

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» и в Научной лаборатории перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный консультант – доктор технических наук, профессор,
Логинова Ирина Викторовна

Официальные оппоненты: **Бажин Владимир Юрьевич,**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
горный университет», заведующий
кафедрой металлургии;

Сабирзянов Наиль Аделевич,
доктор технических наук, старший
научный сотрудник, ФГБУН Институт
химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии наук, г.
Екатеринбург, заведующий лабораторией
химии гетерогенных процессов;

Шепелев Игорь Иннокентьевич,
доктор технических наук, ООО
«Экологический Инжиниринговый Центр»,
г. Ачинск Красноярского края, директор.

Защита диссертации состоится «15» декабря 2023 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.03.08 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=5217>

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета



Брусницын Сергей Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 гидрометаллургического 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 ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) с образованием продукта обескремнивания – гидроалюмосиликата натрия (ГАСН , $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Na}_2\text{X}$, 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 шлак 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, ИГЦ 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 г/дм³ Na₂O 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 °С.

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 работы

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 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. Манам, 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, крупно-лабораторных и промышленных испытаниях, анализ и

обобщение полученных данных, подготовка научных публикаций, технико-экономическая оценка эффективности предлагаемых технологий.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 42 работы, включая 24 научные статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 22 статьи, опубликованы 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведены сведения о современных методах повышения комплексности переработки бокситового сырья.

Показано, что переработка бокситов традиционными методами отличается низким извлечением глинозема, повышенным расходом реагентов и сложностями, связанными с высоким содержанием кремнезема и железа. Основной проблемой с высоким содержанием железосодержащих минералов является изоморфное замещение части железа алюминием, что приводит к образованию упорных для стандартного способа Байера алюминий замещенных минералов – алюмогетита (Al-гетит) и алюмогематита (Al-гематита). В результате с твердым остатком переработки бокситов (красный шлам – КШ) теряется большое количество алюминия за счет того, что высокое содержание кремнезема приводит к образованию гидроалюмосиликата натрия (ГАСН), повышающего потери глинозема и щелочи, а Al-гетит и Al-гематит являются упорными для стандартного выщелачивания.

Необходимость усложнения технологических операций переработки бокситов с использованием высоких спекательных процессов и добавления большого количества извести для образования низкощелочных форм продуктов обескремнивания раствора приводит к удорожанию и увеличению энерго- и материалоемкости применяемой технологии и значительному увеличению выхода красного шлама.

Комплексные технологии переработки бокситов, как следствие, направлены на изменение технологической схемы с возможностью перевода железа в самостоятельный продукт с образованием новых продуктов обескремнивания с низким содержанием алюминия и щелочи.

Приведены наиболее перспективные методы пирометаллургической переработки бокситового сырья: восстановительный обжиг и восстановительная плавка (процесс Педерсена). В последние годы проведено большое количество исследований по модернизации процесса Педерсена в рамках проекта ENSUREAL для обеспечения безотходного производства глинозема в Европе. Однако данные способы отличаются повышенными энергозатратами и выделением оксида углерода,

поэтому снижение этих показателей является ключевым фактором для возможности внедрения подобных технологий в промышленности.

В России и за рубежом возросло внимание к способам, основанным на сплавлении бокситов со щелочью или выщелачивании насыщенным раствором КОН или NaOH. Данные методы позволяют провести полное вскрытие всех составляющих бокситов с одновременным переводом железа в феррит натрия, однако из-за сложности ведения процесса и необходимости использования стойкого к коррозии оборудования, внедрение их в настоящее время не представляется возможным.

Одним из наиболее перспективных методов повышения комплексности использования бокситов являются методы, основанные на модернизации способа Байера за счет добавления в процессе выщелачивания восстановителя, что позволяет не только перевести железосодержащие минералы в магнетит, но и получать новые продукты обескремнивания, исключить необходимость добавления извести, что в итоге позволяет значительно сократить выход шлама. При этом химический состав образующегося таким образом красного шлама близок к сырью для получения железа.

В главе показано, что железосодержащие минералы боксита могут быть восстановлены до элементного железа за счет применения электрохимических методов с использованием высокощелочных суспензий при атмосферном давлении. Данный метод также был исследован для получения железа из гематита, содержащегося в красном шламе глиноземного производства. При оптимальных параметрах выход по току может достигать более 70 %, что сопоставимо по энергозатратам с плавкой. При этом значительно сокращается углеродный след, особенно при сочетании с новыми методами хранения водорода и использованием возобновимых источников энергии.

Сделан вывод, что процесс электрохимического восстановления является перспективным методом снижения энергозатрат и дополнительных реагентов в процессе Байера. Однако ранее исследования по совмещению выщелачивания бокситов и электрохимического восстановления не проводились, а также не была изучена возможность использования данного метода на оборотных растворах цикла Байера.

Обоснована актуальность проведения исследований физико-химических закономерностей процессов восстановительного выщелачивания в цикле Байера с изучением фазовых превращений железосодержащих минералов, встречающихся в различных месторождениях бокситов в России и за рубежом.

Во **второй главе** приведены сведения о материалах, являвшихся объектами исследования, и использованных реагентах; дано описание инструментальной базы и показаны методики проведения расчетов.

В данном исследовании было использовано два вида сырья: шамозит-бемитовый боксит и высокожелезистый красный шлам, полученный при переработке гиббситовых бокситов Гвинеи (табл. 1).

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

Таблица 1 – Химический состав боксита Среднего Тимана, КШ и песков глиноземного завода Фригия, Гвинея, мас. %.

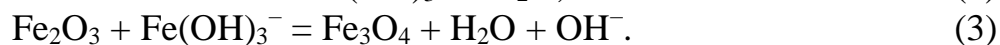
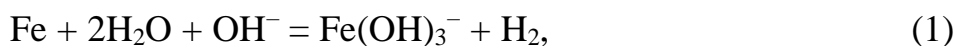
Образец	Fe	Si	Ti	Al	Na	O	Прочее
Боксит Среднего Тимана	18,03	3,02	1,60	27,64	0,05	47,51	2,15
КШ Фригия	41,70	4,25	4,36	12,34	4,53	30,68	2,14
Пески Фригия	56,23	0,77	1,38	5,55	1,26	33,80	1,01

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

В экспериментах по разложению щелочно-алюминатного раствора использовали в качестве исходных реагентов оборотный алюминатный раствор и затравочный гидроксид алюминия, предоставленные глиноземным заводом РУСАЛ – Краснотурьинск.

Третья глава посвящена исследованию процесса атмосферного восстановительного выщелачивания красных шламов завода Фригия и боксита Среднего Тимана. Объекты исследования подобраны таким образом, чтобы охватить весь спектр железосодержащих минералов, которые встречаются в бокситах и красном шламе глиноземного производства.

Предыдущие исследования российских и зарубежных ученых показали, что гематит КШ может быть превращен в магнетит во время гидротермального выщелачивания в присутствии порошка железа, ионов Fe^{2+} и OH^- (уравнения (1)–(3)). Однако в данных исследованиях был сделан вывод, что для полного превращения гематита в магнетит требуется вести процесс в автоклавных условиях при температуре более 250 °С, при этом общее содержание железа в продукте выщелачивания не превышало 56–58 %.



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 без использования высокотемпературного автоклавного выщелачивания. 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 при атмосферном восстановительном выщелачивании в присутствии Fe^{2+} . Источником железа в степени окисления (+2) выступал сульфат железа. На рис. 1 показаны результаты рентгенофазового анализа КШ и песков завода Фригия.

Рисунок 1а, 1б 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.

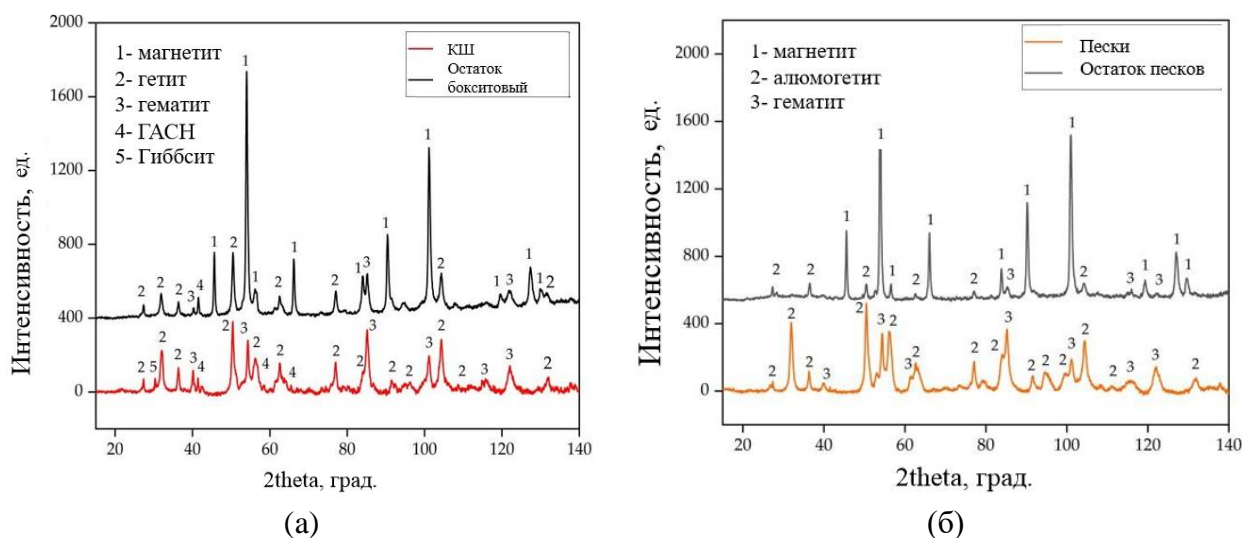


Рисунок 1 – Рентгенограммы КШ и твердого остатка, полученного после выщелачивания КШ (а); и рентгенограммы песков и твердого остатка, полученного после выщелачивания песков (б)

Для более глубокого изучения фазового состава красного шлама был использован метод мёссбауэровской спектроскопии. Образцы при комнатной температуре имеют аналогичный профиль, включающий комбинации интенсивного парамагнитного дублета и секстета с довольно узкими резонансными линиями (рис. 2).

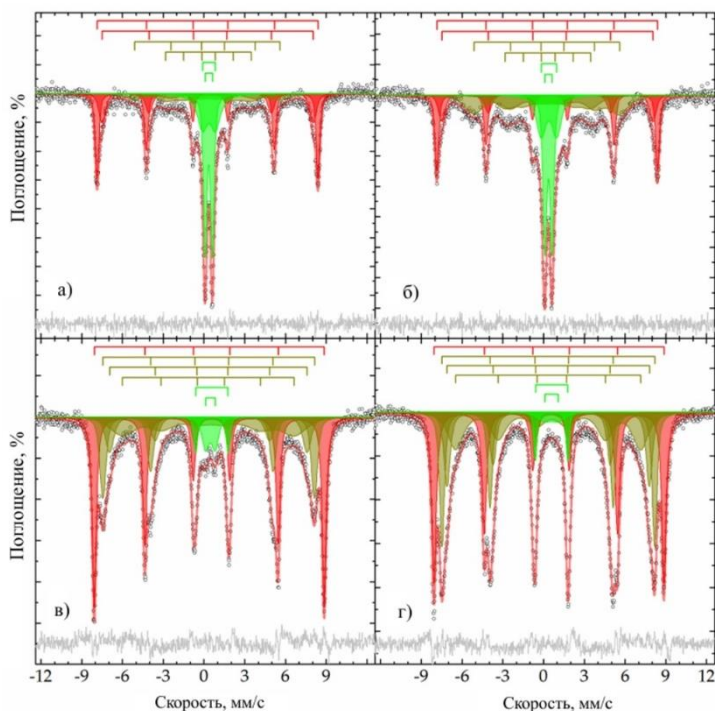


Рисунок 2 – Мёссбауэровские спектры образцов красного шлама (а,в) и песков (б, г), полученные при 296 К (а,б) и 77,6 К (в,г)

Соответственно, мы можем утверждать об образовании Al-гетита ($\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O(OH)}$). Остальные второстепенные компоненты в

низкотемпературных спектрах в виде дублетов соответствуют ионам Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии и октаэдрическом кислородном окружении, которые могут изоморфно замещать ионы Al^{3+} в кристаллической решетке, например, содалита. При этом очевидно, что данный дублет сильнее выражен для образца КШ (рис. 2в).

На основании полученных данных по фазовому и химическому составу КШ и песков завода Фригия можно полуколичественно определить, что в песках в отличие от КШ практически весь недовыщелоченный алюминий (80,7 %) содержится в виде Al-гетита и Al-гематита, а остальная часть в ГАСН. В КШ большая часть алюминия (42 %) содержится в виде вторичных потерь (гиббсит), 31,3 % в ГАСН и лишь 26,7 % в виде Al-гетита и Al-гематита.

Для оценки влияния параметров восстановительного выщелачивания (продолжительность, температура и концентрация Na_2O) на степень извлечения Al и содержание Fe, Na_2O в твердом остатке, были проведены эксперименты в соответствии с матрицей планирования Бокса-Бенкена, состоящей из 16 экспериментов для каждого вида шлама с варьированием параметров на трех уровнях. Молярное отношение Fe^{2+} , добавлявшегося в виде 7-водного сульфата железа, к Fe_2O_3 в КШ или песках в соответствии с уравнением (3) было равно стехиометрическому. КШ, пески и сульфат железа добавляли в горячий щелочной раствор (100–120 °С) с концентрацией Na_2O от 330 г/дм³ до 400 г/дм³ при продолжительности выщелачивания от 1 до 5 ч.

На основании результатов проведенных по матрицам экспериментов с использованием программного пакета Statistica 13 была получена нейронсетевая модель процесса с использованием машинного обучения. Коэффициент корреляции (R^2) составил 96,7 %. Полученная модель была использована для изучения влияния параметров на процесс выщелачивания. Наибольшее влияние на степень извлечения Al из КШ оказывали продолжительность выщелачивания и температура. Степень извлечения Al увеличивалась в течение первых 2,0–3,5 ч выщелачивания. Через 3,5 ч при 100 °С и 3 ч при 110 °С алюминий начинал выпадать в осадок в виде продукта обескремнивания раствора (ГАСН), что подтверждалось повышенным содержанием Na_2O в твердом остатке после 4 ч выщелачивания. Влияние концентрации Na_2O в обоих случаях было незначительным.

Наибольшее влияние на извлечение Al из песков также оказывала продолжительность выщелачивания. После 2 ч выщелачивания при $T = 120$ °С и $C_{Na_2O} = 360$ г/дм³ степень извлечения Al была выше 95 %. Содержание Fe в твердом остатке песков в этих условиях составляло около 70 %, тогда как содержание Na_2O было менее 0,25 %. При этом наблюдали образование продукта с высокой степенью черноты, что говорит о высокой степени магнетизации. Действительно, результаты рентгенофазового анализа для продуктов выщелачивания, представленные на рис. 1, подтверждают, что основной фазой продуктов выщелачивания при температуре 120 °С, C_{Na_2O} 360 г/дм³ и продолжительности 2,5 ч являлся магнетит. Наличие магнетита в качестве основной фазы также было доказано мёссбауэровской спектроскопией (рис. 3).

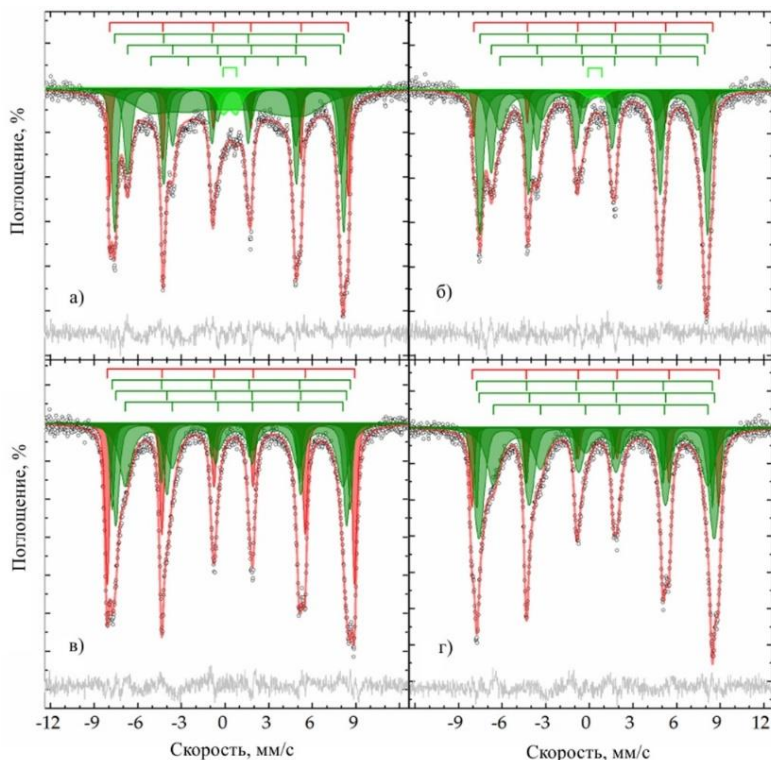


Рисунок 3 – Мёссбауэровские спектры образцов остатка от выщелачивания КШ (а,в) и остатка от выщелачивания песков (б, г), полученных при 296 К (а,б) и 77,6 К (в, г)

При комнатной температуре мёссбауэровские 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. Внешний секстет с узкими линиями относится к Al-гематиту, описанному выше для исходного сырья. Остальные три секстета соответствуют атомам железа в различных кристаллографических положениях для нестехиометрического магнетита. Сверхтонкие параметры минорного дублета, наблюдаемые только при комнатной температуре (в основном для остатка выщелачивания КШ), соответствуют ионам Fe^{3+} в

октаэдрической кислородной среде – ГАСН.

В данной главе также были изучены кинетические закономерности процесса. 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. Для описания процесса можно использовать три основные модели сжимающегося ядра: уравнение (4), которое описывает диффузию через жидкую пленку; уравнение (5), которое описывает диффузию через слой продукта; и уравнение (6), которое описывает процесс, лимитированный поверхностной химической реакцией.

$$X = k_1 t, \quad (4)$$

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_2 t \quad (5)$$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_3 t. \quad (6)$$

Эти уравнения справедливы для выщелачивания твердого вещества с определенным размером и узким распределением частиц. Поэтому уравнения (4)–(6) были использованы для описания извлечения Al (в долях, X) из различных алюминийсодержащих минералов исходных песков (рис. 4).

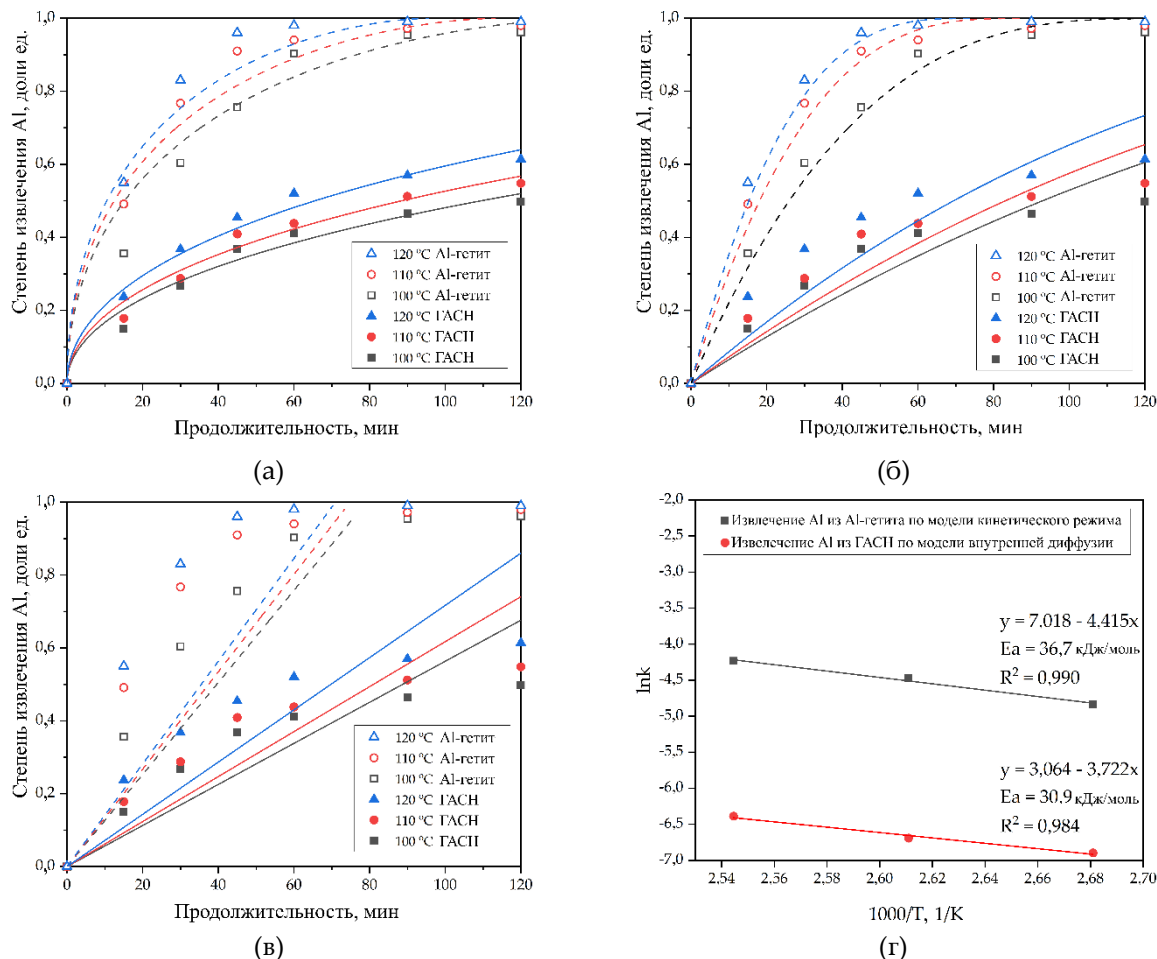


Рисунок 4 – Результаты подстановки данных влияния температуры на извлечение Al (точки) в уравнения (4)–(6) (линии): диффузия через слой продукта (а); поверхностная химическая реакция (б); внешняя диффузия (в); зависимость логарифма кажущейся константы скорости от обратной температуры (г)

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. 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 (4)–(6) показаны в табл. 2; где приведены значения коэффициента корреляции (R^2) и соответствующие константы скорости выщелачивания (k) для всех графиков на рис. 4. Модель внутренней диффузии (уравнение (5)) имела наибольшую сходимость с результатами извлечением Al из ГАСН. Поскольку ГАСН выщелачивался хуже всего, можно предположить, что слой продукта состоит из кремнеземсодержащих минералов, которые нерастворимы в условиях выщелачивания Байера.

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.

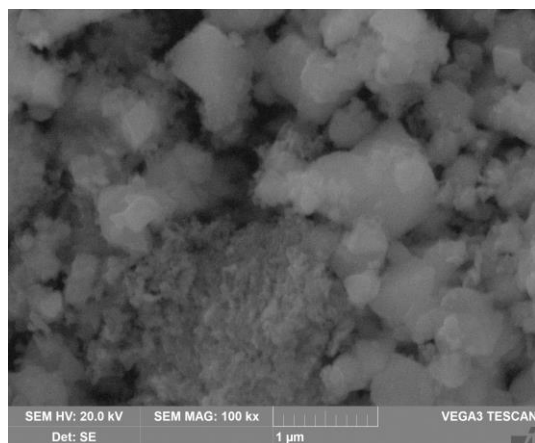
Это подтверждает, что извлечение Al из фазы “твердой матрицы” сильнее зависит от температуры и может протекать в кинетическом режиме.

На рис. 4 показано, что 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. Степень извлечения Al из твердой матрицы железосодержащих минералов при использовании выщелачивания с превращением Al-гетита (Al-гематита) в магнетит достигает практически 100 %. Это связано с тем, что прежде, чем образуется магнетит, алюмогетит должен быть полностью растворен.

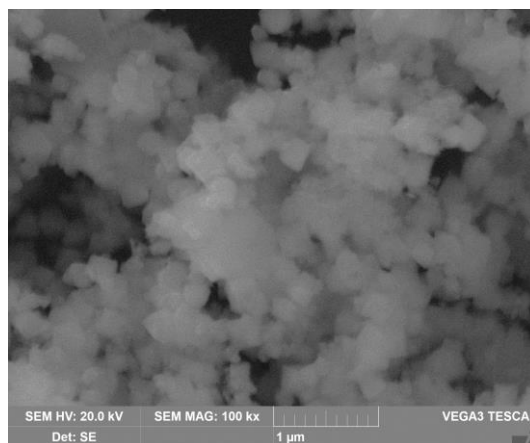
Таблица 2 – Результаты подстановки экспериментальных данных (рисунок 4) в модели сжимающегося ядра

Уравнение	Алюминийсодержащая фаза	Температура, °С	Кажущаяся константа скорости k, 1/мин	R ² , %
Диффузия через слой продукта (Рис. 4а)	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 (Рис. 4б)	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
Внешняя диффузия (Рис. 4в)	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

На протекание процесса через растворение указывает образование наноразмерного магнетита, что подтверждается результатами мессбауэровской спектроскопии и СЭМ-микрофотографиями продукта (рис. 5), где видны вновь образованные октаэдрические кристаллы магнетита и исходные частицы КШ с шероховатой поверхностью.



(а)



(б)

Рисунок 5 – СЭМ-микрофотографии частиц твердых остатков выщелачивания КШ (а) и песков (б) при увеличении 100 кх

После 2,5 ч выщелачивания при стехиометрическом количестве, согласно уравнению (3), сульфата железа к железу в КШ и 120 °С в щелочной среде степень извлечения глинозема составила 96,27 % для песков и 87,06 % для КШ.

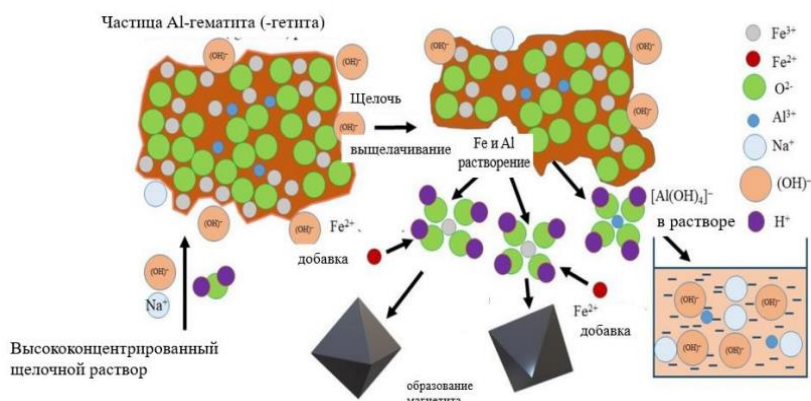


Рисунок 6 – Механизм выщелачивания КШ в присутствии Fe^{2+}

На основании полученных данных по восстановительному выщелачиванию КШ завода Фригия в Гвинеи был предложен механизм процесса выщелачивания, показанный на рис. 6.

В табл. 3 приведены химические составы твердых остатков, полученных после выщелачивания КШ и песков.

Таблица 3 – Химический состав твердых остатков, полученных после выщелачивания ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2,5\text{ ч}$, стехиометрическое количество $FeSO_4$ к железу в КШ – 1:1) и продукта селективного извлечения скандия из твердого остатка восстановительного выщелачивания КШ, мас. %

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	66,20	0,41	3,89	0,30	0,25	28,45	0,002	0,010	0,090	0,40

Данные в табл. 3 показывают, 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 его использование в качестве пигмента. Поэтому для дальнейшего улучшения процесса следует использовать предварительное выщелачивание кислотой или каустификацию известью.

Известно, 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 Фригии с содержанием 60 г/т скандия был подвергнут кислотному выщелачиванию при следующих параметрах: $pH = 2$ ед., температура = 70 °С, отношение Ж:Т = 10:1 и продолжительность = 30 мин. Выход остатка после выщелачивания составил 85 %, а степень извлечения скандия – 72 %. Химический состав остатка приведен в табл. 3.

Исследования по восстановительному выщелачиванию были продолжены на более упорном объекте – боксите Среднего Тимана, который является одним из основных источников глинозема в России в настоящий момент. 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 табл. 4. Согласно данным, представленным в табл. 4, исходный боксит является высокожелезистым и высококремнистым. Кремневый модуль равен 8,36 ед., что находится на нижней границе рентабельности для метода Байера.

На рис. 7 показана рентгенограмма исходного боксита. 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 ($((Fe^{2+}, Mg, Al, Fe^{3+})_6(Si, Al)_4O_{10}(OH, O)_8)$). Поэтому данный боксит можно отнести к бемит-гематит-шамозитовому.

Таблица 4 – Химический состав исходного боксита и трех фракций, полученных после классификации

Фракция	Содержание, мас. %										
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	CO_2	Na_2O	MnO	MgO	K_2O	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

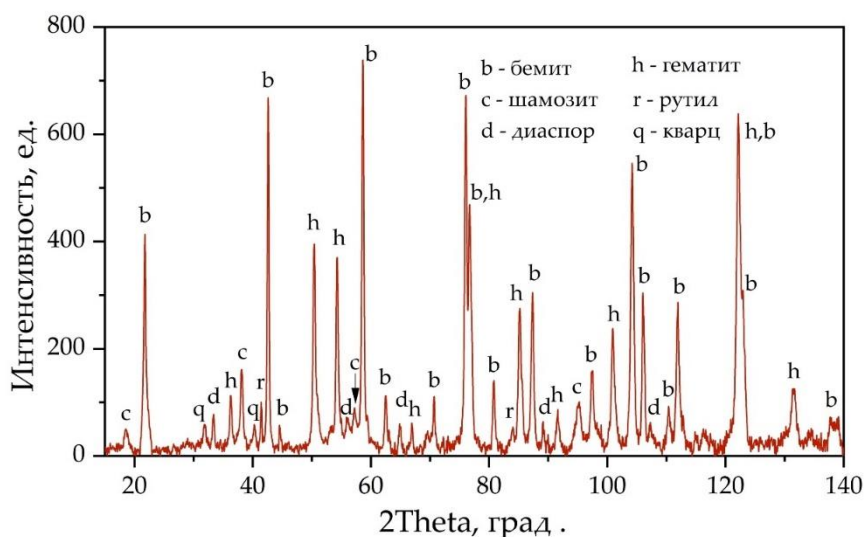


Рисунок 7 – Рентгенограмма исходного боксита Среднего Тимана

Шамозит может служить природным источником железа (II), но его вскрытие приводит к повышенным потерям глинозема с красным шламом, так как он содержит много кремнезема. Исследование боксита при помощи мессбауэровской спектроскопии (рис. 8) показало, что содержание шамозита может достигать 13 %. 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. В спектре, полученном при комнатной температуре, два секстета с

максимальными значениями гиперфинного магнитного расщепления соответствуют гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также алюминий-замещенному гематиту.

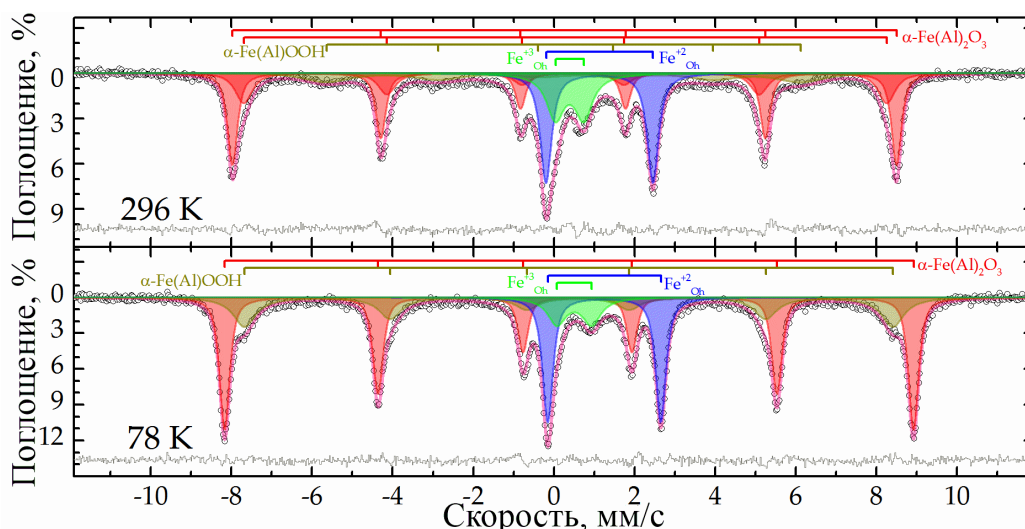


Рисунок 8 – Экспериментальные мёссбауэровские спектры и модели для их описания для исходного боксита Среднего Тимана

При охлаждении образца до температуры кипения азота эти два секстета объединяются в один секстет (рис. 8), что подтверждает гипотезу образования Al-гематита. Оставшийся секстет демонстрирует сильную температурную зависимость, что позволяет отнести его к Al-гетиту, который не обнаруживается при рентгенофазовом анализе. Остальная часть спектра описывается парой дублетов, соответствующих атомам железа с зарядами +3 и +2 в высокоспиновом состоянии и октаэдрическом кислородном окружении, поэтому он может быть отнесен к слоистому алюмосиликатному минералу – шамозиту. 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, поэтому были проведены исследования по выщелачиванию боксита Среднего Тимана в условиях аналогичных для восстановительного выщелачивания КШ Фригии. Как было выявлено для КШ Фригии, использование высоких концентраций щелочи и отношения Ж:Т исключает образование ГАСНа за счет удержания кремния в метастабильной области.

Моделирование процесса предварительного обескремнивания боксита щелочными растворами в присутствии сульфата железа было проведено с использованием метода статистической автоматизированной нейронной сети (САНС) и машинного обучения. При помощи встроенного в пакет программ Statistica модуля планирования экспериментов была построена матрица из 53 экспериментов с варьированием шести параметров (продолжительность, температура, отношение Ж:Т, средний размер частиц, концентрация Na_2O и добавка извести) на трех уровнях. Наиболее близкой к экспериментальным данным моделью САНС 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. 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 рис. 9.

Очевидно, что повышение температуры и времени позволяло 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 незначительным, особенно при высокой температуре. Это может быть связано с тем, что обескремнивание завершается за первый час. Затем, согласно рис. 9г, начинает осаждаться гидроалюмосиликат натрия, что приводит к повышению содержания в осадке натрия (до 3,2 %).

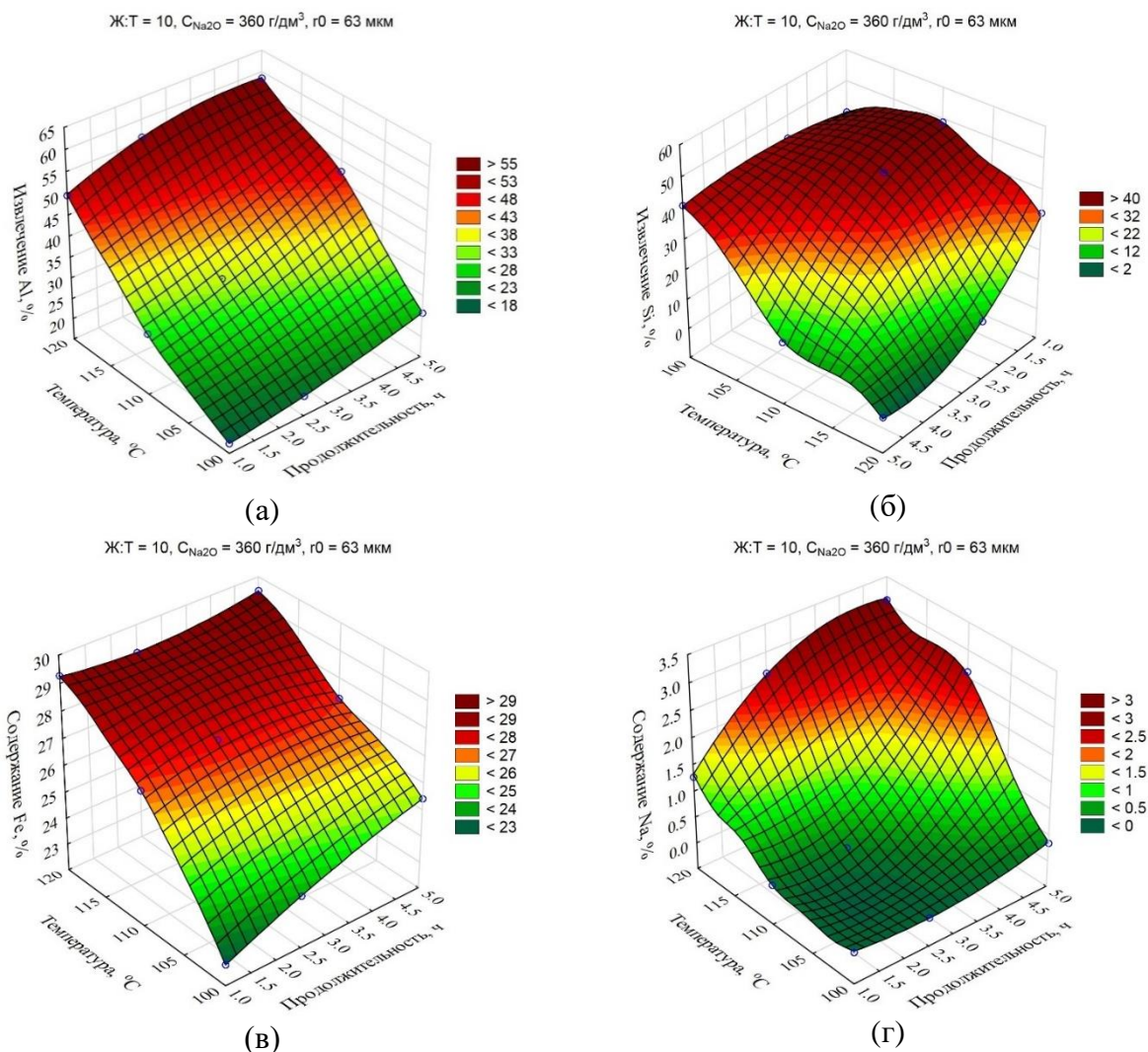


Рисунок 9 – Поверхности отклика для влияния продолжительности и температуры на: извлечение Al (а); извлечение Si (б); содержание Fe в твердом остатке (в); содержание Na в твердом остатке (г)

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 рис. 10. Продолжительность выщелачивания (τ , мин) варьировали от 1 до 5 ч, отношение Ж:Т – от 5 до 20. Остальные параметры были фиксированы на уровне $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $r_0 = 63 \text{ мкм}$, $C_{Na_2O} = 360 \text{ г/дм}^3$, $C_{Al_2O_3} = 0 \text{ г/дм}^3$.

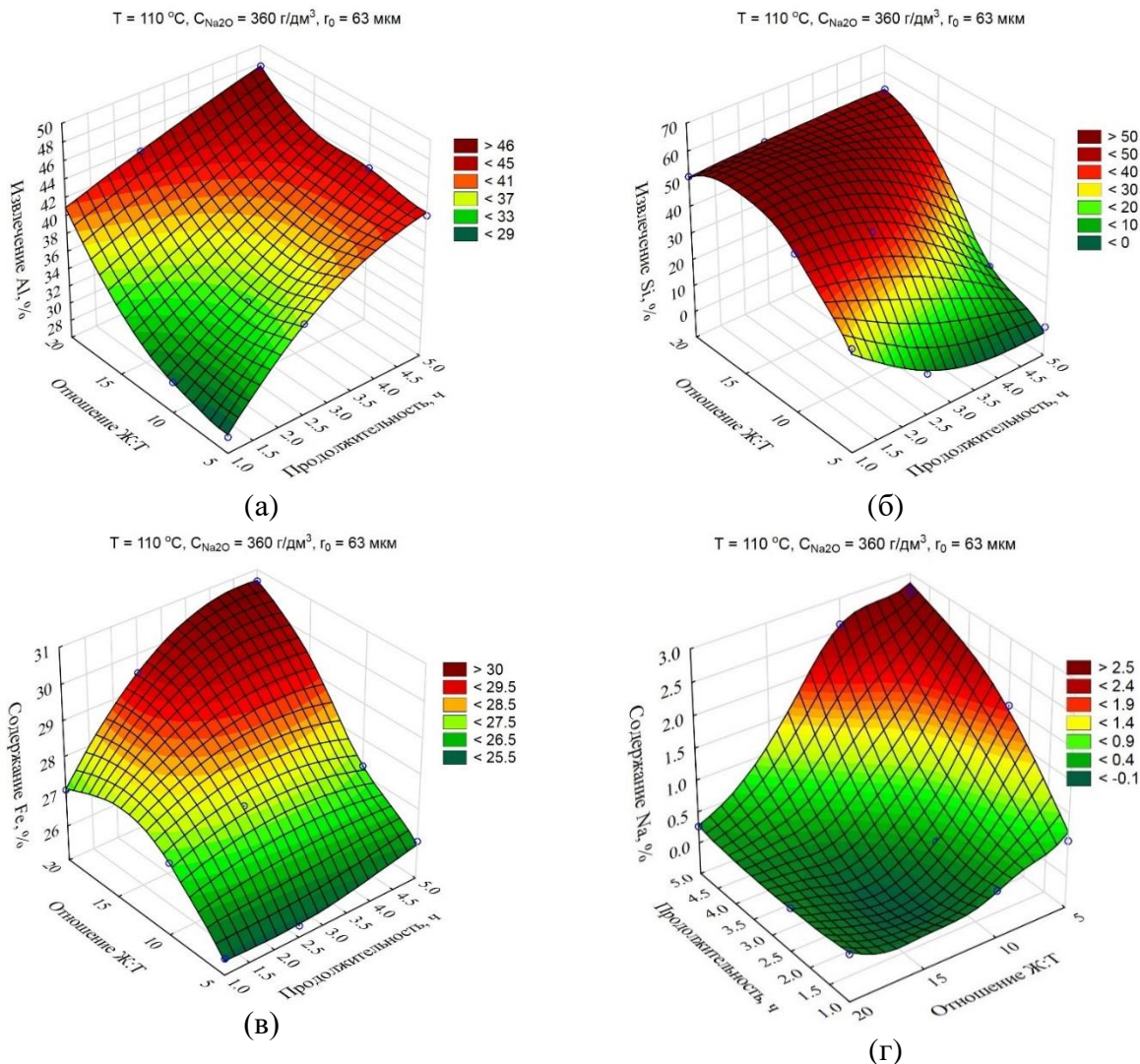


Рисунок 10 – Поверхности отклика для влияния продолжительности и отношения Ж:Т на: извлечение Al (а); извлечение Si (б); содержание Fe в твердом остатке (в); содержание Na в твердом остатке (г)

Увеличение отношения Ж:Т с 5 до 20 позволяло увеличить степень извлечения алюминия с 28 до 41 % после 1 ч обескремнивания (рис. 10а), 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 (рис. 10б), 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.

Поверхности отклика, предсказанные при помощи модели САНС для влияния продолжительности и концентрации Na₂O в исходном растворе на степень извлечения Al и Si показали, что концентрация раствора оказывает значительное влияние только на степень извлечения алюминия, что, по-видимому, связано с увеличением каустического модуля. Повышение концентрации Na₂O 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.

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, показали, что снижение среднего размера частиц с 78 до 38 мкм приводило лишь к незначительному (2–4 %) увеличению извлечения алюминия и кремния.

Таким образом, для извлечения алюминия значимыми оказались температура, продолжительность, концентрация и отношение Ж:Т; для извлечения кремния – отношение Ж:Т, продолжительность (негативный эффект), температура (негативный эффект). Если задачей первого этапа является селективное извлечение кремнезема с минимизацией извлечения алюминия, то необходимо использовать минимальные значения температуры и продолжительности и максимальное значение Ж:Т. Соответственно, рекомендуемыми параметрами для первой стадии восстановительного выщелачивания боксита являются: $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$ и 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. 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 рис.11.

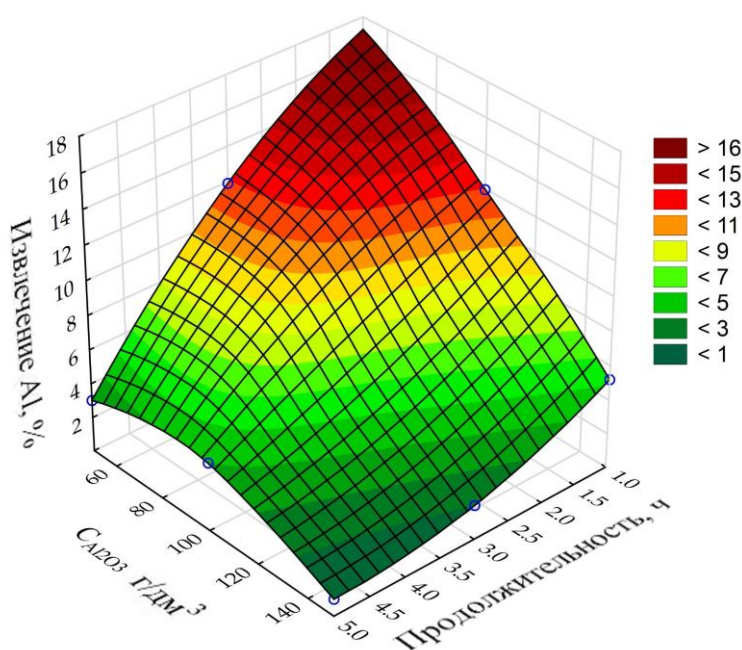


Рисунок 11 – Влияние продолжительности и концентрации алюминия в растворе на соизвлечение алюминия

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 Ж:Т = 20 степень соизвлечения алюминия составила 5,1 %, а извлечение кремния 60,5 %. Химический состав концентрата, полученного при данных условиях, показан в табл. 5. 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 %.

Таблица 5 – Химический состав концентрата, полученного после обескремнивания боксита Среднего Тимана при $100\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 330\text{ г/дм}^3$ и отношении Ж:Т = 20

Фракция	Содержание, мас. %										
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	CO_2	Na_2O	MnO	MgO	K_2O	ППП
Концентрат	47,61	34,79	2,23	1,45	2,39	0,67	0,19	0,58	0,54	0,12	9,44

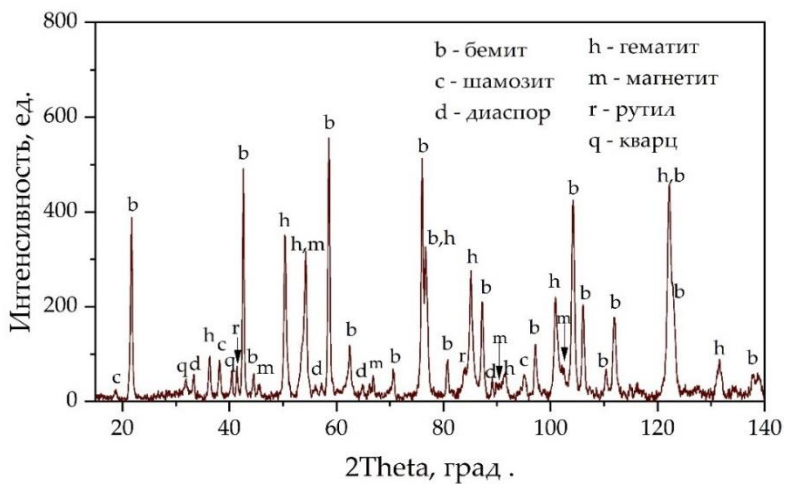


Рисунок 12 – Рентгенограмма обескремненного боксита Среднего Тимана

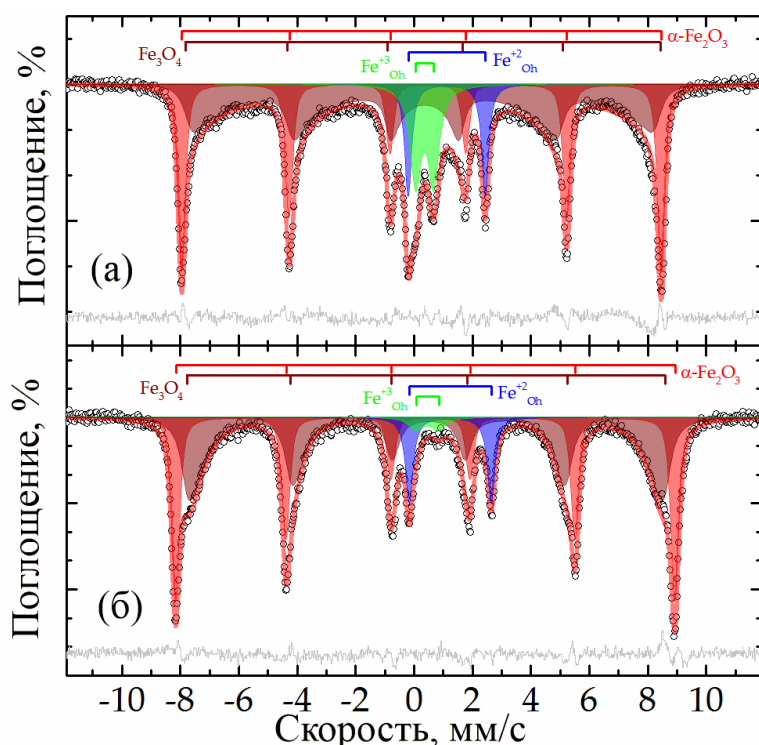


Рисунок 13 – Экспериментальные мёссбауэровские спектры для образца обескремненного боксита при 296 (а) и 78 (б) К и модели для их описания

Субспектры, которые могли бы соответствовать гетиту, в этом образце отсутствуют. Второй секстет относится к формирующимся частицам наномангнетита. Из полученных параметров можно оценить размеры магнитных частиц для наномангнетита 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 наномангнетита. На магнитизацию Al-гетита указывает его отсутствие в обескремненном боксите, хотя в исходном боксите он обнаруживался.

На рис. 12 показаны результаты рентгенофазового анализа обескремненного при оптимальных условиях боксита. После обескремнивания в присутствии железа (II) появилась новая фаза – магнетит, хотя интенсивность пиков достаточно низкая. Исчезли после обескремнивания и пики шамозита.

Обескремненный боксит был дополнительно изучен с использованием мёссбауэровской спектроскопии. Спектры образца обескремненного боксита, полученные при обеих температурах (рис. 13), могут быть удовлетворительно описаны суперпозицией двух секстетов и двух дублетов. 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. Гиперфиновые параметры дублета, соответствующие атомам железа (+2), аналогичны соответствующим параметрам для исходного боксита и, очевидно, соответствуют не полностью прореагировавшему шамозиту.

Вскрытие Al-гетита и шамозита также объясняет повышенное извлечение алюминия при предварительном обескремнивании бемитового боксита.

Процесс извлечения алюминия из обескремненного боксита при автоклавном выщелачивании был также обработан при помощи нейросетевого моделирования в прикладном пакете программ Statistica. Наиболее близкой к экспериментальным данным моделью САНС, полученной для извлечения оксида алюминия, оказался многослойный персептрон (МЛП) 5.9.1 ($R^2 = 0,96$).

Поверхности отклика, предсказанные при помощи модели САНС для извлечения Al в зависимости от продолжительности выщелачивания (τ , мин), температуры (T , °C), и начального среднего размера частиц боксита перед обескремниванием (r_0 , мкм) показаны на рис. 14. 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 $\alpha_k = 1,65$, $T = 200$ °C, $r_0 = 63$ мкм.

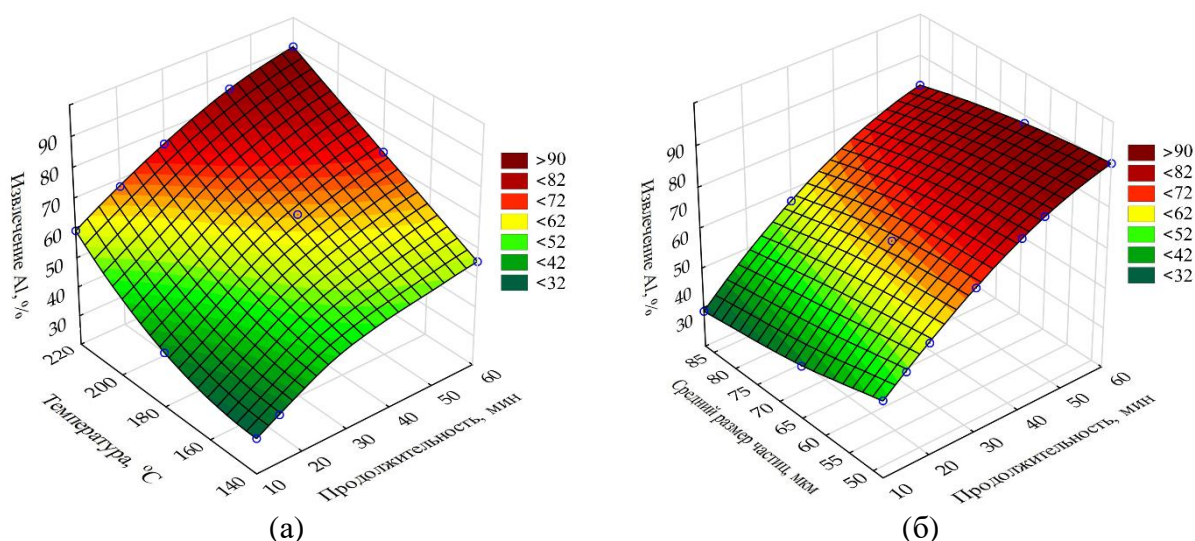


Рисунок 14 – Поверхности отклика для влияния продолжительности и температуры на извлечение алюминия из обескремненного боксита (а); для влияния продолжительности и начального размера частиц на извлечение алюминия из обескремненного боксита (б)

Наибольшее влияние (рис. 14) на степень извлечения Al оказывали продолжительность выщелачивания и температура. Повышение температуры со 140 °C до 220 °C позволяло увеличить степень извлечения Al через 60 мин с 56 до 92 % (рис.14а). 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 % (рис. 14б), что может указывать на отсутствие влияния диффузионных ограничений на кинетику процесса.

Химический состав твердого остатка, полученного при условиях аналогичных действующему заводу: $T = 220$ °C, $\tau = 120$ 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 табл. 6. Выход твердого остатка составил 41,5 % от исходной массы образца боксита до обескремнивания. Видно, что содержание железа значительно возросло по сравнению с исходным сырьем за счет добавления Fe^{2+} . Сквозная степень извлечения глинозема после двух стадий составила 97 %.

Таблица 6 – Химический состав твердого остатка (красного шлама), полученного при выщелачивании обескремненного боксита обратным щелочно-алюминатным раствором при $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 120\text{ мин}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 330\text{ г/дм}^3$, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 165\text{ г/дм}^3$

Содержание, мас. %											
Fe_3O_4	TiO_2	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Na_2O	MnO	CO_2	SO_3	P_2O_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

Следует отметить, что содержание Na_2O 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 (рис. 15).

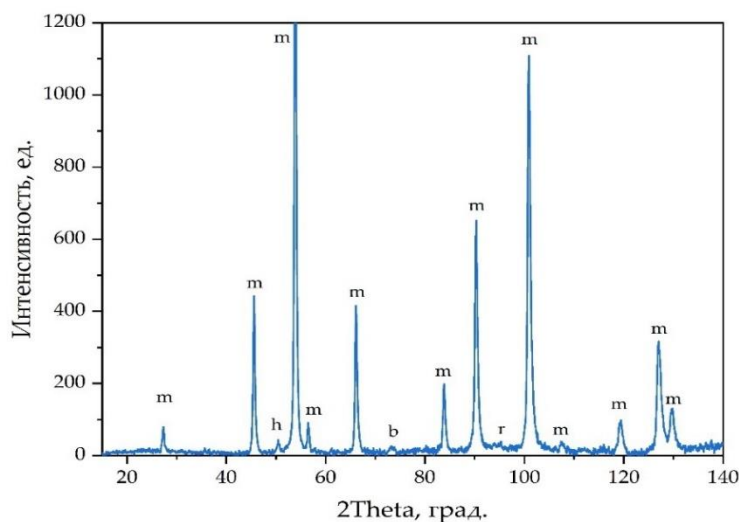


Рисунок 15 – Рентгенограмма красного шлама, полученного при выщелачивании обескремненного боксита при $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 120\text{ мин}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 330\text{ г/дм}^3$, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 165\text{ г/дм}^3$: m – магнетит, h – гематит, b – бемит, r – рутил

Следует отметить, что несмотря на полную магнетизацию гематита, степень черноты шлама, получаемого в присутствии железа (II) при автоклавном выщелачивании 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 ($\approx 60\%$ 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, которые

оказывались ниже, чем для чистого магнетита и продукта, полученного при восстановительном выщелачивании красного шлама завода Фригии.

В четвертой главе приведены результаты исследований возможности применения низкотемпературного электролитического восстановления железосодержащих минералов боксита с применением щелочных электролитов.

Использование в качестве источника железа (II) дорогостоящих реагентов, нейтрализующих щелочь, или порошка железа приводит к существенному повышению себестоимости производства глинозема, а использование восстановителей на основе порошка железа также требует серьезного контроля над содержанием водорода в пульпе. Поэтому 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 железосодержащих минералов при атмосферном

давлении. Были проведены эксперименты с использованием суспензии на основе боксита и щелочного раствора с осаждением железа на пластинчатом катоде, а также с применением объемного катода, когда пульпа перед электролизом подвергалась сгущению, а токоподвод осуществлялся при помощи сетки из нержавеющей стали на дне ячейки.

Вольтамперометрические измерения при восстановлении соединений железа в суспензии на основе оборотного раствора процесса Байера показали, что с увеличением температуры процесса и концентрации твердого наблюдается уменьшение концентрационных и кинетических ограничений для восстановления железосодержащих минералов или для выделения водорода, так как снижается перенапряжение на катоде. 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 в потенциостатических условиях при потенциале $-1,15$ В, который, согласно литературным данным, отвечает началу восстановления гематита до элементного железа. Результаты определения выхода по току в процессе электролиза приведены на рис. 16. По данным, представленным на рис. 16, 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.

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

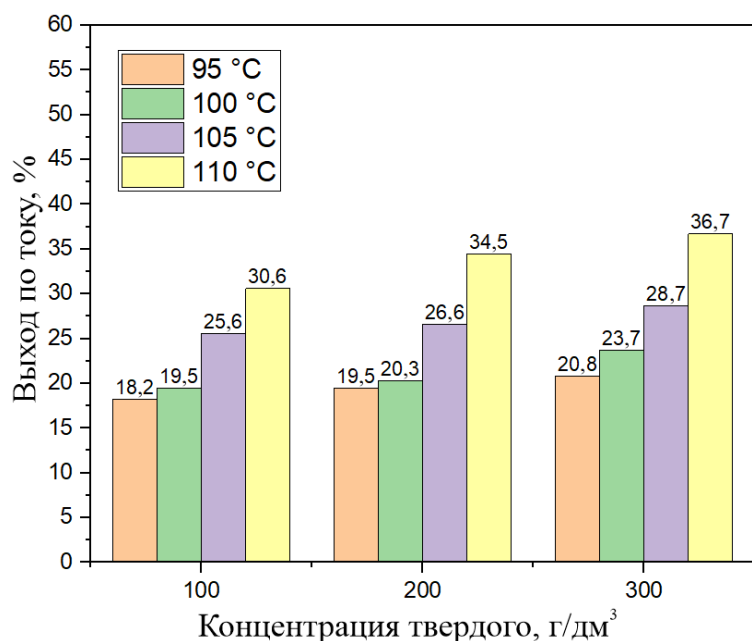


Рисунок 16 – Результаты расчетов выхода по току при использовании суспензии на основе оборотного раствора

твердом остатке была незначительна.

Исследования были продолжены с использованием суспензии на основе щелочного раствора (без растворенного глинозема) с концентрацией 400 г/дм³ Na_2O . Данной концентрации достаточно для образования магнетита из гематита боксита в присутствии железа (+2) при температуре выше 110 °C, 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 рис. 17а и 17б.

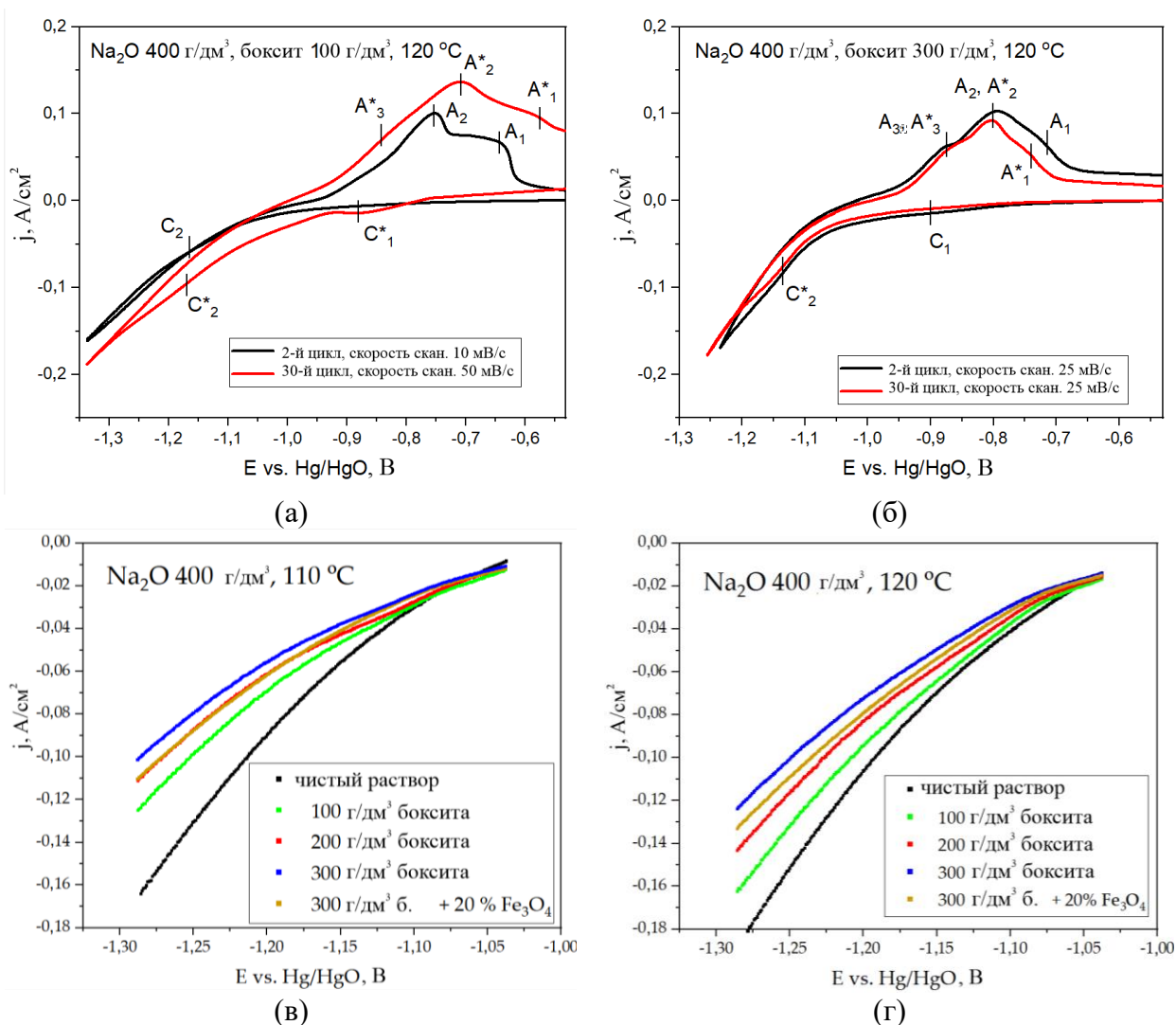
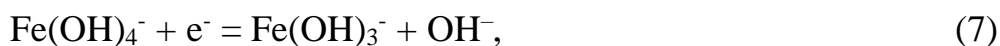


Рисунок 17 – Зависимость плотности тока от потенциала при электровосстановлении железосодержащих минералов боксита: циклические измерения при концентрации твердого 100 г/дм³ (а); циклические измерения при концентрации твердого 300 г/дм³ (б); потенциодинамические измерения при 110 °С (в); потенциодинамические измерения при 120 °С (г)

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. По данным рисунков 17а и 17б 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 рис. 17а и 17б, 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. Этот пик может быть отнесен к образованию соединений железа (II). Это может быть как образование $\text{Fe}(\text{OH})_2$, так и восстановление гидроксокомплексов железа (III) по уравнению (7). 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 (уравнение (8)). 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 $E = -0,75 \text{ В}$ 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 17в и 17г, с ростом температуры значительно увеличивается плотность тока при электровосстановлении в суспензии на основе щелочного раствора и боксита, что 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. Согласно результатам, приведенным на рис. 18, с использованием щелочного раствора с концентрацией 400 г/дм^3 увеличивается суммарный выход по току при всех концентрациях и температурах.

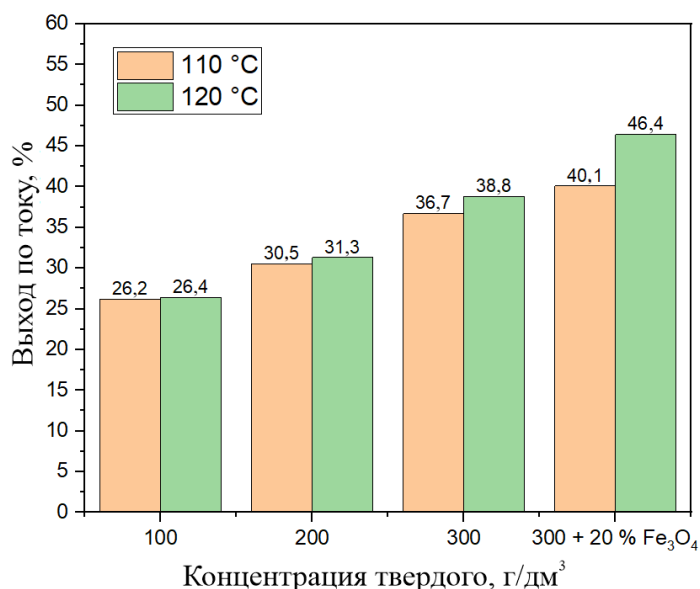


Рисунок 18 – Результаты расчета выхода по току при использовании суспензии боксита в щелочном растворе

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 приводило к некоторому повышению плотности тока при той же концентрации боксита в суспензии, что может указывать на увеличение

скорости восстановления. Возможно, что добавление электропроводящего магнетита увеличивает площадь контакта частиц гематита с катодом

Видно, что добавление магнетита позволило повысить выход по току при использовании щелочного раствора (рис. 18). Это может указывать на увеличивающуюся площадь контакта катода с твердой фазой за счет электропроводности магнетита. На рис. 19 показана СЭМ-микрофотография осадка,

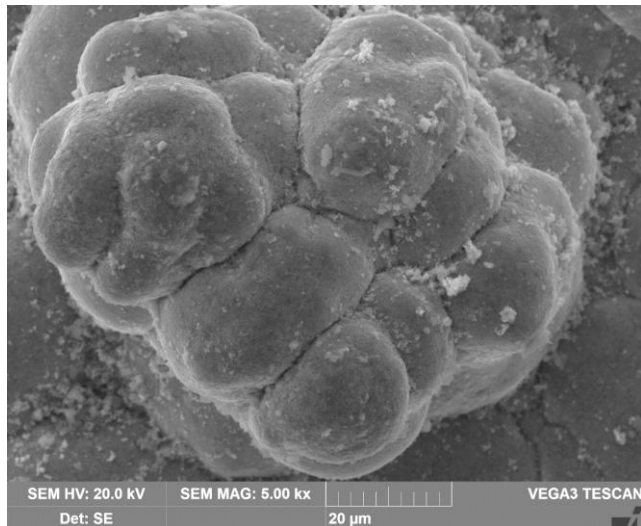


Рисунок 19 – Микрофотография осадка, образующегося на поверхности катода при 120 °С и плотности тока 0,06 А/см²

который образовывался на поверхности катода при проведении электролиза с пластинчатым электродом, погруженным в суспензию из боксита и щелочного раствора с концентрацией 400 г/дм³, при 120 °С и плотности тока 0,06 А/см². Видно, что в ходе электролиза при низких плотностях тока образуются осадки сферической формы. Сферическая форма осадка указывает на низкую концентрацию железа в растворе.

Можно сделать вывод, что для повышения эффективности восстановления соединений железа необходимо использовать щелочной раствор с концентрацией Na₂O более 400 г/дм³, 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.

В следующих опытах был использован сетчатый токоподвод из нержавеющей стали, лежащий на дне ячейки, 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 постоянной силе тока -1,945 А и температуре пульпы 120 °С. Среднее значение потенциала на катоде при этом составляло 1,07 В. После 4200 с (70 мин) электролиза степень превращения гематита в магнетит составила 46,0 %, что соответствует коэффициенту использования тока 60,7 %. Выход твердого остатка в данном эксперименте 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 Fe в твердом остатке составило более 42 % (табл. 7). На рис. 20 показаны результаты СЭМ-ЭДС анализа данного шлама.

Таблица 7 – Химический состав КШ, полученного после электровосстановления железосодержащих минералов боксита с объемным катодом при потенциале -1,07 В

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

На микрофотографиях рис. 20 обнаруживаются частицы с повышенным содержанием железа. Частицы были сфотографирована с большим увеличением (рис. 21).

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.

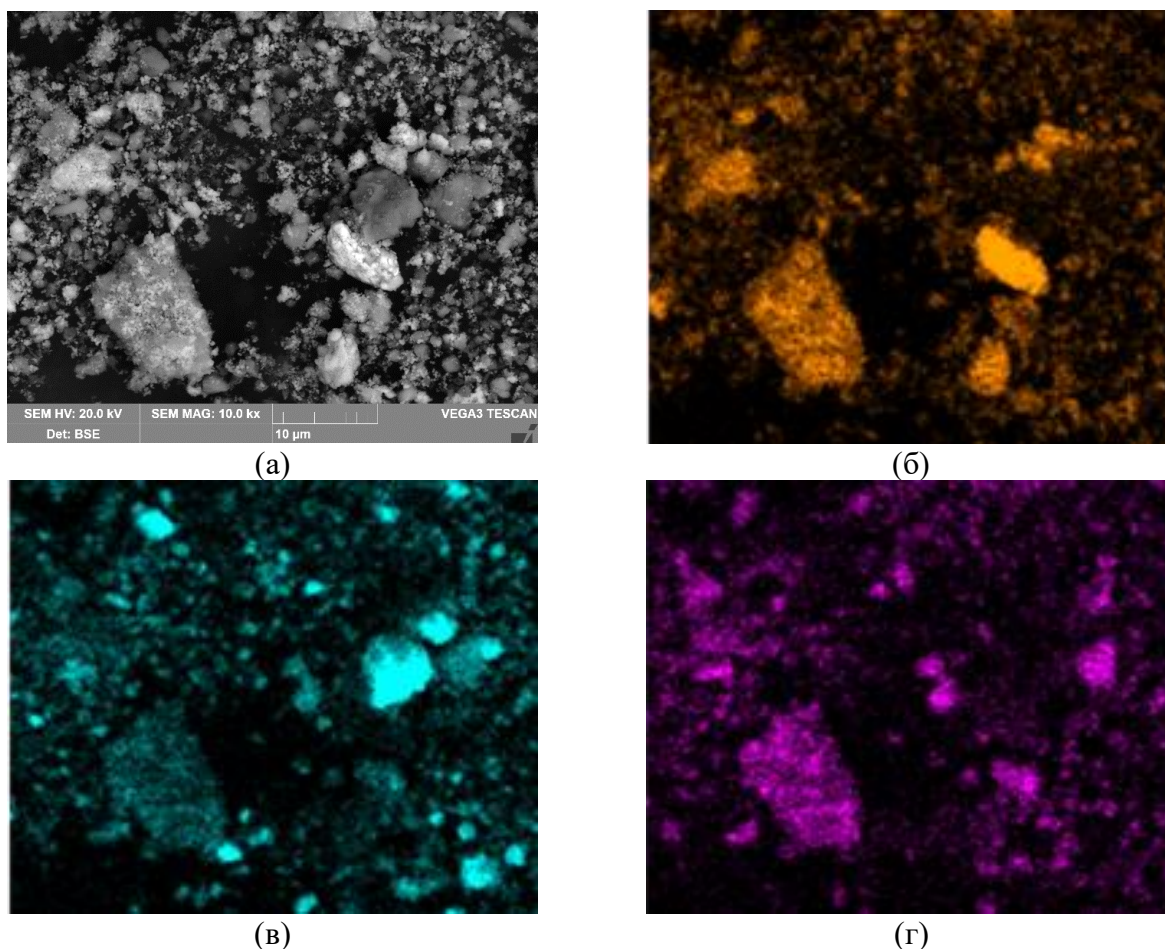
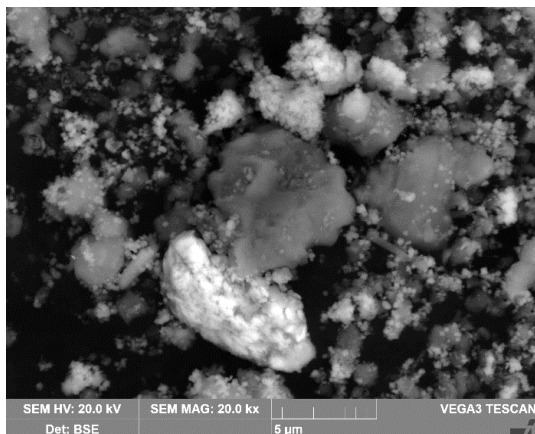
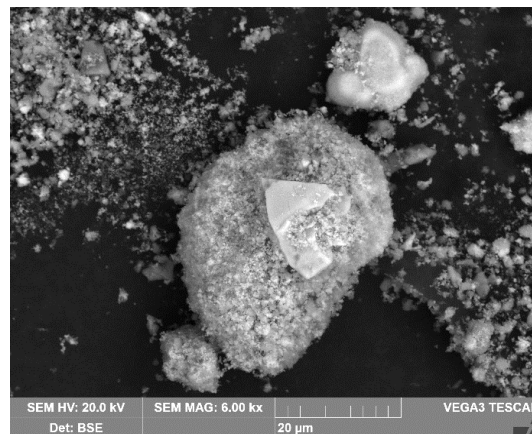


Рисунок 20 – Результаты СЭМ-ЭДС анализа поверхности частиц красного шлама, полученного после электролиза с объемным катодом в течение 1 ч при среднем потенциале 1,07 В: СЭМ-изображение поверхности частиц (а); карта распределения Fe (б), карта распределения Al (в); карта распределения Si (г)



(a)

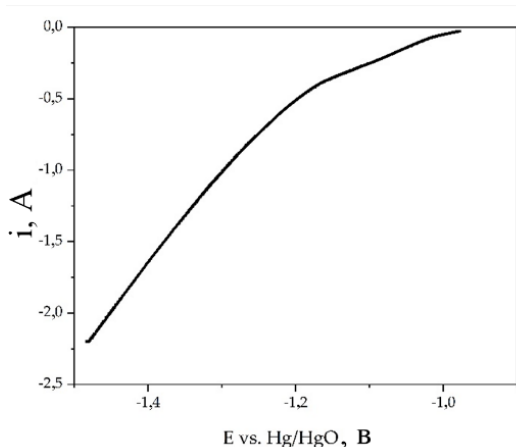


(б)

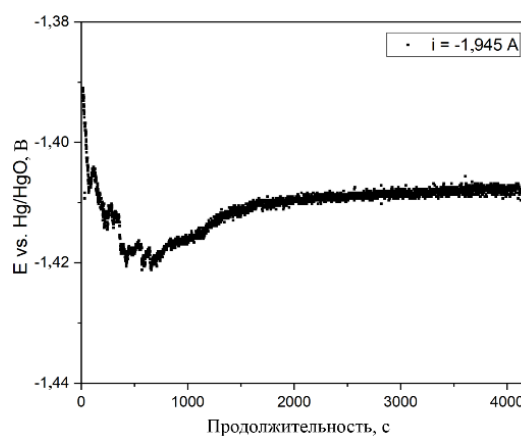
Рисунок 21 – Микрофотографии частиц с повышенным содержанием железа в КШ, полученном при среднем катодном потенциале 1,07 В

После 30 мин электролиза происходило заметное снижение скорости восстановления железа (III), при этом снижался 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, что было подтверждено в работе с использованием компактного образца боксита и СЭМ-ЭДС анализа.

Опыты были продолжены с использованием токоподводящей сетки площадью 40 см² при прочих равных условиях. Результаты экспериментов показаны на рис. 22.



(a)



(б)

Рисунок 22 – 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 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) (рис. 22б) в начале видно 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 наблюдали интенсивного образования магнетита, а большая часть продуктов восстановления была представлена железом. 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 Fe^{3+} до магнетита составила 38 %.

При изучении влияния продолжительности электролиза на степень восстановления соединений железа и коэффициент использования тока при использовании токоподвода площадью 40 см² также наблюдали снижение эффективности процесса со временем. 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 при использовании токоподвода меньшей площади (эксперимент, результаты которого представлены на рис. 22б) составил 51,7 %. Химический состав данного продукта представлен в табл. 8. 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 %.

Таблица 8 – 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 $T = 250$ °С, $\tau = 30$ мин, $C_{Na_2O} = 300$ г/дм³, $C_{Al_2O_3} = 150$ 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

На рис. 23 показаны частицы элементного железа, обнаруженные в твердом остатке электролиза с сетчатым токоподводом площадью 40 см². Наличие железа также подтверждается результатами рентгенофазового анализа данного образца (рис. 24б), где видны небольшие пики элементного железа.

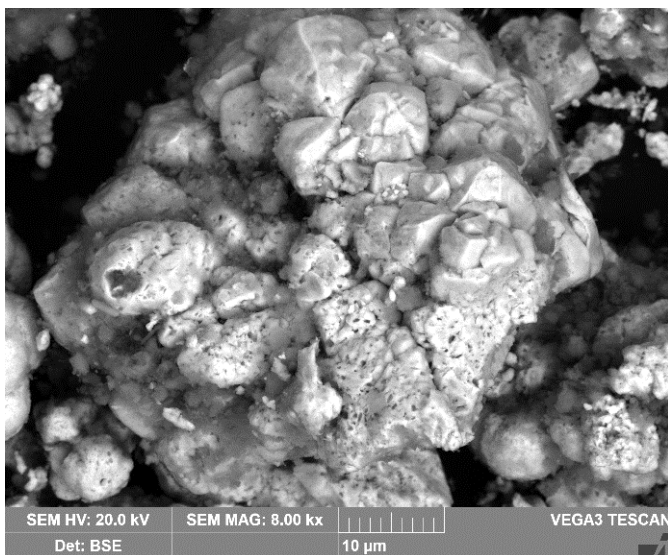


Рисунок 23 – Микрофотография элементного железа, обнаруженного в твердом остатке электролиза с токоподводом площадью 40 см²

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 (рис. 24в). Это указывает на то, что элементное железо прореагировало со щелочным раствором, что позволило восстановить остаточный гематит до магнетита. Красный шлам, полученный при электролизе с токоподводом большой площади, в основном, состоял из гематита и магнетита с небольшим количеством не растворившегося бемита и образовавшегося ГАСНа.

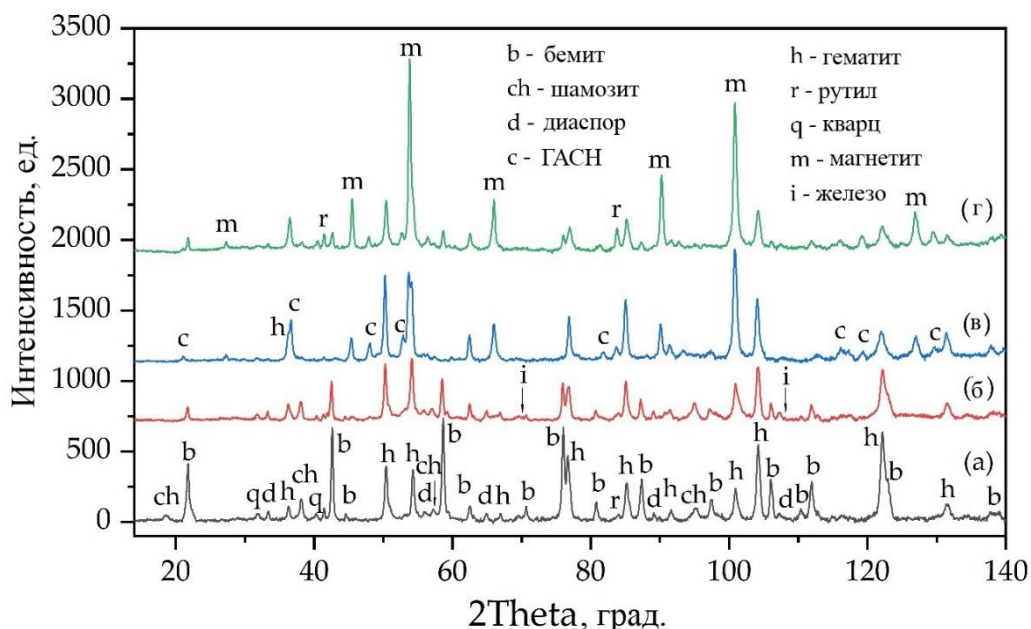


Рисунок 24 – Рентгенограммы исходного боксита (а); твердого остатка, полученного после электролиза с токоподводом площадью 40 см² (б); красного шлама, полученного после выщелачивания твердого остатка от электролиза с токоподводом 40 см² (в); красного шлама, полученного после электролиза с токоподводом площадью 110 см² в течение 1 ч (г)

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 соединений железа не превышает 50 %. Однако было обнаружено, что коэффициент использования тока значительно снижается при использовании обратного раствора. На рис. 25 показано влияние на коэффициент использования тока каустического модуля раствора.

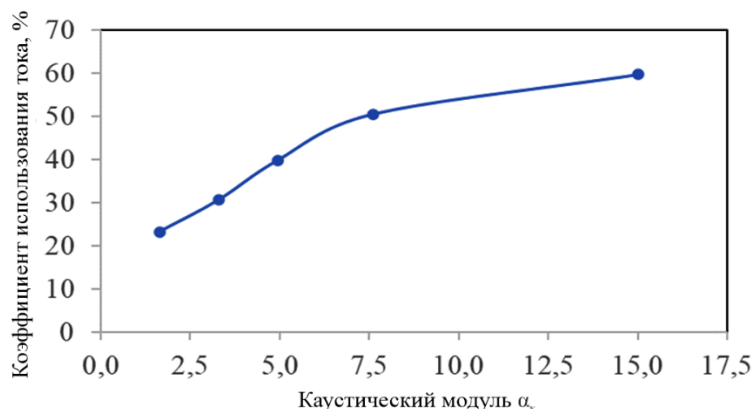


Рисунок 25 – Влияние каустического модуля алюминатного раствора на коэффициент использования тока

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 обратного 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.

В пятой главе приведены результаты исследований по получению и использованию для интенсификации разложения щелочно-алюминатного раствора активной затравки, содержащей байерит. Активную затравку получали путем добавления к пересыщенному алюминатному раствору при температуре менее $35\text{ }^{\circ}C$ сульфата алюминия. При этом в начальный момент идет нейтрализация раствора с образованием гидроксида алюминия бемитной структуры. За счет развитой удельной поверхности данного гидроксида алюминия начинается интенсивное осаждение кристаллов гиббсита, которые скрепляются между собой при низкой температуре байеритом, образуя хлопьевидную структуру. Показано, что использование активной затравки, содержащей байерит, в количестве $20\text{--}40\text{ г/дм}^3$ позволяет достигать 50 % степени разложения щелочно-алюминатного раствора при $35\text{ }^{\circ}C$ за 8 ч. Столь быстрое разложение раствора объясняется развитой удельной площадью поверхности данной затравки – более $32\text{ м}^2/\text{г}$ против $0,1\text{--}1,0\text{ м}^2/\text{г}$ – для цеховой затравки. Однако повышенное разложение раствора и высокие температуры приводят к разрушению хлопьевидной структуры активной затравки из-за растворения байерита, что в итоге приводит к резкому увеличению доли фракции менее 20 мкм в продукте. Для получения глинозема металлургических марок содержание фракции менее 20 мкм в гидроксида алюминия не должно превышать 5–10 %. Поэтому в данной главе была изучена возможность использования активной затравки в качестве добавки к цеховому затравочному гидроксиду алюминия для одновременного повышения степени разложения раствора с целью получения высокомодульного обратного раствора и стабилизации гранулометрического состава. Активная затравка добавлялась в количестве $0,1\text{--}1,0\text{ г/дм}^3$ алюминатного раствора при затравочном отношении, создаваемым цеховым затравочным гидроксидом алюминия, равным 5 ед. при условиях декомпозиции алюминатного раствора на глиноземном заводе. Продолжительность разложения раствора составляла 48 ч.

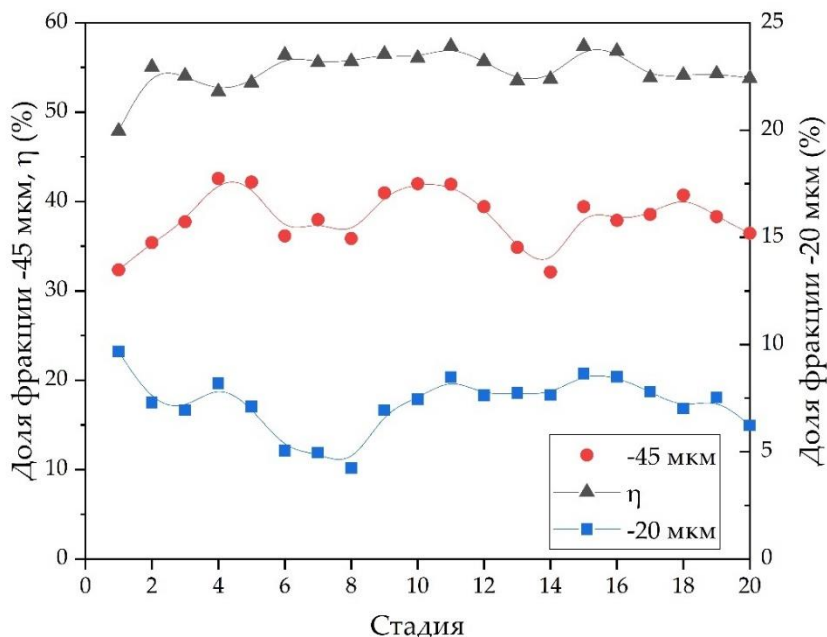


Рисунок 26 – Результаты экспериментов по разложению щелочно-алюминатного раствора с добавлением активной затравки в количестве $0,1\text{ г/дм}^3$ ($T_{\text{нач}} = 64\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Na}_2\text{O}_k = 145\text{ г/дм}^3$, $\alpha_k = 1,71$

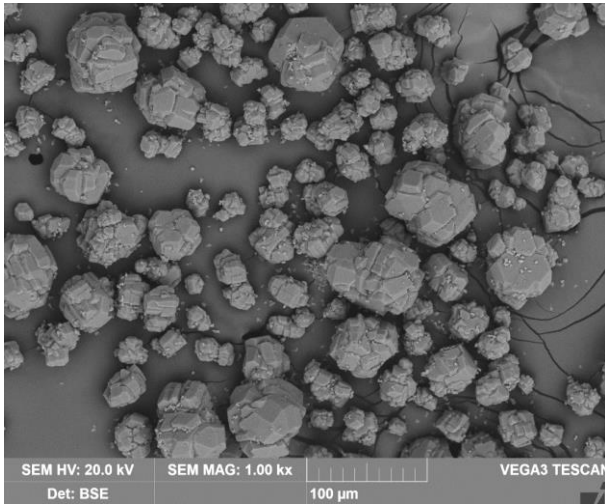
На рис. 26 показаны результаты экспериментов по использованию байеритовой активной затравки в количестве $0,1\text{ г/дм}^3$ на степень разложения раствора и изменение гранулометрического состава осадка в течение 20 стадий. Активная затравка в данном случае добавлялась в сухом виде перед каждым началом разложения раствора. Неотмытый от маточного раствора осадок, получаемый в процессе разложения, после отделения продукционного гидроксида, служил затравкой для следующей стадии.

Первые 4 стадии наблюдали постоянное повышение количества

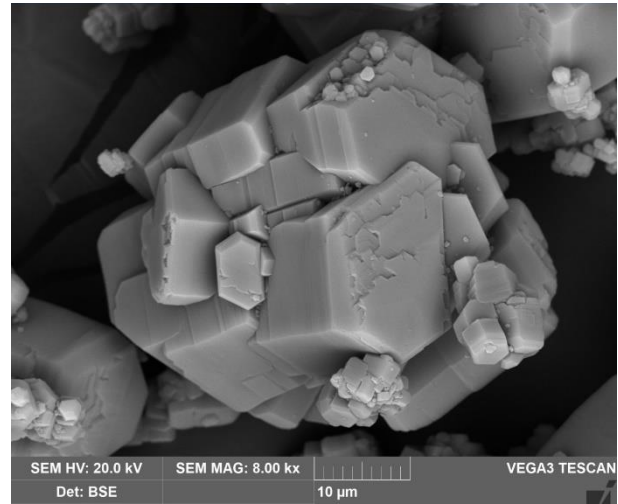
фракции менее 45 мкм с 32 до 42 %, хотя количество фракции менее 20 мкм в это же время уменьшалось, достигая минимума в 4,5 %. В дальнейшем при выведении продукционного гидроксида алюминия количество мелких фракций сохранялось примерно на одном уровне (порядка 38 % для фракции менее 45 мкм и 7–8 % для 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 %, что на 5 % выше для экспериментов без добавления активной затравки.

Для понимания механизма протекающих процессов были сделаны микрофотографии получаемого на разных стадиях гидроксида алюминия с использованием сканирующей электронной микроскопии (рис. 27).

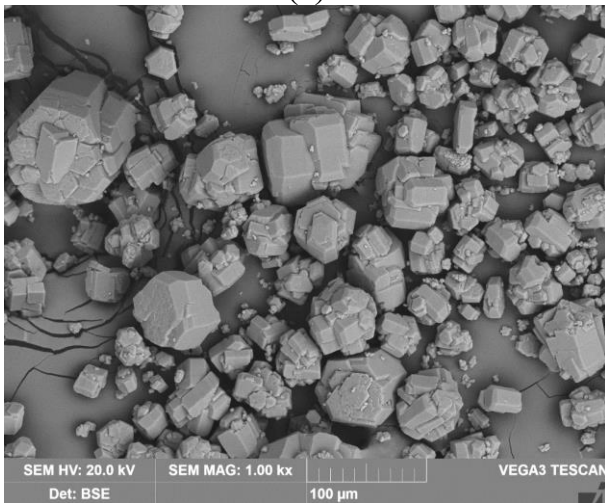
По изображениям на рис. 27 видно, что добавление байеритовой активной затравки в твердом виде приводит к образованию мелких частиц, которые прикрепляются к поверхности, преимущественно в местах стыкования двойников гиббсита, с последующим их срастанием с поверхностью крупных частиц за счет выделяющегося 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 площадью поверхности. При этом при добавлении незначительного количества активной затравки мелкие частицы успевают вырасти, что позволяет исключить накопление фракции менее 45 мкм и менее 20 мкм .



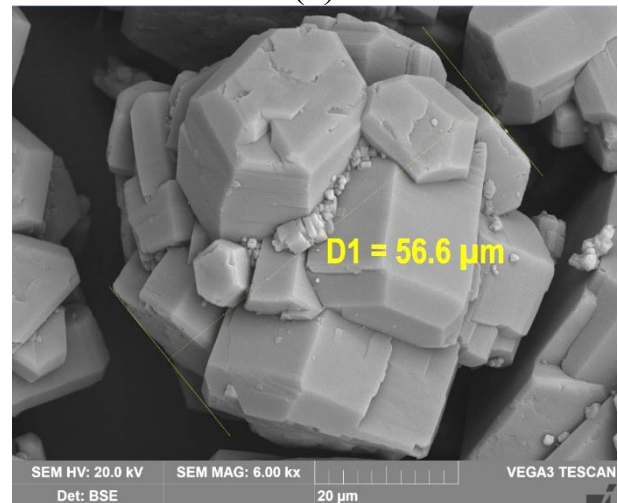
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 27 – 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)

Гранулометрический состав продуктов, полученных на разных стадиях декомпозиции с добавлением активной затравки в количестве $0,1 \text{ г/дм}^3$, был изучен при помощи лазерной дифракции. Выявлено, 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 более 75 мкм . В целом распределение частиц остается унимодальным.

Увеличение дозировки активной затравки при тех же условиях приводило к постепенному измельчению продукта. Однако при наличии постоянного контроля количества фракции менее 20 мкм с выводом излишнего количества мелкодисперсного гидроксида алюминия также можно стабилизировать гранулометрический состав, несмотря на повышенное количество активной затравки.

С целью изучения кинетических закономерностей разложения алюминатного раствора при добавлении активной затравки в количестве 1 г/дм^3 , проведены эксперименты по изучению влияния продолжительности декомпозиции на степень разложения раствора при $30 = 5,0 \text{ ед.}$, 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 рис. 28. 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 $\pm 2,5 \%$.

Как видно по данным, представленным на рис. 28, добавление $1,0 \text{ г/дм}^3$ активной

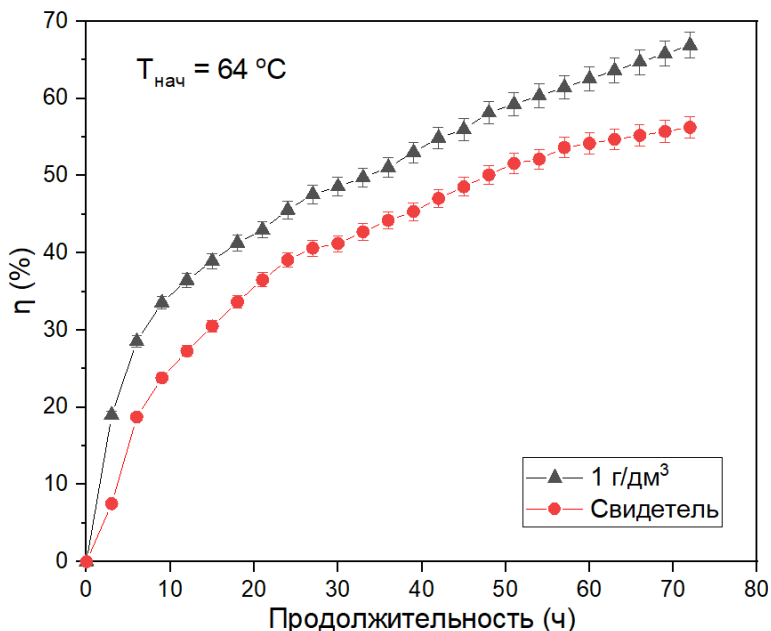


Рисунок 28 – Кинетика разложения щелочно-алюминатного раствора при добавлении $1,0 \text{ г/дм}^3$ активной затравки

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. Гранулометрический состав гидроксида алюминия, полученного в конце эксперимента с добавлением 1 г/дм^3 активной затравки при температуре $64 \text{ }^\circ\text{C}$ показан на рис. 29.

D03 = 7.068	мкм	D06 = 12.01	мкм	D10 = 19.03	мкм	D16 = 27.91	мкм	D25 = 35.82	мкм
D75 = 72.42	мкм	D50 = 53.26	мкм	D84 = 81.90	мкм	D90 = 90.49	мкм	D97 = 110.1	мкм

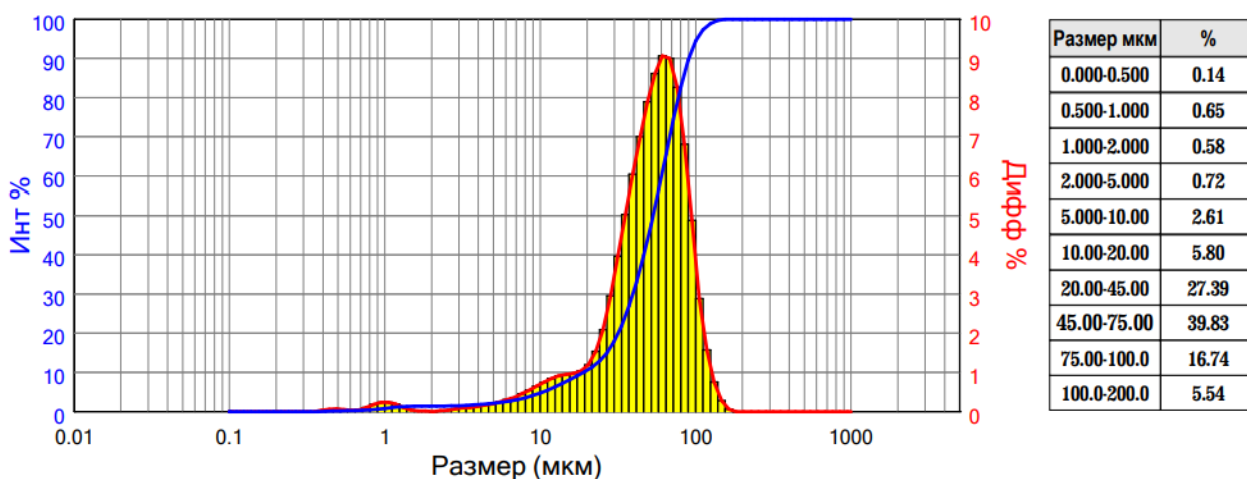


Рисунок 29 – Гранулометрический состав гидроксида алюминия, полученного после декомпозиции с добавлением $1,0 \text{ г/дм}^3$ активной затравки

В **шестой главе** предложена принципиальная технология переработки бокситов с использованием восстановительного выщелачивания в цикле Байера, что позволяет вскрыть упорные минералы, содержащие помимо железа алюминий, с переводом всего глинозема в щелочной раствор, а железа – в богатый красный шлам с низким содержанием щелочноземельных металлов, алюминия и кремния. 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 высокое отношение Ж:Т при предварительном обескремнивании боксита, который затем делится на раствор идущий на выщелачивание боксита и раствор для осаждения ГАСН. Тогда после осаждения ГАСНа раствор обескремнивания можно смешать с оборотным раствором, полученным после упаривания маточного раствора декомпозиции, и таким образом получить раствор с каустическим модулем более 8 ед.

На рис. 30 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 оборотный 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 железосодержащих минералов. Продолжительность операции электролиза будет зависеть от объема аппаратов и потока пульпы. 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 фиксируется на одном уровне, примерно равному растворимости бемита в условиях предварительного обескремнивания.



Рисунок 30 – Принципиальная технологическая схема переработки боксита с использованием электролитического восстановления железосодержащих минералов

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. Аллюминатный 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. Использование активной затравки для стабилизации гранулометрического состава было использовано в промышленных масштабах и планируется к внедрению на действующих предприятиях (получен акт внедрения). Чтобы добиться с использованием активной затравки 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 сьем с каждого литра раствора увеличится до 90–95 г Al_2O_3 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.

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. Так как для 100 % выхода магнетита нужно восстановить лишь треть железа до степени окисления +2, а количество 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 табл. 9.

Себестоимость получения глинозёма в базовом варианте, приведенная в табл. 9, составляет порядка 22800 руб. за тонну. При использовании в качестве восстановителя порошка железа даже при минимальной цене и количестве 2 % от расхода боксита приводит к повышению себестоимости и поэтому нецелесообразно. Аналогичные расчеты верны и для сульфата железа, который к тому же приводит к нейтрализации каустической щелочи.

При реализации проекта с электролитическим восстановлением себестоимость глинозема может быть значительно снижена.

Таблица 9 – 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		
			Кол -во	Цена, р/нат.ед	Сумма, руб	Кол -во	Цена, р/нат.ед	Сумма, руб	Кол -во	Цена, р/нат.ед	Сумма, руб
А	Б	В	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Заданное:										
1	Сырьё Боксит	т/т	2,52	3300,00	8329,2	2,26	3300,00	7452,4	2,26	3300,00	7452,4
	Известь	т/т	0,02	7858,24	117,87	0,01	7858,24	105,47	0,01	7858,24	105,47
	Сода кальцинированная	т/т	0,08	19405,7	1502,0	0,07	19405,7	1343,9	0,07	19405,7	1343,9
	Сода каустическая	т/т	0,04	29835,5	1133,8	0,03	29835,5	1014,4	0,03	29835,5	1014,4
	Известняк для спекательной ветви	т/т	0,01	970,64	5,63	0,01	970,64	5,04	0,01	970,64	5,04
	Итого:				11088,5			9921,25			9921,25
	Расходы по переделу:										
2	Вспомогательные материалы:				104,21			240,41			2500,41
4	Энергетические ресурсы:										
	Электроэнергия силовая	кВт.ч	0,28	3458,50	977,03	0,36	3458,50	1245,1	0,28	3458,50	977,03
	Воздух сжатый	т.м3	1,03	393,04	404,44	1,03	393,04	404,44	1,03	393,04	404,44
	Теплоэнергия	Гкал	3,92	1290,58	5056,8	3,51	1290,58	4524,5	3,51	1290,58	4524,5
	Вода	т.м3	0,01	2956,40	33,41	0,01	2956,40	33,41	0,01	2956,40	33,41
Газ природный	т у т	0,28	5795,16	1631,3	0,28	5795,16	1631,3	0,28	5795,16	1631,3	
	Итого				8102,9			7838,7			7570,7
5	Общезаводские расходы (ФОТ, Коммерческие и т.д.)				3500,0			3000,0			3000,0
	Полная себестоимость				22795,6			21000,4			22992,3

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: $T = 120\text{ }^{\circ}C$, отношение Ж:Т = 10 и $\tau = 2,5$ ч, $C_{Na_2O} = 360\text{ г/дм}^3$. 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 ($C_{Na_2O} = 330-400\text{ г/дм}^3$) 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 $T = 100\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 1$ ч, $C_{Na_2O} = 330\text{ г/дм}^3$, $C_{Al_2O_3}$

= 150 г/дм³ и отношение Ж:Т = 20. В этих условиях извлечение Si превышало 60 %, а соизвлечение Al – менее 10 %.

9. 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 Fe²⁺ и низком содержании Si в сырье не происходит образования ГАСН, что еще больше увеличивает степень извлечения Al, а титан переходит в новую фазу – титаномагнетит.

10. Себестоимость магнетизации может быть существенно снижена при использовании электролитического восстановления. Использование в качестве суспензии смеси боксита с раствором каустической щелочи с концентрацией Na₂O = 400 г/дм³ при концентрации твердого более 300 г/дм³ 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 °С до 46 %.

11. 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 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.

12. 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.

13. 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 %.

14. 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.

15. 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.

16. 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 %.

17. 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.

18. 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 съем глинозема с 1 м³ при этом повысился в среднем на 2–2,5 г.

19. 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.

20. 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 %.

21. Разработана аппаратно-технологическая схема применения активной затравки на заводах АО «РУСАЛ Урал», которая сделает возможным получение высокомодульного (ак > 5 ед.) оборотного раствора, необходимого для эффективного проведения процесса электролиза.

22. 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 аппаратно-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.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Shoppert, A.** Novel Method of Bauxite Treatment Using Electroreductive Bayer Process / **A. Shoppert**, D. Valeev, I. Loginova // *Metals*. – 2023. – Vol. 13 – №. 1502. 2,0 п.л./1,0 п.л. (Scopus, WoS)

2. **Shoppert, A.** Low-Temperature Treatment of Boehmitic Bauxite Using the Bayer Reductive Method with the Formation of High-Iron Magnetite Concentrate / **A. Shoppert**, D. Valeev, I. Loginova, D.A. Pankratov // *Materials*. – 2023. – Vol. 16(13). – №. 4678. 1,2 п.л./0,5 п.л. (Scopus, WoS)

3. **Shoppert, A.** Enhanced Precipitation of Gibbsite from Sodium Aluminate Solution by Adding Agglomerated Active Al(OH)₃ Seed / **A. Shoppert**, D. Valeev, K. Alekseev, I. Loginova // *Metals*. – 2023. – Vol. 13(2). – №. 193. 1,2 п.л./0,4 п.л. (Scopus, WoS)

4. **Shoppert, A.** High-Iron Bauxite Residue (Red Mud) Valorization Using Hydrochemical Conversion of Goethite to Magnetite / **A. Shoppert**, D. Valeev, M.M. Diallo, I. Loginova, M.C. Beavogui, A. Rakhmonov, Y. Ovchenkov, D. Pankratov // *Materials*. – 2022. – Vol. 15(23). – №. 8423. 1,2 п.л./0,3 п.л. (Scopus, WoS)

5. Valeev, D. Extraction of Al and rare earth elements via high-pressure leaching of boehmite-kaolinite bauxite using NH₄HSO₄ and H₂SO₄ / D. Valeev, **A. Shoppert**, D. Dogadkin, T. Romashova, T. Kuz'mina, C. Salazar-Concha // *Hydrometallurgy*. – 2022. – Vol. 215. – №. 105994. 1,2 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS)

6. Napol'skikh, J. A. Leaching kinetics of scandium from various red mud types by nitric acid / J. A. Napol'skikh, **A. A. Shoppert** and I. V. Loginova // *AIP Conference Proceedings*. – 2022. – Vol. 2456. – №. 020033. 0,3 п.л./0,1 п.л. (Scopus)

7. Napol'skikh, J. A. The optimization of Sc recovery from red mud obtained by water-leaching of bauxite-sintering product / J.A. Napol'skikh, **A.A. Shoppert**, I.V. Loginova // *Materials Science Forum*. – 2022. – V. 1052. – P. 436-441. 0,3 п.л./0,1 п.л. (Scopus)

8. **Shoppert, A.** Selective Scandium (Sc) Extraction from Bauxite Residue (Red Mud) Obtained by Alkali Fusion-Leaching Method / **A. Shoppert**, I. Loginova, J. Napol'skikh, A. Kyrchikov, L. Chaikin, D. Rogozhnikov, D. Valeev // *Materials*. – 2022. – V. 15(2). – №. 433. 0,8 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS)
9. **Shoppert, A.** High-selective extraction of scandium (Sc) from bauxite residue (red mud) by acid leaching with $MgSO_4$ / **A. Shoppert**, I. Loginova, J. Napol'skikh, D. Valeev // *Materials*. – 2022. – V. 15(4). – №. 1343. 1,0 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS)
10. **Шопперт, А.А.** Селективное извлечение скандия из пыли электрофильтров печи спекания бокситов кислыми растворами сульфата магния / **А.А. Шопперт**, Л.И. Чайкин, И.В. Логинова, Ю.А. Напольских // *Цветные металлы*. – 2022. – Vol. 2022 (8). – С. 34-39. 0,4 п.л./0,1 п.л.
- Shoppert, A. A. Selective recovery of scandium with acid solutions of magnesium sulphate from ESP dust generated by bauxite sintering plants / A.A. Shoppert, L.I. Chaikin, I.V. Loginova, Yu.A. Napol'skikh // Tsvetnye Metally. – 2022. – Vol. 2022(8). – P. 34-39. 0,4 п.л./0,1 п.л. (Scopus)*
11. Valeev, D. Mechanism and kinetics of iron extraction from high silica boehmite–kaolinite bauxite by hydrochloric acid leaching / D. Valeev, D. Pankratov, **A. Shoppert**, A. Sokolov, A. Kasikov, A. Mikhailova, C. Salazar-Concha, I. Rodionov // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2021. – Vol. 31(10). – P. 3128-3149. 1,2 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS)
12. **Shoppert, A. A.** Obtaining of pigment-quality magnetite from sintering process red mud / **A. A. Shoppert**, I. V. Loginova, J. A. Napol'skikh // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2020. – V. 969(1). – P. 012056. 0,4 п.л./0,1 п.л. (Scopus)
13. Chaikin, L. Concentration of rare earth elements (Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm) in bauxite residue (Red Mud) obtained by water and alkali leaching of bauxite sintering dust / L. Chaikin, **A. Shoppert**, D. Valeev, I. Loginova, J. Napol'skikh // *Minerals*. – 2020. – V. 10(6). – №. 500. 0,8 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS)
14. Chernyshov, V.B. Improvement of Stirred Tank for Aluminum Hydroxide Seeded Precipitation / V.B. Chernyshov, **A. Shoppert**, V.I. Sarapulova // *Materials Science Forum*. – 2019. – Vol. 946 MSF. – P. 596-600. 0,3 п.л./0,1 п.л. (Scopus)
15. **Shoppert, A.A.** Increased As Adsorption on Maghemite-Containing Red Mud Prepared by the Alkali Fusion-Leaching Method / **A.A. Shoppert**, I.V. Loginova, D.A. Rogozhnikov, K.A. Karimov. L. I. Chaikin // *Minerals*. – 2019. – Vol. 9(1). – №. 60. 0,8 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS)
16. Логинова, И.В. Изучение кинетики и нахождение оптимальных параметров извлечения глинозема при выщелачивании бокситов Среднего Тимана / И.В. Логинова, **А.А. Шопперт**, Е.Ю. Крючков // *Цветные Металлы*. – 2018. – № 1. – P. 63-68. 0,4 п.л./0,2 п.л.
- Loginova, I. Kinetics investigation and optimal parameters of alumina extraction during the Middle Timan bauxites leaching / I. Loginova, A. Shoppert, E. Kryuchkov // Tsvetnye Metally. – 2018. – № 1. – P. 63-68. 0,4 п.л./0,2 п.л. (Scopus)*
17. **Shoppert, A.** Red Mud as an Additional Source of Titanium Raw Materials / **A. Shoppert**, I. Loginova // *KnE Materials Science*. – 2017. – Vol. 2 – P. 150. 0,3 п.л./0,1 п.л. (WoS)
18. **Шопперт, А.А.** Активизация поверхности промышленного гидроксида алюминия для получения песчаного глинозема / **А.А. Шопперт**, И.В. Логинова // *Металлург*. – 2016. – № 8. – P. 100-104. 0,4 п.л./0,2 п.л.

Shoppert, A. Surface Activation of Industrial Aluminum Hydroxide for Preparing Sandy Alumina / **A. Shoppert, I. Loginova** // *Metallurgist.* – 2016. – Vol. 60(7-8). – P. 871-876. 0,4 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS)

19. Логинова, И.В. Извлечение редкоземельных металлов при комплексной переработке диаспор-бемитовых бокситов / И.В. Логинова, **А.А. Шопперт**, Л.И. Чайкин // *Металлург.* – 2016. – № 2. – P. 70-74. 0,4 п.л./0,2 п.л.

Loginova, I. Extraction of Rare-Earth Metals During the Systematic Processing of Diaspore-Boehmite Bauxites / I. Loginova, A. Shoppert, L. Chaikin // Metallurgist. – 2016. – Vol. 60(1-2). – P.198-203. 0,4 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS)

20. **Шопперт, А.А.** Изучение кинетических закономерностей осаждения крупнодисперсного гидроксида алюминия из щелочно-алюминатного раствора при использовании солей алюминия в качестве затравки / **А.А. Шопперт**, И.В. Логинова, А.С. Ситшаева, Л.И. Чайкин // *Вестник Иркутского Государственного Технического Университета.* – 2016. – № 5(112). – С. 159-167. 0,5 п.л./0,2 п.л.

21. Логинова, И.В. Красные шламы глиноземного производства как высокожелезистое сырье для черной металлургии / И.В. Логинова, **А.А. Шопперт**, А.В. Кырчиков, С.Ф. Ордон, И.С. Медянкина // *Сталь.* – 2016. – № 1. – С. 67-70. 0,3 п.л./0,1 п.л.

Loginova I. Using iron-rich red mud from alumina production at steel plants / I. Loginova, A.A. Shoppert, A.V. Kyrchikov, S.F. Ordon, I.S. Medyankina // Steel in Translation. – 2016. – Vol. 46(1) – P. 74-77. 0,3 п.л./0,1 п.л. (Scopus)

22. Логинова, И.В. Изучение Физико-Химических Свойств Возвратной Пыли Печей Спекания Бокситовых Шихт / И.В. Логинова, **А.А. Шопперт**, Л.И. Чайкин // *Вестник Иркутского Государственного Технического Университета.* – 2016. – № 2(109). – С. 100-106. 0,5 п.л./0,2 п.л.

23. Логинова, И.В. Влияние добавки пыли электрофильтров печей спекания на совместное выщелачивание бокситов и спеков / И.В. Логинова, **А.А. Шопперт**, Л.И. Чайкин // *Металлург.* – 2015. – № 8. – С. 64-68. 0,4 п.л./0,1 п.л.

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. 0,4 п.л./0,1 п.л. (Scopus, WoS)

24. Логинова, И.В. Получение активного гидроксида алюминия и его использование для производства мелкодисперсного глинозема / И.В. Логинова, **А.А. Шопперт** // *Известия Высших Учебных Заведений. Цветная Металлургия.* – 2014. – № 2. – С. 34-38. 0,4 п.л./0,2 п.л.

Loginova, I. Preparation of active aluminum hydroxide and its use for production of finely dispersed alumina / I. Loginova, A. Shoppert // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2014. – Vol. 55(3). – P. 234-237. 0,4 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS)

Патенты:

25. Патент 2801847 РФ. Способ получения глинозема, преимущественно из высококремнистого боксита: опубл. 16.08.2023 / Д.В. Валеев, **А.А. Шопперт**; заявитель и патентообладатель ГЕОХИ РАН. – Изобретения. Полезные модели. – Бюл. № 23. 2023. – 9с.

26. Патент 2682359 РФ. Комплекс для переработки бокситов: опубл. 19.03.2019 / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, **А.А. Шопперт**, И.С. Медянкина; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО УрФУ. – Изобретения. Полезные модели. – Бюл. № 8. 2019. – 9с.

27. Патент 188569 РФ. Декомпозиер для разложения алюминатных растворов: опубл. 16.04.2018 / В.Б. Чернышов, **А.А. Шопперт**, Д.А. Рогожников, В.И. Сарапулова; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО УрФУ. - Изобретения. Полезные модели. -Бюл. № 11. 2018. - 6с.

28. Патент 2490208 РФ. Способ переработки глиноземсодержащего сырья: опубл. 20.08.2013 / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, **А.А. Шопперт**; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО УрФУ. – Изобретения. Полезные модели. –Бюл. № 23. 2013. – 6с.

29. Патент 2489354 РФ. Способ переработки глиноземсодержащего сырья: опубл. 10.08.2013 / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, **А.А. Шопперт**; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО УрФУ. – Изобретения. Полезные модели. –Бюл. № 22. 2013. – 8с.

Другие публикации:

30. Напольских, Ю.А. Извлечение скандия из пыли электрофильтров печи спекания бокситов с использованием селективной смолы Puromet MTS9580 / Ю.А. Напольских, **А.А. Шопперт**, И.В. Логинова // *Металлургия цветных, редких и благородных металлов: сборник докладов XV международной конференции имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова, Красноярск, 06–08 сентября 2022 года.* – Красноярск: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-инновационный центр". – 2022. – С. 152-159. 0,2 п.л./0,05 п.л.

31. **Shoppert, A.** Extraction of Rare Earth Metals from Red Mud by Resin-In-Pulp Method in the Presence of $MgSO_4$ / **A. Shoppert**, J. Napol'skikh // 17th International Mineral Processing Symposium: proceedings book, 15–17 December 2022. – Istanbul, Turkey: Everest Basim Reklam Ve Matbaa Hizmetleri San. Ve. Tic. LTD. – 2022. – P. 973-978. 0,3 п.л./0,2 п.л.

32. Diallo, M.M. Cleaning Disposal of High-Iron Bauxite Residue (Red Mud) Using Hydrochemical Conversion of Goethite to Magnetite / M.M. Diallo, **A. Shoppert**, I. Loginova, M.C. Beavogui, D. Valeev // TRAVAUX 51, Proceedings of the 40th International ICSOBA Conference, 10–14 October 2022. – Athens, Greece: ICSOBA. – 2022. – P. 881-883. 0,3 п.л./0,1 п.л.

33. Valeev, D. Boehmite-Kaolinite Bauxite Treatment by Ammonium Bisulfate Method: Study of $Al(OH)_3$ Precipitation from Ammonium Alum Solution / D. Valeev, **A. Shoppert** // TRAVAUX 51, Proceedings of the 40th International ICSOBA Conference, 10–14 October 2022. – Athens, Greece: ICSOBA. – 2022. – P. 325-327. 0,3 п.л./0,1 п.л.

34. Алексеев, К.Д. Гидротермальная обработка гидроксида алюминия с целью получения новой фазы - псевдобемита / К.Д. Алексеев, **А.А. Шопперт** // *Современные технологии производства цветных металлов. Материалы Международной научной конференции, посвященной 80-летию С. С. Набойченко, 24 марта 2022 года.* Екатеринбург: УрФУ – 2022. С. 165-168. 0,2 п.л./0,1 п.л.

35. Valeev, D. Extraction of Al and Rare Earth Elements from Boehmite-Kaolinite Bauxite by Ammonium Bisulfate High-Pressure Leaching / D. Valeev, **A. Shoppert** // TRAVAUX 50, Proceedings of the 39th International ICSOBA Conference, 22–24 November 2021. – Bahrain: ICSOBA. – 2021. – P. 157-160. 0,3 п.л./0,1 п.л.

36. Shoppert, A. Obtaining of Maghemite Containing Red Mud for Effective As(V) Adsorption / A. Shoppert, I. Loginova, D. Rogozhnikov // *KnE Materials Science.* - 2020. - P. 374-382. 0,6 п.л./0,3 п.л.

37. **Shoppert, A.A.** Effect of CaO on Leaching Kinetics of Boehmite from Middle Timan Deposit Bauxites / **A.A. Shoppert**, I.V. Loginova, V.V. Zhuravlev // TRAVAUX

48, Proceedings of the 37th International ICSOBA Conference and XXV Conference «Aluminium of Siberia», 16–20 September 2019. – Krasnoyarsk: ICSOBA. – 2019. – P. 173-175. 0,3 п.л./0,1 п.л.

38. **Shoppert, A.A.** The Hydrothermal Treatment of Aluminium Hydroxide to Improve Alumina Production Efficiency / **A.A. Shoppert**, I.V. Loginova, K.D. Alekseev, E.A. Babailov // TRAVAUX 48, Proceedings of the 37th International ICSOBA Conference and XXV Conference «Aluminium of Siberia», 16–20 September 2019. – Krasnoyarsk: ICSOBA. – 2019. – P. 261-265. 0,4 п.л./0,1 п.л.

39. **Шопперт, А.А.** Получение высокоэффективного сорбента мышьяка из красного шлама глиноземного производства / **А.А. Шопперт**, И.В. Логинова, Д.А. Рогожников // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований "Техноген-2019". Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых, 18–21 июня 2019. – Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, – 2019. – С. 282-284. 0,2 п.л./0,1 п.л.

40. Логинова, И.В. Возможность получения новых товарных продуктов на глиноземных заводах Урала / И.В. Логинова, В.Н. Письмак, **А.А. Шопперт**, М. Конде, К.Д. Алексеев // Metallurgy of colored metals. Сборник материалов IV международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения С. И. Кузнецова, 30 ноября — 01 декабря 2018. – Екатеринбург: ФГАОУ ВО УрФУ, – 2018. – С. 35-38. 0,3 п.л./0,1 п.л.

41. Логинова, И.В. Комплексная переработка бокситового сырья является основной задачей ближайших лет / И.В. Логинова, **А.А. Шопперт**, Л.И. Чайкин, А.В. Кырчиков, БИ.И. Доре, БИ. Доре, А.Е. Киреев // Metallurgy of colored metals. Сборник материалов IV международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения С. И. Кузнецова, 30 ноября – 01 декабря 2018. – Екатеринбург: ФГАОУ ВО УрФУ, – 2018. – С. 30-35. 0,4 п.л./0,1 п.л.

42. Чернышов, В.Б. Совершенствование аппаратного оформления процесса автоклавного выщелачивания бокситов / В.Б. Чернышов, **А.А. Шопперт**, И.А. Спивак, В.В. Журавлев // Metallurgy of colored metals. Сборник материалов IV международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения С. И. Кузнецова, 30 ноября — 01 декабря 2018. – Екатеринбург: ФГАОУ ВО УрФУ, – 2018. – С. 14-17. 0,3 п.л./0,1 п.л.