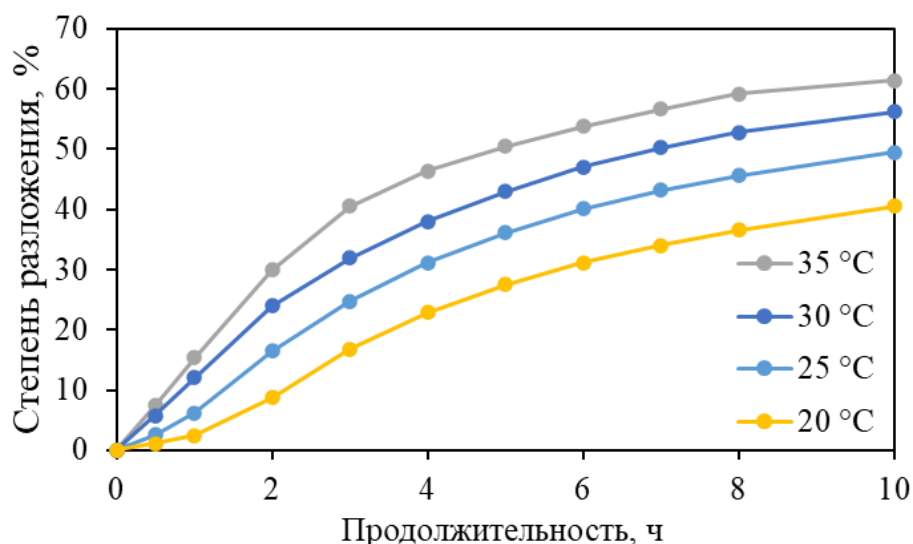


Рисунок 5.5 – Результаты опытов по влиянию температуры и времени на разложение щелочно-алюминатного раствора с использованием в качестве затравки активного гидроксида алюминия в количестве 20 г/дм^3

По результатам экспериментов были построены графики (рисунок 5.6) в координатах $1000/(C - C_\infty) - \tau$.

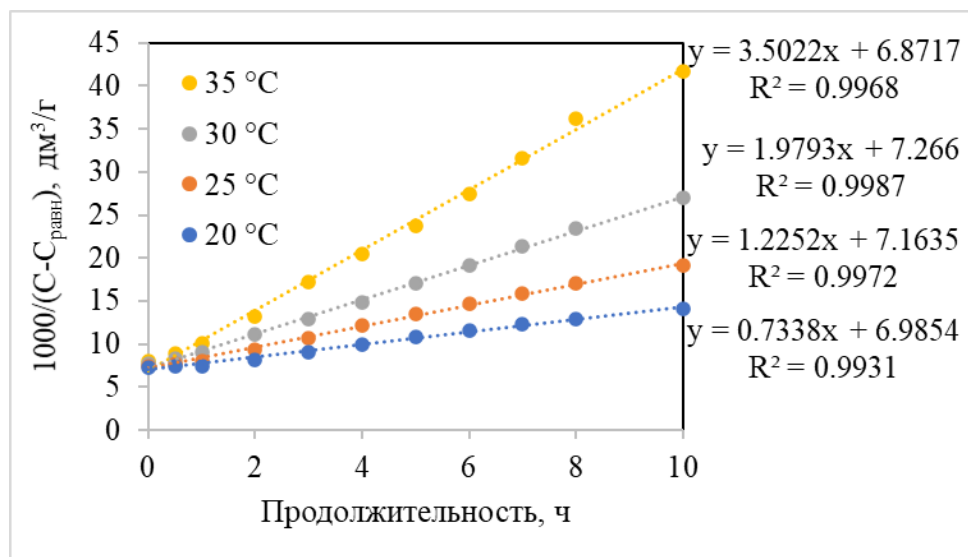


Рисунок 5.6 – Зависимость $1000/(C - C_{равн})$ от продолжительности декомпозиции при различных температурах процесса

По углам наклона прямых были определены константы скорости декомпозиции. Результаты представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Результаты обработки данных на рисунке 5.5

Т, К	293	298	303	308
$1000/T$, 1/К	3,413	3,356	3,301	3,247
К, 1/ч	3,796	3,477	3,147	2,545
lnK	-0,310	0,203	0,683	1,253

На основании полученных данных была построена зависимость $\ln K - 1000/T$ (рисунок 5.7). Используя полученный угол наклона, по уравнению (5.7) было рассчитано значение кажущейся энергии активации процесса декомпозиции.

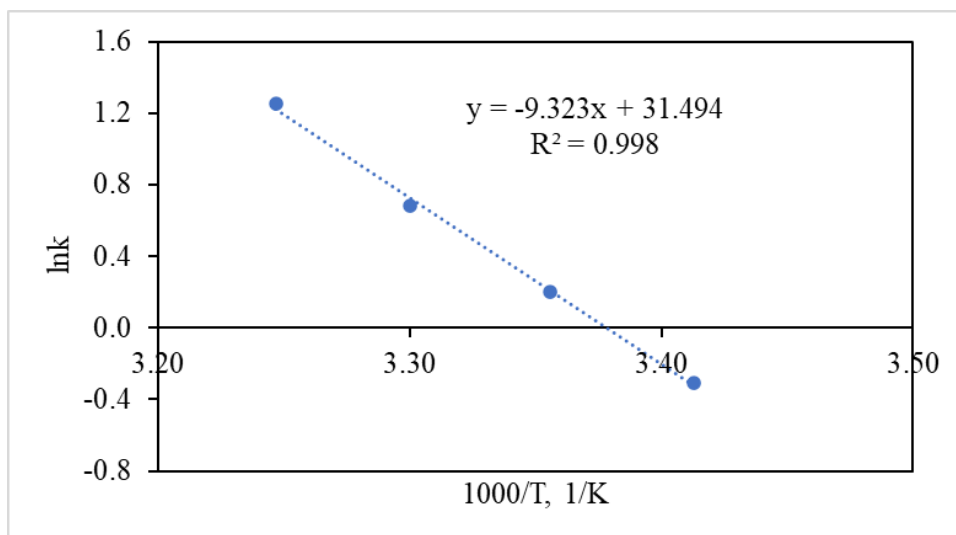


Рисунок 5.7 – Зависимость $\ln K - (1/T) \cdot 10^3$ для разложения алюминатного раствора при использовании активного гидроксида алюминия в качестве затравки

По полученному на рисунке 5.7 углу наклона прямой определено значение $E_a = 77,5$ кДж/моль, что является указанием на возможный кинетический режим протекания процесса. При этом полученное значение хорошо согласуется с литературными данными для процесса декомпозиции с использованием стандартной затравки (60–80 кДж/моль) [241-243], однако продолжительность декомпозиции в данном случае была снижена в 5 раз. Это указывает на определяющую роль удельной площади поверхности затравки на скорость декомпозиции щелочно-алюминатного раствора, поэтому далее опыты были продолжены исследованием влияния на скорость процесс количества исходного затравочного гидроксида алюминия. Температура процесса во всех опытах составляла 25 °С, а концентрация Na_2O_k 150 г/дм³. Результаты экспериментов показаны на рисунке 5.8.

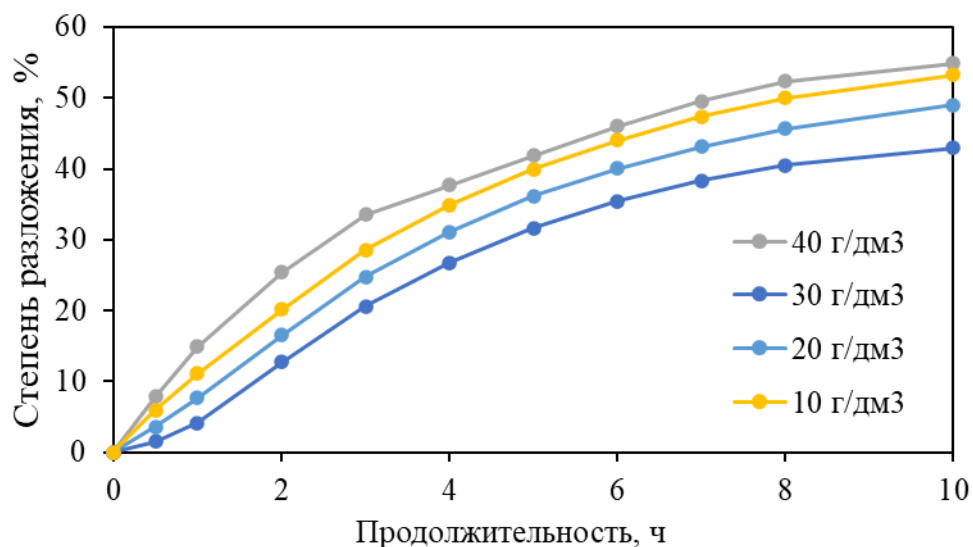


Рисунок 5.8 – Влияние продолжительности и количества активной затравки на степень разложения щелочно-алюминатного раствора

По результатам, представленным на рисунке 5.8 видно, что повышение количества активной затравки позволяет значительно повысить степень разложения раствора при прочих равных условиях, так при повышении количества затравочного гидроксида алюминия с 10 до 40 г/дм³ степень разложения раствора за 10 часов увеличивается с 42,9 до 53,2 % при прочих равных условиях.

Результаты экспериментов, представленные на рисунке 5.8, были линеаризованы аналогично методике, использованной для построения прямых на рисунке 5.6. Результаты линеаризации представлены на рисунке 5.9.

По углам наклона прямых были определены константы скорости декомпозиции. И поскольку константа А в уравнении Аррениуса (уравнение 5.7) зависит от большого числа параметров, включая площадь поверхности затравки, то данное уравнение можно записать следующим образом (уравнение 5.9):

$$K = G^n e^{-E/RT}, \quad (5.9)$$

где G – количество активной затравки на единицу объема раствора, n – порядок по количеству затравки.

Тогда для определения порядка необходимо построить график в координатах $\lg K - \lg G$ с целью определения угла наклона прямой.

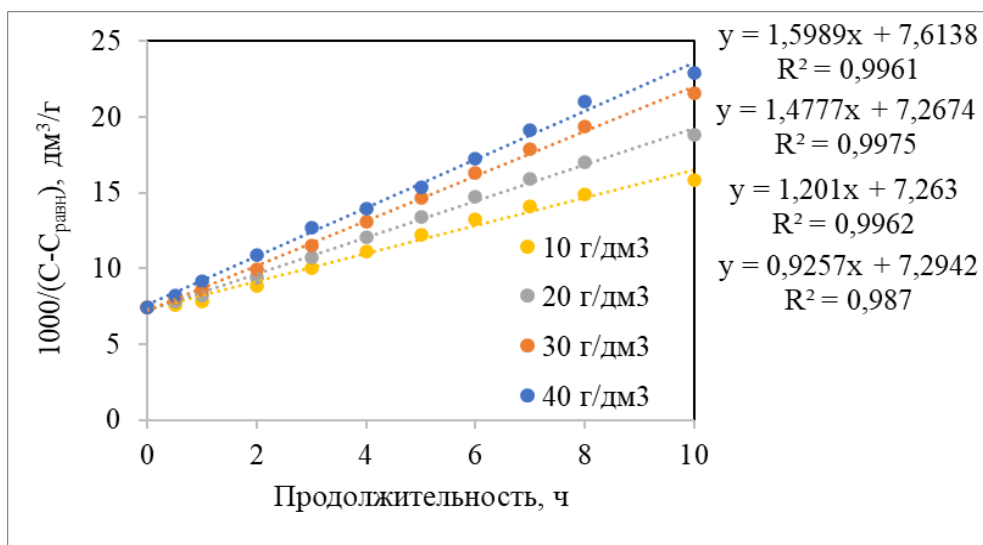


Рисунок 5.9 – Зависимость $1000/(C-C_{\text{равн}})$ от времени при различном количестве затравочного гидроксида алюминия

Результаты обработки данных на рисунке 5.9 представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты обработки данных на рисунке 5.9

G , г/дм ³	10	20	30	40
$\lg G$	2,303	2,996	3,401	3,689
$\lg K$	0,077	0,183	0,390	0,469

Затем, построив график в координатах $\lg K - \lg G$ (рисунок 5.10), по уравнению (5.9), было рассчитано значение порядка по количеству затравки $n = 0,400$.

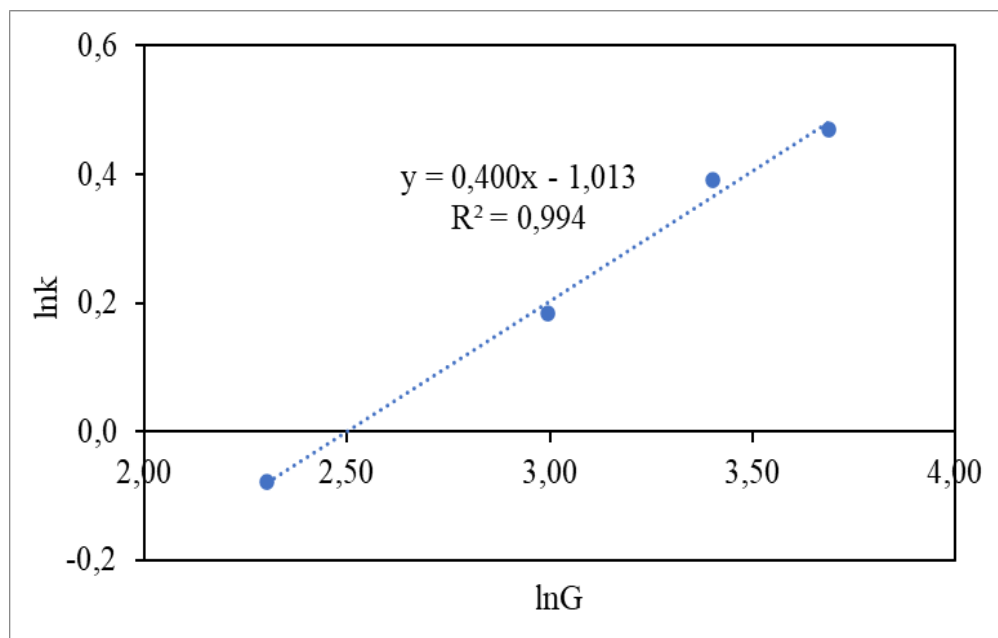


Рисунок 5.10 – Зависимость $\lg K - \lg G$

Не менее важным фактором, оказывающим влияние на степень разложения щелочно-алюминатного раствора, является концентрация каустической щелочи, поскольку при повышении концентрации начинает снижаться пересыщение раствора по глинозему. Поэтому опыты были продолжены исследованием влияния на скорость процесса концентрации Na_2O_k . Температура процесса во всех опытах составляла $25\text{ }^\circ\text{C}$, а количество активной затравки 20 г/дм^3 . Результаты экспериментов показаны на рисунке 5.11.

По результатам, представленным на рисунке 5.11 видно, что повышение концентрации каустической щелочи приводит к сильному снижению степени разложения щелочно-алюминатного раствора, так при повышении концентрации с 130 до 160 г/дм^3 степень разложения раствора за 10 часов снижается с $57,8$ до $44,0\%$ при прочих равных условиях.

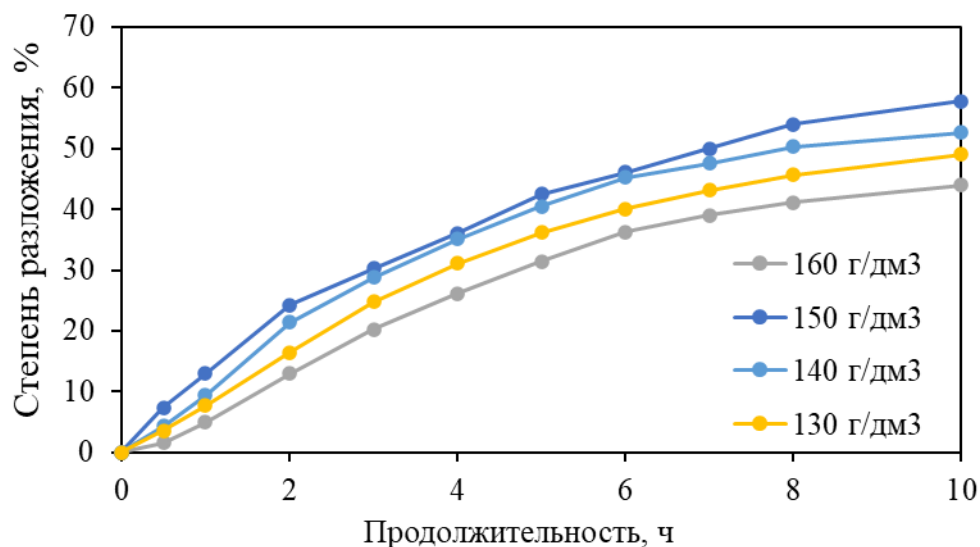


Рисунок 5.11 – Влияние продолжительности и концентрации Na_2O_k на степень разложения щелочно-алюминатного раствора

Результаты экспериментов, представленные на рисунке 5.11, были линеаризованы аналогично методике, использованной для построения прямых на рисунке 5.6.

Результаты линеаризации показаны на рисунке 5.12.

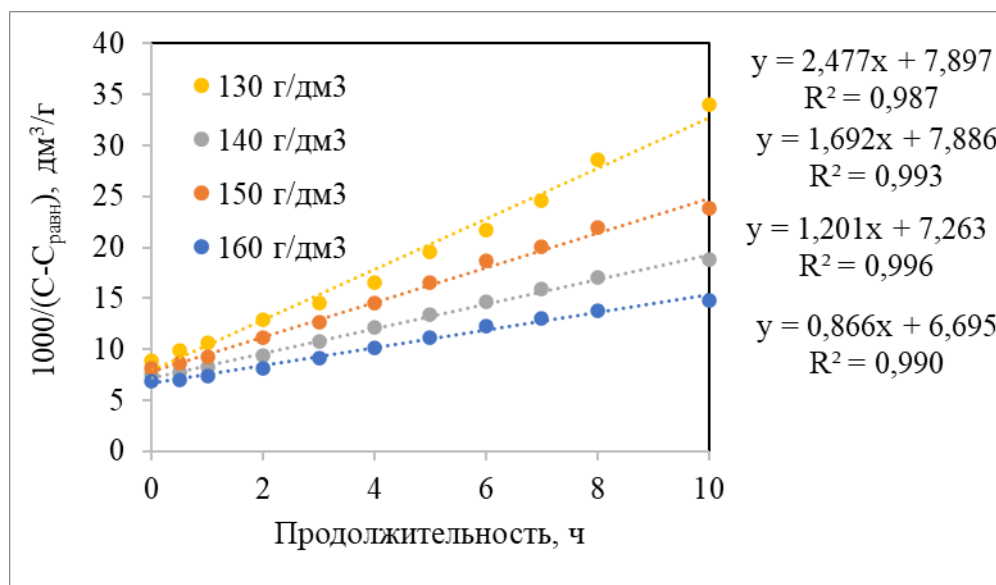


Рисунок 5.12 – Зависимость $1000/(C-C_{\text{равн}})$ от времени при различной концентрации каустической щелочи

По углам наклона прямых были определены константы скорости декомпозиции. Результаты обработки данных на рисунке 5.12 представлены в таблице 5.3. Для определения порядка по концентрации каустической щелочи построили зависимость $\lg K - \lg C$ (рисунок 5.13).

Таблица 5.3 – Результаты обработки кривых на рисунке 5.12

C, г/дм ³	130	140	150	160
lgC	4,868	4,942	5,011	5,075
lgK	0,907	0,526	0,183	-0,144

Построив график в координатах $\lg K - \lg C$ (рисунок 5.13), по уравнению (5.9), было рассчитано значение порядка по C_{Na_2O} равное -5,0.

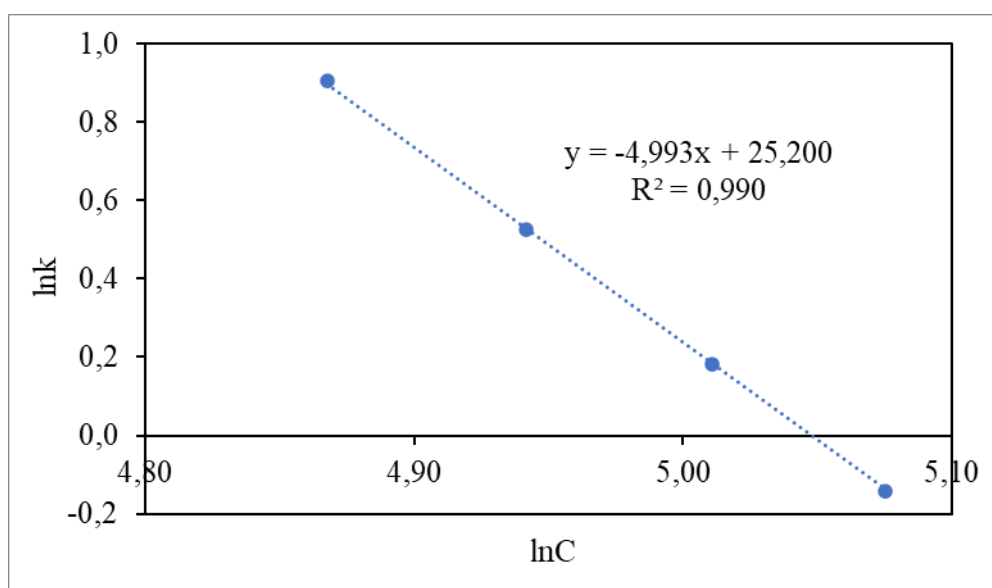


Рисунок 5.13 – Зависимость $\lg K - \lg C$

Учитывая полученные данные и уравнение 5.5 и 5.9, можно вывести следующее полуэмпирическое выражение (уравнение 5.10) для определения разложения щелочно-алюминатного раствора с использованием активной заправки:

$$\frac{1}{C-C_{\infty}} - \frac{1}{C_0-C_{\infty}} = k_0 C^{-5,0} G^{0,40} e^{-77500/RT} t \quad (5.10)$$

Для определения константы k_0 была построена зависимость $\frac{1}{C-C_{\infty}} - \frac{1}{C_0-C_{\infty}}$ от $C^{-5,0} G^{0,40} e^{-77500/RT} t$ для всех известных значений при различных температурах, количестве затравки и продолжительности (рисунок 5.14).

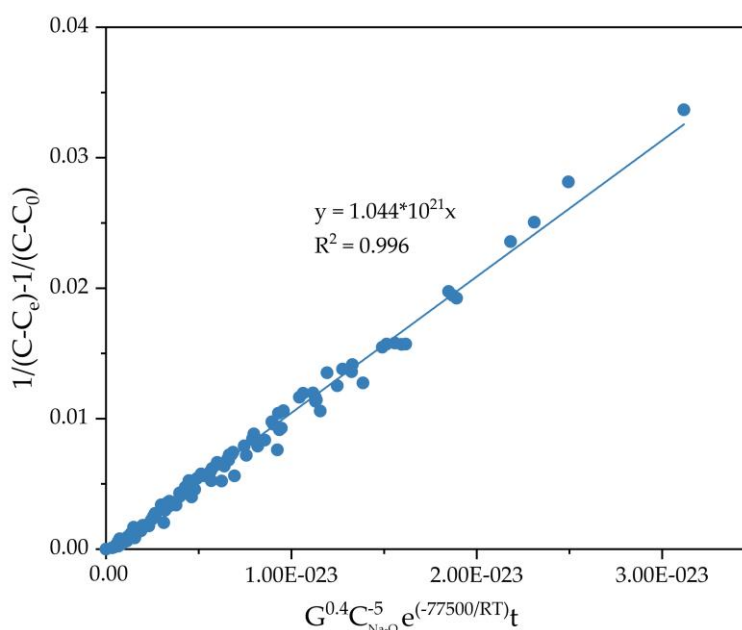


Рисунок 5.14 – Зависимость $\frac{1}{C-C_{\infty}} - \frac{1}{C_0-C_{\infty}}$ от $C^{-5,0} G^{0,40} e^{-77500/RT} t$

На основании результатов рисунка 5.14, константа k_0 равна $1,04 * 10^{21}$, тогда получим полуэмпирическое уравнение (5.11).

$$\frac{1}{C-C_e} - \frac{1}{C_0-C_e} = 1,04 * 10^{21} C^{-5,0} G^{0,40} e^{-77500/RT} t \quad (5.11)$$

Полученные данные указывают на существенное влияние на кинетику декомпозиции щелочно-алюминатных растворов с использованием активной

затравки температуры, количества затравки и концентрации каустической щелочи. Однако, порядок по количеству затравки в уравнении 5.11 оказался относительно низким. Следовательно, использование активной затравки хоть и снижает диффузионные ограничения, но дальнейшее повышение площади поверхности затравки увеличивает степень разложения незначительно. В то же время при декомпозиции с использованием находящейся в обороте затравки металлургического качества, согласно литературным данным, энергия активации процесса имеет тот же порядок, но повышение площади поверхности затравки оказывает более существенное влияние на скорость процесса [244]. Это может быть связано с тем, что удельная площадь поверхности заводской затравки в 300 раз ниже. Эти данные могут быть использованы для объяснения механизма разложения щелочно-алюминатного раствора.

На основании экспериментов с использованием в качестве затравки соединений с высокой удельной площадью поверхности [245], Ни и Романов сделали предположение, что роль затравки при декомпозиции заключается в адсорбции полимерных ионов и/или ассоциатов на своей поверхности. Затем за счет того, что изменение энергии Гиббса на границе раздела фаз для кристаллизации ниже, чем в гомогенных условиях, происходит поликонденсация ассоциатов с образованием кластеров.

Позднее с помощью современных методов анализа, проведенных Верноном и другими [246], было доказано, что на поверхности затравки, находящейся в алюминатном растворе, существует адсорбционный слой толщиной от 0,3 до 10 нм. Хотя природа этого слоя до конца не ясна, однако есть предположения, что слой состоит из полимерных ионов [247]. Вернон и другие же предполагают, что данный адсорбционный слой состоит из катионов натрия. Катионы натрия мешают подводу строительного материала к поверхности кристаллов, чем и объясняется столь медленная кристаллизация гиббсита из щелочно-алюминатных растворов. Хотя Вернон

и другие не отрицают возможности содержания в адсорбционном слое помимо ионов натрия еще и алюминатных ионов, но они отрицают полимеризацию алюминатных ионов, пока не будет доказано обратное.

Теория о существовании адсорбционного слоя из ионов натрия не позволяет объяснить причину, почему в поздний период декомпозиции затравочной способностью обладает только затравка, которая не была полностью отмыта от маточного раствора [248]. В то время как отмытая затравка не приводит к дальнейшему разложению раствора. Авторы статьи [248] объясняют данное наблюдение тем, что на поверхности затравки, не отмытой от маточного раствора, сохраняется адсорбционный слой, в котором содержатся полимеризованные ионы совместно с катионами натрия. И эти полимеризованные ионы повышают пересыщение раствора на границе раздела фаз, что и объясняет разложение раствора в поздний период.

Таким образом, ассоциаты адсорбируются на поверхности затравки, что очевидно приводит к повышению пересыщения раствора на границе раздела фаз. И чем выше удельная площадь поверхности затравки, тем больше ее сорбционная емкость, и тем, соответственно, выше будет пересыщение на границе раздела фаз и ниже диффузионные затруднения.

5.1.3 Характеристика твердого продукта

В таблице 5.4 показано распределение размера частиц для хлопьевидного гидроксида алюминия, осажденного в ходе эксперимента при 25 °С в течение 8 ч при концентрации Na_2O 150 г/дм³ и количестве затравки 20 г/дм³, а также продукта, полученного при тех же прочих равных условиях, но при 35 °С. Также для сравнения приведено распределение размера частиц

для цехового гидроксида алюминия филиала АО «РУСАЛ Урал» в г. Красноурьинске (БАЗ).

Таблица 5.4 – Распределение размера частиц продуктов разложения раствора и металлургического гидроксида алюминия, %

Затравка	– 45 мкм	45 – 63 мкм	63 – 125 мкм	125 – 200 мкм	200 – 315 мкм	+315 мкм	d50, мкм
Активная 35 °С	100,0	-	-	-	-	-	1,5
Активная 25 °С	24,7	6,1	22,4	23,7	14,9	8,2	115,5
Цеховая БАЗ	13,5	19,2	62,5	4,0	1,0	-	69,0

Очевидно, что продукт, полученный при высокой температуре при прочих равных условиях, оказывается мелкодисперсным, что может быть связано с разрушением агломератов, скрепленных между собой байеритом. Подобное же явление наблюдали Ли и др. [249], когда при высокой степени разложения раствора (на поздних этапах декомпозиции) и повышенной температуре наблюдалось измельчение продукта. Это связано с растворением байеритного «клея» при высоком каустическом модуле, когда в растворе имеется большое количество не связанной каустической щелочи. Высокая температура также приводит к тому, что раствор становится ненасыщенным по отношению к байериту. Доказательством данных предположений может служить участок рентгенограммы гидроксидов из таблицы 5.4, представленный на рисунке 5.15.

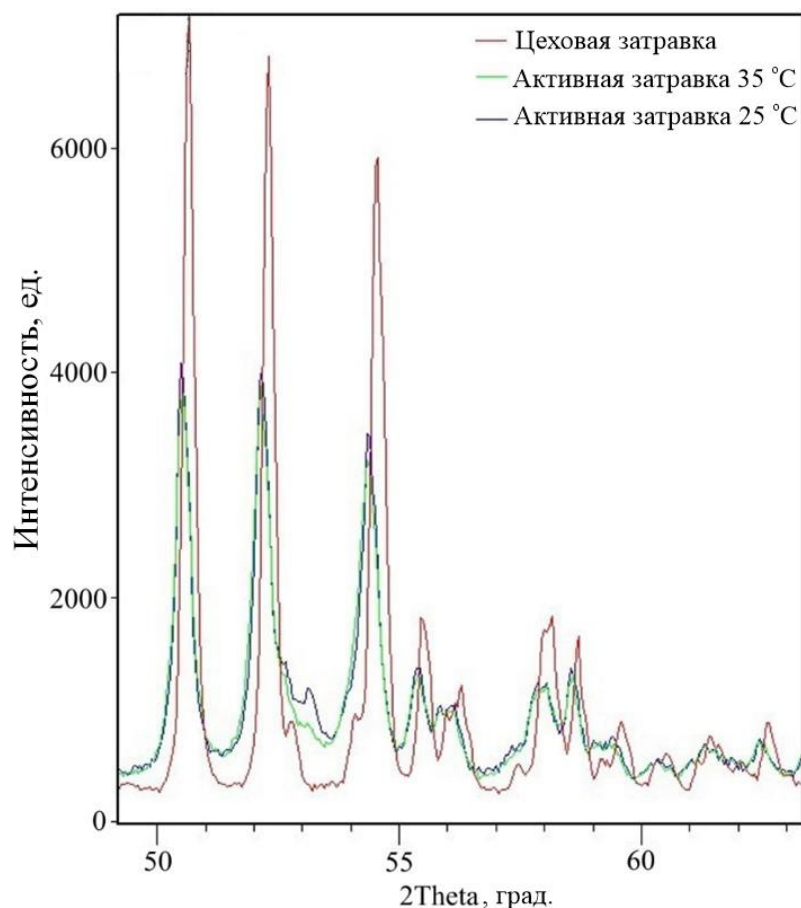


Рисунок 5.15 – Рентгенограммы исследуемых образцов в определенной области межплоскостных отражений

При угле 2Θ 53° в продукте, полученном при 25°C , наблюдается пик байерита, который исчезает в продукте, полученном при 35°C . В отличие от металлургического гидроксида, байеритовый гидроксид алюминия имеет более широкие и низкие пики, что говорит о меньшей степени окристаллизованности. Меньшая степень окристаллизованности и маленький размер частиц также подтверждаются результатами ДТА анализа (рисунок 5.16).

На рисунке 5.16 видно, что байеритовый гидроксид минует стадию образования бемита, что свойственно для мелкодисперсного гидроксида алюминия [250].

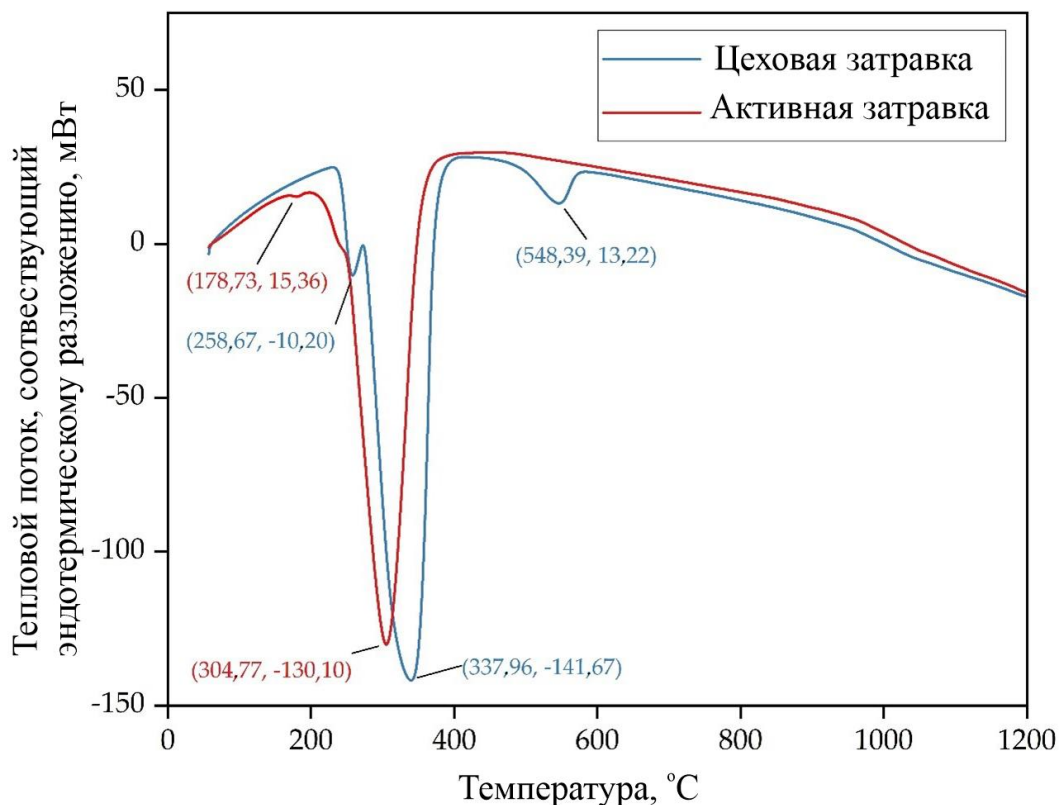


Рисунок 5.16 – Результаты ДТА анализа байеритового гидроксида и цехового гидроксида алюминия

5.2 Влияние количества активной затравки и способа ее приготовления на степень разложения щелочно-алюминатного раствора, гранулометрический состав и морфологию получаемого продукта

Холостой опыт (без добавления активной затравки). На рисунке 5.17 показаны результаты экспериментов по разложению щелочно-алюминатного раствора (степень разложения η , доля фракции -45 мкм и -20 мкм), приготовленного из заводского оборотного раствора (полусинтетический) и соответствующего среднему химическому составу 2 участка декомпозиции «РУСАЛ Краснотурьинск» (БАЗ), при начальном затравочном отношении

(ЗО) равном 3,7 ед. и начальной температуре 64 °С. Методика проведения экспериментов и приготовления исходных реагентов из заводских растворов БАЗа показаны во 2 главе.

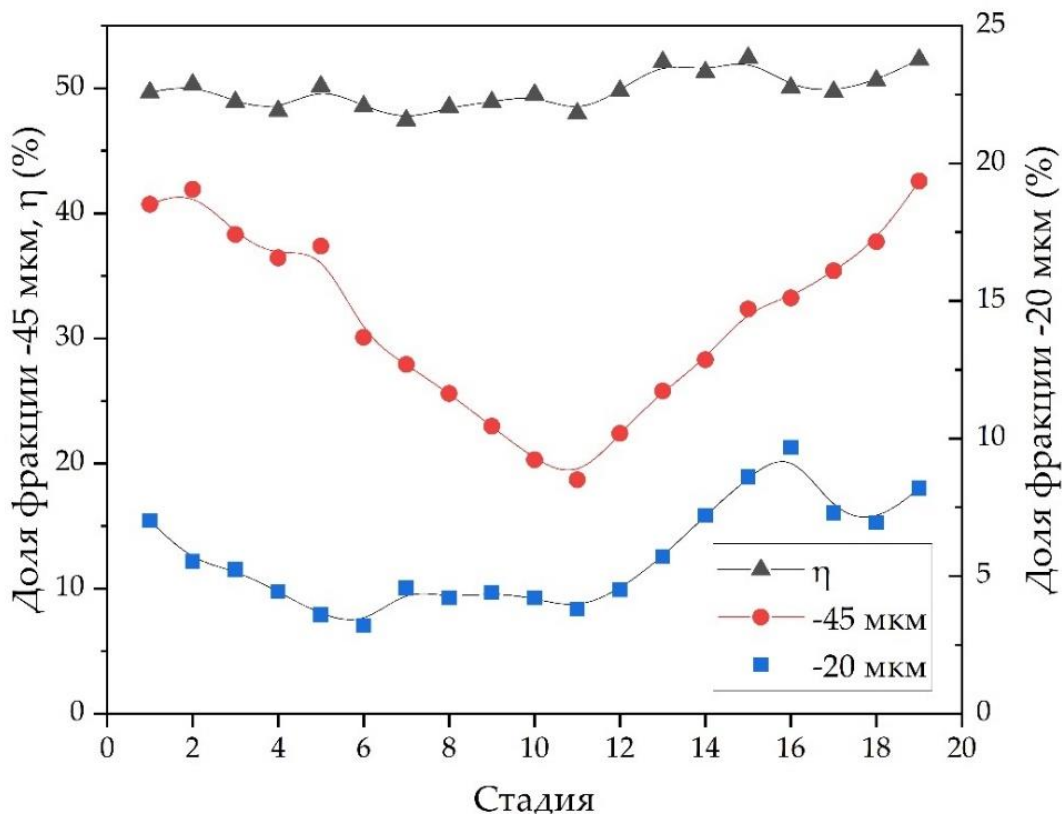


Рисунок 5.17 – Результаты экспериментов по разложению полусинтетического щелочно-алюминатного раствора без добавления активной затравки ($T_{нач} = 64 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Na}_2\text{O}_к = 145 \text{ г/дм}^3$, $\alpha_к = 1,71 \text{ ед.}$)

Продолжительность каждой стадии составляла 48 ч со снижением температуры на 1 °С каждые 3 часа. На первой стадии декомпозиции ЗО соответствовало моменту отбора затравочного гидроксида алюминия на БАЗе – 3,7 ед. Первые семь стадий проводили фильтрацию пульпы после декомпозиции напрямую, т.е. верхний слив, содержащий более мелкую фракцию фильтровался первым. После фильтрации с фильтра убирали основную часть затравки на следующую стадию без промывки. При этом не отбирали производственный гидроксид алюминия, чтобы довести ЗО до 5,0 ед.

(среднее значение ЗО на 2 участке БАЗа за 2022 год). В результате наблюдали резкое укрупнение продукта. С увеличением крупности продукта, несмотря на постоянное увеличение затравочного отношения наблюдали постепенное снижение степени разложения раствора с 50 до 47 %. Средняя степень разложения на протяжении 20 стадий составила 49,8 %.

После шестой стадии начали проводить отделение твердой фазы от маточного раствора путем перелива верхнего слива в отдельный декомпозиер и подачей на фильтрацию в первую очередь нижнего слива. Кроме того, начиная с 7 стадии начали выводить производственный, относительно крупнокристаллический гидроксид, для удержания ЗО на одном уровне. Это привело к стабилизации фракции менее 20 мкм, однако доля фракции менее 45 мкм продолжала снижаться и после 11 стадий достигла 18 %. Из-за большого количества крупного гидроксида значительно снизилось отношение площади поверхности затравки к пересыщению раствора $\Delta C \backslash S_{\text{общ}}$ (до 1,2 ед.), что как известно приводит к началу вторичного зародышеобразования [251]. В результате начиная с 12-й стадии началось переизмельчение продукта с увеличением доли фракции менее 20 мкм и менее 45 мкм.

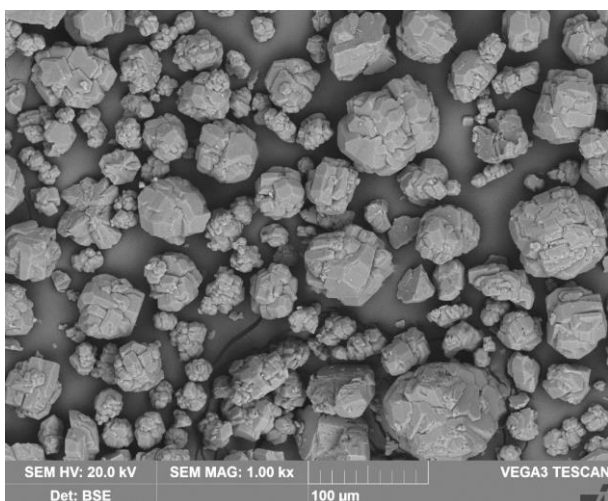
Появление большого количества мелких кристаллов привело к повышению степени разложения до 52 %. Следует отметить, что повышенное разложение раствора также приводило к дополнительному съему за счет разложения маточного раствора вводимого одновременно с затравкой, что также способствовало интенсификации разложения раствора. Динамика повышения затравочного отношения, влажности кека и каустического модуля на разгрузке показана в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Начальные условия и результаты разложения синтетического алюминатного раствора без использования активной затравки

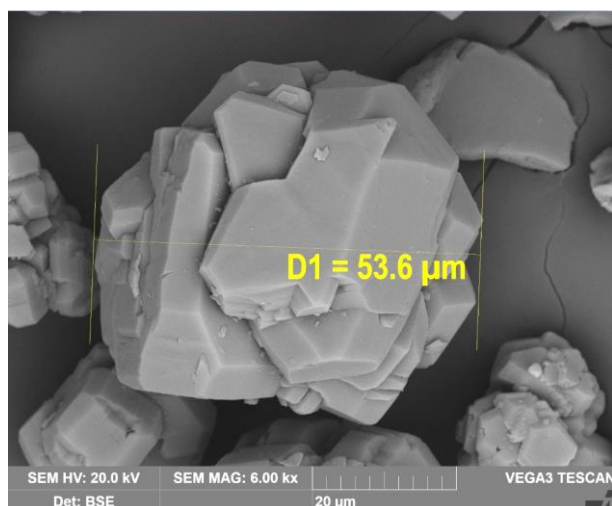
Стадия	ак загрузка, ед	ЗО, ед.	ак разгрузка, ед.	Влажность кека, %	Na ₂ O _к разгрузка, г/дм ³	Степень разложения η, %
1	1,698	3,70	3,37	12,0	153,0	49,67
2	1,704	3,90	3,43	9,0	151,5	50,30
3	1,704	4,00	3,33	11,5	148,0	48,90
4	1,706	4,26	3,29	8,4	149,0	48,20
5	1,705	4,40	3,42	10,4	148,6	50,16
6	1,705	4,64	3,31	12,0	149,0	48,55
7	1,702	4,85	3,24	11,3	148,0	47,45
8	1,706	5,00	3,31	7,5	148,6	48,50
9	1,700	5,00	3,33	7,9	150,5	48,90
10	1,704	5,00	3,37	6,8	149,6	49,50
11	1,704	5,00	3,28	8,8	148,5	48,00
12	1,706	5,00	3,40	7,6	150,0	49,80
13	1,705	5,00	3,56	10,8	150,2	52,10
14	1,704	5,00	3,50	11,0	150,3	51,30
15	1,704	5,00	3,58	11,2	151,7	52,45
16	1,705	5,00	3,41	11,5	150,1	50,06
17	1,693	5,00	3,37	12,0	149,0	49,73
18	1,697	5,00	3,44	11,7	151,2	50,62
19	1,695	5,00	3,55	11,0	152,1	52,30

После 16 стадии доля фракции менее 20 мкм стала снижаться, что указывает на начало стадии укрупнения. На рисунке 5.18 показаны микрофотографии продукта, полученного без использования активной затравки после 1-й стадии декомпозиции и перед переизмельчением.

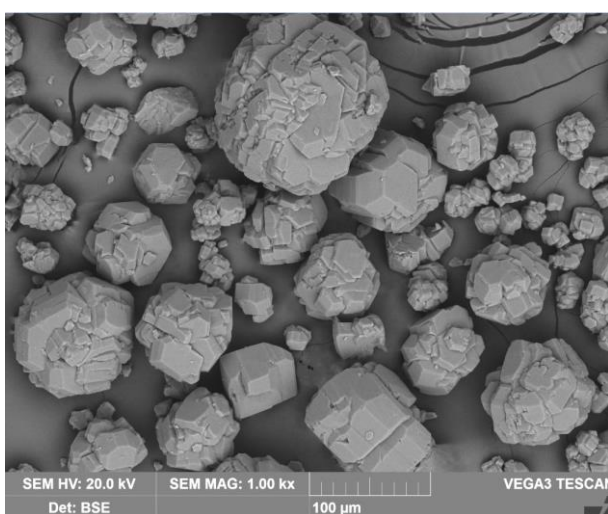
Очевидно, что гидроксид алюминия значительно укрупнился. После первой стадии средний размер частиц составлял 53 мкм, а после 9-и стадий средний размер частиц увеличился до 69 мкм. При этом частицы имеют гладкую поверхность, что указывает на низкую удельную площадь поверхности затравки и, как следствие, на благоприятные условия для начала вторичного зародышеобразования.



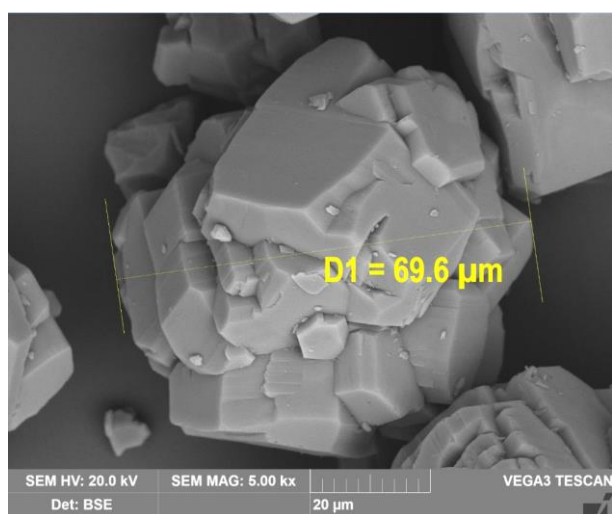
(а)



(б)



(в)

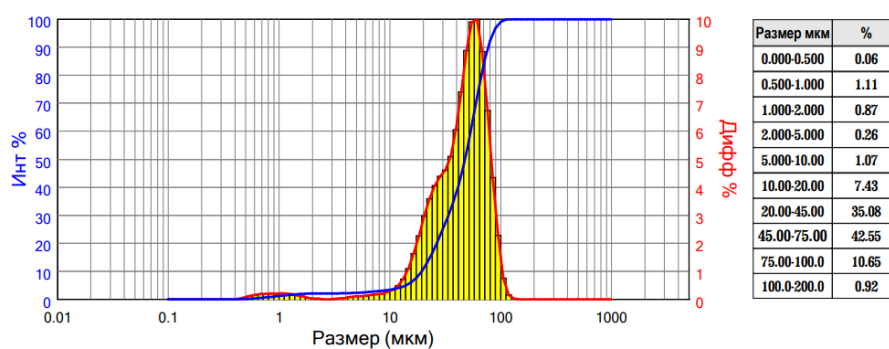


(г)

Рисунок 5.18 – СЭМ-изображения гидроксида алюминия, полученного после 1 стадии декомпозиции без применения активной затравки (а)-(б); и после 9 стадий (в)-(г)

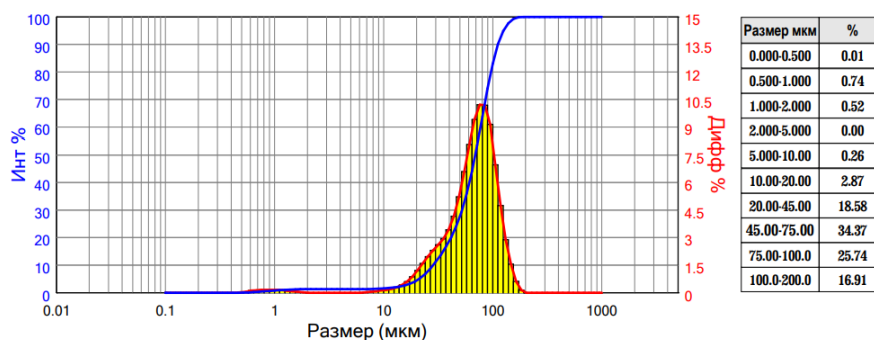
На рисунке 5.18г можно наблюдать появление мелких частиц на поверхности гладких граней, которые плохо сцеплены с основной и могут при последующем отрыве служить самостоятельными центрами кристаллизации. Результаты СЭМ анализа также подтверждаются исследованием гранулометрического состава частиц с использованием лазерного анализатора размера частиц (рисунок 5.19).

D03 = 8.457	МКМ	D06 = 15.50	МКМ	D10 = 19.37	МКМ	D16 = 23.71	МКМ	D25 = 29.97	МКМ
D75 = 63.06	МКМ	D50 = 47.59	МКМ	D84 = 70.03	МКМ	D90 = 76.75	МКМ	D97 = 90.50	МКМ



(a)

D03 = 16.85	МКМ	D06 = 22.73	МКМ	D10 = 28.43	МКМ	D16 = 36.40	МКМ	D25 = 47.26	МКМ
D75 = 90.79	МКМ	D50 = 69.14	МКМ	D84 = 101.5	МКМ	D90 = 111.4	МКМ	D97 = 134.9	МКМ



(б)

Рисунок 5.19 – Гранулометрический состав гидроксида алюминия, полученного после 1-й стадии декомпозиции без активной затравки (а); и после 9 стадий декомпозиции без активной затравки (б)

По данным, представленным на рисунке 5.19, видно, что после 9 стадий декомпозиции, без введения активной затравки, происходит сокращение доли фракции менее 45 мкм, при этом увеличивается доля фракции более 75 мкм, что приводит к значительному снижению числа активных центров кристаллизации.

Таким образом, лабораторные эксперименты по разложению полусинтетических растворов без введения активной затравки подтвердили наличие флуктуаций гранулометрического состава несмотря на меньшее

количество примесей по сравнению с цеховыми растворами. Отсутствие выведения продукционного гидроксида на первых стадиях позволило ускорить процесс укрупнения, что также наблюдалась в экспериментах Савченко [233]. Также в данных экспериментах было предложено для учета разложения маточного раствора внесенного в пульпу с затравкой применять формулу, позволяющую рассчитать объем алюминатного раствора в 1 м³ пульпы с учетом влаги отфильтрованного затравочного осадка.

Далее было изучено влияние на разложение щелочно-алюминатного раствора заводской активной затравки, которая получается в настоящий момент на БАЗе в промышленных масштабах по технологии, разработанной совместно с кафедрой МЦМ. Для изучения влияния на процесс декомпозиции полусинтетических щелочно-алюминатных растворов заводской активной затравки проводили эксперименты аналогичные холостому опыту, но с добавлением к объему алюминатного раствора 5 % пульпы, полученной путем разложения разбавленного водой в соотношении 1 к 1 алюминатного раствора. Для интенсификации разложения, после доведения температуры разбавленного раствора до 50 °С добавляли 1 г/дм³ синтетической активной затравки и выдерживали при постоянной температуре в течение 24 ч. Без добавления активной затравки раствор оставался стойким в течение двух дней (без видимого разложения). Это может быть связано с отсутствием в полусинтетическом растворе примесей и отложений на стенках декомпозера.

Как и в случае с холостым опытом, отбор продукционного гидроксида алюминия начинался только после повышения затравочного отношения с 3,7 ед. до 5 ед. В результате вначале наблюдали некоторое увеличение доли фракции менее 45 мкм, при этом количество фракции менее 20 мкм оставалось стабильным (рисунок 5.20). После начала отбора продукции доля фракции менее 45 мкм начала уменьшаться и не превышала 40 % на протяжении всех последующих стадий. Доля фракции менее 20 мкм

варьировалась в диапазоне 5–10 %, что также подтверждалось результатами промышленных испытаний на БАЗе. Средняя степень разложения на протяжении 12 стадий составила 53,7 %, что на 3,9 % выше, чем без добавления активной затравки.

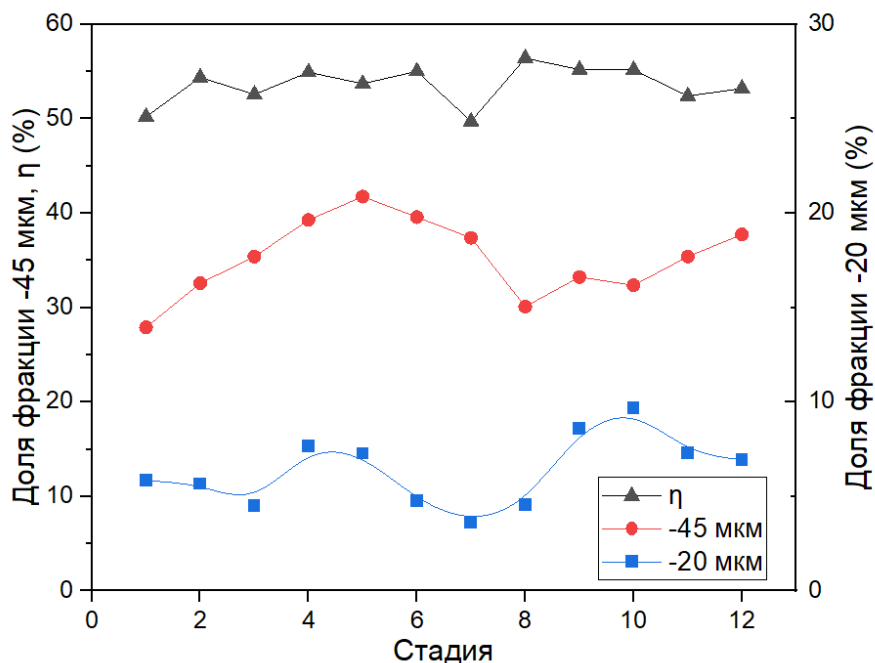


Рисунок 5.20 – Результаты экспериментов по разложению полусинтетического щелочно-алюминатного раствора с добавлением пульпы, содержащей активную затравку, в количестве 5 % от объема алюминатного раствора ($T_{нач} = 64 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Na}_2\text{O}_к = 145 \text{ г/дм}^3$, $\alpha_к = 1,71 \text{ ед.}$)

В цеховых условиях БАЗа добавление заводской активной затравки, полученной путем саморазложения разбавленного алюминатного раствора, позволяло повысить степень разложения на 1,5 %. Более высокие значения, полученные в лаборатории возможно связаны с использованием полусинтетического раствора с меньшим количеством примесей и использованием для ускорения разложения разбавленного алюминатного раствора байеритовой активной затравки.

Несмотря на повышенное разложение раствора, использование активной пульпы позволило, как и в промышленных условиях, стабилизировать гранулометрический состав продукта без укрупнения затравки на протяжении 12 стадий. По причине отсутствия укрупнения решено было ограничиться 12 стадиями. На рисунке 5.21 показаны СЭМ-изображения гидроксида алюминия, полученного с использованием активной затравки в виде пульпы.

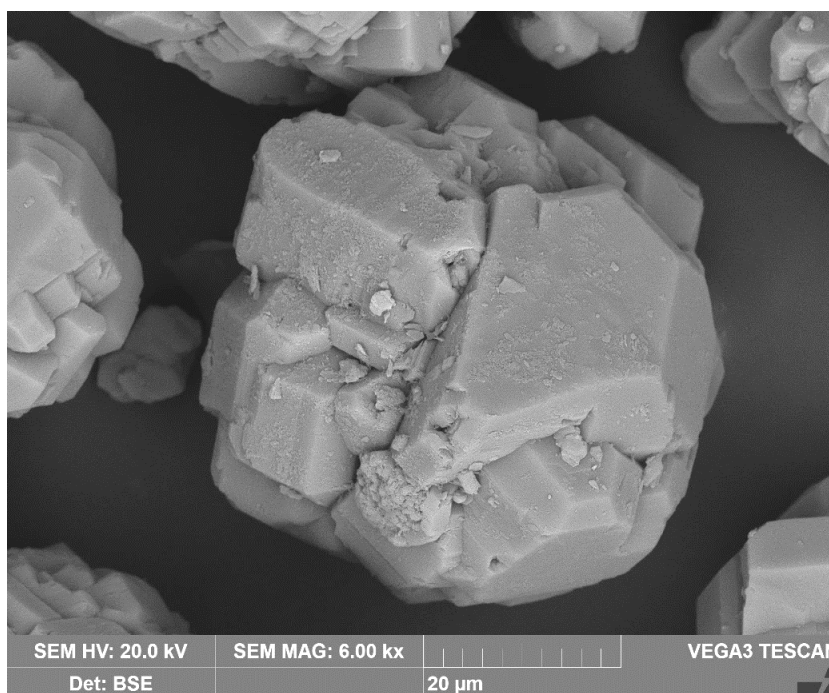


Рисунок 5.21 – СЭМ-изображения гидроксида алюминия, полученного после 4 стадий декомпозиции с применением активной затравки в виде пульпы в количестве 5 % от алюминатного раствора

На микрофотографии видно появление на поверхности крупных частиц мелких фракций. При этом они адсорбируются не только на местах стыкования двойников, но и на гранях, и при дальнейшей декомпозиции они скрепляются с исходной частицей выделяющимся гидроксидом алюминия. Прилипание мелких частиц к плоским граням повышает ее шероховатость, тем самым создавая благоприятные условия для дальнейшего линейного

роста. Слишком высокое количество вводимых мелких частиц, которые не успевают агломерироваться и отрыв плохо скрепленных частиц, видимо и приводил к некоторому измельчению осадка первые 6 стадий.

На рисунке 5.22 показан гранулометрический состав продукта, полученного после 4 стадий декомпозиции с пульпой, содержащей активную затравку. На кривой распределения размеров частиц можно видеть появление, в отличие от холостого опыта после 9 стадий, повышенного количества фракции менее 2 мкм. Однако, это же количество мелких фракций было видно в затравке, отобранной на 2 участке декомпозиции БАЗа (рисунок 5.19а).

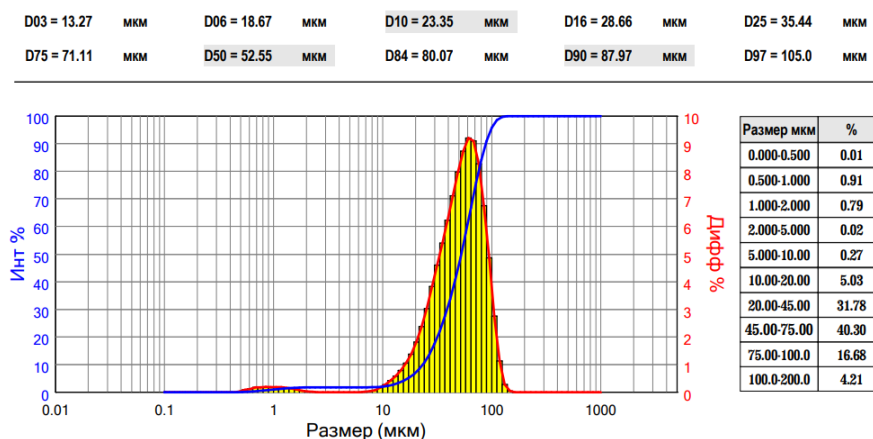


Рисунок 5.22 – Гранулометрический состав гидроксида алюминия, полученного после 4 стадий декомпозиции с добавлением содержащей активную затравку пульпы

Далее было изучено влияние на степень разложения раствора и гранулометрический состав продукта введения байеритовой активной затравки в количестве 0,1 г/дм³

На рисунке 5.23 показаны результаты экспериментов по использованию байеритовой активной затравки в количестве 0,1 г/дм³ на степень разложения раствора и изменение гранулометрического состава осадка в течение 20 стадий. Активная затравка в данном случае добавлялась

в сухом виде перед каждым началом разложения раствора. Неотмытый от маточного раствора осадок, получаемый в процессе разложения, после отделения продукционного гидроксида, служил затравкой для следующей стадии. По аналогии с испытаниями без активной затравки, первые 6 стадий проводились эксперименты с фильтрацией в первую очередь верхнего слива декомпозера с последующем выведением части мелкодисперсного гидроксида алюминия.

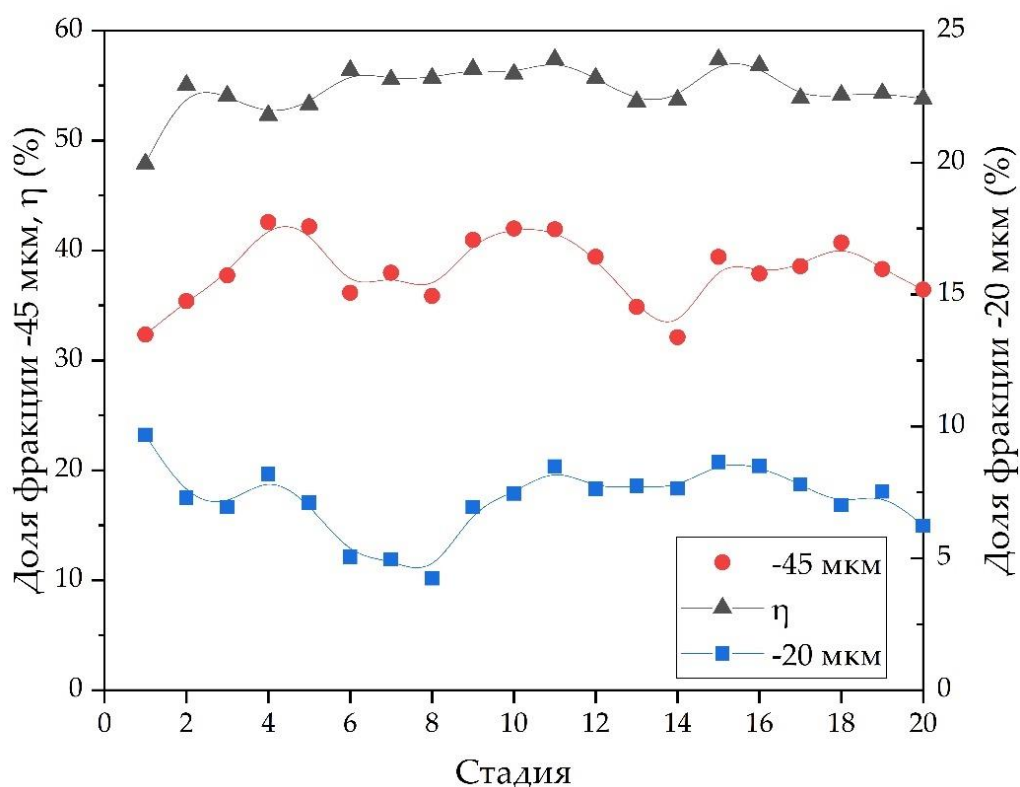


Рисунок 5.23 – Результаты экспериментов по разложению полусинтетического щелочно-алюминатного раствора с добавлением активной затравки в количестве $0,1 \text{ г/дм}^3$ ($T_{\text{нач}} = 64 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{O}_k = 145 \text{ г/дм}^3$, $\alpha_k = 1,71 \text{ ед.}$)

Динамика повышения затравочного отношения, влажности кека и каустического модуля на разгрузке при использовании активной затравки в количестве $0,1 \text{ г/дм}^3$ показана в таблице 5.6.

Таблица 5.6 - Начальные условия и результаты разложения синтетического алюминатного раствора с использованием активной затравки в количестве 0,1 г/дм³

Стадия	ак загрузка, ед	ЗО, ед.	ак разгрузка, ед.	Влажность кека, %	Na ₂ O _к разгрузка, г/дм ³	Степень разложения η, %
1	1,698	3,70	3,26	12,0	151,0	47,90
2	1,704	3,90	3,79	11,4	153,5	55,05
3	1,704	4,10	3,71	11,2	153,0	54,08
4	1,706	4,20	3,58	11,3	151,0	52,36
5	1,705	4,43	3,65	10,7	153,6	53,30
6	1,705	4,67	3,91	14,3	156,0	56,40
7	1,702	4,90	3,83	15,2	148,0	55,55
8	1,706	5,00	3,85	9,8	148,7	55,70
9	1,700	5,00	3,91	7,9	150,5	56,51
10	1,704	5,00	3,88	10,9	151,6	56,08
11	1,704	5,00	4,00	7,6	151,5	57,39
12	1,706	5,00	3,85	8,1	150,0	55,70
13	1,705	5,00	3,67	8,3	154,0	53,55
14	1,704	5,00	3,68	8,0	153,0	53,70
15	1,704	5,00	4,00	9,2	151,7	57,39
16	1,705	5,00	3,95	7,6	152,1	56,84
17	1,693	5,00	3,67	8,5	154,0	53,86
18	1,697	5,00	3,70	8,1	151,8	54,14
19	1,695	5,00	3,71	9,0	152,2	54,30
20	1,719	5,00	3,72	8,7	155,0	53,80

Первые 4 стадии, несмотря на выведение части мелкодисперсного гидроксида, наблюдали постоянное повышение количества фракции менее 45 мкм с 32 до 42 %, хотя количество фракции менее 20 мкм в это же время уменьшалось, достигая минимума в 4,5 %. В дальнейшем при изменении способа фильтрации и при выведении продукционного гидроксида алюминия количество мелких фракций оказывалось примерно на одном уровне (порядка 38 % для фракции -45 мкм и 7–8 % для фракции менее 20 мкм), что говорит о стабилизации гранулометрического состава продукта. При этом средняя степень разложения раствора без учета первой стадии, которая не

отличалась от свидетеля из-за незавершенности процесса формирования затравочных свойств, составила 55,03 %.

Для понимания механизма протекающих процессов были сделаны микрофотографии получаемого на разных стадиях гидроксида алюминия с использованием сканирующей электронной микроскопии (рисунок 5.24).

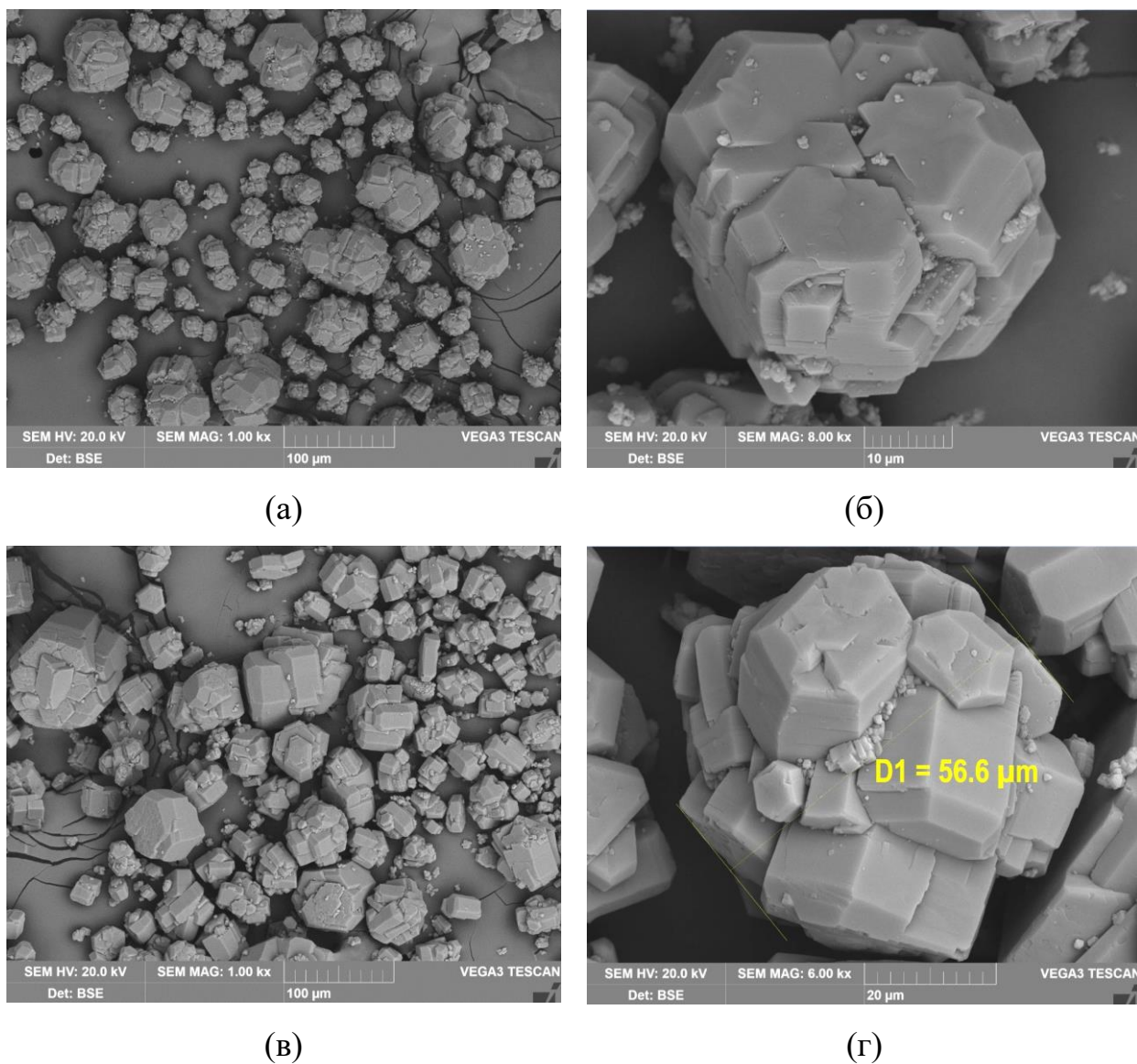


Рисунок 5.24 – СЭМ-изображения гидроксида алюминия, полученного после 4 стадий декомпозиции с добавлением $0,1 \text{ г/дм}^3$ активной затравки (а)-(б); и после 18 стадий (в)-(г)

По изображениям на рисунке 5.24 видно, что аналогично использованию пульпы с активной затравкой, добавление $0,1 \text{ г/дм}^3$ байеритовой активной затравки в твердом виде приводит к образованию мелких частиц, которые прикрепляются к поверхности, преимущественно в местах стыкования двойников гиббсита, с последующим их срастанием с поверхностью крупных частиц за счет выделяющегося гидроксида алюминия. При этом они создают на поверхности граней своего рода ступеньки, которые в дальнейшем могут служить активными центрами кристаллизации. Также увеличивается количество отдельных мелких частиц, которые обладают большей удельной поверхностью. И при добавлении незначительного количества активной затравки, мелкие частицы успевают вырасти, что позволяет исключить накопление фракции менее 45 мкм и менее 20 мкм .

Гранулометрический состав, продуктов, полученных на разных стадиях декомпозиции с добавлением активной затравки в количестве $0,1 \text{ г/дм}^3$, определенный при помощи лазерной дифракции показан на рисунке 5.25. Очевидно, что после 18 стадий декомпозиции несколько увеличивается доля фракций менее 20 мкм , но при этом, по сравнению с кривой распределения частиц для продукта после 4 стадий, наблюдается уменьшение доли фракции менее 45 мкм и увеличение доли фракции $+75 \text{ мкм}$. В целом распределение частиц остается унимодальным.

В таблице 5.7 представлены результаты химического анализа гидроксида алюминия, полученного после 1 стадии и 20 стадии декомпозиции при добавлении активной затравки в количестве $0,1 \text{ г/дм}^3$ при начальной температуре $64 \text{ }^\circ\text{C}$. Видно, что гидроксид алюминия получаемый после 20 стадий содержит больше суммы щелочных металлов, что связано с повышенной долей агломерированных частиц и быстрым разложением раствора. С другой стороны, содержание других примесных соединений (особенно оксида кремния) становится даже ниже. Это может указывать на

то, что примеси, которые адсорбируются на поверхности активной затравки, в основном, представляют собой продукт обескремнивания раствора. Поскольку в наших экспериментах после приготовления алюминатного раствора происходило удаление не растворившихся соединений фильтрацией, то это приводило к удалению продукта обескремнивания. Также следует отметить, что за счет меньшего количества примесей, продукт после 20 стадий стал значительно белее, чем исходный гидроксид алюминия.

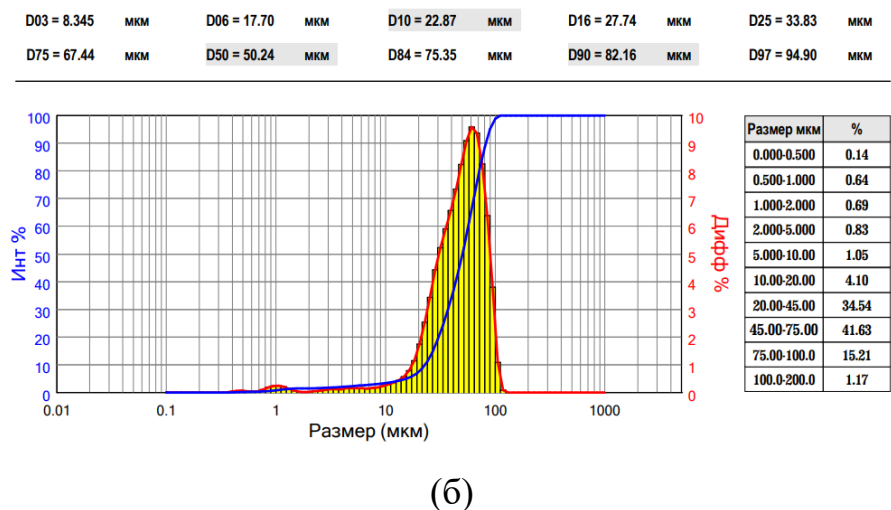
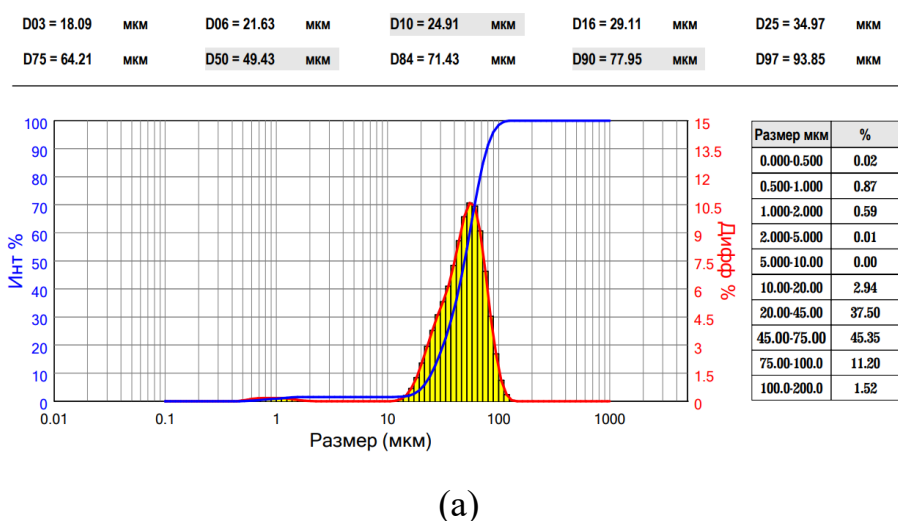


Рисунок 5.25 – Гранулометрический состав гидроксида алюминия, полученного после 4 стадий декомпозиции с добавлением 0,1 г/дм³ активной затравки (а); и после 18 стадий декомпозиции (б)

Таблица 5.7 – Химический состав гидроксида алюминия, полученного на разных стадиях декомпозиции при использовании 0,1 г/дм³ активной затравки, в пересчете на глинозем (без прокалки)

Стадия	Fe ₂ O ₃	K ₂ O+Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	ZnO
1	0,024	0,257	0,014	0,0011	0,00049	0,0018	<0,0001	0,011
20	0,023	0,318	0,003	0,0008	0,00038	0,0013	<0,0001	0,010
ГОСТ Г-00 (справочно)	<0,03	<0,4	<0,02	<0,005	<0,002	<0,0015	<0,003	<0,01

На следующем этапе было изучено влияние на степень разложения раствора и гранулометрический состав продукта байеритовой активной затравки в количестве 0,3 г/дм³.

На рисунке 5.26 показаны результаты экспериментов по использованию активной затравки в количестве 0,3 г/дм³ на степень разложения раствора и изменение гранулометрического состава осадка в течение 20 стадий. Методика подачи активной затравки была аналогична использованию байеритовой активной затравки в количестве 0,1 г/дм³.

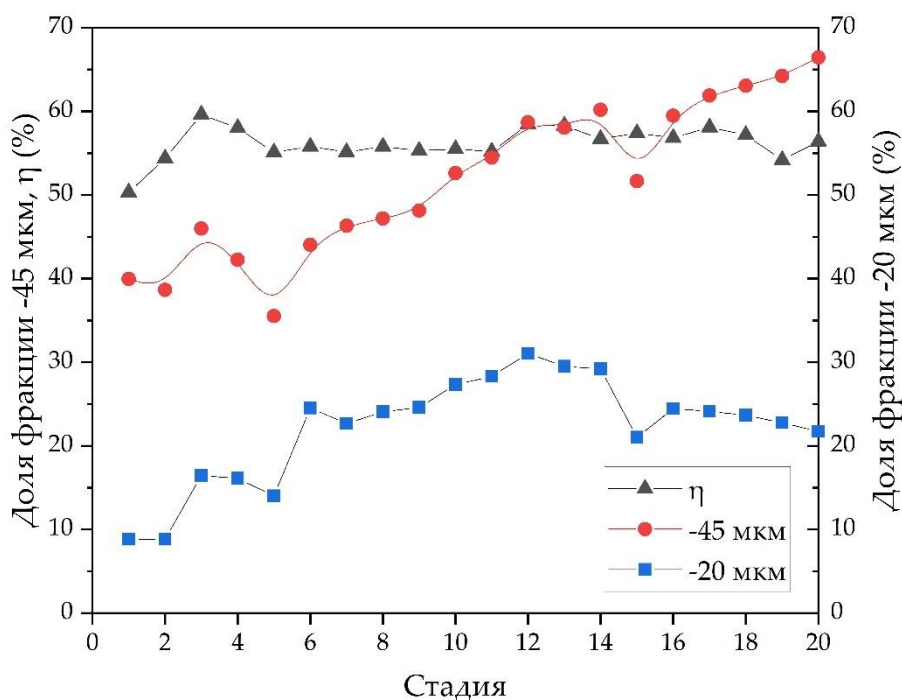
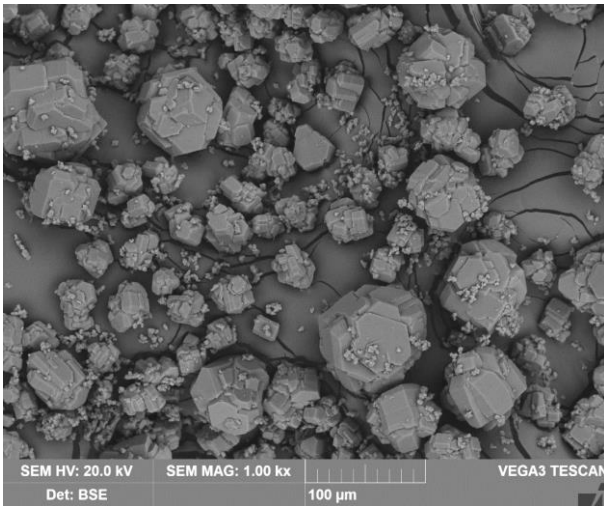


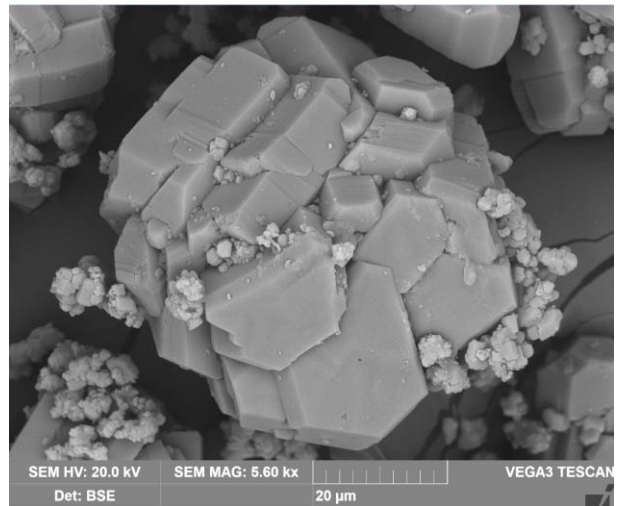
Рисунок 5.26 – Результаты исследовательских испытаний с добавлением байеритовой активной затравки в количестве 0,3 г/дм³ ($T_{нач} = 64 \text{ }^\circ\text{C}$, $Na_2O_k = 145 \text{ г/дм}^3$, $\alpha_k = 1,71 \text{ ед.}$)

Результаты, представленные на рисунке 5.26, показывают, что введение повышенного количества активной затравки приводит к резкому увеличению степени разложения раствора и количества мелких фракций. Выведение мелкодисперсных частиц в первые 6 стадий позволяло удерживать количество фракции менее 45 мкм примерно на одном уровне, но количество фракции менее 20 мкм продолжало постоянно увеличиваться. После 6 стадий доля фракции менее 20 мкм составляла уже более 25 % и продолжала, хотя и не так интенсивно, увеличиваться вплоть до 14 стадий (30 % частиц менее 20 мкм). После 14 стадий было решено увеличить начальную температуру декомпозиции до 67 °С. Это позволило сократить количество частиц менее 20 мкм и на протяжении последующих 5 стадий доля фракции менее 20 мкм продолжала уменьшаться, переходя за счет агломерации во фракцию +20 -45 мкм. Это приводило к дальнейшему повышению доли фракции менее 45 мкм, несмотря на повышенную температуру. Полученные данные указывают на то, что для каждого количества синтетической активной затравки нужно подбирать соответствующую температуру в начале процесса, чтобы эффективно использовать процесс агломерации, предотвращающий накопление фракции менее 45 мкм. Средняя степень разложения раствора за 20 стадий, без учета первой стадии, составила 56,5 %.

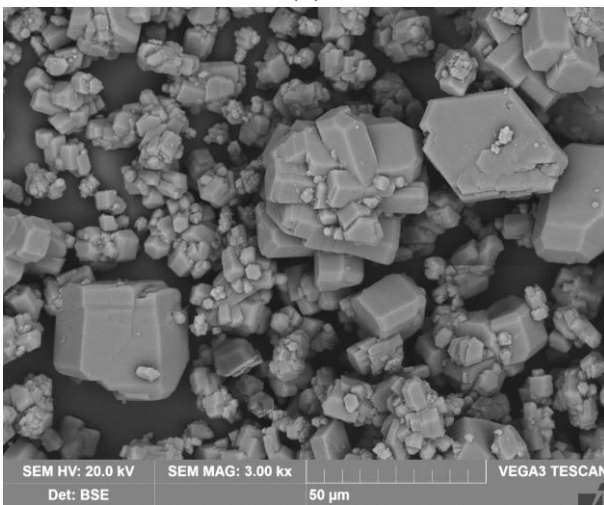
На рисунке 5.27 показаны микрофотографии получаемого на разных стадиях гидроксида алюминия. Очевидно, что на начальных стадиях образуется большое количество мелкодисперсных частиц, которые не успевают агломерироваться и становятся самостоятельной фазой, приводящей к интенсивному образованию мелких частиц. Добавление такого же количества активной затравки на каждой стадии постоянно усиливают данный эффект, не давая частицам вырасти. На 15-й стадии начальная температура была повышена, что позволило сократить количество вновь образующихся мелких частиц за счет растворения и агломерации.



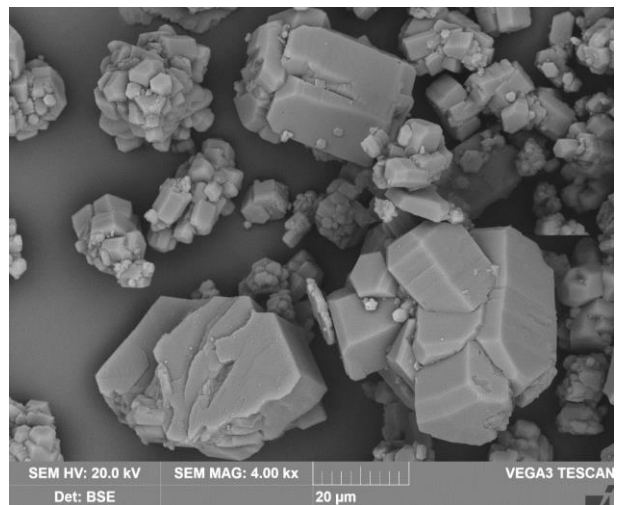
(а)



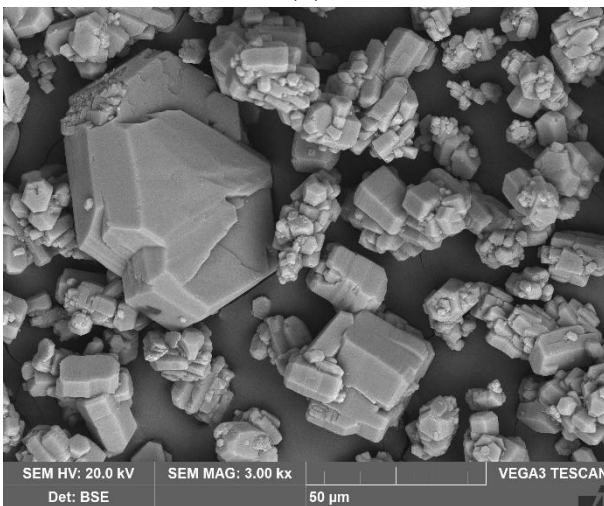
(б)



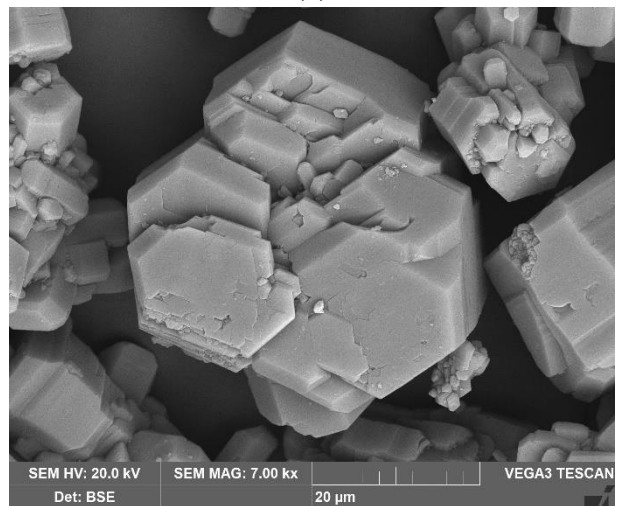
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 5.27 – СЭМ-изображения гидроксида алюминия, полученного после 4 стадий декомпозиции с добавлением $0,3 \text{ г/дм}^3$ активной затравки (а)-(б); после 15 стадий (в)-(г), после 20 стадий (д)-(е)

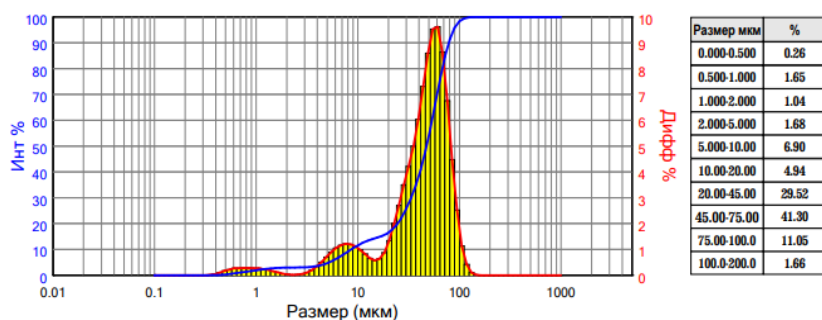
На рисунках 5.27г-5.27е отчетливо видны агломераты, состоящие из большого числа мелких частиц. Крупные частицы тоже имеют неправильную форму и большое количество центров кристаллизации. Поэтому данная затравка приводила к интенсивному разложению раствора (до 58 % после 48 ч декомпозиции). Однако мелкий размер частиц и большое количество дефектов приводило к проблемам с фильтрацией. Влажность кека, получаемого при добавлении 0,1 г/дм³ активной затравки была стабильной и составляла 8-9 %. А влажность кека, получаемого при добавлении 0,3 г/дм³ синтетической активной затравки варьировалась от 12 % после 4 стадий до 18 % после значительного измельчения.

Гранулометрический состав, продуктов, полученных на разных стадиях декомпозиции с добавлением активной затравки в количестве 0,3 г/дм³, определенный при помощи лазерной дифракции, показан на рисунке 5.28.

Видно, что после 4 стадий декомпозиции начинает появляться большое количество мелких фракций. После 16 стадий распределение уже становится бимодальным, что связано с преимущественным ростом мелких частиц. Повышение температуры после 16-й стадии приводило к постепенному слиянию двух мод. Однако из-за вывода продукционного гидроксида и роста большого количества фракции +20 -45 мкм средний размер частиц продолжал уменьшаться. После повышения температуры процесс агломерации интенсифицировался и значительно уменьшилась доля фракции менее 20 мкм (рисунок 5.28в).

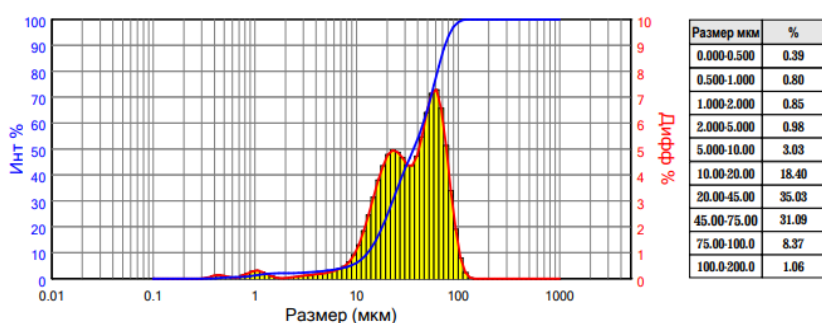
При увеличении количества стадий до 30 доля фракции менее 20 мкм и менее 45 мкм стабилизировалась и сохранялась на уровне 20 стадии (рисунок 5.28в). Т.е. независимо от количества вводимой активной затравки существует некоторый предел измельчения, для преодоления которого необходимо дальнейшее увеличение добавки. С другой стороны, снижение количества активной затравки или ее исключение на несколько стадий позволит укрупнить продукт.

D03 = 2.731 мкм D06 = 5.915 мкм D10 = 8.640 мкм D16 = 19.14 мкм D25 = 29.35 мкм
D75 = 63.75 мкм D50 = 47.57 мкм D84 = 71.31 мкм D90 = 78.03 мкм D97 = 94.39 мкм



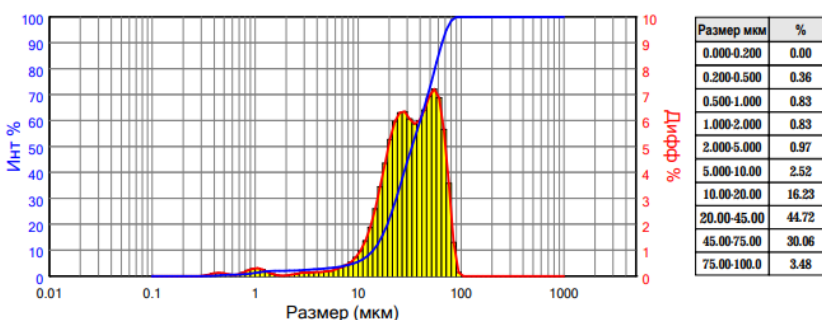
(а)

D03 = 4.949 мкм D06 = 9.945 мкм D10 = 12.98 мкм D16 = 16.09 мкм D25 = 20.25 мкм
D75 = 58.09 мкм D50 = 36.44 мкм D84 = 66.61 мкм D90 = 74.16 мкм D97 = 89.44 мкм



(б)

D03 = 5.035 мкм D06 = 10.59 мкм D10 = 14.08 мкм D16 = 17.41 мкм D25 = 21.38 мкм
D75 = 51.60 мкм D50 = 33.37 мкм D84 = 59.16 мкм D90 = 65.26 мкм D97 = 75.95 мкм



(в)

Рисунок 5.28 – Гранулометрический состав гидроксида алюминия, полученного после 4 стадий декомпозиции с добавлением 0,3 г/дм³ активной затравки (а); после 16 стадий декомпозиции (б); и после 20 стадий декомпозиции (в)

Далее было изучено влияние на степень разложения и гранулометрический состав продукт добавка активной байеритовой затравки

в количестве $0,6 \text{ г/дм}^3$. На рисунке 5.29 показаны результаты исследовательских испытаний по использованию синтетической активной затравки в количестве $0,6 \text{ г/дм}^3$ на степень разложения раствора и изменение гранулометрического состава осадка в течение 18 стадий. Методика подачи активной затравки была аналогична использованию байеритовой активной затравки в количестве $0,1$ и $0,3 \text{ г/дм}^3$.

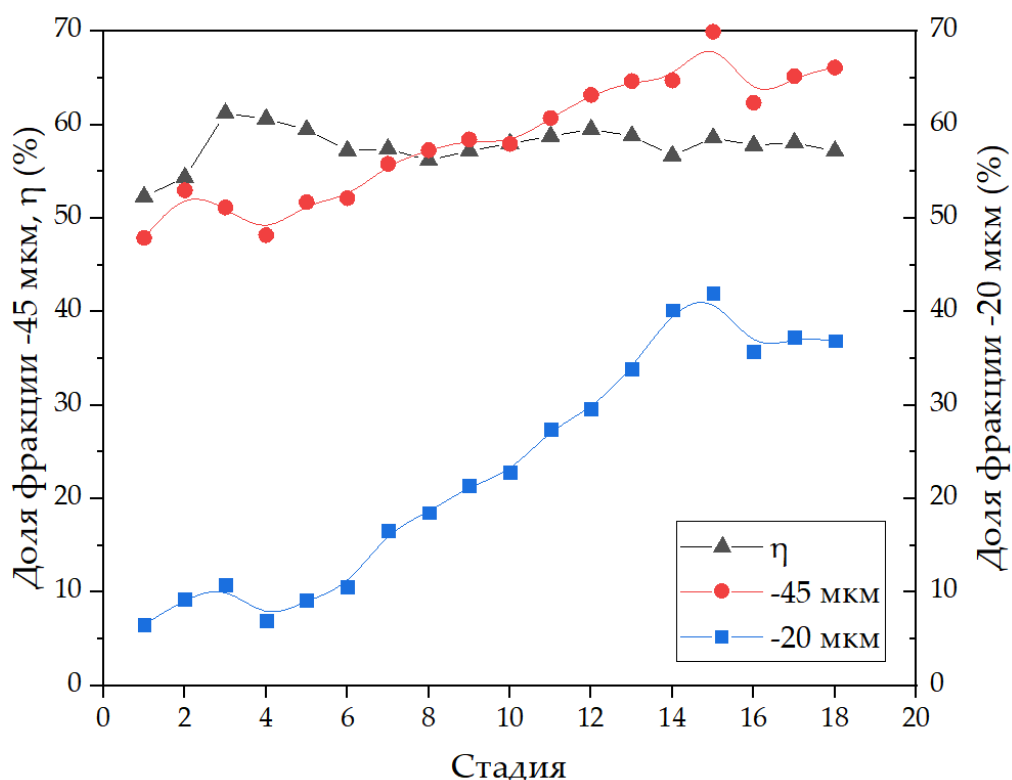


Рисунок 5.29 – Результаты исследовательских испытаний по разложению полусинтетического щелочно-алюминатного раствора с добавлением активной затравки в количестве $0,6 \text{ г/дм}^3$ ($T_{\text{нач}} = 64 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{O}_\text{к} = 145 \text{ г/дм}^3$, $\alpha_\text{к} = 1,71 \text{ ед.}$)

Результаты, представленные на рисунке 5.29, указывают на то, что двукратное увеличение количества активной затравки не приводит к существенному повышению степени разложения раствора. Средняя степень разложения раствора за исключением первой стадии составила $57,9 \%$. Выведение мелких фракций в течение первых 6 стадий позволяло стабилизировать гранулометрический состав осаждаемого гидроксида

алюминия. Но после начала выделения крупных фракций в продукцию и исключения выделения мелких фракций, начиналось резкое переизмельчение продукта. После 15 стадий доля фракции менее 20 мкм достигла 40 %, а доля фракции менее 45 мкм – 70 %. Начиная с 16-й стадии повысили начальную температуру до 67 %, что позволило несколько стабилизировать гранулометрический состав, но в отличии от испытаний с количеством активной затравки 0,3 г/дм³, снижения доли фракции менее 20 мкм не наблюдали, что может говорить о недостаточно высокой температуре при таком количестве активной затравки для эффективного использования агломерации.

На рисунке 5.30 показаны микрофотографии получаемого на разных стадиях гидроксида алюминия. Очевидно, что на начальных стадиях образуется большое количество мелкодисперсных частиц, которые не успевают агломерироваться и становятся самостоятельной фазой, приводящей к интенсивному образованию мелких частиц. Добавление такого же количества активной затравки на каждой стадии постоянно усиливают данный эффект, не давая частицам вырасти. На 15-й стадии начальная температура была повышена, что позволило сократить количество вновь образующихся мелких частиц за счет растворения и агломерации. На рисунке 5.30в отчетливо видны агломераты, состоящие из большого числа мелких частиц. Крупные частицы тоже имеют неправильную форму и большое количество центров кристаллизации. Поэтому данная затравка приводила к интенсивному разложению раствора (до 59 % после 48 ч декомпозиции). Однако наличие мелких частиц и большое количество дефектов приводило к проблемам с фильтрацией, как и в случае с добавкой активной затравки в количестве 0,3 г/дм³.

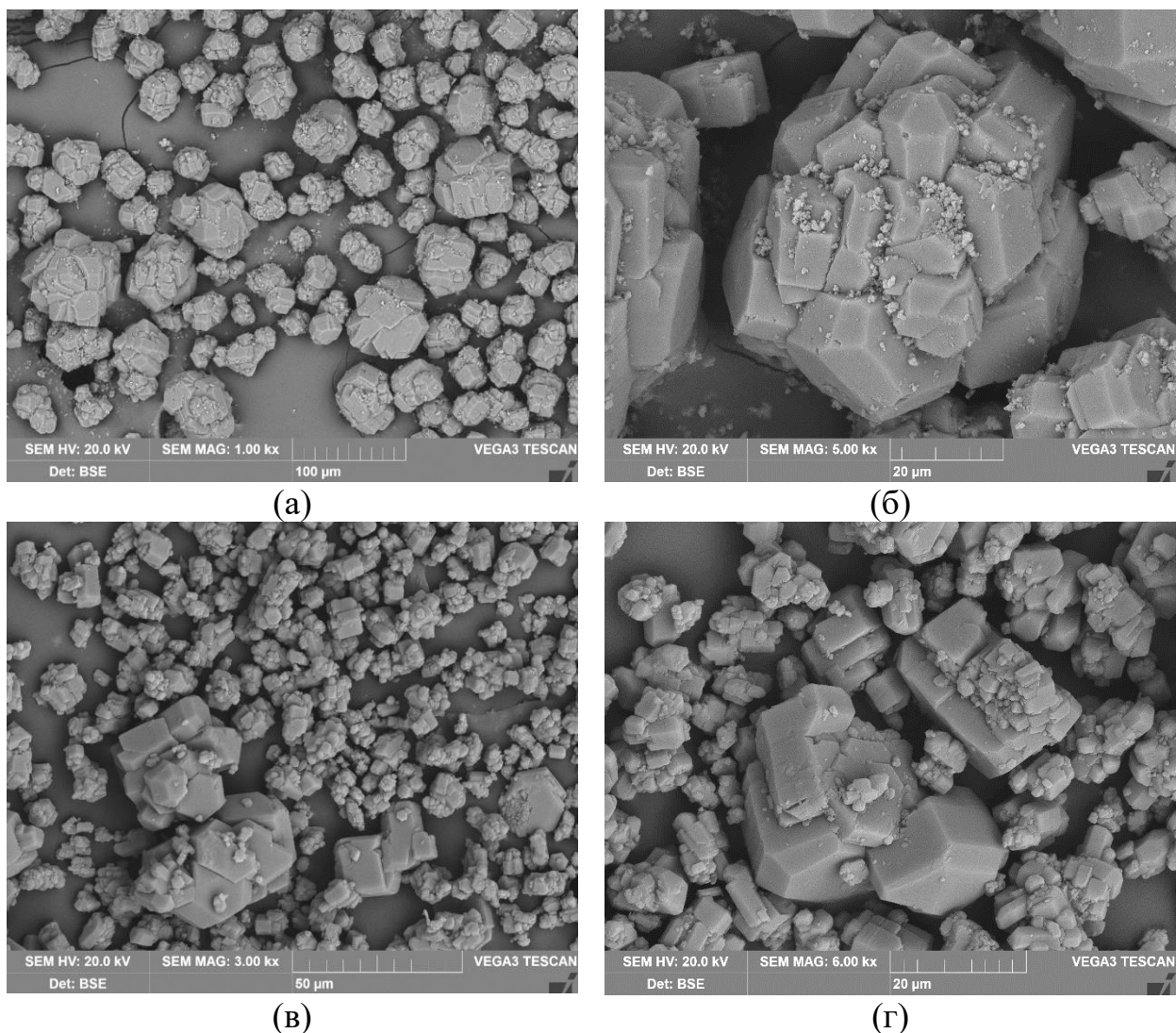
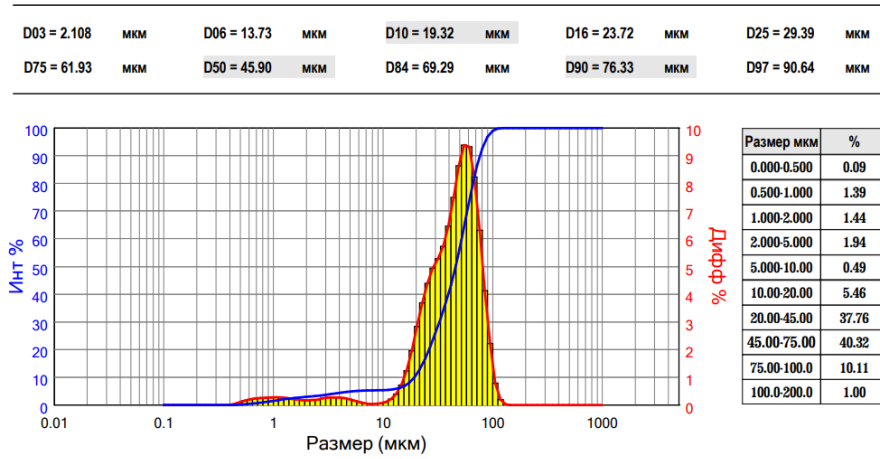


Рисунок 5.30 – СЭМ-изображения гидроксида алюминия, полученного после 4 стадий декомпозиции с добавлением $0,6 \text{ г/дм}^3$ активной затравки (а)-(б); и после 15 стадий (в)-(г)

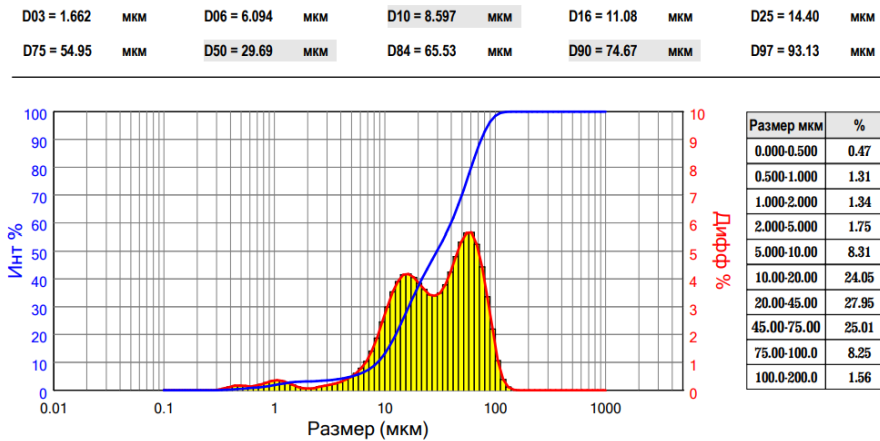
Гранулометрический состав, продуктов, полученных на разных стадиях декомпозиции с добавлением активной затравки в количестве $0,6 \text{ г/дм}^3$, определенный при помощи лазерной дифракции показан на рисунке 5.31.

Видно, что после 4 стадий декомпозиции начинает появляться большое количество мелких фракций. После 16 стадий распределение уже становится бимодальным, что связано с преимущественным ростом мелких частиц. Средний размер частиц и количество мелких фракций значительно больше, чем при использовании $0,3 \text{ г/дм}^3$ синтетической активной затравки, что и

позволяло добиваться быстрого разложения раствора. Удельная площадь поверхности затравки, определенная методом БЭТ, после 16 стадий превышает 1,2 м²/г, тогда как после 4 стадий она составляла примерно 0,3 м²/г.



(а)



(б)

Рисунок 5.31 – Гранулометрический состав гидроксида алюминия, полученного после 4 стадий декомпозиции с добавлением 0,6 г/дм³ активной затравки (а); после 16 стадий декомпозиции (б)

Значение общей поверхности затравки ($S_{\text{общ}}$) становится выше 1000 м²/м³ раствора, тогда $\Delta C/S_{\text{общ}}$ уменьшается до 0,1 г/м², что значительно снижает эффективность агломерации и приводит к переизмельчению

продукта. Таким образом, необходимо постоянно контролировать общую поверхность затравки путем снижения ЗО, повышения температуры, выведения мелкодисперсных частиц.

Повышение температуры после 16-й стадии приводило к постепенному слиянию двух мод. Однако из-за вывода продукционного гидроксида и роста большого количества фракции +20 -45 мкм средний размер частиц продолжал уменьшаться.

Изучено влияние на степень разложения и гранулометрический состав продукта добавление активной затравки в количестве 0,9 г/дм³ при начальной температуре 70 °С. На рисунке 5.32 показаны результаты исследовательских испытаний по использованию активной затравки в количестве 0,9 г/дм³ на степень разложения раствора и изменение гранулометрического состава осадка в течение 11 стадий при начальной температуре 70 °С. Методика подачи активной затравки была аналогична использованию активной затравки в количестве 0,1 и 0,3 г/дм³.

Результаты, представленные на рисунке 5.32, показывают, что трехкратное увеличение количества активной затравки, но при 70 °С, не приводит к существенному повышению степени разложения раствора. Средняя степень разложения раствора составила 54,9 %. Выведение мелких фракций в течение первых 6 стадий позволяло стабилизировать гранулометрический состав осаждаемого гидроксида алюминия. Но после начала выделения крупных фракций в продукцию и исключения выделения мелких фракций, начиналось резкое переизмельчение продукта. После 6 стадий доля фракции менее 20 мкм составляла 10 %, а доля фракции менее 45 мкм – 40 %. После 11 стадий доля фракции менее 20 мкм достигла 24 %, а доля фракции менее 45 мкм – 55 %.

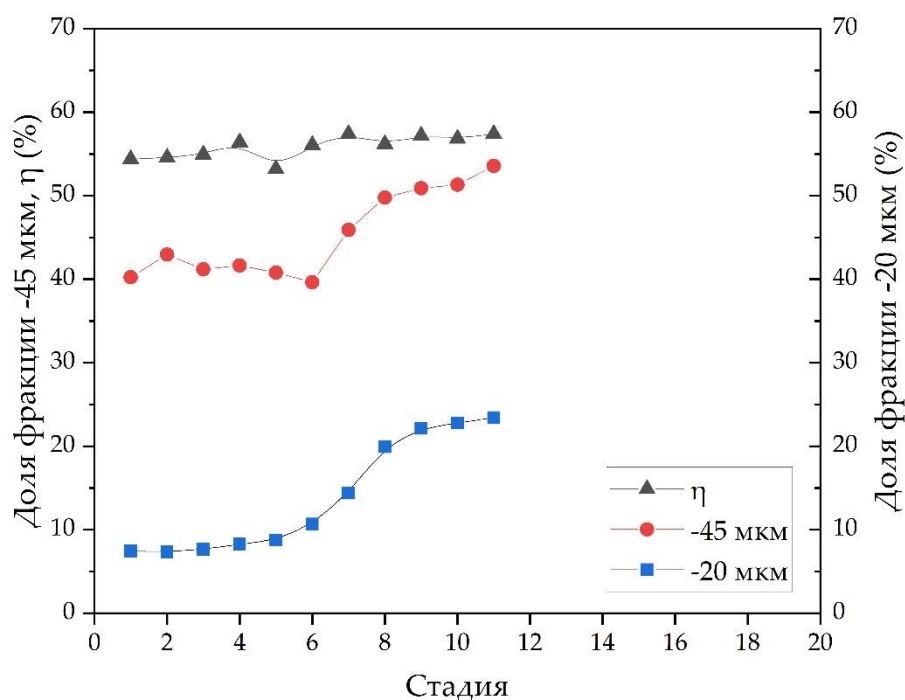
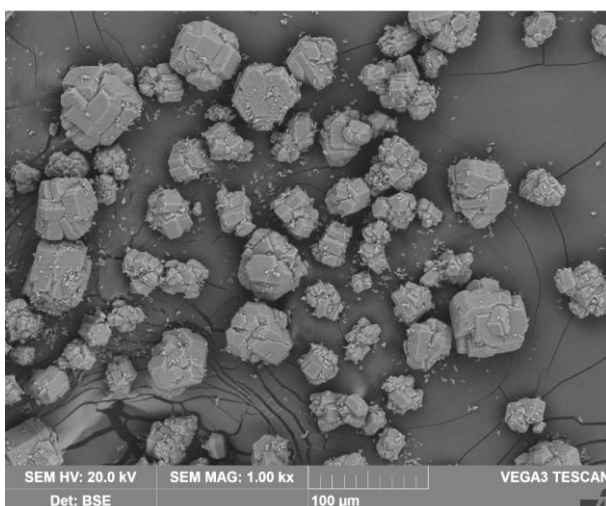
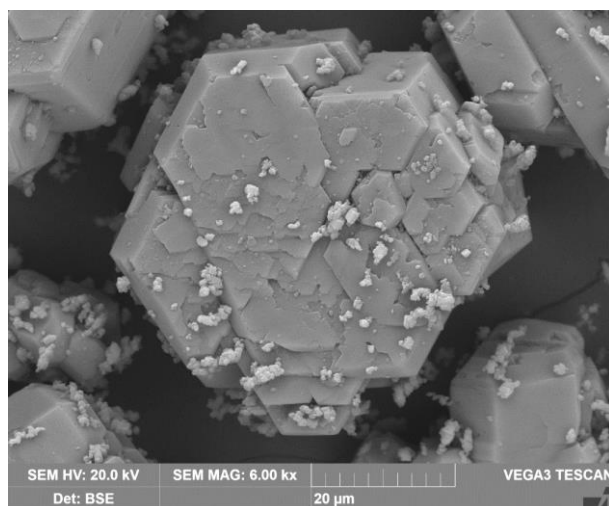


Рисунок 5.32 – Результаты исследовательских испытаний по разложению полусинтетического щелочно-алюминатного раствора с добавлением активной затравки в количестве $0,9 \text{ г/дм}^3$ ($T_{\text{нач}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{O}_k = 145 \text{ г/дм}^3$, $\alpha_k = 1,71 \text{ ед.}$)

На рисунке 5.33 показаны микрофотографии получаемого после 6 стадий осадка. Видно, что появляется большое количество мелких частиц как на поверхности крупных агломератов, так и в виде самостоятельной фазы. Отсутствие вывода этих частиц в дальнейшем приводит к переизмельчению осадка. Также видно, что крупная частица, на поверхности которой закреплялись частицы активной затравки, имеет большое количество ступеней, которые являются центрами кристаллизации. Возможно, что исключение постоянного ввода активной затравки или варьирование ее количества при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ может быть эффективным методом подавления процесса переизмельчения, так как постоянное введение большого количества активной затравки ведет к накоплению фракции менее 20 мкм , не успевающей агломерироваться.



(a)



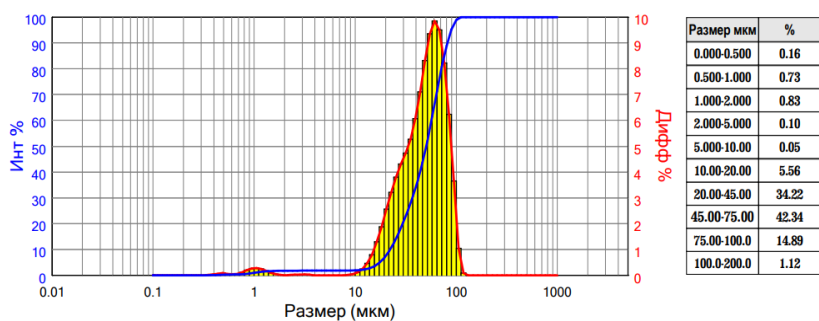
(б)

Рисунок 5.33 – СЭМ-изображения гидроксида алюминия, полученного после 4 стадий декомпозиции с добавлением $0,9 \text{ г/дм}^3$ активной затравки при начальной температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (а)-(б)

Данные сканирующей электронной микроскопии также подтверждаются результатами измерения гранулометрического состава образцов, полученных на разных стадиях декомпозиции в присутствии активной затравки при начальной температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 5.34).

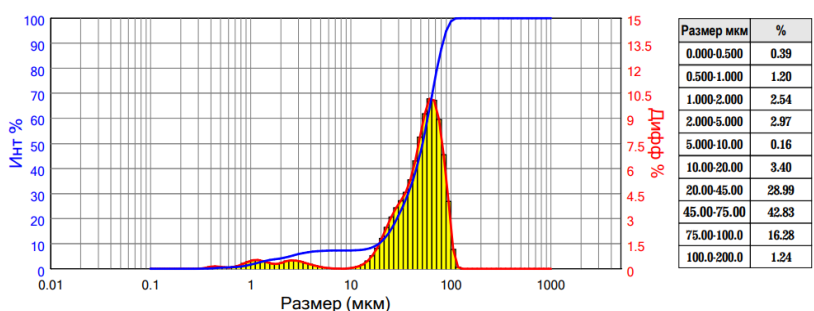
После 2 стадий декомпозиции гранулометрический состав практически не отличался от продукта, получаемого без введения активной затравки (рисунок 5.18), однако уже после 6 стадий появляется значительное количество фракции менее 2 и менее 5 мкм, которые затем начинают интенсивно расти. Уже после 10 стадий наблюдается значительное количество мелких фракций. Без вывода данного мелкодисперсного продукта кривая распределения частиц, так же как и в предыдущих испытаниях при начальной температуре $64 \text{ }^\circ\text{C}$, станет бимодальной.

D03 = 14.70 мкм D06 = 18.70 мкм D10 = 22.14 мкм D16 = 26.63 мкм D25 = 33.16 мкм
D75 = 67.21 мкм D50 = 50.47 мкм D84 = 75.00 мкм D90 = 81.72 мкм D97 = 94.57 мкм



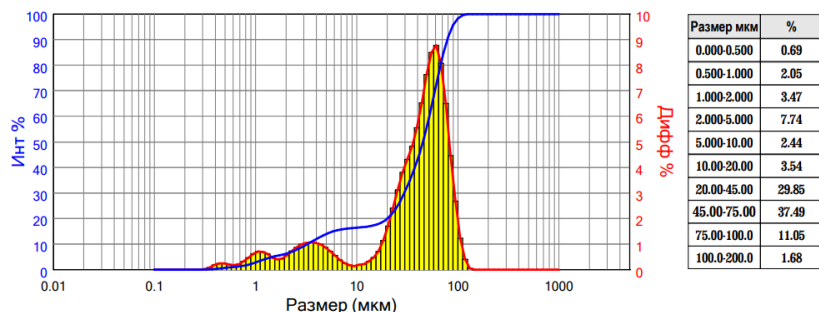
(а)

D03 = 1.357 мкм D06 = 3.131 мкм D10 = 19.13 мкм D16 = 25.46 мкм D25 = 33.20 мкм
D75 = 68.71 мкм D50 = 52.12 мкм D84 = 76.32 мкм D90 = 82.99 мкм D97 = 95.35 мкм



(б)

D03 = 1.042 мкм D06 = 1.917 мкм D10 = 3.265 мкм D16 = 7.768 мкм D25 = 25.33 мкм
D75 = 63.12 мкм D50 = 45.16 мкм D84 = 71.16 мкм D90 = 78.19 мкм D97 = 94.80 мкм



(в)

Рисунок 5.34 – Гранулометрический состав гидроксида алюминия, полученного после 2 стадий декомпозиции с добавлением 0,9 г/дм³ синтетической активной затравки при начальной температуре 70 °С (а); после 6 стадий декомпозиции (б); после 10 стадий (в)

На основании показанных данных можно сделать вывод, что контроль количества фракции менее 5 мкм путем периодического снижения дозировки активной затравки, дальнейшего повышения начальной температуры декомпозиции, введения стадии отделения и агломерации мелкодисперсных частиц может позволить значительно интенсифицировать процесс разложения даже при повышенных температурах со стабилизацией гранулометрического состава продукта.

5.3 Влияние концентрации Na_2O_k на степень разложения раствора при введении активной затравки

Как известно сильное влияние на пересыщение щелочно-алюминатного раствора оказывает концентрация Na_2O_k . Повышение концентрации до 180 г/дм³ и более может значительно сократить степень разложения. С другой стороны, повышение концентрации позволяет повысить съём с 1 м³ раствора, поскольку при сохранении каустического модуля увеличивается и содержание алюминия в растворе. Результаты экспериментов по влиянию на степень разложения количества активной синтетической затравки и концентрации раствора при начальных $\alpha_k = 1,71$ ед., температуре 64 °С и продолжительности 48 ч показаны на рисунке 5.35.

По данным на рисунке 5.35 видно, что повышение концентрации раствора по щелочи приводит к снижению степени разложения. Так повышение концентрации каустической щелочи со 145 г/дм³ до 160 г/дм³ приводит к снижению степени разложения раствора в среднем на 4 % после 48 ч декомпозиции. При добавлении 0,3 г/дм³ активной затравки при начальной концентрации $\text{Na}_2\text{O}_k = 145$ г/дм³ съём с 1 дм³ исходного раствора составил 82,55 г, а при концентрации $\text{Na}_2\text{O}_k = 160$ г/дм³ съём с 1 дм³ раствора

– 84,76 г. При добавлении 0,1 г/дм³ активной затравки при начальной концентрации $\text{Na}_2\text{O}_k = 145$ г/дм³ съём с 1 дм³ раствора составил 78,9 г, а при концентрации $\text{Na}_2\text{O}_k = 160$ г/дм³ съём с 1 дм³ раствора – 81,36 г. Следовательно, небольшое повышение исходной концентрации алюминатного раствора при использовании синтетической активной затравки может быть эффективным методом повышения съёма с 1 дм³ раствора.

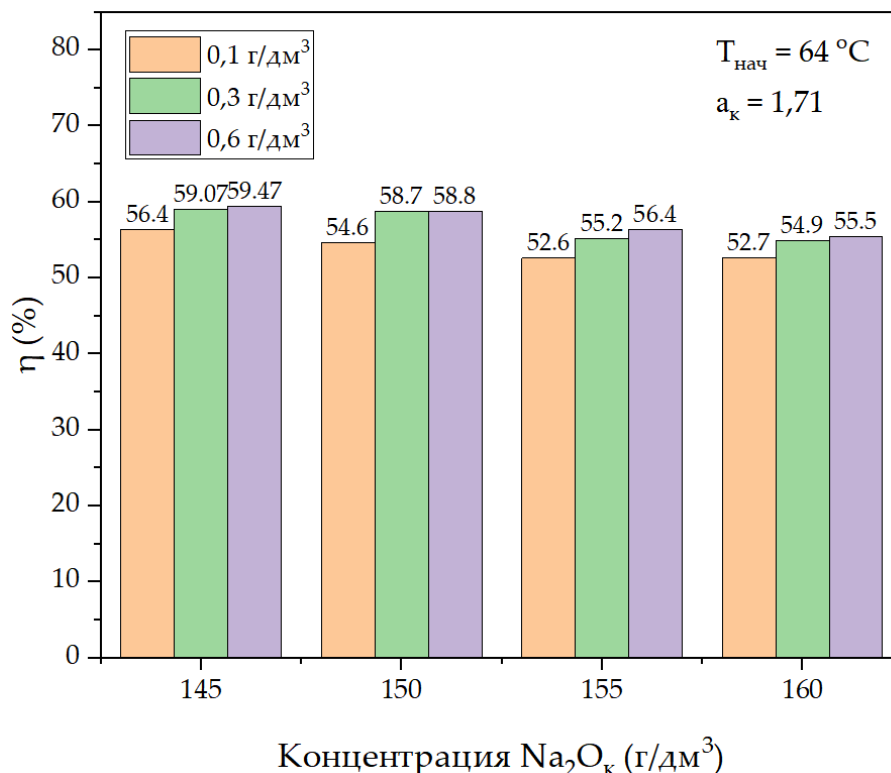


Рисунок 5.35 – Результаты исследовательских испытаний по влиянию на степень разложения количества активной затравки и концентрации раствора при начальных $\alpha_k = 1,71$ ед., начальной температуре 64 °С и продолжительности 48 ч

5.4 Изучение кинетики процесса разложения щелочно-алюминатного раствора при использовании активной байеритовой затравки

5.4.1 Изучение кинетики процесса разложения щелочно-алюминатного раствора при использовании активной байеритовой затравки в количестве 0,1 г/дм³

С целью изучения кинетических закономерностей разложения полусинтетического алюминатного раствора при добавлении активной затравки, проведены опыты по изучению влияния различного количества синтетической затравки и продолжительности декомпозиции на степень разложения при $3O = 5,0$ ед., общей продолжительности 48 ч и начальной температуре $T_{\text{нач}} = 64$ °С, $Na_2O_k = 145$ г/дм³ и начального каустического модуля $\alpha_k = 1,71$ ед. с отбором пробы раствора на анализ каждые 3 ч. На рисунке 5.36 представлены результаты изучения кинетики декомпозиции при использовании синтетической активной затравки в количестве 0,1 г/дм³. Для оценки эффективности добавления активной затравки показаны результаты холостого эксперимента при тех же условиях, но без добавления активной затравки. На графике представлены средние результаты двух параллелей. Отклонение в среднем составило ± 2 %.

Видно, что добавление активной затравки позволяет увеличить скорость разложения раствора по сравнению со свидетелем. Первые 30 ч разница в среднем составляет 2-3 %. После 30 ч наблюдается наибольшая разница в скорости разложения, которая достигает максимального значения в 5,1 % после 36 ч. Степень разложения раствора через 39 ч с добавлением активной затравки составила 50,1 %, без добавления – 45,3 %, что примерно соответствует разложению раствора на 2 участке декомпозиции БАЗа. Таким образом добавление 0,1 г/дм³ синтетической активной затравки практически

равноценно увеличению затравочного отношения в два раза (до 8 ед., согласно статистическим данным БАЗа) при использовании только цеховой затравки. При этом общая поверхность 0,1 г синтетической активной затравки равна 1–3 % от общей поверхности цеховой затравки при $ЗО = 5,0$ ед.

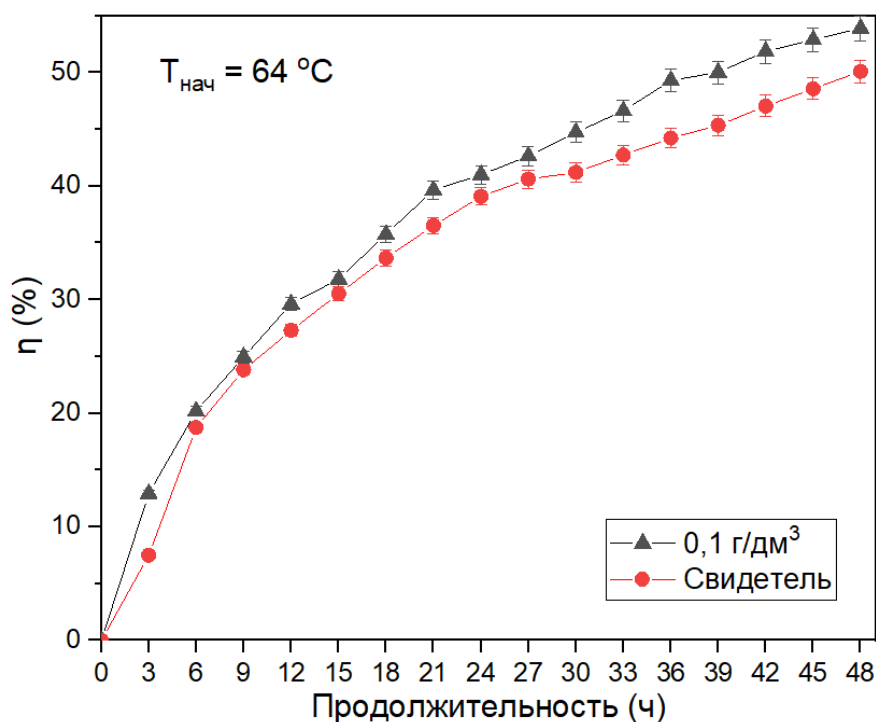


Рисунок 5.36 – Кинетика разложения щелочно-алюминатного раствора при добавлении 0,1 г/дм³ синтетической активной затравки при начальной температуре 64 °C в сравнении со свидетелем, содержащим только цеховую затравку при $ЗО = 5,0$ ед.

На рисунке 5.37 показаны результаты изучения кинетики процесса разложения щелочно-алюминатного раствора при начальной температуре 70 °C при прочих равных условиях. Повышение начальной температуры процесса приводило к сближению кинетических кривых, что говорит о снижении эффективности активной затравки при повышенных температурах. Это также наблюдалось и при экспериментах, описанных в разделе 5.2. По-

видимому, повышение температуры приводит к повышенной агломерации и растворению, полученных при низкой температуре частиц активной затравки, которая состояла из смеси байерита и гиббсита. Данный эффект может быть использован для стабилизации процесса при чрезмерном накоплении мелких частиц затравки. Наибольшая разница в степени разложения по сравнению со свидетелем также достигалась после 30 ч декомпозиции. Так после 39 ч декомпозиции степень разложения раствора при добавлении активной затравки составила в среднем 45,7 %, а без добавления активной затравки – 42,7 %.

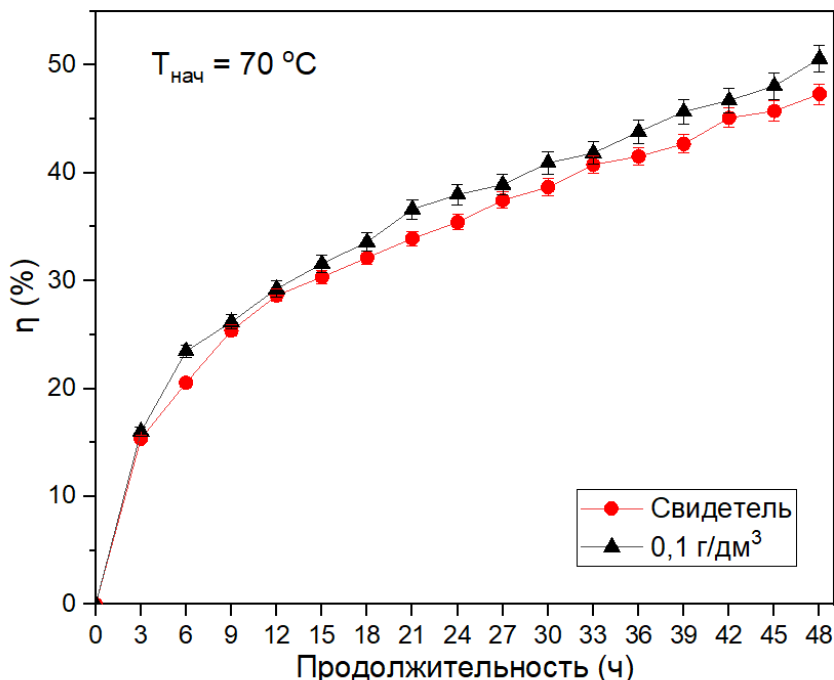


Рисунок 5.37 – Кинетика разложения щелочно-алюминатного раствора при добавлении 0,1 г/дм³ активной затравки при начальной температуре 70 °С в сравнении со свидетелем, содержащим только цеховую затравку при $3\text{O} = 5,0$

ед.

5.4.2 Изучение кинетики процесса разложения щелочно-алюминатного раствора при использовании $1,0 \text{ г/дм}^3$ активной синтетической затравки

С целью изучения кинетических закономерностей разложения полусинтетического алюминатного раствора при добавлении активной затравки в количестве 1 г/дм^3 , проведены эксперименты по изучению влияния продолжительности декомпозиции на степень разложения при $3O = 5,0 \text{ ед.}$, общей продолжительности 72 ч и начальной температуре $T_{\text{нач}} = 64 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{O}_k = 145 \text{ г/дм}^3$ и начального каустического модуля $\alpha_k = 1,71 \text{ ед.}$ с отбором пробы раствора на анализ каждые 3 ч . Результаты кинетических исследований показаны на рисунке 5.38. Для оценки эффективности добавления активной затравки показаны результаты холостого эксперимента при тех же условиях, но без добавления активной затравки. На графике представлены средние результаты двух параллелей. Отклонение в среднем составило $\pm 2,5 \%$.

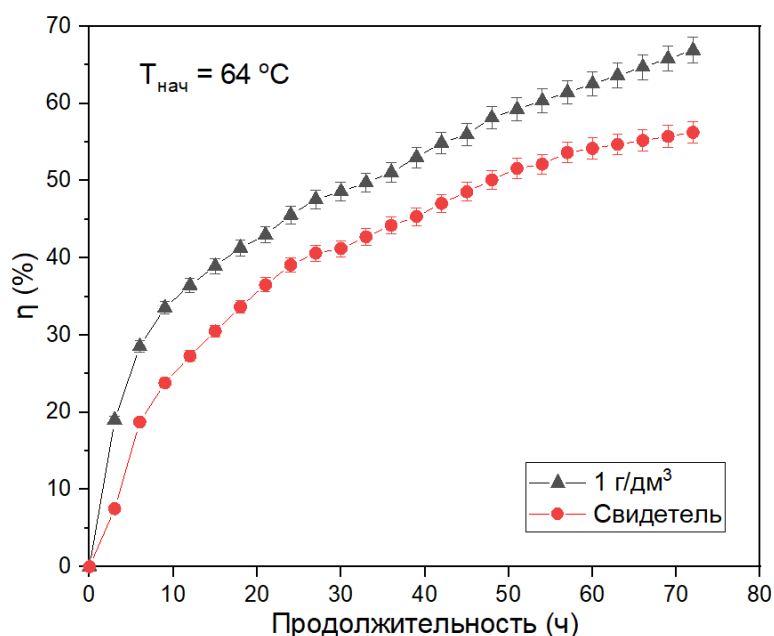


Рисунок 5.38 – Кинетика разложения щелочно-алюминатного раствора при добавлении $1,0 \text{ г/дм}^3$ активной затравки

Как видно по данным, представленным на рисунке 5.38, добавление 1,0 г/дм³ активной затравки значительно увеличивает скорость разложения раствора. После 33 ч степень разложения раствора уже составляла 50,1 %, а после 39 ч степень разложения достигала 53,0 %, против 45,3 % для свидетеля. После 72 ч степень разложения без активной затравки достигла 56,2 %, а с активной затравкой – 66,9 %, что позволяет получать оборотный раствор с каустическим модулем 5,4 ед. Очевидно, что столь быстрое разложение способствует образованию большого количества мелких фракций, что приводит к быстрому переизмельчению продукта в течение нескольких стадий. Гранулометрический состав гидроксида алюминия, полученный в конце эксперимента с добавлением 1 г/дм³ активной затравки при температуре 64 °С показан на рисунке 5.39.

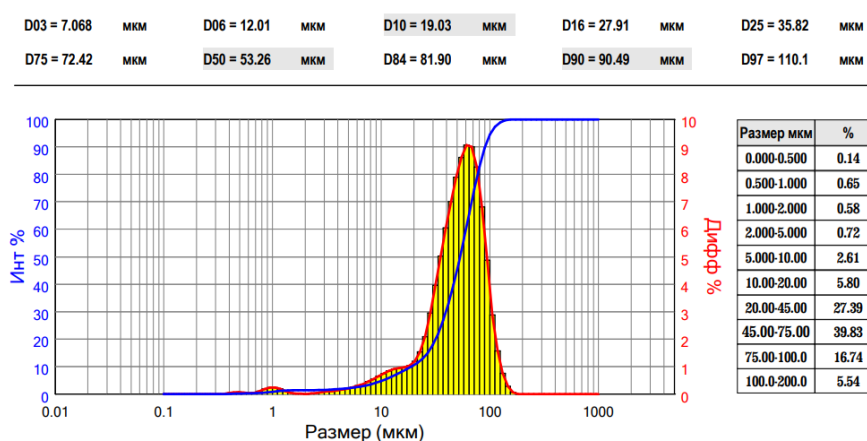


Рисунок 5.39 – Гранулометрический состав гидроксида алюминия, полученного после декомпозиции с добавлением 1,0 г/дм³ активной затравки при начальной температуре 64 °С

На рисунке 5.40 показаны кинетические кривые разложения полусинтетического щелочно-алюминатного раствора при добавлении 1,0 г/дм³ активной затравки при начальной температуре 70 °С при прочих равных условиях с экспериментами, показанными на рисунке 5.39.

Аналогично опытам с добавлением $0,1 \text{ г/дм}^3$ активной затравки при повышенных температурах наблюдается снижение эффективности активной затравки, однако степень разложения все равно оказывается в среднем на 4,4 % выше, чем для свидетеля. Наибольшее различие в степени разложения наблюдается в первые сутки, затем разница начинает снижаться, что, по-видимому, связано с интенсивной агломерацией мелких частиц при повышенной температуре, приводящей к снижению поверхности. После 39 ч с добавлением активной затравки степень разложения раствора достигала 47,3 % против 42,7 % для свидетеля. Как было показано на рисунке 5.32 выведение мелких фракций затравки позволяет стабилизировать гранулометрический состав даже при столь интенсивном разложении раствора.

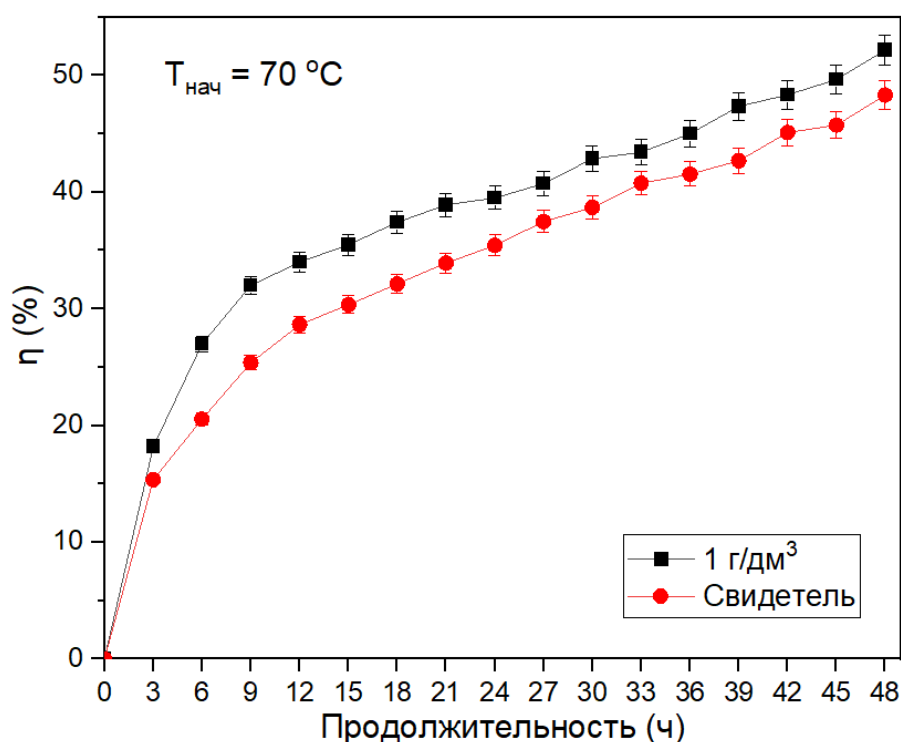


Рисунок 5.40 – Кинетика разложения щелочно-алюминатного раствора при добавлении $1,0 \text{ г/дм}^3$ активной затравки при начальной температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$ в сравнении со свидетелем, содержащим только цеховую затравку при $\text{ЗО} = 5,0$

ед.

На рисунке 5.41 показана микрофотография частиц гидроксида алюминия, полученного после 48 ч декомпозиции синтетического алюминатного раствора с добавлением 1 г/дм³ активной затравки. На верхней части рисунка можно наблюдать рост прикрепившихся мелких частиц активной затравки на поверхности цеховой затравки. Постепенно укрупняясь, они начинают образовывать двойники кристаллов гиббсита.

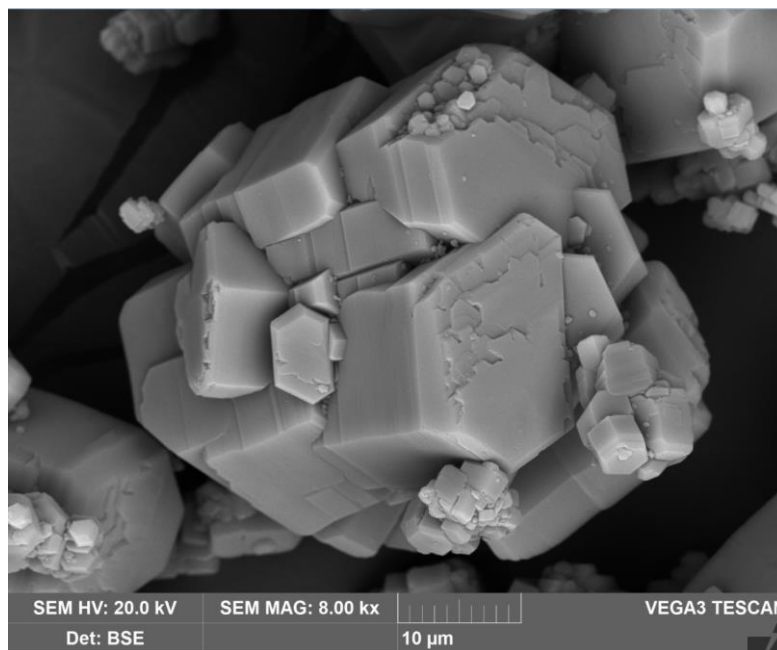


Рисунок 5.41 – СЭМ-изображения гидроксида алюминия, полученного после 48 ч декомпозиции с добавлением 1,0 г/дм³ активной затравки при начальной температуре 70 °С

5.5 Выводы по пятой главе

На основании проведенных исследований по использованию активной затравки для повышения продуктивности при разложении щелочно-алюминатного раствора можно сделать следующие основные выводы:

1. Использование активной затравки, содержащей байерит, в количестве 20-40 г/дм³ позволяет достигать 50 % степени разложения щелочно-алюминатного раствора при 35 °С за 8 ч. Столь быстрое разложение раствора объясняется развитой удельной площадью поверхности активной затравки – более 32 м²/г против 0,1-1 м²/г для цеховой затравки. Однако повышенное разложение раствора и высокие температуры приводят к разрушению хлопьевидной структуры активной затравки из-за растворения байерита.

2. Использование байеритовой активной затравки и пульпы, полученной при разложении разбавленного в два раза водой алюминатного раствора, позволяет существенно повысить степень разложения раствора. Добавка 0,1 г/дм³, 0,3 г/дм³ и 0,6 г/дм³ активной затравки позволяет после 48 ч при начальной температуре 64 °С и концентрации, соответствующей заводских растворам, достигать степени разложения раствора равной в среднем после 20 стадий 55,0 %, 56,4 % и 57,9 %, соответственно. При проведении экспериментов без добавления активной затравки при прочих равных условиях степень разложения раствора в среднем после 20 стадий составила 49,8 %.

3. Использование активной затравки в количестве 0,1 г/дм³ позволило стабилизировать гранулометрический состав продукта в течение 20 стадий декомпозиции. Изучение микрофотографий осадка позволило выявить, что мелкие частицы, образующиеся в результате добавления активной затравки в твердом виде или в виде пульпы, адсорбируются на поверхности цеховой затравки, преимущественно в местах стыка двойников кристаллов гиббсита, и при дальнейшем выделении гидроксида алюминия из раствора образует с цеховой затравкой агломераты, что и позволяет резко сократить количество мелких частиц без переизмельчения продукта.

4. Использование активной затравки в количестве 0,3 г/дм³ и 0,6 г/дм³ и выше после 5–10 стадий декомпозиции при постоянном введении активной

затравки приводит к переизмельчению продукта с появлением бимодального распределения размеров частиц. Однако вывод мелкодисперсных частиц и повышение начальной температуры раствора могут быть использованы для повышения стабильности гранулометрического состава и при данном количестве затравки, что требует проведения дополнительных исследований.

5. Повышение концентрации каустической щелочи в исходном алюминатном растворе со 145 г/дм^3 до 160 г/дм^3 при всех добавках синтетической активной затравки приводило к снижению степени разложения раствора после 48 ч в среднем на 4 %. Однако съём глинозема с 1 м^3 при этом повысился в среднем на 2–2,5 г.

6. Использование активной затравки в количестве $0,1 \text{ г/дм}^3$ при начальной температуре $64 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет увеличить скорость разложения раствора по сравнению со свидетелем. Первые 30 ч разница в среднем составляет 2–3 %. После 30 ч наблюдается наибольшая разница в скорости разложения, которая достигает максимального значения в 5,1 % после 36 ч. Степень разложения раствора через 39 ч с добавлением активной затравки составила 50,1 %, без добавления – 45,3 %

7. Повышение начальной температуры процесса при использовании $0,1 \text{ г/дм}^3$ до $70 \text{ }^\circ\text{C}$ приводило к сближению кинетических кривых, что говорит о снижении эффективности активной затравки при повышенных температурах. По-видимому, повышение температуры приводит к повышенной агломерации и растворению, полученных при низкой температуре частиц активной затравки, которая состояла из смеси байерита и гиббсита. Данный эффект может быть использован для стабилизации процесса при чрезмерном накоплении мелких частиц затравки. Наибольшая разница в степени разложения по сравнению со свидетелем также достигалась после 30 ч декомпозиции. Так после 39 ч декомпозиции степень разложения раствора при добавлении активной затравки составила в среднем 45,7 %, а без добавления активной затравки – 42,7 %.

8. Использование $1,0 \text{ г/дм}^3$ активной затравки значительно увеличивает скорость разложения раствора. После 33 ч разложение раствора уже составляла 50 %, а после 39 ч степень разложения достигала 53 %, против 45,3 % для свидетеля. После 72 ч декомпозиции степень разложения раствора с активной затравкой достигала 66,9 %, что позволяет получить обратный раствор с каустическим модулем более 5 ед. для повышения эффективности электровосстановления железосодержащих минералов.

9. Использование $1,0 \text{ г/дм}^3$ активной затравки при начальной температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$ при прочих равных условиях наибольшее различие в степени разложения наблюдается в первые сутки, затем разница начинает снижаться, что, по-видимому, связано с интенсивной агломерацией мелких частиц при повышенной температуре, приводящей к снижению поверхности. После 39 ч с добавлением активной затравки степень разложения раствора достигала 47,3 % против 42,7 % для свидетеля.

ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ БОКСИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА И ОЦЕНКА ЕЕ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

На основании выполненных исследований с учетом различных вариантов восстановительного выщелачивания может быть предложено несколько принципиальных аппаратурно-технологических схем. Но, на наш взгляд, наиболее интересной, особенно с экономической точки зрения представляется технология с применением электролиза для восстановления основных минералов бокситов перед или во время выщелачивания в зависимости от природы боксита. Так, например, при использовании гиббситовых бокситов алюминий будет полностью выщелачиваться во время электролиза, а для бемитовых и диаспоровых низкокачественных бокситов электролиз целесообразно совмещать с операцией предварительного обескремнивания.

Помимо восстановительного выщелачивания технология переработки боксита, которая, по сути, представляет модифицированный цикл Байера, будет включать:

- операцию дробления и измельчения боксита перед выщелачиванием;
- отделение алюминатного раствора от твердого остатка выщелачивания сгущением или фильтрацией, а также последующую промывку остатка с разбавлением алюминатного раствора промывной водой;
- декомпозицию щелочно-алюминатного раствора с применением активной затравки, что необходимо для получения высокомолекулярных растворов пригодных для восстановительного выщелачивания.

С целью повышения каустического модуля, особенно при использовании низкокачественных бокситов, целесообразно использовать

высокие Ж:Т на предварительном обескремнивании боксита высокомолекулярным раствором, который затем делится на раствор идущий на выщелачивание боксита и раствор для осаждения ГАСН. Тогда после осаждения ГАСНа раствор обескремнивания можно смешать с обратным раствором, полученным после упаривания маточного раствора декомпозиции, и таким образом получить раствор с каустическим модулем более 8 ед.

6.1 Технология переработки боксита СТБР с применением электролиза для восстановления гематита и шамозита в высокомолекулярном обратном щелочно-алюминатном растворе

На рисунке 6.1 представлена принципиальная технологическая схема, которая предлагается на основании проделанных исследований для переработки боксита Среднего Тимана. Данная технология включает на первой стадии дробление и мокрое измельчение боксита, аналогично тому, как сейчас перерабатывается данный боксит на заводе РУСАЛ – Каменск-уральский (УАЗ). После мокрого размола, куда поступает только обратный раствор после выпарки, полученная пульпа объединяется с раствором обескремнивания. Таким образом, отношение Ж:Т пульпы становится 10 к 1, что благоприятно для извлечения на стадии предварительного обескремнивания более 50-60 % кремнезема при минимальном соизвлечении алюминия (<10 %) при данном каустическом модуле. После предварительного обескремнивания пульпа отправляется на сгущение, которое предлагается объединить с электролитическим восстановлением минералов железа. Продолжительность операции электролиза будет зависеть от объема аппаратов и потока пульпы.



Рисунок 6.1 – Принципиальная технологическая схема переработки боксита с использованием электролитического восстановления минералов железа

Так как при выдержке более 1 ч сильно снижается эффективность электролиза, то желательного произвести расчет на 0,5–1,0 ч, что достаточно для завершения процесса сгущения особенно при использовании флокулянта. Верхний слив сгустителя, содержащий порядка 2/3 раствора затем, отправляется на автоклавное обескремнивание в присутствии затравки из ГАСНа. После осаждения ГАСНа и отделения твердой фазы раствор возвращается на обескремнивание новых порций боксита. Учитывая определенный поток и ограниченную растворимость бемита, модуль раствора зафиксирован на одном уровне, примерно равному растворимости бемита в условиях предварительного обескремнивания.

Нижний слив сгустителя, представляющий собой стандартную пульпу процесса Байера, отправляется на автоклавное выщелачивание для получения алюминатного раствора с каустическим модулем 1,6–1,7 ед. Полученная пульпа затем разбавляется промывной водой и подвергается сгущению или фильтрации для отделения шлама от алюминатного раствора. Выход шлама составит 35–40 % от исходной массы боксита, а содержание железа в данном шламе будет достигать 55–60 % при минимальном содержании Na, что позволит получать из него ценные продукты. Алюминатный раствор, в случае сгущения, проходит дополнительно контрольную фильтрацию, после чего отправляется на декомпозицию с добавлением активной затравки, что позволит ускорить разложение раствора при сохранении гранулометрического состава продукта. Чтобы добиться каустического модуля в маточном растворе более 5 ед. необходимо вести процесс более 72 ч при постоянном понижении температуры вплоть до 40 °С. Это требует большего объема оборудования, но съем с каждого литра раствора увеличится до 90–95 г против 65–70 г на действующем производстве. Аналогично действующему производству весь гидроксид алюминия после декомпозиции делится на крупную фракцию в продукцию и мелкую в затравку, доля которой составляет порядка 70–80 %. Продукционный

гидроксид после отмывки от маточного раствора отправляется на кальцинацию для получения глинозема. Маточный раствор, после отделения от гидроксида алюминия, отправляется на выпарку для повышения концентрации Na_2O_k в растворе со 150–160 г/дм³ до 330–350 г/дм³. После выпарки раствор может быть снова отправлен на выщелачивание новых порций боксита.

Балансовые испытания по декомпозиции с использованием активной затравки, содержащей байерит, на действующем производстве запланированы на август 2023 г.

6.2 Установка для получения активного, содержащего байерит, гидроксида алюминия в промышленных масштабах

Основными показателями, определяющими эффективность использования активной затравки в промышленных масштабах, являются скорость ее получения и расход реагентов. Как было показано в 5 главе, в лабораторных масштабах синтетическую активную затравку получали путем разложения щелочно-алюминатного раствора, в который добавляли 7 г/дм³ реагента, в течение 15 ч при температуре 35 °С. При этом раствор успевал разложиться примерно на 40 %. Повышение температуры процесса может позволить увеличить как скорость разложения, так и снизить затраты на охлаждение раствора. Поэтому в промышленных масштабах для получения синтетической активной затравки, обладающей теми же затравочными свойствами, можно воспользоваться методом быстрого разложения раствора на первой стадии (в течение нескольких часов) с последующим использованием продукта для разложения десятикратного объема раствора. Как было показано в главе 5, двухстадийная синтетическая затравка

сохраняет свои свойства. Повышение скорости разложения на первой стадии может быть достигнуто за счет увеличения начальной температуры до 50 °С и увеличения количества реагента до 75 г/дм³. В результате раствор может быть разложен за 2 ч на 30 % при постоянном перемешивании. Активная заправка, полученная после 2 ч разложения, обладает очень высокой удельной площадью поверхности (более 30 м²/г) и может быть использована в количестве 10 г/дм³ для разложения на 40 % новых порций раствора при начальной температуре 50 °С за 8 ч. На основании этого может быть предложена следующая аппаратурно-технологическая схема приготовления активной синтетической заправки на 2 участке БАЗа (рисунок 6.2) при потоке алюминатного раствора 700 м³/ч.

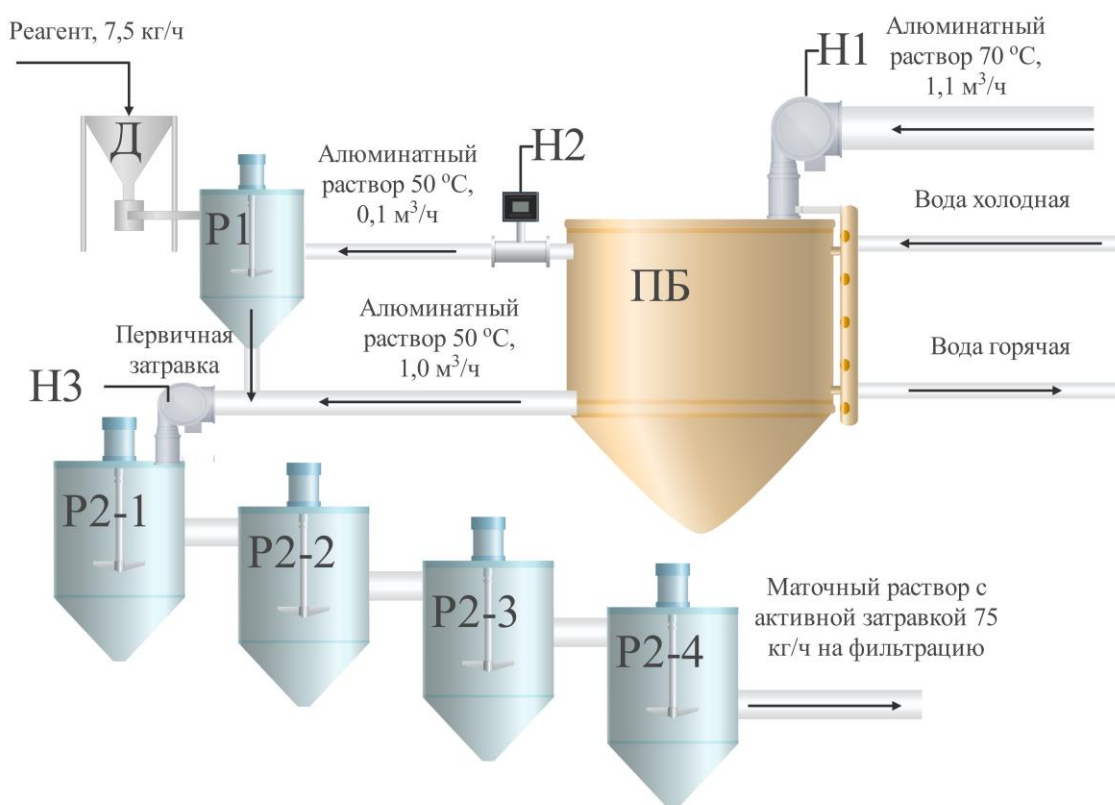


Рисунок 6.2 – Аппаратурно-технологическая схема приготовления активной заправки на участке с потоком алюминатного раствора 700 м³/ч

Охлажденный алюминатный раствор поступает при помощи насоса Н1 в приемный бак ПБ объемом более 5 м³, где за счет выдержки и/или наличия водоохлаждаемого теплообменника раствор охлаждается до 50 °С. Часть охлажденного алюминатного раствора (0,1 м³/ч) затем подается при помощи насоса с регулируемой скоростью подачи Н2 в реактор Р1 для образования первичной активной затравки, куда также при помощи дозатора Д загружается реагент. За счет высокой температуры и большого количества соли раствор быстро разлагается с образованием гиббсит-байеритовой затравки. Полученная пульпа затем подается в реактор Р2-1, где она смешивается с оставшейся частью охлажденного до 50 °С алюминатного раствора в количестве 1 м³/ч. Для протекания наиболее полного разложения раствора без ухудшения затравочных характеристик пульпа проходит несколько реакторов, чтобы общая продолжительность декомпозиции составила 8 ч. Полученная пульпа, содержащая порядка 75 кг/м³ активной затравки, отправляется на фильтр, где отделяется от маточного раствора цеховой затравочный гидроксид алюминия для последующей подачи в головные декомпозеры.

В дальнейшем, после проведения исследовательских испытаний на промышленных растворах и возможности стабилизации гранулометрического состава продукта при большем количестве активной затравки, предложенная схема будет доработана.

6.3 Оценка экономической эффективности предлагаемой технологии переработки бокситов

Для оценки экономической эффективности предлагаемой технологии провели расчет себестоимости производства глинозема на уральских

алюминиевых заводах по данным на 2023 год в базовом варианте, варианте с использованием для восстановления порошка железа и варианте с электролитическим восстановлением железа. Цены на порошок железа взяли по нижней границе в 50000 руб. Норма расхода железного порошка для восстановления 50 % гематита боксита до магнетита составляет 2 % от массы боксита. Расход электроэнергии на восстановление 1 т Fe (+3) до Fe (+2) при выходе по току 80 % составляет 1050 кВт·ч [156]. Так как для 100 % выхода магнетита нужно восстановить лишь треть железа до степени окисления +2, а содержание магнетита в твердом остатке электролиза не превышало 50 % при содержании железа в боксите 196 кг/т, то затраты электроэнергии на восстановление железа (+3) в 1 т боксита составят $1050 * 0,196 * 0,5 / 3 = 34,3$ кВт·ч. За счет внедрения восстановительного выщелачивания степень извлечения глинозема увеличится для боксита Среднего Тимана в среднем на 10 %, что означает снижение затрат на сырье и основные материалы. За счет увеличения извлечения глинозема из боксита также снизятся соответственно затраты на острый пар при выщелачивании. За счет выведения части красного шлама в продукцию сократятся расходы на эксплуатацию шламовых полей. Результаты расчета себестоимости для трех вариантов приведены в таблице 6.1.

6.3.1 Расчёт инвестиций

Для строительства нового цеха выщелачивания на УАЗе из 82 единиц основного оборудования, который позволил повысить производительность завода на 130 млн т в год (аналогично повышению производительности при введении восстановительного выщелачивания), в 2014 году было инвестировано 1100 млн рублей [252]. С учетом инфляции на 2023 аналогичный проект обошелся бы в двое дороже [253]. Кроме того, для

проведения проектных и научно-исследовательских работ требуются дополнительные средства в сумме 200 млн рублей. В дальнейшем эта сумма переходит в нематериальные активы, и амортизируются, как основные фонды по средней норме амортизации.

Общая сумма инвестиций составит:

$$\Delta K = K_n + K_{\text{НИР}}, \quad (6.1)$$

где ΔK – общая сумма инвестиций, млн. рублей

K_n – стоимость нового оборудования, млн рублей

$K_{\text{НИР}}$ – средства для НИР, млн рублей

$\Delta K = 2000 + 200 = 2200$ млн рублей

6.3.2 Расчёт себестоимости продукции по изменяющимся статьям затрат

Себестоимость получения глинозёма в базовом варианте, приведенная в таблице 6.1, составляет порядка 22800 руб. за тонну. При использовании в качестве восстановителя порошкового железа даже при минимальной цене и количестве 2 % от расхода боксита приводит к повышению себестоимости и поэтому нецелесообразно.

При реализации проекта с электролитическим восстановлением себестоимость глинозема изменяется по следующим статьям затрат:

1. Расчёт дополнительных инвестиций:

Сумма амортизации при ставке $N_a=15\%$ составляет:

$$\Delta C_a = \Delta K * N_a, \quad (6.2)$$

где ΔCa – сумма амортизации, млн рублей; ΔK – сумма инвестиций, млн рублей; Na – норма амортизации, доли ед.

$$\Delta Ca = 2200 * 0,15 = 330 \text{ млн рублей}$$

Таблица 6.1 – Калькуляция себестоимости товарного глинозёма по двум технологиям восстановительного выщелачивания по сравнению с базовым вариантом

N N п/ п	Наименование затрат	Ед. изм.	Базовый вариант			Электролитическое восстановление			Использование железа		
			Ко л-во	Цена, р/нат.е д.	Сумма, руб	Ко л-во	Цена, р/нат.е д.	Сумма, руб	Ко л-во	Цена, р/нат.е д.	Сумма, руб
A	B	B	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Заданное:										
1	Сырьё и основные материалы:										
	Боксит	т/т	2.5 2	3300.0 0	8329.2 0	2.2 6	3300.0 0	7452.4 4	2.2 6	3300.0 0	7452.4 4
	Известь	т/т	0.0 2	7858.2 4	117.87	0.0 1	7858.2 4	105.47	0.0 1	7858.2 4	105.47
	Сода кальцинированная	т/т	0.0 8	19405. 76	1502.0 1	0.0 7	19405. 76	1343.9 0	0.0 7	19405. 76	1343.9 0
	Сода каустическая	т/т	0.0 4	29835. 46	1133.7 5	0.0 3	29835. 46	1014.4 1	0.0 3	29835. 46	1014.4 1
	Известняк для спекательной ветви	т/т	0.0 1	970.64	5.63	0.0 1	970.64	5.04	0.0 1	970.64	5.04
	Итого:				11088. 46			9921.2 5			9921.2 5
	Расходы по переделу:										
2	Вспомогательные материалы:				104.21			240.41			2500.41
4	Энергетические ресурсы:										
	Электроэнергия силовая	кВт.ч	0.2 8	3458.5 0	977.03	0.3 6	3458.5 0	1245.0 6	0.2 8	3458.5 0	977.03
	Воздух сжатый	т.м3	1.0 3	393.04	404.44	1.0 3	393.04	404.44	1.0 3	393.04	404.44
	Теплоэнергия	Гкал	3.9 2	1290.5 8	5056.7 5	3.5 1	1290.5 8	4524.4 6	3.5 1	1290.5 8	4524.4 6
	Вода	т.м3	0.0 1	2956.4 0	33.41	0.0 1	2956.4 0	33.41	0.0 1	2956.4 0	33.41
	Газ природный	т у т	0.2 8	5795.1 6	1631.3 4	0.2 8	5795.1 6	1631.3 4	0.2 8	5795.1 6	1631.3 4

<i>Продолжение таблицы 6.1</i>											
	Итого				8102.9 6				7838.7 0		7570.6 7
5	Общезаводские расходы (ФОТ, Коммерческие и т.д.)				3500.0 0				3000.0 0		3000.0 0
	Полная себестоимость				22795. 63				21000. 36		22992. 33

2. Изменение себестоимости при производстве составит:

$$\Delta C_{\text{ПР}} = \Delta C * Q, \quad (6.3)$$

где ΔC – изменение себестоимости, руб./т;

Q – объема производства, т.

$$\Delta C_{\text{ПР}} = (21000,36 - 22795,63) * 1\,000\,000 = -1\,795,3 \text{ млн рублей}$$

6.3.3. Расчёт прибыли от реализации проекта

Общая сумма дополнительной прибыли рассчитывается:

$$\Delta \Pi = - (\Delta C_{\text{ПР}} + \Delta C_{\text{а}}) \quad (6.4)$$

$$\Delta \Pi = - (-1\,795,3 + 330) = 1\,465,3 \text{ млн рублей}$$

6.3.4 Финансовый план

На основании расчета дополнительной прибыли и объемов необходимых инвестиций был рассчитан финансовый план проекта, который приведен в приложении А.

По итогам расчета было определено, что при ставке дисконта 15% проект окупается за 11 кварталов и дальше приносит прибыль.

6.4 Выводы по 6 главе

1. На основании проведенных исследований была разработана технология переработки бокситов с использованием электролитического восстановления минералов железа перед автоклавным выщелачиванием, которая позволит повысить степень извлечения глинозема из низкокачественных бокситов до 95–98 %.
2. Разработана аппаратно-технологическая схема применения активной затравки на заводах АО «РУСАЛ Урал», которая сделает возможным получение высокомолекулярного ($a_k > 5$ ед.) оборотного раствора, необходимого для эффективного проведения процесса электролиза.
3. Проведена экономическая оценка разработанной технологии, которая показала существенное снижение себестоимости производства глинозема по сравнению с базовым вариантом и технологией восстановительного выщелачивания с применением дополнительных реагентов (сульфат железа, порошковое железо).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время во всем мире остро стоит проблема необходимости разработки новых комплексных технологий переработки низкокачественного бокситового сырья, которые позволили бы исключить образование красного шлама. Предложено множество вариантов модифицирования процесса Байера, который до сих пор является самым экономически эффективным способом. Одним из наиболее перспективных вариантов является восстановительное выщелачивание-Байер, поскольку оно не требует существенного изменения аппаратурно-технологической схемы и позволяет получать кондиционный красный шлам.

Для интенсификации восстановительного выщелачивания и снижения себестоимости перспективным методом может являться электрохимическое восстановление минералов железа, что легло в основу проведенной работы. На основании выполненного комплекса исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. Согласно данным РФА, ТГ-ДТА и мёссбауэровской спектроскопии, алюминий в различных видах боксита зачастую представлен в виде Al-гематита и Al-гетита, которые нерастворимы при обычном выщелачивании Байера.

2. Присутствие Fe^{2+} способствует извлечению Al из Al-гематита и Al-гетита. Этот эффект обусловлен магнетизацией гематита и гетита после их растворения в высококонцентрированном щелочном растворе.

3. Степень извлечения Al и Fe, содержание Na_2O в остатке, полученном при щелочном выщелачивании в присутствии Fe^{2+} , анализировали с помощью искусственных нейронных сетей и методов машинного обучения. Установлено, что оптимальными параметрами выщелачивания являются: $T = 120$ °C, отношение Ж:Т = 10 и $\tau = 2,5$ ч, $C_{Na_2O} =$

360 г/дм³. При этих условиях степень извлечения глинозема из песков достигала 96,27%, а из КШ – 86,07%. Содержание железа в остатке может быть увеличено до 69,55% для песков и 58,31% для КШ.

4. Исследованы кинетические закономерности вскрытия различных минералов алюминия. Показано, что извлечение алюминия из Al-гетита и Al-гематита, вероятнее всего, лимитировано протеканием поверхностной химической реакции, а извлечение алюминия из ГАСН – внутренней диффузией.

5. Новый метод обработки высокожелезистого алюминийсодержащего сырья был исследован на бемитовых бокситах Среднего Тимана после предварительного обескремнивания. Согласно данным РФА, мёссбауэровской спектроскопии и химического анализа Al в этом типе боксита в основном представлен бемитом и диаспором, некоторое количество Al и Si представлено алюмосиликатами – шамозитом, также присутствует Al-гематит и Al-гетит.

6. Предварительное обескремнивание в высококонцентрированных растворах каустической щелочи ($C_{Na_2O} = 330-400$ г/дм³) позволяет произвести практически полное вскрытие шамозита при атмосферном давлении, а выделяющиеся при этом ионы железа (II) способствуют предварительной магнетизации железосодержащих минералов (в первую очередь Al-гетита).

7. Присутствие Fe^{2+} при последующем выщелачивании обескремненного боксита облегчает извлечение Al и Si из алюмосиликатов (шамозит) и из твердой матрицы минералов железа (Al-гетит и Al-гематит). Этот эффект обусловлен магнетизацией (превращением в магнетит) гематита, гетита и шамозита после их растворения в высококонцентрированном щелочном растворе в присутствии Fe^{2+} .

8. Результаты по извлечению Al и Si, содержанию Fe и Na в твердом остатке, полученном при предварительной щелочной обработке в присутствии Fe^{2+} , были проанализированы с помощью искусственных

нейронных сетей и методов машинного обучения. Установлено, что оптимальными параметрами предварительной обработки, способствующими максимальному извлечению Si при минимальных потерях алюминия, являются $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 330\text{ г/дм}^3$, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 150\text{ г/дм}^3$ и отношение Ж:Т = 20. В этих условиях извлечение Si превышало 60 %, а соизвлечение Al – менее 10 %.

7. После обескремнивания в твердом остатке, по данным рентгеноструктурного анализа, образуется новая фаза – магнетит. По данным СЭМ-ЭДС анализа и мёссбауэровских спектров размер частиц магнетита составляет менее 100 нм. При наличии Fe^{2+} и низком содержании Si в сырье не происходит образования ГАСН, что еще больше увеличивает степень извлечения Al, а титан переходит в новую фазу – титаномagnetит.

8. Себестоимость магнетизации может быть существенно снижена при использовании электролитического восстановления. Использование в качестве суспензии смеси боксита с раствором каустической щелочи с концентрацией $\text{Na}_2\text{O} = 400\text{ г/дм}^3$ при концентрации твердого более 300 г/дм^3 позволило повысить выход по току за счет снижения поляризуемости при повышенных температурах и высоком количестве твердой фазы в суспензии. Добавление магнетита в процессе электролиза позволило поднять выход по току при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ до 46 %.

9. Обнаружено, что использование объемного катода, полученного в результате сгущения бокситовой пульпы на нержавеющей сетке на дне реактора, позволяет значительно повысить эффективность процесса при проведении электролиза в течение 30 мин при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, если за это время удастся восстановить не более 30–50 % гематита до магнетита. Выход по току в данных условиях может достигать 80 %. При дальнейшем увеличении продолжительности выход по току начинает снижаться.

10. Снижение выхода по току при увеличенной продолжительности может быть связано с восстановлением поверхностного слоя. Дальнейшее

продвижение фронта реакции внутрь частицы затруднено, что приводит к большей скорости побочной реакции.

11. Изучены характеристики твердого остатка от процесса электролиза и последующего выщелачивания восстановленного продукта. Показано, что предварительное проведение обескремнивания боксита совместно с электролитическим восстановлением в растворе каустической щелочи или высокомолекулярном алюминатном растворе позволяют получать красный шлам с содержанием железа более 60 %. Сквозное извлечение алюминия – более 95 %.

12. Изучен механизм процесса электровосстановления гематита с использованием компактного образца боксита, помещенного в щелочной раствор и обмотанного токоподводящей нержавеющей проволокой. Выявлено, что процесс электровосстановления минералов железа боксита протекает с участием как твердофазного восстановления до железа и магнетита, так и путем взаимодействия образовавшихся в ходе растворения гематита и последующего восстановления гидроксокомплексов железа (II) с минералами железа.

13. Использование активной затравки, содержащей байерит, в количестве 20-40 г/дм³ позволяет достигать 50 % степени разложения щелочно-алюминатного раствора при 35 °С за 8 ч. Столь быстрое разложение раствора объясняется развитой удельной площадью поверхности активной затравки – более 32 м²/г против 0,1-1 м²/г – для цеховой затравки. Однако повышенное разложение раствора и высокие температуры приводят к разрушению хлопьевидной структуры активной затравки из-за растворения байерита.

14. Использование байеритовой активной затравки и пульпы, полученной при разложении разбавленного в два раза водой алюминатного раствора, позволяет существенно повысить степень разложения раствора. Добавка 0,1 г/дм³, 0,3 г/дм³ и 0,6 г/дм³ активной затравки позволяет после

48 ч при начальной температуре 64 °С и концентрации, соответствующей заводским растворам, достигать степени разложения раствора, равной в среднем после 20 стадий – 55,0 %, 56,4 % и 57,9 %, соответственно. При проведении экспериментов без добавления активной затравки при прочих равных условиях степень разложения раствора в среднем после 20 стадий составила 49,8 %.

15. Использование активной затравки в количестве 0,1 г/дм³ позволило стабилизировать гранулометрический состав продукта в течение 20 стадий декомпозиции. Изучение микрофотографий осадка позволило выявить, что мелкие частицы, образующиеся в результате добавления активной затравки в твердом виде или в виде пульпы, адсорбируются на поверхности цеховой затравки, преимущественно в местах стыка двойников кристаллов гиббсита, и при дальнейшем выделении гидроксида алюминия из раствора образуют с цеховой затравкой агломераты, что и позволяет резко сократить количество мелких частиц без переизмельчения продукта.

16. Повышение концентрации каустической щелочи в исходном алюминатном растворе со 145 г/дм³ до 160 г/дм³ при всех добавках синтетической активной затравки приводило к снижению степени разложения раствора после 48 ч в среднем на 4 %. Однако съём глинозема с 1 м³ при этом повысился в среднем на 2-2,5 г.

17. Использование 1,0 г/дм³ активной затравки значительно увеличивает скорость разложения раствора. После 33 ч разложение раствора уже составляло 50 %, а после 39 ч степень разложения достигала 53 %, против 45,3 % без использования активной затравки. После 72 ч декомпозиции степень разложения раствора с активной затравкой достигала 66,9 %, что позволяет получить оборотный раствор с каустическим модулем более 5 ед. для повышения эффективности электровосстановления гематита.

18. На основании проведенных исследований была разработана технология переработки бокситов с использованием электролитического

восстановления минералов железа перед автоклавным выщелачиванием, которая позволит повысить степень извлечения глинозема из низкокачественных бокситов до 95-98 %.

19. Разработана аппаратурно-технологическая схема применения активной заправки на заводах АО «РУСАЛ Урал», которая сделает возможным получение высокомолекулярного (ак > 5 ед.) оборотного раствора, необходимого для эффективного проведения процесса электролиза.

20. Проведена экономическая оценка разработанной технологии, которая показала существенное снижение (до 7 %) себестоимости производства глинозема по сравнению с базовым вариантом и технологией восстановительного выщелачивания с применением дополнительных реагентов (сульфат железа, порошковое железо).

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

По итогам исследований предложены и экспериментально обоснованы новые способы переработки бокситов и красного шлама с использованием восстановительного выщелачивания путем добавления железа (II) или электролитического восстановления железосодержащих минералов бокситов месторождения Среднего Тимана, что позволяет получать кондиционный красный шлам, который может быть использован для дальнейшего получения железа и редкоземельных элементов. Показана возможность глубокого разложения щелочно-алюминатных растворов с получением высокомолекулярных растворов, пригодных для дальнейшего использования в цикле Байера с применением электролитического восстановления.

Необходимо провести укрупненные испытания предложенного способа восстановительного выщелачивания, разработать аппаратурно-технологическую схему комплексной переработки бокситов; подобрать основное и вспомогательное оборудование, что необходимо для создания

регламента для проведения промышленных испытаний и последующего внедрения предлагаемой технологии. Результаты исследований по электровосстановлению железосодержащих минералов до элементного железа позволят в будущем создать принципиально новый способ переработки бокситов без образования красного шлама и с нулевым углеродным следом за счет использования побочно образующегося водорода при восстановлении алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Constructing a “pea-pod-like” alumina-graphene binary architecture for enhancing thermal conductivity of epoxy composite / Y. Chen [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 381 – P. 122690.
- 2 Novel design of alumina foams with three-dimensional reticular architecture for effective high-temperature particulate matter capture / J. Liu [et al.] // *J Am Ceram Soc*. – 2019. – Vol. 102, № 9. – P. 5576-5586.
- 3 Zirconia ceramics with additions of Alumina for advanced tribological and biomedical applications / M.H. Ghaemi [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, № 13. – P. 9746-9752.
- 4 Rahmati, M. Biocompatibility of alumina-based biomaterials—A review / M. Rahmati, M. Mozafari // *Journal Cellular Physiology*. – 2019. – Vol. 234, № 4. – P. 3321-3335.
- 5 International Aluminium Institute, Alumina production statistics reports <https://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production>, 2022 (accessed 13 June 2022).
- 6 National Bureau of Statistics, Alumina production statistics reports for China. <https://data.stats.gov.cn/>, 2022 (accessed 13 June 2022).
- 7 Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diasporite / J.T. Kloprogge, H.D. Ruan, R.L. Frost, // *Journal of Materials Science*, 2002. – Vol.37, – P.1121–1129.
- 8 Effects of precipitation activity of desilication products (DSPs) on stability of sodium aluminate solution / X. Pan [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 165 – P. 261-269.
- 9 Dealkalization processes of bauxite residue: A comprehensive review / F. Lyu [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol. 403 – P. 123671.

- 10 P.H. Ye, T.G. Qi, Q.S. Zhou, X.P. Wu, Z.H. Peng, G.H. Liu, X.B. Li, Particles evolution during seeded precipitation of sodium aluminate solution by adding active seed (in Chinese), *Chin. J. Nonferrous Met* 30 (5) (2020) 1172–1181.
- 11 Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review / E. Mukiza [et al.] // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2019. – Vol. 141 – P. 187-199.
- 12 Pontikes, Y. Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and a possible way forward / Y. Pontikes, G.N. Angelopoulos // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2013. – Vol. 73 – P. 53-63.
- 13 Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry / L. Pérez-Villarejo [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2012. – Vol. 35 – P. 656-665.
- 14 Liu, Y. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals / Y. Liu, R. Naidu // *Waste Management*. – 2014. – Vol. 34, № 12. – P. 2662-2673.
- 15 Recovery of Rare Earths and Major Metals from Bauxite Residue (Red Mud) by Alkali Roasting, Smelting, and Leaching / C.R. Borra [et al.] // *J. Sustain. Metall.* – 2017. – Vol. 3, № 2. – P. 393-404.
- 16 Removal of fluoride from water using H₂O₂-treated fine red mud doped in Zn-alginate beads as adsorbent / A.Naga Babu [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 6, № 1. – P. 906-916.
- 17 Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud / M.K. Sahu [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 1, № 4. – P. 1315-1324.
- 18 Preparation and Performance of Modified Red Mud-Based Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ / J. Wu [et al.] // *Catalysts*. – 2018. – Vol. 8, № 1. – P. 35.
- 19 Trash to treasure: Converting red mud into efficient catalysts for the hydrogenation of p-nitrobenzene compounds / D. Wang [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 10, № 4. – P. 108161.

- 20 Simultaneous removal of SO₂ and NO using a novel method with red mud as absorbent combined with O₃ oxidation / B. Li [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – Vol. 392 – P. 122270.
- 21 Li, C. Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x by a Combination of Red Mud and Coal Mine Drainage / C. Li, Y. Sheng, X. Sun // *Environmental Engineering Science*. – 2019. – Vol. 36, № 4. – P. 444-452.
- 22 A novel process to fully utilize red mud based on low-calcium sintering / J. Pei [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9, № 6. – P. 106754.
- 23 Selective recovery of vanadium from red mud by leaching with using oxalic acid and sodium sulfite / W. Li [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9, № 4. – P. 105669.
- 24 Liu, W. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China / W. Liu, J. Yang, B. Xiao // *International Journal of Mineral Processing*. – 2009. – Vol. 93, № 3-4. – P. 220-231.
- 25 Selective extraction of rare earth elements from red mud using oxalic and sulfuric acids / W. Li [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 10, № 6. – P. 108650.
- 26 Rare Earth Element Phases in Bauxite Residue / J. Vind [et al.] // *Minerals*. – 2018. – Vol. 8, № 2. – P. 77.
- 27 Technospheric Mining of Rare Earth Elements from Bauxite Residue (Red Mud): Process Optimization, Kinetic Investigation, and Microwave Pretreatment / S. Reid [et al.] // *Sci Rep*. – 2017. – Vol. 7, № 1. – P. 15252.
- 28 Red Mud as a Secondary Resource of Low-Grade Iron: A Global Perspective / R. Khanna [et al.] // *Sustainability*. – 2022. – Vol. 14, № 3. – P. 1258.
- 29 United States Geological Survey, Bauxite production statistics reports <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-bauxite-alumina.pdf>, 2022(accessed 6 July 2022).

- 30 Sidibe, M. Petrography, mineralogy, geochemistry and genesis of the Balaya bauxite deposits in Kindia region, Maritime Guinea, West Africa / M. Sidibe, M.G. Yalcin // *Journal of African Earth Sciences*. – 2019. – Vol. 149 – P. 348-366.
- 31 Hickey, R.J. An investigation of the multispectral response patterns of west Australian bauxite deposits / R.J. Hickey // *Journal of Spatial Science*. – 2005. – Vol. 50, № 2. – P. 97-113.
- 32 Nature of the Weipa Bauxite deposit, northern Australia / G. Taylor [et al.] // *Australian Journal of Earth Sciences*. – 2008. – Vol. 55, № sup1. – P. S45-S70.
- 33 Grubb, P.L.C. Mineralogy, geochemistry, and genesis of the bauxite deposits on the Gove and Mitchell Plateaux, northern Australia / P.L.C. Grubb // *Mineral. Deposita*. – 1970. – Vol. 5, № 3.
- 34 Suman Babu, P. Study of spectral signatures for exploration of Bauxite ore deposits in Panchpatmali, India / P. Suman Babu, T.J. Majumdar, A.K. Bhattacharya // *Geocarto International*. – 2015. – Vol. 30, № 5. – P. 545-559.
- 35 Y.Y. Zhang, X.L. Cheng, Y.H. Qi, Z.S. Zou, X.F. Shi, Research on mineralogical characteristics of high-iron bauxite in Guigang of Guangxi (in Chinese), *Min. Res. Dev.* 35 (5) (2015) 53–55.
- 36 Dresse, A. From corporate social responsibility to environmental peacebuilding: The case of bauxite mining in Guinea / A. Dresse, J.Ø. Nielsen, I. Fischhendler // *Resources Policy*. – 2021. – Vol. 74 – P. 102290.
- 37 H.K. Zhang, P. Hu, J.S. Jiang, X. Cheng, J.X. Wang, J.T. Liu, P. Xiang, Distribution, genetic types and current situation of exploration and development of bauxite resources (in Chinese), *Geol, China* 48 (1) (2021) 68–81.
- 38 Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China, Import bauxite production statistics for China. <https://www.miit.gov.cn/gxsj/tjfx/yclgy/index.html>, 2022 (accessed 5 May 2022).
- 39 Z.S. Pan, Z.Z. Zhang, Z.A. Zhang, G.Q. Feng, X.S. Cao, Analysis of the import source country of the bauxite in China, *China, Min. Mag.* 28 (2) (2019) 13–24.

- 40 H.K. Zhang, P. Hu, X. Cheng, J.S. Jiang, J.T. Liu, P. Xiang, *Geology, Mineralization and development of principal metal mineral resources in Guinea resources in Guinea (in Chinese)*, *Geol. Bull. China* 41 (1) (2022) 141–153.
- 41 Low-temperature thermal conversion of Al-substituted goethite in gibbsitic bauxite for maximum alumina extraction / G. Zhou [et al.] // *RSC Adv.* – 2022. – Vol. 12, № 7. – P. 4162-4174.
- 42 Enrichment and separation of iron minerals in gibbsitic bauxite residue based on reductive Bayer digestion / X. Li [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2020. – Vol. 30, № 7. – P. 1980-1990.
- 43 Removal of Sodium Contained in Al(OH)₃ Synthesized by Bayer Process / Choi, Hee-Young [et al.] // *Clean Technology.* – 2012. – Vol. 18, № 1. – P. 63-68.
- 44 Kinetics of the Leaching Process of an Australian Gibbsite Bauxite by Hydrochloric Acid / A. Zhao [et al.] // *Advances in Materials Science and Engineering.* – 2016. – Vol. 2016 – P. 1-6.
- 45 Reaction behavior of quartz in gibbsite-boehmite bauxite in Bayer digestion and its effect on caustic consumption and alumina recovery / Z. Wu [et al.] // *Ceramics International.* – 2022. – Vol. 48, № 13. – P. 18676-18686.
- 46 Study on the Characterization of Marginal Bauxite from Pará/Brazil / F.A.N.G. Silva [et al.] // *Light Metals 2011* / ed. S.J. Lindsay. – Cham: Springer International Publishing, 2011. – P. 13-18.
- 47 Beneficiation of Low-Grade Bauxite: A Case Study of Lateritic Bauxite of India / P.G. Bhukte [et al.] // *Innovations in Sustainable Mining : Earth and Environmental Sciences Library* / eds. K. Randive, S. Pingle, A. Agnihotri. – Cham: Springer International Publishing, 2021. – Beneficiation of Low-Grade Bauxite. – P. 85-98.
- 48 Wu, F. 2009. Aluminous goethite in the Bayer process and its impact on alumina recovery and settling. (Doctoral dissertation, Curtin University). <
<http://hdl.handle.net/20.500.11937/1954>.

- 49 Comprehensive Utilization of Al-Goethite-Containing Red Mud Treated Through Low-Temperature Sodium Salt-Assisted Roasting–Water Leaching / G. Zhou [et al.] // *J. Sustain. Metall.* – 2022. – Vol. 8, № 2. – P. 825-836.
- 50 Evans, K. The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue / K. Evans // *J. Sustain. Metall.* – 2016. – Vol. 2, № 4. – P. 316-331.
- 51 Kehagia, F. A successful pilot project demonstrating the re-use potential of bauxite residue in embankment construction / F. Kehagia // *Resources, Conservation and Recycling.* – 2010. – Vol. 54, № 7. – P. 417-421.
- 52 Hind, A.R. The surface chemistry of Bayer process solids: a review / A.R. Hind, S.K. Bhargava, S.C. Grocott // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 1999. – Vol. 146, № 1-3. – P. 359-374.
- 53 Klauber, C. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization / C. Klauber, M. Gräfe, G. Power // *Hydrometallurgy.* – 2011. – Vol. 108, № 1-2. – P. 11-32.
- 54 Environmental assessment, management and utilization of red mud in China / W. Liu [et al.] // *Journal of Cleaner Production.* – 2014. – Vol. 84 – P. 606-610.
- 55 Field Evaluation of Bauxite Residue Neutralization by Carbon Dioxide, Vegetation, and Organic Amendments / S. Khaitan [et al.] // *J. Environ. Eng.* – 2010. – Vol. 136, № 10. – P. 1045-1053.
- 56 Ecotoxicity of fluvial sediments downstream of the Ajka red mud spill, Hungary / O. Klebercz [et al.] // *J. Environ. Monit.* – 2012. – Vol. 14, № 8. – P. 2063.
- 57 Advances in Understanding Environmental Risks of Red Mud After the Ajka Spill, Hungary / W.M. Mayes [et al.] // *J. Sustain. Metall.* – 2016. – Vol. 2, № 4. – P. 332-343.
- 58 The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Characterization and Potential Health Effects of Fugitive Dust / A. Gelencsér [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 45, № 4. – P. 1608-1615.

- 59 Ozden, B. Investigation of bauxite residue (red mud) in terms of its environmental risk / B. Ozden, C. Brennan, S. Landsberger // *J Radioanal Nucl Chem.* – 2019. – Vol. 319, № 1. – P. 339-346.
- 60 Risk Analysis of Heavy Metals Contamination in Farmland Soil Around A Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi / G. Ying [et al.] // *Environ. Sci.* – 2018. – Vol. 39 (7) – P. 3350-3356.
- 61 The Alumina Technology Roadmap / I. Anich [et al.] // *Essential Readings in Light Metals* / eds. D. Donaldson, B.E. Raahauge. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – P. 94-99.
- 62 Agrawal, S. Extraction of Iron values from Red mud / S. Agrawal, V. Rayapudi, N. Dhawan // *Materials Today: Proceedings.* – 2018. – Vol. 5, № 9. – P. 17064-17072.
- 63 Liu, M.-D. Effects of Na_2SO_4 and Na_2CO_3 on sodium-reduction dynamics law of high aluminum iron ores / M.-D. Liu, T. Jiang, G. Li // *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals.* – 2015. – Vol. 25 – P. 220-226.
- 64 Difference between Na_2SO_4 and Na_2CO_3 on Al-Fe separation of high aluminum iron ores / M.-D. Liu [et al.] // *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals.* – 2014. – Vol. 24 – P. 2129-2136.
- 65 Upgrading Diasporic Bauxite Ores for Iron and Alumina Enrichment Based on Reductive Roasting / F. Gu [et al.] // *JOM.* – 2018. – Vol. 70, № 9. – P. 1893-1901.
- 66 Study on Metallized Reduction and Magnetic Separation of Iron from Fine Particles of High Iron Bauxite Ore / Z.-G. Liu [et al.] // *High Temperature Materials and Processes.* – 2017. – Vol. 36, № 1. – P. 79-88.
- 67 Lu, T. Carbothermal Reductive Upgrading of a Bauxite Ore Using Microwave Radiation / T. Lu, C.A. Pickles, S. Kelebek // *High Temperature Materials and Processes.* – 2012. – Vol. 31, № 2.

- 68 A study of reduction and magnetic separation of iron from high iron bauxite ore / C.A. Pickles [et al.] // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2012. – Vol. 51, № 4. – P. 424-433.
- 69 Enhanced removal of iron minerals from high-iron bauxite with advanced roasting technology for enrichment of aluminum / S. Yuan [et al.] // Powder Technology. – 2020. – Vol. 372 – P. 1-7.
- 70 Liao, C.-Z. Quantitative X-ray Diffraction (QXRD) analysis for revealing thermal transformations of red mud / C.-Z. Liao, L. Zeng, K. Shih // Chemosphere. – 2015. – Vol. 131 – P. 171-177.
- 71 Pedersen, H. (1927) U.S. Patent No. 1618105. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- 72
- 73 Sellaeg, H. Iron Separation from Bauxite Through Smelting-Reduction Process / H. Sellaeg, L. Kolbeinsen, J. Safarian // Light Metals 2017 : The Minerals, Metals & Materials Series / ed. A.P. Ratvik. – Cham: Springer International Publishing, 2017. – P. 127-135.
- 74 First Industrial Scale Process Concept for the Reengineered Pedersen Process within ENSUREAL / D. Konlechner [et al.] // International Conference on Raw Materials and Circular Economy RawMat 2021. – MDPI, 2021. – P. 8.
- 75 Azof, F.I. Characteristics of Calcium-Aluminate Slags and Pig Iron Produced from Smelting-Reduction of Low-Grade Bauxites / F.I. Azof, L. Kolbeinsen, J. Safarian // Metall Mater Trans B. – 2018. – Vol. 49, № 5. – P. 2400-2420.
- 76 Recovery of iron and calcium aluminate slag from high-ferrous bauxite by high-temperature reduction and smelting process / Y. Zhang [et al.] // Int J Miner Metall Mater. – 2016. – Vol. 23, № 8. – P. 881-890.
- 77 On the Direct Reduction Phenomena of Bauxite Ore Using H₂ Gas in a Fixed Bed Reactor / A. Lazou [et al.] // J. Sustain. Metall. – 2020. – Vol. 6, № 2. – P. 227-238.

- 78 Miller, J. Alumina Production by the Pedersen Process: History and Future / J. Miller, A. Irgens. – 2013. – Vol. 1. – Alumina Production by the Pedersen Process. – P. 975-982.
- 79 Lazou, A. Evaluation of Calcium Aluminate Slags and Pig Irons Produced from the Smelting-Reduction of Diasporic Bauxite / A. Lazou, L. Kolbeinsen, J. Safarian // Materials. – 2021. – Vol. 14, № 24. – P. 7740.
- 80 The Utilization of Bauxite Residue with a Calcite-Rich Bauxite Ore in the Pedersen Process for Iron and Alumina Extraction / A. Lazou [et al.] // Metall Mater Trans B. – 2021. – Vol. 52, № 3. – P. 1255-1266.
- 81 The Effect of Cooling Rate on the Leachability of Calcium Aluminate Slags / W. Bo [et al.] // Light Metals 2011 / ed. S.J. Lindsay. – Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. – P. 241-244.
- 82 Jacob, K.T. Gibbs Energy of Formation of $\text{Ca}_3\text{Ti}_8\text{Al}_{12}\text{O}_{37}$ and Phase Relations and Chemical Potentials in the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-CaO}$ / K.T. Jacob, G. Rajitha // J. Phase Equilib. Diffus. – 2012. – Vol. 33, № 4. – P. 293-302.
- 83 High Temperature Treatment of Selected Iron Rich Bauxite Ores to Produce Calcium Aluminate Slags / A. Lazou [et al.] // International Conference on Raw Materials and Circular Economy RawMat 2021. – MDPI, 2021. – P. 36.
- 84 Isothermal Hydrogen Reduction of a Lime-Added Bauxite Residue Agglomerate at Elevated Temperatures for Iron and Alumina Recovery / O.B. Skibelid [et al.] // Materials. – 2022. – Vol. 15, № 17. – P. 6012.
- 85 Loginova, I.V. Extraction of Rare-Earth Metals During the Systematic Processing of Diaspore-Boehmite Bauxites / I.V. Loginova, A.A. Shoppert, L.I. Chaikin // Metallurgist. – 2016. – Vol. 60, № 1-2. – P. 198-203.
- 86 Loginova, I.V. Effect of Adding Sintering Furnace Electrostatic Precipitator Dust on Combined Leaching of Bauxites and Cakes / I.V. Loginova, A.A. Shoppert, L.I. Chaikin // Metallurgist. – 2015. – Vol. 59, № 7-8. – P. 698-704.
- 87 Повышение комплексности переработки среднетиманских бокситов / И.В. Логинова и др. // Цветные металлы. – 2010. – № 7. – С. 45–48.

- 88 Loginova, I.V. Influence of CaO addition on alkali content in products (red mud) of alumina production / I.V. Loginova, A.V. Kyrchikov // Proceedings of the 16th international conference on industrial manufacturing and metallurgy (ICIMM 2021). – Nizhny Tagil, Russia, 2022. – P. 020024.
- 89 Loginova, I.V. The Study of the Magnetic Properties of Red Mud from Alumina Production after Alkaline Treatment / I.V. Loginova, A.V. Kyrchikov // SSP. – 2021. – Vol. 316 – P. 673-677.
- 90 Loginova, I.V. Complete Processing of the High-Iron Content Red Mud / I.V. Loginova, A.V. Kyrchikov // MSF. – 2019. – Vol. 946 – P. 569-574.
- 91 Selective Scandium (Sc) Extraction from Bauxite Residue (Red Mud) Obtained by Alkali Fusion-Leaching Method / A. Shoppert [et al.] // Materials. – 2022. – Vol. 15, № 2. – P. 433.
- 92 An environmentally friendly design for low-grade diasporic-bauxite processing / S. Ma [et al.] // Minerals Engineering. – 2009. – Vol. 22, № 9-10. – P. 793-798.
- 93 A novel process and its mechanism for recovering alumina from diasporic bauxite / T. Le [et al.] // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 169 – P. 124-134.
- 94 Kinetics study of microwave enhanced reactions between diasporic bauxite and alkali solution / T. Le [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 749 – P. 652-663.
- 95 A novel process and its mechanism for recovering alumina from diasporic bauxite / T. Le [et al.] // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 169 – P. 124-134.
- 96 Research on High-Pressure Hydrochloric Acid Leaching of Scandium, Aluminum and Other Valuable Components from the Non-Magnetic Tailings Obtained from Red Mud after Iron Removal / D. Zinoveev [et al.] // Metals. – 2021. – Vol. 11, № 3. – P. 469.
- 97 Wang, S. Behavior of Al and Si in red mud from leaching process of diasporic bauxite with NaOH sub-molten salt / S. Wang, S.-L. Zheng, Y. Zhang // Chin. J. Process. Eng – 2007. – Vol. 7 – P. 967-972.

- 98 Leaching behavior of diaspore bauxite in KOH sub-molten salt / Q.-X. Ma [et al.] // *Guocheng Gongcheng Xuebao/The Chinese Journal of Process Engineering*. – 2013. – Vol. 13 – P. 391-396.
- 99 Li, S.H., Xu, H.G., Yu, C.Z., The digestion bauxite with high iron contents at low temperature by two system circulation, in: *The 15th Annual Meeting of China Association for Science and Technology, Electronic Journal of Chinese Academic Journals Guiyang*, 2013, pp. 355–359.
- 100 Рис А. Д., Сундуров А. В. , Дубовиков О. А. Поведение бокситовых концентратов на стадии выщелачивания по способу Байера / *Вестник Иркутского государственного технического университета*, – 2019. – № 3, – V 23. – С. 395–403.
- 101 Dubovikov O.A., Brichkin V.N., Ris A.D., Sundurov A.V. Thermochemical activation of hydrated aluminosilicates and its importance for alumina production / *Non-ferrous Metals*, – 2018. – № 2. – P. 10-15.
- 102 Дубовиков О. А., Яскеляйнен Э.Э. Переработка низкокачественного бокситового сырья способом термохимия-Байер / *Записки горного института*, – 2016. – № 221. – С. 668-674.
- 103 Сизяков В. М., Дубовиков О. А. , Логинов Д. А. Теория и практика термохимического обогащения низкокачественных бокситов / *Обогащение руд*, – 2014. – № 5. – С. 10-17.
- 104 Feret, F. Quantitative Phase Analysis of Bidi-Koum Bauxites (Guinea) / F. Feret // *Clays and Clay Minerals*. – 1997. – Vol. 45, № 3. – P. 418-427.
- 105 Desilication of hematite, goethite and iron powder seeded low alumina to caustic liquors / S. Ruan [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2017. – Vol. 169 – P. 297-305.
- 106 Aluminum coprecipitates with Fe (hydr)oxides: Does isomorphous substitution of Al³⁺ for Fe³⁺ in goethite occur? / E. Bazilevskaya [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – Vol. 75 – P. 4667-4683.

- 107 Wang, M. Negative effects of dissolved organic compounds on settling performance of goethite in Bayer red mud / M. Wang, H. Hu, J. Liu // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2017. – Vol. 27, № 2. – P. 429-439.
- 108 Wolska, E. Determination of solid solution limits based on the thermal behaviour of aluminium substituted iron hydroxides and oxides / E. Wolska, W. Szajda, P. Piszora // Journal of Thermal Analysis. – 1992. – Vol. 38, № 9. – P. 2115-2122.
- 109 Diamandescu, L. On the solid phase transformation goethite → hematite / L. Diamandescu, D. Mihàilà-Tàràbàșanu, M. Feder // Materials Letters. – 1993. – Vol. 17, № 5. – P. 309-311.
- 110 Schwertmann, U. The double dehydroxylation peak of goethite / U. Schwertmann // Thermochemica Acta. – 1984. – Vol. 78, № 1-3. – P. 39-46.
- 111 Toward sustainable green alumina production: A critical review on process discharge reduction from gibbsitic bauxite and large-scale applications of red mud / G. Zhou [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11, № 2. – P. 109433.
- 112 Ravisankar, V. Investigation on beneficiation of goethite-rich iron ores using reduction roasting followed by magnetic separation / V. Ravisankar, R. Venugopal, H. Bhat // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 2019. – Vol. 128, № 3. – P. 175-182.
- 113 Chemical and mineral transformation of a low grade goethite ore by dehydroxylation, reduction roasting and magnetic separation / K. Jang [et al.] // Minerals Engineering. – 2014. – Vol. 60 – P. 14-22.
- 114 Dudchenko, N. O., Ponomar, V. P. Phase transformation of goethite into magnetite by reducing with carbohydrates // Journal of Geology, Geography and Geoecology. – 2015. – №1. – P. 24-32.
- 115 Investigation into the question of complex processing of bauxites of the srednetimanskoe deposit / I.V. Loginova [et al.] // Russ. J. Non-ferrous Metals. – 2013. – Vol. 54, № 2. – P. 143-147.

- 116 Basu, P. Reactions of Iron Minerals in Sodium Aluminate Solutions / P. Basu // Essential Readings in Light Metals / eds. D. Donaldson, B.E. Raahauge. – Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013. – P. 176-183.
- 117 Technology solutions to increase alumina recovery from aluminogothitic bauxites / A. Suss [et al.] // TMS Light Metals. – 2010 – P. 53-56.
- 118 In-situ synchrotron diffraction study of the hydrothermal transformation of goethite to hematite in sodium aluminate solutions / J. Murray [et al.] // Hydrometallurgy. – 2009. – Vol. 95, № 3-4. – P. 239-246.
- 119 Influence of lime (CaO) on low temperature leaching of some types of bauxite from Guinea / M.C. Béavogui [et al.] // Physical Sciences Reviews. – 2021. – Vol. 0, № 0. – P. 20200141.
- 120 Pre-desilication and digestion of gibbsitic bauxite with lime in sodium aluminate liquor / X. Pan [et al.] // Int J Miner Metall Mater. – 2012. – Vol. 19, № 11. – P. 973-977.
- 121 Whittington, B.I. The chemistry of CaO and Ca(OH)₂ relating to the Bayer process / B.I. Whittington // Hydrometallurgy. – 1996. – Vol. 43, № 1-3. – P. 13-35.
- 122 Enhanced conversion mechanism of Al-goethite in gibbsitic bauxite under reductive Bayer digestion process / G. Zhou [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2022. – Vol. 32, № 9. – P. 3077-3087.
- 123 The effect of calcium and temperature on the transformation of sodalite to cancrinite in Bayer digestion / B. Xu [et al.] // Hydrometallurgy. – 2010. – Vol. 105, № 1-2. – P. 75-81.
- 124 Whittington, B.I. The chemistry of CaO and Ca(OH)₂ relating to the Bayer process / B.I. Whittington // Hydrometallurgy. – 1996. – Vol. 43, № 1-3. – P. 13-35.
- 125 Boros, J., Ferenczi, T., Horvath, G., Lazar, F., Lengyel, L., Matyasi, J., Nee, K.O., Pinter, T., Sigmond, G., Siklosi, P. (1978) U.S. Patent No. 4091071.

- Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
<https://www.freepatentsonline.com/4091071.pdf> .
- 126 Solymar, K., Zambo, J., Kelemen, M., Bujdosó, E., Feher, I., Ozvald, Z., Voros, I., Ferenczi, T., Toth, P., Lazar, F. (1976) U.S. Patent No. 3944648. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. <
<https://www.freepatentsonline.com/3944648.pdf>.
- 127 Li, L.Y. A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings / L.Y. Li // Waste Management. – 2001. – Vol. 21, № 6. – P. 525-534.
- 128 A promising process for transformation of hematite to magnetite with simultaneous dissolution of alumina from red mud in alkaline medium / L.A. Pasechnik [et al.] // Hydrometallurgy. – 2020. – Vol. 196 – P. 105438.
- 129 Effect of alumogothite in Bayer digestion process of high-iron gibbsitic bauxite / X. Li [и др.] // Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2013. – T. 23 – C. 543-548.
- 130 Effects of Si-bearing minerals on the conversion of hematite into magnetite during reductive Bayer digestion / Y. Wang [et al.] // Hydrometallurgy. – 2019. – Vol. 189 – P. 105126.
- 131 Transformation Behavior of Iron Minerals in High-Iron Red Mud During High-Pressure Hydrothermal Reduction / H. Wang [et al.] // Bull Environ Contam Toxicol. – 2022. – Vol. 109, № 1. – P. 76-85.
- 132 Increasing Iron Recovery from High-Iron Red Mud by Surface Magnetization / X. Zhou [et al.] // J. Sustain. Metall. – 2023. – Vol. 9, № 2. – P. 795-805.
- 133 Piga, L. Recovering metals from red mud generated during alumina production / L. Piga, F. Pochetti, L. Stoppa // JOM. – 1993. – Vol. 45, № 11. – P. 54-59.
- 134 Crystallization of sodalite particles under Bayer-type conditions / T. Radomirovic [et al.] // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 137 – P. 84-91.
- 135 Peng, H. Aluminate effect on desilication product phase transformation / H. Peng, J. Vaughan // Journal of Crystal Growth. – 2018. – Vol. 492 – P. 84-91.

- 136 Peng, H. Role of the Amorphous Phase during Sodium Aluminosilicate Precipitation / H. Peng, D. Seneviratne, J. Vaughan // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2018. – Vol. 57, № 5. – P. 1408-1416.
- 137 Study of the effect of sodium hydroaluminosilicates on efficiency of alkali regeneration processes / A.G. Suss [et al.] // *Metallurgist.* – 2008. – Vol. 52, № 11-12. – P. 641-647.
- 138 Torrent, J. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite / J. Torrent, U. Schwertmann, V. Barron // *Clay miner.* – 1987. – Vol. 22, № 3. – P. 329-337.
- 139 Liu, P. Jiang, L. Yang, X. Zhang, Y. Separation performance study of recovering iron from red mud by gravity separation method (in Chinese), *Light Met* 6 (2017) 22–27.
- 140 Transformation of hematite in diasporic bauxite during reductive Bayer digestion and recovery of iron / X. Li [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2017. – Vol. 27, № 12. – P. 2715-2726.
- 141 Reduction of Red Mud Discharge by Reductive Bayer Digestion: A Comparative Study and Industrial Validation / Y. Wang [et al.] // *JOM.* – 2020. – Vol. 72, № 1. – P. 270-277.
- 142 Conversion of ferric oxide to magnetite by hydrothermal reduction in Bayer digestion process / X. Li [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2015. – Vol. 25, № 10. – P. 3467-3474.
- 143 Bibanaeva S.A. The effect of metal additives on conversion hematite in the processing of bauxite by the Bayer method / S.A. Bibanaeva, V.M. Skachkov // *Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials.* – 2021, № 13. – P. 809-817.
- 144 Composition and Properties of Iron Oxides in the Products of Hydrothermal Treatment of Red Mud and Bauxites / L.A. Pasechnik [et al.] // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2022. – Vol. 67, № 7. – P. 1101-1107.

- 145 Transformation Behavior of Iron Minerals in High-Iron Red Mud During High-Pressure Hydrothermal Reduction / H. Wang [et al.] // Bull Environ Contam Toxicol. – 2022. – Vol. 109, № 1. – P. 76-85.
- 146 Cleaning Disposal of High-Iron Bauxite Residue Using Hydrothermal Hydrogen Reduction / G. Zhou [et al.] // Bull Environ Contam Toxicol. – 2022. – Vol. 109, № 1. – P. 163-168.
- 147 Mousa, E. Modern blast furnace ironmaking technology: potentials to meet the demand of high hot metal production and lower energy consumption / E. Mousa // Metall Mater Eng. – 2019. – Vol. 25, № 2. – P. 69-104.
- 148 World Steel Association. World Steel in Figures, 2020 (Report); World Steel Association: Brussels, Belgium, 2020.
- 149 The Impact of Iron Oxide Concentration on the Performance of Molten Oxide Electrolytes for the Production of Liquid Iron Metal / J. Wiencke [et al.] // Metall Mater Trans B. – 2020. – Vol. 51, № 1. – P. 365-376.
- 150 Electrochemical Kinetics during Production of Liquid Iron at 1550 C Via Molten Oxide Electrolysis / J.-C. Wiencke [и др.] // Meet. Abstr. – 2016. – Тт. MA2016-02, № 22. – С. 1661-1661.
- 151 Electrodeposition of Metal Iron from Dissolved Species in Alkaline Media / A. Allanore [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2007. – Vol. 154, № 12. – P. E187.
- 152 Iron Metal Production by Bulk Electrolysis of Iron Ore Particles in Aqueous Media / A. Allanore [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2008. – Vol. 155, № 9. – P. E125.
- 153 Observation and modeling of the reduction of hematite particles to metal in alkaline solution by electrolysis / A. Allanore [et al.] // Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55, № 12. – P. 4007-4013.
- 154 Designed porous microstructures for electrochemical reduction of bulk hematite ceramics / Yu.A. Ivanova [et al.] // Materials & Design. – 2017. – Vol. 122 – P. 307-314.

- 155 Reduction of magnetite to metallic iron in strong alkaline medium / J.F. Monteiro [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 193 – P. 284-292.
- 156 Experimental investigation of cell design for the electrolysis of iron oxide suspensions in alkaline electrolyte / A. Allanore [et al.] // *J Appl Electrochem*. – 2010. – Vol. 40, № 11. – P. 1957-1966.
- 157 Cavaliere, P. *Clean Ironmaking and Steelmaking Processes*, 1st ed.; Springer International Publishing: Lecce, Italy, 2019; pp. 555–575.
- 158 Izaki, M. Electrodeposition of iron and iron alloys. In *Modern Electroplating*, 5th ed.; Schlesinger, M., Paunovic, M., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010; pp. 309–326.
- 159 Electrochemical deposition of Fe and Fe/CNTs composites from strongly alkaline hematite suspensions / Yu.A. Ivanova [et al.] // *J Appl Electrochem*. – 2015. – Vol. 45, № 5. – P. 515-522.
- 160 Reactivity of suspended iron oxide particles in low temperature alkaline electrolysis / V. Feynerol [et al.] // *J Appl Electrochem*. – 2017. – Vol. 47, № 12. – P. 1339-1350.
- 161 Electroreduction of Iron(III) Oxide Pellets to Iron in Alkaline Media: A Typical Shrinking-Core Reaction Process / X. Zou [et al.] // *Metall Mater Trans B*. – 2015. – Vol. 46, № 3. – P. 1262-1274.
- 162 Electrolytic iron production from alkaline suspensions of solid oxides: compared cases of hematite, iron ore and iron-rich Bayer process residues / A. Maihatchi [и др.] // *J. Electrochem. Sci. Eng*. – 2020. – Vol. 10, № 2. – P. 95-102.
- 163 Electrolytic Iron Production from Alkaline Bauxite Residue Slurries at Low Temperatures : Carbon-free electrochemical process for the production of metallic iron / S. Koutsoupa [et al.] // *Johnson Matthey Technology Review*. – 2021. – Vol. 65, № 3. – P. 366-374.
- 164 Electrochemical reduction of hematite-based ceramics in alkaline medium: Challenges in electrode design / D.V. Lopes [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 327 – P. 135060.

- 165 Electrochemical deposition of zero-valent iron from alkaline ceramic suspensions of $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ for iron valorisation / D.V. Lopes [и др.] // J. Electrochem. Soc. – 2020.
- 166 Alkaline Electrochemical Reduction of a Magnesium Ferrosinell into Metallic Iron for the Valorisation of Magnetite-Based Metallurgical Waste / D.V. Lopes [и др.] // J. Electrochem. Soc. – 2021. – Vol. 168, № 7. – P. 073504.
- 167 Fate of titanium in alkaline electro-reduction of sintered titanomagnetite / O. Bjareborn [и др.] // Mater. Res. Express. – 2020. – Vol. 7, № 10. – P. 106508.
- 168 Haarberg, G.M. Direct Electrochemical Reduction of Hematite Pellets in Alkaline Solutions / G.M. Haarberg, B. Yuan // ECS Trans. – 2014. – Т. 58, № 20. – P. 19-28.
- 169 Prospects of Using Pseudobrookite as an Iron-Bearing Mineral for the Alkaline Electrolytic Production of Iron / D.V. Lopes [et al.] // Materials. – 2022. – Vol. 15, № 4. – P. 1440.
- 170 Swain, B. Red mud valorization an industrial waste circular economy challenge; review over processes and their chemistry / B. Swain, A. Akcil, J. Lee // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 2022. – Vol. 52, № 4. – P. 520-570.
- 171 pH-Dependent Leaching Characteristics of Major and Toxic Elements from Red Mud / Y. Cui [et al.] // IJERPH. – 2019. – Vol. 16, № 11. – P. 2046.
- 172 Liu, Z. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud - A review / Z. Liu, H. Li // Hydrometallurgy. – 2015. – Vol. 155 – P. 29-43.
- 173 Effects of adding low-alkali red mud to the sintering batch at OAO Ural'skaya Stal' / E.V. Shiryaeva [et al.] // Steel Transl. – 2014. – Vol. 44, № 1. – P. 6-10.
- 174 Mechanism and kinetics of iron extraction from high silica boehmite-kaolinite bauxite by hydrochloric acid leaching / D. Valeev [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2021. – Vol. 31, № 10. – P. 3128-3149.

- 175 Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts / G. Li [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – Vol. 280 – P. 774-780.
- 176 A Mineralogical Assessment on Residues after Acidic Leaching of Bauxite Residue (Red Mud) for Titanium Recovery / G. Alkan [et al.] // *Metals*. – 2017. – Vol. 7, № 11. – P. 458.
- 177 A Combined Soda Sintering and Microwave Reductive Roasting Process of Bauxite Residue for Iron Recovery / C. Cardenia [et al.] // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11, № 2. – P. 222.
- 178 Anawati, J. Integrated carbothermic smelting – Acid baking – Water leaching process for extraction of scandium, aluminum, and iron from bauxite residue / J. Anawati, G. Azimi // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – Vol. 330 – P. 129905.
- 179 Reductive smelting of neutralized red mud for iron recovery and produced pig iron for heat-resistant castings / D. Valeev [et al.] // *Metals*. – 2020. – Vol. 10, № 1.
- 180 Investigating the effect of ferrous ion on the digestion of diasporic bauxite in the Bayer process / X. Li [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2015. – Vol. 152 – P. 183-189.
- 181 Vu, H. Recovery of pigment-quality magnetite from jarosite precipitates / H. Vu, J. Jandová, T. Hron // *Hydrometallurgy*. – 2010. – Vol. 101, № 1-2. – P. 1-6.
- 182 Preparing particulate magnetites with pigment properties from suspensions of basic iron(III) sulphates with the structure of jarosite / J. Boháček [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 1993. – Vol. 28, № 10. – P. 2827-2832.
- 183 Hage, J.L.T. Production of Magnetite from Sodiumjarosite Under Reducing Hydrothermal Conditions. The Reduction of Fe III to Fe II with Cellulose / J.L.T. Hage, R.D. Schuiling, S.P. Vriend // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 1999. – Vol. 38, № 4. – P. 267-276.

- 184 Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects / V.J. Ingram-Jones [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 1996. – Vol. 6, № 1. – P. 73.
- 185 Derie, R. DTA study of the dehydration of synthetic goethite αFeOOH / R. Derie, M. Ghodsi, C. Calvo-Roche // *Journal of Thermal Analysis.* – 1976. – Vol. 9, № 3. – P. 435-440.
- 186 A mild conditions synthesis route to produce hydrosodalite from kaolinite, compatible with extrusion processing / A. Marsh [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2018. – Vol. 264 – P. 125-132.
- 187 Influence of Sodium Sulfate Addition on Iron Grain Growth during Carbothermic Roasting of Red Mud Samples with Different Basicity / P. Grudinsky [et al.] // *Metals.* – 2020. – Vol. 10, № 12. – P. 1571.
- 188 Catalytic conversions of chloroolefins over iron oxide nanoparticles 1. Isomerization of dichlorobutenes in the presence of iron oxide nanoparticles immobilized on silicas with different structures / T.N. Rostovshchikova [et al.] // *Russ Chem Bull.* – 2005. – Vol. 54, № 6. – P. 1418-1424.
- 189 Pankratov, D.A. Mössbauer diagnostics of the isomorphic substitution of iron for aluminum in triclinic iron vanadate / D.A. Pankratov, A.I. Yurev // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2013. – Vol. 77, № 6. – P. 759-764.
- 190 Fysh, S.A. A mössbauer study of the iron mineralogy of acid-leached bauxite / S.A. Fysh, P.E. Clark // *Hydrometallurgy.* – 1983. – Vol. 10, № 3. – P. 285-303.
- 191 Janot, C. Les constituants du fer dans certaines bauxites naturelles étudiées par effet Mössbauer / C. Janot, H. Gibert // *Bulletin de Minéralogie.* – 1970. – Vol. 93, № 2. – P. 213-223.
- 192 Common and rare iron, sulfur, and zinc minerals in technogenically contaminated hydromorphic soil from Southern Russia / Y.N. Vodyanitskii [et al.] // *Environmental Geochemistry and Health.* – 2020. – Vol. 42, № 1. – P. 95-108.

- 193 Composite materials based on a ceramic matrix of polycarbosilane and iron-containing nanoparticles / G.Y. Yurkov [et al.] // *Ceramics International*. – 2022 – P. S0272884222032722.
- 194 Pankratov, D.A. Mössbauer study of oxo derivatives of iron in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ system / D.A. Pankratov // *Inorganic Materials*. – 2014. – Vol. 50, № 1. – P. 82-89.
- 195 Preparation, characterisation and activity of an iron/sodalite catalyst for the oxidation of methane to methanol / S. Betteridge [et al.] // *Top Catal.* – 1994. – Vol. 1, № 1-2. – P. 103-110.
- 196 Krauss, K.; Höpke, A.; Mahn, M. *European Coatings Journal*. 2019. Available online: https://www.orioncarbons.com/en/european_coatings_journal.pdf (accessed on 3 November 2022).
- 197 Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering* / O. Levenspiel. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 685 p.
- 198 Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalcopyrite composite sample in ferric-chloride and methanesulfonic-acid solutions / T. Hidalgo [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2019. – Vol. 188 – P. 140-156.
- 199 Liu, G. Approaches to improve alumina extraction based on the phase transformation mechanism of recovering alkali and extracting alumina by the calcification-carbonization method / G. Liu, Y. Liu, T. Zhang // *Hydrometallurgy*. – 2019. – Vol. 189.
- 200 $\text{Fe}_3\text{-}\delta\text{O}_4$ Nanoparticles Synthesized in the Presence of Natural Polyelectrolytes / D.A. Pankratov [et al.] // *Crystallogr. Rep.* – 2020. – Vol. 65, № 3. – P. 393-397.
- 201 Pankratov, D.A. Nature-inspired synthesis of magnetic non-stoichiometric Fe_3O_4 nanoparticles by oxidative in situ method in a humic medium / D.A. Pankratov, M.M. Anuchina // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 231 – P. 216-224.

- 202 A simple method for quantification of nonstoichiometric magnetite nanoparticles using conventional X-ray diffraction technique / L.S. Bondarenko [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2022. – Vol. 32, № 5. – P. 642-644.
- 203 As(V) adsorption on maghemite nanoparticles / T. Tuutijärvi [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 166, № 2-3. – P. 1415-1420.
- 204 Extraction of Al and rare earth elements via high-pressure leaching of boehmite-kaolinite bauxite using NH_4HSO_4 and H_2SO_4 / D. Valeev [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2023. – Vol. 215 – P. 105994.
- 205 High-Iron Bauxite Residue (Red Mud) Valorization Using Hydrochemical Conversion of Goethite to Magnetite / A. Shoppert [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, № 23. – P. 8423.
- 206 Smyth, J.R. Crystal Structure Refinement and Mössbauer Spectroscopy of an Ordered, Triclinic Clinoclone / J.R. Smyth // *Clays and Clay Minerals*. – 1997. – Vol. 45, № 4. – P. 544-550.
- 207 Berthierine and chamosite hydrothermal: genetic guides in the Peña Colorada magnetite-bearing ore deposit, Mexico / M.L. Rivas-Sanchez [et al.] // *Earth Planet Sp.* – 2006. – Vol. 58, № 10. – P. 1389-1400.
- 208 Dehydrogenation and dehydroxylation as drivers of the thermal decomposition of Fe-chlorites / M. Lempart [et al.] // *American Mineralogist*. – 2018. – Vol. 103, № 11. – P. 1837-1850.
- 209 Investigating the impact of anatase on the dissolution of boehmite / M. Ireland [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vols. 147-148 – P. 246-254.
- 210 Повышение комплексности переработки среднетиманских бокситов / И.В. Логинова и др. // *Цветные металлы*. – 2010. – № 7. – С. 45–48.
- 211 Зеликман А. Н., Вольдман Г. М., Белявская Л. В. Теория гидromеталлургических процессов. — М. : Metallurgy, 1975. — 504 с.
- 212 A new prediction model based on the leaching rate kinetics in the alumina digestion process / Y. Xie [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 164 – P. 7-14.

- 213 Shokri, A. Degradation of 4-Chloro phenol in aqueous media through UV/Persulfate method by Artificial Neural Network and full factorial design method / A. Shokri // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2022. – Vol. 102, № 17. – P. 5077-5091.
- 214 Towards ambient pressure leaching of boehmite through mechanical activation / T.C. Alex [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vols. 144-145 – P. 99-106.
- 215 Jones, D.H. Many-state relaxation model for the Mössbauer spectra of superparamagnets / D.H. Jones, K.K.P. Srivastava // *Phys. Rev. B*. – 1986. – Vol. 34, № 11. – P. 7542-7548.
- 216 Impact of Silica-Modification and Oxidation on the Crystal Structure of Magnetite Nanoparticles / A. Dzeranov [et al.] // *Magnetochemistry*. – 2023. – Vol. 9, № 1. – P. 18.
- 217 Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles / G.F. Goya [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 94, № 5. – P. 3520-3528.
- 218 From Low to High Saturation Magnetization in Magnetite Nanoparticles: The Crucial Role of the Molar Ratios Between the Chemicals / Y. Hadadian [et al.] // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7, № 18. – P. 15996-16012.
- 219 A clean two-stage Bayer process for achieving near-zero waste discharge from high-iron gibbsitic bauxite / G. Zhou [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2023. – Vol. 405 – P. 136991.
- 220 Den Hond, R. Alumina Yield in the Bayer Process Past, Present and Prospects / R. Den Hond, I. Hiralal, A. Rijkeboer // *Essential Readings in Light Metals* / eds. D. Donaldson, B.E. Raahauge. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – P. 528-533.
- 221 Chen, Q. Effect of mechanically activated seeds on the agglomeration process of supersaturated sodium aluminate liquors / Q. Chen, J. Yin, Z. Yin // *TMS Light Metals*. – 2007 – P. 157-161.

- 222 Zeng, J.-S. Decomposition enhancement of seeded sodium aluminate liquor by activated seed / J.-S. Zeng, Z.-L. Yin, Q. Chen // *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals*. – 2008. – Vol. 18 – P. 361-365.
- 223 Zeng, J. Intensification of precipitation of gibbsite from seeded caustic sodium aluminate liquor by seed activation and addition of crown ether / J. Zeng, Z. Yin, Q. Chen // *Hydrometallurgy*. – 2007. – Vol. 89, № 1-2. – P. 107-116.
- 224 Effects of L-leucine additives on seeded precipitation of sodium aluminate solution / J.-P. Li [et al.] // *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals*. – 2010. – Vol. 20 – P. 1855-1860.
- 225 Increasing precipitation rate from sodium aluminate solution by adding active seed and ammonia / G. Liu [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Vol. 176 – P. 253-259.
- 226 Stephenson, J. Dynamic Modeling of Yield and Particle Size Distribution in Continuous Bayer Precipitation / J. Stephenson, C. Kapraun. – 2016. – P. 891-897.
- 227 Effect of Organic Impurity on Seed Precipitation in Sodium Aluminate Solution / B. Zhang [et al.] // *Light Metals 2018 : The Minerals, Metals & Materials Series* / ed. O. Martin. – Cham: Springer International Publishing, 2018. – P. 41-47.
- 228 Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions / C. Sweegers [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2001. – Vol. 233, № 3. – P. 567-582.
- 229 Effects of precipitation activity of desilication products (DSPs) on stability of sodium aluminate solution / X. Pan [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 165 – P. 261-269.
- 230 Two-Stage Process for Precipitating Coarse Boehmite from Sodium Aluminate Solution / G. Liu [et al.] // *JOM*. – 2017. – Vol. 69, № 10. – P. 1888-1893.

- 231 Acid and Acid-Alkali Treatment Methods of Al-Chloride Solution Obtained by the Leaching of Coal Fly Ash to Produce Sandy Grade Alumina / D. Valeev [et al.] // *Metals*. – 2020. – Vol. 10, № 5. – P. 585.
- 232 Кузнецов С. И. Физическая химия процесса производства глинозема по способу Байера / С. И. Кузнецов, В.А. Деревянкин. М.: Metallurgizdat, 1964. 352 с.
- 233 Щенков В.В. Сборник работ экспериментального цеха Богословского алюминиевого завода / В.В. Щенков, А.И. Железнов. М.: ГОСИНТИ, 1964. 121 с.
- 234 Precipitation of fine aluminium hydroxide from Bayer liquors / S.O. Lee [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2009. – Vol. 98, № 1-2. – P. 156-161.
- 235 Factors controlling precipitation of finer size alumina trihydrate / I.N. Bhattacharya [et al.] // *International Journal of Mineral Processing*. – 2002. – Vol. 65, № 2. – P. 109-124.
- 236 Precipitation of spherical boehmite from concentrated sodium aluminate solution by adding gibbsite as seed / G. Liu [et al.] // *Int J Miner Metall Mater*. – 2017. – Vol. 24, № 8. – P. 954-963.
- 237 Particles Evolution during Seeded Precipitation of Sodium Aluminate Solution by Adding Active Seed / P.-H. Ye, [et al.] // *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals*. – 2020. – Vol. 30. – P.1172–1181.
- 238 Improved precipitation of gibbsite from sodium aluminate solution by adding methanol / Y. Zhang [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2009. – Vol. 98, № 1-2. – P. 38-44.
- 239 Kinetics of crystallization in sodium aluminate liquors / Q. Zhao [et al.] // *TMS Light Metals*. – 2004 – P. 71-75.
- 240 Mishra, C. A mathematical model of the Bayer precipitation process for alumina production / C. Mishra, E.T. White // *Alum. Chem. Eng. Conf. at Washington. Washington*. – 1969. – № 11.

- 241 Growth mechanisms and kinetics of gibbsite crystallization: Experimental and quantum chemical study / J. Li [et al.] // *Crystal Growth and Design*. – 2012. – Vol. 12, № 6. – P. 3096-3103.
- 242 Secondary nucleation and growth kinetics of aluminum hydroxide crystallization from potassium aluminate solution / J. Xue [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2019. – Vol. 507 – P. 232-240.
- 243 Li, J. Secondary nucleation of gibbsite crystals from synthetic Bayer liquors: effect of alkali metal ions / J. Li, C.A. Prestidge, J. Addai-Mensah // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – Vol. 219, № 4. – P. 451-464.
- 244 Review on alumina trihydrate precipitation mechanisms and effect of Bayer impurities on hydrate particle growth rate / R. Sonthalia [et al.] // *International Journal of Mineral Processing*. – 2013. – Vol. 125 – P. 137-148.
- 245 Ни Л.П. Физикохимия гидрощелочных способов производства глинозема / Л.П. Ни, Л.Г. Романов. – Алма-Ата: Наука, 1975. – 351 с.
- 246 Vernon, C.F. Mechanistic investigations of gibbsite growth / C.F. Vernon, M.J. Brown, D. Lau, M.P. Zieba // *Proceedings of the 6th International Alumina Quality Workshop*. – 2002. – P.33-39.
- 247 Li X. Concentration variation of aluminate ions during the seeded precipitation process of gibbsite from sodium aluminate solution / X. Li, D. Wang, Q. Zhou, G. Liu, Z. Peng // *Hydrometallurgy*. – 2011. – V.106. – P. 93-98.
- 248 Harris, D.R. A dynamic light scattering investigation of nucleation and growth in supersaturated alkaline sodium aluminate solutions (synthetic Bayer liquors) / D.R. Harris, R.I. Keir, C.A. Prestidge, J.C. Thomas // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1999. – V. 154. – P. 343–352.
- 249 Phenomena in late period of seeded precipitation of sodium aluminate solution / X. Li [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2006. – Vol. 16, № 4. – P. 947-950.

250 Толчев А.В. Фазовые и структурные превращения оксидных соединений алюминия с различной степенью дисперсности / А.В. Толчев // Вестник Челябинского Государственного Университета, – 2011. – №39. – Вып.12. – С. 24-29.

251 Кузнецов, И. А. Совершенствование технологии разложения алюминатных растворов для получения крупнокристаллического гидроксида алюминия : дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Кузнецов Илья Александрович. — Екатеринбург, 2007. — 140 с.

252 «На Уральском алюминиевом заводе открыт участок автоклавного выщелачивания»: [сайт]. URL: <https://sdelanounas.ru/blogs/92971/>

253 «Ключевая ставка Банка России и инфляция» : [сайт]. URL: https://cbr.ru/hd_base/infl/

Приложение А. Финансовый план

Денежные потоки, млн руб.	НИОКР		Строительство		Освоение		Полная производственная мощность													
	Шаги инвестиционного периода, квартал																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
А. Приток денежных средств																				
1. Прибыль					169.41	169.41	393.82	393.82	393.82	393.82	393.82	393.82	393.82	393.82	393.82	393.82	393.82	393.82	393.82	
2. Амортизация					55.00	55.00	55.00	55.00	55.00	55.00	55.00	55.00	55.00	55.00	55.00	55.00	55.00	55.00	55.00	
Итого приток	0.00	0.00	0.00	0.00	224.41	224.41	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	
Б. Отток денежных средств																				
1. Инвестиции	100	100	1000	1000																
2. Налоги					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Итого отток	100	100	1000	1000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
В. Чистый денежный приток (А-Б)	-100.00	-100.00	-1000	-1000	224.41	224.41	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	448.82	
Г. То же нарастающим итогом	-100.00	-200.00	-1200.00	-2200.00	-1975.59	-1751.18	-1302.37	-853.55	-404.74	44.08	492.89	941.71	1390.52	1839.34	2288.15	2736.97	3185.79	3634.60	4083.42	
Е. Дисконт. чистый денежный поток (А-Б)*а	-97.09	-94.26	-915.14	-888.49	193.58	187.94	364.93	354.30	343.98	333.96	324.23	314.79	305.62	296.72	288.08	279.69	271.54	263.63	255.95	
Ж. Кумулятивный денежный поток	-97.09	-191.35	-1106.49	-1994.98	-1801.40	-1613.46	-1248.53	-894.23	-550.25	-216.29	107.94	422.73	728.35	1025.07	1313.15	1592.84	1864.38	2128.01	2383.96	

Приложение Б. Протокол технического совещания по результатам проведения промышленных испытаний



ПРОТОКОЛ ТЕХНИЧЕСКОГО СОВЕЩАНИЯ

02 февраля 2023 г.

г. Краснотурьинск

Присутствовали:

От ООО «РУСАЛ ИТЦ»

Ордон С.Ф. – заместитель генерального директора по глиноземному направлению и экологии, к.т.н.

Четыркин И.Е. – директор департамента технологии и технического развития глиноземного производства ОП в г. Краснотурьинске

Рудаков Д.В. – руководитель направления департамента оборудования и новых технологий ОП в г. Санкт-Петербурге

От ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Шопперт А.А. – старший научный сотрудник кафедры МЦМ, к.т.н.

Чайкин Л.И. - инженер кафедры МЦМ, к.т.н.

Логинова И.В. – профессор кафедры МЦМ, д.т.н.

Повестка:

Обсуждение результатов промышленных испытаний по стабилизации гранулометрического состава производственного гидроксида алюминия на филиале АО «РУСАЛ-Урал» в Краснотурьинске путем добавления активной затравки, обсуждение вариантов использования активной затравки на предприятии для повышения продуктивности при разложении щелочно-алюминатного раствора.

Слушали:

1. Четыркина И.Е. о результатах использования активной затравки в филиале АО «РУСАЛ-Урал» в Краснотурьинске с целью стабилизации гранулометрического состава продукта декомпозиции.

2. Шопперта А.А. о дальнейших шагах по изучению механизма протекающих процессов, разработке методов интенсификации разложения щелочно-алюминатного раствора при одновременном сохранении гранулометрического состава производственного гидроксида алюминия.

Результаты испытаний:

В ходе промышленных испытаний на филиале АО «РУСАЛ-Урал» в Краснотурьинске была реализована аппаратно-технологическая схема приготовления активной затравки путем выдержки части щелочно-алюминатного раствора, разбавленного водой, в стандартных декомпозиерах без введения затравочного гидроксида алюминия.

Использование приготовленной таким образом активной затравки позволило сократить амплитуду цикла укрупнения и измельчения продукта и тем самым стабилизировать гранулометрический состав:



Средний гранулометрический состав затравочного гидроксида алюминия на протяжении 4 месяцев:

Фракция	-2 мкм	2-5 мкм	5-10 мкм	10-20 мкм	20-30 мкм	30-40 мкм	40-45 мкм	.+45 мкм	45-63 мкм	.+63 мкм	125 мкм	средний диаметр
Доля фракции	0	0.1	1.1	5.2	8.7	11.2	6	67.7	21.4	46.3	4.2	59.7

Решили:

1. Считать результаты промышленных испытаний по стабилизации гранулометрического состава путем введения активной затравки положительными и принять данный метод к промышленному использованию на участке декомпозиции № 2 филиала АО «РУСАЛ-Урал» в Краснотурьинске.

2. Начать наработку образцов затравочного гидроксида алюминия участка декомпозиции № 2 филиала АО «РУСАЛ-Урал» в Краснотурьинске для изучения механизма действия активной затравки сотрудниками ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

3. На основании проведенных исследований начать сотрудникам ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» разработку регламента по повышению продуктивности щелочно-алюминатного раствора за счет оптимизации параметров декомпозиции при использовании активной затравки.

Директор ДТиТРГП ОП в г. Краснотурьинске

Руководитель направления ДОиНТ ОП в г. Санкт-Петербурге

Старший научный сотрудник кафедры МЦМ, к.т.н.

Четыркин И.Е.

Рудаков Д.В.

Шопперт А.А.

Приложение В. Акт внедрения



АКТ

внедрения технологии получения активного затравочного гидроксида алюминия и его использования для стабилизации гранулометрического состава продукции

03.02.2023 г.

г. Краснотурьинск

Настоящим актом подтверждается, что результаты опытно-промышленных испытаний технологии получения активного затравочного гидроксида алюминия и его использования для стабилизации гранулометрического состава продукции планируются к внедрению на переделе декомпозиции глиноземного производства филиала АО «РУСАЛ-Урал» в Краснотурьинске.

Технология совместно разработана ООО «РУСАЛ ИТЦ» под руководством директора департамента технологии и технического развития глиноземного производства Четыркина И.Е. и сотрудниками Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» под руководством с.н.с. Шопперта А.А.

Заместитель генерального директора
по глиноземному направлению и экологии ООО «РУСАЛ ИТЦ»/к.т.н. Ордон С.Ф.

Директор ДТиТРГП ОП в г. Краснотурьинске Четыркин И.Е.

Руководитель направления ДОиНТ ОП в г. Санкт-Петербурге Рудаков Д.В.

