Д. т. н. **И. Д. Кащеев**, к. т. н. **К. Г. Земляной** (✉), **К. О. Степанова**

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

УДК 546.623-31:669.712

КИСЛОТНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА (Обзор)

Рассмотрены требования к специальным глиноземам для керамической, электронной и огнеупорной промышленности. Приведены анализ и сравнение кислых методов получения глинозема с точки зрения эффективности, технологичности и безопасности производства. Оценены риски кислотных методов получения глинозема. Обосновано преимущество вариантов сернокислотного метода.

Ключевые слова: *глинозем, метод получения, технологичность, регенерация, безопасность, кислотостойкое исполнение.*

Оксид алюминия широко применяют во многих отраслях промышленности для изготовления разных видов керамических и огнеупорных изделий, носителей катализаторов, адсорбентов, наполнителей для резинотехнических и пластмассовых изделий [1–5]. Требования к металлургическому оксиду алюминия, массово получаемому отечественной промышленностью по вариантам метода Байера, регламентируются ГОСТ 30559–98 «Глинозем неметаллургический», который лимитирует содержание в нем щелочных оксидов (в пересчете на Na_2O) в целом не более 0,1 мас. %, а для производства некоторых видов катализаторов содержание щелочей не должно превышать 0,03 мас. % [6]. Между тем даже такие концентрации щелочных оксидов не позволяют производить из металлургического глинозема многие специальные виды керамики (электротехническую, бронекерамику, для электронной промышленности, прозрачную), что связано со способностью щелочных оксидов существенно ускорять рост кристаллов Al_2O_3 в процессе спекания и увеличивать их электропроводность [7, 8].

Проблема получения сверхчистого / бесщелочного дисперсного Al_2O_3 может решаться несколькими способами:

– перечисткой металлургического глинозема через тонкий помол в кислой среде (5–10 % HCl) с последующей многократной отмывкой в деионизированной воде [7, 9];

✉
К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

– обжигом металлургического глинозема в среде водорода [9];

– гарнисажной плавкой [10–13];

– получением из металлургического глинозема или технического гидрата глинозема кислых солей или квасцов [14–17];

– перекристаллизацией металлургического или технического глинозема в среде суперкритического водного флюида [18, 19];

– электрохимическим окислением алюминия, разложением алкооксидов, высокотемпературной обработкой оксида в галогеносодержащей атмосфере, а также предварительной очисткой алюмосодержащих соединений и их последующим разложением [20].

Довольно широко изучаются и распространены также кислые способы получения глинозема из природных алюмосиликатов и техногенных материалов [21–28], позволяющие изначально получать Al_2O_3, не содержащий щелочные катионы.

Существуют разнообразные методы получения чистого Al_2O_3 [6, 7]. Наиболее часто Al_2O_3 получают термическим разложением технического гидроксида или гидроксида, полученного гидролизом солей алюминия [8, 9]. В качестве солей алюминия чаще всего используют нитраты, хлориды или сульфаты, в том числе алюмоаммониевые квасцы [10], которые могут быть легко получены при переработке широко доступного минерального сырья — нефелинового концентрата. Однако получаемые оксиды алюминия не соответствуют требованиям по содержанию в них примесей щелочных элементов [11], что требует дополнительной операции по их очистке.

Если сравнивать два способа производства глинозема — щелочной и кислотный для переработки высококремнистого и железосодержащего сырья, в том числе техногенного, то наиболее

значительными преимуществами обладает кислотный, поскольку:

• появляется возможность устранения ряда ограничений на состав перерабатываемого сырья. Для применения могут быть задействованы различные источники высококремнистого и железистого глиноземсодержащего сырья, при этом практически не существует проблемы фильтрации высококремнистых растворов;

• из технологии исключаются относительно дорогие синтетические реагенты — сода/поташ и известняк;

• из технологии исключается передел высокотемпературной подготовки сырья — совместный обжиг / спекание глиноземистого сырья со щелочными или щелочноземельными материалами;

• из технологии может быть исключен передел предварительного обогащения глиноземистого сырья, поскольку основными загрязняющими высокоглиноземистое сырье компонентами являются кислотоупорные соединения (кварц, кварциты, шпинелиды), эффективно отделяющиеся уже на первом переделе;

• появляется возможность экономически эффективного извлечения из сырья редких и рассеянных элементов.

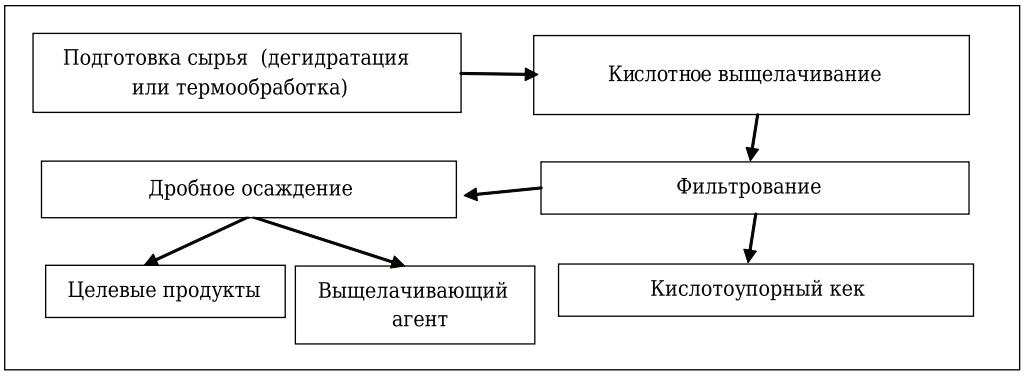
К недостаткам кислых методов можно отнести необходимость использования оборудования в специальном кислотостойком исполнении (большие затраты на оборудование); относительно высокую стоимость реагентов (кислот) в случае получения целевых продуктов в виде кислых солей и/или отсутствия в процессе регенерации рабочих растворов; необходимость повышенных мер безопасности на производстве и высокой культуры производства; более сложный передел очистки растворов целевого продукта от трехвалентных катионов. Общая схема извлечения оксида алюминия кислотным способом состоит из следующих основных переделов (см. рисунок).

Основной предварительной операцией подготовки глиноземистого сырья является термообработка, позволяющая разложить полностью или частично кристаллическую структуру природных гидратов и/или силикатов глинозема и ускорить процесс выщелачивания. Возможна также предварительная механохимическая активация алюмосодержащего сырья [29], позволяющая без использования термических процессов повысить эффективность разложения природного алюмосиликатного сырья.

Следовательно, конкурентоспособная кислотная технология переработки алюмосодержащего сырья должна обеспечивать вовлечение в технологический процесс ранее не использованных источников сырья, в том числе техногенных; наиболее полное вскрытие сырья; селективный перевод Al_2O_3 в раствор; упрощение операций очистки алюминиевой соли от примесей, а также создание замкнутых производственных циклов, исключающих потери в процессе производства, и получение ценных побочных продуктов, используемых в различных отраслях промышленности, что является существенным фактором в условиях постоянно ухудшающейся экологической обстановки.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СЕРНОКИСЛОТНЫМ СПОСОБОМ

Основная суть сернокислотных способов заключается в том, что исходное или предварительно термообработанное сырье обрабатывают серной кислотой или ее солями. Из сернокислых растворов после их очистки от железа (восстановлением железа в растворе или перекристаллизацией из раствора) выделяют сульфатные соли алюминия. Осаждение гидроксида алюминия из сульфатного раствора можно проводить аммиачным методом (осаждение раствором аммиака) [30–33], содовым методом (осаждение раствором карбоната натрия) [33–36] или карбамидным методом [37, 38]. Содовый метод приводит к загрязнению целевого продукта щелочами, а два остальных метода могут использоваться в промышленном производстве бесщелочного оксида алюминия. Аммиачный



Общая схема кислотного выщелачивания глиноземистого сырья

метод позволяет работать без дополнительных затрат тепла, он более быстрый и эффективный, но требует специального оборудования, работающего под разрежением, и цикла регенерации / утилизации образующегося в процессе осаждения раствора сульфата аммония. Карбамидный метод требует дополнительного подогрева реактора, он более медленный, но позволяет работать на более простом / дешевом оборудовании и без специальной защиты персонала и окружающей среды.

Переработка гидроксида алюминия в оксид заключается в обезвоживании (фильтрация, центрифугирование) и в термообработке осадка. Температура и условия термообработки влияют на дисперсный и фазовый составы получаемого оксида алюминия. Возможен вариант прямого разложения водного осадка в факеле, который позволяет получать более дисперсные продукты, но связан с бóльшими энергозатратами [39].

Основными преимуществами использования сернокислотного метода являются: сравнительно низкая цена серной кислоты; легкость регенерации рабочего выщелачивающего раствора; легкость утилизации сернокислотного раствора с получением товарных продуктов (гипс); значительный опыт по защите от коррозии, накопленный в сернокислотном производстве.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СОЛЯНОКИСЛОТНЫМ СПОСОБОМ

От сернокислотного солянокислотный способ получения оксида алюминия отличается, кроме основного реагирующего реагента, процессами обезжелезивания и получения готового Al_2O_3 [23, 28, 40, 41]. При солянокислотном способе очистка растворов от железа может осуществляться:

– удалением хлорного железа экстракцией изопропиловым эфиром;

– высаливанием кристаллов хлористого алюминия хлористым водородом;

– сочетанием двух указанных способов, т. е. экстракцией и высаливанием;

– переработкой смеси оксидов алюминия и железа по упрощенной схеме Байера или способом спекания с содой;

– электрохимическим разделением;

– восстановлением железа в растворе до Fe^{2+} и селективным осаждением.

Основным преимуществом солянокислотных способов являются легкие условия регенерации кислоты в процессе термического разложения хлористого алюминия. Но несмотря на это такие способы имеют ряд существенных недостатков:

– высокая стоимость соляной кислоты;

– большое количество термических переделов;

– дорогостоящая операция охлаждения хлористоводородного газа;

– периодическое удаление части маточного раствора для вывода железа и других примесей;

– высокая агрессивность и большая летучесть соляной кислоты, что требует не только специальных оборудования и технологических решений, но и высокой культуры производства.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ АЗОТНОКИСЛОТНЫМ СПОСОБОМ

Исследованию возможности азотнокислотного способа разложения алюмосиликатного сырья посвящено много работ [21, 42–47]. Основными преимуществами азотной кислоты как реагента для выщелачивания являются:

– большая избирательность в растворении и, соответственно, меньшая чувствительность азотной кислоты к качеству исходного сырья по сравнению с другими минеральными кислотами, что позволяет уже на первой стадии выщелачивания вывести из процесса бóльшую часть примесных минералов (титаномагнетиты, шпинелиды, сфены, полевые шпаты);

– более низкая температура терморазложения нитратов, что позволяет снизить энергоемкость производства;

– эффективные способы регенерации азотной кислоты из газовой / паровой фазы, что позволяет возвращать в процесс до 90 % использованной на первой стадии кислоты;

– меньшее число технологических операций и меньшие объемы материальных потоков;

– больший ассортимент получаемых продуктов и лучшие технико-экономические показатели их производства.

К недостаткам азотнокислого способа следует отнести:

– образование в процессе азотнокислотного выщелачивания кремнегеля, мешающего фильтрованию и промывке технологических растворов;

– невозможность использовать для выщелачивания растворы кислот концентрации более 50 % вследствие образования малорастворимых соединений алюминия, что уменьшает интенсивность вскрытия;

– большая агрессивность азотной кислоты по сравнению с серной по отношению к технологическому оборудованию, что требует больших затрат на антикоррозионную защиту оборудования и защитные мероприятия технологического процесса;

– трудоемкость процесса разделения твердых и жидких фаз пульп, появляющихся при азотнокислотном выщелачивании, вследствие высокой дисперсности образующейся твердой фазы, вязкости и плотности нитратных растворов алюминия и железа;

– невозможность полной очистки нитратных растворов алюминия от железа вследствие изоморфизма соединений алюминия и железа.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ФТОРИДНЫМИ СПОСОБАМИ

В последнее время все более доступными становятся фторидные методы переработки минерального сырья, что связано с развитием концепции замкнутого фторидного цикла, при котором фториды являются реагентом, в среде которого проходит химический процесс с регенерацией фторидов в конце процесса. Условием рентабельности фторидных технологий является использование фтора и фтороводорода в чистом виде или в виде более технологичного фторида и бифторида аммония [48, 49].

Физико-химические основы процессов переработки глиноземистого сырья с помощью фторидов аммония заключаются в различии свойств фторметаллатов аммония [50–54]. Гексафторсиликат аммония $(NH_4)_2SiF_6$ хорошо растворим в воде и отделяется фильтрованием от выпадающего при pH 5,5–6,0 шламового осадка, состоящего из гексафторалюмината $(NH_4)_3AlF_6$ и гексафторферрата аммония $(NH_4)_3FeF_6$, фторидов кальция, магния и других примесей. При pH 6,0–6,5 из шламового осадка выщелачивается растворимый в воде гексафторалюминат, который фильтрованием отделяется от труднорастворимого гексафторферрата аммония, фторидов кальция и магния. Примесные соединения щелочных металлов при гидрохимическом выщелачивании образуют фториды натрия и калия, хорошо растворимые в воде, которые на разных этапах также выделяются из реакционной массы. На следующем этапе гексафторсиликат и гексафторалюминат аммония подвергаются гидролизу в водно-щелочных растворах.

Гексафторсиликат аммония $(NH_4)_2SiF_6$ взаимодействует с аммиачной водой до образования осадка при pH 8–9. Затем осадок фильтрованием отделяется от раствора фторида аммония, который поступает на регенерацию. Гексафторалюминат аммония взаимодействует с аммиачной водой с образованием осадка $Al(OH)_3$. Затем осадок фильтрованием отделяется от раствора фторида аммония, который поступает на стадию регенерации. Шламовый осадок подвергается термообработке перегретым водяным паром с образованием оксида железа, а фториды кальция и магния не подвергаются пирогидролизу. Далее полученный осадок выщелачивают разбавленным раствором соляной кислоты с образованием раствора $FeCl_3$, который фильтрованием отделяется от нерастворимого в соляной кислоте остатка, состоящего из фторидов кальция и магния.

Основными преимуществами фторидных методов являются:

– возможность перерабатывать практически любые природные и / или техногенные материалы с получением чистых целевых продуктов;

– высокая степень извлечения продуктов из многокомпонентных смесей;

– относительно невысокая стоимость процесса за счет регенерации выщелачивающих агентов.

К недостаткам фторидных методов относятся:

– наличие вредных и опасных физических и химических производственных факторов, связанных с обращением в технологическом процессе вредных химических веществ 2–4-го классов, требующих большого количества дорогостоящих организационно-технических мероприятий, в том числе на уровне проектирования зданий, технологического оборудования и процессов;

– необходимость использования оборудования в специальном исполнении, стойком к воздействию фторидов, в том числе в газовой фазе (HF, F).

Таким образом, сравнение кислых способов получения бесщелочного чистого Al_2O_3 для керамической, электротехнической и огнеупорной промышленности показывает, что по сумме преимуществ и рисков / затрат на организацию и ведение процесса кислого выщелачивания глинозема из глиноземсодержащего сырья предпочтительнее сернокислотные способы. Это обусловлено:

– низкой стоимостью серной кислоты, являющейся многотоннажным отходом производства меди и никеля;

– высокой выщелачивающей способностью и селективностью как самой серной кислоты, так и ее кислых солей, позволяющей реализовывать экономически эффективные процессы;

– отработанными методиками разделения и дробного осаждения целевых продуктов из сульфатных растворов с регенерацией серной кислоты и /или ее кислых солей;

– возможностью проводить процессы выщелачивания и регенерации выщелачивающих агентов при относительно невысоких температурах, что позволяет реализовывать процессы в недорогом полимерном оборудовании и, соответственно, снижать затраты на само оборудование, на его обслуживание и на мероприятия по технике безопасности в процессе производства;

– широким ассортиментом промежуточных продуктов выщелачивания, являющихся товарными продуктами, позволяющими работать сразу на нескольких рынках, что улучшает экономические показатели производства.

Конечной стадией получения оксида алюминия из гидроксида, являющегося продуктом гидрохимического передела кислого выщелачивания, будет термообработка при температуре, обеспечивающей необходимые фазовый и дисперсный составы оксида алюминия, и при необходимости дополнительная обработка: модифицирование поверхности, тонкий и сверхтонкий помол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переработка алюмосодержащего высококремнистого сырья щелочным способом (способ Байера) по многим причинам нерациональна и не позволяет получать специальные глиноземы для целого ряда отраслей промышленности. Для такого сырья более перспективной является кислая технология, в которой могут применяться любая из минеральных кислот, их кислые соли и/или смеси.

С точки зрения организации экономически эффективного производства высокочистого оксида алюминия для керамической, электронной или огнеупорной промышленности наиболее перспективны варианты сернокислотного метода.

Библиографический список

1. ***Иванова, А. С.*** Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства / *А. С. Иванова* // Промышленный катализ в лекциях. — 2009. — № 8. — С. 7–61.

2. ***Гаврилова, Н. Н.*** Структурированный носитель на основе α-Al_2O_3 для мембранных катализаторов / *Н. Н. Гаврилова, Т. И. Круглая, М. А. Мячина* [и др.] // Стекло и керамика. — 2018. — № 1. — С. 29–35.

3. ***Hiaofu, Hu.*** Facile synthesis of ammonium aluminum carbonate hydroxide multilayered nano-fiber by using solid state reaction / *H. Hiaofu, L. Yunqi, L. Chenguang* // Adv. Mater. Res. — 2012. — Vol. 415–417. — P. 580–584.

4. ***Бюхель, Г.*** E-SY-1000 и E-SY-2000 — новые реактивные глиноземы для улучшения технологичности огнеупорных бетонов / *Г. Бюхель, И. Штиннессен, А. Бур* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 142–148.

5. ***Дороганов, В. А.*** Модифицирующие добавки и высокоплотные керамические композиты различного назначения с использованием искусственных керамических вяжущих / *В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Н. А. Перетокина* [и др.] // Региональная научно-техническая конференция по итогам ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимых Российским фондом фундаментальных исследований и Правительством Белгородской области : сб. докл. — 2016. — С. 126–139.

6. ***Корчуганова, Е. Н.*** Исследование выщелачивания водорастворимых примесей из технического гидроксида алюминия / *Е. Н. Корчуганова* // Вестник Восточноукраинского национального ун-та им. Владимира Даля. — 2014. — № 9 (216). — С. 15–18.

7. ***Кайнарский, И. С.*** Корундовые огнеупоры и керамика / *И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова.* — М. : Металлургия, 1981. — 168 с.

8. ***Верещагин, В. И.*** Функциональная керамика / *В. И. Верещагин, П. М. Плетнёв, А. П. Суржиков* [и др.] ; под ред. проф. В. И. Верещагина. — Новосибирск : ИНХ СО РАН, 2004. — 350 с.

9. ***Полубояринов, Д. Н.*** Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы / *Д. Н. Полубояринов, В. Л. Балкевич, Р. Я. Попильский.* — М. : Гос. изд-во лит-ры по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1960. — 232 с.

10. ***Polonskii, Yu. A.*** Obtaining high-purity fused refractory oxides / *Yu. A. Polonskii, E. R. Skue, V. I. Mogilenskii* [et al.] // Refractories. — 1973. — Vol. 14, № 7/8. — P. 422–424.

Полонский, Ю. А. Получение плавленых огнеупорных окислов высокой чистоты / *Ю. А. Полонский, Е. Р. Скуе, В. И. Могиленский* [и др.] // Огнеупоры. — 1973. — № 7. — С. 26–29.

11. ***Александров, В. И.*** Плавление тугоплавких диэлектрических материалов высокочастотным нагревом / *В. И. Александров, В. В. Осико, В. М. Татаринцев* // Приборы и техника эксперимента. — 1970. — № 5. — С. 222–225.

12. ***Бындин, В. М.*** Индукционный нагрев при производстве особо чистых материалов / *В. М. Бындин, В. И. Добровольская, Д. Г. Ратников.* — М. : Машиностроение, 1980. — 64 с.

13. ***Александров, В. И.*** Получение высокотемпературных материалов методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере / *В. И. Александров, В. В. Осико, А. М. Прохоров, В. М. Татаринцев* // Успехи химии. АН СССР. — 1978. — Т. 47, вып. 3. — С. 385–427.

14. ***Позин, М. Е.*** Технология минеральных солей / *М. Е. Позин.* — М. : Химия, 1970. — 792 с.

15. ***Ханамирова, А. А.*** Влияние условий получения гидроксидов и оксидов алюминия на спекание и свойства керамики / *А. А. Ханамирова* // Химический журнал Армении. — 2007. — № 4 (60). — С. 664–676.

16. ***Long, W.*** Characterization of activated alumina production via spray pyrolysis / *W. Long, Z. Ting'an, L. Guozhi* [et al.] // Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Series. — 2017. — P. 93–99.

17. ***Sizyakov, V. M.*** Efficiency of oxide compounds of magnesium in purification of alumina industry solutions from organic impurities / *V. M. Sizyakov, E. V. Tikhonova, M. V. Cherkasova* // Non-ferrous Metals. — 2013. — № 2. — P. 23–26.

18. ***Сударикова, Е. Ю.*** Получение прекурсоров и синтез из них порошков высокочистого оксида алюминия : автореф. дис. … канд. хим. наук: 05.17.01 / Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ. — М., 2009. — 22 с.

19. ***Шабалин, Д. Г.*** Структурные превращения гидроксида алюминия при гидротермальной, термопаровой и термической обработке : автореф. дис. … канд. хим. наук: 02.00.01 / Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. — М., 2008. — 24 с.

20. ***Панасюк, Г. П.*** Методы получения оксида алюминия высокой степени чистоты для выращивания кристаллов лейкосапфира (обзор) / *Г. П. Панасюк, Л. А. Азарова, В. Н. Белан* [и др.] // Химическая технология. — 2017. — № 9. —С. 393–400.

21. ***Лайнер, А. И.*** Производство глинозема / *А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер.* — М. : Металлургия, 1978. — 344 с.

22. ***Москвитин, В. И.*** Металлургия легких металлов / *В. И. Москвитин, И. В. Николаев, Б. А. Фомин.* — М. : Интермет Инжиниринг, 2005. — 416 с.

23. ***Лысенко, А. П.*** Электрохимическая технология получения гидроксида алюминия, включающая очистку алюмохлоридного раствора от железа / *А. П. Лысенко, Е. С. Кондратьева, С. Ю. Шиловский* // Цветные металлы. — 2018. — № 5. — С. 41–44.

24. ***Бричкин, В. Н.*** Промышленный синтез тонкодисперсного гидроксида алюминия при переработке алюминийсодержащего сырья / *В. Н. Бричкин, В. М. Сизяков, И. С. Облова, Д. В. Федосеев* // Цветные металлы. — 2018. — № 10. — С. 45–51.

25. ***Матвеев, В. А.*** Получение оксида алюминия с низким содержанием примесей на основе переработки алюмоаммониевых квасцов, выделенных из нефелина / *В. А. Матвеев, Д. В. Майоров* // Цветные металлы. — 2018. — № 11. — С. 45–50.

26. ***Римкевич, В. С.*** Комплексная переработка угольной золы ТЭЦ / *В. С. Римкевич, А. А. Пушкин, О. В. Чурушова* // Горный информ.-аналит. бюл. — 2015. — № 6. — С. 250–259.

27. **Пат. 2510365 РФ МПК C 01 F 7/02, B 09 B 3/00.** Способ получения металлургического глинозема с применением летучей золы, образующейся в кипящем слое / Чжаохуа Г., Цуньди В., Пэйпин Ч., Цзяньго Х., Цзюньчжоу Ч., Яньбинь С., Исинь Ч. ; патентообладатель Чайна Шэньхуа Энерджи Компани Лимитед КНР ; заявл. 27.04.11 ; опубл. 27.03.14, Бюл. № 9.

28. ***Балмаев, Б. Г.*** Кинетика высокотемпературного солянокислотного выщелачивания каолиновых глин восточносибирских месторождений в лабораторных и укрупненных условиях / *Б. Г. Балмаев, С. С. Киров, В. И. Пак, М. А. Иванов* // Цветные металлы. — 2018. — № 3. — С. 38–45.

29. ***Юсупов, Т. С.*** Новая концепция производства алюминия и его соединений из нетрадиционного алюмосиликатного сырья / *Т. С. Юсупов, Л. Г. Шумская* // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. — 2009. — № 2. — С. 96–101.

30. ***Коробочкин, В. В.*** Исследование непрерывной технологии геля гидроксида алюминия / *В. В. Коробочкин, Ю. Б. Швалев, В. И. Косинцев, Л. Д. Быстрицкий* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 2000. — Т. 43, вып. 3. — С. 82–86.

31. ***Наркевич, В. В.*** Разработка производства аммиачной корпускулированной гидроокиси алюминия / *В. В. Наркевич, Ф. Г. Исупов, В. В. Алфёров* // Адъюванты в вакцинно-сывороточном деле : сб. статей ; под ред. В.В. Наркевича. — М. : Медицина, 1975. — С. 92–94.

32. ***Аптикашева, А. Г.*** Формирование пористой структуры гидроксидов алюминия в условиях сульфатно-алюминатного способа осаждения : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Аптикашева А. Г. — Казань, 2005.

33. ***Шапиро, Н. И.*** Сравнительное изучение препаратов геля гидроксида алюминия / *Н. И. Шапиро, Л. С. Сафонова, М. И. Дудкина, К. В. Мачульская* // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. — 1970. — № 9. — С. 26–31.

34. **Пат. 2355638 РФ, МПК C 01 F 7/34.** Способ получения высокодисперсного гидрооксида алюминия / Синюта С. А., Давыдов И. В. ; патентообладатель — ОАО «Русал» ; заявл. 27.12.07 ; опубл. 20.05.09, Бюл. № 14.

35. ***Степанова, Е. В.*** Влияние условий осаждения на физико-химические характеристики геля гидрооксида алюминия / *Е. В. Степанова, Д. Е. Шварыгин, Ю. Б. Швалёв* // Изв. Томского политехн. ун-та. Технические науки. — 2004. — Т. 307, № 1. — С. 99–101.

36. ***Стась, Н. Ф.*** Зависимость свойств гидрооксида алюминия от способа его получения / *Н. Ф. Стась* // Современные проблемы науки и образования. — 2012. — № 3. — С. 121–128.

37. ***Кудрявцев, П. Г.*** Гомогенное осаждение гидратированного оксида и его применение для получения композиционных материалов [Электронный ресурс] / *П. Г. Кудрявцев* // Инженерный вестник Дона. — 2018. — № 3. Режим доступа : ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5046.

38. ***Потешкина, К. А.*** Разработка и исследование осадкогелеобразующего состава для повышения нефтеотдачи пластов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Потешкина К. А. — М., 2016.

39. ***Позин, М. Е.*** Технология минеральных солей. Ч. 1 / *М. Е. Позин*. — Л. : Химия, 1974. — 792 с.

40. ***Валеев, Д. В.*** Физико-химические основы получения глинозема и смешанных коагулянтов из бёмит-каолиновых бокситов солянокислотным автоклавным выщелачиванием : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 / Валеев Д. В. — М. , 2016.

41. ***Валеев, Д. В.*** Кинетика обезжелезнивания бёмит-каолинитовых бокситов соляной кислотой / *Д. В. Валеев* // XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием). Москва, 17–20 октября 2017 г. : сб. тр. — 2017. — С. 410, 411.

42. ***Лайнер, Ю. А.*** Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / *Ю. А. Лайнер*. — М. : Наука, 1982. — 194 с.

43. ***Вайтнер, В. В.*** Исследования азотнокислотной переработки алюмосиликатов для получения оксида алюминия : дис. ... канд. техн. наук / Вайтнер В. В. — Екатеринбург, 2004.

44. **Пат. 2202516 Российская Федерация.** Способ получения оксида алюминия / Калиниченко И. И., Вайтнер В. В., Березюк В. Г., Ващенко С. Д., Антаниади В. Г., Томилов С. А., Матвеев В. Ф. — № 22025161 ; заявл. 29.04.02 ; опубл. 20.04.03, Бюл. № 11.

45. *Матвеев, В. А.* Перспективы азотнокислотного метода переработки нефелина на глинозем / *В. А. Матвеев, В. И. Захаров, Д. В. Майоров* // Цветные металлы. — 2011. — № 11. — С. 72–74.

46. ***Onukwuli, O. D.*** Production of activated clay for bleaching of red palm oil / *O. D. Onukwuli, O. Ukwuoma, P. Igbokwe, L. E. Aneke* // Discovery and Innovation. — 1996. — Vol. 8, № 4. — P. 333–338.

47. ***Ajemba, R. O.*** Dissolution kinetics and mechanisms of reaction of Udi clay in nitric acid solution / *R. O. Ajemba, O. D. Onukwuli* // American Journal of Scientific and Industrial Research. — 2012. — Vol. 3, № 3. — P. 115–121.

48. ***Андреев, А. А.*** Фтораммонийные технологии в переработке минерального сырья / *А. А. Андреев, А. Н. Дьяченко* // Фторидные технологии : сб. тез. докл. всерос. науч.-практ. конф. — Томск : ТГПУ, 2009. — С. 87.

49. ***Римкевич, В. С.*** Эффективные технологии для переработки небокситовых руд / *В. С. Римкевич, Ю. Н. Маловицкий, С. А. Богидаев* [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2008. — № 2. — С. 34–40.

50. ***Римкевич, В. С.*** Перспективы комплексной переработки высококремнистых техногенных отходов тепловых электростанций / *В. С. Римкевич, А. А. Пушкин, И. В. Гиренко* // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. — 2015. — Т. 17, № 5. — С. 304–309.

51. ***Дьяченко, А. Н.*** Разделение кремний-железо-медноникелевого концентрата фтороаммониевым методом на индивидуальные оксиды / *А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко* // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2007. — Т. 311, № 3. — С. 38–41.

52. Справочник химика / Редкол. : Б. П. Никольский и др. — 3-е изд., испр. — Л. : Химия, 1971. — Т. 2. — 1168 с.

53. ***Мельниченко, Е. И.*** Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония / *Е. И. Мельниченко, Д. Г. Эпов, Г. Ф. Крысенко* [и др.] // Журнал прикладной химии. — 1996. — Т. 69, вып. 8. — С. 1248–1251.

54. ***Мельниченко, Е. И.*** Испарение $(NH_4)_2SiF_6$ в присутствии SiO_2 / *Е. И. Мельниченко, Г. Ф. Крысенко, М. Н. Мельниченко* // Журнал неорганической химии. — 2006. — Т. 51, № 12. — С. 33–37. ■

Получено 23.04.19
© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, К. О. Степанова, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ