Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 7 УДК 669.712.2

О ВОЗМОЖНОСТИ КИСЛОТНО-СОЛЕВОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ЗАМКНУТОМ РЕАГЕНТНОМ ЦИКЛЕ

© Р. Х. Хамизов[1], В. А. Зайцев[1], А. Н. Груздева[1], А. Н. Крачак[1], И. Г. Рарова[1], Н. С. Власовских[1,2], Л. П. Морошкина[2]

[1] Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19
[2] Научно-производственное предприятие АО «НПП «Радий», 125057, г. Москва, ул. Часовая, д. 28
E-mail: khamiz@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 ноября 2019 г.
После доработки 17 февраля 2020 г.
Принята к публикации 6 марта 2020 г.

В связи с истощением природных запасов глиноземсодержащего сырья, пригодного для переработки по стандартным технологиям, основанным на использовании щелочей, становятся привлекательными кислотные методы переработки бокситов и алюмосиликатов с большим содержанием кремния. Основные трудности их применения связаны с проблемами организации замкнутых круговых процессов с небольшим потреблением химических реагентов и энергии. Предложенные к настоящему времени кислотно-солевые технологии, основанные на применении гидросульфата аммония в полном цикле, экономически уступают классическому щелочному методу Байера. Представлены результаты лабораторных исследований, которые показывают перспективы создания новой эффективной технологии производства глинозема из низкосортного сырья в круговом процессе с рекуперацией потребляемого количества солевого реагента в каждом цикле. В предложенном процессе используются обнаруженные авторами закономерности распределения алюминия и железа в твердых фазах и равновесных растворах. Другой особенностью разработки является использование специального метода «удерживания кислоты» в нанопористых средах для разделения остаточных количеств кислоты и соли, возвращаемых в начало процесса, что позволяет значительно снизить потребление энергии и реагентов.

Ключевые слова: *высококремнистый боксит; нефелин; глинозем; выщелачивание; солевой метод*
DOI: 10.31857/S0044461820070142

В связи с тем что высококачественные бокситы, хорошо перерабатываемые стандартными щелочными методами, становятся малодоступными, возобновился интерес к созданию технологий на основе кислотных и солевых способов переработки высококремнистого глиноземсодержащего сырья. Отличительной особенностью этих способов является возможность отделения кремния на стадии разложения сырья, что позволяет существенно расширить круг сырьевых источников, потенциально интересных для промышленной переработки. В то же время недостатком кислотных и солевых методов является необходимость использования дополнительных технологических стадий глубокой очистки от железа, выщелачиваемого в продуктивные растворы вместе с алюминием. Кроме того, существует еще одно ограничение использования кислотных методов, а именно трудности в организации замкнутых схем с рекуперацией кислот в технологической цепочке и их возвратом на начальные стадии процесса. С этой точки зрения сегодня наиболее перспективными можно считать два технологических направления: 1) солянокислую переработку глиноземсодержащего сырья с высокотемпературной рекуперацией хлори-

стого водорода [1–3] и 2) различные варианты метода с использованием бисульфата аммония [4–7], известные в химической технологии как Aloton или Buchner.* Метод Бюхнера состоит в реализации кругового процесса, включающего стадии термического разложения сульфата аммония на аммиак и гидросульфат аммония, обработки последним глиноземсодержащего сырья, фильтрации раствора квасцов и осаждения из этого раствора гидроксида алюминия аммиаком с получением сульфата аммония, возвращаемого в начало процесса [8, 9]. В условиях доступности высококачественных бокситов процесс Бюхнера, в меньшей степени применимый для их переработки, чем для алюмосиликатов [10], не мог конкурировать с процессом Байера. Сегодня в новых условиях представляется целесообразным вернуться к классическому процессу Бюхнера для оценки его перспектив. Так, исследования последнего времени [11] показали возможность промышленного внедрения комбинированных технологий, в основе которых лежит разложение исходного сырья с применением сульфата или гидросульфата аммония.

Целью данной работы являлось создание (на лабораторном уровне) замкнутого циклического процесса переработки глиноземного сырья путем объединения возможностей кислотных и солевых методов и введения новых методов разделения компонентов, включая метод удерживания кислоты в модифицированном варианте, что значительно облегчает создание замкнутых круговых схем для переработки высококремнистых бокситов и алюмосиликатных материалов [6, 12, 13].

Экспериментальная часть

В работе были использованы три типа глиноземсодержащего сырья разных месторождений России: боксит гематит-бемитового типа Тиманского месторождения и каолиновая глина месторождения Кайчак. Образцы и данные по химическому составу были предоставлены компанией АО «РУСАЛ Всероссийский алюминиево-магниевый институт», Санкт-Петербург. Нефелиновый концентрат с Кольского полуострова был представлен АО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени Я. В. Самойлова» (АО НИУИФ).

При приготовлении реагента для разложения глиноземсодержащего сырья использовали сульфат аммония и серную кислоту квалификации «чистый». Эксперименты по разложению проводили в термостатированной стеклянной посуде при атмосферном давлении или в лабораторном автоклаве. Операции по фильтрации суспензий проводили на термостатируемом фильтре Бюхнера с использованием вакуумного насоса.

Для осуществления процессов разделения и концентрирования растворенных компонентов на различных стадиях переработки промежуточных растворов использовали ионообменные смолы: сильноосновный анионит АВ-17х8 (Научно производственное объединение ООО НПО «Токем», Россия) с четвертичными аммониевыми основаниями и хелатообразующий сорбент — полиамфолит ІОХ С500 (АО «Аксион — Редкие и Драгоценные Металлы», г. Пермь, Россия) с аминометиленфосфоновыми функциональными группами. Операции с ионитами проводили с использованием стеклянных колонок, снабженных фильтрующим дном и термостатирующей рубашкой.

Обсуждение результатов

Анализ показывает, что классический процесс Бюхнера [4] не может обеспечить замкнутый цикл по гидросульфату аммония. В составе глиноземсодержащего сырья наряду другими компонентами находятся соединения щелочных и щелочноземельных элементов. В процессе выщелачивания с использованием гидросульфата аммония образуются простые и двойные сульфаты различных компонентов, которые на последующих этапах при воздействии аммиака либо в процессах термического гидролиза превращаются в соответствующие гидроксиды с рекуперацией сульфата аммония. Однако химическая трансформация аммиаком сульфатов кальция, стронция, натрия и калия с рекуперацией реагента практически невозможна. Чтобы организовать замкнутый процесс по аммонию, необходимо использовать кислотно-солевой реагент, представляющий собой гидросульфат аммония с примесью расходуемой в процессе серной кислоты, количество которой определяется составом сырья, а именно наличием в нем щелочных и щелочноземельных элементов. Преимуществом использования такого реагента является не только возможность сохранять в замкнутом цикле гидросульфат аммония, но и большая эффективность выщелачивания целевого компонента из различных видов глиноземсодержащего сырья [6, 12].

Для любого глиноземсодержащего сырья с общей формулой молярного состава $x\mathrm{Al_2O_3}\cdot y\mathrm{Fe_2O_3}\cdot z\mathrm{SiO_2}\times$

* Encyclopedic Dictionary of Named Processes in Chemical Technology / Ed. Alan E. Comyns. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000. P. 312.

Таблица 1
Химический состав сырья

Образец	Содержание, мас%												
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	K_2O	MgO	Na_2O	P_2O_5	SO_3	CaO	SrO	MnO	H_2O
Боксит	47.7	28.3	8.0	2.8	0.63	0.39	0.23	0.22	0.20	0.17	—	0.04	11.5
Каолин	18.3	2.7	64.2	1.7	2.0	0.89	2.1	0.15	—	0.87	—	1.0	7.0
Нефелин	28.0	2.4	44.0	0.55	7.6	0.45	12.5	0.17	—	1.75	0.11	0.08	1.5

$\times\alpha Na_2O\cdot\beta K_2O\cdot\gamma CaO$ гидросульфатный цикл с регенерацией реагента можно схематично представить в виде следующей последовательности химических реакций:

$$x Al_2O_3\cdot y Fe_2O_3\cdot z SiO_2\cdot\alpha Na_2O\cdot\beta K_2O\cdot\gamma CaO + 6(x+y)NH_4HSO_4 + (\alpha+\beta+\gamma)H_2SO_4 = z H_2SiO_3\downarrow + \\ + 2x NH_4Al(SO_4)_2 + 2y NH_4Fe(SO_4)_2 + 2(x+y)(NH_4)_2SO_4 + \alpha Na_2SO_4 + \beta K_2SO_4 + \gamma CaSO_4\downarrow + \\ + [3(x+y) - z + \alpha + \beta + \gamma]H_2O, \quad (1)$$

$$2y NH_4Fe(SO_4)_2 + 6y NH_3\uparrow + 6y H_2O = 2y Fe(OH)_3\downarrow + 4y(NH_4)_2SO_4, \quad (2)$$

$$2x NH_4Al(SO_4)_2 + 6x NH_3\uparrow + 6x H_2O = 2x Al(OH)_3\downarrow + 4x(NH_4)_2SO_4, \quad (3)$$

$$6(x+y)(NH_4)_2SO_4 = 6(x+y)NH_4HSO_4 + 6(x+y)NH_3\uparrow. \quad (4)$$

Реакция (1) — это выщелачивание, проводимое при повышенной температуре; (2) и (3) — осаждение гидроксидов железа и алюминия аммиаком, которое необходимо осуществлять раздельно на разных стадиях процесса. Раствор сульфата аммония, образующийся в процессах (1)–(3), подвергается выпарке, кристаллизации и разложению при температуре 250–300°C по реакции (4) с рекуперацией гидросульфата аммония, а также аммиака.

Теоретически молярное соотношение гидросульфата аммония и серной кислоты в кислотно-солевом реагенте равно: $6(x+y)/(\alpha+\beta+\gamma)$, а массовое соотношение — $115\cdot6(x+y)/98\cdot(\alpha+\beta+\gamma)$. Так, для боксита с приближенной формулой молярного состава $0.57Al_2O_3\cdot0.23Fe_2O_3\cdot0.12SiO_2\cdot0.01K_2O\cdot0.005Na_2O\times$ $\times0.005CaO$ (в соответствии с данными табл. 1) массовое соотношение гидросульфата аммония и серной кислоты приблизительно равно 278:1. Это означает, что при использовании 40%-ного раствора гидросульфата аммония для выщелачивания в нем должно дополнительно содержаться 0.2% свободной серной кислоты. Очевидно, что более строгий расчет оптимального состава реагента проводится по той же схеме, но с учетом содержания всех компонентов в исходном сырье, а также реальной степени их извлечения в используемых условиях выщелачивания. Для нефелинового концентрата с приближенной формулой сырья $0.47Al_2O_3\cdot0.03Fe_2O_3\cdot0.83SiO_2\cdot0.14Na_2O\times$ $0.07K_2O\cdot0.02CaO$ соотношение расходуемого количества гидросульфата и серной кислоты в выщелачивающем растворе должно составлять приблизительно 15:1. В связи с тем что используется избыток основного компонента в выщелачивающем реагенте, в нем может содержаться больше гидросульфата аммония, но абсолютное количество расходуемой серной кислоты должно соответствовать количеству щелочных и щелочноземельных металлов в обрабатываемом сырье.

На рис. 1 представлена предложенная и апробированная в лабораторных условиях принципиальная схема кислотно-солевой переработки глиноземсодержащего сырья, в которой для простоты не показан процесс выделения соединений калия и натрия, а также ряд других вспомогательных операций. Оценки материальных потоков даны для стационарного режима и только для разлагаемой части сырья. Формулами обозначены потоки твердых и газообразных веществ.

Процесс переработки включает следующие начальные стадии: 1 — выщелачивание при повышенной температуре (80–130°C в зависимости от вида сырья) и разделение горячей суспензии с отделением кремнезема и неразложившихся остатков сырья и получением маточного раствора III; 2 — охлаждение последнего с кристаллизацией квасцов, растворимость которых сильно зависит от температуры, и разделение холодной суспензии с получением маточного раствора IV и твердых квасцов; 3 — растворение квасцов в чистой воде. Раствор IV представляет собой смесь гидросульфата и сульфата аммония и содержит железо. Он подвергается описанной далее специальной процедуре разделения кислот и солей

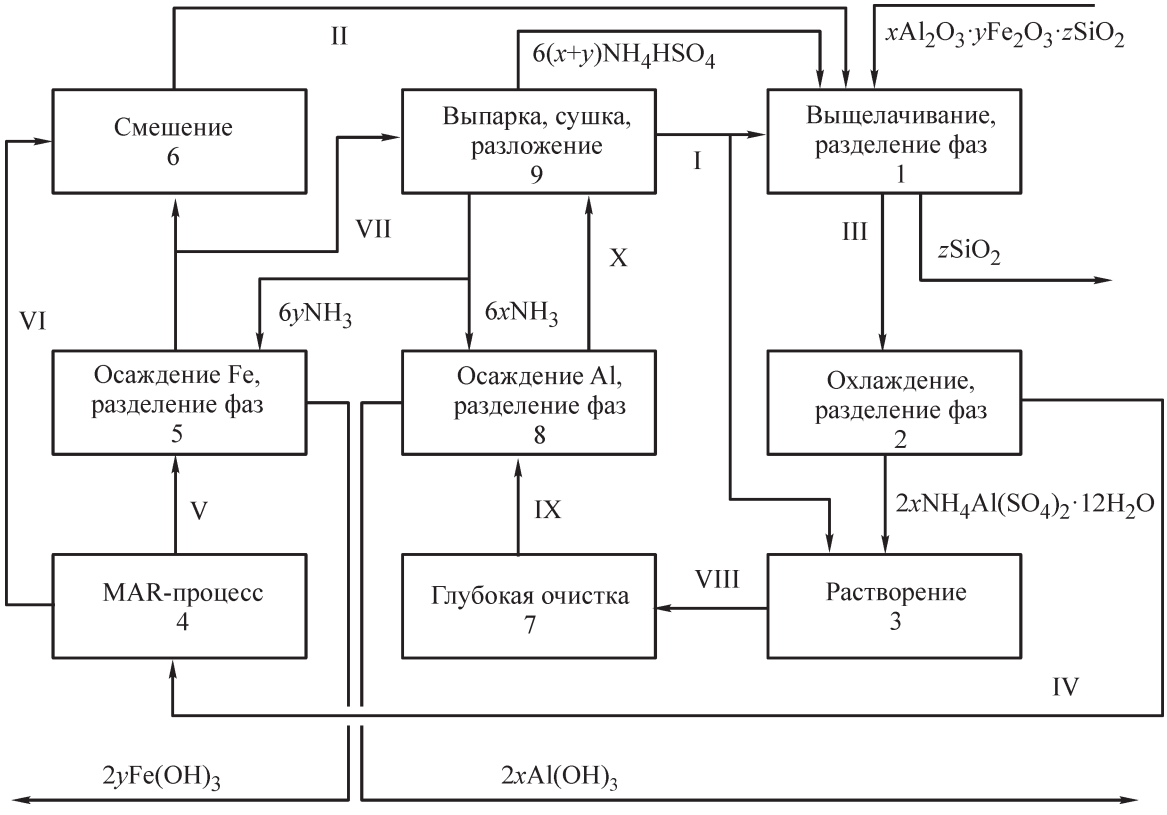

Рис. 1. Принципиальная схема гидросульфатного циклического процесса переработки глиноземсодержащего сырья.

Потоки: I — вода; II — оборотный раствор для выщелачивания, содержащий сверхэквивалентный избыток гидросульфата аммония; III — горячий маточный раствор 1; IV — холодный маточный раствор 2; V — раствор сульфата аммония; VI — раствор гидросульфата аммония и серной кислоты; VII — часть раствора сульфата аммония, обеспечивающая поток $(2x + 6y)(NH_4)_2SO_4$; VIII — водный раствор алюмоаммонийных квасцов; IX — очищенный раствор квасцов; X — раствор сульфата аммония, обеспечивающий поток $4x(NH_4)_2SO_4$.

(MAR-процессу) на стадии 4 с получением кислотной части — раствора гидросульфата аммония и серной кислоты и нейтральной части — раствора сульфата аммония, который на стадии 5 частично очищается осаждением аммиаком гидроксида железа, часть полученного раствора (VII) направляется на стадию 9, а часть смешивается на стадии 6 с кислотной частью с получением оборотного раствора гидросульфата аммония (II), возвращаемого на выщелачивание. Раствор квасцов VIII на стадии 7 подвергается глубокой очистке, из полученного очищенного раствора аммиаком осаждается гидроксид алюминия (8), суспензия разделяется, и маточный раствор X на следующей стадии (9) выпаривается, осадок сушится и разлагается (300°C) с получением аммиака и гидросульфата аммония, возвращаемого на стадию выщелачивания.

В реальном процессе проводится прокалка $Al(OH)_3$ при 650–750°C с получением глинозема. Кроме того, раствор X после осаждения гидроксида алюминия, содержащий примесь растворимых сульфатов щелочных металлов, после упаривания охлаждается для отделения сульфатов калия и натрия и только потом выпаривается досуха и термически разлагается на гидросульфат и аммиак, используемый в процессах осаждения. В балансе потоков такого процесса также следует учитывать образование нерастворимых сульфатов, в частности сульфата кальция, вместе с кремнеземом. Соответственно на стадию выщелачивания дополнительно подается расходуемая серная кислота в количествах, эквивалентных сумме потоков щелочных и щелочноземельных металлов.

Степень извлечения компонентов увеличивается с повышением температуры (табл. 2), однако эта зависимость имеет сложный характер. В целом из этих данных следует, что обработку нефелина и глины целесообразно проводить при атмосферном давлении в температурном интервале 90–98°C, в то время как переработку боксита следует проводить в автоклаве при температуре 120–130°C.

Результаты, полученные при использовании 40%-ного раствора гидросульфата аммония, не явля-

Таблица 2

Значения степени выщелачивания основных компонентов из глиноземсодержащего сырья различного типа при использовании 40%-ного раствора гидросульфата аммония с добавкой серной кислоты
Соотношение количеств твердой фазы и раствора т:ж = 1:10 (г/г), время — 4 ч

T, °C	Нефелин 40% NH_4HSO_4 + 1% H_2SO_4		Каолин 40% NH_4HSO_4 + 1% H_2SO_4		Боксит 40% NH_4HSO_4 + 0.2% H_2SO_4	
	Степень выщелачивания, %					
	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe
70	41	42	44	45	19	24
82	66	48	—	—	34	45
90	81	72	74	61	44	50
98	85	81	79	59	59	52
120	87	90	84	66	81	63
130	—	—	84	69	78	65
150	—	—	—	—	83	86

ются оптимальными и приведены в качестве примера. Концентрация основного выщелачивающего агента существенным образом влияет на другой важный фактор — распределение компонентов в различных фазах после осаждения квасцов. На рис. 2 представлены некоторые данные для процесса переработки нефелинового концентрата, а именно зависимости коэффициентов распределения компонентов между кристаллическими квасцами и раствором от суммарного содержания в выщелачивающем агенте сульфата и бисульфата аммония, пересчитанного на молярную концентрацию средней соли. Для их получения проводили анализы твердых фаз после отделения

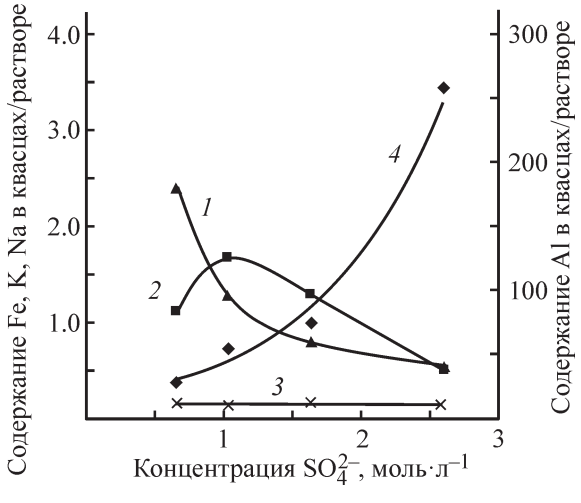

Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения компонентов между квасцами и маточным раствором 2 от концентрации сульфата в выщелачивающем растворе.
1 — K, *2* — Fe, *3* — Na, *4* — Al.

и высушивания квасцов в одинаковых условиях и равновесного маточного раствора после его отделения. Двойные соли алюминия и железа по-разному ведут себя с повышением концентрации равновесного (и соответственно исходного выщелачивающего) раствора. Коэффициент распределения алюминия почти экспоненциально повышается с концентрированием раствора. Для железа наблюдается небольшой экстремум, после которого коэффициент распределения начинает падать.

Из представленных результатов следует, что рационально применение более высокой концентрации раствора гидросульфата аммония в исходном растворе (чтобы суммарное содержание сульфата в равновесном растворе было больше 2.5 моль·л$^{-1}$). В этих условиях коэффициент распределения алюминия составляет более 250, что говорит о его количественном извлечении в твердую фазу квасцов. Коэффициент распределения железа может быть 0.5 и меньше. Это позволяет предложить схему, в соответствии с которой почти чистые алюмоаммонийные квасцы можно растворять в чистой воде и сразу получать растворы с содержанием железа, не превышающим долей процента от содержания алюминия, и далее подвергать такой раствор глубокой, например, сорбционной очистке для получения продукта требуемого качества. Это устраняет первый из принципиальных недостатков технологии Бюхнера, состоящий в необходимости проведения дополнительных стадий очистки для получения продукта требуемого качества.

Второй принципиальной недостаток классического гидросульфатного процесса состоит в использовании значительного избытка реагента, часть ко-

торого находится в обороте и возвращается в начало процесса. Это диктуется не только необходимостью повышения степени извлечения целевого компонента и уменьшения времени выщелачивания. Показанные на рис. 2 результаты свидетельствуют о том, что только при использовании высококонцентрированного реагента возможно количественное выделение относительно чистых алюмоаммонийных квасцов. При этом причины гидродинамического характера не позволяют уменьшить объем выщелачивающего агента обратно пропорционально его концентрации. Основное количество железа и других примесей содержится в горячем маточном растворе III, затем в соответствии с рассмотренными выше закономерностями накапливается в растворе IV, в том числе в форме железоаммонийных двойных сульфатных солей. Выделение железа и других примесей можно осуществить осаждением их гидроксидов аммиаком, при этом основную часть железа можно осадить при повышении показателя кислотности до значения pH 5.5. Однако проведение процесса прямого осаждения гидроксидов из раствора IV, содержащего большой избыток гидросульфата аммония, требует расхода количества аммиака, эквивалентного этому избытку. Весь имеющийся в растворе гидросульфат аммония переходит в нейтральную соль, которую затем необходимо прокалить для рекуперации выщелачивающего агента — гидросульфата аммония. Очевидно, что прямое выделение железа приводит к нерациональным расходам вещества и энергии. Для решения этой проблемы требуется метод, позволяющий сначала разделить кислую соль на кислоту и нейтральный сульфат аммония, осадить из нейтральной части гидроксид железа и соосаждающиеся с ним примеси, а затем объединить кислый и нейтральный растворы. Принципиальная возможность разделения гидросульфата аммония в растворе на сульфат и кислоту впервые была показана в работах [14, 15] с помощью предложенного нами модифицированного метода удерживания кислоты (Modified Acid Retardation — MAR) [12, 13]. Разделение проводится за счет ситового эффекта — различия в размерах гидратированных ионных пар солей и молекул кислот из концентрированных растворов на нанопористых сорбентах: гелевых анионитах или сверхсшитом полистироле. Стадия разделения включена в общий циклический процесс, как показано на рис. 1.

В процессе, схема которого показана на рис. 3, используется сильноосновный гелевый анионит с порами менее 5 нм, переведенный в сульфатную форму, чтобы исключить какие-либо ионообменные реакции. По сути используется ситовой нанопористый реактор, в котором нет химических реакций. На первой стадии процесса (I) перерабатываемый раствор, содержащий гидросульфат аммония, пропускается снизу вверх через колонну, при этом кислота удерживается, а раствор сульфата с небольшой примесью кислоты (pH 3) проходит через загрузку. На второй стадии (II) через колонну пропускается сильноразбавленный раствор серной кислоты (pH 2) в направлении сверху вниз с вытеснением существенно более концентрированного раствора серной кислоты в смеси с гидросульфатом аммония. Затем процесс повторяется, для его осуществления не требуется использование химических реагентов, кроме небольших количеств серной кислоты, составляющих менее 1–2% от кислоты, содержащейся в основном потоке.

Пример повторяющегося циклического процесса разделения компонентов в системе $NaHSO_4$–Na_2SO_4–H_2SO_4 в колонне с гелевым анионитом в лабораторном масштабе представлен на рис. 4. Для наглядности выходные кривые железа и алюминия приведены с 10-кратно увеличенными значениями концентраций. Из колонны сначала выходит разбавленный (pH 2) раствор серной кислоты, оставшийся с предыдущего цикла и возвращаемый для использования в следующем цикле, затем раствор сульфата аммония (I′), направляемый на выделение железа и других примесей аммиаком, после этого выходят смешанные растворы (I″) и (II′) с составом, близким к исходному перерабатываемому раствору, в связи с чем они возвращаются

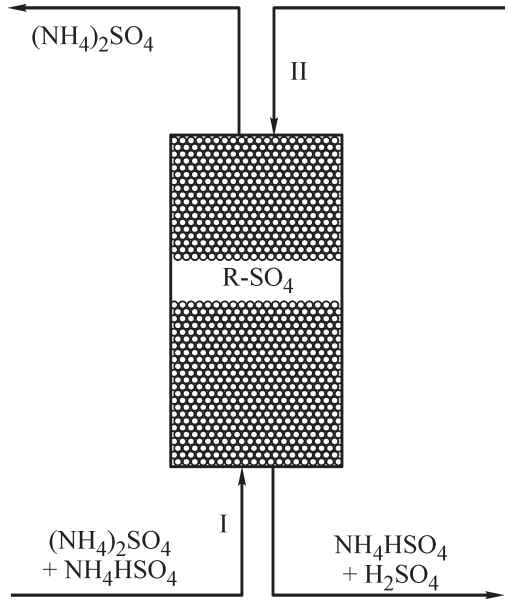

Рис. 3. Схема осуществления MAR-процесса.
I — сорбция, II — десорбция сильноразбавленным раствором кислоты.

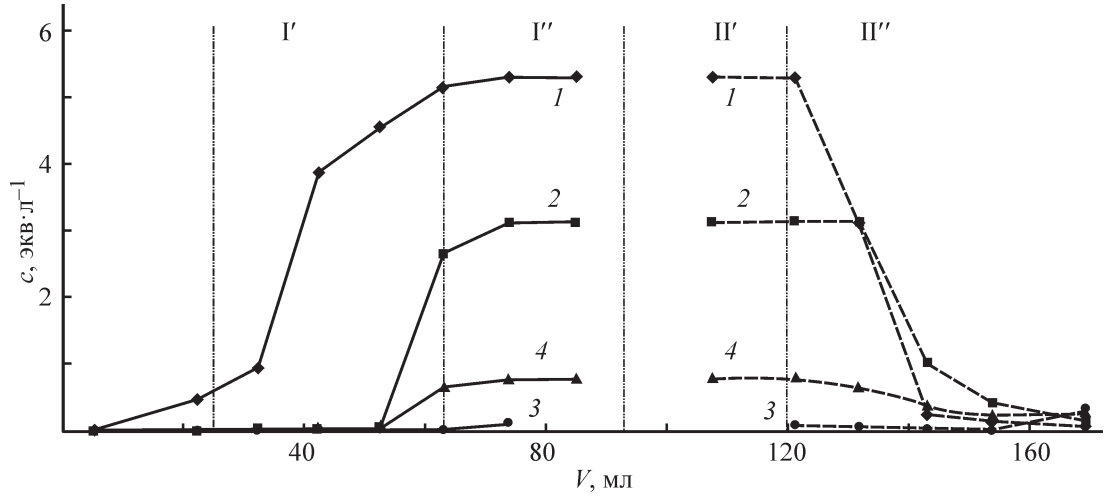

Рис. 4. Разделение компонентов модифицированным методом удерживания кислоты после отделения алюминиевых квасцов из раствора разложения нефелина на сильноосновном анионите АВ-17х8 в сульфатной форме.

T = 65°С, $V_{ионита}$ = 45 мл, $S_{сеч}$ = 2.5 см^2, скорость пропускания раствора — 60 мл·ч$^{-1}$.
1 — аммонийная соль $(NH_4)_2SO_4$ или NH_4HSO_4, *2* — H_2SO_4, *3* — Al (c·10), *4* — Fe (c·10).
I — разделение; II — вытеснение.

на вход в колонну. На последнем этапе получается сильнокислая смесь серной кислоты и раствора гидросульфата аммония, которые в итоге возвращаются на стадию 6 (рис. 1) для приготовления выщелачивающего агента, используемого в следующем цикле.

Алюмоаммонийные квасцы после их выделения имеют состав, характеризующийся соотношением массового содержания компонентов Al:Fe = = (40–60):1 в зависимости от используемого сырья. Для дальнейшей очистки квасцы растворяют в чистой воде (конденсате после выпарных аппаратов), как показано на рис. 1. Среди возможных вариантов глубокой очистки такого раствора нами был выбран сорбционный метод селективного выделения железа на хелатообразующей ионообменной смоле с аминометиленфосфоновыми функциональными группами. Выходные кривые сорбции, представленные на рис. 5, свидетельствуют о том, что алюминий, несмотря на его избыточную концентрацию, практически не поглощается сорбентом. На рисунке показаны выходные кривые полного (доведенного до равновесия) сорбционного процесса. В реальной технологии процесс останавливается после «проскока» железа на определенном уровне, отвечающем требованиям по чистоте к конечному продукту — глинозему. Десорбция железа из сорбента для его повторного использования проводится раствором серной кислоты (рис. 6). При содержании алюминия в исходном растворе, почти на 2 порядка превышающем содержание железа, на колонке сорбируется (и теряется) количество алюминия, сравнимое с количеством железа.

Использование данного сорбционного метода позволяет получать раствор, из которого при воздействии аммиака при pH > 6 выделяется высокочистый гидроксид алюминия. Прокалка последнего при 600°С позволяет получить конечный продукт (γ-Al_2O_3), соответствующий требованиям к глинозему квалификации Г00. Пример состава получаемого продукта показан в табл. 3.

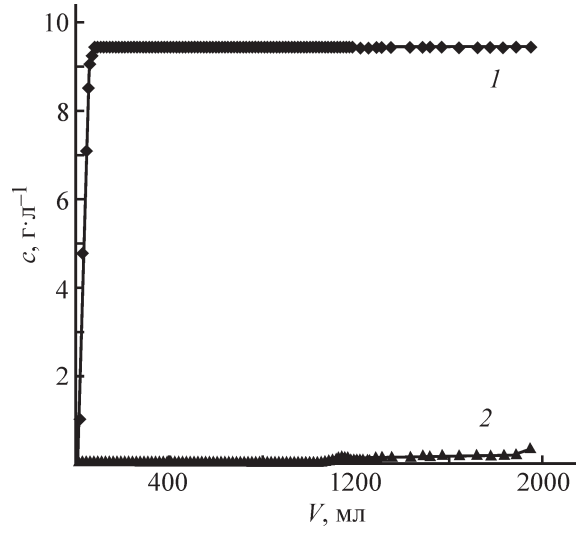

Рис. 5. Сорбция железа хелатообразующим ионитом ІОХ С-500 из водного раствора квасцов с c(Fe) = 0.3 и c(Al) = 16.42 г·л$^{-1}$.

$V_{ионита}$ = 38 мл, $S_{сеч}$ = 3.5 см^2, скорость пропускания раствора — 200 мл·ч$^{-1}$.
1 — Al, *2* — Fe.

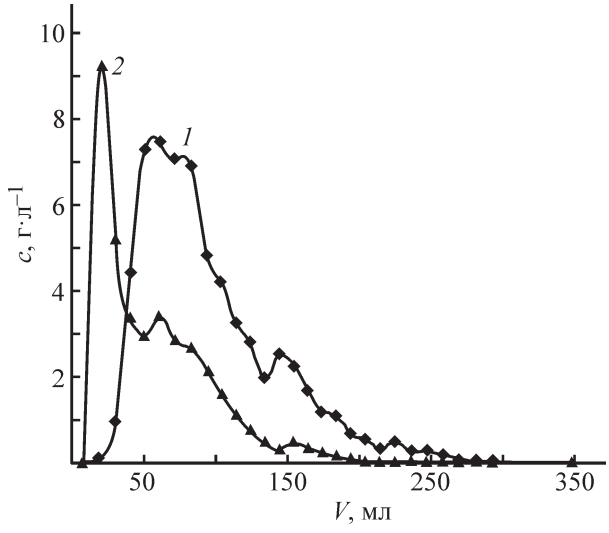

Рис. 6. Десорбция компонентов 1 н раствором серной кислоты после отработки ионита ІОХ С-500.
Скорость пропускания раствора — 80 мл·ч$^{-1}$.
1 — Al, *2* — Fe.

Некоторые общие (расчетные) технико-экономические показатели предложенного гидросульфатного процесса по затратам химических реагентов, а также тепловой энергии показывают его перспективность, в частности, в сравнении с показателями действующих в нашей стране производств по переработке нефелинового концентрата. Наиболее важным, на наш взгляд, преимуществом предлагаемого процесса, в котором обеспечивается замкнутый цикл с рекуперацией выщелачивающего реагента, является отсутствие необходимости перевозок сырьевых материалов или химических веществ на дальние расстояния, что имеет большое значение для развития промышленности в регионах Арктики.

Таблица 3

Состав конечного продукта, глинозема, после прокалки гидроксида алюминия

Примесь	Массовая доля примеси, %	
	глинозем марки Г-00	пример образца
SiO_2	0.02	0.010
Fe_2O_3	0.03	0.025
$TiO_2 + V_2O_5 + Cr_2O_3 + MnO$	0.01	0.011
ZnO	0.01	0.008
P_2O_5	0.002	< 0.001
$Na_2O + K_2O$	0.4	0.14

Выводы

Возможно осуществление кругового процесса переработки глиноземсодержащего сырья с использованием гидросульфата аммония, в котором реализуется замкнутый цикл по гидросульфату аммония. Переработку боксита рационально осуществлять в автоклавном режиме в температурном интервале 120–130°С, в то время как нефелиновый концентрат и каолиновую глину можно перерабатывать при атмосферном давлении при 90–100°С. При выделении двойных аммонийных солей из кислых растворов наблюдается противоположно направленная зависимость распределения алюминия и железа от концентрации сульфата. Макрокомпонент количественно и селективно выделяется в твердую фазу при повышении концентрации раствора. Для разделения компонентов может быть использован модифицированный метод удерживания кислоты (MAR-процесс), основанный на разделении кислот и солей в нанопористом реакторе, что позволяет существенно уменьшить расходы реагентов. Сорбционный метод глубокой очистки от железа растворов алюмоаммонийных квасцов позволяет получить конечный продукт, соответствующий требованиям к металлургическому глинозему.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН I.55П «Арктика — научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития (2018–2019)».

Конфликт интересов

Р. Х. Хамизов входит в редакционную коллегию Журнала прикладной химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Хамизов Руслан Хажсетович, д.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8146-8910
Зайцев Виктор Анатольевич, к.г.-м.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5599-5760
Груздева Александра Николаевна, к.х.н.,
ORCID: http://orcid.org/0000-0003-4838-558X
Крачак Анна Наумовна, к.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3056-3723
Ларова Ирина Григорьевна,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6781-5138

Власовских Наталья Сергеевна, к.т.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6611-6669
Морошкина Лилия Петровна,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7118-2011

Список литературы

[1] Пат. РФ 2471010 (опубл. 2012). Способ извлечения алюминия и железа из глиноземистых руд.
[2] *Senyuta A. S., Panov A. V., Suss A. G., Layner Yu. A.* Innovative technology for alumina production from low-grade raw materials // Light Metals. 2013. P. 203–208. https://doi.org/10.1007/978-3-319-65136-1_36
[3] *Valeev D. V., Lainer Yu. A., Mikhailova A. B., Dorofievich I. V., Zhelezny M. V., Gol'dberg M. A., Kutsev S. V.* Reaction of bauxite with hydrochloric acid under autoclave conditions // Metallurgist. 2016. V. 60. N 1–2. P. 204–211. https://doi.org/10.1007/s11015-016-0274-y
[4] Pat. US 1493320 (publ. 1924). Process for manufacturing aluminum hydroxide.
[5] *Li L., Wu Y., Liu Y.* Extracting alumina from low grade bauxite with ammonium bisulfate leaching // Light Metals. 2014. P. 131–134. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48144-9_23
[6] *Khamizov R. Kh., Vlasovskikh N. S., Moroshkina L. P., Khamizov S. Kh*. Scientific grounds and prospects for closed-circuit processing of alumina-containing raw materials with the decomposition of salt and acid-salt types // Proceedings 32th Int. ICSOBA Conf. «New Challenges of Bauxite, Alumina and Aluminium Industry and Focus on China». 2014. P. 249–258.
[7] *Wang R.-C., Zhai Y.-C., Ning Z.- Q*. Thermodynamics and kinetics of alumina extraction from fly ash using an ammonium hydrogen sulfate roasting method // Int. J. Min. Metallurgy Mater. 2014. V. 21. N 2. P. 144–149. https://doi.org/10.1007/s12613-014-0877-x
[8] *Grim R. E*. Applied clay mineralogy // Science. 1962. V. 136. N 3519. P. 335–345. https://doi.org/10.1126/science.136.3519.870-a
[9] *Bayer G., Kahr G., Mueller-Vonmoos M.* Reactions of ammonium sulphates with kaolinite and other silicate and oxide minerals // Clay Minerals. 1982. V. 17. P. 271–283. https://doi.org/10.1180/claymin.1982.017.3.01
[10] *O'Connor D. J*. Alumina extraction from non-bauxitic materials. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1988. P. 159.
[11] *Yao Z. T., Xia M. S., Sarker P. K., Chen T*. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China // Fuel. 2014. V. 120. P. 74–85. https://doi.org/ 10.1016/j.fuel.2013.12.003
[12] *Khamizov R. Kh., Vlasovskikh N. S., Moroshkina L. P., Krachak A. N., Gruzdeva A. N., Khamizov S. Kh.* Acid retardation method of separation for closed–circuit processing of alumina-containing raw materials with the use of salt-acid digestion // Сорбцион. хроматогр. процессы. 2017. Т. 17. № 6. С. 31–36. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/448
[13] Пат. РФ 2574247 (опубл. 2016). Способ переработки глиноземсодержащего сырья и способ вскрытия глиноземсодержащего сырья при его переработке.
[14] *Khamizov R. Kh., Tikhonov N. A., Krachak A. N., Gruzdeva A. N., Vlasovskikh N. S*. Separation of concentrated acid and salt solutions in nanoporous media as the basis for a new technology of processing of phosphorus-containing raw materials // Geochem. Int. 2016. V. 54. N 13. P. 1223–1238. https://doi.org/10.1134/S0016702916130085
[15] *Хамизов Р. Х., Когарко Л. Н., Власовских Н. С., Морошкина Л. П., Крачак А. Н., Груздева А. Н., Зайцев В. А*. О возможности разделения бисульфата аммония на сульфат и кислоту в циклическом процессе солевой переработки глиноземсодержащего сырья // ДАН. 2018. Т. 481. № 2. С. 166–168. https://doi.org/10.31857/S086956520001196-8 [*Khamizov R. Kh., Kogarko L. N., Vlasovskikh N. S., Moroshkina L. P., Krachak A. N., Gruzdeva A. N., Zaytsev V. A*. On the possibility of separation of ammonium bisulfate into sulfate and acid in the cyclic salt-type processing of alumina-containing raw materials // Doklady Chem. 2018. V. 481. N 1. P. 157–159. https://doi.org/10.1134/S0012500818070042].