

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Васильева Елена Сергеевна

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

Специальность 2.6.2 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент,
Лысенко Андрей Павлович

Москва 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

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.

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.

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 АКПП–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 $50\text{--}75^\circ\text{C}$, pH 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 $0,1 \text{ A/cm}^2$ до $0,01 \text{ A/cm}^2$ и при разнице в плотностях тока $0,02 \text{ A/cm}^2$ 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 оксида 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, 2019 г.) 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-х глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 122 библиографических источника, и содержит 107 страниц машинописного текста, включая 34 рисунка, 12 таблиц, 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы.

В первой главе выполнен аналитический обзор современной научно–технической литературы по состоянию минерально–сырьевой базы и промышленного производства алюминия в мире и в Российской Федерации и патентный поиск по технологиям получения глинозема, который показал следующее:

– Российская Федерация обладает достаточно крупной сырьевой базой алюминиевого сырья, общий объем которого составляет около 1,5 млрд. т, но по химическому составу относится к низко– и среднесортному, а также трудновскрываемому;

– в настоящее время в промышленном производстве алюминия используется импортный боксит, в то же время 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. Однако низкосортное алюминийсодержащее сырье для получения глинозема, пригодного по качеству для электролитического производства алюминия, не вовлечено в промышленную переработку;

– имеется большое количество исследований, посвященных кислотным способам вскрытия такого вида сырья, в процессе которых, в отличие от щелочного способа Байера, весь кремний полностью остается в осадке, а все железо вместе с алюминием переходит в растворы. Полученные алюмосодержащие растворы содержат ряд примесей и требуют дополнительной очистки. Предлагаемые способы разделения алюминия и железа (разделение высаливанием, экстракцией и сорбцией, щелочной очисткой) имеют ряд существенных недостатков;

– 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.

На основании выполненного анализа известных литературных источников высказано предположение о возможности электрохимического разделения алюминия и железа за счет их существенной разницы потенциалов в ряду напряжений металлов ($-1,66$ В и $-0,45$ В соответственно).

Во второй главе описаны методики и результаты исследований электрохимических процессов, протекающих в системе электрод–электролит ($\text{AlCl}_3\text{–FeCl}_3\text{–H}_2\text{O}$) на модельных

алюмохлоридных растворах, направленных на обоснование выбора анодного и катодного материалов, исследование влияния состава электролита на степень очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа в процессе электролиза.

Поскольку анодные процессы в водных растворах зависят от материала анода и природы аниона изучены электрохимические процессы, протекающие на аноде. В качестве материала анода рассмотрены: инертный электрод – графит, и расходный электрод – алюминий. Установлено, что электрохимические процессы, протекающие на аноде из алюминия и графита различны.

В случае использования графита на аноде преимущественно происходит окисление компонентов электролита с выделением кислорода за счет разложения воды по реакциям (1, 2) и хлорид-иона по реакции (3):



Сравнение электродных потенциалов разряда хлора и гидроксид-иона OH^- на графитовом аноде в хлоридном растворе показало (рисунок 1), что потенциал разряда OH^- более электроотрицателен (+1,23 В), чем у Cl^- (+1,36 В), при этом выделение кислорода идет с большим перенапряжением.

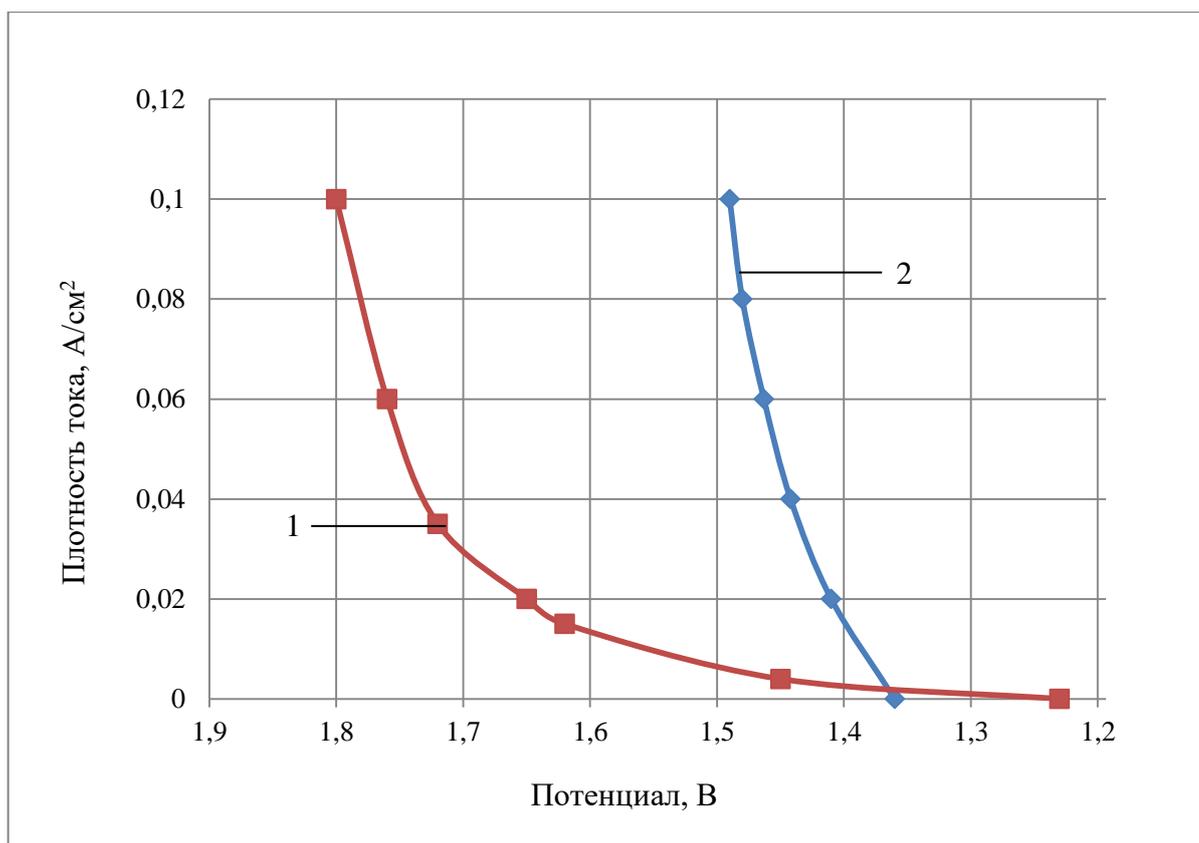


Рисунок 1 – Поляризационные кривые разряда анионов на графитовом аноде (состав раствора 20 масс.% AlCl_3): 1 – кислород, 2 – хлор.

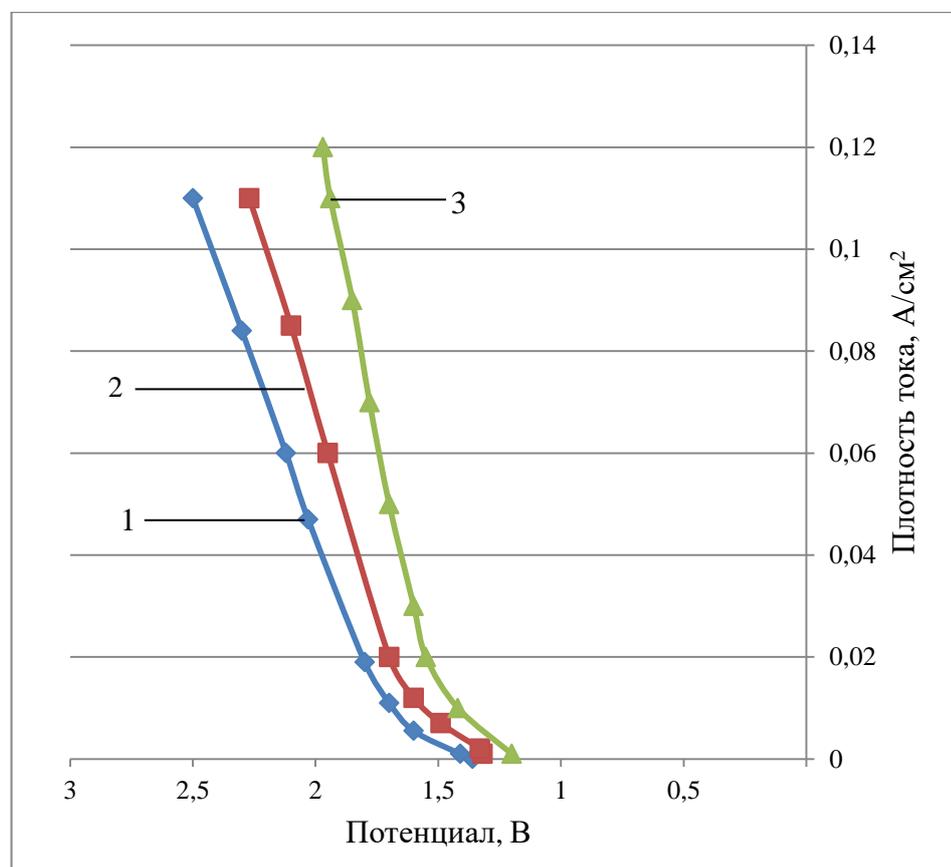
При достижении потенциала выделения хлора (+1,36 В) токи выделения хлора и кислорода сравниваются (при плотности тока $0,004 \text{ А/см}^2$) и на аноде преимущественно выделяется хлор с большой скоростью.

При увеличении напряжения потенциал анода смещается 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 начинается процесс выделения кислорода с большой скоростью.

Исследована зависимость влияния потенциала выделения хлора на графитовом аноде от содержания хлорида алюминия в электролите (таблица 1, рисунок 2). Показано, 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, что в свою очередь приводит к росту напряжения на ванне.

Таблица 1 – Зависимость потенциала выделения хлора на графитовом аноде от содержания хлорида алюминия в электролите.

| 5% AlCl ₃ | | 10% AlCl ₃ | | 20% AlCl ₃ | |
|------------------------------------|------|------------------------------------|------|------------------------------------|------|
| i _a , A/cm ² | E, В | i _a , A/cm ² | E, В | i _a , A/cm ² | E, 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, масс. %: 1– 5 AlCl₃; 2–10 AlCl₃; 3–20 AlCl₃, t = 25 °С

Рисунок 2 – Поляризационные кривые выделения хлора на графитовом аноде при различном содержании хлорида алюминия в электролите.

Так, при содержании 5 масс. % AlCl₃, потенциал выделения хлора составил +1,41 В, при 10 масс. % AlCl₃, – +1,31 В, а при 20 масс. % AlCl₃ – +1,25 В. 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 зёрнами, что приводит к появлению графитовой осыпи.

На рисунке 3 представлены фото поверхности графитового анода до и после электролиза.

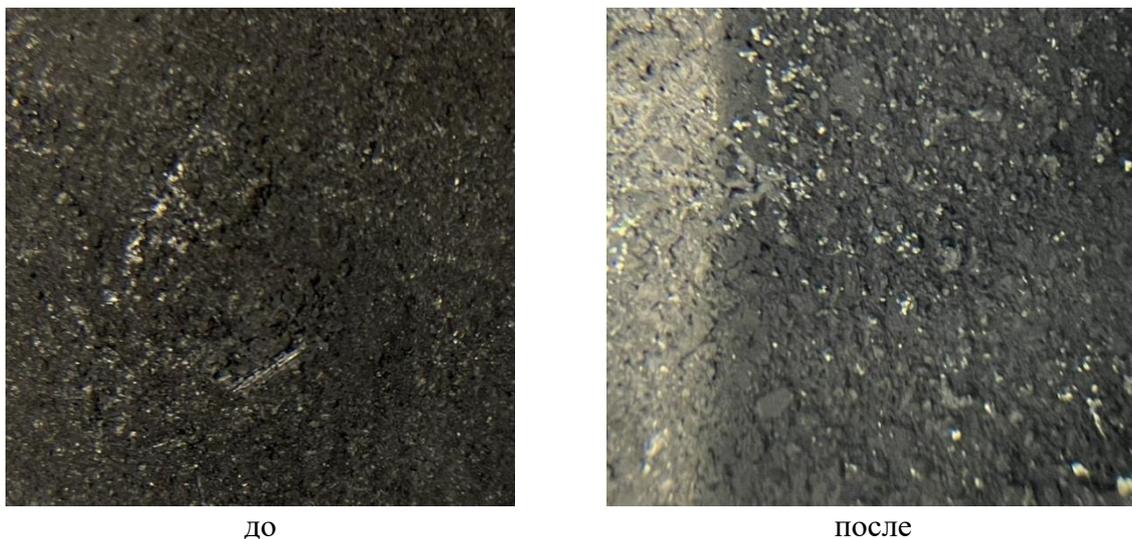
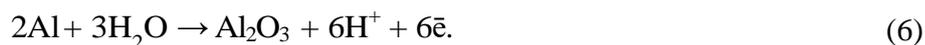


Рисунок 3 – Фото поверхности графитового анода до и после электролиза.

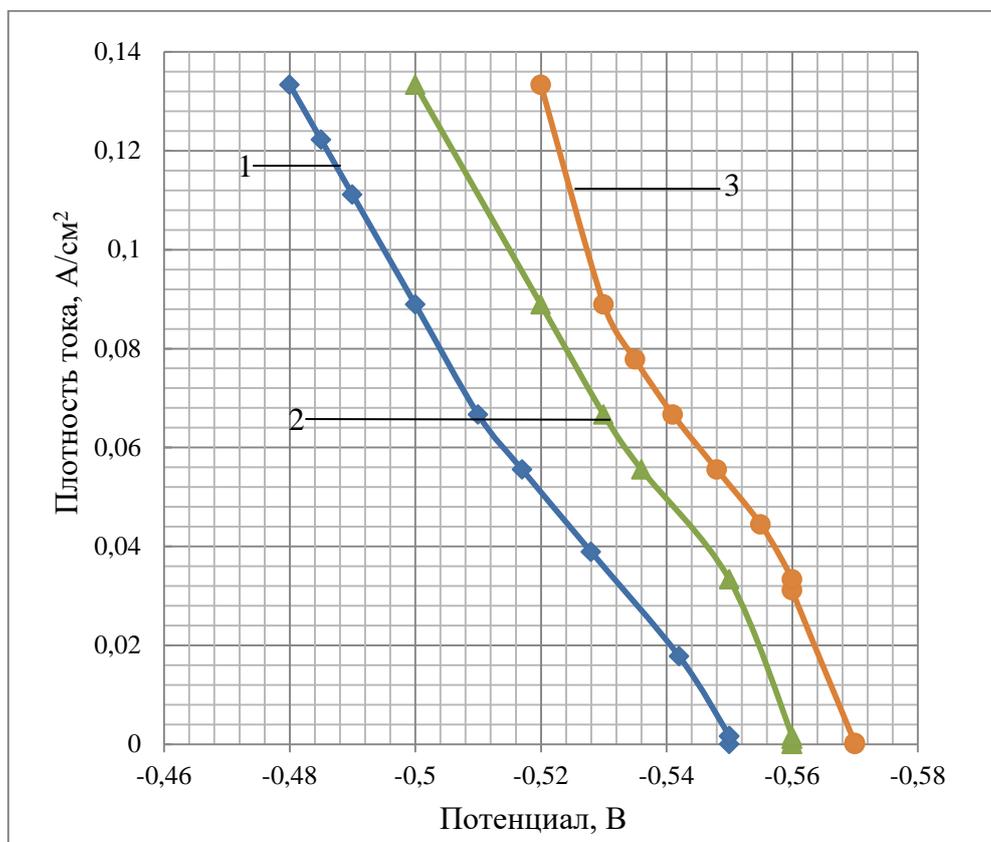
Поскольку выделяющийся хлор является крайне ядовитым газом, для его улавливания требуется проведение дорогостоящих технических мероприятий, а коррозия графитового анода приводит к дополнительному загрязнению раствора, применение графита в качестве материала анода нецелесообразно.

В случае использования в качестве анода алюминия в сильноокислых растворах происходит растворение алюминия с образованием соединений в прианодном пространстве по реакциям (4–6):



Установлено (рисунок 4), что при использовании в электролизе алюмохлоридного раствора электродной пары растворимый анод (алюминий) – катод (сталь), наблюдается смещение потенциала поляризации анода в область значений $(-0,55 - 0,57 \text{ В})$, обусловленный тем, что образующаяся на поверхности алюминия оксидно–гидроксидная пленка легко

растворяется в сильноокислом электролите, вследствие чего не создаются условия для возникновения на аноде перенапряжения и выделения хлора.



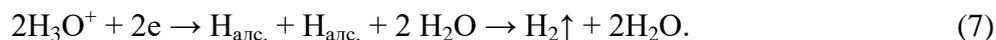
1— 20 % AlCl_3 ; 2—20 % AlCl_3 +5 % FeCl_3 ; 3—20 % AlCl_3 +10 % FeCl_3 , $t = 25^\circ\text{C}$

Рисунок 4 – Зависимость анодной плотности тока от содержания хлорсодержащих компонентов в электролите.

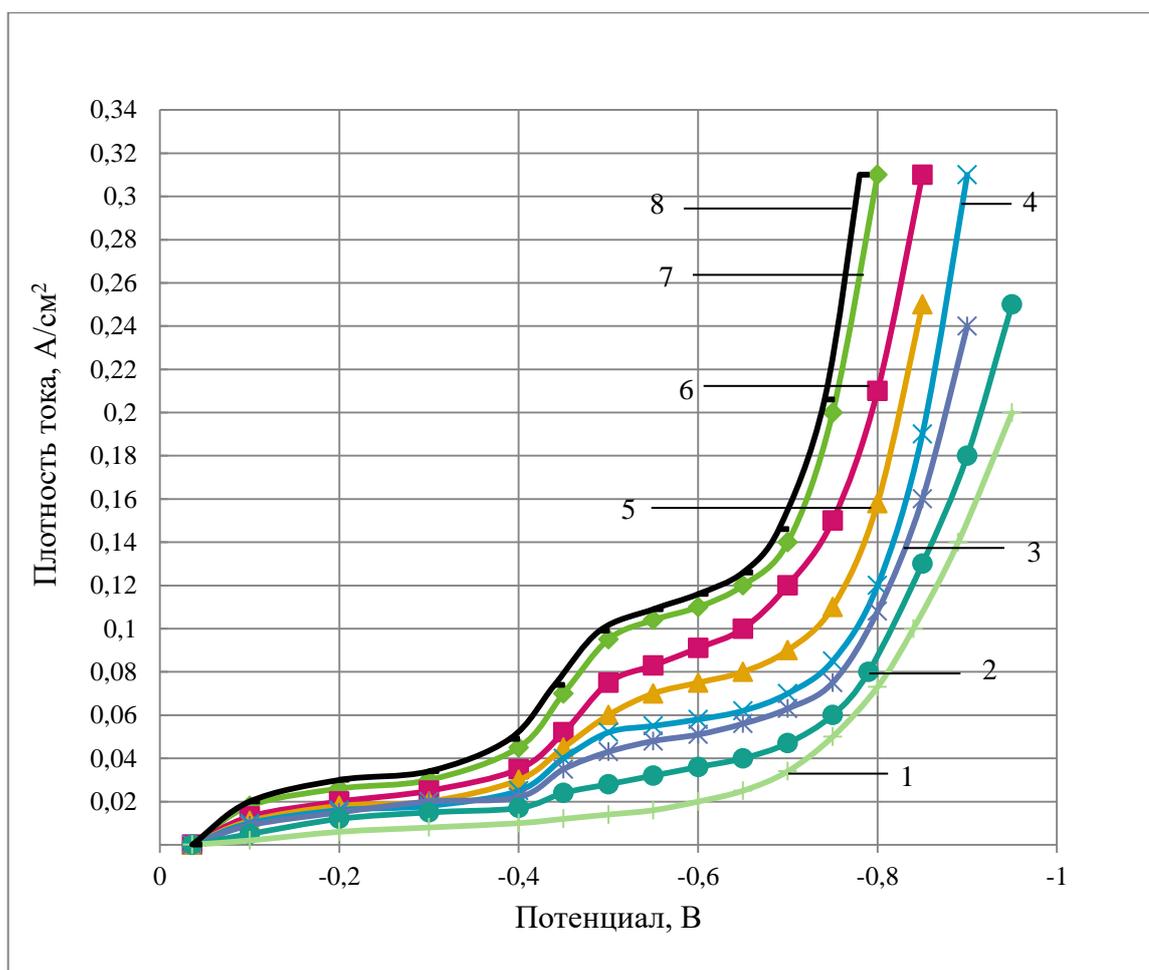
Известно, что скорость и механизм анодного растворения алюминия в значительной степени зависят от анионного состава и pH электролита. В нашем случае повышение содержания хлорида железа в электролите до 5 % FeCl_3 приводит к снижению pH 2–2,2 (20 % AlCl_3 без FeCl_3) до pH 1,5 –1,7. Повышение кислотности раствора способствует интенсивному растворению образующейся на поверхности алюминиевого анода оксидной пленки, и смещению потенциала анода в сторону более отрицательных значений, вследствие чего не создаются условия для возникновения на аноде перенапряжения и выделения хлора.

При проведении электролиза алюмохлоридного раствора в паре алюминий (анод) – железо (катод) на катоде помимо восстановления железа всегда идет восстановление водорода за счет разложения воды. Процесс выделения водорода состоит из нескольких стадий и сопровождается перенапряжением ($-0,7\text{ В}$) – 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 (7):



При увеличении плотности тока процесс электрохимического восстановления железа на катоде лимитируется диффузией катионов в прикатодном пространстве, что приводит к совместному разряду на катоде ионов железа и водорода (рисунок 5).



- 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 5 – 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 5) имеют характерную форму с двумя волнами, что свидетельствует о стадийности протекания процесса восстановления железа (реакции 8–11):



$$E_p = -0,036 + 0,059 \lg [c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})]; \quad (9)$$



$$E_p = -0,44 + 0,0295 \lg c(\text{Fe}^{2+}). \quad (11)$$

Кроме того, потенциал восстановления железа (III) до железа (II) сильно смещен в электроотрицательную сторону (с +0,77 В до –0,036 В) за счет совместного протекания реакций восстановления водорода и железа на катоде.

На основании 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 0,01–0,1 А/см² без снижения предельного тока выделения железа.

Расчетным путем были получены зависимости выхода по току железа от плотности тока для кривых 2–8 (таблица 2).

Таблица 2 – 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. 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.

В третьей главе приведены результаты исследований влияния технологических параметров электролиза на степень очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа.

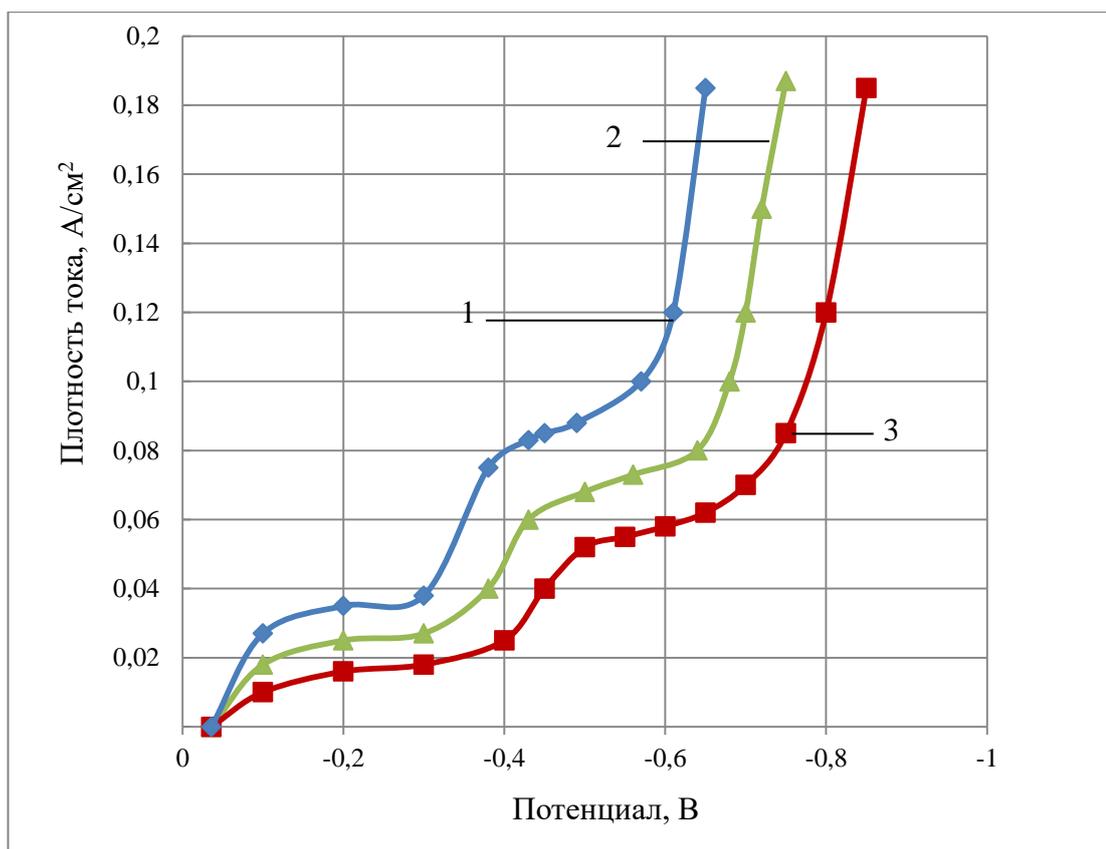
С помощью пакета прикладных программ получено уравнение регрессии в натуральном виде (12), которое позволяет выявить степень влияния этих факторов на выход по току железа в системе $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$:

$$y = 0,003118 + 0,000784 \times x_1 + 0,007975 \times x_2 + 0,0109 \times x_3 - 0,000034 \times x_1 \times x_2, \quad (12)$$

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

Как следует из уравнения (12) в нашем случае наибольшее влияние на выход по току железа оказывает концентрация хлорида железа в электролите и температура.

Экспериментально установлено (рисунок 6), что с увеличением температуры электролита увеличивается предельный ток восстановления железа, а значит, растет скорость осаждения и выход по току железа.

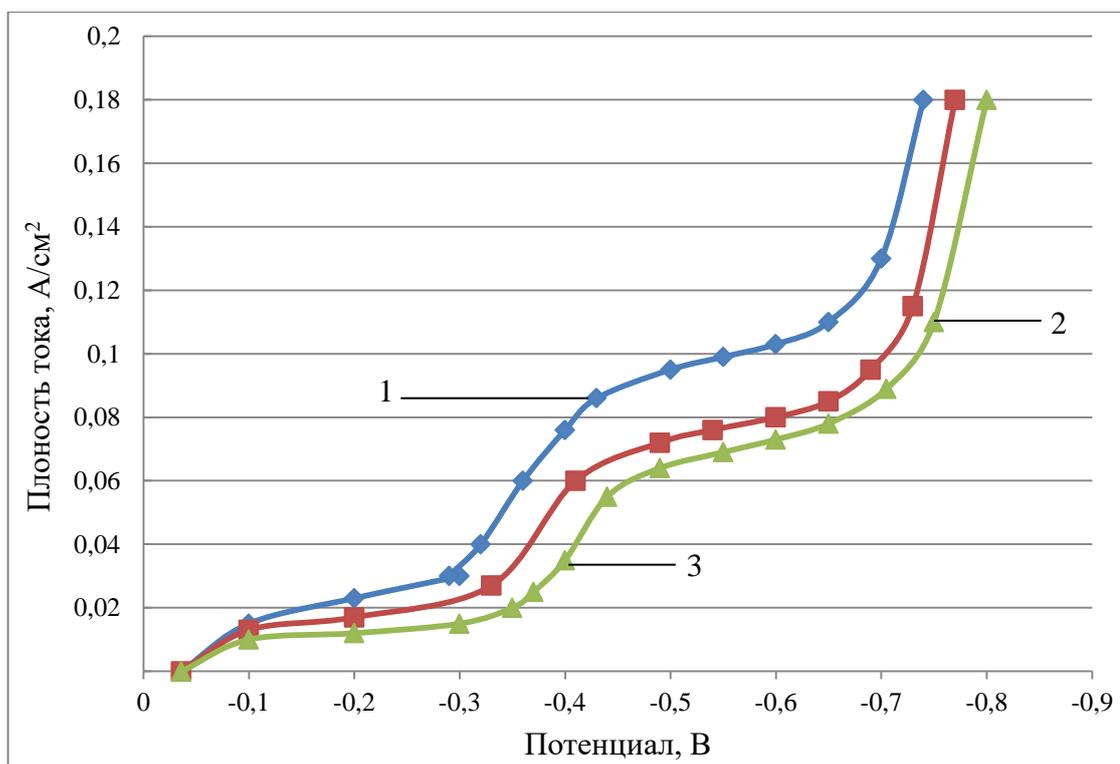


1 – 75° С; 2 – 50° С; 3 – 25° С

Рисунок 6 – Зависимость катодного потенциала от плотности тока при различной температуре раствора (5% FeCl₃ + 20% AlCl₃).

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 свыше 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 раствора приводит также к подавлению реакций образования оксихлоридов и гидроксохлоридов алюминия в объеме электролита. Расчеты показали, что при достижении предельного тока скорость выделения железа на катоде при 75 °С составляет 0,197 А/В·см², при 50 °С – 0,139 А/В·см², а при 25 °С – 0,104 А/В·см².

Изучение влияния кислотности среды (рН 0,9–2,3) на перенапряжение водорода показало (рисунок 7), что при уменьшении рН раствора на катоде происходит снижение перенапряжения водорода 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 – рН=0,9; 2 – рН=2,1; 3 – рН=2,3; t = 25 °С

Рисунок 7 – Зависимость катодного потенциала от плотности тока при различной кислотности алюмохлоридного раствора.

Максимальный выход по току железа (~95%) достигается при рН=0,9. Ведение процесса свыше рН=2,3 не целесообразно, так как при рН более 2,3 согласно диаграмме Пурбе 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 рН 1–2 будет происходить подавление реакций гидролиза солей примесных металлов, что обеспечит нахождение примесей в электролите в растворенном виде.

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

В четвертой главе описана предложенная конструкция электролизера и результаты проведения укрупненных лабораторных испытаний способа электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа на базе ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Санкт-Петербург.

Как было показано ранее, для обеспечения высокого выхода по току железа необходимо поддерживать плотность тока в интервале $0,01 - 0,1 \text{ A/cm}^2$ 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 низком содержании железа в исходном сырье целесообразно проводить процесс очистки в одном электролизере, а при высоком ($\geq 10 \text{ масс.}\%$) – в каскадной системе.

Схема электролизной ванны представлена на рисунке 8. В электролизной ванне электроды располагаются вертикально в 7 рядов и посредством токоподводящих шин последовательно подключаются к разным полюсам источника питания (ИП). В итоге, организуется 6 электрохимических ячеек, которые имеют параллельное соединение между собой (МПР = 6 см). Ток распределен по большой поверхности электродов, что позволяет вести процесс при малых плотностях тока ($0,1 \text{ A/cm}^2$) с автоматическим понижением до $0,01 \text{ A/cm}^2$.

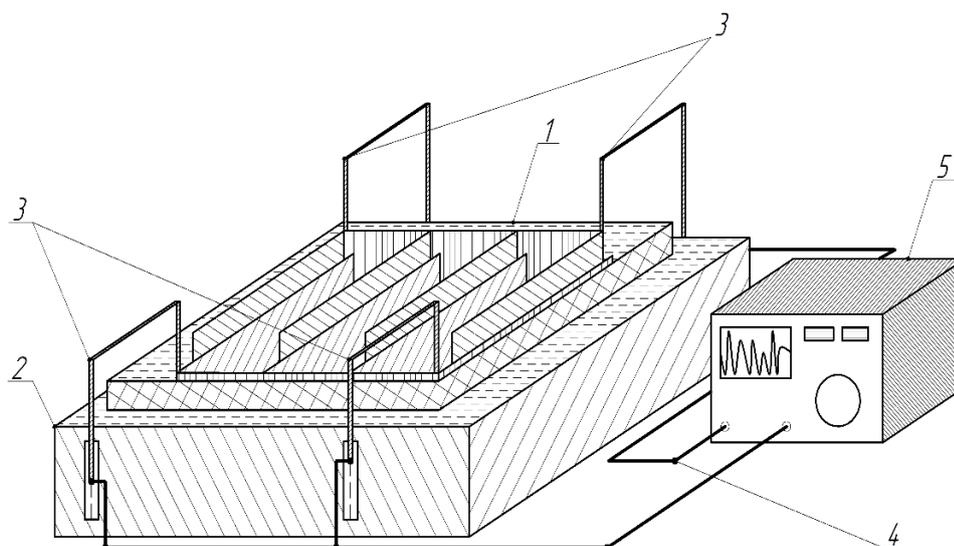


Рисунок 8 – Схема электролизной ванны

1 – электролизная ванна ,2 – металлический короб , 3 – электроды,
4 – шинопровод, 5 – источник тока.

Для подтверждения воспроизводимости установленных на модельных растворах оптимальных параметров электролиза (температура $50-75 \text{ }^\circ\text{C}$, pH электролита 1–2, катодная плотность тока от $0,01$ до $0,1 \text{ A/cm}^2$) 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 на опытно–промышленной площадке «РУСАЛ ИТЦ».

Химический и минералогический составы каолиновой глины представлены в таблицах 3, 4. Установлено, что в составе изучаемой каолиновой глины содержатся два алюмосодержащих минерала, таких как каолинит и монтмориллонит.

Таблица 3 – 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 4 – 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).

В результате автоклавного выщелачивания каолиновой глины получен алюмохлоридный раствор, следующего состава, % масс.: 24,3 AlCl₃; 4,93 FeCl₃; 0,26 NaCl; 0,15 KCl, 0,29 CaCl₂; 0,48 MgCl₂; 0,84 HCl, остальное H₂O.

При проведении укрупненных лабораторных испытаний способа электрохимической очистки алюмохлоридного раствора от примеси железа было переработано 15360 л растворов и использовались оптимальные технологические параметры, определенные в процессе лабораторных исследований, в частности:

– процесс электрохимической очистки осуществлялся при плотности 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); в качестве материала для катода использовалась листовая сталь, марки 1Х18Н10Т; рН алюмохлоридного раствора поддерживался на уровне 2.

По результатам испытаний установлено, что содержание хлорида алюминия в электролите увеличилось на 5,8 масс. %, а остаточное содержание хлорида железа в растворе уменьшилось до 0,02 %, что подтверждает эффективность разделения алюминия и железа и его

пригодность для дальнейшего производства оксида алюминия марки Г–00 ГОСТ 30558–2017 «Глинозем металлургический». Полученный порошок железа может быть самостоятельным продуктом для производства сталей, ферритных порошков и коричневого железоксидного пигмента.

Основные выводы и результаты работы

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».

2. 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 1–2, катодная плотность тока 0,01–0,1 А/см² и анодная плотность тока 0,015–0,2 А/см². Для обеспечения высокого выхода по току железа необходимо постоянно снижать плотность тока в зависимости от содержания FeCl₃ в растворе или использовать поэтапный способ понижения силы тока.

3. Выявлены особенности и предложен механизм осаждения железа, заключающиеся в стадийном восстановлении ионов Fe³⁺ при катодной поляризации стального электрода: при отрицательных потенциалах катода (от –0,036 В до –0,4 В) происходит неполное восстановление Fe³⁺ до Fe²⁺, 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.

4. 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».

5. 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 FeCl₃ в растворе или использовать поэтапный способ понижения силы тока.

6. 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.

7. 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 основных публикаций по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1. **Кондратьева Е.С.,** Лысенко А.П. Электрохимическая очистка алюмохлоридного раствора, пригодного для получения глинозема из отечественного сырья на примере Трошковского месторождения // *Электротехнология*, 2020, №2, с.32–40. DOI: 10.31044/1684-5781-2020-0-2-32-40

2. **Кондратьева Е.С.,** Лысенко А.П. Очистка алюминийсодержащих хлоридных растворов от железа // *Электротехнология*, 2021, №3, с.31–39. DOI: 10.31044/1684-5781-2021-0-3-31-39

3. **Кондратьева Е.С.,** Лысенко А.П. Электрохимическая технология получения гидроксида алюминия, включающая очистку алюмохлоридного раствора от железа // *Цветные металлы*, 2018, №5, с.41–44. DOI: 10.17580/tsm.2018.05.05

Патенты

1. Патент № 2652607 Российская Федерация. **Кондратьева Е.С.,** Лысенко А.П., Наливайко А.Ю., Тарасов В.П. Устройство для очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов от железа. Патентообл. ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС». – №2017123106 заявл. 30.06.2017; опубл. 27.04.2018, Бюл. № 12.

2. Патент № 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.

3. Патент № 2705071 Российская Федерация. **Кондратьева Е.С.,** Наливайко А.Ю., Тарасов В.П. Способ получения металлургического глинозема кислотнo-щелочным способом.

Патентообл. ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС». – №2018139196 заявл. 07.11.2018; опубл. 01.11.2019, Бюл. № 31.

Публикации в материалах научно-технических конференций:

1. **Кондратьева Е.С.,** Лысенко А.П., Наливайко А.Ю. Разработка способа очистки алюмохлоридных растворов от железа электрохимическим методом // Цветная металлургия: материалы XIII международной научно–практической конференции «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов» – М., 2016, №4 с.28–33.

2. **Кондратьева Е.С.,** Лысенко А.П., Наливайко А.Ю. Разработка способа очистки алюмохлоридных растворов от железа электрохимическим методом // Цветная металлургия: материалы XIII международной научно–практической конференции «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов» – М., 2016, №5 с.22–24.

3. **Кондратьева Е.С.** Способ очистки алюминийсодержащих хлоридных растворов. Сборник тезисов. 71–е дни науки студентов МИСиС. –М.: Издательский дом МИСиС, 2016, с. 286.

4. **Кондратьева Е.С.** Разработка способа очистки алюмохлоридных растворов от железа электрохимическим способом. 72-е дни науки студентов МИСиС. –М.: Издательский дом МИСиС, 2017, с. 357–358.

5. **Кондратьева Е.С.** Разработка способа электрохимической очистки алюмохлоридных растворов от примесей железа. Сборник статей студентов, аспирантов и профессорско-преподавательского состава. По результатам 11 Международной научной конференции «Техноконгресс», 05.06.2017 г. Издательский дом «Плутон» Техниконаучный журнал «Точная наука», с. 26–29.

6. **Кондратьева Е.С.,** Лысенко А.П. Электрохимическая очистка растворов хлорида алюминия от железа. Современные научные исследования: актуальные достижения и инновации: сборник статей XV Международной научно–практической конференции. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». –2020. – с. 57–60.