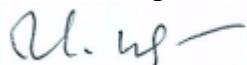


*На правах рукописи*

**ПЯГАЙ Игорь Николаевич**



**ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ  
ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА ГЛИНОЗЕМНОГО  
ПРОИЗВОДСТВА С ПОГЛОЩЕНИЕМ ТОКСИЧНЫХ  
ГАЗОВ ПЕЧЕЙ СПЕКАНИЯ**

**Специальность 05.16.02 – *Металлургия черных, цветных  
и редких металлов***

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**доктора технических наук**

**Санкт-Петербург – 2017**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

*Научный консультант:* член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Кожевников Виктор Леонидович.

*Официальные оппоненты:*

Леонтьев Леопольд Игоревич, академик РАН, доктор технических наук, профессор, советник Президиума РАН.

Литвинова Татьяна Евгеньевна, доктор технических наук, доцент, ФГБОУВО «Санкт-Петербургский горный университет», кафедра общей и физической химии, профессор.

Шешуков Олег Юрьевич, доктор технических наук, доцент, ФГАОУВО "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина", институт материаловедения и металлургии, директор.

*Ведущая организация:* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт металлургии Уральского отделения РАН.

Защита состоится 17 мая 2017 г. 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.224.03 при Санкт-Петербургском горном университете по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия, дом 2, ауд.1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета и на сайте [www.spmi.ru](http://www.spmi.ru).

Автореферат разослан 16 февраля 2017г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Бричкин  
Вячеслав Николаевич

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

Существующие способы переработки бокситов определяют глиноземное производство как одну из наиболее отходообразующих отраслей цветной металлургии. Мощности предприятий производства глинозема во всем мире непрерывно возрастают; соответственно, увеличиваются объемы выработки бокситов, а также выводимых в отвалы твердых отходов - отвальных шламов. Красные шламы (КШ) составляют подавляющую часть всех отвальных шламов, получаемых в процессе переработки разнородных бокситов, основная масса которых в настоящее время только складывается. В мире накопилось более 2 млрд. т КШ, при этом ежегодно их количество увеличивается на 100-120 млн. т. Первоначально, внимание исследователей направлялось на решение задач по совершенствованию условий хранения КШ из-за высокого содержания в нем щелочи, оказывающего вредное влияние на окружающую среду. Однако затем начали проводить и другие исследования, где развивается иное отношение к КШ из-за содержания в нем таких компонентов, как алюминий, железо, титан, скандий, цирконий, галлий и РЗМ. Причём, в центре внимания находятся вопросы эффективной переработки КШ, с извлечением ценных компонентов, в первую очередь скандия и других редких металлов, имеющих не только высокую стоимость, но и чрезвычайно важное техническое применение. Интерес к скандию связан с постоянным ростом потребности в нем и в ближайшем будущем будет только возрастать. Однако потребности развития современной техники приходят в противоречие с малыми масштабами производства скандия и его высокой стоимостью. Существующие в нашей стране и в мире технологии, описанные в трудах Б.И. Коган, Л.Н. Комиссаровой, Л.В.Фаворской, Б.Г. Коршунова, В.Н. Кудрявского, В.П. Казанцева рассчитаны в основном на получение скандия из отработанных продуктивных растворов урановых и других полиметаллических руд с высоким содержанием радиоактивных металлов, поскольку скандий, являясь типичным рассеянным элементом, не образует собственных

месторождений. Между тем, в ежегодно перерабатываемых бокситах (более 200 млн. тонн в год) содержится более 1000 т скандия, который практически полностью переходит в состав складированного красного шлама. Только на Богословском алюминиевом заводе ежегодно уносится в отвалы составе КШ около 100 тонн скандия.

#### ***Степень разработанности***

Традиционно скандий в основном получали при попутной переработке урановых руд. Основным звеном этой технологии является экстракционное извлечение скандия из концентрированных растворов минеральных кислот с последующей перемешивкой и селективным извлечением из соответствующих концентратов. По причине высокой стоимости скандия, ежегодное производство скандия, получаемого по такой технологии в мире не превышает 900 кг. Существенным недостатком известных методов извлечения скандия из традиционных рудных материалов, является накопление радиоактивных примесей в скандиевых концентратах, что приводит к необходимости введения дополнительных переделов и очистки концентратов от радиоактивных примесей, в первую очередь тория. При этом в производство скандия ни как не вовлечено такое техногенное сырье, как КШ, характеризующийся достаточно высоким содержанием скандия и других ценных компонентов. Такая ситуация сложилась из-за отсутствия соответствующей технологии.

***Цель работы.*** Установление фундаментальных физико-химических свойств и особенностей поведения компонентов красных шламов в области высоких концентрации карбонизирующих и щелочных агентов, и создание основ новой технологии извлечения скандия и других металлов из отходов глинозёмного производства.

#### ***Для достижения цели решались следующие задачи:***

1. Анализ и оценка эффективности существующих технологий переработки с извлечением скандия и сопутствующих компонентов;
2. Проведение комплексных исследований по изучению поведения компонентов КШ при высоких концентрациях свободной щелочи и углекислого газа;

3. Разработка физико-химических основ переработки КШ с извлечением скандия и сопутствующих металлов и условий, способствующих минимизации потерь глинозема и каустической щелочи в составе отвального шлама;
4. Изучение взаимодействия компонентов первичного скандиевого концентрата с продуктивным раствором и разработка технологии получения товарного оксида скандия;
5. Разработка проектно - конструкторской документации опытно-промышленной установки для производства первичного скандиевого концентрата из отвального красного шлама;
6. Изучение особенности поведения циркония в процессе переработки красного шлама и разработка технологии его получения из продуктивных растворов после извлечения скандия;
7. Изучение сорбционных характеристик красного шлама, активированных отработанными газами печей спекания и соляной кислотой с использованием растворов кислотной активации для извлечения иттрия;
8. Разработка способов подготовки карбонизированного красного шлама для использования в черной, цветной металлургии и цементной промышленности.

***Научная новизна выполненной работы:***

1. Обоснована возможность извлечения скандия и других полезных компонентов карбонизационным выщелачиванием красного шлама и сформулирована последовательность переработки продуктов фракционного гидролиза;
2. Установлены условия взаимодействия фазовых составляющих красного шлама по минимизации безвозвратных потерь глинозёма и каустической щелочи в составе отвального красного шлама;
3. Установлена последовательность поведения циркония при карбонизационном выщелачивании красного шлама, с передислокацией в скандиевый концентрат, а затем в продуктивный раствор в процессе кислотной переработки с получением товарного оксида скандия, позволившая разработать ранее неизвестный способ попутного извлечения циркония в виде фторцирконата калия (натрия) из продуктивного раствора после извлечения скандия;

4. Впервые выявлены условия активации красного шлама на сорбционные характеристики токсичных элементов в сточных и подотвальных (шахтных) водах предприятий цветной металлургии.

5. Обоснована последовательность доработки карбонизированного красного шлама в материал, пригодный для дальнейшего использования на предприятиях черной и цветной металлургии, а также цементной промышленности;

***Практическая ценность работы :***

1. Разработана безопасная технология производства скандия и других компонентов непосредственной переработкой отвального красного шлама;

2. Разработана технология карбонизационного выщелачивания красного шлама и организовано опытно-промышленное производство скандиевого концентрата с получением из него товарного оксида скандия и других редких металлов;

3. Установлены основные параметры, проведена оптимизация технологического регламента и составлены технологические карты, позволяющие обеспечить эффективную переработку красного шлама в целевые продукты;

4. Усовершенствована гидрохимическая технологии автоклавного выщелачивания красного шлама, позволяющая минимизировать потери глинозема и каустической щелочи, направляемые в отвалы;

5. Разработан метод переработки красного шлама, позволяющий использовать его далее в качестве сырья на предприятиях черной и цветной металлургии, и цементного производства.

6. Установлены условия активации красного шлама действием диоксида углерода в топочных газах для повышения его сорбционной способности к токсичным тяжелым металлам из сточных и подотвальных (шахтных) вод цветной металлургии.

7. Разработанные технологии по переработке красного шлама позволят осуществить масштабную утилизацию вредных отходов и эффективно решить экологических проблем территорий за счет резкого снижения пылевых и газовых выбросов, а также будет способствовать уменьшению потребления первичных ресурсов.

***Научные положения, выносимые на защиту:***

1. Методом карбонизационного выщелачивания красного шлама с использованием другого вредного отхода – дымовых газов печей спекания глиноземного производства, основанный на методах «зеленой химии», не имеющий аналогов в мире;
2. Теоретическое обоснование карбонизационной технологии, определение оптимальных параметров содо-щелочного выщелачивания скандия из красного шлама, обеспечением условий селективного извлечения скандия в концентрат для дальнейшей переработки в товарный оксид скандия;
3. Разработка технологической схемы и проектно-технологической документации опытно-промышленной установки получения скандия из красного шлама;
4. Научное обоснование и разработка технологии переработки первичного концентрата, полученного из красного шлама в товарный оксид скандия;
5. Разработка научно-практических основ процесса автоклавного выщелачивания гидрохимической ветви глиноземного производства для обработки отвального красного шлама с целью минимизации потерь глинозема и каустической щелочи, уходящих в отвалы;
6. Научно обоснованный способ производства циркония ядерной чистоты в виде фторцирконата калия (натрия) из технологических растворов после получения оксида скандия;
7. Разработка условий активации красного шлама, как сорбента к токсичным тяжелым металлам, и способ извлечения иттрия из растворов кислотной активации красного шлама;
8. Разработка способа получения алюминий – скандиевой лигатуры с использованием технических солей скандия, полученных из красного шлама;
9. Разработка методов подготовки карбонизированного шлама в материал, пригодный для переработки на предприятиях черной, цветной и цементной промышленности;

***Личный вклад автора*** заключается в выборе и обосновании направлений исследований, формулировании цели работы, определений задач исследований и этапов их изучения, выполнении

экспериментов по газации шламовой пульпы и автоклавной обработки, проведении обработки и анализа результатов, разработке технологической схемы и регламента технологического процесса, проектировании опытно-промышленной установки (ОПУ), а также принятии непосредственного участия в монтаже и проведении экспериментов на ОПУ с отработкой технологического регламента.

#### ***Методология и методики исследований***

В работе были использованы современные методы исследований. Идентификацию фаз проводили с использованием различных инструментальных методов физико-химического анализа. Рентгенофазовый анализ осуществляли с помощью дифрактометра "Stadi-P" (Stoe, Германия). Идентификация фаз проводилась с использованием картотеки Powder Diffraction File CPDSD-ICDDPDF 2. ИК спектры получены на Фурье-спектрометре "Vertex 80 Bruker" с КП-модулем "RAMPI" (4000-400 см<sup>-1</sup>). Термическую устойчивость фаз исследовали дифференциально-термическим и термовесовым методами анализа при помощи термоанализатора "TG-DTA-92" (Setaram). Микрофотографии получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LA (JEOL-Япония) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDS). Химический анализ многокомпонентных систем выполнен на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 (Perkin Elmer SCIEX, США-Канада), для чего была специально разработана оригинальная методика многоэлементного анализа. Для тонкого разделения фаз использовали центрифугирование, фильтрацию под высоким давлением и ультрафильтрацию керамическими фильтрами.

***Апробация работы.*** Основные результаты исследований, проведенных в рамках настоящей диссертационной работы, доложены и обсуждены на 27 международных и 22 всероссийских конгрессах, конференциях и симпозиумах : «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург 2008 г.; Конгресс обогатителей стран СНГ, Москва 2009 и 2011 гг., First International Congress including XV International Conference "Aluminum of Siberia", Krasnoyarsk 2009; международной



конференции «Современные металлические материалы и технологии», Санкт-Петербург 2009 г.; международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы», Москва 2009 г.; Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Волгоград 2011 г.; всероссийской конференции по химической технологии " ЧТ-12", Москва 2012 г.; международном научно-техническом конгрессе "Наукоемкие технологии-2012, Москва 2012г.; конференции РХО им. Д.И.Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов», Москва 2012 г.; VI Международном конгрессе и выставке "Цветные металлы и минералы", 2014г. Екатеринбург. Международных конгрессах «Техноген 2013» и «Техноген 2014», Екатеринбург, материалы которых полном объеме были посвящены проблеме переработки техногенных отходов. В виде расширенного доклада была представлена на международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015», г. Москва, ОАО «Институт ГИНЦВЕТМЕТ».

**Публикации.** По результатам исследования опубликовано 63 печатных работ, включая 2 патента Российской Федерации на разработку новых технологий, а также 15 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Автор выражает благодарность руководству и коллективу лаборатории химии гетерогенных процессов Института химии твердого тела Уральского отделения РАН за поддержку и создание благоприятных условий работы.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, списка используемой литературы и приложения. Работа изложена на 318 страницах машинописного текста, содержит 63 таблицы, 73 рисунка, список используемой литературы из 281 наименований и приложения на 10 страницах.

#### **Содержание диссертационной работы**

**Во введении** обоснована актуальность работы, определены цель и решаемые задачи, основные положения, выносимые на

защиту, научная новизна и практическая значимость, а также личный вклад автора, и апробация результатов, изложенных в диссертационной работе.

**В первой главе**, представлен анализ состояния и степень изученности отвального красного шлама (КШ). Рассмотрены известные способы их переработки, механизм образования КШ при гидрохимической переработке (метод Байера) на примере бокситов Северо-Уральского бокситового рудника (СУБР), который до настоящего времени никем не перерабатывается. Также показано, что отвальные красные шламы содержат в своем составе ценные компоненты, прежде всего скандий, и имеют все признаки альтернативного сырьевого ресурса, эффективная переработка которого существенным образом повысила бы комплексность переработки бокситов в целом.

**Во второй главе** представлен объект исследования - КШ Богословского алюминиевого завода. Проанализированы сведения о его химическом, фазово-минералогическом и гранулометрическом составе, без знания которых невозможны проведения более детальных исследований. Также приводится развернутый перечень передовых методик химического анализа и физико-химических методов исследования, благодаря которым удалось существенным образом повысить точность и сходимость полученных результатов.

**В третьей главе** результаты исследований по автоклавной обработке КШ с целью дополнительного извлечения глинозема и каустической щелочи, а также результаты исследований по исследованию некоторых слабоизученных характеристик КШ.

**В четвёртой главе** приводятся результаты комплексных исследований по установлению физико-химических основ взаимодействия компонентов КШ в области высоких концентраций карбонизирующих и щелочных агентов и разработки эффективной технологии переработки шлама с извлечением скандия и других сопутствующих компонентов.

**В пятой главе** изложены результаты исследований по внедрению разработанных технических решений в опытно-промышленное производство по переработке отвального красного

шлама с извлечением скандия и других компонентов в составе первичного скандиевого концентрата.

**В шестой главе** приводятся исследования по разработке технологии переработки первичного (бедного) скандиевого концентрата с получением товарного оксида скандия, соединений циркония и иттрия. Также приводятся результаты исследований, связанных с разработкой технологии попутного извлечения циркония, иттрия и способов активации сорбционных свойств КШ к тяжелым металлам сточных вод предприятий цветной металлургии.

**В седьмой главе** содержатся подробные данные, касающиеся оценочных технико - экономических показателей работы опытно - промышленного производства, способного производить 5000 кг в год оксида скандия в первичном концентрате, с рассмотрением основных статей затрат на её обустройство. Все расчеты по предполагаемым затратам производились в соответствии с нормативами, применяемыми в глиноземном производстве. В качестве перспективы использования полученного собственного товарного оксида скандия, приводятся результаты разработки технологии получения алюминий - скандиевой лигатуры методом инъекции порошковой смеси в алюминиевый расплав. Способ был опробован в условиях промышленного предприятия и показал хорошие результаты.

**В заключении** обобщены основные научные и практические результаты работы, достигнутые в процессе проведения исследований.

#### **Основные защищаемые положения диссертации**

**1.Метод карбонизационного выщелачивания красного шлама с использованием другого вредного отхода – дымовых газов печей спекания глиноземного производства, основанный на методах «зеленой химии», не имеющий аналогов в мире;**

Отвалный красный шлам, содержащий ряд ценных компонентов (таблица 1), среди которых скандий до сих пор нигде в мире не используется в качестве основного сырьевого ресурса из-за отсутствия эффективной технологии его переработки.

Таблица 1 - Химический состав красного шлама, мас.%

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	S	<i>n.n.n.</i>
41.5	14.21	12.14	9.75	4.52	3.78		1.6	7.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mn	Sr	K <sub>2</sub> O	Sc	Y	Ga	ZnO	V
0.76	0.47	0.218	0.19	0.012	0.029	0.045	0.04	0.033
F	Ni	LiO <sub>2</sub>	CuO	Cr	Pb	As	Zr	ΣLn
0.13	0.024	0.022	0.029	0.02	0.017	0.017	0.064	0.120

Для разработки подходящей технологии переработки КШ были проведены специальные исследования, в результате которых удалось установить оптимальные условия процесса переработки КШ. В основу разработанной технологии положена способность скандия к образованию растворимых карбонатных комплексов в процессе карбонизационного выщелачивания пульпы КШ. Тестовые эксперименты показали (таблица 2), что установленное техническое решение является наиболее подходящим для эффективной переработки КШ.

Для реализации технологического процесса необходим карбонизатор с системой диспергации газов, а также газообразный реагент, обладающий определенными характеристиками для обеспечения достаточной эффективности карбонизации пульпы красного шлама, среди которых особое место отводится содержанию углекислого газа. На действующей площадке ОАО БАЗ такими источниками могут быть отходящие газы печей спекания, кальцинации и обжиговая печь известкового узла. Детальный анализ показал, что наиболее подходящими источниками являются печи спекания №1 и №2 (таблица 3).

Таблица 2 - Результаты тестовых испытаний по карбонизации шламовой пульпы.

Стадии процесса	Время час.	Тем-ра, С°	Содержание компонента в растворе, г/л				
			Na <sub>2</sub> O общ.	Na <sub>2</sub> O кауст.	Na <sub>2</sub> O карб.	Na <sub>2</sub> O бикар	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> раст.
Начало газации	0	40	68	5	63	-	7,8
Газация	2	40	68	следы	68	-	4,3
- « -	4	38	67	-	69,5	2,5	1,7
- « -	6	36	66	-	71,4	5,4	0,8
- « -	8	35	65	-	73,0	7,0	-
- « -	10	32	64	-	74,0	10,0	-
- « -	15	30	64	-	77,5	13,5	-
- « -	20	28	62	-	84,3	12,3	-

Таблица 3 - Характеристики дымовых газов печей спекания.

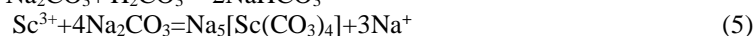
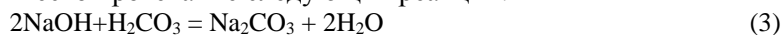
№ печи	Объем отходящих газов, нм <sup>3</sup> /ч	Содержание некоторых компонентов			Температура дымов. газов, °С	Удаленность от уста-ки. кар-ции, м
		СО <sub>2</sub> в обрезе печи, %	О <sub>2</sub> в обрезе печи, %	Тв. част. в дыме со скрубб. г/нм <sup>3</sup>		
1.	102337	18,4	1,2	0,03	65	150
2.	115489	18,5	1,1	0,06	70	152

Установлено, что газы печей спекания характеризуются достаточно высоким содержанием СО<sub>2</sub>, относительно небольшой запылённостью, низкой температурой, удачным расположением от участка карбонизации, и хорошую эффективность при проведении процесса карбонизации КШ.

**2. Теоретическое обоснование карбонизационной технологии, определение оптимальных параметров щелочного выщелачивания скандия из красного шлама, обеспечением условий селективного извлечения скандия в**

**концентрат для дальнейшей переработки в товарный оксид скандия;**

При проведении процесса карбонизации происходит превращение едкого натра в карбонат и далее в гидрокарбонат, что способствует увеличению растворимости оксида скандия. Заметная растворимость оксида скандия в карбонатных растворах связана образованием устойчивых комплексных соединений скандия. Присутствие же в растворе значительного количества ионов  $\text{OH}^-$  приводит к разрушению карбонатного комплекса и замещению карбонат-иона, и скандий может выделиться в осадок в виде гидроксида. Установлено, что при газации пульпы красного шлама имеет место протекание следующих реакций:



Созданием специальных условий (рН, температуры, соотношения концентраций карбонатов и гидрокарбонатов) для протекания реакций (3,4,5) при карбонизационной обработке пульпы можно обеспечить комфортные условия для преимущественного образования растворимых комплексов скандия ( $\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]$ ) и сохранения их в растворе (таблица 4).

Таблица 4 - Результаты анализа состава раствора и после карбонизации дымовыми газами пульпы КШ в течение 24 ч. по сравнению с исходным, (мг/л)

	Ti	Zr	Ca	Si	Fe	Sc	Th	U
Исх. р-р	0,05	0,07	0,36	0,01	0,01	0,01	-	-
Карбониз.	25,0	44,5	15,0	1,0	3,4	3,4	0,17	0,34

Поэтапная реализация технологических решений позволяют, в начале, максимально извлечь скандий из красного шлама, затем сконцентрировать его в продуктивном растворе, а в финальной части выделить скандий в составе первичного скандиевого концентрата. Следует учесть, что в процессе карбонизации совместно со скандием в раствор переходит ряд других элементов, также склонных к образованию карбонатных комплексов титана, циркония, урана и тория, которые являются примесями и от них

необходимо избавиться при последующих технологических операциях. Содержания тория и урана в КШ не определяли из-за незначительности их содержания. В процессе карбонизации основные составляющие красного шлама претерпевают незначительные изменения или вообще остаются инертными к карбонатным растворам, происходят незначительные изменения фазового и химического состава КШ, откачиваемого на шламовое поле, но наблюдается снижение рН шламовой пульпы, за счет резкого уменьшения содержания едкого натра. Данный факт может придать дополнительный импульс к дальнейшему использованию карбонизированного шлама в других отраслях промышленности. Высокая эффективность разработанной технологии достигается за счет доведения концентрации скандия в рециркулированном растворе до 30-50 мг/дм<sup>3</sup>, которая обеспечивает высокую стабильность получения первичного скандиевого концентрата. Разработанная технологическая схема приведена на рисунке 1.

Основные стадии карбонизационной технологии переработки можно представить в следующем виде:

1. Выщелачивание проводится средне концентрированным карбонатно-гидрокарбонатным раствором; при этом осуществляется многократное рециркулирование полученного скандий содержащего раствора на выщелачивание новой порции КШ. В процессе обработки со скандием в раствор частично переходят титан, железо, алюминий, кремний и цирконий, проявляющие близкие со скандием свойства.

2. Гидролиз-I проводится с целью очистки черного скандий содержащего раствора от большей части примесей, посредством разрушения комплексных соединений последних и осаждения их в виде соответствующих гидроксидов.

3. Гидролиз-II проводится для максимально возможного осаждения гидроксида скандия  $Sc(OH)_3$  из очищенного продуктивного раствора, путем создания достаточно жесткого температурного режима (кипения) с одновременным повышением рН продуктивного раствора до значений 11,8-12,2 за счет дополнительного введения раствора NaOH.

4.Осадок, полученный Гидролизом-II с содержанием до 5,0 мас.% Sc, после отмывки и сушки, будет первичным (бедным) скандиевым концентратом, который будет направлен на дальнейшую переработку для получения товарного оксида скандия. Степень осаждения скандия из раствора достигает 96- 98,0 мас.%. Концентрация скандия в оборотных растворах, использованных при повторных карбонизационных процессах не превышал 1.5 г/дм<sup>3</sup>.

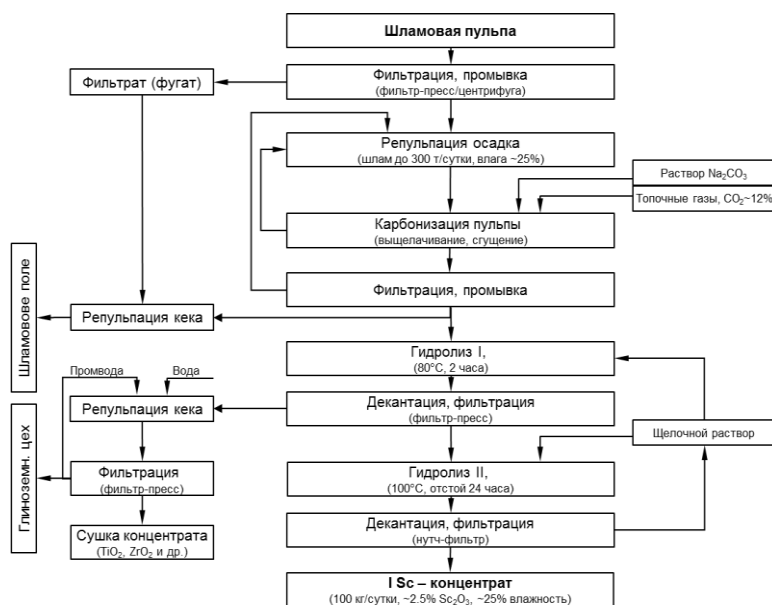


Рисунок 1 - Технологическая схема переработки КШ.

Использование дымовых газов глиноземного производства для карбонизационной переработки пульпы красного шлама позволяет существенно продвинуться в решении проблемы детоксикации отвальных шламов и сокращения эмиссий отходящих газов. Существенным плюсом разработанной технологии также является возможность использования мешалок, сгустителей, насосов и иного оборудования, массово применяемых в глиноземном производстве. Карбонизационная технология позволяет извлекать в состав



первичного концентрата до 33,0 мас.% скандия от исходного его содержания в шламе (таблица 5). Постоянно увеличивающиеся масштабы производства и накопления КШ делает такой сырьевой ресурс перспективным для получения редких металлов.

Таблица 5 - Химический состав осадков, полученных осаждением из продуктивного раствора

Элемент	Состав полученных осадков, масс.%	
	Гидролиз-I	Гидролиз-II
Ca	3,9	1,5
Sc	0,01	1,96
Ti	32,05	1,72
Fe	26,14	1,6
Si	-	3,1
Zn	0,01	0,03
Zr	8,18	20,2
Th	0,005	0,002
U	0,0007	0,008
Na	3,23	9,87

### **3.Разработка технологической схемы и проектно-технологической документации опытно-промышленной установки получения скандия из красного шлама;**

Организация опытно-промышленного производства первичного скандиевого концентрата переработкой КШ является необходимым этапом для промышленного производства скандия из отвального красного шлама. Для решения задачи была разработана проектно-техническая документация опытно-промышленной установки (ОПУ). ОПУ смонтирована на площадке участка подготовки шихты БАЗ с проведением пуско-наладочных работ. Были разработаны технологический регламент и аппаратурно-технологическая схема ОПУ для получения скандиевого концентрата из КШ с последнего ряда промывки блока мокрой обработки (БМО-3) БАЗ и шлама, размещенных в шламовых полях.

Производство первичного скандиевого концентрата является наиболее важным этапом всего процесса переработки КШ, от успеха которого зависит эффективность работы всей технологии. Попутно извлекаются аналоги скандия: цирконий и иттрий, а также образуются два промежуточных продукта: титановый концентрат, содержащий после прокалики ~50%  $TiO_2$  и 30%  $Fe_2O_3$ , и концентрированный оборотный раствор, содержащий 100-110 г/дм<sup>3</sup>  $Na_2CO_3$  и 30-40 г/дм<sup>3</sup>  $Na_2O_{кауст.}$ .

***Краткое описание технологического процесса.***

Процесс газации пульпы проводится дымовыми газами, отбираемых со скрубберов печей спекания, содержащих с учетом разубоживания до 10 - 12 %  $CO_2$ . Для строительства газопровода использовали шовные трубы диаметром 150 мм. Объемный расход газа рассчитывался исходя из заданных параметров по переработке количества пульпы и содержания  $Na_2O_{кауст.}$ , который необходимо превратить в  $NaHCO_3$ . Расчетное количество газа в час составил 60,5 м<sup>3</sup> на один карбонизатор объемом 102 м<sup>3</sup>. Если принять поглощение газа не более 50% и работать будут 2 карбонизатора, то потребное количество газа со скрубберов печей спекания составит 2420 м<sup>3</sup>/час. Замеры количества газа, выбрасываемых в атмосферу каждым из шести печей спекания, и составляют от 102 до 115 тыс. м<sup>3</sup>/час, то даже при непрерывной подаче количество образующихся дымовых газов будет достаточно с большим запасом. Для представления работы аппаратно-технологической линии ОПУ по производству примерно 500 кг оксида скандия в год на рисунке 2 представлена схема блока, включающая один карбонизатор и ряд других аппаратов, частично участвующих в технологии. Пульпа КШ с линии сброса глиноземного цеха с последнего ряда промывателей подается через гидроциклон на фильтр-пресс ( $Q=5$  т/час,  $S=25$  м<sup>2</sup>). Отфильтрованный КШ (кек) с фильтр-пресса по желобу передается в мешалку ( $V=80$  м<sup>3</sup>), где смешивается с карбонизированным раствором и после заполнения аппарата в виде пульпы перекачивается в карбонизатор ( $V=160$  м<sup>3</sup>).

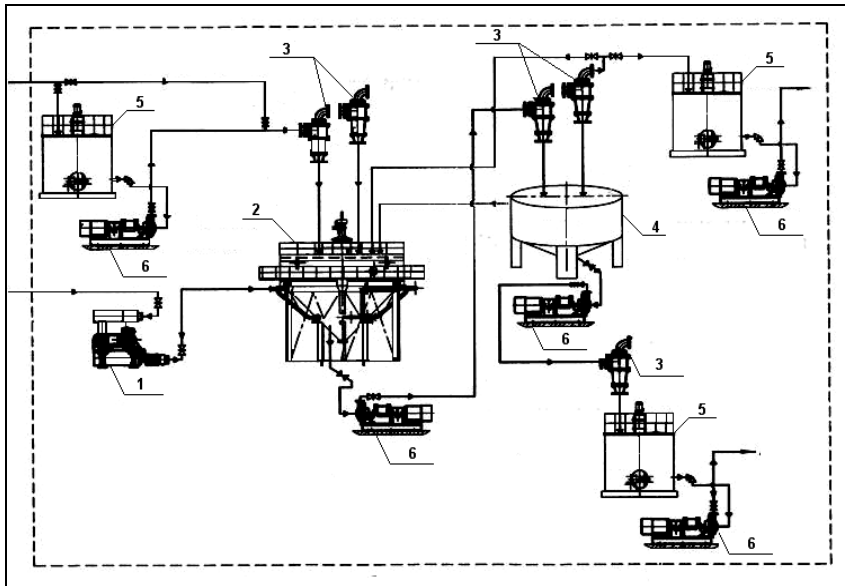


Рисунок 2 - Аппаратурная схема блока обработки отвального красного шлама опытно-промышленной установки: 1- турбогазодувка подачи дымовых газов; 2- карбонизатор; 3- гидроциклоны ГЦР-150; 4-сгуститель для пульпы после карбонизации; 5-емкости-накопители раствора; 6-насосное оборудование.

Карбонизация пульпы осуществляется отработанными газами печей спекания, которые предварительно очищаются от твердых частиц и конденсированной влаги, затем турбогазодувкой (ОМЕГА-53Р), производительностью 5 600  $\text{м}^3/\text{ч}$ , подаются в карбонизатор. Пульпа после завершения стадии карбонизации сепарируется через гидроциклон. Осветленная часть самотеком направляется в емкость ( $V=4 \text{ м}^3$ ), откуда перекачивается совместно с фильтратом в мешалки для обработки новой порции отфильтрованного КШ. Количество циклов по извлечению ценных компонентов в продуктивный раствор находится в прямой зависимости от концентрации скандия

в нем, как правило, не менее 25 мг/ л скандия. После проведения от 5 до 10 циклов сгущенная часть пульпы подается на фильтр-пресс ( $Q=5$  т/час,  $S=25$  м<sup>2</sup>) и после промывки может передаваться потребителю (кек №1). Если такая возможность отсутствует, то отработанный КШ (кек №1) по желобу поступает в репульпатор ( $V=80$  м<sup>3</sup>), где смешиваться с раствором от исходного КШ с потока (поступающего от гидроциклона и головного фильтр-пресса) и откачивается на шламовое поле. Продуктивный раствор, после контрольной фильтрации, направляется на первую стадию гидролиза (80°С). Вещество, образующееся на первой стадии гидролиза, является титановым концентратом, содержит в прокаленном состоянии до 40-50масс.% оксидов титана и до 30-40масс.% оксидов железа (кек 2).

Проведением второго гидролиза с кипячением раствора и добавлением раствора едкого натра достигается перевод в осадок основной массы, находящегося в растворе скандия и попутно циркония. Осадок после промывки, фильтрации на, сушки и анализа состава был определен, как первичный скандиевый концентрат, содержащий до 5 мас.% скандия.

#### **4. Научное обоснование и разработка технологии переработки первичного концентрата, полученного из красного шлама в товарный оксид скандия.**

Технологий по переработке первичного (бедного) скандиевого концентрата не существует по причине отсутствия такого концентрата, поэтому для этих целей необходимо разработать соответствующую технологию.

Первичный (бедный) скандиевый концентрат (БСК), полученный осаждением из раствора представляет собой пульпу кремового цвета с влажностью 50-60%. Высушенный при 125°С до постоянного веса осадок – рыхлый, легко пылящий скандиевый концентрат (рисунок 3).

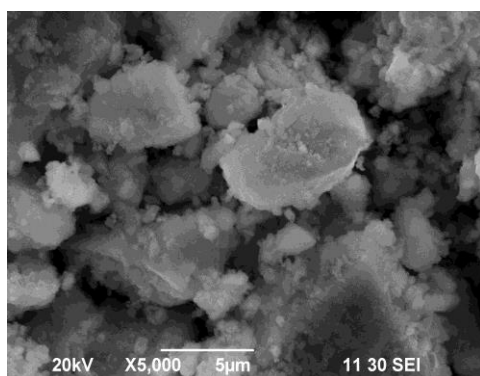


Рисунок 3 -  
микрофотография  
первичного (бедного)  
скандиевого  
концентрата

Среди прочих рассмотренных способов наиболее оптимальной является технология, предусматривающая растворение концентрата в растворе серной кислоты. Использование серной кислоты позволяет совместить сразу несколько операций, не меняя качественный состав. Проведением исследований удалось установить оптимальные условия вскрытия концентрата с достижением полного перевода скандия в маточный раствор, ограничить на начальном этапе растворение титана, кальция, которые останутся в нерастворимом остатке. Также экспериментально обнаружено, что при определённых условиях раствор можно максимально очистить от кремния, меняя только концентрацию и температуру раствора при незначительном увеличении времени выдержки, переводя его в гидратированный осадок (таблица 8). Другим положительным моментом сернокислотного растворения концентрата является то, что переведенный в раствор скандий можно отделить от растворенных примесей путем подкисления продуктивного раствора. Например, при увеличении кислотности раствора с 10N до 24N выход сульфата скандия увеличивается с 63-65 до 96-98% , однако из-за соосаждения уменьшается степень отделения. В целях достижения полноты отделения и перевода сульфата скандия в осадок дополнительно использовались реагенты, увеличивающие эффект высаливания сульфатной соли. Основными примесными элементами сернокислотного раствора вскрытия скандиевого концентрата являются Ti, Zr, Fe, Ca, Si, Al. Однако концентрации этих элементов

не соответствуют предельным значениям растворимости и не оказывают какого-либо высаливающего действия. Результаты показали, что высаливающее действие исследованных реагентов увеличивается следующим порядком:  $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl} \sim (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 < \text{NH}_4\text{Cl}$ . Причем  $\text{NH}_4\text{Cl}$  был выбран наиболее оптимальным, потому, что при его использовании наблюдаются минимальные потери скандия с фильтратом (2 %) (рисунок 4).

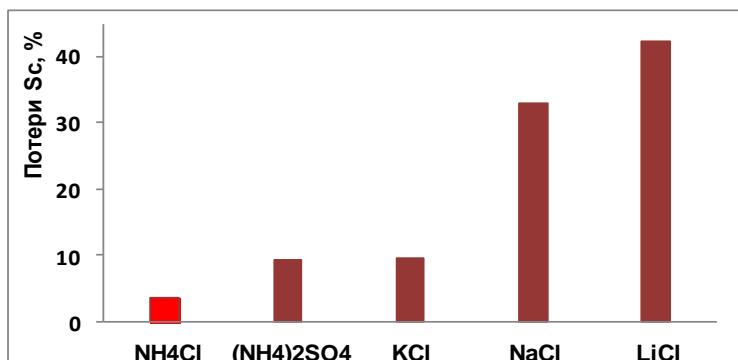


Рисунок 4 - Потери скандия с фильтратом при использовании разных реагентов-высаливателей, кислотность сульфатного раствора 6 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , масс. %.

Установлено, что для оптимального ведения процесса получения сульфатного скандиевого продукта необходимо поддерживать концентраций кислоты в интервале 5-6 моль/ дм<sup>3</sup> и хлористого аммония в 35-55 мг/дм<sup>3</sup>. Полученные результаты позволили разработать технологию получения товарного оксида скандия, которая дает возможность получать продукт разной степени чистоты, начиная от технической соли до чистого оксида скандия, которая состоит из следующих основных этапов:

**Получение сульфатного промежуточного продукта (СПП)** является начальным этапом технологии переработки. Полученный с ОПУ первичный (бедный) скандиевый концентрат

(БКС) растворяется в сернокислном растворе при нагревании до кипения, полное растворение скандия из концентрата достигается в течение 1-2 часов. Соотношение Т:Ж = 1:10, остаточная концентрация серной кислоты после нейтрализации щелочи и образования сульфатов 180-200 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После охлаждения скандийсодержащий раствор отделяли от нерастворимого осадка. Масса нерастворимого остатка не превышает 8-10% от количества внесенного БКС. Полученный фильтрат подкрепляется серной кислотой до концентрации 300 г/дм<sup>3</sup> и повторно доводится до кипения, при этом в растворе формируется сгусток, представляющий собой кремнекислоту. Составы осадка и сернокислового раствора представлены в таблице 6. Из полученного раствора после укрепления по серной кислоте путем введения концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( уд. вес 1.83) до ее содержания не менее 600 г/дм<sup>3</sup>, нагревая до температуры не выше 90-100°C, введением при перемешивании хлорида аммония (расчетное содержание 45-55 г/дм<sup>3</sup>) и выдержки в течение 2-4 часа при этой температуре осаждаются сульфатные соли скандия. Осадок сульфатного промежуточного продукта (СПП) отстаивается для формирования и полного осаждения (около 12 часов), отфильтровывается и промывается 50% раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для определения химического состава, полученный СПП промывается этиловым спиртом и сушится на воздухе до постоянного веса при 125°C. Состав маточного раствора и СПП приведен в таблице 7. Доведение концентрации кислоты в растворе до 600 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, было связано с подготовкой к выделению скандия из продуктивного раствора в виде СПП, а добавление хлорида аммония для усиления эффекта высаливания, при этом потери скандия с фильтратом удалось снизить до 2%. Полученный СПП подвергали дополнительной очистке, проведением повторного растворения его в дистиллированной воде и последующим высаливанием в аналогичных температурных условиях введением 25-35 г/дм<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl. Такая очистка позволит получить более чистую сульфатную соль, после прокаливания которой получится Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> технической чистоты (рисунки 5). Для чего осадок промывается этиловым спиртом-

Таблица 6 - Содержание основных элементов раствора и нерастворимого остатка от вскрытия БСК

Элемент	Na	Sc	Zr	Ti	Fe	Al	Ca	Si
Остаток, мас. %	0.02	0.01	0.2	0.5	8.2	1.5	13.4	28
Раствор, г/дм <sup>3</sup>	13.8	2.0	8.5	3.5	2.2	0.5	0.4	0.05

Таблица 7 - Состав маточного раствора и осадка СПП.

Элемент	Na	Sc	Zr	Ti	Fe	Al	Ca	Si
СПП, мас. %	0.1	12.7	0.09	0.1	0.26	0.009	0.21	0.5
Маточный раствор, г/дм <sup>3</sup>	н/опр	0.02	9.95	1.75	0.57	0.5	0.05	0.02

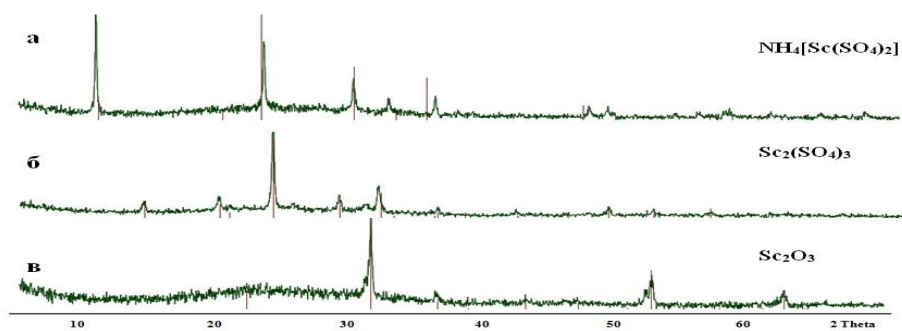


Рисунок 5 - Рентгенограммы СПП: а – исходного и прокаленного: б – при 630°С; в – при 1000°С.



Таблица 8 - Химический состав прокаленного осадка СПП и просушенного осадка ОПП, мас. %.

	Sc	Zr	Ca	Fe	Ti	Si	Th	U
СПП	14.5	0.1	0.25	<0.1	<0.1	0.35	0.0007	0.00003
ОПП	17.5	0.3	<1.0	<0.1	<1.0	0.05	0.00006	0.00006

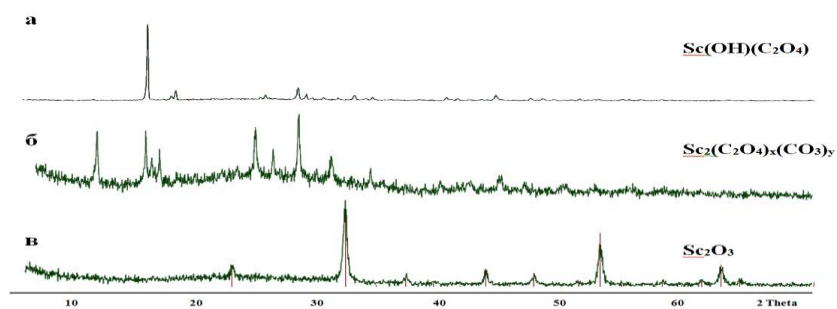


Рисунок 6- Рентгенограммы ОПП: а-исходного и прокаленного: б – при 330, в – при 1000°С.

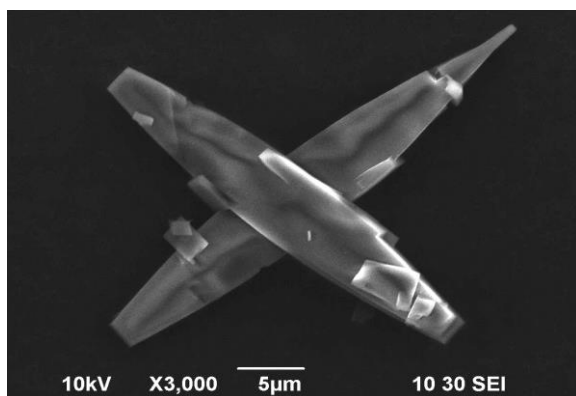


Рисунок 7 - Кристаллы оксида скандия, выделенные из ОПП.

ректификатом, сушится, а затем прокаливается при температуре 1000°C. Такой технический оксид скандия чистотой 95-98%, вполне может быть использован для получения лигатур и сплавов. Содержание примесей в прокаленном при 850°C в течение 4 часов осадке оксида скандия, произведенного двойной стадией высаливания приведен в таблице 8. Основными примесями такого продукта остаются сера и кремний.

***Получение оксалатного промежуточного продукта (ОПП).***

Процесс оксалатного осаждения, как самостоятельный этап, проводится с целью достижения достаточного уровня чистоты скандиевого промежуточного продукта, из которого будет получен товарный оксид скандия регламентированной чистоты. Синтезированный СПП, характеризуется таким уровнем примесного состава, из-за которого нельзя использовать для получения конечного продукта. Процесс проводился в следующей последовательности. Полученный высаливанием СПП при нагревании растворяли в дистиллированной воде, значение pH этого раствора поддерживалось в интервале 1-1.5, чтобы растворимость осаждаемого оксалата скандия была минимальной. Затем раствор отфильтровывали с отделением нерастворимых примесей (в основном кальция и кремния), после чего фильтрат нагревали до 60-70°C. При необходимости кислотность раствора поддерживали на нужном уровне добавлением в фильтрат раствора NH<sub>4</sub>OH (1:1). Процесс осаждения ОПП проводили с соблюдением условия 110% избытка оксалат - ионов по отношению к содержанию ионов скандия в фильтрате. Пульпа выдерживалась 2 часа при указанной температуре и непрерывном перемешивании, после чего отстаивалась для более полного формирования (визуально) осадка в течение 24 часов. Осадок отфильтровывали в лабораторном варианте на фильтре Шотта (спечённое стекло), а в укрупненном варианте на нутч-фильтре, оборудованного полипропиленовой фильтровальной тканью. Полученный осадок ОПП промывался слабым раствором щавелевой кислоты (1-2%) и просушивался при 125°C. Содержание основного компонента и примесных элементов ОПП представлен в таблице 8. Как было упомянуто выше,

первоначальное обезвоживание ОПП проводили на воздухе при 125°С для удаления основной массы влаги в осадке. В дальнейшем процесс обезвоживания проводили постепенным увеличением температуры с проведением при определенных температурных значениях идентификацию фазового состава ОПП с использованием РФА (рисунок 6).

Окончательный состав осадка отожжённого при 1000°С отвечает оксиду скандия кубической сингонии. Для прокаливания ОПП в отличие от СПП достаточно проведение отжига при температуре 800°С в течение 30 минут с получением оксида скандия (рисунок 7).

Результаты экспериментальных исследований, описание которых приведены выше, позволили разработать технологическую схему переработки первичного скандиевого концентрата с получением товарного оксида скандия (рисунок 8). Для подтверждения правильности заключения о том, что произведенный указанной технологической схеме товарный продукт является оксид скандия чистотой 99,0 %, была наработана опытная партия продукта, анализ образцов которого подтвердил соответствующую чистоту оксида скандия (таблица 9).

#### **5.Разработка научно-практических основ процесса автоклавного выщелачивания гидрохимической ветви глиноземного производства для обработки отвального красного шлама с целью минимизации потерь глинозема и каустической щелочи, уходящих в отвалы;**

Несмотря на очевидность внушительных потерь глинозема и каустической щелочи в процессе гидрохимической переработки бокситов, вопрос не получил должного решения по сей день. Только на БАЗе при масштабе производства глинозема в 1 млн. т в год, потери глинозема и щелочи с КШ составляют более 150 и 50 тыс. т соответственно. Исследования показали, что проблему можно решить автоклавной обработкой КШ концентрированными растворами гидроксида натрия с дозированным введением в него гидроксида или оксида кальция. Процесс обработки шлама проводили в автоклаве Part 4560, США, объемом 450 см<sup>3</sup>, со

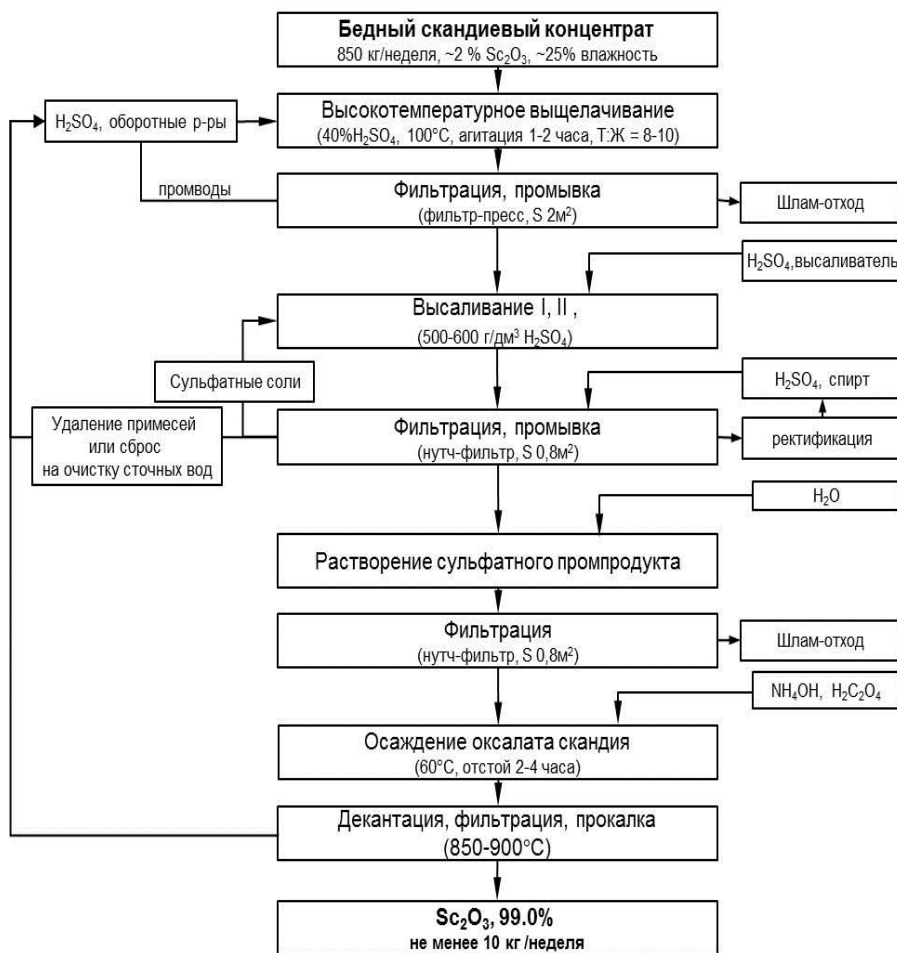


Рисунок 8 - Принципиальная технологическая схема получения оксида скандия из бедного скандиевого концентрата.

Таблица 9 - Результаты расширенного химического состава  
товарного оксида скандия, характеризующего как ОС-99,0.

Элемент	Масс. доля, %	Элемент	Масс. доля, %
Li	0,00008	In	<0,000001
Be	0,00003	Sn	0,00004
B	0,00002	Sb	0,00004
Na	0,002	Te	<0,00001
Mg	0,01	I	<0,00001
Al	0,001	Cs	0,000015
P	<0,001	Ba	0,00001
K	0,004	La	0,00005
Ca	0,02	Ce	0,00004
Sc	основа	Pr	0,00002
Ti	0,003	Nd	0,00002
V	<0,0001	Sm	0,00004
Cr	0,002	Eu	0,00002
Mn	0,0004	Gd	0,00008
Fe	0,03	Tb	0,00006
Co	0,0002	Dy	0,0008
Ni	0,005	Ho	0,0002
Cu	0,0004	Er	0,0008
Zn	0,0001	Tm	0,00015
Ga	0,00008	Yb	0,001
Ag	0,001	Lu	0,0002
Mo	0,00003	Hf	0,0002
Cd	0,00001	Au	<0,000001
Br	<0,001	W	0,000007
Rb	0,00002	Th	0,00007
Sr	0,0005	U	0,000004
Y	0,005	Ir	0,000001
Zr	0,0012	Pt	0,000007

скоростью перемешивания 100 об/мин с возможностью дополнительного введения извести при соотношениях  $\text{CaO/SiO}_2 = 0\div 6$ , с концентрацией раствора 40-50 мас.% NaOH и Ж:Т=1:1. Для сравнения проводились эксперименты по спеканию в муфельной печи при тех же соотношениях извести и щелочи к красному шламу. Время и температура варьировались в интервалах 1-4 ч и 250-280°C, соответственно. Результаты исследований по извлечению глинозема, полученных обработкой КШ в автоклаве и муфеле при температуре 250°C в зависимости от соотношений дополнительно введенного CaO к содержанию SiO<sub>2</sub> в КШ представлено на рисунке 9. Дополнительное выщелачивание глинозема из обработанного шлама проводили 10 % раствором щелочи, при этом в обязательном порядке проводили все необходимые процедуры по отмывке и разделению фаз. Было установлено, что наибольшее извлечение глинозема с учетом промывных вод, достигнуто при массовом соотношении  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,3$ . Дополнительное введение CaO в автоклав и выдержки в течении 1 часа при 250°C приводит к извлечению до 70% глинозема из исходного КШ, а повышение температуры до 280°C увеличивает его дополнительное извлечение лишь на 7%. Результаты экспериментов, полученных без добавок извести при 250°C и более длительной выдержки до 2 часов, показали суммарное извлечение глинозема в пределах 50-55%. Установлено, что гидроксид кальция интенсифицирует разложение таких алюможелезистых и алюмосиликатных соединений, как алюмогетит  $([\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}]_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ , шамозит  $(\text{Fe,Al,Mg})_3 \cdot [(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot (\text{Fe,Mg})_3(\text{O,OH})_6$  и алюмосиликат натрия (содалит)  $(\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)$ , которые превращаются после ряда промежуточных реакций в  $\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0,87}\text{Al}_{0,13})_2(\text{SiO}_4)_{1,65}(\text{OH})_{5,4}$ ,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{NaCaHSiO}_4$ . Определена оптимальная концентрация вводимого оксида кальция достаточная для максимального извлечения глинозема из КШ. Избыточное количество извести снижает степень извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т.к. наряду с образованием силикатов кальция по реакции:

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{aCaHSiO_4 + NaOH + aq \rightarrow Na_2SiO_3 + 2Ca(OH)_2 + aq} \\
 & \mathbf{\rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O + 2NaOH + aq}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

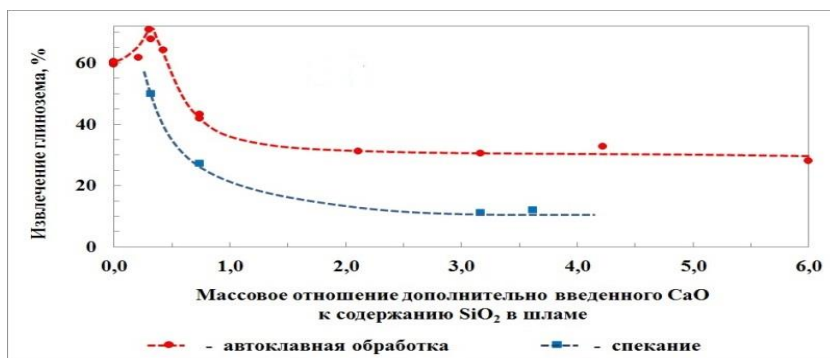


Рисунок 9- Извлечение глинозема (%) при изменении массового соотношения дополнительно введенного CaO к содержанию SiO<sub>2</sub> в шламе, T=250°C.

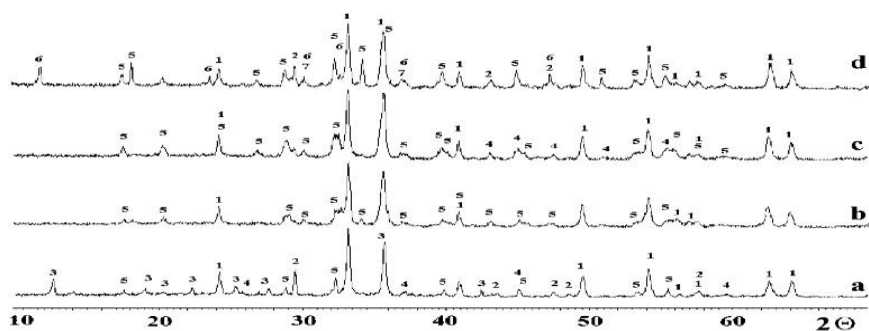


Рисунок 10- Рентгенограммы шламов исходного – *a* и обработанного при соотношениях CaO/SiO<sub>2</sub> : 0.3 –*b*, 0.7 –*c* и 2.1 –*d*.

Фазовый состав: **1** – гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **2** – кальцит CaCO<sub>3</sub>,  
**3**-шамозит Fe,Al,Mg)<sub>3</sub>·[(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>·(Fe,Mg)<sub>3</sub>(O,OH)<sub>6,4</sub>,  
**4** – натрий гидроалюмосиликат Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O),  
**5** – кальций- алюмосиликаты составов:  
Ca<sub>3</sub>(Fe<sub>0.87</sub>Al<sub>0.13</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1.65</sub>(OH)<sub>5,4</sub>, Ca<sub>2.93</sub>Al<sub>1.97</sub>  
(Si<sub>0.64</sub>O<sub>2.56</sub>)(OH)<sub>9.44</sub>, Ca<sub>3</sub>FeAl(SiO<sub>4</sub>)(OH)<sub>8</sub>,  
Ca<sub>2</sub>FeAl<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)(OH)<sub>2</sub>,  
**6** – Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>CO<sub>3</sub>·11H<sub>2</sub>O, **7** – CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Таблица 10 - Составы шламов после гидрохимического выщелачивания глинозема при разных соотношениях **CaO/SiO<sub>2</sub>**.

Идентифицированные фазы в шламах, мас. %	КШ (исходный)	Соотношение CaO/SiO <sub>2</sub> при выщелачивании глинозема		
		0,3	0,7	2,1
Гематит - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +рутил TiO <sub>2</sub>	50	72	52	29
Кальцит -CaCO <sub>3</sub>	23	0	0	11
Байерит -Al(OH) <sub>3</sub>	4	0		
Шамозит - (Fe,Al,Mg) <sub>3</sub> ·[(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub> · (Fe,Mg) <sub>3</sub> (O,OH) <sub>6,4</sub>	18	4	7	0
Гидроалюмосиликат натрия - Na <sub>8</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	5	0	0	0
Кальций-алюмосиликаты составов: Ca <sub>3</sub> (Fe <sub>0.87</sub> Al <sub>0.13</sub> ) <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>1.65</sub> (OH) <sub>5.4</sub> , Ca <sub>2.93</sub> Al <sub>1.97</sub> , (Si <sub>0.64</sub> O <sub>2.56</sub> )(OH) <sub>9.44</sub> ,Ca <sub>3</sub> FeAl(SiO <sub>4</sub> )(OH) <sub>8</sub> , Ca <sub>2</sub> FeAl <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )(OH) <sub>2</sub>	0	24	29	26
Алюминат кальция: Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> CO <sub>3</sub> ·11H <sub>2</sub> O;CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0	0	12	34



образуются алюминаты кальция, устойчивые в щелочных растворах при более низких температурах:  $2\text{NaAl}(\text{OH})_4 + 4\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ \cdot 2\text{nH}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + 2\text{NaOH}$ . (2)

Данные рентгенофазового анализа шламов (рисунок 10), полученных при выщелачивании шлама в присутствии извести, показали (таблица 10), что высокотемпературная автоклавная обработка щелочным раствором (40-50% NaOH) приводит к высвобождению алюминат-иона за счет разложения цеолитов – гидроалюмосиликата натрия  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  и алюмосиликата со структурой шамозита. С другой стороны, при дополнительном введении разного количества извести образуются кальций-алюмосиликаты переменного состава:  $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$  и  $\text{Ca}_{2.93}\text{Al}_{1.97}(\text{Si}_{0.64}\text{O}_{2.56})(\text{OH})_{9.44}$ , а также гидрогрант- $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ . При этом в условиях максимального извлечения глинозема (отношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.3$ ) в шламе не происходит формирования одной структуры Al-содержащих фаз, а их общее содержание не превышает 25 мас.%. Остальное содержание в шламе, около 75%, приходится на гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рисунок 10b). Предполагаемое замещение ионов натрия на кальций прослеживается отсутствием Na-содержащих фаз на рентгенограмме. Химический анализ шламовых остатков подтверждает уменьшение содержания натрия вплоть до 0.5-0.8 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Увеличение количества вводимой извести до соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.7$  значительно уменьшает степень извлечения глинозема в алюминатный раствор за счет формирования трехкальциевого ферроалюмосиликата:  $\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$  и кальций-алюмосиликата:  $\text{Ca}_{2.93}\text{Al}_{1.97}(\text{Si}_{0.64}\text{O}_{2.56})(\text{OH})_{9.44}$  в количестве суммарно более 40 мас.%. Дальнейшее увеличение соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  до 2.1 и более понижает извлечение глинозема до 30% и увеличивает разновидность кальций-алюминатных фаз в шламе при суммарном их содержании около 70 мас.% (рисунок 10d). Около 26 мас.% приходится на наиболее устойчивый гидрогранат постоянного состава  $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ . В количестве 25 мас.% образуется гидроалюмокарбонат кальция  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Формирование

кальцийсодержащих соединений в шламе указывает на связывание и вывод алюминия из реакционной среды по представленным выше уравнениям. По результатам исследований была разработана технологическая схема по дополнительному извлечению глинозема и каустической щелочи из отвального КШ (рисунок 11).



Рисунок 11 - Схема автоклавной обработки красного шлама с автономным технологическим блоком.

Разработанный блок может работать в автономном режиме, но по необходимости будет осуществлять забор определенного количества КШ для обработки, а затем будет возвращать уже обработанный обратно в шламовый поток. Дополнительно извлеченные компоненты будут способствовать обогащению алюминатного раствора, и по самым скромным подсчетам только на одном БАЗ можно дополнительно получить до 100 тыс. т глинозема в год.

**6. Научно-обоснованный способ производства циркония ядерной чистоты в виде фторцирконата калия (натрия) из технологических растворов после получения оксида скандия;**

Известный факт, что мировое производство циркониевых концентратов падает (сократилось на 5% по сравнению с 2014), а потребление наоборот неуклонно возрастает, показывает необходимость поиска новых источников циркония. В число перспективных источников циркония можно отнести КШ, с которыми ежегодно в отвалы выводится только на двух уральских заводах более 1000 т циркония. В процессе переработки КШ для получения скандия цирконий следует за скандием, как в составе карбонизированного раствора, полностью переходя в первичный скандиевый концентрат, так и в составе продуктивного раствора из которого извлекается скандий. Разработка технологии извлечения циркония стало возможным благодаря тому, что он, в отличие от скандия, не подвержен эффекту высаливания в концентрированных сернокислотных растворах, за счет чего содержание циркония в таких растворах достигает от 17 до 30 г/л (таблица 11).

Извлечение циркония из такого раствора, усредненный состав которого приведен в таблице 11, проводится введением в раствор смеси фторида щелочного металла и фтористоводородной кислоты, при определенном соотношении которых извлечение циркония достигает 98-99%. При этом, не требует каких-либо подготовительных стадий, которые обязательны при переработке природных циркониевых руд и, самое главное, в этих растворах отсутствуют гафний и радиоактивные примеси.

Взаимодействие циркония (IV) с реагентами в растворе протекает согласно химической реакции:



Установлено, что полное извлечение циркония (IV) при его низком содержании в исходном растворе достигается за счет оптимального сочетания уровня кислотности исходного раствора и количества вводимой смеси, содержащей фторид-ион.

Таблица 11 - Составы раствора вскрытия первичного скандиевого концентрата, нерастворимого остатка и концентрата

Элемент	Na	Sc	Zr	Ti	Fe	Al	Ca	Si
Раствор,	13.8	2.0	18.5	3.5	2.2	0.5	0.4	0.05

г/дм <sup>3</sup>								
Остаток, мас.%	0.02	0.01	0.2	0.5	8.2	1.5	13.4	28.0
Циркониевый концентрат, мас.%	-	0.15	19.7	0.26	0.25	0.14	0.15	-

Так, при концентрации серной кислоты в растворе более 400 г/дм<sup>3</sup> введение избыточного количества смеси, содержащей фторид-ион, (более 30 мл/1 г Zr) приводит к появлению в циркониевом продукте в значительных количествах фторида натрия. Состав такого осадка по данным РФА показал: 50% Na<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>·NaF и 50% NaF·HF. Варьирование параметрами исследований (продолжительность осаждения, температура, элементный и количественные состав смеси фторидов щелочных металлов) позволило подобрать оптимальные условия осаждения циркония (IV) из сульфатных растворов. Средний состав циркониевого концентрата, полученный в результате проведенных исследований, представлен в таблице 11.

Микрофотография циркониевого концентрата и энергодисперсионный спектр участка поверхности приведены на рисунке 12 (а и б), соответственно.

Извлечением циркония можно проводить процесс регенерации сернокислотного раствора для повторного использования, повышая тем самым рентабельность процесса переработки, а также позволит решить и другую очень важную задачу по исключению потерь скандия, который в незначительных количествах остается в отработанном растворе.

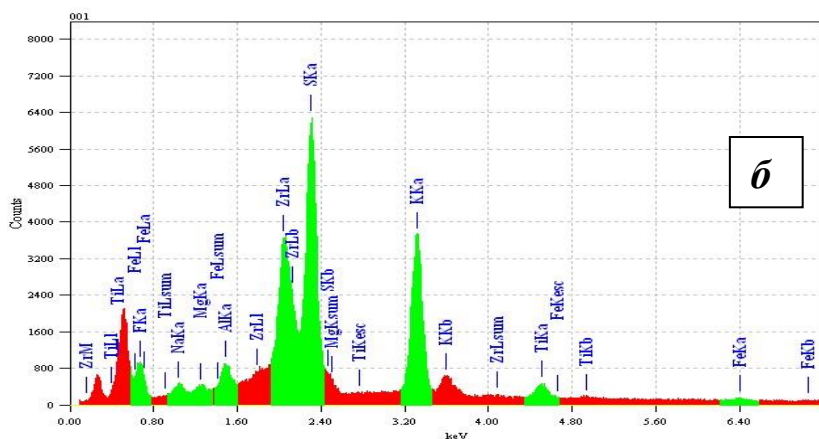
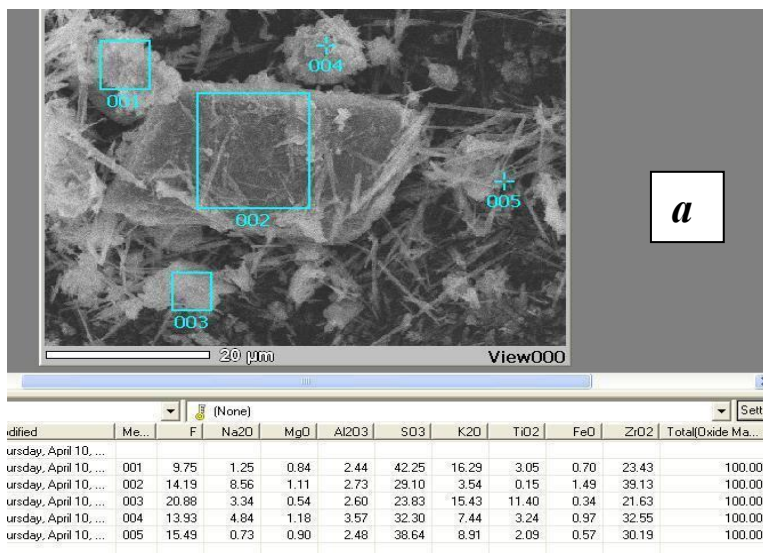


Рисунок 12 - Циркониевый концентрат: *a* – электронная микрофотография, увеличение x1000; *б* – энергодисперсионный спектр исследуемых участков поверхности

**7. Разработка условий активации красного шлама, как сорбента к токсичным тяжелым металлам, и способ извлечения иттрия из растворов кислотной активации красного шлама.**

Одним из путей масштабного использования КШ может стать его применение в качестве сорбционного материала для очистки кислых сточных и шахтных вод от тяжелых металлов. при этом важно отметить, что очистка растворов таким материалом осуществляется не только за счет сорбции вредных металлов КШ, но и за счет нейтрализации кислых стоков щелочным подшламовым раствором. в настоящее время в промышленно-развитых регионах, таких как Урал на большинстве предприятий закисленные сточные воды, содержащие ионы таких металлов как медь, цинк, хром, железо, кадмий нейтрализуются известью. Образующиеся при этом нерастворимые гидроксиды металлов осаждаются в специальных шламонакопителях. Используются и другие способы нейтрализации, но предложенная нами идея нейтрализации одного вредного отхода другим представляется наиболее перспективным. Исследования проводились с раствором с концентрацией меди 5 г/ дм<sup>3</sup>, а в качестве сорбента обычный красный шлам (КШ) и карбонизированный в промышленном карбонизаторе красный шлам (ККШ). Для сравнения в исследований использовали КШ активированный соляной кислотой (СКШ). Экспериментальные исследования проведенные по отработанной методике показали, что наиболее перспективным сорбентом является КШШ (таблица 12).

Таблица 12 - Сорбционная емкость шламов

Сорбент	Емкость шлама (Cu, мг/г) / значение рН пульпы		
	1 сутки	2 сутки	3 сутки
СКШ	163/1,68	212/4,10	227/4,11
ККШ	207/3,78	222/4,25	246/4,28

Представленные результаты свидетельствуют, что ККШ в кислой среде обладает значительной емкостью >200 мг Cu /г чем КШ (3,4 ммоль Cu/г). Сорбция меди ККШ происходит более активно, чем обработанным КШ соляной кислотой или исходным шламом. Для изучения динамики сорбции в экспериментах использовали наиболее перспективный сорбент – ККШ в сравнении с исходным КШ. Изотермы сорбции меди шламами пробой массой

10 г из раствора меди с концентрацией 5 г/дм<sup>3</sup> объемом 100 дм<sup>3</sup> приведены на рисунке 13. Величина сорбции (С,%) рассчитывалась как отношение разности исходной и конечной концентрации меди к исходной ее концентрации в растворе. Медьсодержащие шламы были повторно использованы и внесены в аналогичных экспериментах на свежих растворах меди. Для КШ и ККШ установлено еще большее расхождение величин сорбционной способности.

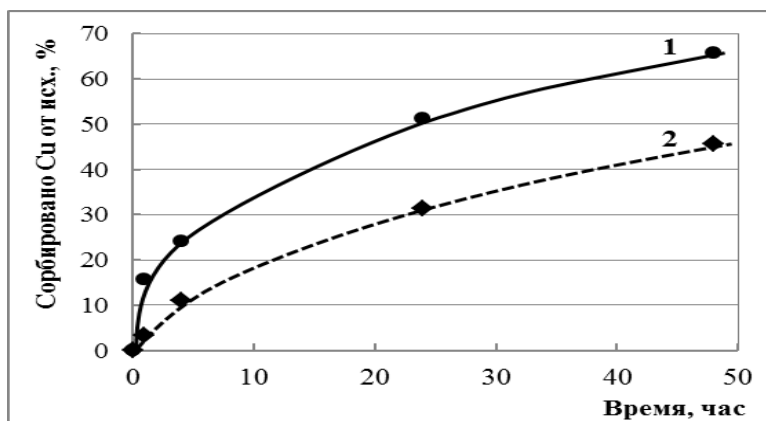


Рисунок 13 - Изотермы сорбции меди:  
1 – карбонизированным и 2– исходным шламами

Также проводились исследования по разработке способа извлечения иттрия из кислых растворов активации КШ. Полученные результаты показали достаточно высокую эффективность разработанного экстракционного способа извлечения иттрия.

Решение всех вышеприведенных применений показали высокую эффективность разработанной технологии переработки отвального красного шлама блочного типа, не имеющего аналога в мире. Оценочные технико-экономические показатели работы опытно-промышленного производства с объемом производства в 5000 кг скандия и сопутствующих компонентов в первичном

концентрате с рассмотрением основных статей затрат на его обустройство, показывают достаточно высокие показатели эффективности (таблица 13).

Таблица 13 - Основные экономические показатели опытно-промышленной установки по производству 5000 кг оксида скандия (99,0%) в концентрате.

№	Наименование показателей	Ед. изм.	Величина	
			Тыс.руб.	Тыс. \$
1.	Производительность участка: в физическом выражении ( $Sc_2O_3$ )	кг	5 000	5 000
	в стоимостном (1 кг $Sc_2O_3=1000$ USD)	тыс.руб./usd.	325 000	5 000
2.	Годовые эксплуатационные затраты	“	43 362	667,10
3.	Валовая прибыль	“	281 638	4332,91
4.	Налог на прибыль (24%)	“	67593,1	1039,89
5.	Чистая прибыль	“	214044,9	3293,0
6.	Капитальные вложения	“	197 496	3038,4
7.	Норма на кап. вложения (от чистой прибыли)	%	92,2	92,2
8.	Срок окупаемости капитальных вложений	мес.	11	11

### ***Заключение.***

Полученные результаты исследований и разработанные основы технологии позволили причислить КШ к числу



перспективных сырьевых ресурсов, из которого можно извлечь скандий и другие ценные компоненты. Внедрение результатов предполагают прорывные технологические решения в химии извлечения, концентрирования, производства чистых соединений скандия, получения концентратов редких металлов и использованию шламовых остатков.

***Наиболее важными результатами исследований являются:***

1. Получены новые сведения об условиях и закономерностях образования растворимых карбонатных комплексов скандия, циркония, титана, урана, тория и их стадийного гидролиза в щелочных растворах.
2. Разработана технология получения продуктивных растворов из пульпы красного шлама, концентрация скандия в которой более чем в сто раз превышает аналогичную концентрацию в растворах подземного выщелачивания урановых руд.
3. Исследована химия процессов воздействия едкой щелочи на шлам в присутствии извести при повышенных температурах, установлены оптимальные условия дополнительного извлечения глинозема из красного шлама. В практическом применении это позволяет извлекать одну тонну глинозема из 10 тонн шлама.
4. Изучены и определены оптимальные условия растворения гидроксокарбонатных скандийсодержащих концентратов, высаливания и осаждения оксалатов и фторидов скандия в присутствии примесей титана, циркония, тория, урана, кремния и механически захваченных компонентов красного шлама.
5. Разработана технология переработки первичного (бедного) скандиевого концентрата, полученного из красного шлама и определены оптимальные условия производства оксида скандия марки ОС-99.
6. Установлены условия осаждения гексафторцирконата калия (натрия) из продуктивных сернокислых растворов после извлечения скандия, позволяющие получать осадки с низким содержанием примесных солей титана, гафния и радиоактивных металлов.

7. Установлено, что активация красного шлама газовой карбонизацией и минеральными кислотами усиливает его сорбционные свойства к токсичным металлам сточных и подотвальных (шахтных) вод цветной металлургии.
8. Разработана методика и условия проведения работы по извлечению иттрия из растворов кислотной активации отвального красного шлама.
9. На территории участка подготовки шихты (УПШ-1) глиноземного цеха Богословского алюминиевого завода создана опытно-промышленная установка переработки красного шлама с мощностью производства скандиевого концентрата (2 - 5% Sc), содержащего до 500 кг/год оксида скандия и других металлов.
10. Расчетная технико – экономическая эффективность работы опытно-промышленной установки (ОПУ) показывает, что при масштабе производства концентрата 5000 кг/год окупаемость капитальных вложений составит около года. Срок окупаемости ОПУ может быть снижен при реализации потребителю промежуточных продуктов.

***Основные публикации по диссертации:***

**Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ:**

1. **Пягай И.Н.** Экстракционное извлечение иттрия из кислых растворов / И.Н. Пягай, И.С. Медянкина, О.В. Скачкова, С.П.Яценко, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, Н.А. Сабирзянов // Химическая технология. 2016. № 9. С.403-407.
2. **Пягай И.Н.** Блочная переработка бокситовых шламов глиноземного производства / И.Н. Пягай // Цветные металлы. 2016. № 7. С. 43-51.
3. **Пягай И.Н.** Переработка отвального шлама глиноземного производства с извлечением скандиевого концентрата / И.Н. Пягай, В.Л. Кожевников, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков // Записки горного института. 2016. Том 218. С. 225-232.
4. **Пягай И.Н.** Влияние способа обработки красных шламов на сорбцию ионов меди (II) / Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, И.С.

- Медянкина, В.М. Скачков и др. // Экология и промышленность России. 2016. Т.20. № 5. С.27-33.
5. **Пягай И.Н.** Линия по утилизации шлама глиноземного производства / В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, С.П. Яценко. // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015 (31). №5. С. 579-584.
  6. **Пягай И.Н.** Автоклавно-гидрометаллургическая переработка красного шлама глиноземного производства / А.В. Вайлерт, И.Н. Пягай, В.Л. Кожевников, Л.А. Пасечник, С.П. Яценко // Цветные металлы. 2014. №3. С. 27-31.
  7. **Пягай И.Н.** Извлечение галлия из щелочных растворов глиноземного производства / Г.М. Рубинштейн, Л.А. Пасечник, С.П. Яценко, И.Н. Пягай // Цветные металлы. 2014. №3. С. 37-43.
  8. **Пягай И.Н.** Гидрохимическая переработка шламов глиноземного производства / С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов, Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, В.М. Скачков // Экология и промышленность России. 2012. № 11. С. 10-13
  9. **Пягай И.Н.** Извлечение редких элементов из отвального шлама глиноземного производства с использованием отходящих газов печей спекания / Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, В.М. Скачков, С.П. Яценко // Экология и промышленность России. 2013. Июнь. С. 36-38
  10. **Пягай И.Н.** Утилизация шлама глиноземного производства / И.Н. Пягай, Л.А. Пасечник, С.П. Яценко, В.М. Скачков // Журнал прикладной химии. 2012. Т.85. №11. С.1736-1740. (Pyagai I.N.; Pasechnik L.A.; Yatsenko A.S.; Skachkov V.M.; Yatsenko S.P. Recovery of sludge from alumina production // Russian journal of applied chemistry. 2012. Vol. 85. Is. 11. P. 1649-1653.)
  11. **Пягай И.Н.** Промышленная технология получения алюминий-скандиевой лигатуры инъекцией технологического порошка в жидкий алюминий / С.П. Яценко, Б.В. Овсянников, П.А. Варченя, И.Н. Пягай, В.М.Скачков// Химическая технология. 2011. № 6. С 321-328

12. **Пягай И.Н.** Опытнo-промышленное производство для извлечения скандия из шлама глиноземного производства / И.Н. Пягай, С.П. Яценко, В.М. Скачков // Цветные металлы. 2011. №12. С.75-79.
  13. **Пягай И.Н.** Карбонизация пульпы красного шлама глиноземного производства с извлечением скандия / С.П. Яценко, И.Н. Пягай // Химическая технология. 2009. Т.10. № 4. С. 231-237 (Yatsenko, S. P.; Pyagai, I. N. Red mud pulp carbonization with scandium extraction during alumina production // Theoretical foundations of chemical engineering. 2010. Vol. 44. Is. 4. P. 563-568.
  14. **Пягай И.Н.** Химическая и электрохимическая очистка растворов глиноземного производства / С.П. Яценко, Г.М. Рубинштейн, И.Н. Пягай // Цветные металлы. 2009. №12. С 41-44.
  15. **Пягай И.Н.** Карбонизационная технология извлечения скандия из шлама глиноземного производства / Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, С.П. Яценко // Цветная металлургия. 2009. №1. С. 42-46.
- Патенты и публикации в других изданиях:**
16. Патент № 2483131 РФ. Способ получения оксида скандия из красного шлама **Пягай И.Н.**, Яценко С.П., Пасечник Л.А., и др. Оpubл. 27.05.2013. Бюл. №15.
  17. Патент № 2478725 РФ. Способ получения оксида скандия / Пасечник Л.А., Яценко С.П., **Пягай И.Н.** Оpubл. 10.04.2013. Бюл. №1018.
  18. **Пягай И.Н.** Двойной эффект для окружающей среды. О новой технологии уменьшения выбросов СО2 в глиноземных цехах алюминиевых заводов / С.П.Яценко И.Н. Пягай // «Металлы Евразии». 2008. №3. С. 80-82.
- Сборники, доклады, тезисы:**
1. Пягай И.Н. Блочная переработка отвального шлама глиноземного производства с извлечением редких металлов / И.Н. Пягай, Л.А. Пасечник, Н.А. Сабирзянов, С.П. Яценко // Сб. материалов МНПК «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ». 25.06.2015. Москва. С. 52-55.

2. Пягай И.Н. Гидрометаллургическая переработка красного шлама глиноземного производства / И.Н.Пягай, А.В. Вайлерт, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов // Труды Конгресса с международным участием «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». ИМЕТ УрО РАН, 2-6 июня 2014 г., Екатеринбург: УрО РАН, 2014. –552с. (С. 209-212.). (Устный доклад)
3. Пягай И.Н. Утилизация красных шламов глиноземного производства с использованием отходящих газов печей спекания / И.Н. Пягай, Л.А. Пасечник, С.П. Яценко // Материалы Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» 23-24 апреля 2014. Екатеринбург: Изд-во «Форт Диалог-Исеть», 2014 – 367 с. , С. 100-102.
4. Пягай И.Н. Переработка техногенного отхода глиноземного производства / И.Н.Пягай, А.В. Вайлерт, Л.А. Пасечник, В.Л. Кожевников, С.П. Яценко // Материалы XVI Рос. конф. с междунар. участием. Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: В 2-х т. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. Т. II.- 278 с. (С. 200-202).
5. Пягай И.Н., Новые подходы в решении проблемы переработки пульпы красных шламов глиноземного производства / И.Н. Пягай, А.В. Вайлерт, Л.А. Пасечник, С.П. Яценко, В.Л. Кожевников // Сборник материалов. IX Конгресс обогатителей стран СНГ. Том. II. – М.: МИСиС, 2013. – 380 с., С. 481-484.
6. Пягай И.Н. Гидрохимическая переработка и обезвреживание шлама глиноземного производства / И.Н. Пягай, С.П. Яценко, Л.А.Пасечник, Н.А. Сабирзянов // Сборник докладов VI Международного конгресса Цветные металлы 2012. 5-7 сентября 2012 г., Красноярск: Версо. С. 265-266. (устный доклад)
7. Пягай И.Н. Возможности применения карбонизированного шлама глиноземного производства / Л.А. Пасечник, А.С. Яценко, И.Н. Пягай, В.Т. Суриков, С.П. Яценко // Сборник материалов VII МНТК Современные проблемы экологии. 10 августа 2012 г.

Интернет-конференция. Тула: Изд-во «Инновационные технологии». С.14-18.

8. Пягай И.Н. Получение концентратов и чистого оксида скандия из отвального шлама с использованием топочных газов глиноземного производства / С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай // Сборник докладов Международной конференции РХО им. Д. И. Менделеева: «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов». 24-25 октября 2012 г., Москва: ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. Т.1. С. 341-343. (устный доклад)
9. Пягай И.Н. Извлечение редких элементов из отвального шлама глиноземного производства с использованием отходящих газов печей спекания / Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, В.М. Скачков, С.П. Яценко // Труды Международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». ИМЕТ УрО РАН, 13-15 июня 2012 г., Екатеринбург: ООО «УИПЦ». С.181-183. (устный доклад)
10. Пягай И.Н. Извлечение редких элементов из шлама глиноземного производства с использованием отходящих топочных газов печей спекания / Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, С.П. Яценко, В.М. Скачков// Тезисы докладов XIV МНТК «Наукоёмкие химические технологии – 2012». 21-25 мая 2012 г., Тула-Москва: Изд-во МИТХТ, С.145-147. (устный доклад).
11. Пягай И.Н. Использование парниковых газов глиноземных цехов в технологии переработки красных шламов с извлечением редких металлов / И.Н. Пягай, С.П. Яценко, В.М. Скачков // Сборник материалов VIII конгресса обогатителей стран СНГ г. Москва 28. 02- 02.03.2011 Т. II. С. 295-298. (устный доклад).
12. Пягай И.Н. Красный шлам глиноземного производства – перспективный сырьевой источник / Н.А. Сабирзянов, С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай // Сборник научных статей I Международного Конгресса «Цветные металлы Сибири», г. Красноярск, 8-11 сентября 2009 года. – ООО «Версо», 2009 г. С. 157-159.