

МЕТАЛЛУРГИЯ

Научная статья
УДК 621.923:621.922
EDN: ZJTACR
DOI: 10.21285/1814-3520-2023-3-583-597



Производство глинозёма: исторические этапы развития, проблемы и пути их решения. Часть 1.

В.Н. Бричкин^{1✉}, В.В. Васильев², Р.И. Максимова³

¹⁻³Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

Резюме. Цель – уточнение известных исторических этапов производства алюминия и глинозёма до перехода к современной отраслевой структуре с использованием электрометаллургического способа Эру-Холла и их технической значимости в контексте современного металлургического комплекса. Анализ исторических этапов формирования научного знания о глиноземе, алюминии и технологии их производства при использовании химических способов получения металлического алюминия, включая классификацию и технический анализ используемых технологических процессов, и их сырьевой базы. Показано, что формирование научного знания о глиноземе и алюминии преимущественно связано с практической потребностью использования квасцов и отчасти глинистых минералов. Высокая термодинамическая устойчивость соединений алюминия и отсутствие дешевых источников электроэнергии с момента целенаправленного поиска методов его получения в элементарном состоянии и практически до 90-х годов XIX в. являются причинами развития и применения металлургических способов, пионером освоения которых стал Анри Сент-Клер Девиль и его коллеги. Установлено, что с 1854 по 1890 г. производство алюминия химическим способом было связано с использованием двойного хлорида ($\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$), природного криолита или синтезированных фтористых солей. В качестве исходных материалов в этот период использовались готовые технические реагенты (сульфат алюминия, аммиачные квасцы, гидроксид алюминия) и природное сырьё (криолит, боксит, глина), а добыча и переработка боксита были преимущественно связаны с производством квасцов и сульфата алюминия, потребляемых легкой промышленностью. Несмотря на ограниченный спрос в чистом оксиде алюминия на этапе металлургического получения алюминия, движущей силой развития современных технологий производства глинозёма стала потребность в химической продукции, что обеспечило разработку и освоение технологических процессов переработки бокситов, составляющих основу металлургического комплекса с получением алюминия способом Эру-Холла.

Ключевые слова: производство глинозёма и алюминия, исторические этапы развития, сырьё, технологии, исследования и разработки, проблемы и пути их решения.

Для цитирования: Бричкин В.Н., Васильев В.В., Максимова Р.И. Производство глинозёма: исторические этапы развития, проблемы и пути их решения. Часть 1 // iPolytech Journal. 2023. Т. 27. № 3. С. 583–597. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2023-3-583-597>. EDN: ZJTACR.

METALLURGY

Original article

Alumina production: Historical development, issues, and solutions. Part 1.

Vyacheslav N. Brichkin^{1✉}, Vladimir V. Vasiliev², Regina I. Maksimova³

¹⁻³Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

Abstract. This study focuses on documenting the historical stages of aluminium and alumina production prior to the transition to a modern industry structure, involving the Hall-Héroult electrometallurgical process, and their technical significance for the contemporary metallurgical complex. It highlights the significance of these stages in the development of scientific knowledge related to alumina, aluminium, and their production technology when using chemical methods for obtaining metallic aluminium. The analysis includes aspects, such as classification, technical evaluation of the processes, and the raw material base. It is shown that the formation of scientific knowledge regarding alumina and aluminium is

mainly associated with the practical need for using alum and, to some extent, clay minerals. Since the commencement of deliberate research into methods for aluminium production in its elemental state and virtually until the 1890s, aluminium was primarily produced using the metallothermic methods pioneered by Henri St. Clair Deville and his colleagues due to the high thermodynamic stability of aluminium compounds and the absence of affordable energy sources. It was found that from 1854 to 1890, the production of aluminium by chemical method was associated with the use of sodium aluminium chloride ($\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$), natural cryolite, or synthesised fluoride salts. Available technical reagents (aluminium sulphate, ammonia alum, and aluminium hydroxide), along with natural raw materials (cryolite, bauxite, and clay), were used as source materials in this period. The extraction and processing of bauxite were primarily associated with the production of alum and aluminium sulphate consumed by light industry. Although the demand for pure aluminium oxide was limited during the metallothermic production of aluminium, the driving force behind the advancement of modern technologies for alumina production was the demand for chemical products. This demand led to the development of technology for processing bauxite, which forms the foundation of the metallurgical complex in aluminium production using the Hall-Héroult electrometallurgical method.

Keywords: production of alumina and aluminum, historical stages of development, raw materials, technologies, research and development, problems and ways to solve them

For citation: Brichkin V.N., Vasiliev V.V., Maksimova R.I. Alumina production: Historical development, issues, and solutions. Part 1. *iPolytech Journal*. 2023;27(3):583-597. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2023-3-583-597>. EDN: ZJTACR.

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня производство алюминия представляет собой сложившуюся профессиональную сферу деятельности, в которую вовлечены многие тысячи специалистов, а потребителями ее продукции, бесспорно, является все население Земли, что позволило ввести в качестве одного из показателей экономической эффективности годовое потребление алюминия на душу населения^{4,5}. Хорошо известным фактором экономического благополучия государства является наличие собственного производства алюминия, которое стимулирует развитие национальных экономик, проявляется в расширении клуба стран, обладающих такими технологиями, и демонстрирует впечатляющий рост мирового производства и потребления алюминия^{4,5} [1–7]. Это позволяет говорить не только об инновационном и техническом феномене производства алюминия, но и культурно-историческом аспекте в контексте общих закономерностей, принципов и тенденций его развития. Часть возникающих при этом вопросов известна с достаточно ранних этапов получения алюминия, другие проявились заметно позже как отражение постиндустриального периода развития общества, но большинство из них не имеют простых технических решений в условиях реальной экономики, что вызывает необходимость проведения дальнейших систематических исследований и разработок [4–19]. Несмотря на значительное количество публикаций

по всему комплексу историко-технических аспектов производства глинозёма и алюминия, некоторые из них сохраняют известную ограниченность при рассмотрении, как в отечественной, так и зарубежной литературе, что вызывает необходимость внесения соответствующих уточнений. При этом заметные сложности возникают не только при анализе начальных этапов развития производства алюминия, но и относительно более поздних периодов, попытке преодоления которых посвящено данное исследование, основной задачей которого является уточнение известных исторических этапов производства алюминия и их технической значимости в контексте современного металлургического комплекса.

НАЧАЛЬНЫЕ ЭТАПЫ ИЗУЧЕНИЯ И ОТКРЫТИЯ АЛЮМИНИЯ

Глубина исторического отсчета для знакомства человечества со свойствами природных и синтезированных соединений алюминия практически не имеет ограничений, так как природные алюмосиликаты составляют основу земной коры и вольно или невольно люди сталкивались с соответствующими горными породами и минералами [20]. Это дает основание значительному количеству авторов отнести начальный период изучения и накопления информации о соединениях алюминия и их свойствах на многие сотни лет, а то и тысячелетия до нашей эры⁵ [2, 21].

⁴Алюминий // Википедия (wikipedia.org) [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%B%D1%8E%D0%BC%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D0%B9> (24.02.2023).

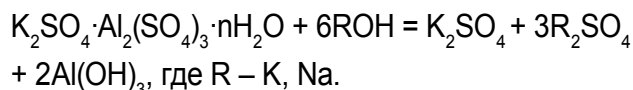
⁵History of aluminium // Wikipedia. [Электронный ресурс]. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_aluminium (24.02.2023).

К сожалению, этот эмпирический этап достаточно далек по своим признакам и принципам от научных методов исследования и не позволяет выделить того первооткрывателя, который одним из первых проник в природу соединений алюминия. В этом отношении одно из ранних наблюдений, связанных с вяжущими свойствами природных алюмокалиевых квасцов, стало основанием для их латинского наименования «алюмен» (alūmen) – вяжущий, а также их искусственного получения при переработке алунитовых пород (фр. alunite – квасцы).

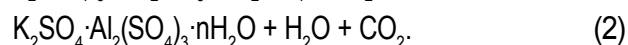
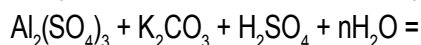
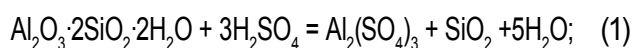
Именно массовое применение квасцов в качестве востребованного реагента при окрашивании тканей, выделке кож, травлении металлических поверхностей, в качестве антипирена при окраске деревянных конструкций для придания им огнестойкости, в медицине и в других целях обеспечили интерес к их составу среди исследователей эпохи Возрождения, а затем и эпохи Просвещения. Это обеспечило постепенное накопление и уточнение представлений о химической природе квасцов, что позволило целому ряду исследователей высказаться об оригинальной природе оксида неизвестного металла (земли) в их составе. Первым задокументированным упоминанием можно считать описание исследований, выполненных примерно в 1530 г. швейцарским алхимиком и универсальным естествоиспытателем эпохи высокого Возрождения Парацельсом⁶ (нем. Philippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim)⁵. Последователь Парацельса немецкий врач и химик Андреас Либавий (лат. Andreas Libavius) в 1595 г. показал идентичность кислоты в составе железного и медного купороса с кислотой в квасцах, но отличие в образующей их земле. По-видимому, близость этой земли по своим свойствам к компонентам глины, установленная Либавиусом, стала основанием для ее названия «глинозем» (нем. das Tonerde – глинистая земля). Последующие исследования в эпоху Просвещения позволили подтвердить отличие глинозёма по своей природе от кремнезема, извести и мела⁵.

В этой связи приоритет в синтезе и понимании оригинальной химической природы оксида алюминия может быть отдан немецкому врачу

и химику И.Г. Потту (нем. Johann Heinrich Pott), который в 1746 г., работая над усовершенствованием технологии производства фарфора на Майсенской мануфактуре в Саксонии, синтезировал гидроксид алюминия и показал его идентичность с землей в составе каолина⁵ [1, 22]:



Следующий существенный шаг был сделан немецким химиком А.С. Маргграфом (нем. Andreas Sigismund Marggraf), который в 1754 г. синтезировал квасцы с использованием глины, серной кислоты и поташа, что делает его одним из первооткрывателей химической природы глинозёма и по сути кислотного способа переработки алюмосиликатов⁵:

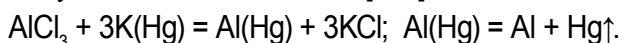


Правильная формула оксида алюминия (Al_2O_3) и, соответственно, глинозёма, была установлена немецким химиком Э. Мичерлихом (нем. Eilhard Mitscherlich) в 1821 г., что позволило шведскому химику Й.Я. Берцелиусу (швед. Jöns Jakob Berzelius) установить атомный вес металла⁵ – 27.

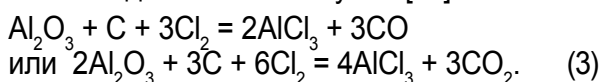
Таким образом, открытие глинозёма (оксида алюминия), его получение, изучение природы и свойств, безусловно, носит характер коллективного многолетнего исследования, которое в полной мере подготовило последующее выделение алюминия в элементарном состоянии. При этом необходимо обратить внимание на то, что отправной точкой в этих исследованиях были именно квасцы, измененное латинское наименование которых (aluminum) было предложено британским химиком, физиком, геологом и основателем электрохимии Хемфри Дэви (англ. Humphry Davy) в качестве названия еще не полученного нового металла (алюминия). Несмотря на использование гидроксида алюминия для электрохимического восстановления, Хемфри Дэви⁷ не удалось получить алюминий в виде индивидуального металла, так как в ходе высокотемпературного процесса образовался сплав с железным катодом. Прорыв в получе-

⁶Парацельс // Википедия (wikipedia.org). [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B0%D1%80%D0%B0%D1%86%D0%B5%D0%BB%D1%8C%D1%81> (28.02.2023).

нии металлического алюминия произошел в 1825 г. и был связан с использованием хлористого алюминия и амальгамы калия в опытах датского физика Ганса Эрстеда (дат. Hans Christian Ørsted), а предложенный им химический принцип восстановления алюминия на многие десятилетия определил технологию получения этого металла⁵ [1–3]:



При этом Эрстед использовал безводный хлористый алюминий, впервые полученный им в 1825 г. пропусканием хлора над нагретой смесью оксида алюминия и угля⁸ [23]:



До настоящего времени идут споры о чистоте полученного Гансом Эрстедом алюминия с учетом примеси непрореагировавшего калия и, соответственно, о первенстве его получения. Так как Эрстед не был обеспокоен приоритетом открытия, то в 1827 г. он

дал разрешение на проведение дальнейших исследований немецкому химику Фридриху Вёлеру (нем. Friedrich Wöhler), который стал пионером изучения свойств алюминия. Первоначальные неудачи Вёлера в получении алюминия по методу Эрстеда не остановили его, и он продолжил эксперименты, заменив амальгаму калия металлическим калием в качестве восстановителя. С учетом высокой занятости лишь в 1845 г. Вёлеру удалось получить алюминий в виде расплавленных блестящих шариков (нем. in geschmolzenen blanken Kugeln) общей массой 66 мг, что позволило изучить его физические и химические свойства⁹, рис. 1.

Этими исследованиями в значительной степени была подготовлена возможность укрупненного получения алюминия и создания коммерчески состоятельного производства в связи с рядом привлекательных свойств, которыми обладает алюминий.

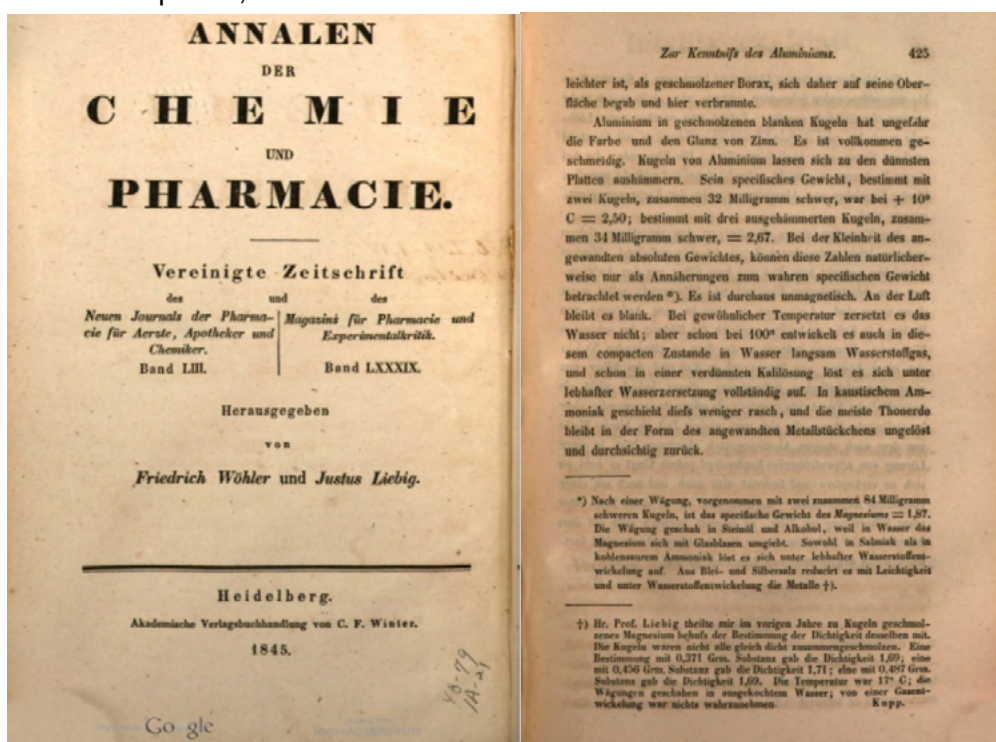


Рис. 1. Статья Фридриха Вёлера «Zur Kenntniss des Aluminiums», изданная в «Хрониках химии и фармацевтики» (нем. *Annalen der Chemie und Pharmacie*). О получении и изучении им металлического алюминия (по материалам – сноска 9)

Fig. 1. Friedrich Wöhler's article "Zur Kenntniss des Aluminiums" published in the *Chronicles of Chemistry and Pharmaceutics* (German: *Annalen der Chemie und Pharmacie*) on his production and study of metallic aluminum (based on footnote 9)

⁷Дэви Гемфри // Википедия (wikipedia.org) [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D1%8D%D0%B2%D0%B8,%D0%93%D0%B5%D0%BC%D1%84%D1%80%D0%B8> (24.02.2023).

⁸*Annalen der Physik und Chemie* / herausgegeben zu Berlin von J.C. Poggendorf. Leipzig: Verlag von Joh. Ambrosius Barth, 1825. P. 132. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.digitale-sammlungen.de/en/view/bsb10130318?page=148,149> (28.02.2023).

⁹Wöhler F. Zur Kenntnis des Aluminiums // *Annalen der Chemie und Pharmacie*. Heidelberg: Akademische Verlagshandlung von C.F. Winter, 1845. Band 53. P. 422–426. [Электронный ресурс]. URL: <https://archive.org/details/annalenderchemi53liebgoog>. (28.02.2023).

ПРОИЗВОДСТВО ГЛИНОЗЁМА В ЭПОХУ ХИМИЧЕСКОЙ (МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЙ) ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

Поскольку метод Вёлера не позволял производить значительное количество алюминия, то его стоимость оставалась исключительно высокой и почти в два раза превышала стоимость золота в начале 50-х годов XIX в. Пионером и идеологом нарождающегося производства алюминия стал французский химик Анри-Этьен Сент-Клер Девиль (фр. Henri Sainte-Claire Deville), который в последующем напишет [24]:

«Il y a quelques années, au moment où le hasard me faisait découvrir quelques-unes des propriétés si curieuses de l'aluminium, ma première pensée fut que j'avais mis la main sur ce métal intermédiaire dont la place serait faite dans les usages et les besoins des hommes, le jour où l'on connaîtrait le moyen de le faire sortir du laboratoire des chimistes pour le faire entrer dans l'industrie.»

«Несколько лет назад, когда случай заставил меня открыть некоторые из столь любопытных свойств алюминия, моей первой мыслью было, что я нашел этот промежуточный металл (между неблагородными металлами и драгоценными металлами, прим. автора), место которого будет занято в использовании и потребностях людей, в тот день, когда мы узнаем, как достать его из лаборатории химиков и использовать в промышленности.»

6 февраля 1854 г. Сент-Клер Девиль представил проект производства алюминия Парижской академии наук с докладом «Алюминий и его химические соединения» и заручился финансовой поддержкой в рамках комитета по научному обоснованию производства алюминия. На выделенные средства он успешно выполнил работы по получению алюминия электролизом расплава двойного хлорида ($\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$) и использованию натрия вместо калия в способе Эрстеда-Вёлера. Независимо от Девиля, в августе 1854 г. немецкий химик Роберт Вильгельм Бунзен (нем. Robert Wilhelm Bunsen) заявил об успешном опыте электролиза того же двойного хлорида, что стало основанием для именного названия такого метода Бунзена-Девиля. Развитие этого подхода было заявлено Девилем совместно с его сотрудником, горным инженером и химиком Луи Ле Шателье (фр. Louis Le Chatelier), в рамках английского

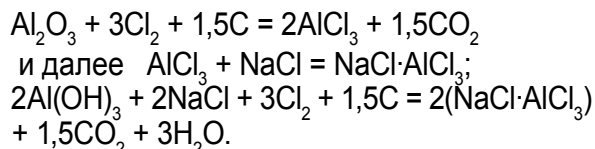
патента на получение алюминия путем электролиза криолита [3], но до промышленной реализации этих идей оставалось еще около трех десятилетий из-за отсутствия генерирующих мощностей и сетей для передачи электроэнергии.

Поэтому в дальнейшем Девиль сосредоточился на экономически приемлемом способе химического получения алюминия, разработка и освоение которого в период 1855–1860 выполнялась на казенные средства по распоряжению императора Наполеона III, а также средства инвесторов. С целью удешевления процесса и улучшения его показателей Девиль предложил использовать двойной хлорид ($\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$), обладающий большей устойчивостью и легкоплавкостью по сравнению с AlCl_3 , а также металлический натрий, менее опасный в производственных условиях и расход которого был почти в два раза меньше, чем калия [25]. Доработка и освоение технологических процессов получения алюминия выполнялась в 1855 г на химическом заводе в пригороде Парижа Жавель (фр. Javel) и в это же время на специально построенном заводе в Амфревиль-ла-Ми-Вуа (фр. Amfreville-la-Mi-Voie) близ Руана (Нормандия, Франция), а после его закрытия – в 1856 г. в пригороде Парижа на заводе химических продуктов в Ла Гласьер (фр. la Glacier) и, наконец, с 1857 г. на заводе с увеличенной производительностью в Нантер (фр. Nanterre) также вблизи Парижа [24–26].

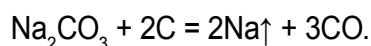
В результате этих исследований были разработаны и усовершенствованы ключевые технологические процессы металлотормического получения алюминия, включая производство глинозёма приемлемой чистоты, получение двойного хлорида ($\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$), металлического натрия, металлического алюминия, его сплавов и продуктов на их основе, которые производились обществом с ограниченной ответственностью «Поль Морен и К°» (фр. Paul Morin et C^{ie}) на заводе «Черная мельница» (фр. Moulin noir, Nanterre), рис. 2.

При этом в качестве исходного сырья для производства двойного хлорида использовали технический сульфат алюминия или аммиачные квасцы с гидрохимическим разделением компонентов в первом случае и термической диссоциацией во втором, включая многостадийную очистку гидроксида и оксида алюминия от примеси железа и других компонентов. Двойной хлорид получали хло-

рированием прокаленной смеси гидроксида алюминия с углем с последующим добавлением NaCl и плавлением смеси, либо в одну стадию с добавлением морской соли в исходную шихту:



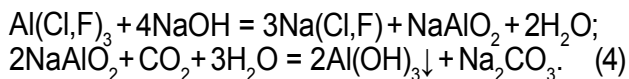
Вторым технологически необходимым компонентом является натрий и, соответственно, способ его получения, основанный на восстановлении соды углеродом с отгонкой и конденсацией паров натрия, а присутствие мела в шихте исключает ее оплавление, повышает пористость, скорость и полноту взаимодействия:



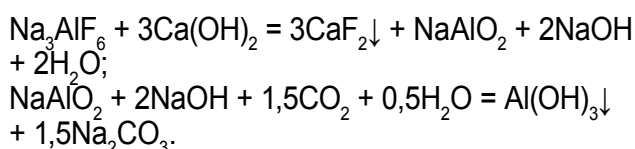
На заключительной стадии осуществляется восстановление алюминия, которое протекает в расплаве двойного хлорида на подине отражательной печи, а для лучшего сплавления (слияния) капель в расплав вводится фтористая соль, например флюорит, как наиболее дешевый компонент:



Для оборота невосстановленного алюминия шлак обрабатывали раствором каустической щелочи с его последующей фильтрацией, карбонизацией, отделением и промывкой осадка гидроксида алюминия, что позволяло вернуть алюминий и соду (после выпарки щелока и ее кристаллизации) в технологический процесс:



В качестве дополнительного источника алюминия Девиль использовал начавшиеся поставки криолита месторождения Ivittuut (эск. яз.) в Гренландии, переработка которого сочеталась с переработкой алюминиевых шлаков, также содержащих заметное количество фтористого алюминия, и включала обработку гашеной известью, отделение осадка и карбонизацию щелочного раствора:



В качестве самостоятельного источника

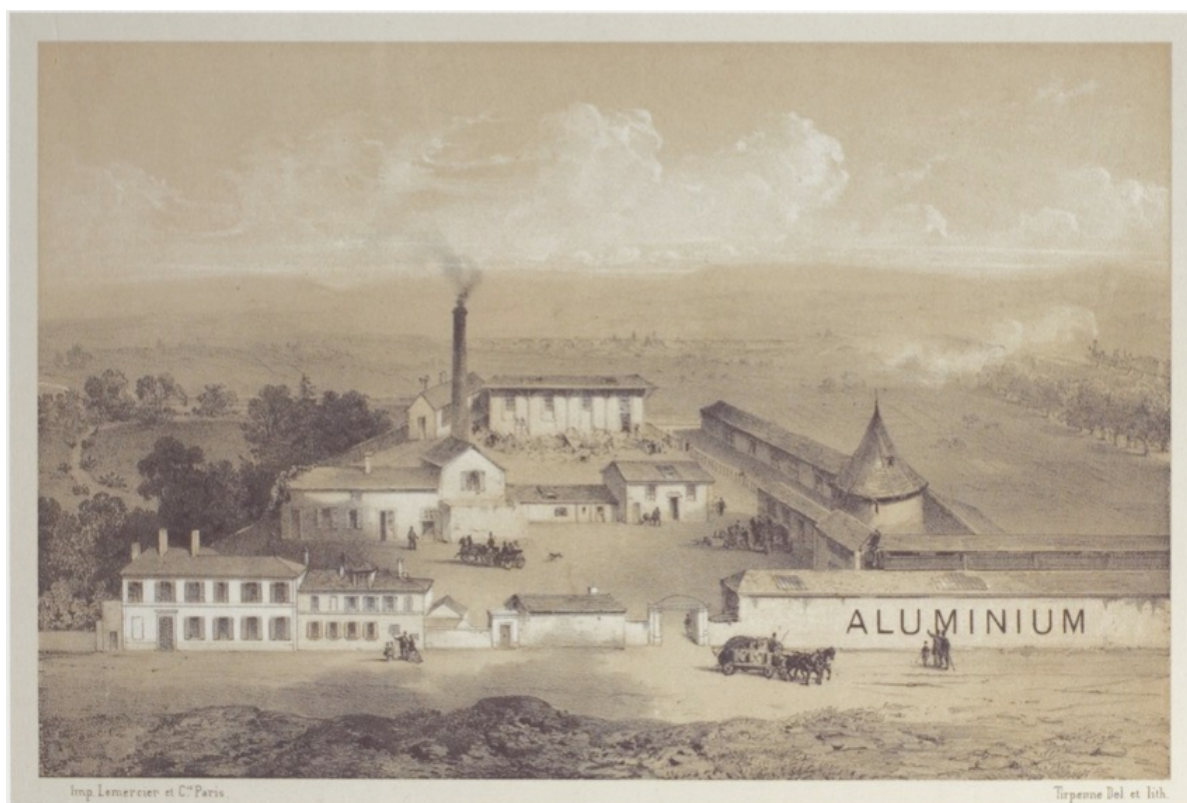


Рис. 2. Гравюра с алюминиевым заводом «Черная мельница» в Нантер, управляемым компанией «Поль Морен и К°» (по материалам [25])
Fig. 2. Engraving of the Black Mill aluminum smelter in Nanterre, managed by Paul Morin & Co. (based on [25])

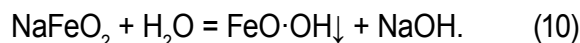
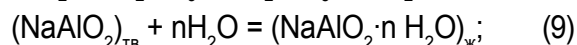
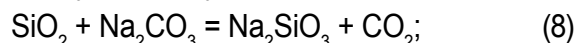
алюминия природный криолит был использован молодыми химиками и коллегами Девиля братьями Шарлем и Александром Тиссье (фр. Charles et Alexandre Tissier) на заводе в Амфревиль-ла-Ми-Вуа примерно с 1857 по 1865 г. Для понижения температуры процесса в качестве флюса использовали хлорид натрия, но получающийся по этому способу алюминий содержал большое количество примесей, включая кремний, а криолит представлял собой достаточно дорогое сырье, что привело к закрытию этого производства [24, 26]:



Вполне естественно, что работая над процессом получения алюминия, исследователи должны были обратить внимание на еще один доступный источник алюминия с содержанием оксида алюминия 55–60%, обнаруженный в 1821 г. горным инженером, минералогом и геологом Пьером Бертье (фр. Pierre Berthier) на юге Франции в регионе Ле-Бо-де-Прованс (фр. Les Baux-de-Provence) и описанный им по наименованию местности как боксит (фр. bauxite). К сожалению, одно из наиболее ранних упоминаний о возможности переработки боксита в работе [26] со ссылкой на публикацию 1847 г.¹⁰ не вполне точно, так как в ней говорится о возможности разложения NaCl и KCl водяным паром при температуре вишнево-красного каления с образованием соответствующих алюминатов в присутствии глинозёма (оксида алюминия) без упоминания об использовании боксита:

$2(\text{Na}, \text{K})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2(\text{Na}, \text{K})\text{AlO}_2 + 2\text{HCl}$.
Таким образом, исследования, выполненные с 1855 по 1858 г. Луи Ле Шателье в рамках проекта Сент-Клер Девиля, привели к разработке термического способа получения глинозёма из боксита, который с полным правом можно отнести к передовым техническим решениям, определившим в последующие годы создание и развитие современной сырьевой базы производства алюминия. При этом технические аспекты производства глинозёма были опубликованы Луи Ле Шателье в патенте № 37682 (Франция) от 11 августа 1858 г., дополненного шестью свидетельствами в период с 1859 по

1861 г., а научные аспекты этой технологии были опубликованы Сент-Клер Девилем в статье «Аналитические исследования глиноземистых материалов. О наличии ванадия в глиноземистой руде с юга Франции» (Анналы химии и физики, 3-я сер., т. LXI, март 1861 г., с. 309–345) [1, 2, 25]. Согласно первоначальной схеме производства, шихту из измельченного боксита и соды спекали в отражательной печи, затем спек выщелачивали теплой водой или слабым щелочным раствором от предыдущих операций промывки, а образующийся крепкий раствор подвергали нейтрализации углекислым газом (1), выделяющимся при воздействии соляной кислоты на известняк [1, 2, 25, 26]:



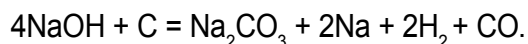
Понятно, что совокупность приведенных реакций спекания и выщелачивания (6)–(10) обеспечивает перевод алюминия в растворимую форму и его полное отделение от железа, что в меньшей степени касается кремнезема ввиду частичной растворимости метасиликата натрия.

Осажденный и промытый гидроксид имел следующий состав [26], %: Al_2O_3 – 47,5; H_2O – 50,0; Na_2CO_3 – 2,5. Затем гидроксид алюминия перерабатывался в сульфат алюминия и частично шел на производство алюминия. Начало освоения этой технологии было положено в 1860 г. на химическом заводе Анри Мерля (фр. Henri Merle) в Салендр на юге Франции (фр. Salindres, Gard), организовавшего в 1855 г. компанию «Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue» (PCAC). В последующем компания получила неофициальное название по имени ее управляющего с 1877 по 1906 гг. А.Р. Пешине (фр. Alfred Rangod Pechiney), который после кончины Анри Мерля в течение трети века будет руководить техническим и коммерческим развитием компании PCAC, и более 15 лет будет нести исключительную ответственность за

¹⁰Tilghman R. Verfahren schwefelsaures und salzsaures Kali, schwefelsauren Baryt, Bittersalz etc. bei hoher Temperatur zur Gewinnung ihrer Basen mittelst Wasserdampf zu zersetzen, worauf sich Richard Tilghman, Chemiker in London, am 1. Febr. 1847 ein Patent ertheilen ließ // Polytechnische Journal, Jahrgang 1847. Band 106. Nr. XLIV. P. 196–202. [Электронный ресурс]. URL: <https://dingler.bbaw.de/articles/ar106044.html> (28.02.2023).

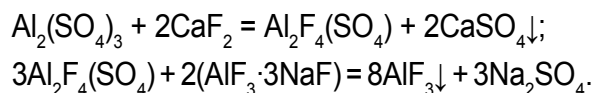
мировое производство алюминия. Таким образом, неопровержимый вклад разработчиков и организаторов первого в мире производства алюминия с полным правом позволяет дать именное название Ле Шателье – Морена термическому способу получения глинозёма из бокситов, а процессу химического получения алюминия в целом Девиля – Пешине [1]. С 1860 по 1890 г. компанией PCAC было произведено около 45 т алюминия, спрос на который оставался достаточно низким и поддерживался производством оригинальных ювелирных, бытовых и служебных изделий на заводе «Moulin noir» в Нантере [25].

Несмотря на существенную неопределенность спроса на алюминий в первые десятилетия его производства, внимание исследователей было сосредоточено на возможности дальнейшего улучшения показателей технологии Девиля – Пешине, что привело к целому ряду разработок, которые касались снижения затрат на получение металлического натрия, повышения технологических показателей химического восстановления алюминия и улучшения показателей производства глинозёма из боксита. В этой связи заметный интерес представляют разработки Курта Нетто из Дрездена (англ. Curt Netto, of Dresden), реализация которых была обеспечена специально созданной в 1888 г. компанией The Alliance Aluminium Company of London для производства металлического натрия, калия и алюминия [2, 26]. При этом снижение производственных затрат обеспечивалось использованием непрерывного процесса получения натрия путем частичного восстановления каустической щелочи древесным углем и последующим получением высококачественного алюминия при натриетермическом восстановлении криолита по реакции (5), высокая скорость протекания которой снижает загрязнение металла примесями:



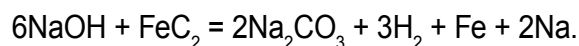
Получению высокочистого алюминия посвящены разработки и Людвиг Грабау (Ludwig Grabau, Hanover, Germany: «Process of manufacturing aluminium», US Patent 400,449; filed Nov. 19, 1887; patented April 2, 1889), использовавшего фтористый алюминий высокой чистоты и его подачу в расплавленный натрий, что обеспечило степень использования натрия 80÷90% и получение алюминия с содержанием примесей на уровне 0,5% в ходе промышлен-

ной реализации процесса на заводе в Трота (нем. Trotha, Halle, Deutschland) [2, 26]. При этом была использована оригинальная технология получения AlF_3 путем конверсии сульфата алюминия с использованием флюорита и криолита:



Заметное место в этом ряду исследований и разработок занимает способ, разработанный Николаем Николаевичем Бекетовым, выдающимся русским ученым-химиком, который 28 марта 1865 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Исследования над влиянием вытеснения одних элементов другими», установив, что алюминий весьма полно вытесняется из криолита металлическим магнием. Этот процесс давал весьма благоприятные результаты и двадцать два года спустя получил промышленное осуществление на заводе в Руане и Хемелингене (нем. Hemelingen, Bremen, Deutschland) [21]. Согласно принятой технологии, магний получали электролизом расплавленного MgCl_2 и использовали его для тигельного восстановления гренландского криолита при температуре белого каления. С 1885 по 1890 г. таким способом было произведено 58000 кг алюминия, т.е. существенная доля алюминия, полученного химическими способами, о чем даже не упоминается в известной монографии Джозефа Ричардса (англ. Joseph William Richards) [26].

Существенное снижение стоимости металлического натрия было достигнуто при его получении по способу Г. Кастнера (U. S. Pat. No. 342897, June 1, 1886. Hamilton Y. Castner, New York) с использованием процесса, который имеет следующую предполагаемую схему взаимодействия [26]:



Промышленная реализация этого процесса в сочетании с получением алюминия по способу Сент-Клер Девиля была осуществлена в 1888 г. на специально построенном заводе в Олбери близ Бирмингема (англ. Oldbury near Birmingham, Great Britain). За три года его эксплуатации было произведено 115000 кг алюминия, что стало высшим достижением в развитии химической технологии получения алюминия, но завод не смог выдержать конкуренции с электролитическим производством

алюминия, и был закрыт в 1891 г. [2].

Таким образом, без учета продукции опытных производств и заводов с малой производительностью суммарный объем алюминия, полученного способом химического (металлотермического) восстановления до эпохи электролитического производства составил около 218000 кг. При этом в качестве основных источников алюминия были использованы разнообразные химические соединения и природное сырье, включая сульфат алюминия, аммиачные квасцы, фтористый алюминий, природный и синтетический криолит, боксит, а технологический процесс восстановления

[1–3]. Приведенные зависимости имеют устойчивую корреляцию мирового объема добычи боксита, выработки алюминия и расчетной потребности этого производства в сырье ($P_{\text{бокс}}$), которая определялась с учетом средних статистических данных по расходу глинозёма и его выходу на тонну боксита при переработке по способу Байера:

$$P_{\text{бокс}} = 1,91 \cdot 0,455 \cdot P_{\text{Al}} \text{ (т/т)},$$

где 1,91 – средний расход глинозёма в процессе электролитического производства алюминия (т/т) при теоретическом расходе $102/54 = 1,89$ т/т по стехиометрии процесса $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al} + 1,5 \text{ O}_2$; 102 и 54 – соответственно,

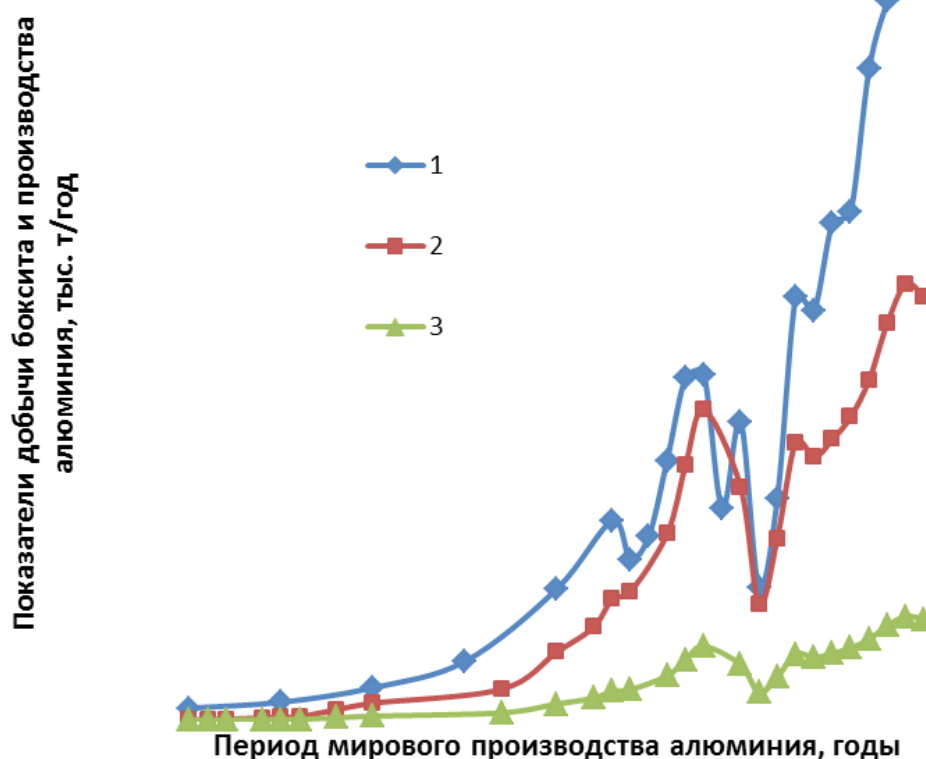


Рис. 3. Показатели мировой добычи боксита и производства алюминия в период 1890–1930 гг. по данным [1–3]: 1 – годовой объем добычи боксита; 2 – расчетная годовая потребность в боксите на производство алюминия; 3 – годовой объем производства алюминия

Fig. 3. Indicators of global bauxite mining and aluminum production in the period from 1890 to 1930 according to [1–3]: 1 – annual production of bauxite; 2 – estimated annual demand for bauxite in aluminum production; 3 – annual aluminum production

алюминия преимущественно базировался на использовании двойного хлорида ($\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$) и природного криолита. В этой связи заметный интерес представляет анализ изменения структуры сырьевых ресурсов при переходе к электролитическому производству алюминия, которое может быть условно отнесено к 1890 г. ввиду создания и расширения новых производств и закрытия заводов с химической технологией производства алюминия, рис. 3

молекулярная масса Al_2O_3 и двух молей Al; 0,455 – выход глинозёма в способе Байера т/т боксита.

Следует обратить внимание на то, что в период становления электролитического производства (1890–1895 гг.) его потребность в исходном сырье находилась на уровне 2,5–5,0% от общего объема добываемого боксита, а в период 1900–1910 гг. уже составила около 50% мировой добычи боксита. Следовательно,

не только производство алюминия, но и другие химико-технологические процессы стали активными потребителями боксита и в конечном итоге стимулировали его переработку для производства химической и металлургической продукции. Примечательным является то, что распространенный сегодня процесс Байера для производства глинозёма разрабатывался австрийским химиком К.И. Байером (нем. Karl Josef Bayer) как технология получения травильных реагентов, в которых остро нуждалась развивающаяся текстильная промышленность для окрашивания хлопчатобумажных тканей [27, 28]. В этом смысле конечной задачей было производство сульфата алюминия высокой чистоты, а осаждаемый при переработке боксита гидроксид алюминия, по сути, являлся прекурсором для его получения [29–31].

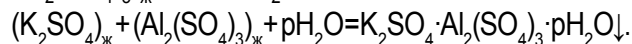
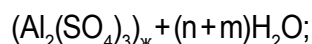
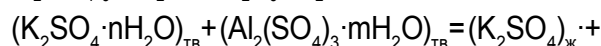
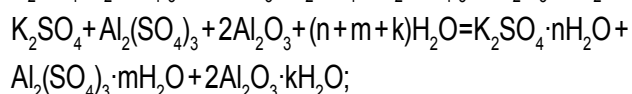
Как известно, первый крупный завод, работавший по этой технологии, был пущен в 1893 г. в Гардан (фр. Gardanne) на юге Франции и уже в 1895 г. приобретен Французской электрометаллургической компанией (фр. Société électrométallurgique française) для обеспечения своих предприятий глиноземом, что принципиально отличает электрометаллургию алюминия от ранее рассмотренных процессов его получения⁵ [1–3, 8, 21, 25, 26]. Этим альянсом глиноземного производства Байера и электрометаллургической технологии Эру-Холла (фр. Paul-Louis-Toussaint Héroult – англ. Charles Martin Hall) были обозначены ключевые элементы нового технологического процесса получения алюминия, который до настоящего времени определяет развитие данной отрасли металлургии^{4, 5} [1–8].

ВКЛАД РОССИЙСКИХ ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ И ПРЕДПРИНИМАТЕЛЕЙ В ОСВОЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЁМА И АЛЮМИНИЯ

Первоначальный опыт отечественных предпринимателей в использовании алюминийсодержащего сырья, по сути, был продиктован уже известной тенденцией производства квасцов, а в последующем и сернокислого алюминия для потребностей текстильного, кожевенного, бумажного и др. производств [27, 28], что привело к освоению отечественной сырьевой базы глин и алунитов

для их производства. Уже в 1825 г. в «Горном журнале» приведено описание фабрики для выварки квасцов из алунитовой руды вблизи селения Заглика (Азербайджан)¹¹ [21, 32].

Сам процесс состоял из обжига руды, созревания огарка (перекристаллизации), его выщелачивания, собственно выварки (выпарки) и осаждения квасцов при охлаждении упаренного раствора, что можно описать следующими химическими взаимодействиями, составляющими основу современных способов комплексной переработки алунитовой руды:



Во второй половине XIX в. многократно возрастает потребность в химической продукции, что приводит к росту объемов их производства и созданию крупных химических компаний и производств мирового уровня: «Товарищество П. Малютина и сыновья», «Завод химической продукции «Гиршман, Киевский и Шольце» в Варшаве», «Химический завод Шлиппе и компании» [33], «Товарищество Тентелевского завода», наконец «Товарищество химических заводов П.К. Ушакова и К^о», которое, по сути, представляло собой целую химическую империю [21, 27, 28]. При этом и крупные, и более мелкие предприятия были многопрофильными с производством разнообразной химической продукции, включая минеральные и органические кислоты, соду, различные купоросы, квасцы, сульфат алюминия и др., а к концу XIX века и глинозем, производимый по способу Ле Шателье-Морена. В зависимости от имеющихся ресурсов технологические процессы на этих предприятиях могли достаточно сильно отличаться, используя в качестве исходного алюминийсодержащего сырья гренландский криолит (Завод химической продукции «Гиршман, Киевский и Шольце» в Варшаве), французский боксит («Товарищество Тентелевского завода» и «Товарищество химических заводов П.К. Ушакова и К^о»), боро-

¹¹Некоторые минералого-статистические известия о Грузинском крае // Горный журнал. 1825. № 3. С. 3–13.

[Электронный ресурс]. URL: <http://elbib.uraic.ru/handle/123456789/6383?ysclid=llwe5kv5gs537769178> (24.02.2023).

вичскую или гжельскую глину соответственно на предприятиях Товарищества Тентелевского завода и Товарищества П. Малютина и сыновья [27, 28]. В полной мере это относится и к сырьевому обеспечению первого российского алюминиевого завода (1885–1889), устроенного вблизи г. Сергиев-Посад, и который работал по способу Сент-Клер Девиля, а затем Х. Розе (нем Heinrich Rose, немецкий химик и минералог), соответственно, используя процесс хлорирования глуховской глины (Черниговская губерния) для получения $AlCl_3$, а в последующем гренландский криолит [34].

В тоже время научный интерес российских исследователей к алюминию и его соединениям был прежде всего связан с решением актуальных проблем физики, химии, физической химии и в конечном итоге химической технологии, в рамках развивающейся химико-металлургической школы России как части мирового научного сообщества. Необходимо отметить, что даже русское наименование «глинозем» ввел в употребление академик Яков Дмитриевич Захаров [35] (1765–1836) в рамках реформы химической номенклатуры веществ, которая выполнялась комиссией Академии наук под его руководством в 1808–1810 г. Хорошо известны исследования русского физика, академика Василия Владимировича Петрова (1761–1834) по электролизу и электротермическому восстановлению металлов, профессора Василия Ивановича Лапшина (1819–1888) в области электротермии и электролиза расплавленных сред, русского химика, академика Николая Николаевича Бекетова в области алюминотермического восстановления металлов [21]. Заметным явлением научной жизни конца XIX века стала подготовка и издание в 1893 г. первой научной монографии «Алюминий и его металлургия» [36] на русском языке, которая только на три года уступает первенство монографии «Aluminium: Its History, Occurrence, Properties, Metallurgy and Applications, Including Its Alloys» [26]. В области производства глинозёма заслуживающим внимание результатом является разработка русским инженером-химиком Д.А. Пеняковым усовершенствованного способа термической переработки боксита с заменой более дорогой соды сульфатом натрия и попутным производством соляной кислоты, а его эффективность была оценена в производственных условиях с учетом реализации процесса на трех заводах в Бельгии и Франции [1, 2, 21, 27]. И, конечно, исключительное значение для разви-

тия теории и практики мирового глиноземного производства имеют исследования и разработки К.И. Байера, выполненные в России по заданию таких крупных отечественных компаний как «Товарищество Тентелевского завода» и «Товарищество химических заводов П.К. Ушакова и К^о», которые не только определили структуру современного производства алюминия, но и заложили основы теории алюминатных растворов, т.е. физико-химического учения, развитие, которого не останавливается и в настоящее время [1, 2, 4–19, 37–42].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ исследований и разработок, выполненных в период становления производства алюминия и до завершения эпохи его получения химическими (металлотермическими) методами позволяет сделать следующие выводы:

1. На протяжении всего периода химического производства алюминия с 1854 по 1890 г. его получение было связано с использованием двойного хлорида ($NaCl \cdot AlCl_3$), природного криолита или синтезированных фтористых солей, при этом в качестве исходных материалов использовались готовые технические реагенты (сульфат алюминия, аммиачные квасцы, гидроксид алюминия) и природное сырье (криолит, боксит, глина).

2. Добыча и переработка боксита в этот период были преимущественно связаны с производством квасцов и сульфата алюминия, потребляемых легкой промышленностью, а в качестве прекурсора для их получения использовался гидроксид алюминия, вырабатываемый на химических заводах, но при переходе к современному способу электролитического получения алюминия в конце XIX века, доля боксита для его производства уже составила более 50%.

3. Выполненные в России XIX века разработки позволяют говорить о полноценном участии отечественного научно-технического и предпринимательского сообщества в освоении наукоемких технологий производства глинозёма и алюминия, которые стали полноценной частью мировых достижений и заложили основы современной металлургии алюминия.

Список источников

1. Беляев А.И., Рапопорт М.Б., Хазанов Е.И. Алюминий. М.–Л.: НКТП Цветметиздат, 1932. 160 с.
2. Эдвардс Д., Фрери Ф., Джефрис З. Алюминиевая промышленность. Алюминий и его производство. Москва–Ленинград–Свердловск: Гос. науч.-тех. изд. по черной и цвет. мет., 1933. 212 с.
3. Беляев А.И., Хазанов Е.И. Специальный курс. Электрометаллургия алюминия. М.–Л.: Глав. ред. лит-ры по цветной металлургии, 1937. 290 с.
4. Прокопьев И.В., Кальченко В.С., Калужский Н.А. Алюминиевая промышленность страны на рубеже 90-х годов // Цветные металлы. 1991. № 9. С. 4–7.
5. Калужский Н.А., Щеголев В.И. Научная и проектная база становления и развития отечественной металлургии легких металлов // Цветные металлы. 2003. № 7. С. 13–23.
6. Ланкин В.П. Научно-техническая деятельность АО ВАМИ по дальнейшему развитию и технологическому перевооружению промышленности легких металлов на этапе перехода к рыночной экономике // Цветные металлы. 2000. № 1. С. 4–6.
7. Сизяков В.М. Современное состояние и проблемы развития алюминиевой промышленности России // Записки Горного института. 2005. Т. 165. С. 163–169.
8. Горланов Е.С., Кавалла Р., Поляков А.А. Электролитическое производство алюминия. Обзор. Часть 2. Перспективные направления развития // Цветные металлы. 2020. № 2. С. 42–49.
9. Трушко В.Л., Утков В.А., Бажин В.Ю. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства // Записки Горного института. 2017. Т. 227. С. 547–553. <https://doi.org/10.25515/PMI.2017.5.547>
10. Brichkin V.N., Vasiliev V.V., Bormotov I.S., Maksimova R.I. Production and recycling of limes in integrated mineral processing // Gornyi Zhurnal. 2021. Iss. 11. P. 88–94.
11. Халифа А.А., Бажин В.Ю., Устинова Я.В., Шалаби М.Э. Изучение особенностей кинетики процесса получения окатышей из красного шлама в потоке водорода // Записки Горного института. 2022. Т. 254. С. 261–270. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.18>
12. Пириайнен В.Ю., Михайлов А.В., Баринкова А.А. Современный взгляд на решение проблем экологии Уральского алюминиевого завода // Цветные металлы. 2022. № 7. Р. 39–45.
13. Пягай И. Н., Кремчев Э. А., Пасечник Л. А., Яценко С. П. Карбонизационный способ переработки отходов глиноземного производства – альтернативная технология извлечения редких металлов // Цветные металлы. 2020. № 10. С. 56–63.
14. Козырев Б.А., Сизяков В.М. Кучное выщелачивание красного шлама формиатным способом // Обогащение руд. 2021. № 4. С. 40–45. <https://doi.org/10.17580/or.2021.04.07>.
15. Kozzyrev B.A., Siziakov V.M., Arsentyev V.A. Principles of rational processing of red mud with the use of carboxylic acids // Non-ferrous Metals. 2022. Iss. 2. P. 30–34. <https://doi.org/10.17580/nfm.2022.02.05>.
16. Brichkin V.N., Fedorov A.T. Indicators and regularities of hydrolytic decomposition of metastable aluminate solutions in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system // Non-ferrous Metals. 2021. Iss. 2. P. 27–32.
17. Дубовиков О.А., Сундунов А.В. Кинетика выщелачивания термоактивированного боксита // Обогащение руд. 2021. № 4. С. 34–39. <https://doi.org/10.17580/or.2021.04.06>.
18. Голубев В.О., Литвинова Т.Е. Динамическое моделирование промышленного цикла кристаллизации гиббсита // Записки Горного института. 2021. Т. 247. С. 88–101. <https://doi.org/10.31897/PMI.2021.1.10>.
19. Alekseev A.I., Kononchuk O.O., Goncharova M.V., Hippmann S., Bertau M. Recovery of CaCO_3 from the nepheline sludge of alumina production // Chemie-Ingenieur-Technik. 2019. Iss. 4. P. 1–9.
20. Вернадский В.И., Курбатов С.М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. Л.–М.: Глав. ред. геолого-разв. и геодез. литературы, 1937. 378 с.
21. Беляев А.И. Очерки по истории металлургии легких металлов. М.: Гос. науч.-тех. изд. по черной и цвет. мет., 1950. 142 с.
22. Engel M. Pott. Johann Heinrich // Neue Deutsche Biographie. Berlin: Duncker & Humblot, 2001. Vol. 20. P. 660–661. [Электронный ресурс]. URL: <https://daten.digital-sammlungen.de/0001/bsb00016338/images/index.html?id=00016338&groesser=&fip=qrsweayasdaxdsydeayaenewqfsdr&no=&seite=675> (28.02.2023).
23. Ходалевиц Г.Н., Жариков И.И. К вопросу о получении безводного хлористого алюминия из сибирских глин // Известия Сибирского Химико-Технологического Института. 1934. Т. 3. Вып. 1. С. 5–13. [Электронный ресурс]. URL: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/1934/n3/a2_full.pdf (28.02.2023).
24. Henri Sainte-Claire Deville. De l'aluminium: ses propriétés, sa fabrication et ses applications. Mallet-Bachelier, 1859. 176 p. [Электронный ресурс]. URL: <https://archive.org/details/delaluminiumsresp00sain/page/176/mode/2up>. (28.02.2023).
25. Plateau J., Renaux T. L'aluminium et Paul Morin au Moulin noir Nanterre, 1857-1890 // Société d'Histoire de Nanterre. 2007. Iss. 39. 136 p. [Электронный ресурс]. URL: <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k9602016r/f1.image.r=nanterre.lang-FR> (24.02.2023).
26. Richards J.W. Aluminium: Its History, Occurrence, Properties, Metallurgy and Applications, Including Its Alloys. Philadelphia: Henry Carey Baird & Co, 1890. 511 p. [Электронный ресурс]. URL: <https://archive.org/details/aluminiumitshist00richrich/page/n7/mode/2up> (24.02.2023).
27. Лукьянов П.М. История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX века. М.–Л.: Академия Наук СССР, 1949. Т. 2. 732 с.
28. Сметанин С.И. История предпринимательства в России. М.: Палеотип; Логос, 2004. 196 с.
29. Минаев В.И. Разложение растворов многоосновных сернокислых солей алюминия хлопчатобумажным волокном (К вопросу об изучении явлений протравливания) // Известия Томского политехнического университета. 1925. Т. 46. № 1-3. С. 83–97. [Электронный ресурс]. URL: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/1925/v46/a18_full.pdf (24.02.2023).

30. Кулев Л.П., Горизонтова Т.Н. О механизме лакообразования при ализариновом крашении // Известия Томского Ордена Трудового Красного Знамени политехнического института им. С.М. Кирова. 1956. Т. 83. С. 113–120. [Электронный ресурс]. URL: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/1956/v83/11.pdf (24.02.2023).
31. Habashi F. Alumina production and the Textile industry // International Journal of Textile Science & Engineering. 2017. Iss. TSE-104. P. 100004. <https://doi.org/10.29011/TSE-104/100004>.
32. Яковлев А. Химическое исследование грузинского квасцового камня // Горный журнал. 1825. № 5. С. 37–55. [Электронный ресурс]. URL: <http://elib.uraic.ru/handle/123456789/6385?ysclid=llwe8f0aaf193631142> (24.02.2023).
33. Погожев А.В. Общий обзор фабрично-заводской промышленности и экономических условий населения Вереяского уезда // Сборник статистических сведений по Московской губернии. М.: Издание Московского губернского земства, 1882. Т. III. Вып. III. Отдел первый. С. 1–166. [Электронный ресурс]. URL: https://viewer.rusneb.ru/ru/000199_000009_003613516?page=173&rotate=0&theme=white (24.02.2023).
34. Беляев А.И. Металлургия легких металлов. М.: Металлургия, 1970. 367 с.
35. Раскин Н.М. Яков Дмитриевич Захаров – физик и химик конца XVIII и начала XIX в. Л.: Наука, 1979. 109 с.
36. Жуков Н. Алуминий и его металлургия. М.: Изд. К.П. Карабасникова, 1893. 311 с. [Электронный ресурс]. URL: https://viewer.rusneb.ru/ru/000199_000009_003664709?page=1&rotate=0&theme=white (24.02.2023).
37. Luo Mengjie, Ye Junxiang, Xue Jin, Liu Chenglin, Song Xingfu, Yu Jianguo. Phase equilibrium in the ternary system $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ at 323.15, 333.15, 343.15, and 353.15 K // Journal of Chemical & Engineering Data. 2020. Vol. 65. Iss. 7. P. 3463–3471. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00017>.
38. Siziakova E.V., Ivanov P.V., Boikov A.V. Application of calcium hydrocarboaluminate for the production of coarse-graded alumina // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2019. Vol. 54. Iss. 1. P. 200–203.
39. Antropova I.G., Alekseeva E.N., Budaeva A.D. Integrated processing method for synnyrite with production of alumina and potassium sulfate // Journal of Mining Science. 2019. Vol. 55. Iss. 6. P. 1007–1012. <https://doi.org/10.1134/S1062739119066393>.
40. Герасимов А.М., Лазарева В.В., Арсентьев В.А. Воздействие СВЧ-нагрева на свойства слоистых алюмосиликатов // Обогащение руд. 2019. № 6. С. 15–19.
41. Gao Yajing, Liang Kai, Gou Yi, Wei Shun'an, Weifeng Shen, Cheng Fangqin. Aluminum extraction technologies from high aluminum fly ash // Reviews in Chemical Engineering. 2020. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0032>.
42. Azof F.I., Yang Yongxiang, Parias D., Kolbeinsen L., Safarian J. Leaching characteristics and mechanism of the synthetic calcium-aluminate slags for alumina recovery // Hydrometallurgy. 2019. Vol. 185. P. 273–290. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.03.006>.

References

1. Belyaev A.I., Rapoport M.B., Khazanov E.I. *Aluminum*. Moscow-Leningrad: Tsvetmetizdat; 1932, 160 p. (In Russ.).
2. Edwards D., Frery F., Jeffries Z. *Aluminum industry. Aluminum and its production*. Moscow-Leningrad-Sverdlovsk: Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatel'stvo po chernoj i cvetnoj metallurgii; 1933, 212 p. (In Russ.).
3. Belyaev A.I., Khazanov E.I. *Special course. Electrometallurgy of aluminum*. M.-L.: Glavnaya redakciya literatury po cvetnoj metallurgii, 1937. 290 p. (In Russ.).
4. Prokopiev I.V., Kalchenko V.S., Kaluzhsky N.A. Aluminum industry in Russia at the early 1990s. *Tsvetnye Metally*. 1991;9:4-7. (In Russ.).
5. Kaluzhskij N.A., Shchegolev V.I. Scientific and design basis for domestic light metal metallurgy formation and development. *Tsvetnye Metally*. 2003;7:13-23. (In Russ.).
6. Lankin V.P. Scientific and technical activity of JSC All-Russian Aluminum-Magnesium Institute on further development and technological re-equipment of the light metals industry at the transition stage to a market economy. *Tsvetnye Metally*. 2000;1:4-6. (In Russ.).
7. Sizyakov V.M. Modern state and problems of development of aluminum industry of Russia. *Zapiski Gornogo instituta = Journal of Mining Institute*. 2005;165:163-169. (In Russ.).
8. Gorlanov E.S., Brichkin V.N., Polyakov A.A. Electrolytic production of aluminium. Review. Part 1. Conventional areas of development. *Zapiski Gornogo instituta = Journal of Mining Institute*. 2020;2:42-49. (In Russ.).
9. Trushko V.L., Utkov V.A., Bazhin V.Y. Relevance and possibilities for complete processing of alumina production red muds. *Zapiski Gornogo instituta = Journal of Mining Institute*. 2017;227:547-553. (In Russ.).
10. Brichkin V.N., Vasiliev V.V., Bormotov I.S., Maksimova R.I. Production and recycling of limes in integrated mineral processing. *Gornyi Zhurnal*. 2021;11:88-94. (In Russ.).
11. Khalifa A.A., Bazhin V.Y., Ustinova Y.V., Shalabi M.E. Study of the kinetics of the process of producing pellets from red mud in a hydrogen flow. *Zapiski Gornogo Instituta = Journal of Mining Institute*. 2022;254:261-270. (In Russ.). <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.18>.
12. Piirainen V.Yu., Mikhaylov A.V., Barinkova A.A. The concept of modern ecosystem for the Ural aluminium smelter. *Tsvetnye Metally*. 2022;7:39-45. (In Russ.).
13. Pyagay I.N., Kremcheev E.A., Pasechnik L.A., Yatsenko S.P. Carbonization processing of bauxite residue as an alternative rare metal recovery process. *Tsvetnye Metally*. 2020;10:56-63. (In Russ.).
14. Kozyrev B.A., Sizyakov V.M. Red mud heap leaching using the formate method. *Obogashchenie Rud*. 2021;4:40-45. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/or.2021.04.07>.
15. Kozyrev B.A., Sizyakov V.M., Arsentiev V.A. Principles of rational processing of red mud with the use of carboxylic acids. *Non-ferrous Metals*. 2022;2:30-34. <https://doi.org/10.17580/nfm.2022.02.05>.
16. Brichkin V.N., Fedorov A.T. Indicators and regularities of hydrolytic decomposition of metastable aluminate solutions in the

$\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system. *Non-ferrous Metals*. 2021;2:27-32.

17. Dubovikov O.A., Sundurov A.V. Leaching kinetics of thermally activated bauxite. *Obogashchenie Rud.* 2021;4:34-39. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/or.2021.04.06>.

18. Golubev V.O., Litvinova T.E. Dynamic modeling of the industrial cycle of gibbsite crystallization. *Zapiski Gornogo instituta = Journal of Mining Institute*. 2021;247:88-101. <https://doi.org/10.31897/PMI.2021.1.10>.

19. Alekseev A.I., Kononchuk O.O., Goncharova M.V., Hippmann S., Bertau M. Recovery of CaCO_3 from the nepheline sludge of alumina production. *Chemie-Ingenieur-Technik*. 2019;4:1-9.

20. Vernadsky V.I., Kurbatov S.M. *Earth silicates, aluminosilicates and their analogues*. Leningrad–Moscow: Main editorial office of geological exploration and geodetic literature; 1937, 378 p. (In Russ.).

21. Belyaev A.I. *Essays on the history of light metal metallurgy*. Moscow: Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatel'stvo po chernoj i cvetnoj metallurgii; 1950, 142 p. (In Russ.).

22. Engel M. Pott. Johann Heinrich. *Neue Deutsche Biographie*. Berlin: Duncker & Humblot; 2001, vol. 20, p. 660-661. Available from: <https://daten.digital-sammlungen.de/0001/bsb00016338/images/index.html?id=00016338&groesser=&fip=qrsweayasdasxdsydeayaenewqfsdr&no=&seite=675> [Accessed 28th February 2023].

23. Khodalevich G.N., Zharikov I.I. On the issue of obtaining anhydrous aluminum chloride from Siberian clays. *Izvestiya Sibirskogo Khimiko-Tekhnologicheskogo Instituta*. 1934;3(1):5-13. http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/1934/n3/a2_full.pdf [Accessed 28th February 2023].

24. Henri Sainte-Claire Deville. De l'aluminium: ses propriétés, sa fabrication et ses applications. Mallet-Bachelier; 1859, 176 p. Available from: <https://archive.org/details/delaluminiumssep00sain/page/176/mode/2up>. [Accessed 28th February 2023].

25. Plateau J., Renaux T. L'aluminium et Paul Morin au Moulin noir Nanterre, 1857-1890 // Société d'Histoire de Nanterre. 2007. Iss. 39. 136 p. Available from: <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k9602016r/f1.image.r=nanterre.langFR> [Accessed 24th February 2023].

26. Richards J.W. *Aluminium: Its History, Occurrence, Properties, Metallurgy and Applications, Including Its Alloys*. Philadelphia: Henry Carey Baird & Co; 1890, 511 p. Available from: <https://archive.org/details/aluminiumshist00richrich/page/n7/mode/2up> [Accessed 24th February 2023].

27. Luk'yanov P.M. History of chemical crafts and Russian chemical industry until the end of the 19th century. Moscow-Leningrad: Akademiya Nauk SSSR; 1949, vol. 2, 732 p. (In Russ.).

28. Smetanin S.I. History of entrepreneurship in Russia. Moscow: Paleotip; Logos; 2004, 196 p. (In Russ.).

29. Minaev V.I. Decomposition of polybasic aluminum sulfate salt solutions by cotton fiber (To the study of etching phenomena). *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 1925;46(1-3):83-97. Available from: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/1925/v46/a18_full.pdf [Accessed 24th February 2023].

30. Kulev L.P., Gorizontova T.N. On the mechanism of varnish formation during alizarin dyeing. *Izvestiya Tomskogo Ordena Trudovogo Krasnogo Znameni politekhnicheskogo instituta im. S.M. Kirova*. 1956;83:113-120. Available from: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/1956/v83/11.pdf [Accessed 24th February 2023].

31. Habashi F. Alumina production and the Textile industry. *International Journal of Textile Science & Engineering*. 2017;TSE-104:100004. <https://doi.org/10.29011/TSE-104/100004>.

32. Yakovlev A. Chemical study of Georgian alum stone. *Gornyj zhurnal*. 1825;5:37-55. Available from: <http://elib.uraic.ru/handle/123456789/6385?ysclid=llwe8f0aaf193631142> [Accessed 24th February 2023].

33. Pogozhev A.V. An overview of the manufacturing industry and economic conditions of the Vereisky district population. In: *Sbornik statisticheskikh svedenij po Moskovskoj gubernii = Collection of statistical information on the Moscow province*. Moscow: Izdanie Moskovskogo gubernskogo zemstvo; 1882, vol. 3, iss. 3, p. 1-166. Available from: https://viewer.rusneb.ru/ru/000199_000009_003613516?page=173&rotate=0&theme=white [Accessed 24th February 2023].

34. Belyaev A.I. *Metallurgy of light metals*. Moscow: Metallurgiya; 1970, 367 p. (In Russ.).

35. Raskin N.M. *Yakov Dmitrievich Zakharov – a physicist and chemist of the late 18th–early 19th centuries*. Leningrad: Nauka; 1979, 109 p. (In Russ.).

36. Zhukov N. *Aluminum and its metallurgy*. Moscow: izdatel'stvo K.P. Karabasnikova; 1893, 311 p. Available from: https://viewer.rusneb.ru/ru/000199_000009_003664709?page=1&rotate=0&theme=white [Accessed 24th February 2023].

37. Luo Mengjie, Ye Junxiang, Xue Jin, Liu Chenglin, Song Xingfu, Yu Jianguo. Phase equilibrium in the ternary system $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at 323.15, 333.15, 343.15, and 353.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2020;65(7):3463-3471. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00017>.

38. Siziakova E.V., Ivanov P.V., Boikov A.V. Application of calcium hydrocarboaluminate for the production of coarse-graded alumina. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019;54(1):200-203. (In Russ.).

39. Antropova I.G., Alekseeva E.N., Budaeva A.D. Integrated processing method for synnyrite with production of alumina and potassium sulfate. *Journal of Mining Science*. 2019;55(6):1007-1012. <https://doi.org/10.1134/S1062739119066393>.

40. Gerasimov A.M., Lazareva V.V., Arsentyev V.A. Effects of microwave heating on layered aluminosilicate behaviour. *Obogashchenie Rud.* 2019;6:15-19. (In Russ.).

41. Gao Yajing, Liang Kai, Gou Yi, Wei Shun'an, Weifeng Shen, Cheng Fangqin. Aluminum extraction technologies from high aluminum fly ash. *Reviews in Chemical Engineering*. 2020. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0032>.

42. Azof F.I., Yang Yongxiang, Panias D., Kolbeinsen L., Safarian J. Leaching characteristics and mechanism of the synthetic calcium-aluminate slags for alumina recovery. *Hydrometallurgy*. 2019;185:273-290. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.03.006>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ**Бричкин Вячеслав Николаевич,**

д.т.н., профессор,
проректор по подготовке научных кадров,
Санкт-Петербургский горный университет,
199106, г. Санкт-Петербург, о-в Васильевский,
21 линия, 2, Россия
Brichkin_VN@pers.spmi.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1708-5624>

Васильев Владимир Викторович,

к.т.н., доцент,
декан факультета аспирантуры и докторантуры,
Санкт-Петербургский горный университет,
199106, г. Санкт-Петербург, о-в Васильевский,
21 линия, 2, Россия
Vasilev_VV@pers.spmi.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7767-0713>

Максимова Регина Игоревна,

аспирант,
Санкт-Петербургский горный университет,
199106, г. Санкт-Петербург, о-в Васильевский,
21 линия, 2, Россия
Maksimova_RI@pers.spmi.ru

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 09.06.2023 г.; одобрена после рецензирования 21.07.2023 г.; принята к публикации 01.08.2023 г.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**Vyacheslav N. Brichkin,**

Dr. Sci. (Eng.), Professor,
Vice-Rector for Scientific Personnel Training
St. Petersburg Mining University,
2, 21 line, St. Petersburg 199106, Russia
Brichkin_VN@pers.spmi.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1708-5624>

Vladimir V. Vasiliev,

Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor,
Dean of the Faculty of Postgraduate and Doctoral Studies,
St. Petersburg Mining University,
2, 21 line, St. Petersburg 199106, Russia
Vasilev_VV@pers.spmi.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7767-0713>

Regina I. Maksimova,

Postgraduate Student,
St. Petersburg Mining University,
2, 21 line, St. Petersburg 199106, Russia
Maksimova_RI@pers.spmi.ru

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 09.06.2023; approved after reviewing 21.07.2023; accepted for publication 01.08.2023.