

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

Васильева Елена Сергеевна

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ РАСТВОРА
СОЛЯНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НИЗКОСОРТНОГО
АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ОТ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА

Специальность 2.6.2 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
А.П. Лысенко

Москва 2022

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Основным сырьем для промышленного производства металлического алюминия в мире является глинозем металлургического качества (Al_2O_3), в связи с чем, спрос и динамика его продаж на мировом рынке стабильно растет. Природным минеральным сырьем для производства глинозема являются богатые по содержанию Al_2O_3 (40–60%) бокситы, запасы которых на территории Российской Федерации ограничены. В связи с этим данный вид сырья импортируется из Гвинеи, Австралии, Бразилии и др. Основным промышленным способом его переработки является способ Байера, основанный на щелочном выщелачивании оксида алюминия с переводом алюминия и кремния в раствор, а оксиды железа в основном переходят в красный шлам.

Ряд внешних и внутренних факторов, таких как проявление негативной политической и экономической конъюнктуры, колебание мировых цен на минеральное сырье приводит к необходимости разработки промышленных способов комплексной переработки российского низкосортного сырья, что должно привести к экономическому эффекту от импортозамещения.

На сегодняшний день большой интерес представляет комплексная кислотно–щелочная технология, основной целью которой является извлечение оксида алюминия (глинозем) из высококремнистого сырья. Сущность солянокислотного выщелачивания заключается в переводе алюминия и железа в раствор, при этом основная масса кремния остается в осадке. С целью очистки алюмохлоридного раствора выщелачивания от железа в технологии предусмотрено двухстадийное высаливание. Однако, получаемый глинозем не отвечает требованиям по содержанию железа к металлургическому глинозему, и дополнительно подвергается щелочной перекристаллизации. Таким образом, для повышения конкурентоспособности технологии производства глинозема по кислотно-щелочной технологии переработки низкосортного сырья необходимо совершенствовать процесс очистки алюмохлоридного раствора от железа.

В соответствии с Распоряжением Правительства Российской Федерации от 22 декабря 2018 г. № 2914-р о Стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года, предполагается разработка и внедрение промышленных способов комплексной переработки низкосортного российского алюминиевого сырья, обеспечивающих высокий уровень извлечения ценных компонентов в высоколиквидные товарные продукты.

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в соответствии с тематическим планом университета на научно-исследовательские работы в рамках проекта «Разработка инновационной и высокоэффективной комплексной технологии получения глинозема из российского высококремнистого сырья», проект 14.581.21.0019, шифр «Глинозём», 2015–2018 г.

Цель работы – разработка способа электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа, полученного после солянокислотного выщелачивания каолиновой глины, позволяющего повышать степень очистки раствора, пригодного для получения металлургического глинозема из российского сырья.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- физико–химическое моделирование электрохимических процессов, протекающих в системе электрод–электролит на модельных алюмохлоридных растворах;
- обоснование выбора материала электродов и исследование электрохимических процессов, протекающих на аноде и катоде при электролизе;
- изучение влияния технологических параметров процесса электролиза на степень очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа;
- разработка конструкции электролизера и выдача рекомендаций по аппаратурному оформлению процесса электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа;

– проведение укрупненных лабораторных испытаний для подтверждения эффективности предложенного способа очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа и его пригодности для получения оксида алюминия, соответствующего по качеству ГОСТ 30558–2017 «Глинозем металлургический».

Методы исследований. Работа выполнялась с использованием электрохимических методов исследования, основанных на измерении потенциалов электродов и электропроводности. Методом потенциометрии исследования проводили в гальваностатическом и потенциостатическом режимах. Исследования процесса электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа осуществляли с использованием стандартной трехэлектродной ячейки, в качестве электрода сравнения применяли хлорсеребряный электрод ЭСр–10108/3. Для регистрации и построения поляризационных кривых использовали выпрямитель АКИП–1105 (ЗАО «ПриСТ», Тайвань) и потенциостат PARSTAT 4000 (Princeton Applied Research, США). Содержание алюминия и железа в алюмохлоридных растворах определяли методом спектроскопии на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Radial View (Thermo Fisher Scientific, США).

Достоверность и обоснованность полученных результатов работы подтверждается использованием современного электрохимического оборудования, статистических методов обработки результатов исследований, сходимостью результатов лабораторных и укрупненных испытаний.

Научная новизна работы:

1. На основании теоретического анализа результатов вольтамперметрических исследований электродных процессов, протекающих при электролизе раствора $\text{AlCl}_3\text{--FeCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ при pH 1–2 выявлены особенности и предложен механизм осаждения железа, заключающиеся в стадийном восстановлении ионов Fe^{3+} при катодной поляризации стального электрода: при

отрицательных потенциалах катода (от $-0,036$ В до $-0,4$ В) происходит неполное восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , а при более отрицательных (от $-0,4$ В до $-0,6$ В) – до металлического железа, что позволяет вести процесс при катодной плотности тока $0,01\text{--}0,1$ А/см² без снижения предельного тока выделения железа.

2. Установлен эффект смещения потенциала поляризации анода в область значений ($-0,55\text{--}0,57$ В) при использовании при электролизе алюмохлоридного раствора электродной пары растворимый анод (алюминий) – катод (сталь), обусловленный тем, что образующаяся на поверхности алюминия оксидно–гидроксидная пленка легко растворяется в сильно кислом электролите вследствие чего не создаются условия для возникновения на аноде перенапряжения и выделения хлора.

Практическая значимость работы:

1. Разработан способ электрохимической очистки алюмохлоридного раствора солянокислотного выщелачивания каолиновой глины от примеси железа, включающий анодное растворение алюминия в гальваностатическом режиме с выделением железа из раствора на стальном катоде при катодной плотности тока $0,01\text{--}0,1$ А/см², анодной плотности тока $0,015\text{--}0,2$ А/см², температуре $50\text{--}75^\circ\text{C}$, рН 1–2, позволяющий получать глинозем, отвечающий по качеству металлургическому (ГОСТ 30558–2017) с содержанием оксида железа менее 0,05 масс.%. (На способ очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов» получены патент РФ №2625470 опубл. 14.07.2017, Бюл. №10 и патент РФ №2705071 опубл. 01.11.2019, Бюл. №31).

2. На основе установленных оптимальных условий электролиза алюмохлоридных растворов, обеспечивающих выход по току железа не менее 75 % за один цикл предложено осуществление процесса в электролизере каскадного типа в четыре этапа со ступенчатым снижением катодной плотности тока от $0,1$ А/см² до $0,01$ А/см² и при разнице в плотностях тока $0,02$ А/см² от этапа к этапу, что позволяет достичь степень очистки от железа 95% (На устройство очистки получен патент РФ №2652607, опубл. 27.04.2018, Бюл. №12).

3. Совместно с ООО «РУСАЛ ИТЦ» проведены укрупненные лабораторные испытания способа электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа, позволяющего работать с выходом по току 95 %, при расходе электроэнергии 3,9–4,9 кВт·ч/кг и получать два продукта: алюмохлоридный раствор в качестве промежуточного продукта для дальнейшего производства оксид алюминия марки Г–00 (в соответствии с ГОСТ 30558–2017 Глинозем металлургический) и железо, как основной компонент для производства сталей, ферритных порошков и коричневого железоксидного пигмента.

На защиту выносятся:

- результаты исследования электрохимических процессов, протекающих на аноде и катоде при электролизе, обоснование выбора материала электродов;
- выявленные зависимости и оптимальные условия процесса электрохимической очистки алюмохлоридного раствора и предложенные технические решения по его аппаратурному оформлению;
- результаты укрупненных лабораторных испытаний разработанного способа очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа, проведенных совместно с ООО «РУСАЛ ИТЦ».

Апробация работы. Основные положения и результаты работы представлены на следующих конференциях: конкурс студенческих работ «Лаборатория РУСАЛа» (2021 г., победитель конкурса в номинации «Глиноземное производство»), промышленная выставка МЕТАЛЛ–ЭКСПО’2016 (Россия, Москва, 2016 г.), 71 и 72–х дни науки студентов НИТУ «МИСиС» (Россия, Москва, 2016–2017 гг.) (награждена Дипломами победителя), XV Международная научно–практическая конференция «Современные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации» (Россия, Пенза, 2020 г.); XI Международная научная конференция «Техноконгресс» (Россия, Кемерово, 2017 г.). Результаты работы были представлены на конкурсе видеороликов VII Молодежной премии в области науки и инновации НИТУ

«МИСиС» в номинации «Металлургия» (награждена Дипломом победителя конкурса), на конкурсе «Молодые ученые» XXV Международной промышленной выставки МЕТАЛЛ–ЭКСПО’2019 (Россия, Москва, 2019г.) с проектом «Электрохимическая очистка алюмохлоридного раствора, пригодного для получения глинозема из отечественного сырья (награждена Дипломом лауреата конкурса за научную работу), VII Молодежной премии в области науки и инновации НИТУ «МИСиС» (награждена Дипломом победителя конкурса).

Публикации. По материалам диссертации имеются всего 12 публикаций, из которых 3 статьи в журналах из перечня ВАК и индексируемых в базах данных РИНЦ, Scopus, WoS, 3 патента РФ, 6 тезисов, опубликованных в сборниках трудов конференций.

Личный вклад автора. Автором проведен аналитический обзор научно-технической литературы по теме диссертации и определены основные задачи работы, организованы и проведены лабораторные и укрупненные лабораторные испытания. Автором разработана и изготовлена экспериментальная установка, обработаны, интерпретированы и обобщены полученные экспериментальные данные.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 главы, заключения, списка использованной литературы, включающего 122 библиографических источника, и содержит 107 страниц машинописного текста, включая 34 рисунка, 12 таблиц, 5 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	2
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	10
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Состояние минерально–сырьевой базы и промышленного производства алюминия в Российской Федерации	11
1.2 Перспективные способы получения глинозема из низкокачественного сырья	16
1.2.1 Кислотные способы производства глинозема.....	16
1.2.2 Комбинированные кислотно–щелочные способы получения глинозема	17
1.3 Способы разделения соединений алюминия и железа в алюмосодержащих растворах	20
Выводы по главе 1.....	23
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В СИСТЕМЕ $AlCl_3$ – $FeCl_3$ – H_2O ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АЛЮМОХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ	24
2.1 Методика вольтамперметрических исследований	24
2.2 Обоснование выбора анодного материала	28
2.2.1 Электрохимические процессы в алюмохлоридном растворе с использованием графитового анода	29
2.2.2 Сравнение ЭДС поляризации анода (алюминий, графит) и стального катода при электролизе водного раствора хлоридов алюминия и железа	34
2.2.3 Электрохимические процессы в алюмохлоридном растворе с использованием алюминиевого анода	37
2.3 Электрохимические исследования процессов, протекающих на катоде.....	44
Выводы по главе 2.....	53

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ АЛЮМОХЛОРИДНОГО РАСТВОРА ОТ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА	54
3.1 Электропроводность системы $\text{AlCl}_3 - \text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$	58
Выводы по главе 3.....	61
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ДЛЯ ОЧИСТКИ АЛЮМОХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА И ПРОВЕДЕНИЕ УКРУПНЕННЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ	62
4.1 Разработка конструкции опытно–промышленного электролизера	68
4.2 Поэтапная система процесса очистки алюмохлоридного раствора от железа электрохимическим методом	72
4.3 Поэтапная система процесса очистки алюмохлоридного раствора от железа электрохимическим методом	75
Выводы по главе 4.....	80
Заключение	81
Список использованных источников	84
Приложение А. Патент на изобретение RU 2625470 «Способ очистки алюмосодержащих хлоридных растворов»	99
Приложение Б. Патент на изобретение RU 2652607 «Устройство для очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов от железа»	101
Приложение В. Патент на изобретение RU 2705071 «Способ получения металлургического глинозема кислотно–щелочных способом»	103
Приложение Г. Акт проведения укрупненных лабораторных испытаний	106
Приложение Д. Диплом за I место в направлении глиноземное производство конкурса научных и проектных студенческих работ «Лаборатория РУСАЛа».....	107

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГХА – гексагидрат хлорида алюминия,

Н.В.Э. – нормальный водородный электрод,

ЭДС – электродвижущая сила,

ДЭС – двойной электрический слой,

МПР – межполюсное расстояние,

КС – кипящий слой,

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой,

АГК – Ачинский глиноземный комбинат.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Состояние минерально–сырьевой базы и промышленного производства алюминия в Российской Федерации

Российская Федерация обладает достаточно крупной сырьевой базой алюминиевого сырья, общий объем которого составляет около 1,5 млрд. т, 80 % из них соответствует промышленным категориям по степени геологической изученности А+В+С1 (А–достоверные, В–установленные, С1–оцененные); в разрабатываемых и подготавливаемых к эксплуатации месторождениях заключено около 520 млн. т запасов промышленных категорий [1, 2]. При этом, в сравнении с импортным сырьем (бокситы Австралии, Гвинеи, Бразилии и пр.) по химическому составу сырье российских месторождений относится к низко– и среднесортному, а также трудновскрываемому [3]. Химический состав бокситов наиболее крупных зарубежных месторождений приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав бокситов месторождений зарубежных стран [2]

Страна	Содержание, масс. %						μ_{SiO_2}
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	H_2O	
Австралия	43–45	3,6	16,4	1,9	–	21,3	12
Гвiana	59–88	1,5–2	3–6	2,0–3,5		29–30	29–40
Италия	54–58	2–4	22–26	2,0–3,0	–	12–15	12–15
Китай	66–88	5–10	1,5–10	2,0–3,5	0,3–0,5	13–14	8,5–13
США	57–60	4–7	2–7	2,5–3,5	0,1–0,18	28–30	8–12
Франция	57–62	3–5	18–26	3,0–4,0	–	10–12	10–15
Бразилия	30–65	1–4	1–10	1,2–1,4	0–0,3	22–24	20–32
Гайана	50–60	3–12	1–3	2–3	нет	20–31	5–15
Гвинея	45–46	5–8	8–14	1,5–2,5	0–0,2	22,1–26,4	6–10
Камерун	40–46	2–3	20–24	3,5–5,0	–		15–20
Пакистан	68–71	9–13	1,5–7,4	1,8–2,9	нет	14–16	5–7
Примечание: μ_{SiO_2} – кремнеземистый модуль, равный отношению содержаний $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$							

Суммарная добыча боксита в мире в 2018 году составила около 300 млн. т, 95 % их объема переработано в глинозем (по способу Байера) с последующим получением первичного алюминия. Бокситы являются главнейшим рудным минеральным сырьем для производства алюминия, и только около 5 % их объема

используют для производства нормального электрокорунда, высокоглиноземистых огнеупоров, глиноземистого цемента, синтетических шлаков и продуктов химической промышленности.

Бокситы, характеризующиеся диаспоровым и бемит-диаспоровым минеральным составом, требуют применения для передела на глинозем комбинированного способа Байер-спекание, в то время как сходные по кремневому модулю гиббситовые и бемит-гиббситовые бокситы Австралии, Бразилии, Индии, Гвинеи перерабатываются на глинозем более дешевым и менее энергозатратным способом Байера. Перспективными бокситовыми месторождениями Российской Федерации являются Североуральское, Североонежское, Средне-Тиманское, Белгородское и другие месторождения [4, 5]. Химический состав руд этих месторождений представлен в таблице 2. Из-за своих структурных особенностей и высокой степени ожелезнения, бокситы этих месторождений относятся к низкосортным.

Таблица 2 – Характеристики основных бокситовых месторождений Российской Федерации[5]

Месторождение	Среднее содержание, масс. %					Кремневый модуль
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	п.п.п.	
Североуральское	50–54	4–6	20–23	2,5–3,0	11–12	16–22
Североонежское	51–54	17–19	6–9	2,0–3,0	14–16	3–7
Средне-Тиманское	36,5–55,2	5–12	до 25	2,1–4,0	11–12	3–7
Белгородское	49–52	17–19	21–24	2,5–3,0	11–12	5–8
Висловское	48–52	7–9	–	–	–	5–8

Минерально-сырьевая база Российской Федерации в основном представлена рудами низкого качества (каолиновые глины, нефелины, алуниты, анортозиты, андалузит-кианит-силиманитовые породы). Данное сырье не может быть переработано способом Байера [6], так как содержит большое количество кремния и железа.

Постоянное влияние политических факторов на сырьевую и торговую политику страны приводит к росту цен на логистику перевозок, сбоям поставок сырья и требует комплексных решений по импортозамещению, то есть к переходу к использованию собственного сырья, которое менее качественно, но

представлено огромными запасами, исчисляемыми сотнями миллионов тонн, и расположено недалеко от алюминиевых предприятий (рисунок 1) [7–11].

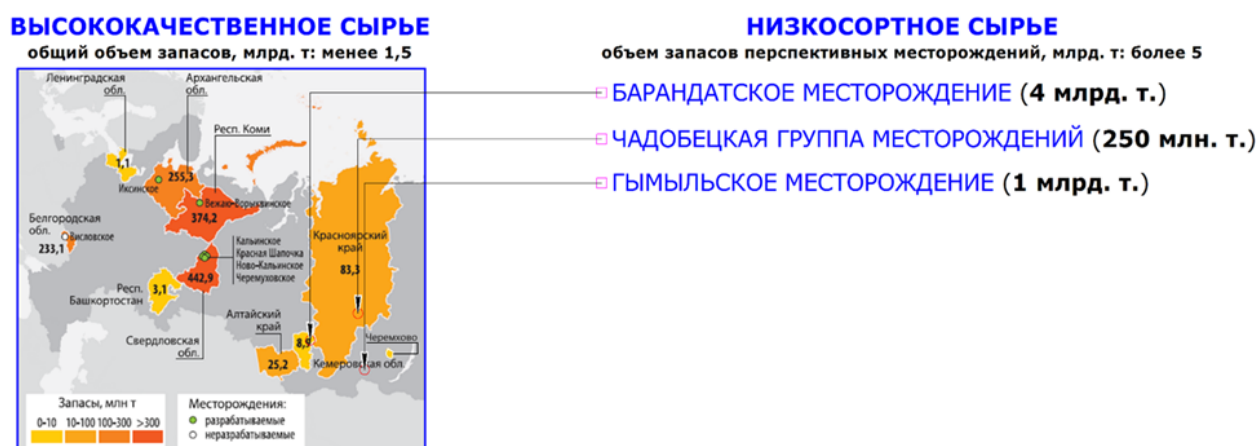


Рисунок 1 – Запасы алюминийсодержащего минерального сырья в Российской Федерации [11]

Большой интерес представляет Барандатское месторождение, в среднем содержит масс. %: 24–26 Al_2O_3 , 54–55 SiO_2 , 4–6 Fe_2O_3 , 1,39 TiO_2 [12–14], разведанные запасы составляют около 4 млрд. т и прогнозные запасы 10-20 млрд. т по каолиновым глинам, которое расположено в Кемеровской области вблизи железнодорожной ветки Шарыпово-Горячегорск. Гымыльское месторождение низкощелочных каолиновых глин в Иркутской области расположено в непосредственной близости от Транссибирской железнодорожной магистрали с разведанными запасами около 1 млрд. т является наиболее предпочтительным относительно Барандатского месторождения по технологическим показателям (повышенное содержание глинозема, низкое содержание щелочей – до 0,4%), однако менее предпочтительно с точки зрения логистики (усредненный химический состав масс. %: 33 Al_2O_3 , 50 SiO_2 , 1,44 Fe_2O_3 , 0,6 CaO , 0,7 MgO , 12 п.п.п). Чадобецкая группа месторождений бокситов (Красноярский край) и высокоглиноземистых каолиновых аргиллитов с суммарными запасами 250 млн. т, расположена вблизи Богучанского алюминиевого завода (содержание

масс. % : ~ 25 Al_2O_3 , 40 SiO_2 , 10 Fe_2O_3 , не более 5 (TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , MnO , P_2O_5) [15–19].

В виду ограниченности качественного бокситового сырья, российские предприятия вынужденно вовлекают в производство нефелиновые руды. Россия является единственной в мире страной, использующей нефелиновые руды в качестве сырья для алюминиевой промышленности. При этом, для получения 1 тонны глинозема из бокситов необходимо около 3 тонн сырья, а из нефелиновых руд – около 5 тонн. Ачинский глиноземный комбинат (АГК) в настоящее время успешно перерабатывает нефелины Кия – Шалтырского месторождения (по технологии спекания нефелиновой руды с известняком), но имеющиеся запасы рассчитаны всего на 10 – 15 лет. Поэтому планируется вовлекать новые месторождения, прежде всего, Горячегогорское для постепенной замены им Кия – Шалтырского месторождения [20].

Наибольшей ценностью и привлекательностью для производства глинозема, безусловно, обладают каолиновые руды из-за высокого содержания оксида алюминия (до 40 %) и формирования значительных по объему месторождений с ограниченным количеством примесей.

В последние годы ведутся масштабные исследования, направленные на разработку комплексной технологии получения глинозема, которая позволяет перерабатывать низкосортное высококремнистое алюминиевое сырье [21–25], например, каолиновую глину Трошковского месторождения. Выбор в пользу каолиновой глины данного месторождения сделан в связи с большим количеством разведанных запасов. Запасы месторождения составляют около 2,6 млн. тонн огнеупорных глин (7,9 % от разведанных запасов огнеупорных глин в России). Преимуществом Трошковского месторождения является низкое содержание примесей оксидов железа, кальция, магния, калия и натрия, а также огромное количество разведанных запасов.

Трошковское месторождение каолиновой глины находится в 3 километрах от станции Половина Транссибирской железнодорожной магистрали (Иркутская область).

Глины месторождения состоят из каолинита, монтмориллонита, грубодисперсного кварца, галлуазита, слюды, полевого шпата. Имеются две разновидности каолинистых глин: плотная с малой примесью монтмориллонита и рыхлая с содержанием монтмориллонита до 50%. Химический состав каолиновой глины Трошковского месторождения представлен в таблице 3 [13].

Таблица 3 – Химический состав каолиновой глины Трошковского месторождения [13]

Сорт	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na+K	SO ₃	H ₂ O	п.п.п.
I	48–55	33–38	0,7–0,9	0,3–0,9	0,3–0,7	до 0,1	до 0,4	2–4	9–13
II	48–52	34–37	1–3	0,2–0,8	0,5–0,9	до 0,1	до 0,2	2–5	9–13
III	54–57	26–32	1–4	0,2–1,2	до 2	до 0,4	до 0,3	8–12	9–13

Крупнейшими месторождениями каолина в Российской Федерации являются: Латненское месторождение (Воронежская область); Трошковское месторождение огнеупорных глин (Иркутская область); Новорооское месторождение (Оренбургская область); Кыштымское месторождение; месторождение «Журавлиный Лог»; Еленинское месторождение. Объем разведанных запасов каолинов и каолиновых глин в этих месторождениях позволяет говорить о потенциальной возможности организации крупнотоннажного производства и может рассматриваться как сырьевой ресурс регионального значения для производства алюминия [25–30].

Исходя из вышесказанного, крайне актуальной и важной задачей является разработка комплексных технологических решений по вовлечению низкосортного алюминиевого сырья в производство.

1.2 Перспективные способы получения глинозема из низкокачественного сырья

1.2.1 Кислотные способы производства глинозема

Данные способы основаны на отделении основного количества кремнезема при выщелачивании и переводе алюминия и других компонентов в раствор [24].

Для некоторых видов высококремнистого маложелезистого алюминиевого сырья – каолинов [31], нефелинов [32, 33], алунитов – для получения глинозема могут быть применены кислотные способы [34–42]. Основным их преимуществом является возможность вывода большей части оксида кремния в самом начале процесса выщелачивания [29–31]. Одна из серьезных трудностей – сложность разделения солей алюминия и железа, имеющих весьма близкие свойства, поэтому кислотными способами можно эффективно перерабатывать только маложелезистое сырье [43, 44].

Основные переделы кислотных способов: дегидратация руды, кислотное вскрытие с получением растворимой соли и отделение нерастворимого остатка, очистка соли от примесей (в первую очередь от железа), выделение оксида алюминия и регенерация кислоты [45–50].

Обжиг сырья применяют с целью дегидратации (обезвоживания). Так, алуниты обжигают при 500 – 600 °С, каолины – при 600–700 °С. Цель обжига – перевод соединений в легкорастворимую в кислотах форму. Например, выщелачивание необожженных каолиновых и алунитовых руд требует температуры 150–175 °С, в то время как обожженные выщелачиваются в безавтоклавных условиях при 90 – 100 °С [51–53].

Вскрытие сырья осуществляют путем обработки раствором кислоты при 90 °С или 100 °С и реже в автоклавах. При такой обработке в раствор переходят соли соответствующих кислот, которые затем отделяют от нерастворимого кремнеземистого остатка – сиштофа. Наибольшие трудности при отделении сиштофа от раствора возникают при вскрытии слабыми кислотами

необожженного сырья, когда выделяемая кремнекислота сильно гидратирована и плохо отделяется от раствора. Состав алюминиевой соли различен: могут быть простые соли – сульфат, нитрат алюминия и др., но используются более сложные соединения – например, в сульфатных схемах это алюмокалиевые квасцы, основные сульфатные соли.

Разделение алюминия и железа основано на различной растворимости их солей. Из очищенной соли, оксид алюминия в большинстве получают прокалкой [54].

Кислотные способы обладают следующими недостатками:

- необходимость использования более дорогой кислотостойкой аппаратуры;
- трудности при очистке растворов от железа и в ряде схем от кремния при отделении сиштофа;
- заметно более дорогими (капитало – и энергоемкими) по сравнению со щелочными (способ Байера) являются переделы регенерации кислот;
- получающийся в кислотных схемах глинозем отличается повышенной дисперсностью, и к настоящему времени нет длительного промышленного опыта по использованию такого глинозема при электролизе.

Показанные выше недостатки не позволили кислотным способам выйти за рамки полупромышленной и опытно – промышленной проверки отдельных переделов. В последнее время возник интерес к комбинированным кислотно – щелочным способам, которые позволяют избавиться от некоторых недостатков кислотных способов, а вредные последствия остальных – свести к минимуму.

1.2.2 Комбинированные кислотно–щелочные способы получения глинозема

В последние годы все более широкое распространение получают комбинированные кислотно – щелочные способы. Их суть заключается в последовательном сочетании двух ветвей–кислотной и щелочной [55, 56]. В первой путем обработки руды кислотной выводится из процесса кремнезем, а из раствора соли алюминия выделяется «черновой» глинозем, загрязненный

соединениями железа. Далее «черновой» глинозем перерабатывается по упрощенной щелочной схеме, например по упрощенному варианту Байера [53].

Основным преимуществом кислотно–щелочных способов является решение проблемы обезжелезнения, решаемой в щелочной ветви. Основной недостаток – сложность аппаратурно–технологической схемы, а отсюда большие капитальные и эксплуатационные затраты [57–60].

Широко известен способ обезжелезнения алюмохлоридного раствора высаливанием [61–66], основанный на барботаже осветленного алюмохлоридного раствора газообразным хлороводородом. Принцип действия основан на вытеснении алюминия из раствора в виде кристаллов гексагидрата хлорида алюминия (ГХА). Остальные примеси остаются в жидкой фазе. Однако такой способ не эффективен, так как полученные кристаллы необходимо подвергать кальцинации, а получаемый в последствии глинозем по химическому составу относится к черновому и требует дальнейшей переработки.

Упрощенная технологическая схема получения черного глинозема, изображенная на рисунке 2, состоит из следующих основных переделов: подготовка сырья и реагентов; автоклавное разложение каолиновой глины соляной кислотой; фильтрование пульпы автоклавного разложения; промывка шиштофа; кристаллизация гексагидрата хлорида алюминия; фильтрование пульпы гексагидрата хлорида алюминия; кальцинация гексагидрата хлорида алюминия с получением черного глинозема и последующей его перекристаллизацией в щелочном блоке установки с получением глинозема, соответствующего ГОСТ 30558–2017 «Глинозем металлургический».

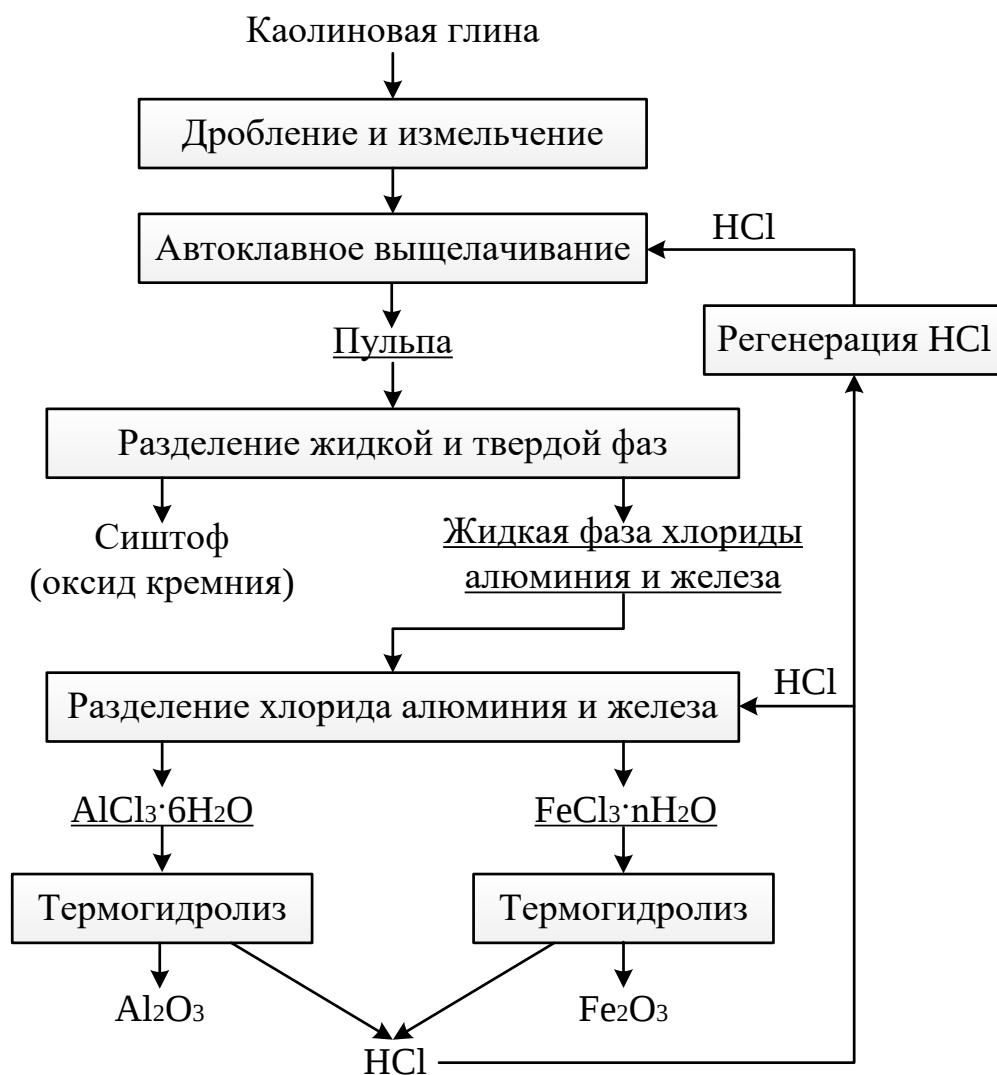


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема получения чернового глинозема

Каолиновая глина подвергается дроблению и измельчению, а затем автоклавному выщелачиванию 20 %-ной соляной кислотой при температуре 175°C в течение 2 часов. Разделение твердой и жидкой фаз проводится под давлением на фильтр – прессах в кислотостойком исполнении.

Разделение хлоридов алюминия и железа осуществляется осаждением $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ путем двустадийного высаливания газообразным HCl , который образуется при термогидролизе хлоридов алюминия и железа.

Раствор после выщелачивания барботируют газообразным HCl в течение 20 минут при температуре 40°C [67]. Увеличение концентрации хлорид-иона

приводит к осаждению хлорида алюминия, в результате чего большая часть железа и щелочных металлов остается в растворе. Осажденный хлорид алюминия отделяют от раствора путем фильтрации и направляют на термогидролиз. Такой способ очистки хлорида алюминия от железа позволяет очистить хлорид на 99,8 %. Однако, недостатком этого способа является необходимость отведения значительного количества тепла, выделяющегося при высаливании. Получаемый в кислотной ветви черновой глинозем не может использоваться для получения алюминия, так как он не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к металлургическому глинозему. Содержание основного компонента в черновом глиноземе в среднем составляет 90 % [68].

Основной примесью в черновом глиноземе является железо. Кроме этого черновой глинозем не удовлетворяет основным, предъявляемым ему физико-механическим свойствам, таким как размер зерна, и, как следствие, насыпная плотность, текучесть и т.д. В связи с этим, основным требованием, предъявляемым к щелочному блоку комплексной кислотно-щелочной технологии, является соблюдение соответствия получаемого глинозема физико-химическим требованиям по стандарту ГОСТ 30558–2017 «Глинозем металлургический» [69].

1.3 Способы разделения соединений алюминия и железа в алюмосодержащих растворах

Алюминийсодержащие растворы после солянокислотного выщелачивания содержат ряд нежелательных примесей и требуют дополнительной очистки для дальнейшей кристаллизации и термического разложения гексагидрата хлорида алюминия с получением глинозема. Из многих существующих способов разделения соединений алюминия и железа исследованы: разделение высаливанием, экстракцией и сорбцией, щелочной очисткой.

Известен способ отделения ионов железа от ионов алюминия из солянокислых растворов путем применения экстрагирующего агента (фосфорные

кислоты и их производные, а также фосфиновые кислоты и их производные) [70]. Сущность способа заключается в образовании металлоорганических комплексов с ионами железа и алюминия и последующем селективном осаждении. Недостатком данного способа является возможность частичного соосаждения ионов алюминия и железа, необходимость использования дистиллированной воды для промывки твердого вещества.

Известен способ очистки алюминийсодержащего раствора азотной кислотой путем добавления к раствору двухосновного нитрата алюминия с целью нейтрализации избытка кислоты и выделения гидроксида железа в виде осадка, который подвергается дальнейшей фильтрации [71]. Недостатками данного способа является необходимость приготовления суспензии двухосновного нитрата алюминия $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, а также ее дробного добавления в раствор азотнокислых солей, что в свою очередь не позволяет проводить процесс осаждения железа в динамическом режиме, а также повышенный расход кислоты для нейтрализации и выделения гидроксида железа.

Известен способ очистки от железа кислых растворов солей, содержащих нитрат алюминия [72] заключающийся в том, что раствор солей смешивают с основанием в соотношении, обеспечивающем нейтрализацию свободной азотной кислоты и гидролиз нитрата железа до гидроксида железа. Затем раствор выдерживают в течение 30–90 мин при температуре 90–160°C для коагуляции аквакомплексов гидроксида железа и осаждения соединений железа, при достижении pH 1,5–2,3. Недостатком данного способа является низкая эффективность процесса вследствие изоморфизма соединений алюминия и железа, использование большого количества концентрированной азотной кислоты для кристаллизации и промывки кристаллов нитрата алюминия, а также сложность переработки маточных растворов и выведения железа из технологического цикла.

Щелочная очистка основана на снижении pH кислого хлоридного раствора с 1–2 до 6–7, при котором появляется возможность разделения соединений алюминия и железа. При этом удается достигнуть необходимого дисперсионного

состава глинозема, но при их осаждении происходит их частичное изоморфное соосаждение.

Все выше перечисленные способы имеют ряд существенных недостатков [73–83].

Недостатками способа высаливания являются:

- существенное выделение тепла, которое необходимо отводить;
- трудность разделения хлоридов алюминия и железа заключается в близости их физических и химических свойств;
- повышенный расход кислоты;
- недостаточная чистота получаемых кристаллов ГХА, необходима дополнительная дорогостоящая перечистка.

Недостатками способа экстракции являются:

- высокая продолжительность процесса;
- высокая стоимость сорбентов;
- недостаточная степень очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа.

Недостатками процесса сорбции является высокая продолжительность процесса, высокая стоимость экстрагентов и применяемого оборудования и недостаточная степень очистки алюмохлоридного раствора.

По разделению алюминия и железа после солянокислотного выщелачивания каолиновых глин сотрудниками ООО «РУСАЛ ИТЦ» предложены различные способы очистки полученных растворов алюминия от железа, некоторые из которых прошли укрупненную проверку. В частности, путем добавки затравочных кристаллов оксида и хлорида кальция, активного гематита и гексагидрата хлорида алюминия. Недостатками данных решений являются затраты на дополнительные реагенты, необходимость в их регенерации, затраты на предварительную термическую обработку кристаллов хлорида кальция [55–59].

Выводы по главе 1

Аналитический обзор современной научно–технической литературы и патентный поиск по технологиям получения глинозема показал следующее:

- вовлечение низкосортного алюминийсодержащего сырья в производство металлургического глинозема с учетом дефицита национальных запасов высококачественных бокситов может обеспечить внутренние потребности страны в сырье и уйти от импорта из–за рубежа;

- в настоящее время отсутствует эффективной способ очистки растворов солянокислотного выщелачивания низкосортного алюминийсодержащего сырья от примеси железа для получения глинозема, пригодного по качеству для электролитического производства алюминия. Полученный по кислотным технологиям глинозем не может быть непосредственно использован для получения алюминия электролизом расплавленных солей, так как характеризуется повышенной дисперсностью, загрязнен остаточным количеством железа, что требует его дополнительной очистки.

- основываясь на том, что в электрохимическом ряду напряжений металлов стандартный потенциал алюминия почти в 4 раза более электроотрицательнее стандартного потенциала железа ($-1,66$ В и $-0,45$ В соответственно) высказана идея о возможности их электрохимического разделения путем выделения железа на катоде с последующим осаждением оксида алюминия гидролизом, содержащим не более $0,015\%$ Fe_2O_3 , что отвечает требованию ГОСТ 30558–2017 «Глинозем металлургический», пригодного для получения алюминия электролизом в расплавленных средах, а также возможность получать дополнительно порошок железа, который может быть самостоятельным товарным продуктом.

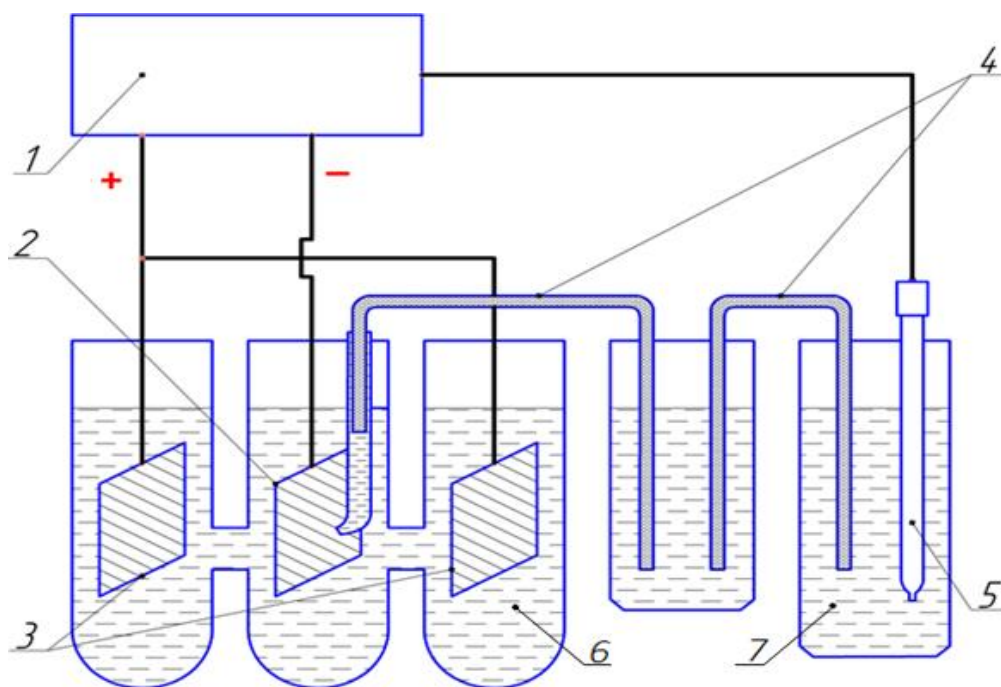
ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В СИСТЕМЕ $\text{AlCl}_3\text{--FeCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АЛЮМОХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

2.1 Методика вольтамперметрических исследований

После солянокислотного выщелачивания каолиновой глины и отделения шихтофа, в алюмохлоридных растворах количество железа может находиться в пределах от 1 до 13 масс. % в зависимости от состава исходного сырья.

Для исследований поведения алюминия и железа в процессе электролиза готовили модельные растворы ($t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 1\text{--}2,2$) с содержанием AlCl_3 5–20 масс.%, с добавками хлорида железа (1–13 масс.%).

Для изучения электрохимических процессов использовалась стандартная лабораторная установка, схема которой показана на рисунке 3. Питание установки постоянным током осуществляется выпрямителем АКИП – 1105. Он предназначен для выдачи стабилизированных напряжений до 30 В и токов различных уровней до 10 А. Измерение потенциала исследуемого электрода относительно электрода сравнения осуществляется при помощи мультиметра марки М 890 G. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод марки ЭСр–10108/3 (таблица 4). Основная часть установки – стандартная Ш–образная стеклянная ячейка, заполненная исследуемым раствором. Исследуемые электроды, располагаются вплотную к оттянутому в капилляр концу хлорсеребряного электрода сравнения. Использование электролитического ключа позволило пренебречь величиной омического падения напряжения в электролите.



1 – выпрямитель АКИП–1105; 2 – катод; 3 – аноды;
 4 – электролитические ключи; 5 – электрод сравнения ЭСр–10108/3;
 6 – хлоридный раствор; 7 – раствор KCl

Рисунок 3 – Схема установки для проведения электрохимических исследований

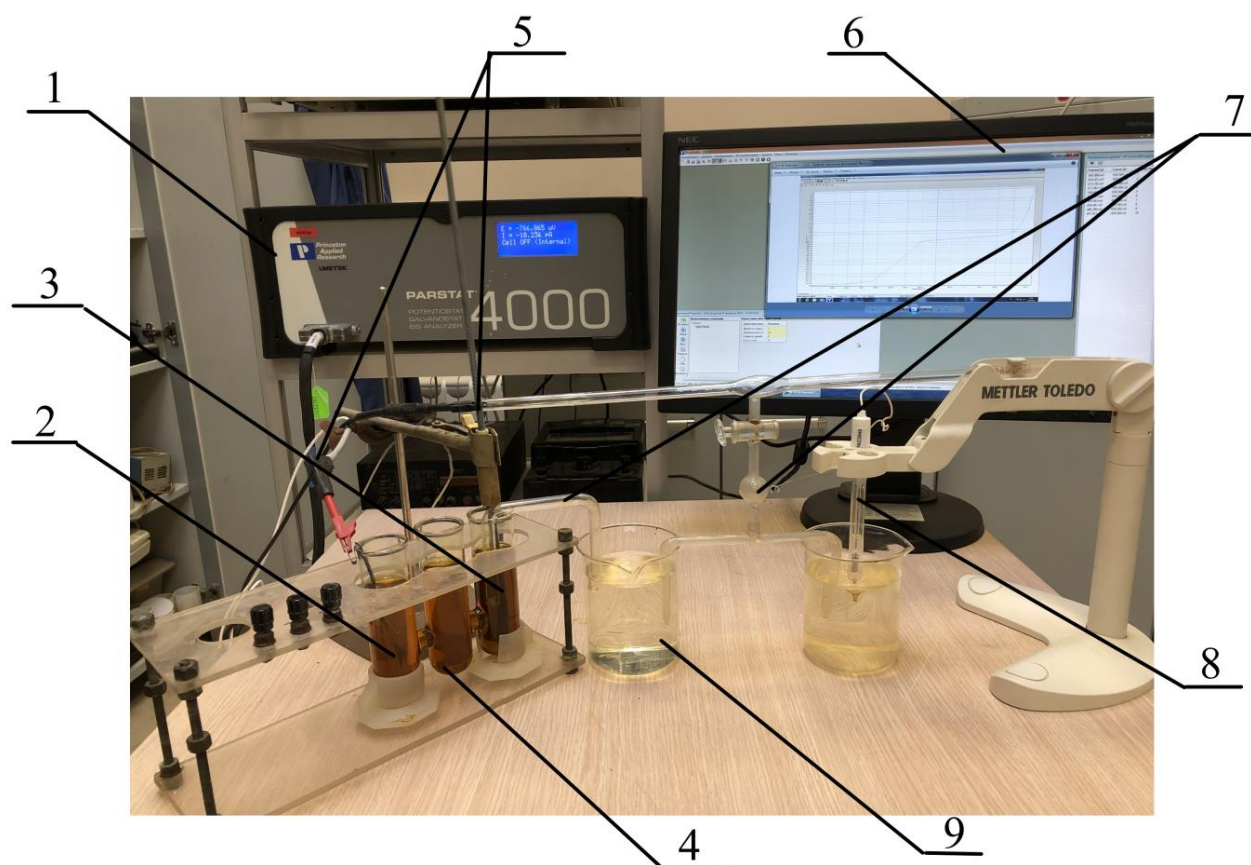
Таблица 4 – Технические характеристики электрода ЭСр–10108/3

Рабочая температура, °С	Потенциал электрода относительно нормального водородного электрода, мВ	Электрическое сопротивление, кОм	Электролит
от –5 до 100	212±3	2–20	3,5 М KCl

При выборе катодного материала учитывают его коррозионную стойкость, влияние на скорость реакции восстановления, а также его стоимость. При электролизе растворов солей часто используют в качестве материала для электродов металлы, соли которых находятся в электролите. В качестве материала для катода нами выбрана нержавеющая сталь. Сталь как материал для изготовления катода вполне доступна, недорога и хорошо поддается механической обработке. В качестве анодного материала может быть использован

как инертный электрод (графит), так и расходимый (например, алюминий). При этом электрохимические процессы, протекающие на аноде, будут весьма различны.

Установка для проведения поляризационных измерений показана на рисунке 4. Исследование проводилось как в гальваностатическом (до ± 20 А), так и в потенциостатическом режимах (до ± 10 В).



- 1 – потенциостат PARSTAT 4000; 2 –алюминиевый анод; 3 – стальной катод;
4 – электролитическая ячейка; 5 – силовые кабеля потенциостата;
6 – персональный компьютер;
7 – электролитический ключ; 8 – хлорсеребряный электрод ЭСр–10108/3;
9 – промежуточный сосуд

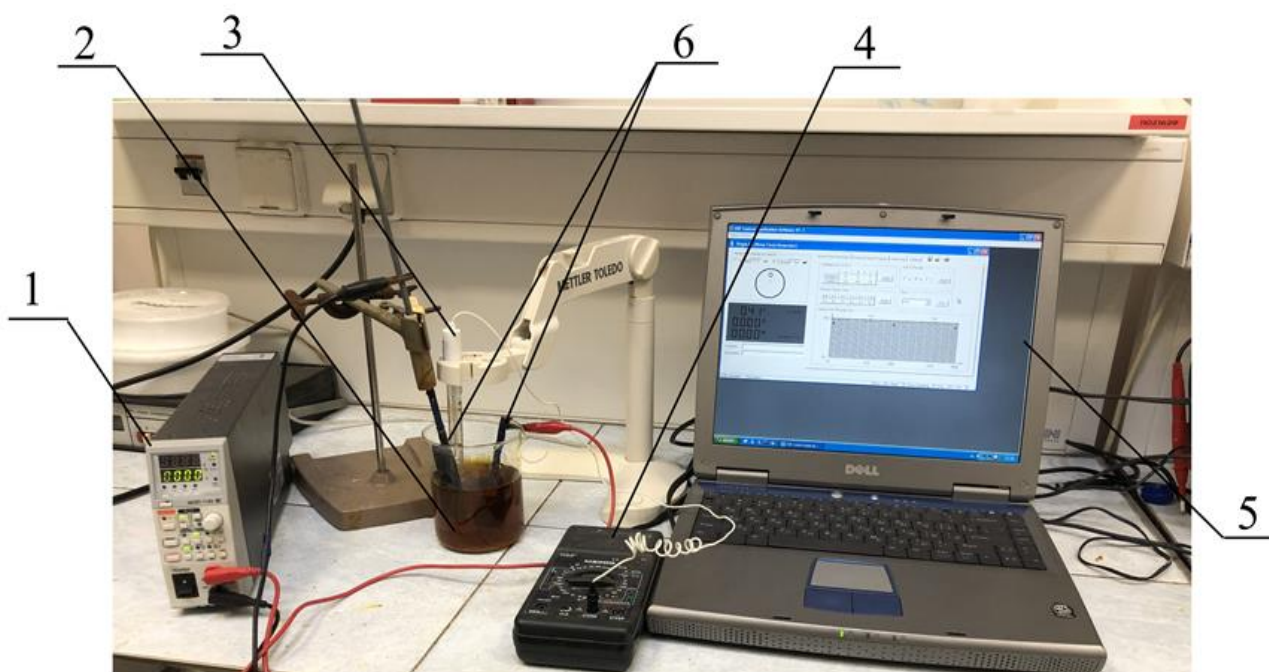
Рисунок 4 – Установка для снятия поляризационных кривых

Для регистрации результатов поляризационных исследований использовался потенциостат PARSTAT 4000. Обработка полученных результатов

осуществлялась с помощью программного пакета VersaStudio со встроенным модулем физической электрохимии.

Рабочая площадь электродов составляла 9 см^2 . Потенциал электрода сравнения относительно нормального водородного электрода (н.в.э.) составлял 208 мВ. Материалом для анода выбраны графит, алюминий марки А995 ГОСТ 11069–2001 [85], катод – сталь 12Х18Н10Т ГОСТ 5632–2014 [86].

Для исследований электропроводности раствора создана лабораторная установка, представленная на рисунке 5.



1 – выпрямитель АКИП–1105; 2 – лабораторный электролизер; 3 – исследуемый электрод (алюминиевый, графитовый); 4 – мультиметр марки М – 890 G; 5 – персональный компьютер; 6 – хлорсеребряный электрод ЭСр–10108/3.

Рисунок 5 – Установка для исследований электропроводности растворов

Основная часть установки – стеклянный электролизер, заполненный исследуемым раствором. Питание установки постоянным током осуществляется выпрямителем АКИП – 1105. Он предназначен для выдачи стабилизированных напряжений до 30 В и токов различных уровней до 10 А.

2.2 Обоснование выбора анодного материала

Как известно, если в растворе присутствуют несколько видов анионов, то процесс окисления будет происходить в порядке возрастания величины их окислительно–восстановительного потенциала. В нашем случае (при pH 1–2), согласно диаграмме Пурбе [86] в системе алюминий–вода (рисунок 6) алюминий находится в термодинамически устойчивом состоянии Al^{3+} и не гидролизуется.

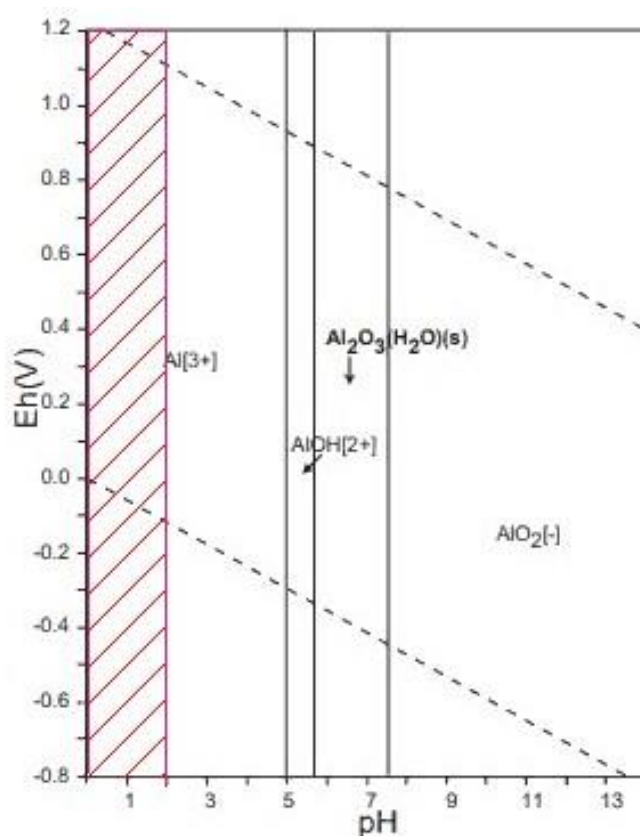


Рисунок 6 – Диаграмма Пурбе для системы алюминий–вода, $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [86].

Анодные процессы в водных растворах зависят от материала анода и природы аниона. При рассмотрении анодных процессов, может протекать несколько типов реакций (1 – 4):

1. анодное окисление по реакции (1) при использовании алюминия:



2. окисление компонентов электролита с выделением кислорода по реакциям (2, 3) и хлорид-иона по реакции (4), в случае использования графита:



В обоих случаях на аноде идет процесс окисления, но в первом случае процесс возможен при использовании активного (расходуемого) анода, вследствие чего алюминий переходит в раствор в виде трехвалентных ионов.

2.2.1 Электрохимические процессы в алюмохлоридном растворе с использованием графитового анода.

Из литературных источников известно [87–89], что в слабокислых растворах на аноде в первую очередь должен выделяться кислород, а не хлор, так как стандартные потенциалы выделения кислорода составляют +1,23 В, а выделения хлора – +1,36 В. В концентрированных растворах на таком аноде выделяется хлор, а в разбавленных – кислород. Это связано с тем, что при разбавлении раствора уменьшается активность хлорид – ионов. Равновесный потенциал хлора на графитовом электроде становится более положительным, чем потенциал разряда ионов OH^- , а на аноде в первую очередь происходит разряд ионов гидроксила или молекул воды [88].

Из сравнения электродных потенциалов разряда хлора и гидроксила OH^- на аноде в кислых или нейтральных растворах, видно (рисунок 7), что потенциал разряда OH^- более электроотрицателен, чем у Cl^- . Однако выделение кислорода идет с большим перенапряжением, а скорость его выделения весьма мала.

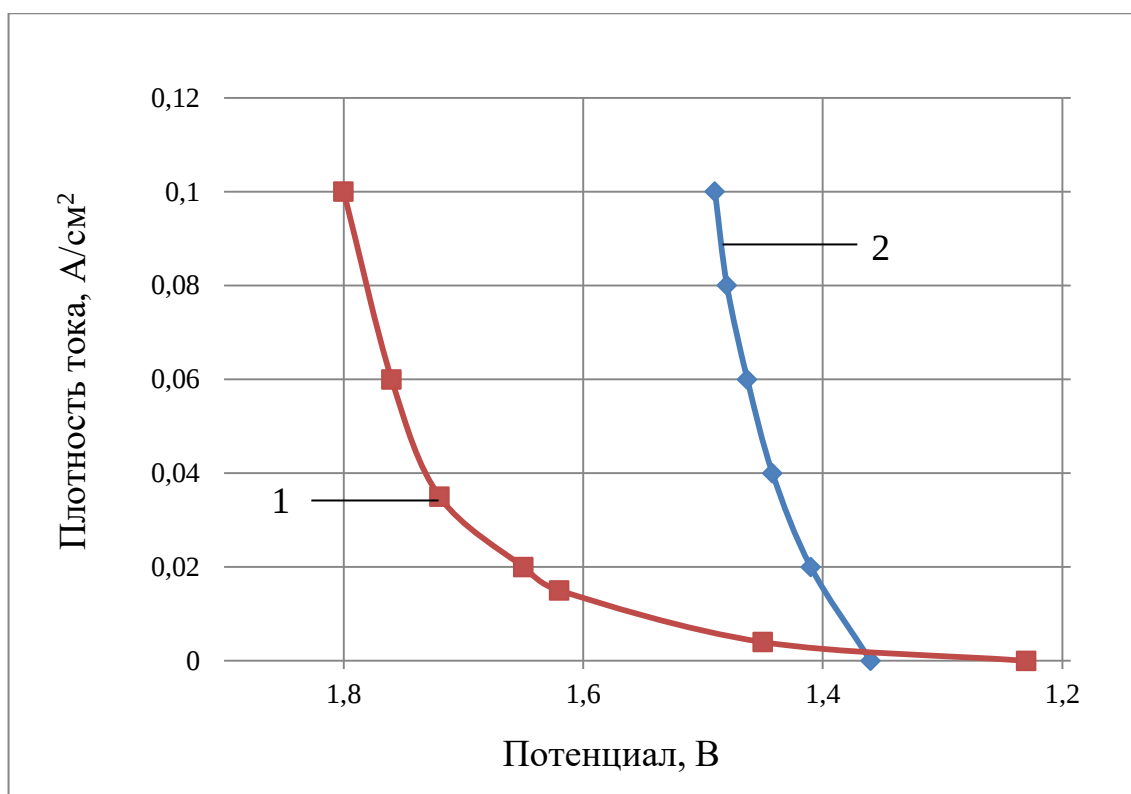


Рисунок 7 – Поляризационные кривые разряда анионов на графитовом аноде: 1 – кислород, 2 – хлор.

При достижении потенциала выделения хлора (+1,36 В) токи выделения хлора и кислорода сравниваются (при плотности тока 0,004 А/см²) и на аноде преимущественно выделяется хлор с большой скоростью. В нашем случае преимущественное выделение хлора, а не кислорода на графите фиксировалось органолептическим методом.

После выделения всего хлора, прилагая большее напряжение, потенциал анода можно сместить в область более положительных значений до потенциала 1,7–1,9 В (потенциал выделения кислорода с учетом значения перенапряжения – 0,5–0,7 В) и на аноде начнется процесс выделения кислорода с большой скоростью.

При выделении хлора на аноде могут протекать и вторичные реакции. Хлор взаимодействует с водой с образованием хлорноватистой кислоты – НСlО по реакции (5):

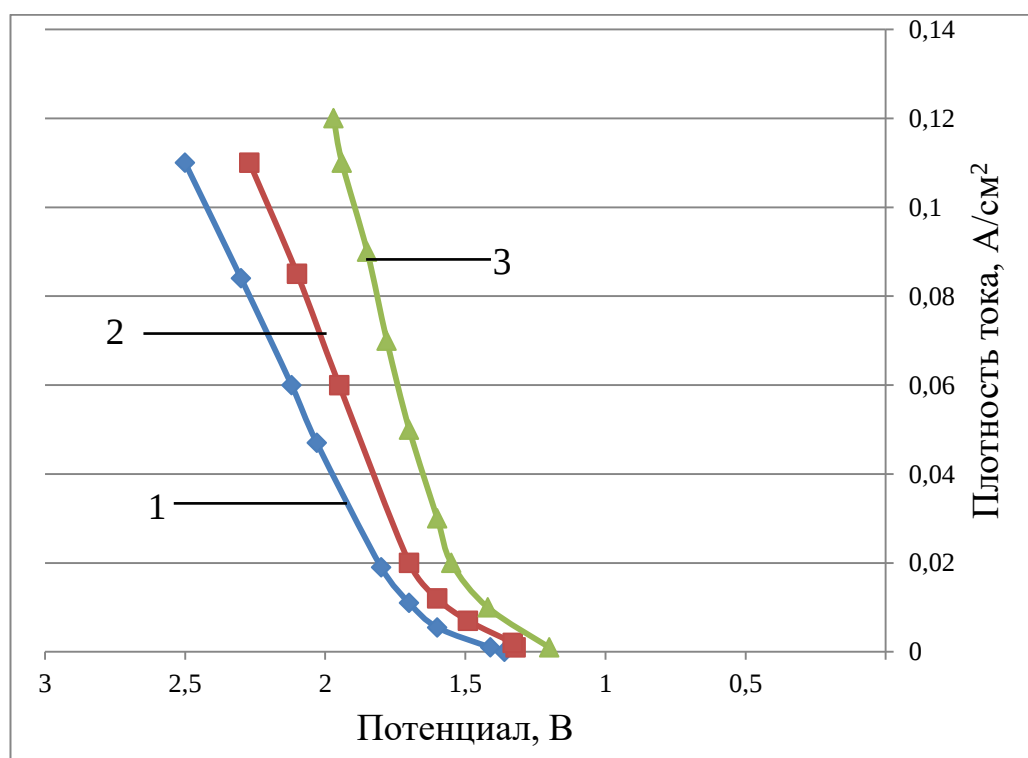


Ионы ClO^- на аноде довольно легко окисляются до ClO_3^- . Ионы ClO^- , ClO_3^- и молекулы растворенного хлора на катоде восстанавливаются до Cl^- , образуя при этом оксихлориды, типа $\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}$. Для устранения возможности образования соединений, типа $\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}$, нужно уменьшить растворимость хлора в алюмохлоридном растворе. По результатам исследований в работах [90–93] установлено, что при $\text{pH} < 2$ в растворе хлористого алюминия $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ может присутствовать только в незначительном количестве. Исследования состояния алюминия в хлоридных растворах и растворимости оксидов и гидроксидов алюминия различных модификаций, проведенные авторами работ [94–98] показали, что концентрация алюминия в растворах оказывает существенное влияние на распределение алюминия по химическим формам и состав образующихся его комплексных соединений. Авторами рассмотрена также возможность предотвращения комплексообразования за счет увеличения температуры раствора и концентрации алюминия в растворе путем смещения равновесия реакции гидролиза в соответствии с принципом Ле-Шателье.

С целью изучения закономерностей выделения молекулярного хлора на поверхности анода – графита при электролизе алюмохлоридных растворов различной концентрации проведены исследования зависимости потенциала выделения хлора от содержания хлорида алюминия в растворе (таблица 5, рисунок 8).

Таблица 5 – Зависимость потенциала выделения хлора на графитовом аноде от содержания хлорида алюминия в электролите.

5% AlCl_3		10% AlCl_3		20% AlCl_3	
$i_a, \text{A/cm}^2$	$E_a, \text{В}$	$i_a, \text{A/cm}^2$	$E_a, \text{В}$	$i_a, \text{A/cm}^2$	$E_a, \text{В}$
0	1,41	0	1,31	0,001	1,25
0,001	1,42	0,001	1,32	0,010	1,42
0,005	1,60	0,002	1,33	0,020	1,55
0,011	1,70	0,007	1,49	0,030	1,60
0,019	1,80	0,012	1,60	0,050	1,70
0,047	2,03	0,020	1,70	0,070	1,78
0,060	2,12	0,060	1,95	0,090	1,85
0,084	2,30	0,085	2,10	0,110	1,94
0,110	2,50	0,110	2,27	0,120	1,97



Состав раствора: 1– 5 % AlCl_3 ; 2–10 % AlCl_3 ; 3–20 % AlCl_3 , $t = 25^\circ\text{C}$

Рисунок 8 – Поляризационные кривые выделения хлора на графитовом аноде при различном содержании хлорида алюминия в электролите

Установлено, что увеличение содержания хлорида алюминия приводит к снижению потенциала электрода, а снижение – к росту перенапряжения выделения хлора за счет сдвига потенциала его выделения в более

электроположительную сторону (таблица 5), что в свою очередь приводит к росту напряжения на ванне. Так, при содержании 5 масс. % AlCl_3 , потенциал выделения хлора составил +1,41 В, при содержании 10 масс. % AlCl_3 – +1,31 В, а при содержании 20 масс. % AlCl_3 потенциал равен +1,25 В. Полученные результаты согласуются с результатами расчетов потенциала выделения хлора по уравнению Нернста (6):

$$E_a = E_a^0 - (0,059 / n) \cdot \lg P_{\text{Cl}_2} / [\text{Cl}^-]^2 \quad (6)$$

где E_a – потенциал анода при концентрации ионов С;
 E_a^0 – нормальный потенциал анода;
 n – число электронов, участвующих в реакции;
 P_{Cl_2} парциальное давление газообразного хлора (1 атм)
 $[\text{Cl}^-]$ – концентрация ионов в растворе, г-ион/л.

Так, при начальной плотности тока $0,001 \text{ А/см}^2$ отношение экспериментального значения потенциала выделения хлора к расчетному значению составляет: 5 % AlCl_3 – 1,42/1,41, 10 % AlCl_3 – 1,32/1,34 и 20 % AlCl_3 – 1,25/1,23 соответственно.

На рисунке 9 представлены фото поверхности графитового анода до и после электролиза.

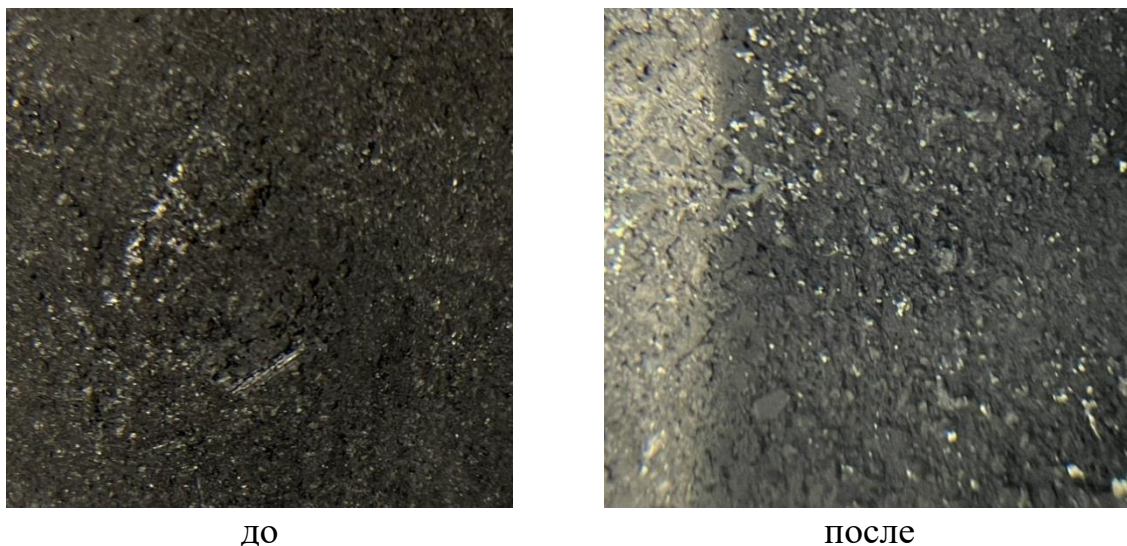
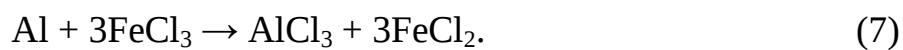


Рисунок 9 – Фото графитового анода до и после электролиза

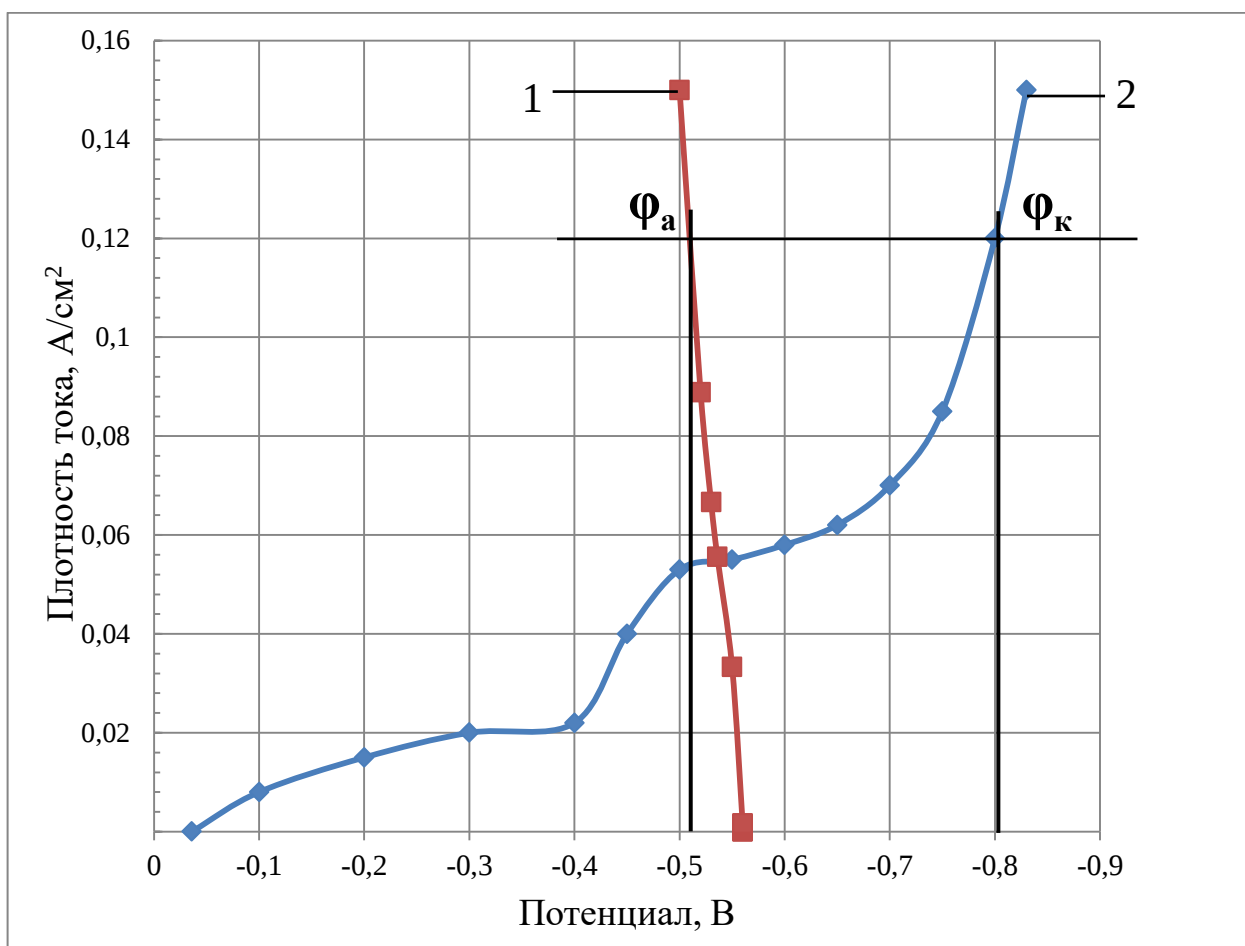
Вследствие отставания диффузии электролита к поверхности анода от скорости процесса электролиза в порах электрода начинается электролиз воды. Выделяющийся атомарный кислород частично окисляет углерод и нарушает связь между зернами, что приводит к появлению графитовой осыпи. Поскольку выделяющийся хлор является крайне ядовитым газом, для его улавливания требуется проведение дорогостоящих технических мероприятий, а коррозия графитового анода приводит к дополнительному загрязнению раствора, применение графита в качестве материала анода нецелесообразно.

2.2.2 Сравнение ЭДС поляризации анода (алюминий, графит) и стального катода при электролизе водного раствора хлоридов алюминия и железа

Как следует из рассмотрения поляризационных кривых (рисунок 10 и 11) электрохимические процессы, протекающие на анодах из графита и алюминия при электролизе, различны. С использованием алюминиевого анода, при плотности тока $\leq 0,05 \text{ A/cm}^2$ (рисунок 10) система может работать как гальванический элемент, в котором происходит растворение Al и восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} по реакции (7):



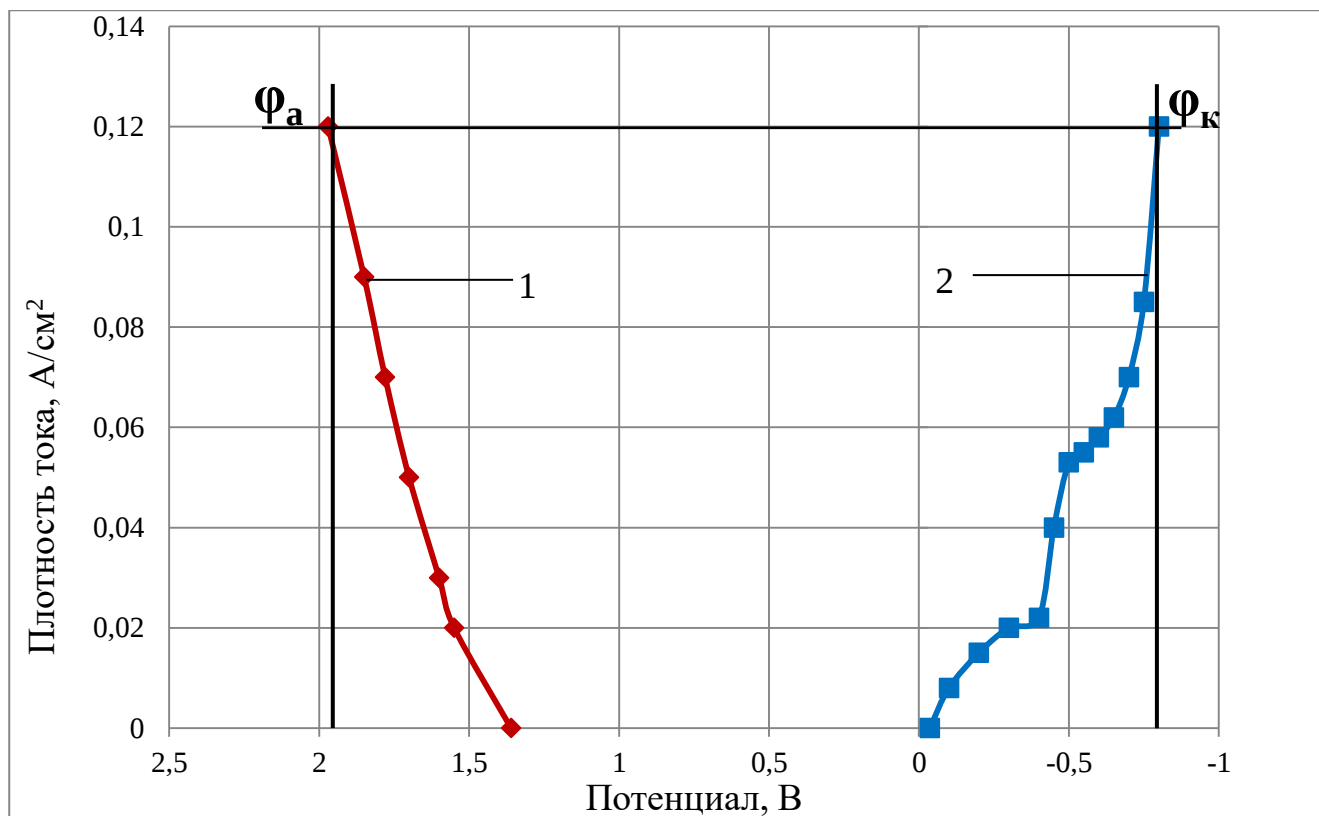
Однако, при плотности тока выше $0,05 \text{ A/cm}^2$, система работает как электролизер, что позволяет вести процесс электролиза при относительно небольшом напряжении на ванне.



1– анодная кривая: $20\% \text{AlCl}_3 + 5\% \text{FeCl}_3$;

2– катодная кривая: $20\% \text{AlCl}_3 + 5\% \text{FeCl}_3$.

Рисунок 10 – Поляризационные кривые, поясняющие течение электролиза водного раствора хлоридов алюминия и железа на алюминиевом аноде и стальном катоде



1 – анодная кривая: 20%AlCl₃ + 5%FeCl₃;

2 – катодная кривая: 20%AlCl₃ + 5%FeCl₃.

Рисунок 11 – Поляризационные кривые, поясняющие течение электролиза водного раствора хлоридов алюминия и железа на графитовом аноде и стальном катоде

Так при плотности тока на аноде из алюминия 0,12 А/см² ЭДС поляризации составляет 0,24 В, при этой же плотности тока ЭДС поляризации на аноде из графита составляет 2,77 В.

Таким образом, применение алюминиевого анода энергетически более выгодно для ведения процесса электролиза, что позволяет снизить напряжение на ванне.

2.2.3 Электрохимические процессы в алюмохлоридном растворе с использованием алюминиевого анода

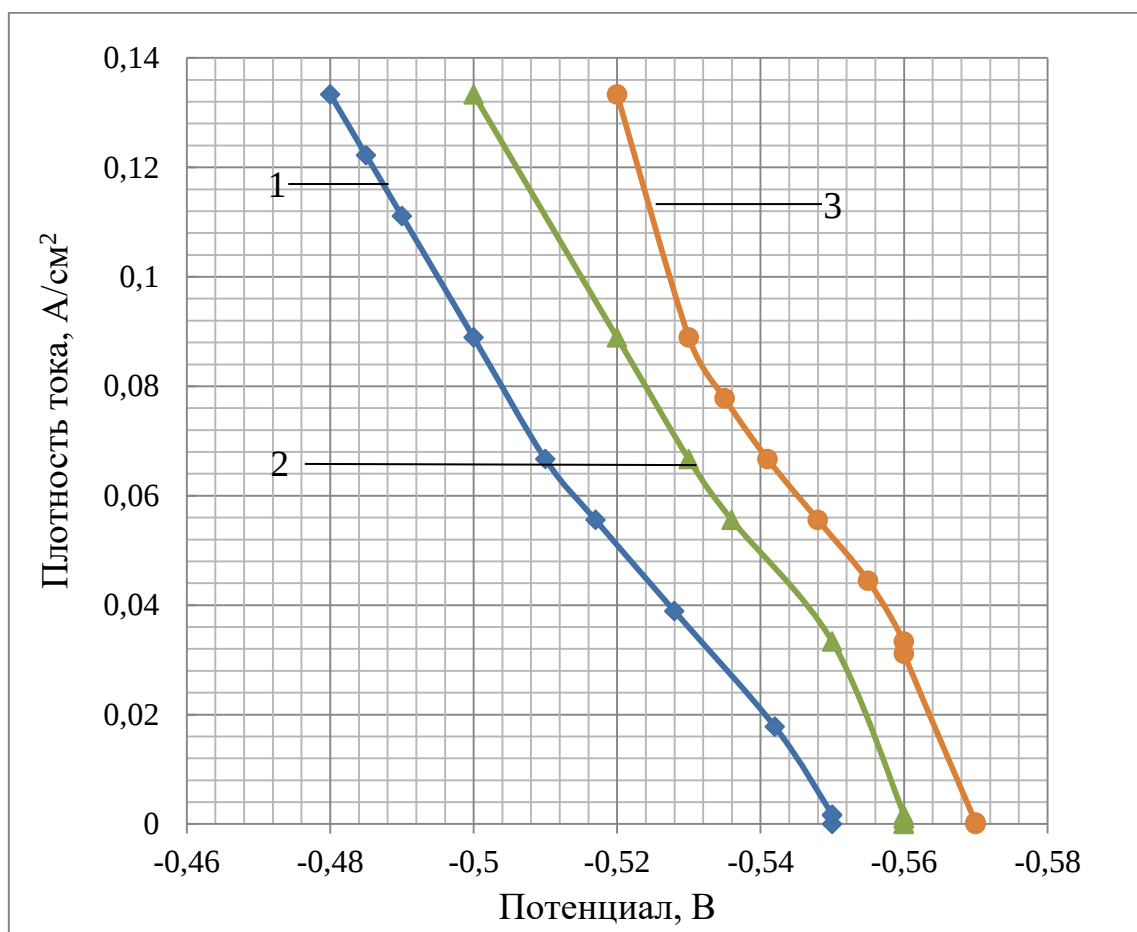
Известно [99–101], что скорость и механизм анодного растворения алюминия в значительной степени зависят от анионного состава и pH электролита. Влияние анионов на механизм анодного растворения проявляется в изменении строения двойного электрического слоя. Хлорид-ионы как известно являются классическими активаторами анодного растворения алюминия: адсорбируясь на поверхности алюминиевого анода, разрушают оксидную пленку и ускоряют процесс электролиза [102–104]. Анионы хлора, обладая наибольшей проницаемостью через оксидную пленку алюминия, способны замещать атомы кислорода в поверхностном оксиде, снижая тем самым удельное сопротивление оксидной пленки и способствуя ионизации алюминия [87].

Согласно [105, 106] устойчивость металлов в большей степени проявляется в кислых средах, если оксидные (гидроксидные) пленки металлов обладают кислотными свойствами. Поэтому pH раствора определяет характер растворимости этих пленок.

На рисунке 12 и в таблице 6 показаны результаты поляризационных исследований зависимости потенциала алюминиевого анода от содержания хлорсодержащих компонентов в электролите.

Таблица 6 – Зависимость потенциала алюминиевого анода от содержания хлорсодержащих компонентов в электролите.

Анодная кривая 20%AlCl ₃		Анодная кривая 20%AlCl ₃ +5%FeCl ₃		Анодная кривая 20%AlCl ₃ +10%FeCl ₃	
$i_a, \text{A/cm}^2$	$E_a, \text{В}$	$i_a, \text{A/cm}^2$	$E_a, \text{В}$	$i_a, \text{A/cm}^2$	$E_a, \text{В}$
0	–0,550	0	–0,560	0	–0,570
0,009	–0,550	0,001	–0,560	0,002	–0,570
0,001	–0,550	0,001	–0,560	0,002	–0,570
0,017	–0,542	0,001	–0,560	0,031	–0,560
0,038	–0,528	0,001	–0,560	0,033	–0,560
0,055	–0,517	0,002	–0,560	0,044	–0,555
0,066	–0,510	0,033	–0,550	0,055	–0,548
0,088	–0,500	0,055	–0,536	0,066	–0,541
0,111	–0,490	0,066	–0,530	0,077	–0,535
0,122	–0,485	0,088	–0,520	0,088	–0,530
0,133	–0,480	0,133	–0,500	0,133	–0,520



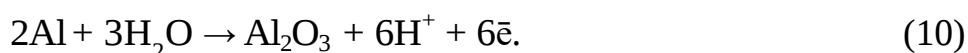
1– 20 % AlCl₃; 2–20 % AlCl₃+5 % FeCl₃; 3–20 % AlCl₃+10 % FeCl₃, t = 25 °C

Рисунок 12 – Зависимость анодной плотности тока от содержания хлорсодержащих компонентов в электролите.

Появление хлорида железа в растворе вызывает изменение рН электролита. Если рН у раствора содержащего 20 % AlCl_3 составляет 2–2,2, то добавка 5 % FeCl_3 снижает рН до 1,5–1,7. Изменение рН можно объяснить тем, что хлорид железа, как известно, является солью сильной кислоты и слабого основания. В соответствии с механизмом гидролиза солей, увеличивая концентрацию соли в растворе, рН раствора снижается. При этом на поверхности алюминия происходит разрушение оксидной пленки, и алюминий растворяется при более отрицательных потенциалах анода. На всех трех кривых слабо выражены три участка, что дает возможность предполагать о протекании различных процессов на аноде.

Как известно, анионы хлора обладают способностью к активации поверхности алюминия в водном растворе, а также, они образуют с алюминием хорошо растворимое соединение по реакции (8).

В данном случае нас интересуют реакции (8–10), которые происходят на аноде:



Протекание этих реакций можно показать на схеме строения двойного электрического слоя (ДЭС) (рисунок 13) при использовании растворимого алюминиевого анода.

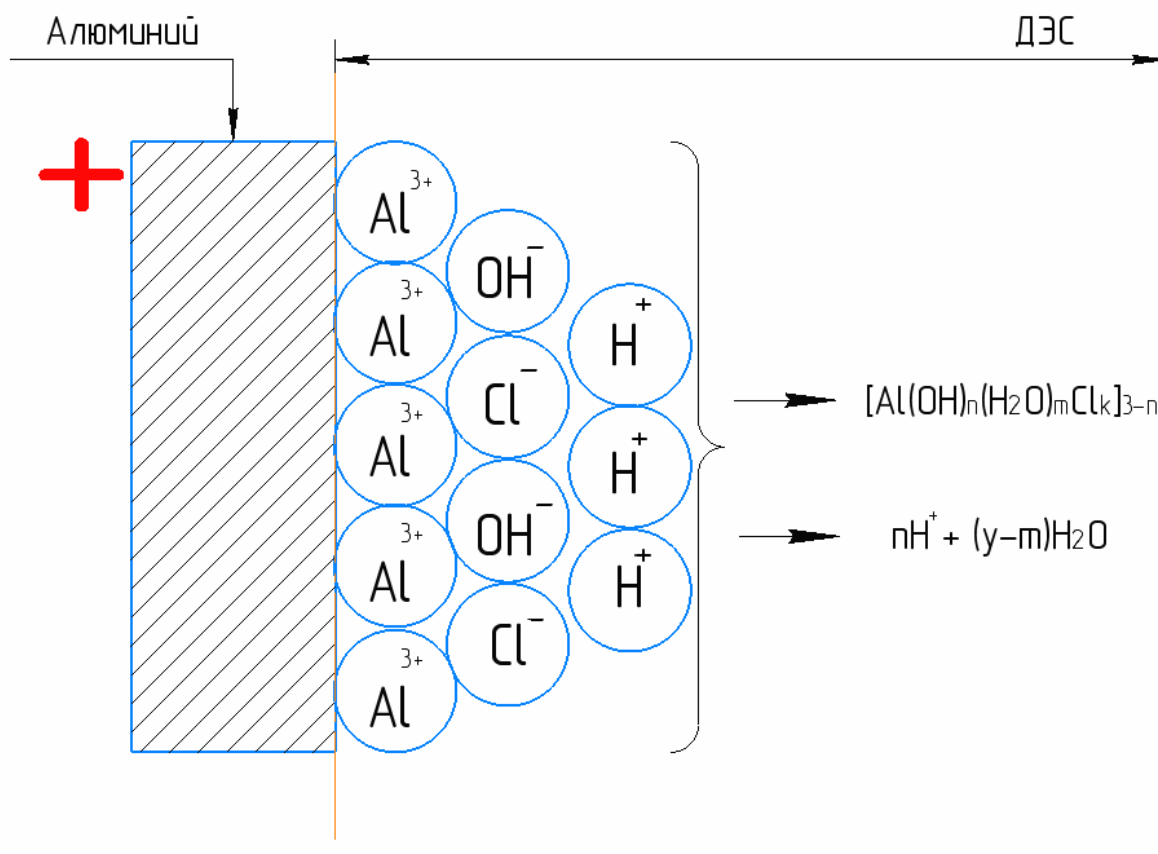
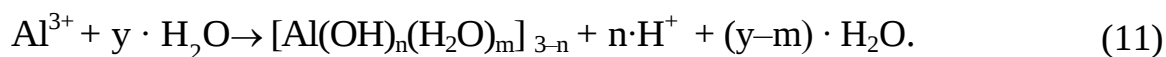


Рисунок 13 – Схема строения двойного электрического слоя на межфазной поверхности в системе «алюминий–электролит»

Вследствие гидролиза ионов алюминия может протекать реакция (11) с подкислением прианодного пространства, а также электролита внутри и около очага растворения [87]:



Одновременно с этим протекает химическая реакция частичного растворения плёнки оксида в кислой среде по реакции (12):



Необходимо учитывать, что реакция (10) может протекать только на границе оксид–электролит. Оксидная пленка на поверхности анода неустойчива в исследуемых модельных растворах (рН 1–2). При этом, растворение оксидной пленки в присутствии хлорид–ионов сопровождается язвенными разрушениями, что принято относить к питтинговой (точечной) коррозии (рисунок 14).



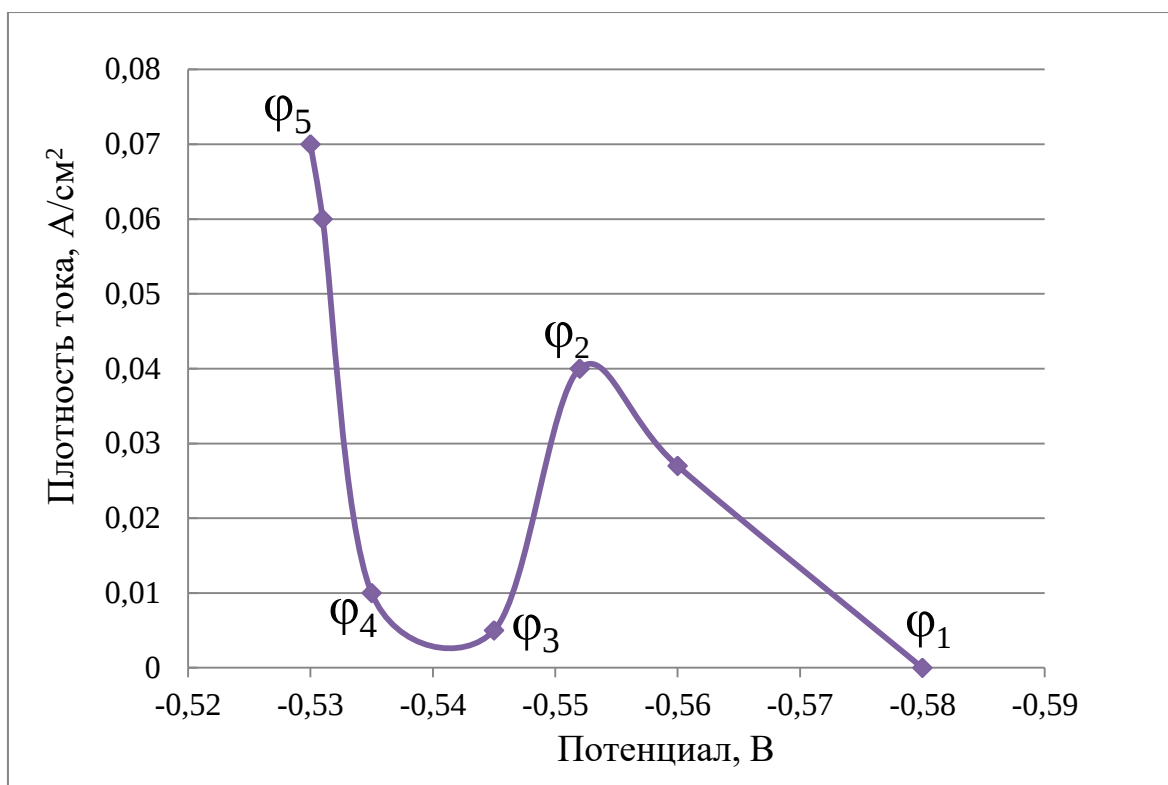
до электролиза



после электролиза

Рисунок 14 – Фото поверхности алюминиевого анода до и после электролиза

Более наглядное разделение областей отвечающих различным состояниям анодного окисления алюминия отображено на рисунке 15 при применении потенциостатического метода снятия поляризационных кривых.



φ₁ – потенциал активации. φ₁ – φ₂ – активное состояние. φ₂ – φ₃ – область перехода потенциала из активного состояния в пассивное. φ₃ – φ₄ – область пассивного состояния. φ₄ – потенциал депассивации. φ₄ – φ₅ – область транспассивации

Рисунок 15 – Анодная кривая, полученная потенциостатическим методом

На участке φ₁ – φ₂ (при плотности тока до 0,04 А/см²) вначале кривой наблюдается очень сильный подъем силы тока. Как известно, алюминий, обладая очень высоким сродством к кислороду, образует оксидно–гидроксидную пленку на поверхности металла, чем обусловлено смещение потенциала алюминия в более электроположительную сторону (от –1,66 В до –0,58 В). Эта пленка растворяется в электролите. Область активного состояния отличается тем, что смещение потенциала в положительную сторону вызывает увеличение скорости растворения. Причем анодный потенциал растет и достигает –0,552 В. Плотность тока при этом увеличивается до 0,04 А/см². Скорость растворения анода составляет 0,072 А/В·см².

На участке $\varphi_2 - \varphi_3$ (при плотности тока от $0,04 \text{ A/cm}^2$ до $0,005 \text{ A/cm}^2$) начинается спад тока. Причем, если φ_2 – это потенциал начала перехода из активного состояния в пассивное, то φ_3 является потенциалом пассивности. При достижении потенциала пассивации φ_3 происходит резкое снижение тока, что указывает на внезапное замедление процесса растворения (участок $\varphi_2 - \varphi_3$). В переходном состоянии скорость растворения уменьшается с ростом положительного значения потенциала. Плотности тока на этом участке уменьшается до $0,005 \text{ A/cm}^2$, а увеличение потенциала достигается до $-0,545 \text{ В}$. Скорость пассивации составляет менее $0,01 \text{ A/B} \cdot \text{cm}^2$. Участок $\varphi_2 - \varphi_3$ отвечает процессу образования оксидных пленок на поверхности алюминия. Причем по мере нарастания их толщины при неуклонном повышении поляризации падает сила тока. При этом происходит уплотнения пленки с постепенным падением силы тока до величины 10^{-5} A/cm^2 . Этот эффект можно объяснить образованием поверхностных защитных (барьерных) слоев металла.

В пассивном состоянии скорость растворения практически не зависит от потенциала. Эта область потенциалов отвечает пассивному состоянию ($\varphi_3 - \varphi_4$) (при плотности ток $0,005 \text{ A/cm}^2$ до $0,01 \text{ A/cm}^2$). Скорость образования пассивного состояния $0,0187 \text{ A/B} \cdot \text{cm}^2$. В переходной области происходит растворение пассивного металла и характеризуется относительно низкой скоростью.

При дальнейшем повышении напряжения до потенциала депассивации (φ_4) (при плотности тока $0,01 \text{ A/cm}^2$) пленка пробивается и сила тока резко увеличивается в область транспассивации (перепассивации).

Последний подъем тока (при плотности ток $0,01 \text{ A/cm}^2$ до $0,07 \text{ A/cm}^2$) при более положительных потенциалах, можно объяснить началом перепассивации (нарушение сплошности пленки, изменение ее состава и структуры). Скорость удаления пленки $0,132 \text{ A/B} \cdot \text{cm}^2$. В данном случае, наблюдается переход металла в раствор с образованием трехвалентных ионов алюминия.

Из полученных данных можно сделать вывод, что процесс растворения алюминия происходит в семь раз интенсивнее, чем процесс образования пленок

на поверхности анода. Помимо этого, применение алюминиевого анода позволяет работать при более электроотрицательных потенциалах относительно водорода, что препятствует выделению ядовитых газообразных продуктов, то есть хлора.

2.3 Электрохимические исследования процессов, протекающих на катоде

Для оценки влияния кислотности алюмохлоридного раствора на процесс электрохимического осаждения железа была использована диаграмма Пурбе для системы железо–вода, представленная на рисунке 16 [86].

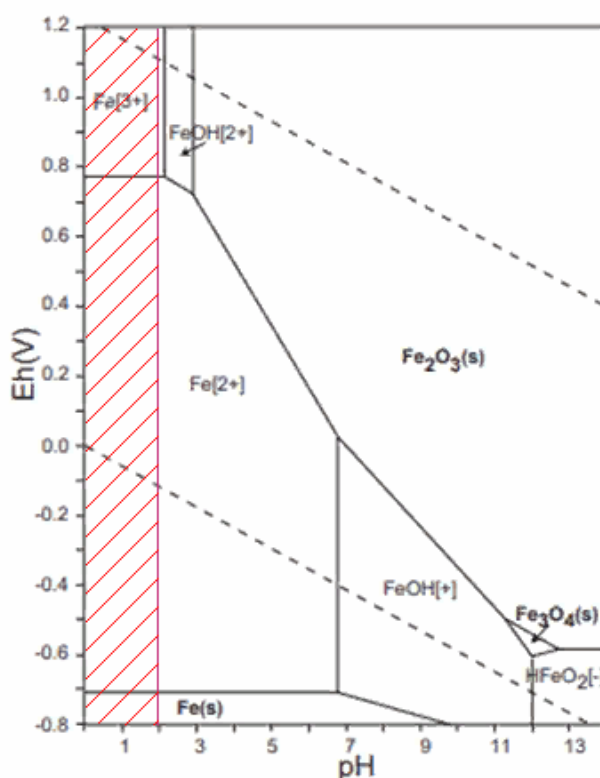
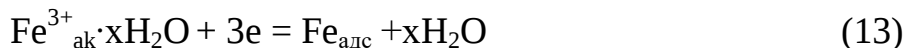


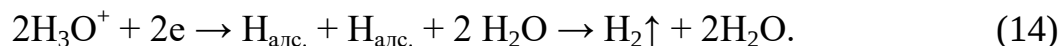
Рисунок 16 – Диаграмма Пурбе системы железо–вода, $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [86].

В связи с тем, что рН модельных растворов с различным содержанием хлорида железа соответствует 1–2, то в соответствии с диаграммой Пурбе, железо не гидролизуются. Однако, с целью дальнейшего предупреждения окисления ионов железа и материала катода, необходимо работать в восстановительной среде, в которой железо находится в состоянии термодинамической устойчивости.

При осаждении железа из раствора его простой соли металлический ион из аквакомплекса переходит в состояние ад-атома с последующим его вхождением в решетку металла по реакции (13):



Однако, как известно, при электрохимическом осаждении железа из водных растворов параллельно идет выделение водорода, поэтому выход по току железа всегда меньше 100% [107]. Процесс выделения водорода состоит из нескольких стадий и сопровождается большим перенапряжением на катоде (–0,5–0,7 В) – это доставка гидратированных протонов – H_3O^+ к поверхности катода, образование адсорбированных атомов водорода (стадия Фольмера), рекомбинация атомов (стадия Тафеля) и десорбция с поверхности электрода (стадия Гейровского). Этот процесс можно описать реакцией (14):



Процесс электрохимического восстановления водорода на стали лимитируется диффузией при увеличении плотности тока, что и способствует совместному разряду на катоде более электроотрицательных ионов железа при предельном диффузионном токе ионов водорода.

Независимо от того в какой среде происходит разряд ионов, все равно будут образовываться атомы водорода. Отвод атомов водорода происходит за счет их рекомбинации в молекулы с одновременной десорбции по реакции (15):

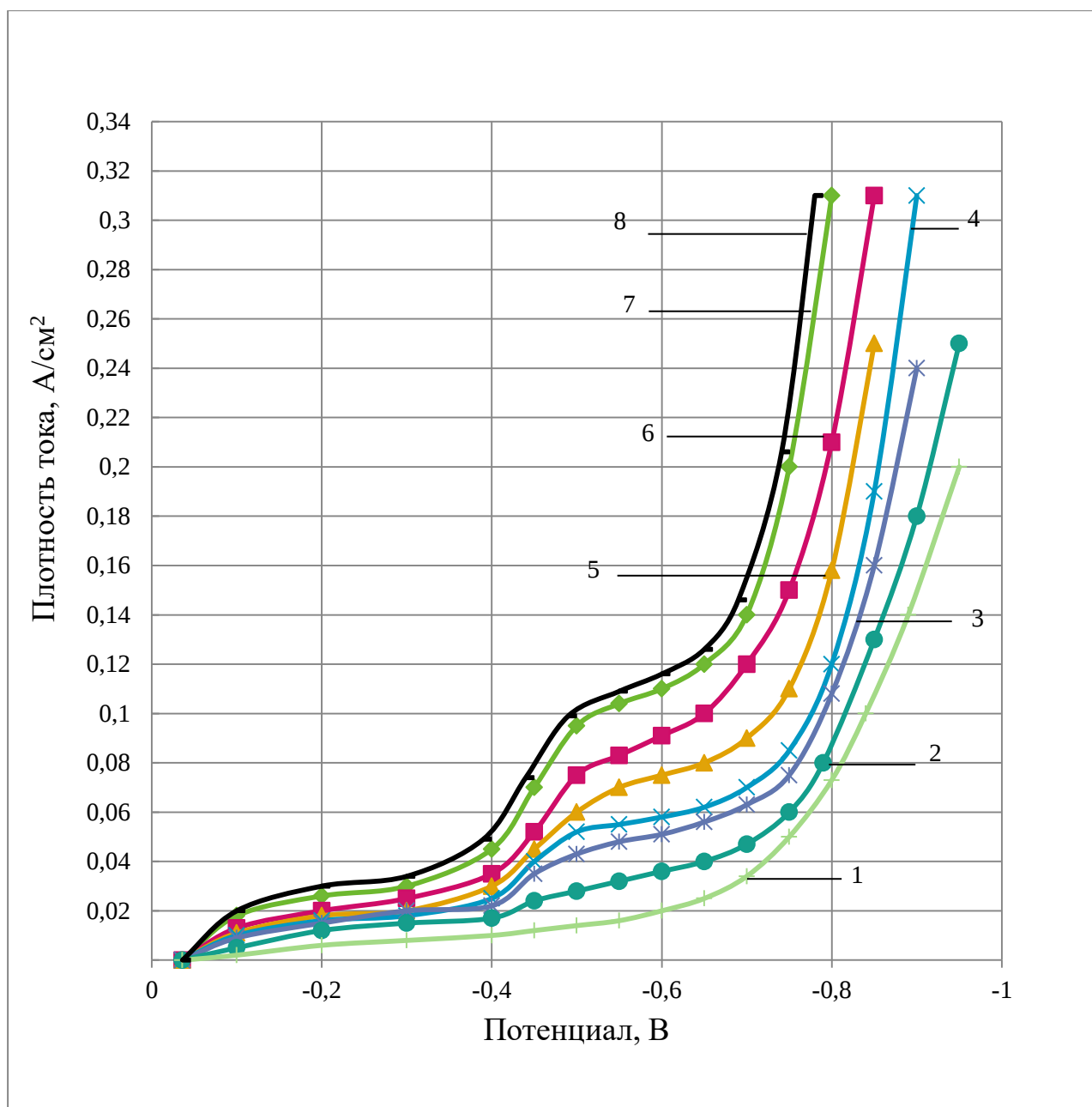


Согласно теории рекомбинации, наиболее медленной стадией является образование молекул из адсорбированного водорода. То есть рекомбинация

водорода идет очень медленно. Поэтому в процессе электролиза концентрация водорода на поверхности электрода превышает равновесную. А это сдвигает потенциал его выделения в отрицательную сторону [107–110].

Значение pH в прикатодном слое не всегда совпадает с pH в объеме электролита и зависит от плотности тока и условий эксперимента. Потенциалы водородного электрода могут быть вычислены по уравнению $\varphi_0 = -0,059 \cdot \text{pH}$. Таким образом, если pH составляет 2, значит, минимальный начальный потенциал выделения водорода соответствует значению $-0,122 \text{ В}$.

Экспериментальные суммарные поляризационные кривые показаны на рисунке 17. Поляризационная водородная кривая 1 в начале имеет незначительный наклон к оси потенциала, что указывает на малое количество ионов водорода в растворе и слабость электролита, а затем она принимает практически вертикальное положение (при достижении потенциала $-0,65 \text{ В}$).



1 – 20 % AlCl_3 ; 2 – 1 % FeCl_3 + 20 % AlCl_3 ; 3 – 2 % FeCl_3 + 20 % AlCl_3 ;
 4 – 4 % FeCl_3 + 20 % AlCl_3 ; 5 – 6 % FeCl_3 + 20 % AlCl_3 ;
 6 – 7 % FeCl_3 + 20 % AlCl_3 ; 7 – 10 % FeCl_3 + 20 % AlCl_3 ;
 8 – 13 % FeCl_3 + 20 % AlCl_3 .

Рисунок 17 – Зависимость катодного потенциала от плотности тока при различном составе электролита (температура 25°C)

Полученные катодные поляризационные зависимости восстановления железа (III) из раствора, содержащего FeCl_3 (рисунок 17) имеют характерную форму с двумя волнами, что свидетельствует о стадийности протекания процесса восстановления железа (реакции 16–19) [111]:



$$E_p = -0,036 + 0,059 \lg [c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})]; \quad (17)$$



$$E_p = -0,44 + 0,0295 \lg c(\text{Fe}^{2+}). \quad (19)$$

Как известно, процесс восстановления железа (III) до железа (II) В в соответствии с реакцией (16) должен начинаться при потенциале + 0,77 В.

В нашем случае, потенциал восстановления железа (III) до железа (II) сильно смещен в электроотрицательную сторону. Применение стального катода вызывает возникновение компромиссного (стационарного) потенциала на катоде (за счет совместного протекания реакций (14, 16–19), что и смещает потенциал восстановления железа почти на 1 В в электроотрицательную сторону (до потенциала –0,036 В).

При исходной концентрации ионов Fe^{3+} от 1 до 13% на поляризационных кривых 2–8 (рисунок 17) в интервале потенциалов от –0,03 В до –0,4 В наблюдается рост плотности тока с площадкой предельного тока, то есть происходит перезаряд трехвалентных ионов железа с образованием двухвалентных по реакции (16).

В интервале потенциалов от –0,44 В до –0,6 В, также наблюдается значительное повышение плотности тока с площадкой предельного тока, соответствует процессу восстановления железа (II) до металлического железа по реакции (18).

Таким образом, на кривых 2–8 (рисунок 17) при плотности тока от 0,01 А/см² до 0,03 А/см² наблюдается перезаряд ионов железа, а при дальнейшем увеличении плотности тока – его выделение на катоде.

Как было сказано ранее, помимо железа на катоде идет процесс восстановления адсорбированных на поверхности катода ионов водорода по реакции (15). Однако, скорость его выделения очень мала на всех участках

кривых до потенциала $-0,6$ В вследствие высокого перенапряжения. Так, при плотности тока $0,001$ А/см², перенапряжение выделения водорода на железа составляет $-0,36$ В, а при плотности тока $0,1$ А/см² соответствует значению $-0,6$ В. При смещении потенциала область более электроотрицательных значений ($-0,6$ В и далее), на кривых наблюдается крутой подъем плотности тока. Данный подъем обусловлен восстановлением водорода, с резким ростом скорости его выделения. В связи с вышеизложенным, необходимо ограничивать смещение потенциала катода не менее $-0,6$ В, что позволит вести процесс с максимальным выходом по току железа.

Для определения предельного тока из суммарных кривых вычитались данные плотности тока, характерные для поляризационной кривой водорода.

На рисунке 18 (таблица 7) в качестве примера, показаны поляризационные кривые выделения водорода, железа, а также суммарная кривая восстановления водорода и железа (5 % FeCl₃ + 20 % AlCl₃).

Таблица 7 – Зависимость плотности тока от потенциала при совместном выделении водорода и железа на катоде

Поляризационная кривая выделения Fe (расчетная)		Поляризационная кривая выделения H ₂ (экспериментальная)		Суммарная поляризационная кривая (экспериментальная) 5%FeCl ₃ +20%AlCl ₃	
i_k , А/см ²	E_k , В	i_k , А/см ²	E_k , В	i_k , А/см ²	E_k , В
0,0001	-0,40	0	-0,036	0	-0,036
0,020	-0,42	0,002	-0,100	0,0109	-0,100
0,037	-0,45	0,006	-0,200	0,015	-0,200
0,052	-0,50	0,008	-0,300	0,020	-0,300
0,061	-0,55	0,008	-0,400	0,027	-0,400
0,062	-0,60	0,009	-0,450	0,043	-0,450
0,063	-0,65	0,01	-0,500	0,058	-0,500
0,064	-0,71	0,012	-0,550	0,073	-0,550
0,064	-0,75	0,018	-0,600	0,078	-0,600
0,065	-0,81	0,03	-0,650	0,088	-0,650
—	—	0,048	-0,700	0,11	-0,700
—	—	0,073	-0,750	0,158	-0,750
—	—	0,1	-0,800	0,25	-0,800

В данном случае равновесный потенциал железа отрицательнее равновесного потенциала водорода. Восстановление водорода протекает с большим перенапряжением (рисунок 18 кривая 3 идет полого), а железа – с меньшим перенапряжением (рисунок 18 кривая 1) и железо выделяется на предельном токе.

Для расчета выхода по току необходимо иметь две поляризационные кривые: суммарную и водородную. В данных условиях $i_k = i_{Fe} + i_H$. Поляризационная кривая железа была получена вычитанием ординат кривой 3 из соответствующих ординат суммарной кривой 2 (рисунок 18).

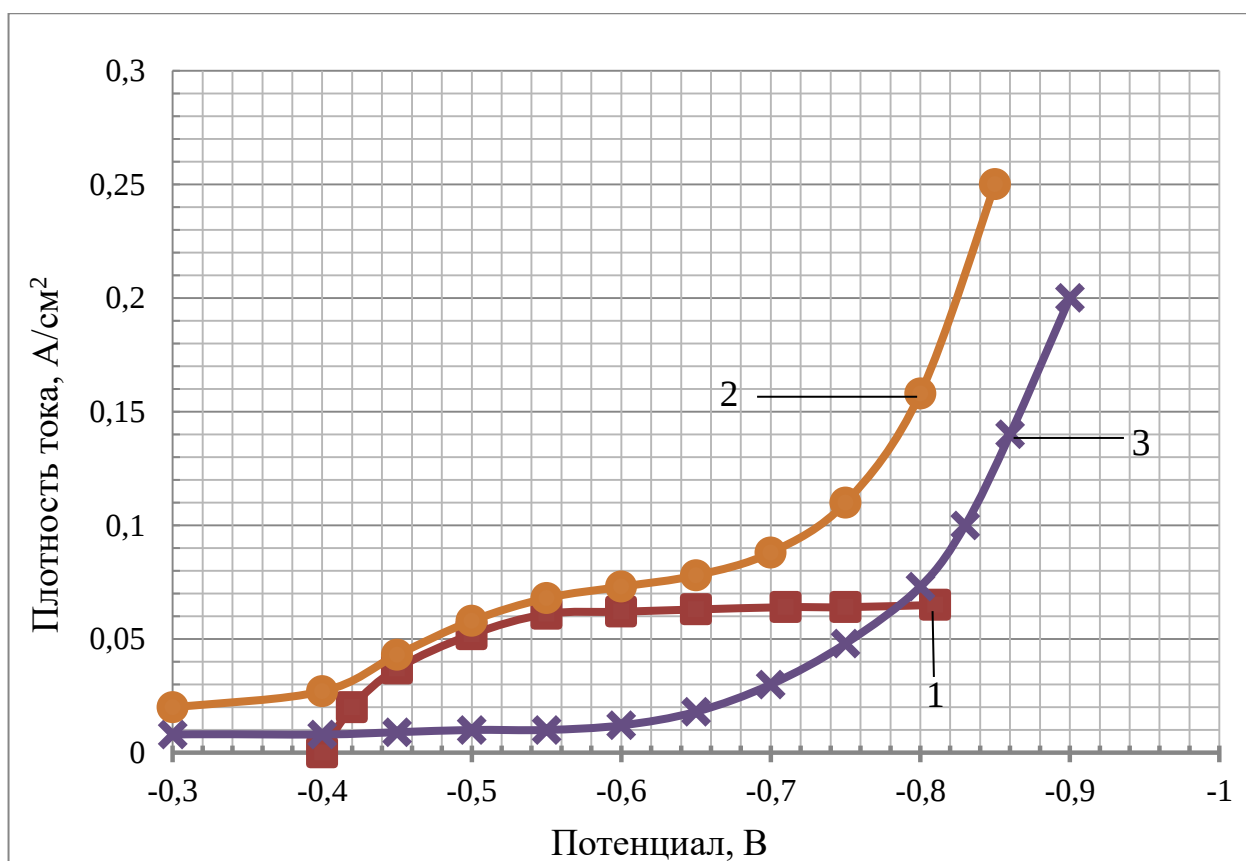


Рисунок 18 – Поляризационные кривые восстановления катионов из раствора 5%FeCl₃+20%AlCl₃ на стальном катоде: 1 – железо; 2 – железо и водород; 3 – водород

При различных потенциалах катода скорость восстановления железа (как и выход по току) будет определяться плотностью тока железа – i_{Fe} . Полученные

результаты позволили нам найти выход по току железа: $\eta_{\text{Fe}} = i_{\text{Fe}} / i_{\text{к}}$ в зависимости от плотности тока графическим методом.

При катодных плотностях тока ниже $0,01 \text{ A/cm}^2$ выход по току железа не превышает 70% (рисунок 19). При увеличении плотности тока выход по току железа увеличивается и достигает максимального значения – 95%. В дальнейшем выход по току опять падает (пунктирная линия).

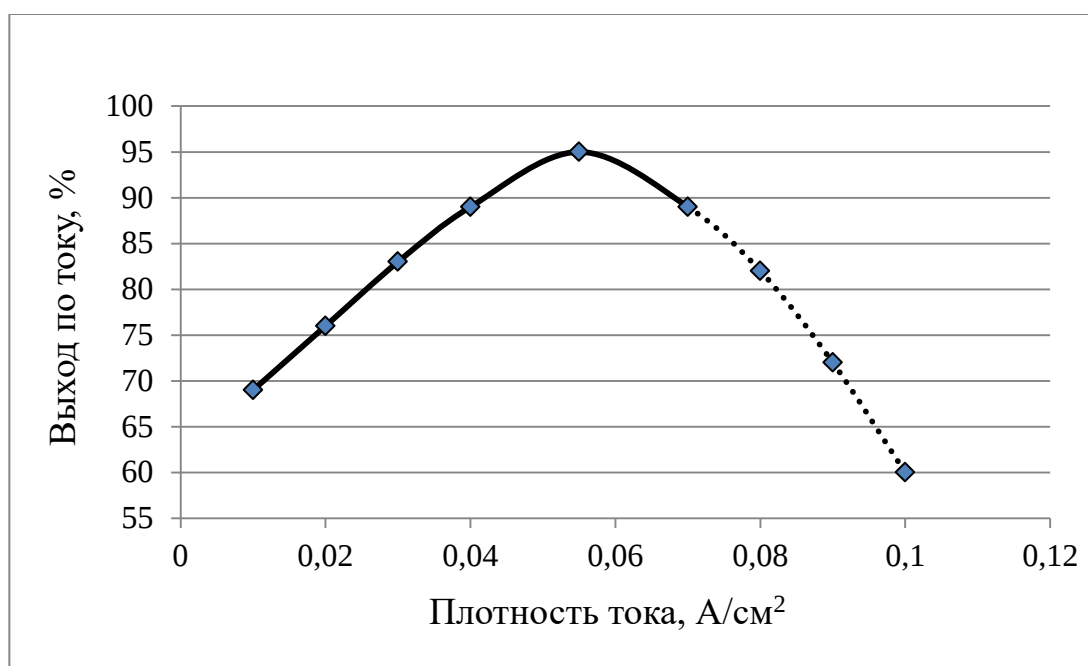


Рисунок 19 – Зависимость выхода по току железа от плотности тока (состав раствора 5%FeCl₃+20%AlCl₃).

На рисунке 20 показана зависимость предельного тока выделения железа от его концентрации в растворе. Предельный ток восстановления железа показывает, при какой плотности тока необходимо вести процесс электролиза для достижения максимально возможного выхода по току железа. Из приведенных данных следует, что процесс осаждения железа возможен даже при очень низком содержании хлорида железа в алюмохлоридном растворе.

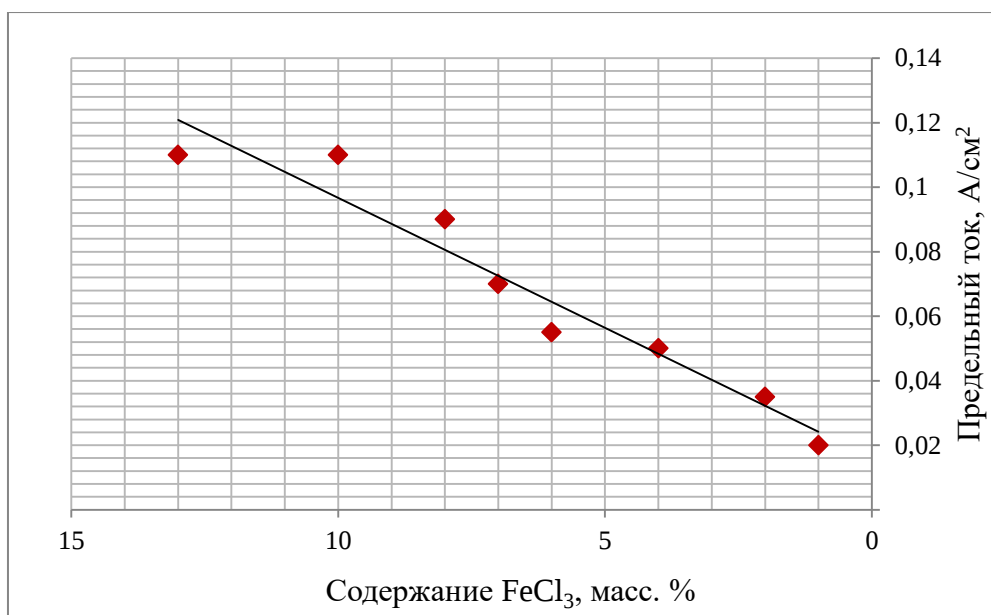


Рисунок 20 – Зависимость предельного тока от содержания FeCl₃ при температуре 25°С.

В нашем случае, в зависимости от продолжительности электролиза, концентрация хлорида железа в растворе будет снижаться, что приведет к снижению предельного тока и при неизменной плотности тока вызовет понижение выхода по току.

Расчетным путем были получены результаты зависимости выхода по току железа от плотности тока для кривых 2–8 на рисунке 17, таблица 8.

Таблица 8 – Зависимость выхода по току железа от плотности тока

Содержание FeCl ₃ , масс. %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13
Плотность тока, А/см ²	0,01	0,035	0,04	0,05	0,055	0,065	0,075	0,08	0,085	0,095	0,1	0,11
Выход по току, %	75	78,1	80	96	93,7	93	93	94,7	94	94,8	95,1	95,9

На основании полученных данных установлено, что оптимальные параметры процесса очистки (выход по току железа от 75 до 95 %) достигаются при катодной плотности тока от 0,01 А/см² до 0,1 А/см² (рисунок 20). Поскольку в

процессе очистки хлоридного раствора содержание железа в нем постоянно уменьшается, это приводит к снижению значения предельного тока. Для обеспечения высокого выхода по току железа, необходимо постоянно снижать плотность тока в зависимости от содержания FeCl_3 в растворе или использовать поэтапный способ понижения силы тока.

Выводы по главе 2

1. На основании выполненных исследований установлено, что во избежание выделения хлора на аноде и минимального выделения водорода на катоде необходимо использовать электродную пару растворимый анод (алюминий) – катод (сталь) и вести процесс при условиях: pH 1–2, катодная плотность тока $0,01\text{--}0,1\text{ А/см}^2$ и анодная плотность тока $0,015\text{--}0,2\text{ А/см}^2$. Для обеспечения высокого выхода по току железа необходимо постоянно снижать плотность тока в зависимости от содержания FeCl_3 в растворе или использовать поэтапный способ понижения силы тока.

2. На основании теоретического анализа результатов вольтамперметрических исследований электродных процессов, протекающих при электролизе раствора $\text{AlCl}_3\text{--FeCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ при pH 1–2 выявлены особенности и предложен механизм осаждения железа, заключающийся в стадийном восстановлении ионов Fe^{3+} при катодной поляризации стального электрода: при отрицательных потенциалах катода (от $-0,036\text{ В}$ до $-0,4\text{ В}$) происходит неполное восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , а при более отрицательных (от $-0,4\text{ В}$ до $-0,6\text{ В}$) – до металлического железа, что позволяет вести процесс при катодной плотности тока $0,01\text{--}0,1\text{ А/см}^2$ без снижения предельного тока выделения железа.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ АЛЮМОХЛОРИДНОГО РАСТВОРА ОТ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА

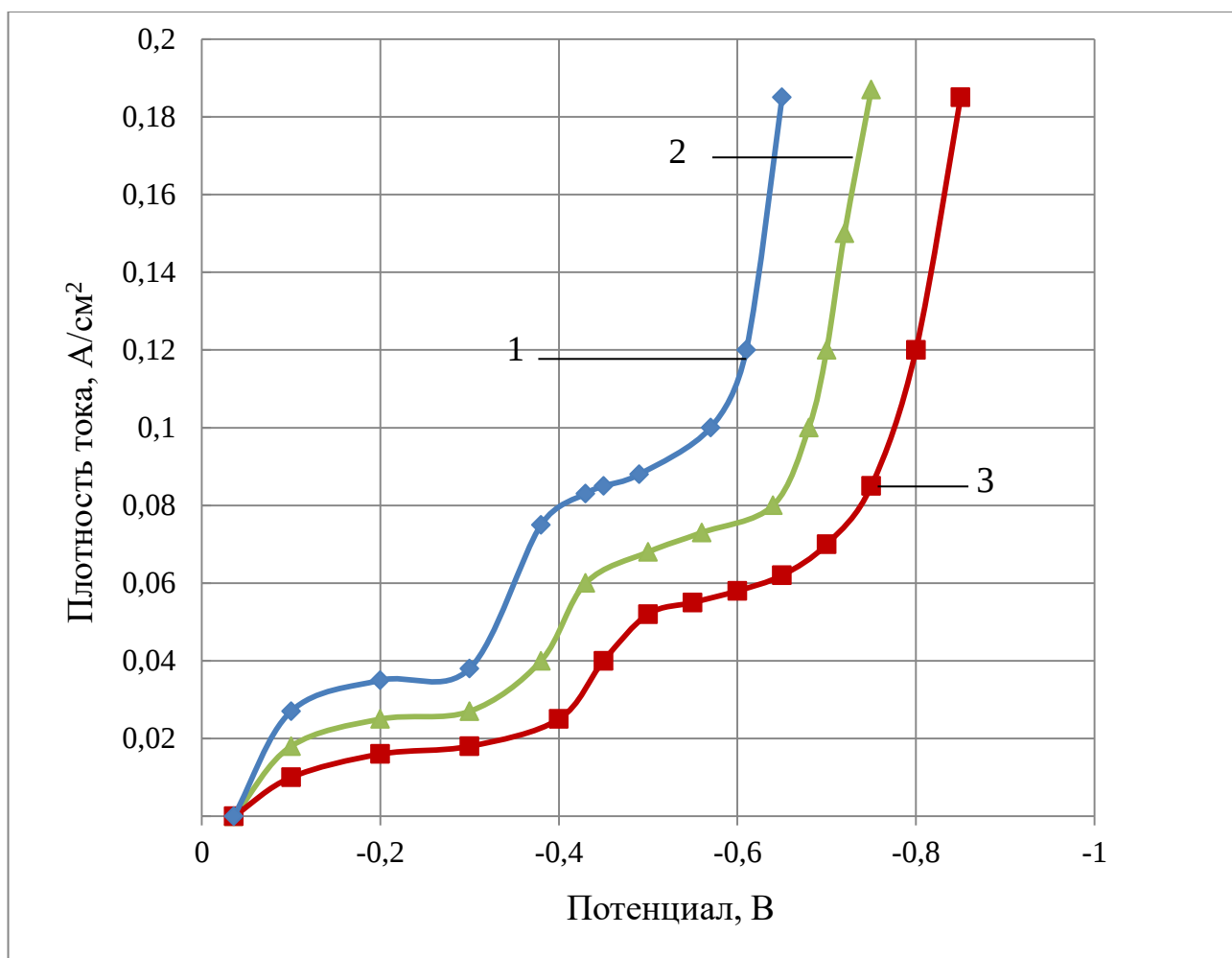
Известно, что при электролизе водных растворов солей основными факторами, влияющими на скорость процессов, протекающих на катоде и аноде, являются температура, pH раствора и состав электролита. На основании данных, полученных при исследовании электрохимических процессов, протекающих на катоде и аноде в системе $\text{AlCl}_3\text{--FeCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ при электролизе, с помощью пакета прикладных программ получено уравнение регрессии в натуральном виде (20), которое позволяет выявить степень влияния этих факторов на выход по току железа:

$$y = 0,003118 + 0,000784 \times x_1 + 0,007975 \times x_2 + 0,0109 \times x_3 - 0,000034 \times x_1 \times x_2, \quad (20)$$

где x_1 – температура, °C;
 x_2 – концентрация хлорида железа, масс.%;
 x_3 – pH электролита.

Как следует из уравнения (20) в нашем случае наибольшее влияние на выход по току железа оказывает концентрация хлорида железа в электролите и температура.

Установлено (рисунок 21), что с повышением температуры катодная поляризация уменьшается. Возрастает и предельная плотность тока. Такое влияние температуры на катодную поляризацию связано с увеличением скорости диффузии ионов, а следовательно, с уменьшением концентрационной поляризации, падает и перенапряжение выделения водорода [112, 113].



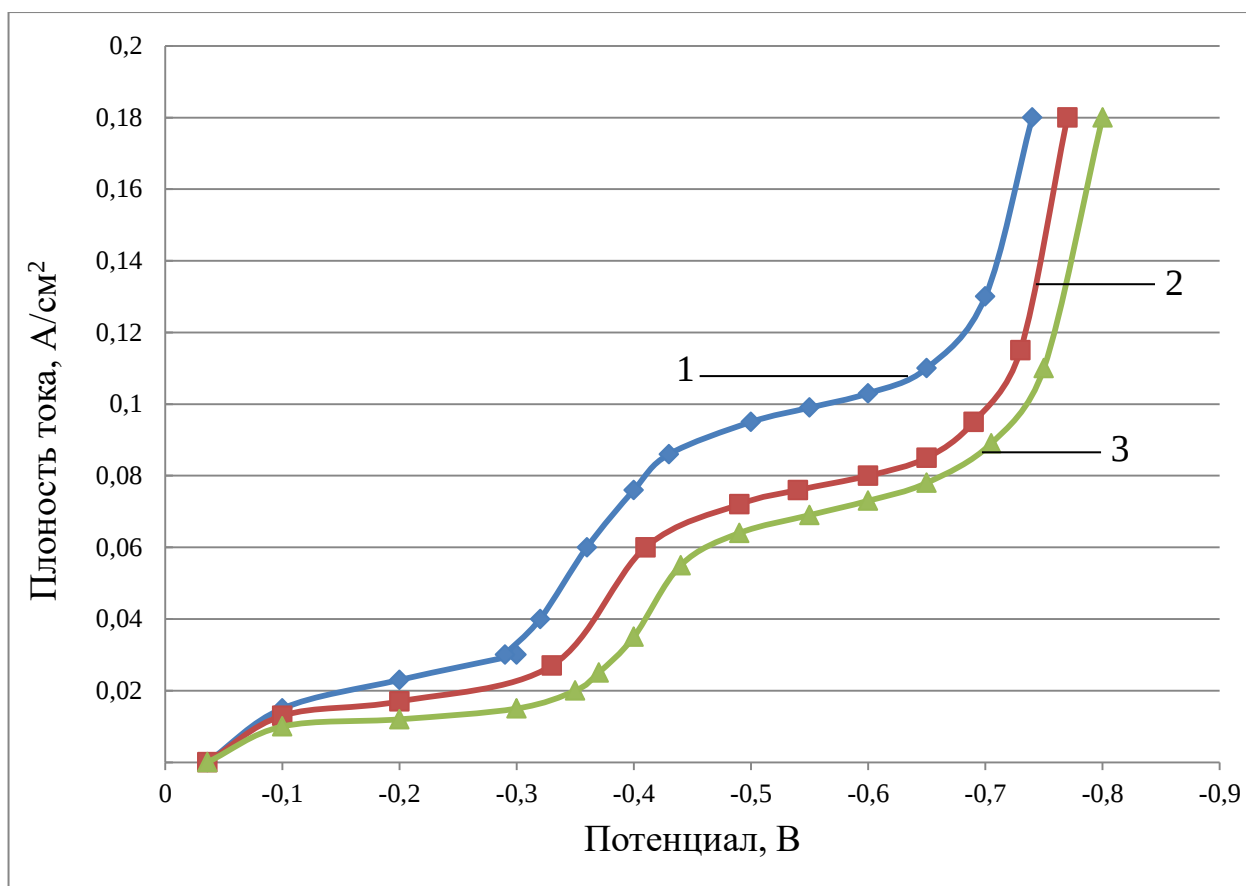
1 – 75° С; 2 – 50° С; 3 – 25° С

Рисунок 21 – Зависимость катодного потенциала от плотности тока при различной температуре раствора (5%FeCl₃ + 20%AlCl₃)

Из полученных данных установлено, что с увеличением температуры электролита увеличивается предельный ток восстановления железа, а значит растет скорость процесса и выход по току металла. Таким образом для обеспечения приемлемого выхода по току железа при плотностях тока 0,01–0,1 А/см² температуру электролита можно поддерживать в пределах 25–75°С. Однако, при температуре ниже 25 °С электропроводность раствора будет низкой, а следовательно, будет увеличиваться расход электроэнергии, а при температуре выше 75 °С будет происходить выпаривание раствора, что приведет к быстрой коррозии электролизера, выделению большого количества агрессивных и токсичных испарений, а также к необходимости постоянной корректировки

раствора, что в свою очередь сильно затруднит ведение процесса. Повышение температуры увеличивает подвижность ионов металла в растворе, что приводит к увеличению их концентрации в прикатодном слое, тем самым, создаются условия, способствующие образованию плотного осадка [114]. Кроме того, снижение катодной поляризации способствует образованию более крупных кристаллов в осадке, что препятствует наводораживанию катода. Как было сказано ранее, повышение температуры раствора приводит к подавлению реакций образования оксихлоридов и гидроксохлоридов алюминия [94–98]. Расчеты показали, что при достижении предельного тока скорость выделения железа на катоде при 75 °C составляет 0,197 А/В·см², при 50 °C – 0,139 А/В·см², а при 25 °C – 0,104 А/В·см². Таким образом, показано, что диапазон рабочих температур раствора при электролизе достаточно широк и составляет 50–75 °C. С учетом того, что протекание окислительно–восстановительных реакций на аноде и катоде сопровождается выделением тепла, достаточно иметь температуру поступающего в электролизер раствора ≈50 °C.

Изучение влияния кислотности среды (рН 0,9–2,3) на перенапряжение водорода показало (рисунок 22), что при уменьшении рН раствора происходит снижение перенапряжения водорода на катоде с –0,7 В до –0,6 В, а доля тока, идущего на выделение железа, увеличивается (предельный ток выделения железа увеличивается с 0,05 А/см² до 0,08 А/см²).



1 – pH=0,9; 2 – pH=2,1; 3 – pH=2,3; t = 25 °C

Рисунок 22 – Зависимость катодного потенциала от плотности тока при различной кислотности алюмохлоридного раствора

Максимальный выход по току железа (~95%) достигается при pH=0,9. Ведение процесса выше pH=2,3 не целесообразно, так как при pH более 2,3 согласно диаграмме Пурбе (рисунок15) наблюдается начало перехода железа в область существования гидратов железа. В связи с вышеизложенным, эффективным условием ведения электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа является поддержание кислотности раствора в интервале $1 < \text{pH} < 2,2$. Помимо этого, в интервале pH 1–2 будет происходить подавление реакций гидролиза солей примесных металлов, что обеспечит нахождение примесей в электролите в растворенном виде.

По закону Фарадея (21) рассчитано количество выделяющегося на катоде водорода при данных условиях, которое составляет 0,0192 г (0,21 л при нормальных условиях) на 1 г восстановившегося железа.

$$m = k \cdot I \cdot t, \quad (21)$$

где k – электрохимический эквивалент вещества, г/А·ч;
 I – сила тока, А;
 t – продолжительность электролиза, ч;

3.1 Электропроводность системы $\text{AlCl}_3 - \text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$

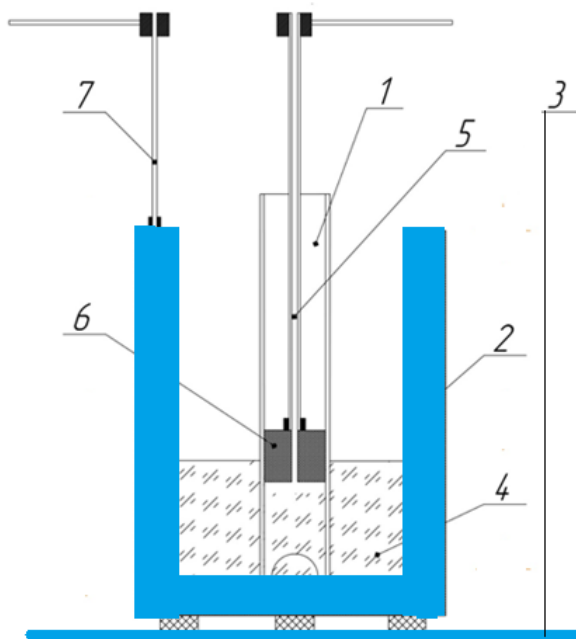
Сущность метода определения электропроводности состояла в измерении падения напряжения в исследуемой системе посредством исключения величины напряжения разложения ($U_{\text{н.р.}}$) и напряжение поляризации ($U_{\text{поляр.}}$) из общего напряжения (U), приложенного к ячейке по формуле (22):

$$U_{\text{эл.}} = U - U_{\text{н.р.}} - U_{\text{поляр.}}, \quad (22)$$

где $U_{\text{н.р.}}$ – напряжение разложения, В;
 U – общее напряжение, В;
 $U_{\text{поляр.}}$ – напряжение поляризации, В.

Определение электропроводности раствора проводили стандартным методом изменения электропроводимости с наложением постоянного тока. Опыты по измерению электропроводимости алюмохлоридного раствора, содержащего хлорид железа, проводили в ячейке, показанной на рисунке 23. В ячейку входит вертикальная алундовая трубка с внутренним диаметром 2,5 см. Внутри трубки находится анод, сделанный из спектрально чистого графита (6). Нижняя часть трубки ограничивает поверхность стального тигля и работает катодом (2). МПР составляет 6 см. Трубчатый металлический токоподвод к аноду

(5) соединен с электродом, имеющий отверстие для выхода газов. Затекаание жидкого электролита осуществлялось через отверстия в алундовой трубке, расположенные в нижней части ячейки. Площадь рабочей поверхности электродов составляет 9 см^2 . Контроль температуры осуществлялся с помощью термометра.



1 – вертикальная алундовая трубка; 2 – стальной катод-тигель; 3 – стол; 4 – тигель с исследуемым раствором ($\text{AlCl}_3 - \text{FeCl}_3$); 5 – стальная трубка-токоподвод к аноду; 6 – графитовый анод; 7 – токоподвод к катоду

Рисунок 23 – Ячейка для измерения электропроводности системы $\text{AlCl}_3 - \text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Падение напряжения в электролите зависит от силы тока, электропроводности электролита, расстояния между электродами и поверхности электродов. Они связаны между собой по формуле (23):

$$\chi = I \cdot \text{МПР} / U_{\text{эл.}} \cdot S_{\text{ячейка}}, \quad (23)$$

где χ – удельная электрическая проводимость электролита, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;
 I – сила тока, А;
МПР – межполюсное расстояние, см;
 $S_{\text{яч.}}$ – площадь лабораторной ячейки, см^2 .

В нашем случае плотность тока не превышает $0,1 \text{ А/см}^2$. При температуре 25°C напряжение на ванне составляло $2,6 \text{ В}$.

На рисунке 24 показана зависимость удельной электропроводности электролита от содержания FeCl_3 при различной температуре.

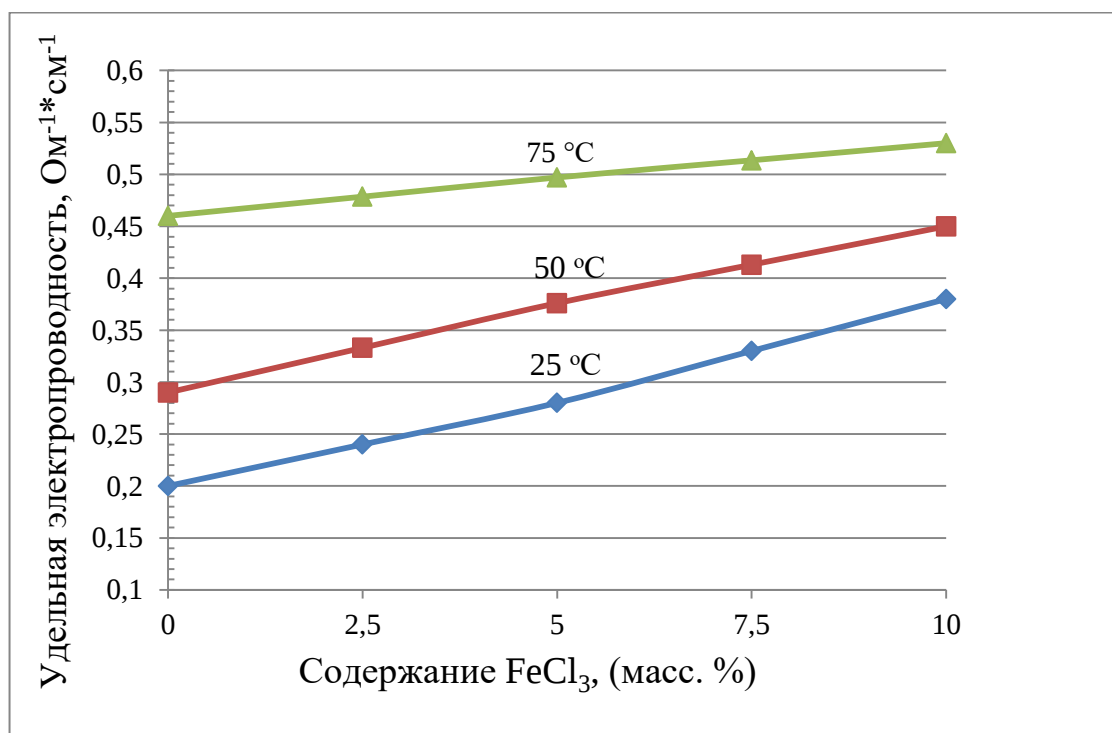


Рис. 24 – Зависимость удельной электропроводности электролита от содержания FeCl_3 при различной температуре

Постоянную ячейки определяли по веществам NaCl и KCl , электропроводность которых известна [116]. Проверку константы ячейки

проводили по водному раствору KCl. Расхождения со справочными данными составили 1 %.

Установлено, что с увеличением содержания хлорида железа в растворе с 1 до 10 масс.% электропроводность электролита растет: при 75 °С – 0,46 до 0,53 Ом⁻¹·см⁻¹, при 50 °С – с 0,3 до 0,45 Ом⁻¹·см⁻¹, при 25 °С – 0,2 – 0,38 Ом⁻¹·см⁻¹ соответственно.

Полученные результаты электропроводности системы AlCl₃ – FeCl₃ – H₂O были использованы при расчете энергетического баланса и конструкции электролизера.

Выводы по главе 3

1. Получено уравнение регрессии, позволяющее производить обоснованный выбор и оптимизацию технологических параметров, и выявлено, что наибольшее значение на выход по току железа оказывает концентрация хлорида железа, затем температура и наконец, pH раствора.

2. Установлено, что оптимальный диапазон рабочих температур достаточно широк и составляет 50–75 °С. Рекомендовано, чтобы раствор, поступающий в электролизер, имел температуру ≈50 °С, а дальнейший разогрев раствора будет осуществляться за счет Джоулева тепла.

3. Установлено, что наивысший показатель эффективности процесса электролиза, соответствующий 95% выхода по току железа, достигается при концентрации железа в растворе 1–13 масс.%, температуре ≈50 °С, 1 < pH < 2,2 и поддержании катодной плотности тока от 0,01 до 0,1 А/см².

4. Получены значения зависимости удельной электропроводности электролита AlCl₃ – FeCl₃ – H₂O от содержания FeCl₃ и температуры для дальнейшего расчета энергетического баланса и конструкции электролизера.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ДЛЯ ОЧИСТКИ АЛЮМОХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА И ПРОВЕДЕНИЕ УКРУПНЕННЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Как было показано ранее, для обеспечения высокого выхода по току железа необходимо постоянно снижать плотность тока в зависимости от содержания FeCl_3 в растворе или использовать поэтапный способ понижения силы тока. . Существует два способа ведения процесса в заданных условиях: в одном электролизере с автоматической регулировкой силы тока или с использованием каскадной системы электролизеров.

Применение того или иного способа зависит главным образом от состава исходного сырья (от содержания FeCl_3). Установлено, что при низких содержаниях хлорида железа в исходном сырье целесообразно проводить процесс очистки в одном электролизере. При переработке алюминийсодержащего сырья с высокими содержаниями (≥ 10 масс.%), рекомендовано проводить процесс очистки в каскадной системе.

Для подтверждения воспроизводимости установленных на модельных растворах оптимальных параметров электролиза (температура 50–75 °С, рН электролита 1–2, катодная плотность тока от 0,01 до 0,1 А/см²) алюмохлоридных растворов $\text{AlCl}_3 - \text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ проведены исследования очистки растворов солянокислотного выщелачивания каолиновой глины Трошковского месторождения в электролизере специально разработанной конструкции [117, 118].

Химический и минералогический составы каолиновой глины представлены в таблицах 9, 10. Установлено, что в составе изучаемой каолиновой глины содержатся два алюмосодержащих минерала, таких как каолинит и монтмориллонит.

Таблица 9 – Химический состав каолиновой глины

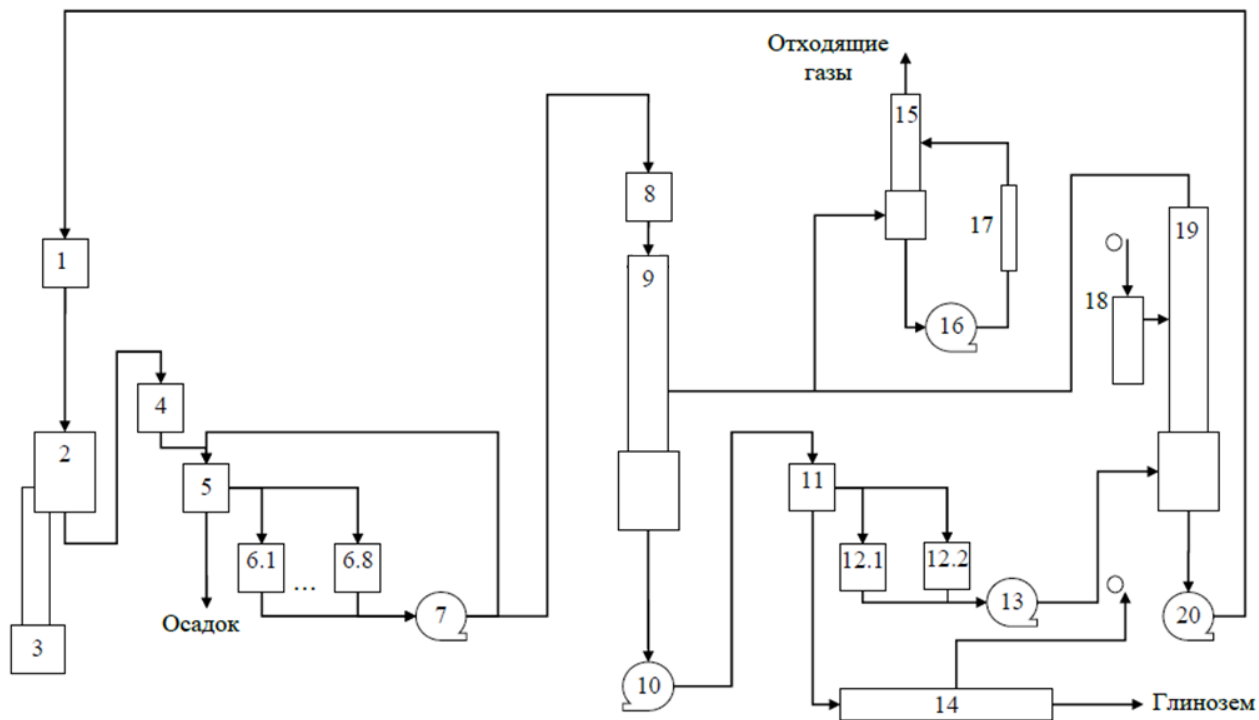
Компонент	Содержание, масс. %	Компонент	Содержание, масс. %
SiO ₂	48,13	MgO	0,99
Al ₂ O ₃	31,49	Na ₂ O	0,04
Fe ₂ O ₃	3,95	K ₂ O	0,19
TiO ₂	0,52	SO ₃	0,02
P ₂ O ₅	0,07	П.П.П.	14,14
CaO	0,46		

Таблица 10 – Минералогический состав каолиновой глины

Минерал	Химическая формула	Содержание, масс. %
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	64,58
Монтмориллонит	Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·nH ₂ O	24,31
Кварц	SiO ₂	6,61
Примечание: химический и минералогический составы каолиновой глины определены на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL 9900 Workstation (США).		

Для увеличения извлечения алюминия в хлоридный раствор предварительно проводили обжиг глины при $t = 700 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ для удаления из каолинита химически связанной воды. В процессе обжига происходило также изменение кристаллической решетки каолинита с переходом трудновскрываемого монтмориллонита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) в кислоторастворимую форму метакаолинита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). Степень выщелачивания алюминия в раствор составила 85%. С целью увеличения извлечения алюминия в раствор (~94–95 %) применен способ автоклавного солянокислотного выщелачивания необожженной каолиновой глины (параметры ведения процесса автоклавного выщелачивания каолиновой глины: $C_{\text{HCl}} = 20\text{ \%}$, $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ часа}$).

Аппаратурная схема кислотного блока кислотно–щелочной экспериментальной установки представлена на рисунке 25. Общий вид кислотного блока представлен на рисунке 26.



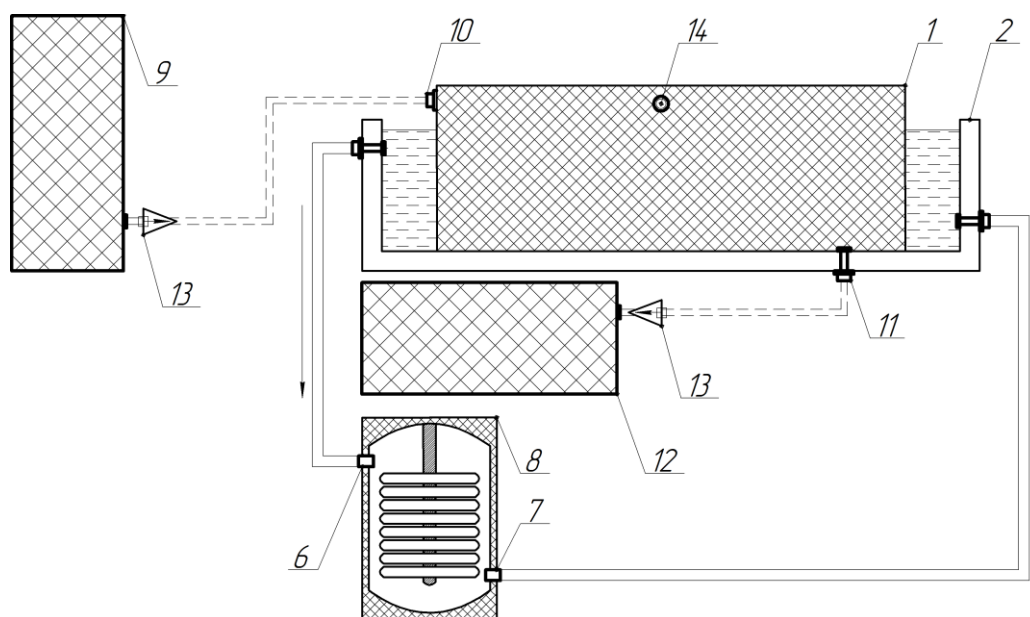
- 1 – промежуточная емкость оборотной кислоты; 2 – автоклав; 3 – термостат;
 4 – промежуточная емкость пульпы; 5 – фильтр шихтофа; 6.1...6.8 – группа из 8
 емкостей для фильтрата и промыводы; 7 – насос фильтрата и промыводы;
 8 – электролизер; 9 – кристаллизатор адсорбционного типа;
 10 – циркуляционный насос маточного раствора и кристаллизата;
 11 – фильтр ГХА; 12.1, 12.2 – промежуточная емкость маточного раствора;
 13 – насос маточного раствора; 14 – вращающаяся трубчатая печь кальцинации
 ГХА; 15 – санитарный скруббер; 16 – циркуляционный насос санитарного
 адсорбционного скруббера; 17 – водоохлаждаемый теплообменник;
 18 – циклон; 19 – ректификационная колонна; 20 – циркуляционный насос
 оборотной кислоты

Рисунок 25 – Аппаратурная схема кислотного блока кислотно-щелочной
 экспериментальной установки



Рисунок 26 – Кислотный блок: Общий вид

В результате автоклавного выщелачивания каолиновой глины получен алюмохлоридный раствор, следующего состава, масс. %: AlCl_3 – 24,3; FeCl_3 – 4,93; NaCl – 0,26; KCl – 0,15, CaCl_2 – 0,29; MgCl_2 – 0,48; HCl – 0,84, H_2O – остальное, который направляли в подготовительную емкость, а затем по трубопроводу в электролизную ванну (рисунок 27, 28). На боковых гранях металлического короба установлены регулируемые по высоте электроды, которые соединены шинопроводом с источником тока. Вход и выход термостата соединены каналом подвода воды с металлическим коробом. Подготовительная емкость соединена со входом электролизной ванны, а выход электролизной ванны соединен со сборной емкостью, при этом соединение осуществляется трубопроводом, с использованием промежуточных циркуляционных насосов. Для контроля и поддержания заданных параметров электролиза, на большей грани электролизной ванны расположены измерители кислотности и температуры.



1 – электролизная ванна ,2 – металлический короб , 3 – электроды, 4 – шинопровод, 5 – источник тока, 6 – вход термостата, 7 – выход термостата, 8 – термостат , 9 – подготовительная емкость, 10 – вход электролизной ванны, 11 – выход электролизной ванны, 12 – сборная емкость, 13 – промежуточные циркуляционные насосы, 14 – измеритель кислотности и температуры.

Рисунок 27 – Схема электролизера для очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов от железа

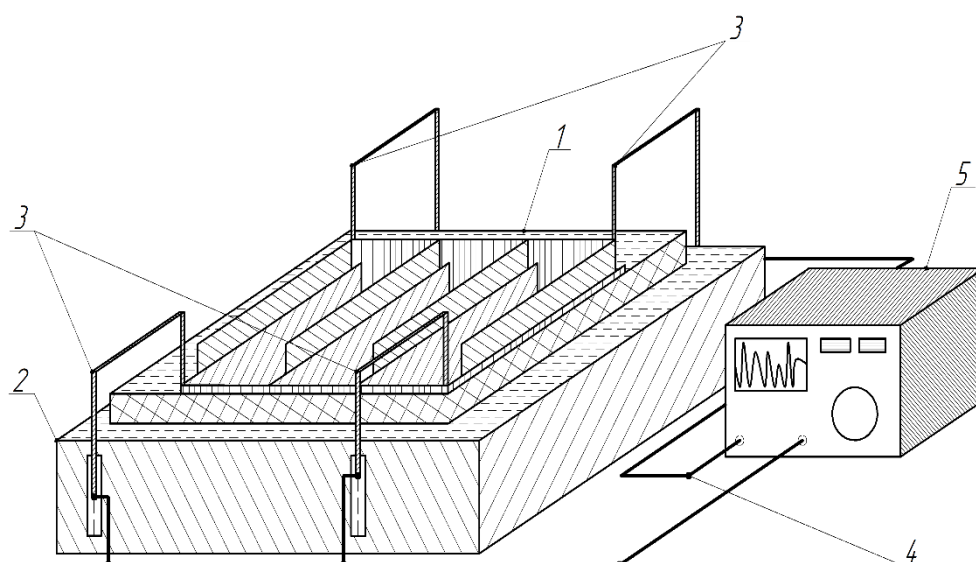


Рисунок 28 – Схема электролизной ванны

Электроды размещены на дюралюминиевых токоподводах, которые соединены с боковыми гранями металлического корпуса регулирующими неэлектропроводными кронштейнами.

Соединение выхода подготовительной емкости со входом электролизной ванны и выхода электролизной ванны со входом сборной емкости выполнено в виде трубопровода или гибкого шланга с промежуточным циркуляционным насосом Grundfos UPS 32–60.

Электролизная ванна, предварительная емкость и сборная емкость выполнены из органического полимера с толщиной стенки 50 – 100 мм, также, предварительная емкость оснащена погружным регулируемым термостатом.

Раствор после электролиза подается в сборную емкость через выход из электролизной ванны. По окончании процесса электрохимической очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов, очищенный раствор из сборной емкости поступает на высаливание с получением кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые в дальнейшем могут быть использованы для получения металлургического глинозема.

Остаточное содержание железа в растворе определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Radial View (Thermo Fisher Scientific, США). Результаты лабораторных испытаний приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты лабораторных испытаний конструкции электролизера

№ п/п	рН	Плотность тока, А/см ²		Температура. °С	Выход по току, %	Расход электроэнергии и кВт·ч/кг	Остаточное содержание Fe в растворе, %
		Катодная	Анодная				
1	1,0	0,001	0,015	50	81,7	4,54	0,019
2	1,5	0,150	0,200	75	95,1	3,90	0,007
3	2,1	0,050	0,200	75	91,5	4,06	0,009
4	2,2	0,010	0,015	50	87,5	4,25	0,010

Полученные результаты лабораторных испытаний свидетельствуют о возможности очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа и обеспечивают возможность дальнейшего производства оксида алюминия марки Г-00. Полученные данные испытаний конструкции лабораторной электрохимической ячейки легли в основу проектирования опытно-промышленного электролизера.

4.1 Разработка конструкции опытно-промышленного электролизера

В связи с тем, что концентрация железа в растворе во время процесса будет снижаться, необходимо постоянно снижать плотность тока, чтобы вести процесс с постоянным выходом по току железа. Ведение процесса электрохимической очистки алюмохлоридного раствора при постоянном токе на ванне приведет к снижению выхода по току железа и началу других электрохимических реакций. Эту проблему можно решить путем организации в ванне нескольких ячеек каждая из которых включает в себя пару разнозаряженных электродов заданной площади. Таким образом в электролизной ванне ток распределен по большой поверхности электродов ($S_{\text{общ}} \sim 22080 \text{ см}^2$), что позволяет вести процесс при малых плотностях тока ($0,1 \text{ А/см}^2$) с автоматическим понижением до $0,01 \text{ А/см}^2$.

Ванна для электрохимической очистки алюмохлоридных растворов представляет собой полиэтиленовой сосуд емкостью 960 л. Его помещают внутрь другого большого сосуда, который выполнен из стали, покрытого кислотоупорной эмалью. Наружный сосуд служит термостатом, в него наливают воду, при необходимости, охлаждаемую с помощью проточного охладителя. Охлаждение применяют для подавления процесса интенсивного испарения хлоридного раствора, если исходное сырье подвергалось автоклавному выщелачиванию, где рабочая температура $\sim 150^\circ\text{C}$. В электролизной ванне электроды располагаются вертикально в 7 рядов и посредством токоподводящих

шин последовательно подключаются к разным полюсам источника питания (ИП), (рисунок 29). В итоге, организуется 6 электрохимических ячеек, которые имеют параллельное соединение между собой (МПР = 6 см). Каждая ячейка представляет собой область электролита, заключенную между анодом и катодом. Общая сила тока, которая протекает через электролизер, складывается из значений силы тока на каждой ячейке и составляет 2,3 кА (что соответствует плотности тока 0,01–0,1 А/см²), общее напряжение на ванне 2,6 В.

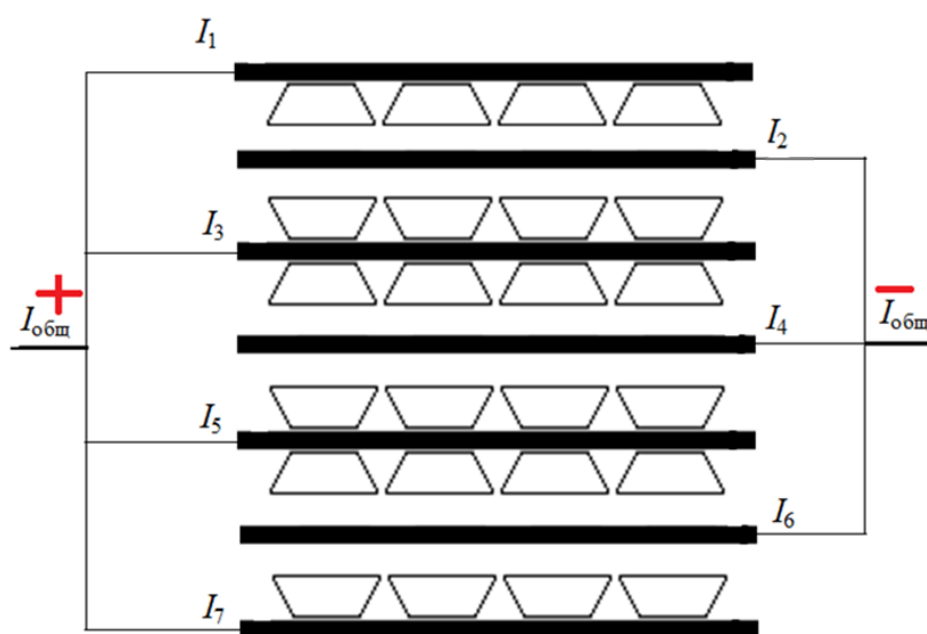


Рисунок 29 – Схема подключения электродов (вид сверху)

Аноды собирают из алюминиевых чушек и располагают в ванне по 4 шт в ряд и подвешивают на штангах при помощи крючков. Составной анод схематично представлен на рисунке 30 а). Так как чушка обладает сложной геометрической формой, а площадь рабочего сечения находится в диапазоне от 720 см² до 1120 см², то для расчета использовали среднюю рабочую площадь чушки, равную $S_{\text{чуш.ср}} = 920 \text{ см}^2$. Каждый катод сделан из листовой стали (рис. 30 б)).

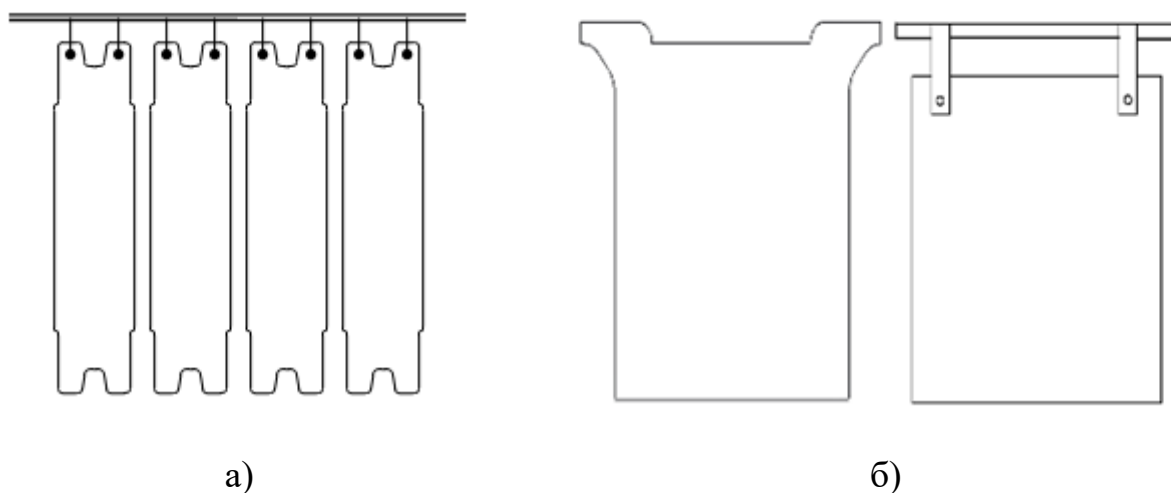
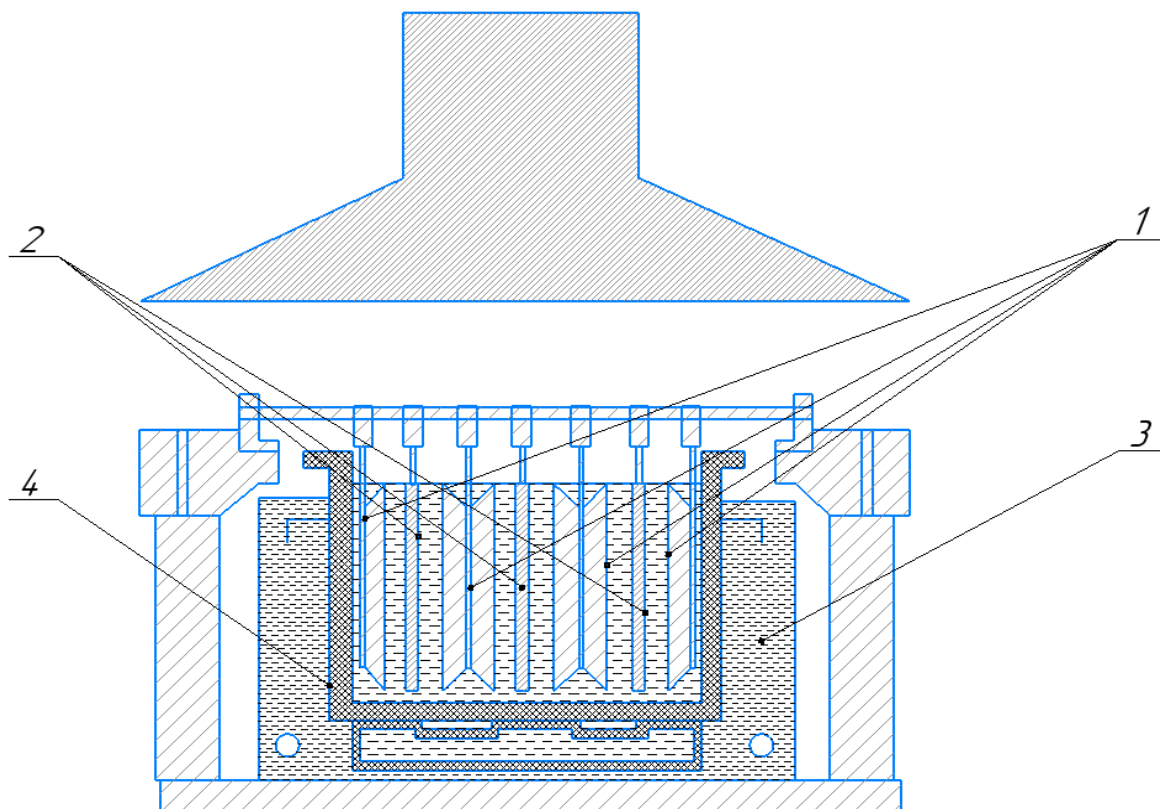


Рисунок 30 – Составной анод и листовой катод

Катоды изготавливают из стали и укрепляют на штангах аналогично анодам. Помимо этого, с целью исключения возможности попадания катодного осадка в электролит, на катоды одевают чехлы. Подводку тока к электродам осуществляют при помощи шин, расположенных параллельно бортам ванн на специальных подставках. На шины опираются электродные штанги. Электроды в ванне соединяют параллельно. Эскиз внешнего вида электролизера представлен на рисунке 31.



1 – алюминиевые аноды; 2 – стальные катоды; 3 – водяная рубашка; 4 –
полиэтиленовая ванна

Рисунок 31 – Эскиз внешнего вида электролизера

В связи с тем, что конструкция электролизера относится к открытому типу, а рабочая температура близка к температуре испарения электролита, над ванной предусмотрен вытяжной зонд для удаления водорода и влаги в систему вентиляции. В ванне можно регулировать межэлектродное расстояние и положение электродов по высоте. Токосъёмники обеспечивают подвод тока от источника питания к электродам. Источник постоянного тока позволяет регулировать силу тока на ванне.

Электролиз осуществляется при рабочей температуре 50–75 °С (в зависимости от содержания железа 1–13 масс.% в растворе продолжительность электролиза составляет 2–11 ч соответственно), после чего очищенный раствор по трубопроводу направляется в сборную емкость, а в электролизер поступает свежая партия алюмохлоридного раствора на очистку. Полную остановку цикла

для замены анодов и съема катодного железа необходимо осуществлять каждые 16 суток. Съем катодного осадка (железа) проводят методом стандартного вертикального перемещения вниз штанги с ножом. Время операции среза катодного осадка составляет не более 5–10 минут.

На основе проведенных испытаний установлено, что эффективное осуществление электролиза возможно при рН электролита 1–2, катодной плотности тока 0,01–0,1 А/см² и анодной плотности тока 0,015–0,2 А/см², а температура процесса не превышает 75°С. Поскольку для обеспечения высокого (95%) выхода по току железа необходимо поэтапно понижать силу тока предложено применять электролизер каскадного типа, что позволяет поддерживать заданное значение силы тока на каждой ячейке индивидуально.

Каскадная схема предусматривает перетекание электролита из одной ванны в другую самотеком благодаря ступенчатому расположению ванн с заданным значением силы тока на каждой. Каскадный способ гораздо дешевле, чем схемы с организацией независимого питания электролизеров от генеральных трубопроводов с ответвляющимися патрубками.

4.2 Поэтапная система процесса очистки алюмохлоридного раствора от железа электрохимическим методом

Процесс электрохимической очистки алюмохлоридных растворов, полученных при выщелачивании сырья с повышенным содержанием железа (≥ 10 масс.%), предложено осуществлять методом поэтапной системы очистки. Группа открытых электролизеров образует каскадную систему. Система поэтапной очистки алюмохлоридного раствора от железа представлена на рисунке 32.

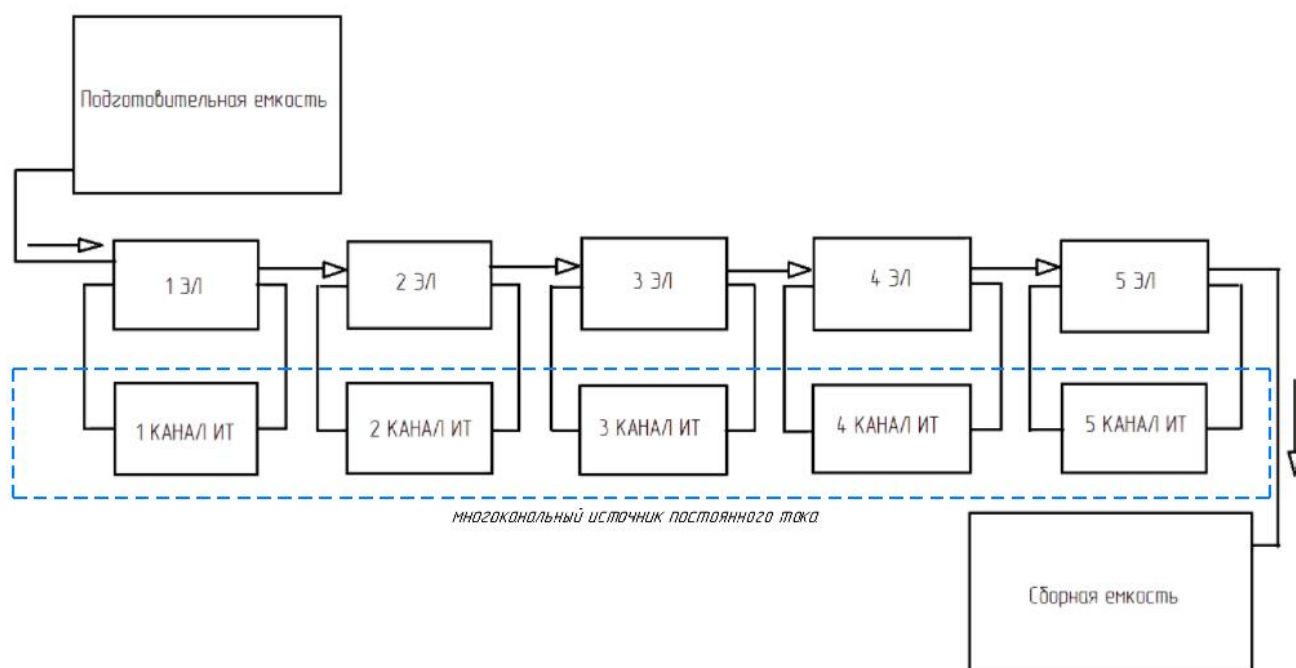


Рисунок 32 – Поэтапная система очистки алюмохлоридного раствора от железа

Преимуществом предлагаемого способа является организация постоянной подачи растворов на очистку от железа с одновременным увеличением производительности.

Проведение электрохимической очистки алюмохлоридных хлоридных растворов возможно в четыре этапа со ступенчатым уменьшением катодной плотности тока с 0,1 до 0,01 А/см² при разнице в плотностях тока 0,02 А/см² от этапа к этапу. Также в каскаде предусмотрен пятый электролизер – резервный. Количество этапов получено расчетным путем, для исходного сырья с содержанием оксида железа более 10 масс. %.

Многоканальный источник тока позволяет вести процесс очистки с заданной плотностью тока на каждом электролизере. Раствор, из подготовительной емкости поступает в первый электролизер и в дальнейшем направляется в следующие ванны, которые работают с более низкой плотностью тока [117–120].

Алюмохлоридный хлоридный раствор подвергают электролизу при катодной плотности тока 0,01–0,1 А/см², объем каждой ванны 960 л (в

соответствии с объемом ванн для получения оборотной кислоты на опытно-промышленной площадке ООО «РУСАЛ ИТЦ»). Температура алюминийсодержащего раствора зависит от температуры выщелачивания алюминийсодержащего сырья соляной кислотой. Как правило, в кислотных способах получения глинозема, температура передела выщелачивания составляет около 100°C. При моментальной подаче алюмохлоридного раствора в подготовительную емкость, а затем в ванну электролизера, рабочая температура процесса будет соответствовать 50–75°C.

Каждый этап электрохимической очистки осуществляется в отдельной, независимой, расположенной последовательно по ходу движения раствора электрохимической ячейке, с разницей в плотностях тока 0,02 А/см². Величина плотности тока в различных ячейках может отличаться между собой. Уменьшение плотности тока ниже 0,02 А/см² приведет к увеличению числа электрохимических ячеек и как следствие к дополнительным затратам.

Расчетным методом определено (в соответствии с законом Фарадея), что в первом электролизере на катодах осаждается 45 % от общей массы железа, во втором – 30 %, в третьем 20 % и в четвертом 5 %.

Выход по току железа в интервале катодной плотности тока 0,01–0,1 А/см², составляет 95% при удельном расходе электроэнергии 3,9 – 4,9 кВт·ч/кг по железу. Применение каскадной системы позволяет перерабатывать в 4 раза больше алюмохлоридного раствора, чем в одном электролизере.

4.3 Проведение укрупненных лабораторных испытаний способа электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа

На площадке ООО «РУСАЛ ИТЦ» были проведены укрупненные лабораторные испытания предложенной технологической схемы (рисунок 30), включающей дробление исходной руды, измельчение, автоклавное выщелачивание 20 %-ной соляной кислотой, фильтрацию, двухстадийное высаливание, кальцинацию и перекристаллизацию. Принципиальная технологическая схема комплексной кислотно-щелочной технологии получения глинозема представлена на рисунке 33.

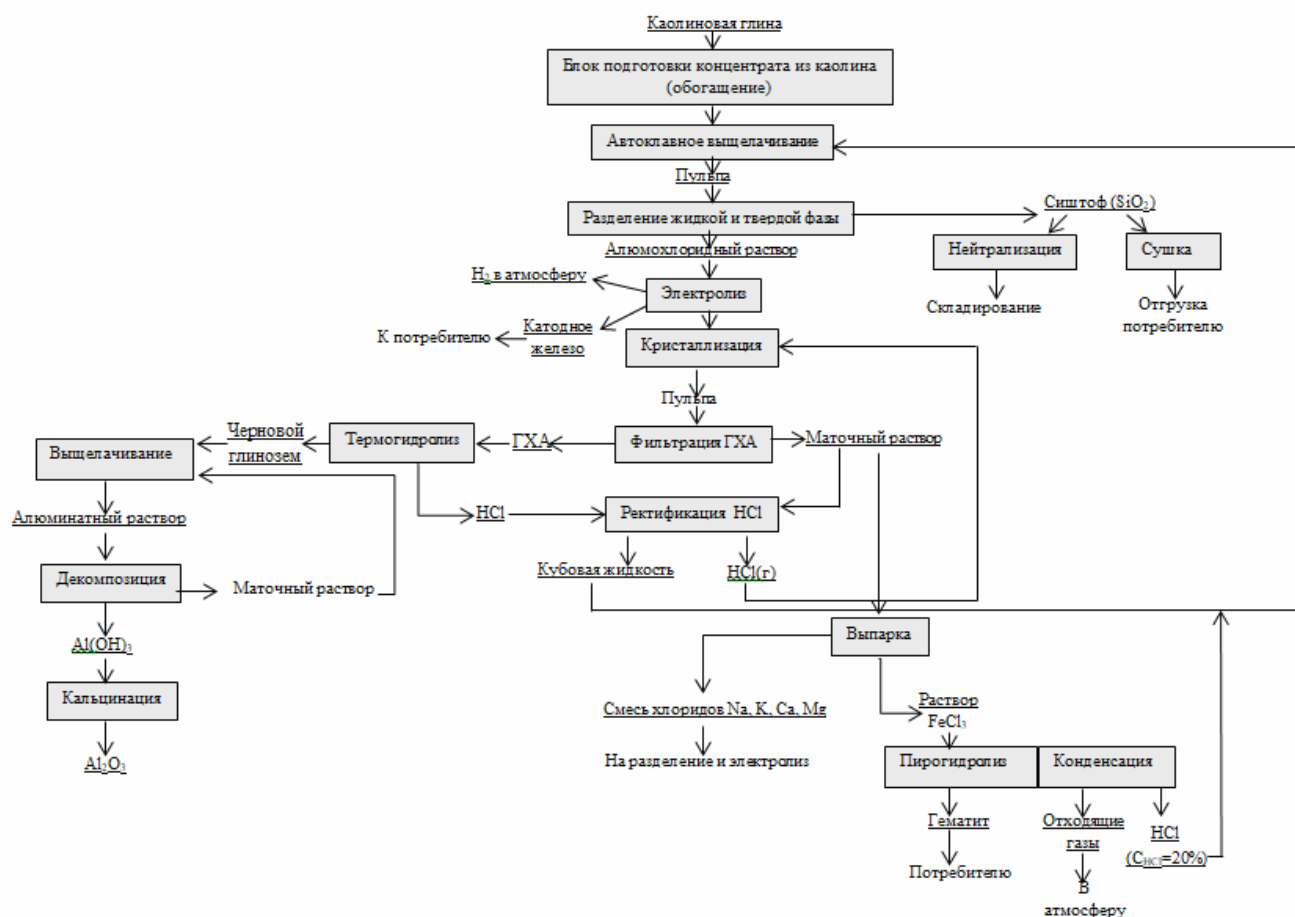


Рисунок 33 – Принципиальная технологическая схема комплексной кислотно-щелочной технологии получения глинозема

В виду того, что в комплексной кислотнo-щелoчной технологии предусмотрен электролиз хлоридов натрия и калия диафрагменным способом, испытания проводились в электролизном отделении. В диафрагменном способе при электролизе раствора хлорида натрия используют стальные катоды.

Предлагаемый в диссертационной работе способ электрохимической очистки алюмохлоридного раствора позволил уйти от двухстадийной операции высаливания. Внедрение электрохимической очистки от примеси железа после операции высаливания позволило извлекать железо более чем на 95%. Очищенный алюмохлоридный раствор направлялся на кристаллизацию, а полученные кристаллы ГХА подвергались операции кальцинации с целью обезвоживания и удаления летучих примесей.

При проведении укрупненных лабораторных испытаний способа электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа использовались оптимальные технологические параметры, определенные в процессе лабораторных исследований, в частности:

–плотность тока 0,01–0,1 А/см²; в качестве материала для анода использовался чушковой алюминий состава, %: 99,99 Al; 0,003 Si; 0,0025 Fe; 0,003 Ga; 0,0015 прочие (марка А99 по ГОСТ 11069–2001 [84]); в качестве материала для катода использовалась листовая сталь, марки 1Х18Н10Т [85]; рН алюмохлоридного раствора поддерживался на уровне 2.

Ведение процесса электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа осуществляли с постоянной регистрацией напряжения на ванне. Полученные зависимости представлены на рисунках 34.

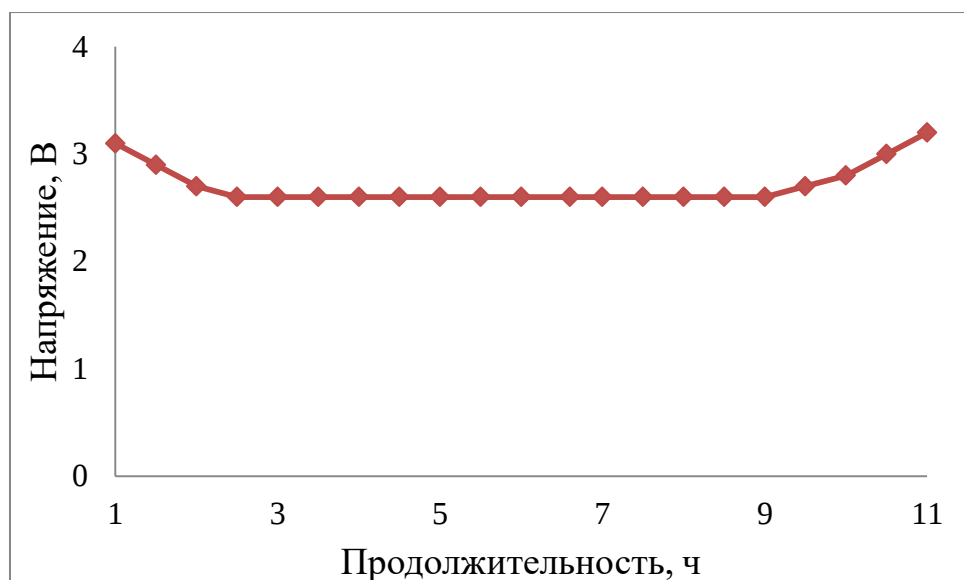


Рисунок 34 – Зависимость напряжения на ванне алюмохлоридного раствора от продолжительности процесса электрохимической очистки

Алюмохлоридный раствор после соляно-кислотного выщелачивания поступал в подготовительную емкость, а затем в электролизер. По результатам экспериментальных данных было установлено, что рабочая температура электролизера составляет 50–75 °С. По мере уменьшения концентрации хлорида железа в алюмохлоридном растворе электропроводность раствора снижается и как следствие напряжение на ванне в конце процесса растет (9–11 часов), но незначительно. Выход по току водорода по отношению к выходу по току железа увеличивается, ионы скапливаются в плотной зоне двойного электрического слоя. При этом возникновение концентрационной поляризации не происходит, так как пузырьки молекулярного водорода интенсивно покидают зону раствора.

Алюминиевые чушки взвешивались до и после электрохимической очистки для оценки теоретического и практического расхода алюминиевых анодов. По результатам атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой [121] было установлено, что содержание хлорида алюминия в электролите увеличилось на 5,8 масс. % (за счет растворения анода), а остаточное содержание хлорида железа уменьшилось до 0,02 %. За время испытаний было переработано – 15360 л алюмохлоридного раствора.

Алюмохлоридный раствор после электрохимической очистки направлялся на высаливание $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Высаливание осуществлялось при 50°C путем насыщения алюмохлоридного раствора HCl до 30–32% с помощью газообразного хлороводорода. После кристаллизации, ГХА подвергали промывке соляной кислотой и направляли на кальцинацию. Высаливание сопровождается значительным выделением тепла, которое необходимо отводить.

Кальцинацию $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводили в печи КС в 2 стадии с получением Al_2O_3 . Отходящие газы печи кальцинации могут быть использованы для подогрева части воздуха, идущего на сушку глины.

Маточный раствор после стадии кристаллизации $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поступал на выпарку, где удалялась большая часть воды и вся свободная HCl . При упаривании раствора выпадает осадок из смеси хлоридов Na , K , Ca , Mg . Осадок хлоридов растворяли в воде и из него избирательно осаждали хлориды Na и K . Эти хлориды направлялись, соответственно, на электролиз с получением обратной HCl и щелочей Na и K . Из раствора после выделения хлоридов Na и K высаживали гипс за счет добавления H_2SO_4 (при этом происходила регенерация связанной в CaCl_2 соляной кислоты). Гипс подвергался фильтрации, промывке, сушке для последующей возможности сбыта потребителю. Получение MgO осуществляется путем распыления раствора MgCl_2 в сушилке. На выходе из сушилки получали черновой оксид магния и газы, содержащие пары воды и HCl . Черновой оксид магния подвергался гашению водой, фильтрации и сушке с получением MgO , отходящие газы направлялись на абсорбцию HCl . Комплексной технологией с целью получения глинозема металлургического качества предусмотрена щелочная перекристаллизация чернового глинозем, полученного в кислотном блоке [122].

На основании проведенных укрупненных лабораторных испытаний определены технико-экономические показатели ведения процесса электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа, представленные в таблице 12.

Таблица 12 – Техничко–экономические показатели способа электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа

Наименование параметра	Единица измерения	Полученное значение
Производительность	кг / ч по Fe	1,85 – 2,35
Расход электроэнергии	кВт · ч / на 1 кг Fe	3,90 – 4,90
Расход алюминия	кг / ч на 1 кг Fe	0,57 – 0,75

Электрохимический способ очистки алюмохлоридного раствора от железа предполагает использование электролизера на силу тока 2,3 кА, напряжение на ванне 2,6 В, с объемом ванны 960 л ($\sim 1 \text{ м}^3$). Продолжительность работы электролизера составила 11 часов, с получением алюмохлоридного раствора с остаточным содержанием хлорида железа 0,025 масс. %. Таким образом, в месяц может быть переработано ~ 58000 л ($\sim 60 \text{ м}^3$) алюмохлоридного раствора в одном электролизере.

В конструкции электролизера заложено применение составных анодов (24 алюминиевые чушки марки А99, $m_{\text{общ}} = 288$ кг). При этом, в процессе электрохимической очистки, каждый цикл работы электролизера образуется от 3,4 кг до 34 кг железа (в зависимости от исходного содержания хлорида железа в растворе). Таким образом, может быть организован сбыт катодного железа в производство коричневого железоксидного пигмента. Помимо этого, при анодном окислении растворяется 0,8 кг/ч алюминия (8,3 кг алюминия за цикл), вследствие чего в растворе дополнительно образуется 4 кг/ч хлорида алюминия (41 кг за цикл). Таким образом, весь алюминий из анода вовлечен в дальнейшую переработку, что увеличивает выход конечного продукта (оксида алюминия).

Выводы по главе 4

1. Очистку алюмохлоридных растворов от железа возможно осуществлять как в одном электролизере, так и в каскадной системе. Однако, для месторождений с малым содержанием оксида железа эффективнее вести процесс в одном электролизере с постоянным понижением плотности тока, а для месторождений с повышенным содержанием оксида железа (10–13 масс.%) целесообразнее применять каскадную систему, что позволяет увеличивать производительность в 4 раза по циклу.

2. Проведены укрупненные лабораторные испытания предложенного способа электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа, пригодного для получения глинозема из отечественного сырья для усовершенствования одного из переделов кислотно–щелочной технологии.

3. Внедрение способа электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа перед высаливанием позволяет получать алюмохлоридный раствор с остаточным содержанием хлорида железа не более 0,025 масс.% за один цикл.

Заключение

1. В результате анализа литературных источников выявлено, что перспективными направлениями переработки отечественного низкосортного алюминийсодержащего сырья являются кислотные и комбинированные технологии, которые требуют эффективных технологических решений по очистке растворов выщелачивания от примеси железа для получения глинозема, соответствующего по качеству ГОСТ 30558–2017 «Глинозем металлургический».

Показано, что полученные алюмосодержащие растворы содержат ряд примесей, требуют дополнительной очистки и не позволяют получить глинозем, соответствующего по качеству ГОСТ 30558–2017 «Глинозем металлургический»,

2. На основании того, что в электрохимическом ряду напряжений металлов стандартный потенциал алюминия почти в 4 раза более электроотрицательнее стандартного потенциала железа ($-1,66$ В и $-0,45$ В соответственно) высказана идея о возможности их электрохимического разделения путем выделения железа на катоде с последующим осаждением оксида алюминия гидролизом, содержащим не более $0,015\%$ Fe_2O_3 , что отвечает требованию ГОСТ 30558–2017 «Глинозем металлургический», пригодного для получения алюминия электролизом в расплавленных средах.

3. На основании выполненных исследований установлено, что во избежание выделения хлора на аноде и минимального выделения водорода на катоде необходимо использовать электродную пару растворимый анод (алюминий) – катод (сталь) и вести процесс при условиях: рН электролита 1–2, катодная плотность тока $0,01\text{--}0,1\text{ А/см}^2$ и анодная плотность тока $0,015\text{--}0,2\text{ А/см}^2$.

Установлено, что при одинаковой плотности тока ЭДС поляризации процесса на алюминиевом аноде на $2,53$ В меньше, чем у графитового, что позволяет вести процесс с меньшими затратами электроэнергии.

4. На основании исследований электрохимических процессов, протекающих в системе $\text{AlCl}_3\text{--FeCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ при электролизе алюмохлоридных

растворов установлен эффект смещения потенциала поляризации анода в область значений ($-0,55$ – $-0,57$ В) при использовании при электролизе алюмохлоридного раствора электродной пары растворимый анод (алюминий) – катод (сталь), обусловленный тем, что образующаяся на поверхности алюминия оксидно–гидроксидная пленка легко растворяется в сильно кислом электролите, вследствие чего не создаются условия для возникновения на аноде перенапряжения и выделения хлора.

5. Выявлены особенности и предложен механизм осаждения железа, заключающиеся в стадийном восстановлении ионов Fe^{3+} при катодной поляризации стального электрода: при отрицательных потенциалах катода (от $-0,036$ В до $-0,4$ В) происходит неполное восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , а при более отрицательных (от $-0,4$ В до $-0,6$ В) – до металлического железа, что позволяет вести процесс при катодной плотности тока $0,01$ – $0,1$ А/см² без снижения предельного тока выделения железа.

6. Установлены оптимальные параметры электролиза (температура 50 – 75 °С, рН электролита 1 – 2 , катодная плотность тока от $0,01$ до $0,1$ А/см²), которые подтверждают эффективность разделения алюминия и железа и его пригодность для дальнейшего производства оксида алюминия марки Г–00 ГОСТ 30558–2017 «Глинозем металлургический».

7. Установлено, что при неизменной плотности тока уменьшение содержания железа в алюмохлоридном растворе от 13 до 1 масс. % приводит к снижению предельного тока с $0,1$ А/см² до $0,01$ А/см², и вызывает понижение выхода по току. Для поддержания выхода по току на уровне 95 %, необходимо постоянно снижать плотность тока в зависимости от содержания FeCl_3 в растворе или использовать поэтапный способ понижения силы тока.

8. Разработана конструкция электролизера для электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа, позволяющая работать как в одном электролизере, так и в каскадной системе в зависимости от его содержания в растворе.

9. На основании выполненных укрупненных испытаний на опытно-промышленной площадке ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Санкт-Петербург подтверждена эффективность разработанного способа очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа и получен алюмохлоридный раствор, с содержанием хлорида железа не более 0,02%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально–сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах» / Минприроды России. — М., 2018. — 372 с
2. Все о металлургии. Мировые запасы бокситового сырья и темпы роста добычи бокситов (metal-archive.ru) [Электронный ресурс] – 2015 – Режим доступа: <http://metal-archive.ru/proizvodstvo-glinozema/2409-mirovye-zapasy-boksitovogo-syrya-i-tempy-rosta-dobychi-boksitov.html>
3. Бородкина В.В., Рыжкова О.В., Улас Ю.В. Перспективы развития алюминиевого производства в России // Фундаментальные исследования. – 2018. – № 12-1. – С. 72-77.
4. Будина Е.В. О прогнозировании рынка цветных металлов / Е.В. Будина // Решетневские чтения: Материалы «19-й Международной научно-технической конференции, посвященной 55-летию Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетникова». – Красноярск: Красноярск, 2015, Ч.2. – С. 28-30.
5. Все о металлургии. Бокситы месторождений России (metal-archive.ru) [Электронный ресурс] – 2015 – Режим доступа: <https://metal-archive.ru/proizvodstvo-glinozema/2408-boksity-mestorozhdeniy-rossii-i-kazahstana.html>
6. Шварцкопф Н.В. Проблемы и перспективы развития алюминиевой промышленности России // Эпоха науки. – 2020. №23. С.146-148.
7. Штрейблинг О. Г. Современные проблемы и решения алюминиевой промышленности России // Эпоха науки. – 2020. №21. С.189-192.
8. Ярошенко, Ю.Г. Модернизация технологий цветной металлургии - приоритетный путь решения экологических проблем / Ю.Г. Ярошенко // Материалы 1 Международной интерактивной научно-практической конференции

«Инновации в материаловедении и металлургии» Екатеринбург: Издательство Уральского университета. - 2012. - Ч.1. - С.137- 143.

9. Панов А.А. Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозема / А.А. Панов, А.С. Сенюта, А.Г. Сусс и др. Международный конгресс «Цветные металлы – 2012»: матер. конф. Красноярск, 2012. – с. 272–277.

10. Официальный сайт компании РУСАЛ [Электронный ресурс] – 2015. – / ОК РУСАЛ. – Режим доступа: https://rusal.ru/press-center/press-releases/rusal-budet-proizvodit-glinozem-iz-sibirskoy-gliny/?sphrase_id=40007

11. Рис А.Д. Двухстадийная регенерация оборотных кремнещелочных растворов в способе «термохимия-Байер» и повышение его энергетической эффективности: дис. канд. тех. наук: 05.16.02 / Рис Александра Дмитриевна, СПб, 2019 – с.12-14.

12. Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года // Распоряжением Правительства Российской Федерации от 22 декабря 2018 г. № 2914-р.

13. М.А. Иванов. Перспективы использования российского высококремнистого алюмосодержащего сырья в глиноземном производстве / Иванов М.А., Пак В.И., Наливайко А.Ю. и др. // Известия томского политехнического университета. Инжиниринг ресурсов. – 2019. – Т. 330 – № 3. – с. 93–102.

14. Г.Г. Лепезин. Перспективы импортозамещения в алюминиевой отрасли России / Г.Г. Лепезин // Инновации. №1(207) – 2016 — с. 43–51.

15. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2013 году» [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа: <http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/914/Report2014.pdf>

16. Shibistov. B. Bauxite and Iron-Aluminum ore of the Low Angara Region and their Complex Development Problems. Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 2013, vol.8. 995-1002 p.

17. Suss A., Damaskin A., Senyuta A., Panov A., Smirnov A. The Influence of the Mineral Composition of Low Grade Aluminium Ores on Aluminium Extraction by Acid Leaching. *Light Metals*, 2014, vol. 1, pp. 105–109.
18. Логинова, И.В. Способ комплексной переработки высококремнистых бокситов / И.В. Логинова, А.И. Лоскутова // ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина». – Екатеринбург, 2013. – С. 59-61.
19. Справка «О состоянии и перспективах использования минерально-сырьевой базы Красноярского края на 15.03.2021 г.» [Электронный ресурс] ФГБУ «ВСЕГЕИ» в рамках выполнения Государственного задания Федерального агентства по недропользованию от 14.01.2021 г. № 049-00016-21-00 Режим доступа: <https://www.rosnedra.gov.ru/data/Fast/Files/202104/0f2dc50fb3d9f97dddbd704acfd698a7.pdf>.
20. Виноградов С.А. Разработка эффективной технологии комплексной переработки нефелинов с добавками бокситов дис. канд. тех. наук: 05.16.02 / Виноградов Сергей Александрович, СПб, 2019 – с.23-31.
21. Балмаев Б. Г., Киров С. С., Пак В. И., Иванов М. А. Кинетика высокотемпературного солянокислотного выщелачивания каолиновых глин восточносибирских месторождений в лабораторных и укрупненных условиях // Цветные металлы. 2018. № 3. С. 38–45.
22. Senyuta, A. Innovative technology for alumina production from low-grade raw materials / A. Senyuta, A. Panov, A. Suss, Y. Layner // *Light Metals* 2013.- P. 203-208. Лайнер Ю.А. Производство глинозема. / Лайнер А.И., Еремин Н.И. и др. // 2-е изд. – М.: «Металлургия – 1978. – 11.
23. Уральский Федеральный Университет // Производство глинозема / Теория и практика – URL: <http://media.ls.urfu.ru/201/584/1262> (дата обращения 03.02.2019).
24. Москвитин В.И., Николаев И.В., Фомин Б.А. *Металлургия легких металлов: учебник для вузов* – М.: Интермет Инжиниринг, 2005. – 41 с.

25. Сутырин Ю.Е. Получение глинозема из сырья низкого качества. // Доклады Академии наук СССР. Химическая технология. – Том 256. – № 4. – 1981. – С. 920–922.
26. Г.П. Горбачев. Каолины Орского Зауралья – сырьевая база для формирования в Приволжском федеральном округе специализированного горно-промышленного комплекса. / Горбачев Б.Ф., Васянов Г.П., Красникова Е.В. // Георесурсы 4 (63). Т.1 – 2015. – с.25–32.
27. Государственный доклад, О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов российской федерации в 2019 году / Е.А. Киселев. М. – 2020. – 494с.
28. Горбачев, Б.Ф. Состояние и возможные пути развития сырьевой базы каолинов, огнеупорных и тугоплавких глин в Российской Федерации / Б.Ф. Горбачев, Е.В. Красникова // Научно технический и производственный журнал, Керамические строительные материалы. – 2015. – № 4. – С. 6-17.
29. Г.П. Горбачев. Каолины Орского Зауралья – сырьевая база для формирования в Приволжском федеральном округе специализированного горно-промышленного комплекса. / Горбачев Б.Ф., Васянов Г.П., Красникова Е.В. // Георесурсы 4 (63). Т.1 – 2015. – с.25–32.
30. Горбачев, Б.Ф. Каолины России: состояние и перспективы развития сырьевой базы / Б.Ф. Горбачев, Н.С. Чуприна // Отечественная геология, 2009. № 1. С. 74–86.
31. Горбачев, Б.Ф. Состояние и возможные пути развития сырьевой базы каолинов, огнеупорных и тугоплавких глин в Российской Федерации / Б.Ф. Горбачев, Е.В. Красникова // Научно технический и производственный журнал, Керамические строительные материалы. – 2015. – № 4. – С. 6-17.
32. Ермаков А.В., Марченко А.А. Исследование влияния качества нефелиновой руды на технологию производства глинозема // Сб. докладов Междун. Конгресса «ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ СИБИРИ–2011».– 2011 г.– Красноярск. – С. 92–94.

33. Вовлечение в переработку некондиционного нефелинового сырья с применением глиноземсодержащих добавок / Шепелев И.И., Дашкевич Р.Я., Головных Н.В., и др. //Сб. докладов Междун. Конгресса «Цветные металлы Сибири – 2011» – 2011 г. – Красноярск. – С. 88–91

34. Панов, А.А. Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозёма / А. А. Панов, А. С. Сенюта, А. Г. Сусс, Ю. А. Лайнер // Международный конгресс «Цветные металлы - 2012»: матер. конф. -Красноярск, 2012. - С. 272-277.

35. Запольский А.К. Исследование и разработка сернокислотного метода переработки высококремнистого алюминиевого сырья: Автореф. дисс. –Киев: ИОНХ АН УССР, 1974, 52 с.

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

37. Пат. 2554136 Российская Федерация С01F 7/02. Способ получения глинозема. / Сенюта А.С., Панов А.В.; заявитель и патентообладатель: ООО «РУСАЛ ИТЦ». – 2013151919/05, 20.07.2012; опубл. 27.05.2015, Бюл. № 18 – 4 с.

38. Пат. 2570077 Российская Федерация С01F 7/22. Способ получения глинозема. / Сенюта А.С., Панов А.В., Сусс А.Г. и др.; заявитель и патентообладатель: ООО «РУСАЛ ИТЦ». – 2013151914/05, 01.08.2012; опубл. 10.12.2015, Бюл. № 34 – 3 с.

39. Пат. 2562302 Российская Федерация С01F 7/20. Способ получения глинозема из низкосортного алюминийсодержащего сырья. / Сенюта А.С., Панов А.В.; заявитель и патентообладатель: ООО «РУСАЛ ИТЦ». – 2013151912/05, 29.12.2012; опубл. 10.09.2015, Бюл. № 25 – 4 с.

40. Пат. 2572119 Российская Федерация С22В 21/00. Способ переработки алюминийсодержащего сырья. / Дамаскин А.А., Максимова Л.Н., Сенюта А.С. и

др.; заявитель и патентообладатель: ООО «РУСАЛ ИТЦ». – 2014137739/02, 08.10.2013; опубл. 27.12.2015, Бюл. № 36 – 6.

41. Пат. 2565217 Российская Федерация C01F 7/22, C01F 7/30. Способ получения глинозема. / Максимова Л.Н., Сенюта А.С., Панов А.В. заявитель и патентообладатель: ООО «РУСАЛ ИТЦ». – 2013151920/05, 13.09.2021; опубл. 20.10.2015, Бюл. № 29 – 4.

42. Валеев, Д.В. Физико–химические основы получения глинозема и смешанных коагулянтов из бемит–каолинитовых бокситов солянокислотным автоклавным выщелачиванием: дис. канд. техн. наук: 05.16.02 / Валеев Дмитрий Вадимович. – Москва, 2016. – 37 с.

43 Бричкин, В.Н. Формирование тематики и проведение научных исследований, направленных на расширение сырьевой базы производства глинозёма и алюминия / В.Н. Бричкин, А.М. Гуменюк, А.Б. Элдиб, И.С. Бормотов // Современные образовательные технологии в подготовке специалистов для минеральносырьевого комплекса. – 2018. – С. 867–873.

44 Сизяков, В.М. Эффективные способы комплексной переработки небокситового алюминиевого сырья на глиноземные и попутные продукты / В.М. Сизяков, Г.З. Насыров // Цветные металлы. 2001. №12. С.63-68.

45. Николаев И.В. Разработка научных основ и создание технологии комплексной переработки бокситового сырья. дис. дтн: –М., 2001. – 304 с.

46. Kashcheev I.D. Acid methods of alumina production / I.D. Kashcheev, K. G. Zemlynoi, K.O. Stepanova // Refract Ind Ceram. – 2019. V.60 – P. 237–242.

47. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. –М.: Наука, 1982, 208 с. 422.

48. Минцис М.Я., Николаев И.В, Сиразутдинов Г.А. Производство глинозема. – Новосибирск: Наука, 2012. – 252 с.

49. Лайнер А.И. Производство глинозема. / Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А. и др. М.: Металлургия, 1978. – 344 с.

50. Аграновский А.А., Ключанов Л.А., Насыров Г.З. Алуниты – комплексное сырье алюминиевой промышленности. – М.: Metallurgy, 1989. – 144 с.

51. Испытание экспериментального комплекса получения глинозема по кислотному способу из высококремнистого алюминиевого сырья / Балмаев Б.Г., Пак В.И., Иванов М.А. и др. // IX Международный конгресс «Цветные металлы и минералы». Сборник докладов. – Красноярск (Россия) 11–15 сентября. – 2017. С. 184–185

52. Разработка технологии получения концентрата для производства глинозема из высококремнистого нефелинового сырья / Т.Н. Мухина, В.В. Марчевская, С.А. Виноградов // Обогащение руд. – 2016. – № 3. – 22–28

53. Иванов М.А., Божко Г.Г., Сенюта А.С. Получение «чернового» глинозема из российского высококремнистого сырья / XXII Конференция «Алюминий Сибири». Сборник докладов. – Красноярск (Россия) 13–16 сентября. – 2016. – С. 50–51.

54. Пак В.И., Киров С.С., Сенюта А.С. Изучение возможности щелочной очистки «чернового» глинозема / XXII Конференция «Алюминий Сибири». Сборник докладов. – Красноярск (Россия) 13–16 сентября. – 2016. – С. 52–53.

55. Батыгина М.В. Получение наноразмерного бемита гидролизом гексагидрата хлорида алюминия в гидротермальных условиях / М.В. Батыгина, Н.М. Добрынкин, А.С. Носков // Цветные металлы. – 2017. – № 2. – С. 51–55.

56. Лайнер Ю.А., Ветчинкина Т.Н., Самойлов А.С. Разработка физико–химических и технологических основ энерго–, ресурсосберегающих и экологически безопасных способов комплексной переработки алюминийсодержащего сырья. // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 70 лет. Сб. научных трудов под ред. академика К.А. Солнцева. М.: Интерконтакт Наука, 2008, 736 с.

57. Майоров Д.В. Исследование и усовершенствование сернокислотной технологии нефелина и получение коагулянта для очистки воды: Автореф. дисс. –

Апатиты.: Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, –Апатиты: 2001, 24 с.

58. Матвеев В.А. Физико–химические и технологические основы повышения эффективности комплексной переработки нефелинсодержащего сырья кислотными методами: Автореф. дисс. – Апатиты: Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, 2009, 42 с.

59. Резниченко В.А., Лайнер Ю.А. Комплексная переработка небокситового алюминиевого сырья. – М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1985. Выпуск 2, 52 с.

60. Абрамов В.Я., Николаев И.В., Стельмакова Г.Д. Физико–химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья. М.: Metallurgy, 1985, 288с.

61. Valeev D., Shoppert A., Pankratov D. ets. Mechanism and kinetics of iron extraction from high silica boehmite-kaolinite bauxite by hydrochloric acid leaching // Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2021, vol. 31, P. 3128–3149.

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

63. Pak V., Kirov S., Mamzurina O. ets. Understanding the regularities of aluminum chloride hexahydrate crystallization from hydrochloric acid solutions part 2. Parameters of aluminum chloride hexahydrate crystallization // Tsvetnye Metally, 2020.– № 2. – P.30–35.

64. Ivanov V., Kirik S., Shubin A., ets. Thermolysis of acidic aluminum chloride solution and its products // Ceramics International, 2013, Vol. 39 (4), P. 3843–3848.

65. Пак В. И., Киров С. С., Мамзурина О. И., Наливайко А. Ю. Изучение закономерностей кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия из солянокислых растворов. Часть 1. Кинетика процесса // Цветные металлы. 2020. № 1. С. 47–53.

66. Валеев Д.В. и др. Разделение хлоридов алюминия и железа методом высаливания // Известия Самарского центра Российской академии наук. 2014. – №4 (3). – т. 16. – с. 512 – 515.

67. Валеев, Д.В. Физико–химические основы получения глинозема и смешанных коагулянтов из бемит–каолинитовых бокситов солянокислотным автоклавным выщелачиванием: дис. канд. техн. наук: 05.16.02 / Валеев Дмитрий Вадимович. – Москва, 2016. – с. 95.

68. Пат. 2705071 Российская Федерация C01F 7/20, C01F 7/30, C01F 7/46, C22B 3/10, C22B 21/00, C25C 3/06. Способ получения металлургического глинозема кислотнo–щелочным способом. / Тарасов В.П., Наливайко А.Ю., Пак В.И. и др.; заявитель и патентообладатель: НИТУ «МИСиС». – 2018139196, 07.11.2018; опубл. 01.11.2019, Бюл. № 31. с.6

69. ГОСТ 30558–2017. Глинозем металлургический. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2018, 8 с.

70. Пат. 2471010 Российская Федерация C22B 21/00. Способ извлечения алюминия и железа из глиноземистых руд / Будро Ришар, Алекс Серж, Биазотто Фабьен; заявитель и патентообладатель: ОРБИТ ЭЛЮМИНЭ ИНК. – 2009147266/02; опубл. 27.12.2012;. Бюл. №36, с.4.

71. Пат. 2202516 Российская Федерация C01F 7/24. Способ получения оксида алюминия. / Калиниченко И.И., Вайтнер В.В., Березюк В.Г. и др.; заявитель и патентообладатель: Калиниченко И.И. – 2002111603/12, 29.04.2002; опубл. 30.04.2003. с.1

72. Пат. 2480413 Российская Федерация C01F 7/24, C01F 7/66, C02F 1/64. Способ очистки от железа кислых растворов солей, содержащих нитрат алюминия / Таук М.В., Николаева И.И., Черкасова Т.Н.; заявитель и патентообладатель: ОАО «Акрон». – 2011131637/05; опубл. 27.04.2013, Бюл. №12, с.7.

73. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. – М.: Наука, 1982, 208 с.

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

75. Cai, X.; Han, J.; Pang, M.; Cui, Y.; Li, Y.; Sun, G. Structural effect of diamide extractants on the extraction behaviour of Fe(III) from hydrochloric acid / Hydrometallurgy. – 2016. – V.164. – P. 48–53.

76. Набойченко С.С., Агеев Н.Г., Дорошкевич А.П. и др. Процессы и аппараты цветной металлургии. РИО ГОУ ВПО УГТУ–УПИ. Екатеринбург. 2005. 700 с.

77. Sokolov A., Valeev D., Kasikov A. Solvent Extraction of Iron(III) from Al Chloride Solution of Bauxite HCl Leaching by Mixture of Aliphatic Alcohol and Ketone / Metals. – 2021, V. 11(2), 321 . – P.1–15.

78. Маттиас Отто, Гармаш А.В. Современные методы аналитической химии – 2008. – 543с.

79. Воропанова Л.А., Барвинюк Н.Г., Суладзе З.А. Экстракция ионов железа из водных растворов трибутилфосфатом при переработке природного и техногенного сырья // Материалы VII Международной конференции «Устойчивое развитие горных территорий в условиях глобальных изменений». – Владикавказ. 2010.

80. Барвинюк Н.Г. Экстракционное извлечение ионов железа и цинка при переработке твердых и жидких отходов / Н.Г.Барвинюк, Л.А.Воропанова, З.А.Суладзе // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: Тезисы докладов IX Междунар. конф. Котону. Бенин. 13–19 сентября 2010 г. С. 404–406

81. Полещук И.Н., Пинигина И.А., Созыкина Е.С. Извлечение ионов железа (III) из водных растворов природными сорбентами // Современные наукоемкие технологии. – 2019. – № 3–1. – С. 65-69.

82. Воропанова Л.А., Кокоева Н.Б. Экстракция ионов железа (III) из водных растворов трибутилфосфатом. Записки Горного института. Т.213. Санкт–Петербург. 2015. С. 24–30.
83. Пат. 2514244. Российская Федерация С22В 3/24. Сорбционное извлечение ионов железа из кислых хлоридных растворов / Воропанова Л.А., Вильнер Н.А., Гагиева З.А.; заявитель и патентообладатель: Воропанова Л.А. – 2012141631/02, опубл. 27.04.2014, Бюл. № 12 – 6 с.
84. ГОСТ 11069–2001. Алюминий первичный. Марки. – М.: Стандартиформ, 2008. – 8 с.
85. ГОСТ 5632–2014. Нержавеющие стали и сплавы коррозионно–стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. – Стандартиформ, 2015. – с. 16.
86. Takeno N. Atlas of Eh–pH diagrams. Intercompatisation of thermodynamic databases / N. Takeno. 2005. – 285 p.
87. Росляков И.В. Упорядочение структуры пористых пленок анодного оксида алюминия: дис. канд. техн. наук: 02.00.05 / Росляков Илья Владимирович. – Москва, 2015. – 151 с.
88. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим. технолог. спец. вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – с.459.
89. Агладзе Р.И., Ваграмян Т.А., Кудрявцев Н.Т. и др. Прикладная электрохимия. Учеб. для вузов./ Под ред. докт. техн. наук проф. А.П. Томилова. – 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1984. – 551 с.
90. Ting–an Zhang, Xiuxiu Han, Guozhi Lv et al. Research on alumina preparation from aluminum chloride solution by electrolysis process // Light Metals. 2018. P. 97 – 103.
91. Yang Z.L. Effect of pH on the coagulation performance of Al–base coagulants and residual aluminum speciation during the treatment of humic acid kaolin synthetic water / Z.L. Yang, B.Y. Gao, Q.Y. Yue, Y. Wang// J. Hazard. Mater. – 2010. – N. 178. – P. 596–603.

92. Wanga C. Potentiometric Titration Curves of Aluminium Salt Solutions and its Species Conversion in the Hydrolysis–Polymerization Course / C. Wanga, Z. Hana, P. Wang, N. C. T. Laoa, P. Honga // Bull. Chem. Soc. Ethiop. – 2008. – V. 22. – N. 2. – P. 155–164.

93. Тужилин А.С. Физико-химические свойства гидроксохлоридов алюминия различной основности / А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, Л.М. Сурова // Известия высших учебных заведений Цветная металлургия. 2007. №. 2. С. 18–23.

94. Лукашук Т.С. Исследование влияния состава солевых электролитов на коррозионное и анодное поведение алюминия // Т.С. Лукашук, В.И. Ларин / Вестник харьковского нац. универ. Сер. Химия. – 2008. – №820, Вып. 16 (39). – С. 328–331.

95. Григорьева И.О. Влияние анионного состава нейтральных солевых электролитов на электрохимические характеристики алюминия / И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников, Г.Т. Ахмадишина / Вестник казанского технологического университета. – 2021. – Т.15, №23. – С. 64–76.

96. Григорьева И.О. Влияние состава солевых хлоридсодержащих электролитов на электрохимическое и коррозионное поведение алюминия / И.О. Григорьева., А.Ф. Дресвянников, Г.Т. Ахмадишина // Вестник Казан. технол. универ. / 2012. – Т.15, №12. – С. 44–47.

97. Григорьева И.О. Влияние хлорид-ионов на электрохимическое растворение и анодную активацию алюминия в водных средах / И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников, Л.Р. Хайруллина // Вестник Казан. технол. универ. – 2014. – Т.17, №5. – С.246–250.

98. Singhal A. A study of aluminum speciation in aluminum chloride solutions by small angle x–ray scattering and ^{27}Al NMR / A. Singhal, K. D. Keefer// J. Mater. Res. – 1994. – V. 9. – N. 8. – P. 1973–1983.

99. Серёдкин Ю.Г. Разработка электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты – сырья для производства лейкосапфиров: дис. канд. тех. наук: 05.16.02. – Москва, 2009. – 131 с.

100. Наливайко А. Ю. Получение оксида алюминия высокой чистоты электрохимическим методом в водных растворах солей аммония – сырьё для производства лейкоапфиров: дис. канд. тех. наук: 05.16.02. – Москва, 2018. – 50 с.

101. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions / Snizhkoa L.O., Yerokhin A.L., Pilkington A. et al. // *Electrochimica Acta*. – 2004. Vol. 49. – P. 2085–2095.

102. Конончук О. О. Разработка технологии получения оксихлоридного коагулянта при переработке медно-аммиачных и алюминиевых отходов: дис. канд. тех. наук: 05.17.01. – Санкт–Петербург, 2019. – 48 с.

103. Лысенко А.П., Наливайко А.Ю. Механизм получения гидроксида алюминия в электролизере и коагуляция мелких частиц во время седиментации в токопроводящих солевых растворах / *Цветные металлы*. – 2015. – № 1. – С. 49–53.

104. Химия: растворы, растворы электролитов, электрохимические процессы / В.В. Грушина, Е.А. Елисеева, А.А. Литманович и др. – М.: Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), 2014. – 144 с.

105. Григорьева И.О. Влияние природы, состава и концентрации галогенид-ионов на электрохимическое поведение алюминия / И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников, Л.Р. Хайруллина – *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – Т. 17, № 12. – С. 181–186.

106. Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминия в кислых электролитах. – *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – № 11. – С. 160–166.

107. Теория и технология электрометаллургических процессов / Ю.В. Борисоглебский, М.М. Ветюков, В.И. Москвитин и др. – М.: Интермет Инжиниринг, 2010. – 240 с.

108. Пат. 2353716 Российская Федерация, C25D 11/02. Способ получения защитных покрытий на стали / Гнеденков С. В., Хрисанфова О. А., Синебрюхов

С. Л. и др., заявитель и патентообладатель Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (статус государственного учреждения) (Институт химии ДВО РАН) – № 2007139570/02; заявл. 24.10.2007; опубл. 27.04.2009, Бюл. № 12. – 3 с.

109. Свиридов В.В. Химическое осаждение металлов из водных растворов – Минск: изд-во «Университетское», 1987. – 270 с.

110. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов. – М.: Высш. шк., 1987. – 295 с.

111. Ермоленко И.Ю. Исследование особенностей катодного восстановления железа из электролитов на основе Fe (III). – Технологический аудит и резервы производства – № 4/1 (18). – 2014. – с.44 – 48.

112. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. – М.: Изд-во 2-е, «Металлургия», 1972. – с. 544.

113. Федотьев Н.И., Алабышев А.Ф., Животинский П.Б. и др. Прикладная электрохимия. – С. – Пб.: Издательство «Химия». – 1967. – с.100.

114. Брусницына Л.А. Электрохимическая металлизация печатных плат: Учеб. пособие для студентов / Екатеринбург.: Изд-во ФГАОУ ВПО УрФУ. – 2017 – с.8.

115. Агладзе Р.И., Гофман Н.Т., Кудрявцев Н.Т. и др. Прикладная электрохимия. Издание 2-е, пер. и доп. под ред. Н.Т. Кудрявцева. М.:– «Химия». – 1975. – с. 412.

116. Зинченко А. В., Изотова С. Г., Румянцев А. В. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. – С. – Пб.: АНО НПО «Профессионал». 2004. – с. 998.

117. Пат. 2652607 Российская Федерация, МПК C25F 1/100. Устройство для очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов от железа / Лысенко А.П., Тарасов В.П., Кондратьева Е.С. и др., заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «ННТУ «МИСиС». – № 2017123106/02; заявл. 30.06.2017; опубл. 27.04.2018, Бюл. № 12. – 10 с.

118. Пат. 2625470 Российская Федерация. Киров С.С., Кондратьева Е.С., Лысенко А.П., Наливайко А.Ю., Тарасов В.П. Способ очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов. Патентообл. ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС». – №2016125063; заявл. 23.06.2016; опубл. 14.07.2017, Бюл. № 10.

119. Лысенко А.П., Кондратьева Е.С., А.Ю. Шиловский Электрохимическая технология получения гидроксида алюминия, включающая очистку алюмохлоридного раствора от железа // Цветные металлы. – 2018. – №5. – С.41 – 45.

120. Лысенко А.П., Кондратьева Е.С. Электрохимическая очистка алюмохлоридного раствора, пригодного для получения глинозема из отечественного сырья, на примере Трошковского месторождения // Электротехнология. 2020. – №2. – с. 32 – 40.

121. Ключев В.В., Соснин Ф. Р., Ковалев А.В. и др. Неразрушающий контроль и диагностика: Справочник.; Под ред. В.В. Ключева. 2-е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение, 2003. – 521 с.

122. Разработка инновационной и высокоэффективной комплексной технологии получения глинозема из российского высококремнистого сырья: отчет о прикладных научных исследованиях и экспериментальных разработках / Тарасов В.П. – Москва: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 2017. – 475 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Патент на изобретение RU 2625470 «Способ очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2625470

Способ очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Лысенко Андрей Павлович (RU), Киров Сергей Сергеевич (RU), Тарасов Вадим Петрович (RU), Наливайко Антон Юрьевич (RU), Кондратьева Елена Сергеевна (RU)*

Заявка № 2016125063
Приоритет изобретения **23 июня 2016 г.**
Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **14 июля 2017 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **23 июня 2036 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 **Г.П. Ивлиев**





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016125063, 23.06.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.06.2016Дата регистрации:
14.07.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.06.2016

(45) Опубликовано: 14.07.2017 Бюл. № 20

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский пр-кт,
4, МИСиС, отдел защиты интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Лысенко Андрей Павлович (RU),
Киров Сергей Сергеевич (RU),
Тарасов Вадим Петрович (RU),
Наливайко Антон Юрьевич (RU),
Кондратьева Елена Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский технологический
университет "МИСиС" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2373152 C2, 20.11.2009. SU
32488 A1, 31.10.1933. US 3254948 A, 07.06.1966.
CN 105347380 A, 24.02.2016. CN 105016368 A,
04.11.2015.

(54) Способ очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической промышленности. Способ очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов от железа включает по крайней мере один этап электрохимической очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов. Электрохимическую очистку проводят при pH 1,0-3,0, катодной плотности тока 0,001-0,150 А/

см² и анодной плотности тока 0,015-0,200 А/см². При этом температура процесса составляет 20-97°С. Изобретение позволяет повысить степень очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов от железа, повысить эффективность процесса и снизить расход электроэнергии. 3 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр.

RU 2 625 470 C 1

RU 2 625 470 C 1

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Патент на изобретение RU 2652607 «Устройство для очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2652607

**Устройство для очистки алюминийсодержащих хлоридных
растворов от железа**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский технологический
университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Лысенко Андрей Павлович (RU), Наливайко Антон
Юрьевич (RU), Тарасов Вадим Петрович (RU), Кондратьева
Елена Сергеевна (RU)*

Заявка № **2017123106**
Приоритет изобретения **30 июня 2017 г.**
Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **27 апреля 2018 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **30 июня 2037 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 **Г.П. Ивлиев**




 ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

 (52) СПК
 C25F 1/00 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017123106, 30.06.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.06.2017
 Дата регистрации:
 27.04.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.06.2017

(45) Опубликовано: 27.04.2018 Бюл. № 12

Адрес для переписки:

 119991, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский пр-кт,
 4, НИТУ "МИСиС, отдел защиты
 интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

 Лысенко Андрей Павлович (RU),
 Наливайко Антон Юрьевич (RU),
 Тарасов Вадим Петрович (RU),
 Кондратьева Елена Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

 Федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Национальный
 исследовательский технологический
 университет "МИСиС" (RU)

 (56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2213165 C2, 27.09.2003. RU
 93029854 A, 20.06.1996. RU 2001162 C1,
 15.10.1993. US 2015211135 A1, 30.07.2015. US
 2017183790 A1, 29.06.2017.

(54) Устройство для очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов от железа

(57) Реферат:

Изобретение относится к устройству для очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов от железа. Устройство содержит электролизную ванну, расположенную в металлическом корпусе, на боковых гранях которого установлены регулируемые по высоте электроды, проточный водонагреватель, вход и выход которого соединены каналом подвода воды с металлическим коробом, источник тока, соединенный шинопроводами с электродами, подготовительную емкость, выход которой соединен с входом электролизной ванны, и сборную емкость, вход которой соединен со выходом электролизной ванны, при этом входное отверстие электролизной ванны выполнено в

верхней части малой боковой грани, выходное отверстие электролизной ванны выполнено в нижней грани, а на большей боковой грани электролизной ванны размещен измеритель кислотности и температуры. Обеспечивается высокая производительность за счет циркуляционной очистки раствора до заданного содержания железа в растворе с получением раствора хлорида алюминия с содержанием железа менее 0,05%, который может быть подвергнут высаливанию раствора с помощью соляной кислоты и с получением кристаллов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, которые в дальнейшем могут быть использованы для получения металлургического глинозема. 5 з.п. ф-лы. 2 ил.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Патент на изобретение RU 2705071 «Способ получения металлургического глинозема кислотнo-щелoчным способом»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2705071

Способ получения металлургического глинозема кислотнo-щелoчным способом

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Тарасов Вадим Петрович (RU), Наливайко Антон Юрьевич (RU), Пак Вячеслав Игоревич (RU), Иванов Максим Анатольевич (RU), Киров Сергей Сергеевич (RU), Кондратьева Елена Сергеевна (RU), Божко Галина Геннадьевна (RU)*

Заявка № 2018139196
Приоритет изобретения 07 ноября 2018 г.
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 01 ноября 2019 г.
Срок действия исключительного права на изобретение истекает 07 ноября 2038 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
C01F 7/20 (2006.01)
C01F 7/30 (2006.01)
C01F 7/46 (2006.01)
C22B 3/10 (2006.01)
C22B 21/00 (2006.01)
C25C 3/06 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01F 7/22 (2019.05); C01F 7/306 (2019.05); C01F 7/46 (2019.05); C22B 3/10 (2019.05); C22B 21/00 (2019.05); C25C 3/06 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018139196, 07.11.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.11.2018

Дата регистрации:
01.11.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.11.2018

(45) Опубликовано: 01.11.2019 Бюл. № 31

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский пр-кт,
4, НИТУ "МИСиС", отдел интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Тарасов Вадим Петрович (RU),
Наливайко Антон Юрьевич (RU),
Пак Вячеслав Игоревич (RU),
Иванов Максим Анатольевич (RU),
Киров Сергей Сергеевич (RU),
Кондратьева Елена Сергеевна (RU),
Божко Галина Геннадьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский технологический
университет "МИСиС" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2647041 C1, 13.03.2018. RU
2570077 C2, 10.12.2015. RU 2176984 C2,
20.12.2001. RU 2554136 C2, 27.06.2015. RU
2562302 C2, 10.09.2015. RU 2510365 C1,
27.03.2014. US 9631255 B2, 25.04.2017.

(54) Способ получения металлургического глинозема кислотнo-щелочным способом

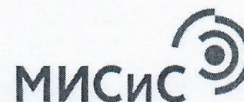
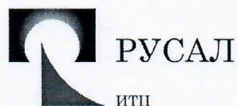
(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при переработке низкосортного высококремнистого алюмосодержащего сырья. Для получения металлургического глинозема каолиновые глины выщелачивают в автоклаве соляной кислотой в течение 60-180 мин при температуре 130-190°C. Пульпу после выщелачивания фильтруют при температуре 55-75°C. Через осветленный алюмохлоридный раствор пропускают газообразный хлороводород для кристаллизации гексагидрата хлорида алюминия. Полученные кристаллы подвергают кальцинации при температуре 700-900°C с получением черного глинозема. Черновой глинозем направляют на двухстадийное выщелачивание. Первую стадию

выщелачивания проводят при атмосферном давлении, температуре 90-115°C в течение 60-140 мин. Вторую стадию выщелачивания проводят в автоклаве при давлении 5-15 бар, температуре 130-180°C и продолжительности 60-140 мин. Алюминатный раствор после выщелачивания отделяют от нерастворившегося осадка и направляют на декомпозицию для осаждения гидроксида алюминия, который подвергают кальцинации при температуре 1000-1200°C. Изобретение позволяет повысить чистоту металлургического глинозема, снизить энергозатраты при его получении. 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Акт проведения укрупненных лабораторных испытаний способа очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа электрохимическим методом



СОГЛАСОВАНО

Директор инженерно-технологической
дирекции глиноземного производства
ООО «РУСАЛ ИТЦ»
г. Санкт-Петербург

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
НИТУ «МИСИС»



А.В. Панов

М.П.



М.Р. Филонов

М.П.

АКТ

проведения укрупненных лабораторных испытаний
способа очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа электрохимическим
методом
от «24» марта 2021 г.

Настоящим актом подтверждается проведение укрупненных лабораторных испытаний способа очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа электрохимическим методом на площадке ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Санкт-Петербург.

В соответствии со схемой, предложенной в диссертационной работе Кондратьевой Е.С. алюмохлоридный раствор, полученный после солянокислотного выщелачивания высококремнистого алюминийсодержащего сырья и отделения шихтофа, подвергался электрохимической очистке от примеси железа. Водный раствор после выщелачивания имел следующий состав, масс. %: 20 AlCl_3 ; 5 FeCl_2 ; 0,2 NaCl , 0,3 KCl , 0,4 CaCl_2 , 1,9 MgCl_2 , 0,7 HCl . За время испытаний было переработано 300 л алюмохлоридного раствора.

При проведении укрупненных лабораторных испытаний способа электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа использовались оптимальные технологические параметры, определенные в диссертационной работе Кондратьевой Е.С.:

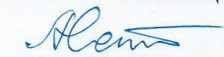
– процесс электрохимической очистки осуществлялся при катодной плотности тока 0,01–0,1 A/cm^2 ; анодной плотности тока 0,015–0,2 A/cm^2 ; в качестве материала для изготовления анода использовался чушковой алюминий состава, масс. %: 99,99 Al ; 0,003 Si ; 0,0025 Fe ; 0,003 Ga ; 0,0015 прочие (марка А99 по ГОСТ 11069–2001); в качестве материала для катода использовалась листовая сталь (марки 1Х18Н10Т); рН алюмохлоридного раствора поддерживался на уровне 2,1–2,2.

Отобранные пробы раствора после проведения электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от железа направлялись на атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой. По результатам атомно-эмиссионного спектрального анализа было установлено, что остаточное содержание железа в растворе не превышает 0,02 масс %.

Выводы по результатам укрупненных лабораторных испытаний:
Предложенный в диссертационной работе Кондратьевой Е.С. способ очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа электрохимическим методом позволяет эффективно разделять алюминий и железо с получением двух продуктов. Первый - алюмохлоридный раствор используется в качестве промежуточного продукта для дальнейшего производства оксида алюминия марки Г-00 (в соответствии с ГОСТ 30558-98 Глинозем металлургический). Второй продукт - железо является основным компонентом для производства специальных сталей, ферритных порошков и коричневого железоксидного пигмента.

**Общество с ограниченной
ответственностью «РУСАЛ ИТЦ»
г. Санкт-Петербург**

Ведущий научный сотрудник
ООО «РУСАЛ ИТЦ»

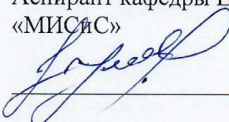
 А.С. Сенюта

**Федеральное государственное
автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
технологический университет
«МИСиС»**

Научный руководитель аспиранта,
Профессор кафедры ЦМиЗ НИТУ
«МИСиС», к.т.н.

 А.П. Лысенко

Аспирант кафедры ЦМиЗ НИТУ
«МИСиС»

 Е.С. Кондратьева

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Диплом за I место в направлении глиноземное производство конкурса научных
и проектных студенческих работ «Лаборатория РУСАЛа»

