

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

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

**Научный консультант: Член-корреспондент Российской Академии наук,
доктор химич. наук, профессор Кожевников В.Л.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Екатеринбург - 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
Глава 1 Отвальный красный шлам – перспективное сырье для извлечения ценных компонентов.	21
1.1 Физико-химические основы образования шлама глиноземного производства.....	23
1.2 Разновидности отвального шлама глиноземного производства.....	32
1.3 Основные направления переработки и утилизации отвального красного шлама	34
1.4 Актуальность извлечения скандия из красного шлама	38
1.5 Распространенность и способы промышленного производства скандия.....	44
1.5.1 Традиционные сырьевые источники скандия	44
1.5.2 Известные промышленные технологии производства скандия	46
1.6 Перспективный сырьевой источник скандия	48
1.7 Способы переработки и извлечения скандия из бокситового шлама	51
1.7.1 Пирометаллургический способ переработки шлама	51
1.7.2 Гидрохимический способ извлечения скандия из отвального красного шлама	53
1.7.3 Сорбционный способ извлечения скандия из красного шлама	56
1.7.4 Содовый метод переработки бокситового шлама с извлечением скандия	59
1.8 Методы получения товарного оксида скандия	60
1.8.1 Осадительные методы концентрирования скандия.....	61
1.8.2 Экстракционные методы получения скандия.....	65
1.8.3 Ионообменные технологии	69
1.9 Выводы по главе 1	74
Глава 2 Объект, методики исследований и анализа	76
2.1 Выбор объекта исследований	76
2.2 Общие сведения и химический состав красного шлама	77

2.3 Фазово - минералогический состав шлама	80
2.4 Гранулометрический состав исследуемого шлама	82
2.5 Аппаратура и методики анализа химического состава отвального красного шлама и продуктов его переработки	84
2.5.1 Методики анализа химического состава отвального красного шлама	85
2.5.2 Методы физико-химического анализа компонентов красного шлама, промежуточных материалов и товарного продукта	86
2.6 Выводы по главе 2.....	88
Глава 3 Экспериментальные исследования характеристик отвального красного шлама и интенсификации извлечения из него глинозема и каустической щелочи	90
3.1 Исследование фильтрационных характеристик отвального красного шлама Богословского алюминиевого завода	90
3.2 Изучение особенности фракционного разделения красного шлама Богословского алюминиевого завода.....	98
3.3 Исследования по извлечению глинозема и каустической щелочи из красного шлама интенсификацией автоклавной обработки	103
3.3.1 Актуальность и практическая целесообразность	103
3.3.2 Методика проведения исследований	105
3.3.3 Результаты исследований по взаимодействию фазовых составляющих красного шлама	109
3.4 Выводы по главе 3	115
Глава 4 Теоретическое обоснование и разработка новой технологии извлечения скандия из отвального красного шлама	117
4.1 Обоснование выбора способа переработки красного шлама для извлечения скандия	117
4.2 Исследование поведения скандия при магнитной сепарации и кавитационном воздействии на шламовую пульпу	119

4.3 Теоретическое обоснование по использованию дымовых газов печей спекания для разработки новой технологии переработки красного шлама	126
4.4 Поведение скандия и других компонентов в процессе карбонизации пульпы красного шлама	131
4.5 Разработка карбонизационной технологии переработки красного шлама с извлечением скандия и других сопутствующих элементов в составе первичного скандиевого концентрата.....	139
4.6 Преимущества карбонизационной технологии	153
4.7 Выводы по главе 4	154
Глава 5 Организация опытно-промышленного производства и разработка технологического регламента производства скандия и других компонентов из красного шлама	157
5.1 Краткая характеристика объекта	158
5.2 Исходные характеристики сырья и получаемых продуктов	160
5.3 Основные стадии технологического процесса	163
5.4 Разработка режимной карты технологического процесса	166
5.5 Аппаратурное оснащение опытно-промышленной установки для производства первичного скандиевого концентрата	170
5.6 Расчет мощности опытно-промышленной установки	177
5.7 Охрана окружающей среды	178
5.8 Выводы по главе 5	180
Глава 6 Переработка первичного скандиевого концентрата из красного шлама с получением товарного оксида скандия и других редких металлов	182
6.1 Характеристика бедного скандиевого концентрата	182
6.2 Взаимодействие скандия и других компонентов шлама с растворами минеральных кислот.....	183
6.2.1 Получение сульфатного промежуточного продукта	187
6.2.2 Разложение сульфатного промежуточного продукта	193

6.2.3	Получение оксалатного промежуточного продукта	195
6.2.4	Обезвоживание осадка и прокалка оксалатного промежуточного продукта	197
6.3	Разработка технологии переработки бедного (первичного) концентрата для получения товарного оксида скандия	199
6.3.1	Описание аппаратурной схемы кислотной переработки бедного скандиевого концентрата	200
6.3.1.1	Кислотное выщелачивание скандиевого концентрата	200
6.3.1.2	Проведение процесса высаливания сульфатных солей	201
6.3.1.3	Осаждение оксалата скандия	202
6.3.1.4	Прокалка осадка оксалата скандия.....	202
6.3.1.5	Регенерация технологических растворов	206
6.3.2	Аппаратурное оснащение технологической схемы блока переработки скандиевого концентрата	207
6.4	Разработка способа извлечения циркония из продуктивного раствора после извлечения скандия.....	210
6.5	Разработка метода извлечения иттрия из растворов кислотной активации красных шламов	218
6.6	Исследования активации сорбционной способности красных шламов карбонизацией дымовыми газами и обработкой минеральными кислотами	227
6.8	Выводы по главе 6	241
Глава 7	Основные технико-экономические показатели работы опытно-промышленного производства скандия и других редких металлов. Использование продуктов переработки шлама глиноземного производства в других отраслях промышленности с целью их полной утилизации	243
7.1	Аппаратурная схема масштабного блока получения скандиевого концентрата	243
7.2	Стоимость оборудования и монтажных работ аппаратов опытно-промышленной установки	245

7.2.1 Стоимость оборудования	245
7.2.2 Расходы по обустройство инженерных сооружений	247
7.2.3 Амортизация здания	248
7.2.4 Проектные работы	248
7.2.5 Общая стоимость работ по оборудованию опытно-промышленной установки	248
7.3 Расчет штатного расписания, обязательных платежей на заработную плату	249
7.3.1 Расчет энергетических затрат	250
7.3.2 Расчетные данные потребности пара, воды и конденсата	251
7.4 Оценка стоимости 1 кг оксида скандия и общих затрат на выпуск 5000 кг 99,0% Sc ₂ O ₃	251
7.5 Основные технико-экономические показатели производства 5000 кг оксида скандия чистотой 99,0 %	253
7.6 Исследования по использованию оксида скандия собственного производства для получения алюминий - скандиевой лигатуры	254
7.6.1 Актуальность и перспективность исследования	254
7.6.2 Лабораторные исследования получения лигатуры	259
7.6.3 Получение лигатуры методом инъекции технологического порошка в промышленной печи завода	264
7.7 Применение карбонизированного красного шлама (ККШ) при производстве строительных материалов	270
7.8 Перспектива переработки титанового концентрата, полученного в процессе Гидролиз - I	271
7.9 Подготовка карбонизированного красного шлама в материал, пригодный для использования в черной металлургии	274
7.10 Выводы по главе 7	275
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	278
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	281
ПРИЛОЖЕНИЯ	309

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Красные шламы (КШ) – токсичные, нерастворимые отходы глиноземного производства, вероятно, самого масштабного промышленного процесса, являются огромной проблемой, как для производителя, так и для сопредельных территорий, представляя угрозу населению и окружающей среде. КШ являются разновидностью отвальных шламов, которые в зависимости от перерабатываемого глиноземного сырья [1] подразделяются на бокситовые, нефелиновые и алунитовые. Красные шламы, составляют подавляющую часть всех отвальных шламов, получаемых в процессе переработки разноразных бокситов. Относительно шламов, возникающих в процессе переработки нефелиновых концентратов, можно сказать, что вопрос их утилизации решён, поскольку разработанные технологии по их переработке успешно используются промышленными предприятиями [2]. Аналогично дело обстоит и с алунитовыми концентратами, да и объёмы их использования незначительны [3]. Однако совершенно иначе складывается ситуация с красными шламами, образующихся в результате переработки бокситов. С одной стороны отсутствует эффективная технология их утилизации, а с другой - наблюдается устойчивая тенденция к наращиванию производства глинозема, и, следовательно, увеличению объёмов КШ. В мире накопилось уже свыше 1,5 миллиарда тонн КШ [4]. Такие объёмы представляют реальную экологическую угрозу территориям, прилегающим к шламохранилищам. Масштабы угрозы можно понять, если вспомнить, что производство одной тонны глинозема сопровождается образованием от 1,5 до 2,5 тонн красного шлама - высокотоксичного отхода, содержащего более 6,0 кг щелочи в 1 тонне пульпы КШ. По этой причине красный шлам в виде пульпы перекачивают с территории заводов в специальные шламохранилища, расположенные на определенном удалении от населенных пунктов, чтобы исключить любые непрофессиональные контакты с ним, а также для проведения мероприятий по их утилизации и минимизации

вредного воздействия на окружающую среду. На первых порах основные усилия направлялись лишь для уменьшения различных угроз, исходящих от уже складированных шламов путем совершенствования способов хранения или рекультивации поверхностей отработанных шламохранилищ. В связи с чем, заметное распространение получила, так называемая, технология сухого складирования, суть которой заключается в предварительном обезвоживании шламовой пульпы. В результате, частично обезвоженный шлам затвердевает через 5-8 часов за счёт протекания различных химических реакций [5]. Известны и другие способы воздействия на красный шлам с целью обеспечения определенных условий безопасного хранения и использования отдельных фракций в производстве. Например, в работах [6-8], предлагаются добавки, ускоряющие процесс затвердевания КШ. Это позволяет уменьшить дополнительные затраты на строительство сложных защитных дамб. Авторы [9-11] приводят данные по отделению с помощью гидроциклонов крупной (песковой) фракции КШ и её использования для отсыпки верхнего периметра шламохранилища. Также предпринимались попытки обезвреживания шламовой пульпы путём её обработки дымовыми газами от котельных [12,13]. Выяснилось, однако, что такой способ приводит к образованию оксалата натрия, от которого также необходимо избавляться, поскольку его наличие крайне нежелательно при возврате подшламовой воды в производство. Имеются и другие сведения по совершенствованию условий хранения красного шлама [14-16]. Однако опыт их практического применения показывает, что все эти разработки носят частный характер и в целом не позволяют организовать безопасное хранение огромных масс шлама. В некоторых странах, где нет возможности обустройства шламохранилищ из-за отсутствия земельных ресурсов, проблему решают сбросом этого токсичного материала в море [16].

Известен ряд работ, где развивается иной подход к решению проблемы, основанный на утилизации красного шлама. В этой методологии красный шлам рассматривается как сырьё для получения соединений алюминия,

железа, титана, скандия циркония, иттрия и др. Предлагаются различные способы комплексной переработки красных шламов [17-22]. Первоначально, основные исследования проводились в направлении развития новых способов переработки КШ для более глубокого извлечения глинозема и щелочи. Для этого предлагалось проводить определённые манипуляции с добавками ещё на стадии выщелачивания боксита или же применять гидротермическую обработку самого КШ [23]. Известны также способы переработки КШ, позволяющие извлекать соединения железа [24] через восстановительную плавку КШ с их последующей обработкой серной кислотой и экстракцией железа органическими кислотами. Альтернативным подходом является электротермическая обработка КШ с добавками коксовой мелочи и известняка [25]. При этом получается металл близкий по составу к литейному чугуну и сыпучий кальций - алюмосиликатный шлак, который в свою очередь можно использовать для дальнейшего получения гидроксида алюминия и общего сквозного повышения извлечения глинозёма. В научной литературе встречаются и другие работы [26-28], где после термической обработки КШ обрабатывают различными кислотами при определённых температурах, а также используют разные способы получения таких компонентов, как глинозем, чугун и титан, которые представляют основу химического состава КШ. Следует заметить, что пирометаллургический передел, который предлагается в качестве начального этапа в работах этого направления, требует значительных энергетических, материальных и финансовых затрат [29-31]. Поэтому в ряде исследований можно встретить предложения по использованию КШ в качестве добавки в процессах производства промышленных полуфабрикатов или изделий различного назначения. Так, авторы [32,33] предлагают использовать КШ в качестве упрочняющей добавки при производстве доменного агломерата. В работе [34] рассматриваются возможности применения КШ в качестве шлакообразующей добавки в сталеплавильном производстве. Эти разработки не получили развития, поскольку использование КШ сопровождается

введением значительного количества щелочи в металлургический процесс и резким ускорением разрушения футеровки печей. Имеются работы, предлагающие непосредственное использование красного шлама в строительной индустрии в качестве добавок при производстве цементного клинкера, портландцемента, высокопрочного бетона [9,11,35], цементных смесей с повышенной трещиностойкостью, облицовочной керамики, лакокрасочных изделий [36,37], огнеупорных и теплоизоляционных материалов [38-40]. Однако все упомянутые предложения нашли лишь незначительное применение, либо вообще не используются по причине того, что во всех случаях необходимы процедуры предварительной обработки КШ. Это приводит к определённым затратам, которые чаще всего превышают ожидаемый эффект от использования КШ. Таким образом, положительным результатом упомянутых выше исследований следует считать понимание того, что экономически оправданное использование КШ возможно лишь при условии извлечения из него наиболее ценных компонентов. Вероятно, это позволяет объяснить заметное увеличение числа публикаций, посвящённых различным аспектам утилизации КШ. Причём, в центре внимания находятся именно вопросы комплексной переработки, с извлечением наиболее ценных полезных компонентов, а наибольшие усилия уделяются извлечению скандия - металла, имеющего не только высокую стоимость в денежном выражении, но и чрезвычайно важного в плане технического применения [41-45].

Интерес к скандию связан с тем, что его использование позволяет создать ряд конструкционных материалов с уникальным сочетанием свойств. Металлический скандий на 10 % тяжелее алюминия и в 1,5 раза легче титана. Температура его плавления (1530°C) намного выше, чем у алюминия (660°C) и близка к температуре плавления титана (1725°C). Небольшой вес, высокая прочность и термостойкость, отличающие металлический скандий, делают его ценным конструкционным материалом, который, несмотря на высокую стоимость, используется в ответственных узлах аэрокосмической техники [46]. Однако более перспективным является применение скандия в

алюминиевых сплавах, где его небольшие добавки значительно повышают прочностные и пластические характеристики [47-49]. Общеизвестно, что скандий является наиболее эффективным модификатором алюминия, добавка которого в количестве всего 0,1-0,3% увеличивает прочность в три раза. Более того, алюминий с добавками скандия приобретает способность к свариванию [50,51]. Сплавы Al-Sc обладают высокой радиационной стойкостью, что позволяет использовать их в термоядерных реакторах. Возможности использования скандийсодержащих сплавов постоянно расширяются, затрагивая такие отрасли, как производство морских судов, скоростных поездов, грузовых вагонов и автомобилей [52], легированных алюминиевых труб для обсадки нефтяных скважин в северных широтах, на морском шельфе и на месторождениях нефти с высоким содержанием SO_2 и CO_2 [53]. Из легких скандиевых сплавов была сделана орбитальная станция «Мир», обшивка космического челнока «Буран» и международная космическая станция. Эти сплавы используются в производстве истребителей МиГ-29, МиГ-31, Су-33 и ракетной технике. Применение легких скандиевых сплавов в авиации и ракетостроении, автомобильной индустрии и вагоностроении позволяет снизить массу и резко повысить надёжность, транспортных систем [54].

Достаточно широкое применение находят и химические соединения скандия. Так в производстве электронной техники (ЭВМ, лазеры) нового поколения используют Ge-Gd-Sc гранат [55]. Использование скандия в микроэлектронике, солнечной энергетике, оборудовании для производства и накопления энергии существенным образом увеличивает эксплуатационные характеристики. Карбид титана легированный скандием по твёрдости приближается к алмазу [56]. По прогнозам ведущих мировых исследовательских центров в ближайшем будущем потребность в скандии будет только расти [57-59].

Однако потребности развития современной техники приходят в противоречие с малыми масштабами производства скандия и его высокой

стоимостью. Эта проблема связана с тем, что скандий, являясь типичным рассеянным элементом, не образует собственных месторождений и, кроме того, отсутствием достаточно эффективных промышленных технологий его производства. В течение длительного периода времени скандий в основном получали при попутной переработке некоторых промышленных руд. Технология переработки этих руд, в основе своей, базируется на предварительном кислотном вскрытии рудного материала. Затем целенаправленным использованием экстракционных методов, извлекают нужные элементы, в том числе и скандий в виде соответствующих концентратов с последующей перечисткой и селективным их извлечением уже из полуфабрикатов. По причине многостадийности и низкой экономической эффективности, эти подходы не получили широкого распространения. Кроме того, существенным недостатком экстракционных методов является накопление делящихся элементов в скандиевых концентратах, что приводит к необходимости введения дополнительных переделов и очистки концентратов от радиоактивных примесей, в первую очередь тория.

Между тем, в ежегодно перерабатываемых бокситах (более 80 млн. тонн в год) содержится более 1000 тонн скандия, которые в процессе переработки на глинозем, практически полностью переходят в состав складированного красного шлама. Только один Богословский алюминиевый завод ежегодно направляет в шламохранилища около 150 тонн скандия в составе отвального красного шлама. При извлечении скандия из красного шлама может быть реализован принципиально новый подход, в основе которого лежит способность скандия к комплексобразованию в щелочных средах. Значительные по объёму исследования в этом направлении выполнены в Институте химии твёрдого тела УрО РАН [17,18,67]. Удалось установить предельные значения основных параметров процесса выщелачивания скандия из КШ, извлечения его в составе первичного концентрата и получения товарного оксида скандия. Однако из-за резкого сокращения

финансирования, свёртывания деятельности отраслевых институтов и промышленных предприятий эти работы не завершены до сих пор, а ряд важнейших вопросов, касающихся равновесий типа «раствор – твёрдая фаза» и механизмов конкурентного комплексообразования скандия в присутствии алюминия, титана, железа, циркония и тория, вообще не получил должного освещения. Совершенно очевидно, что в настоящее время назрела необходимость разработки такой технологии, применение которой позволит извлечь максимальное количество полезных компонентов из красного шлама, а саму основу направить для использования в смежные отрасли промышленности.

Можно констатировать, что решение проблем ликвидации дефицита скандия, создания инновационных скандийсодержащих материалов и сплавов может быть достигнуто лишь при существенном изменении подходов к использованию сырьевых ресурсов и разработке новых технологий комплексной переработки природного и техногенного сырья. В частности, причислить красный шлам к потенциально важнейшему сырьевому ресурсу. А создание эффективной технологии переработки этого сырьевого ресурса можно охарактеризовать, как решение масштабной проблемы ликвидации экологически опасных техногенных отходов с одновременным получением ряда ценных и полезных продуктов и снижением экологической нагрузки на прилегающие территории.

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 глиноземного производства.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Анализ существующих технологий переработки красного шлама и эффективность существующих методов извлечения ценных компонентов, в первую очередь, скандия;

2. Анализ данных о видах отвального шлама глиноземного производства, степени их изученности, выбор базового материала и основных методов анализа и исследования;
3. Проведение комплексных научных исследований и экспериментальных работ по изучению поведения минеральных и химических компонентов красного шлама при высоких концентрациях свободной щелочи и углекислого газа;
4. Разработка новых подходов к эффективной переработке красного шлама с извлечением скандия и других полезных компонентов с дополнительным извлечением глинозема и каустической щелочи;
5. Разработка физико-химических основ переработки первичного скандиевого концентрата с извлечением товарного оксида (фторида) скандия и других сопутствующих компонентов;
6. Создание опытно-промышленного производства по переработке красного шлама с получением скандийсодержащей и сопутствующей ей продукции;
7. Разработка способа производства соединения циркония из продуктивных растворов после извлечения скандия;
8. Установление способов активации на сорбционные характеристики красного шлама карбонизацией газами печей спекания и минеральными кислотами с извлечением иттрия из растворов кислотной активации;
9. Разработка способов подготовки карбонизированного красного шлама для использования в других отраслях промышленности.

Научная новизна выполненной работы заключается в следующих положениях:

1. Впервые обоснована возможность извлечения скандия и других полезных компонентов карбонизационным выщелачиванием красного шлама и сформулирована последовательность переработки продуктов фракционного гидролиза;

2. Впервые установлены условия взаимодействия фазовых составляющих красного шлама по минимизации безвозвратных потерь глинозёма и каустической щелочи в составе отвального красного шлама;
3. Впервые 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 заключается в следующем:

1. Впервые разработана безопасная технология производства скандия и других компонентов непосредственной переработкой отвального красного шлама;
2. Впервые, на основе разработанной технологии карбонизационного выщелачивания красного шлама, организовано не имеющее мировых аналогов опытно-промышленное производство скандиевого концентрата с получением из него товарного оксида скандия и другие редкие металлы;
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 эффективному решению экологических проблем территорий за счет резкого снижения пылевых и газовых выбросов, а также будет способствовать уменьшению потребления первичных ресурсов.

На защиту диссертации выносятся следующие положения:

1. Не имеющий аналога, основанный на методах «зелёной химии», подход к процессу переработки высокотоксичного техногенного сырья – красного шлама, методом карбонизационного выщелачивания с использованием другого вредного отхода – дымовых газов печей спекания глиноземного производства;
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 в товарный оксид (фторид) 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 на сорбционные способности 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;

Методики исследования

Для проведения запланированных исследований был использован ряд хорошо апробированных высокочувствительных методов физико-химического анализа. В частности, для определения основных компонентов красного шлама использовался классический химический анализ, включая титрометрический анализ гидрохимических растворов с кальциметрией карбонатных ионов. Для тонкого разделения фаз использовали центрифугирование, фильтрацию под высоким давлением и ультрафильтрацию керамическими фильтрами. Изучение фазового состава отвального красного шлама и продуктов взаимодействия, возникающих в процессе его переработки и разделения компонентов, осуществляли методами порошковой рентгеновской дифракции (РФА), дифференциально-

термического анализа (ДТА), оптической и электронной микроскопии, ИК - спектроскопии. Количественное определение сопутствующих микрокомпонентов проводили методом эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, в том числе с приставкой лазерной атомизации и ионного травления.

Апробация результатов

Основные результаты исследований, проведённых 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.; международной конференции «Industryexpo - стратегия инновационного развития» Екатеринбург 2009 г.; международной конференции «Нанотехнологии функциональных материалов», Санкт-Петербург 2010 г.; международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2010», Иваново 2010 г.; X юбилейной международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», Ставрополь 2010 г.; международной научно-практической конференции «Нанотехнологии - производству 2010», Фрязино 2010 г.; XIX международной научно-практической конференции «Новые горизонты инновационного развития», г. Щелково 2011 г., Украина; международном конгрессе и выставке «Цветные металлы», Красноярск 2011 и 2012 гг.; международной научно-практической конференции «Наукоемкие технологии», Тула 2012 г.; международном конгрессе «Фундаментальные основы технологий

переработки и утилизации техногенных отходов», Екатеринбург 2012 г.; Всероссийской научно-практической конференции ВХО им. Д.И.Менделеева «Инновационные технологии в промышленности Уральского региона», Екатеринбург 2008 г.; научно - практической конференции нанотехнологического общества России «Перспективы развития России НБИК-технологий, как основного научного направления прорыва к шестому технологическому укладу», Москва 2010 г.; Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», Екатеринбург 2011 г.; Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Волгоград 2011 г.; Всероссийской конференции по химической технологии «ХТ - 12», Москва 2012 г.; 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. XIV международном научно-техническом конгрессе «Нуклеофильные химические технологии – 2012». 2012г. Тула – Москва. XIX международной научно-практической конференции и выставки-ярмарки «Новые горизонты инновационного развития» Украина, АР Крым, мыс Казантип, г. Щелково, 2011г. Международных конгрессах «Техноген 2013» и «Техноген 2014», Екатеринбург, материалы которых полном объеме были посвящены проблеме переработки техногенных отходов. Результаты эффективной работы новой технологии переработки отвального красного шлама, как альтернативного сырьевого ресурса скандия и других редких металлов, в виде расширенного доклада была представлена на международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015», г. Москва, ОАО «Институт ГИНЦВЕТМЕТ».

По результатам исследования опубликовано 63 научных трудов, включая 2 патента Российской Федерации на разработку новых технологий, а

также 15 статей в научных журналах, входящих в список изданий рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ.

Личный вклад соискателя

Автором лично сформулирована цель и поставлены задачи исследования, сделан выбор объекта и основных методов исследования, выполнены эксперименты по газации шламовой пульпы и автоклавному выщелачиванию, проведены обработка и анализ результатов, разработаны технологические схемы и регламенты, спроектирована опытно-промышленная установка, основные узлы и блоки по газации, кристаллизации и фильтрации пульпы. Автор принимал непосредственное участие в монтаже опытно-промышленной установки (ОПУ), проведении экспериментов на ОПУ и отработке технологических регламентов. Исследования, касающиеся разработки технологии извлечения компонентов из концентратов с получением товарного продукта, проводились при содействии специалистов ИХТТ УрО РАН и ЦЗЛ БАЗ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 318 страницах машинописного текста, содержит 63 таблиц, 73 рисунка, перечень цитируемой литературы, состоящий из 281 наименований и приложения на 10 страницах.

Глава 1 ОТВАЛЬНЫЙ КРАСНЫЙ ШЛАМ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

Красный шлам является разновидностью отвальных шламов глиноземного производства, образующийся в процессе переработки бокситового сырья [60-62]. Масштабы добычи и переработки бокситов в мире увеличились со 110 млн. т в 1998 году [63] до 145 млн. т в 2010 году [64]. В процессе переработки на каждую тонну произведенного глинозема образуется до 1,5 тонн красного шлама, являющегося токсичным отходом, который подлежит непрерывной откачке в специальные шламохранилища (рисунки 1.1 и 1.2.). Проблему переработки и утилизации КШ пытаются решить во многих научных учреждениях и исследовательских центрах во всем мире. Подтверждением этому являются публикации, в которых сообщается о разных подходах, решениях и достигнутых результатах [17,39,65-70]. В целом, однако, проблема далека от решения, а предлагаемые методы так и не были воплощены в создании реально действующей технологии. Отдельные попытки разработать и внедрить в промышленное производство переработку красного шлама не дали нужного результата, а оказались в лучшем варианте лишь научной концепцией.



Рисунок 1.1 - Рекультивированное шламовое поле Богословского алюминиевого завода



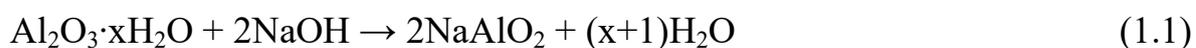
Рисунок 1.2 - Действующие шламовые поля Богословского алюминиевого завода: слева-заполненный шламом и справа - контуры границ нового шламового поля

В настоящей работе была предпринята попытка решения вышеуказанной проблемы на основе новой концепции разработки реально действующей промышленной технологии утилизации красного шлама. Все основополагающие действия по проведению научно-практических исследований проводились на гидрохимическом красном шламе «Богословского алюминиевого завода» филиала ОАО «Сибирско-Уральской алюминиевой компании» («БАЗ» филиал ОАО «СУАЛ»), образующемся в процессе переработки бокситов Северо-Уральского бокситового рудника (СУБР) с добавлением до 20% бокситов Средне-Тимманского бокситового разреза (СТБР). Подшихтовка бокситами СТБР проводится в целях уменьшения влияния карбонатных фазовых составляющих, присутствующих в избыточном количестве в бокситах СУБР.

1.1 ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБРАЗОВАНИЯ ШЛАМА ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Алюминий металлический для коммерческих целей производится последовательным двухстадийным технологическим процессом. На первой стадии производится глинозем, в основном из бокситового сырья, а затем алюминий восстанавливается из глинозема методом электролиза [71]. Процесс переработки бокситового сырья по методу Байера направлен, в основном, на извлечение различных форм гидроксидов алюминия в щелочной раствор, но при этом также происходит взаимодействие выщелачивающего раствора с другими составляющими боксита (Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , соединения серы, фосфора, ванадия, хрома, галлия, магния, скандия, циркония, иттрия и др.). В результате, часть указанных компонентов также переходит в раствор. Нерастворимый остаток от переработки сырья образует техногенный отход производства - красный шлам (КШ). В зависимости от качества боксита и способа переработки, количество красного шлама может составлять до 1,5 тонн на тонну произведенного глинозема.

Главным компонентом бокситового сырья является оксид алюминия, а основными сопутствующими элементами являются оксиды железа, кремния, титана и кальция, присутствуют и другие элементы: цинк, фосфор, никель, ванадий, цирконий, галлий, скандий, иттрий и др., составляющие микрокомпонентный сегмент. Из всего разнообразия минералов, содержащих алюминий, промышленный интерес представляют только гиббсит, бемит и диаспор, определяющие, как промышленный тип рудного материала, так и технологические особенности их извлечения. В основу технологии производства глинозема положено гидрохимическое выщелачивание алюминия (метод Байера) раствором каустической соды.



Этот процесс в зависимости от природы боксита, в особенности от минералогической формы глинозема, характеризуется увеличением технологических параметров выщелачивания в следующем порядке:



В общем случае, равновесие для всех реакций сдвигается вправо с увеличением концентрации едкого натра. Далее из продуктивного раствора кристаллический гидрат алюминия выделяется гидролизом по реакции:



Эта реакция по существу является реверсом процесса выщелачивания. При этом на данной стадии подбираются необходимые условия для получения нужного типа зернистости глинозема. Технологические стадии процесса Байера характеризуются низкой комплексностью, и направлены лишь на максимальное извлечение глинозема из боксита и минимизацию примесей остальных компонентов боксита в глиноземе. В нерастворимом отходе остаются компоненты, количество которых сопоставимо с содержанием алюминия и даже превосходит его (железо). Кроме того, в шламе присутствует довольно большое количество кальция, поскольку для оптимизации процесса выщелачивания в шихту дополнительно добавляют оксид кальция.

Механизм образования красного шлама зависит от множества факторов и в каждом конкретном случае имеет свои особенности. В литературе имеются сведения, претендующие на универсальность [72]. Однако при

более детальном рассмотрении красного шлама Богословского алюминиевого завода были обнаружены свойственные, только для этого красного шлама, особенности. Поэтому интерес вызывает изучение поведения отдельных компонентов боксита в процессе их переработки для получения глинозема.

Основным сырьем глиноземного производства Богословского алюминиевого завода являются бокситы Северо-Уральского бокситового рудника (СУБР), а также Средне-Тиманского бокситового разреза (СТБР), используемые в качестве дополнительного шихтового материала. Бокситы указанных месторождений относятся к диаспоровому типу с частичным присутствием бемита, богатым по глинозему и высоким содержанием железа. Общепринятой технологией переработки является высокотемпературное автоклавное выщелачивание боксита (реакции 1.3 и 1.4) с добавлением оксида кальция для минимизации отрицательного влияния перовскита (соединения титана) на химический выход глинозема.

Кроме способности растворять оксид алюминия, каустическая сода растворяет также и кремний в форме силиката натрия. Поэтому чрезвычайно важной задачей является контроль содержания кремния по ходу проведения технологического процесса. Минералы кремния могут присутствовать в боксите в форме каолинита, кварца, хлорита, шамозита и аморфного кремнезема. Растворение щелочным раствором кремния, находящегося в каолините, происходит ниже усредненных условий по температуре растворения гиббсита согласно суммарной реакции:



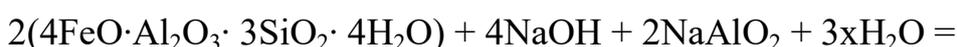
Взаимодействие кремния (каолинита) с раствором каустической соды на дальнейших стадиях приводит к заметной потере, как оксида алюминия, так и самого каустика вследствие процесса обекремнивания продуктивного раствора:



Другие минералогические разновидности кремния в боксите считаются инертными к щелочным растворам и полностью переходят в КШ [73,74].

Как можно заметить, практически весь кремний, содержащийся в боксите, независимо от минеральной формы, в конечном итоге переходит в КШ. Одна часть в результате взаимодействия со щелочными растворами превращается в гидроалюмосиликат натрия (ГАСН), который уносит с собой оксид алюминия и каустическую щелочь в отвал. Другая часть остается в виде не прореагировавших твердых отходов производства. Кроме того, было установлено, что в высокощелочной области уже при 90°С образуется только один вид ГАСН – щелочной содалит. В условиях непрерывного производства в выщелачивающем растворе всегда присутствуют примеси ионов карбонатов, сульфатов и хлоридов которые, как правило, присутствуют в сырье или же попадают в раствор в результате контакта с воздухом. Присутствие этих примесей может предопределить один из трех структурных типов ГАСН – содалит, нозеан и канкренин, причем последние два образуются в низкомодульных растворах и автоклавных процессах, а в высокомодульных образуется только содалит. В присутствии соды или сульфат иона образуется канкренин, тогда как ионы хлора способствуют образованию содалита. В нашем случае (в красном шламе БАЗа) ГАСН находится в форме канкринита из-за достаточно большого содержания общей серы (0,76%), вносимой пиритом.

Химический механизм взаимодействия хлоритов и шамозита со щелочными алюминатными растворами до конца не выяснен. Однако в результате также образуются гидроалюмосиликат натрия, магнетит и монооксид железа, и одновременно происходит выделение водорода [61]:





Ранее считалось, что во всем интервале температур, при выщелачивании бокситов щелочными алюминатными растворами, соединения трехвалентного железа относительно инертны и практически полностью переходят в КШ, лишь затрудняя процессы сгущения, отделения и промывки. Однако многолетними исследованиями было показано, что во всех железосодержащих системах в областях реального глиноземного производства концентрация Na_2O в растворе оказывает основное влияние на состав и свойства твердой фазы. Оксиды железа при определенных условиях (концентрация Na_2O , наличие Ca в процессе и т.д.) взаимодействуя с алюминатными растворами, образуют химические соединения разнообразного состава. В гидрохимическом процессе Байера с кальцием в области концентрации $\text{Na}_2\text{O} = 100-400$ г/л образуются гидроалюмосиликат натрия и соединения типа гидрогранатов. Причем с убыванием концентрации Na_2O увеличивается количество гидрогранатов и наоборот. Кроме того, в низкомодульных процессах во всем интервале температур ($90-280^\circ\text{C}$) в присутствии кальция оксиды железа находятся в виде гематита, гидрогематита и магнетита, что согласуется с инертностью оксидов железа в процессах Байера и спекания.

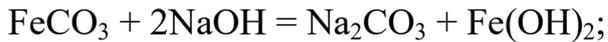
Двухвалентное железо $\{\text{Fe(II)}\}$ в бокситах присутствует в виде карбоната - сидерита (FeCO_3). Особенно много его в бокситах СУБР. Кроме того, карбонаты присутствуют в бокситах в виде кальцита (CaCO_3) и несколько реже доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Все они достаточно легко взаимодействуют со щелочными растворами по реакции [61]:



Гидроксиды кальция и магния осаждают оксид алюминия из раствора по реакции:



Оксид железа (II) и магнетит ухудшают отстаивание красного шлама вследствие повышенной растворимости Fe(II) и способности образовывать коллоидные суспензии [61]:



Минералы титана в бокситах в основном представлены рутилом и анатазом (TiO_2), ильменитом ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$), перовскитом ($\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$) и иногда сфеном ($\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$). В бокситах СУБР титан присутствует в виде аморфизованной двуокиси титана с вкраплениями зерен рутила, анатаза, перовскита и ильменита. Относительно взаимодействия минералов титана с алюминатным раствором нет единого мнения. Так, авторы [60,61] считают, что при этом не образуется каких либо соединений. В других работах наоборот приводят данные о том, что рутил и анатаз все же взаимодействуют с алюминатным раствором, образуя титанат натрия [75-77]. В работах [78,79] показано, что рутил и особенно анатаз становятся активными лишь при автоклавной переработке боксита. Присутствие кремнезема никак не сказывается на поведении двуокиси титана в алюминатном растворе, поскольку кремнезем практически полностью участвует в образовании ГАСН и не препятствует образованию метатитаната натрия. Оксид кальция, взаимодействуя с двуокисью титана, образует титанат кальция, уменьшая негативное влияние пленки титаната натрия на химический выход оксида алюминия из диаспоровых руд в раствор. При автоклавном выщелачивании взаимодействие двуокиси титана с алюминатным раствором без участия оксида кальция приводит к образованию нерастворимого метатитаната натрия (NaHTiO_3), либо титаната (Na_2TiO_3), которые, в конечном счете, гидролизуются при промывке красного шлама [80].



В присутствии извести титанат натрия, который достаточно плотно обволакивает зерна диаспора, превращается в титанат кальция ($2\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$). В связи с малым содержанием оксида титана (до 3% TiO_2) и вкрапленности оксида титана в основные компоненты сырья, процесс разложения титановых соединений происходит достаточно медленно и не до конца. По этой причине значительная часть титана переходит в состав КШ.

Сера в бокситах в основном содержится в виде пирита и его коллоидной разновидности – мельниковита [81]. Как правило содержание серы в бокситах, перерабатываемых по способу Байера, не превышает 1,0 %. Следует отметить, что большая часть серы переходит в алюминатный раствор, а факт присутствия сульфид-, сульфат-, и других ионов серы отрицательно сказывается на эффективности отстаивания КШ. При этом в КШ остается лишь та часть соединений серы, которая по той или иной причине не прореагировала с щелочно-алюминатным раствором.

Микрокомпонентный сегмент примесей, содержание которых в боксите составляет от десятка до тысячных долей процента, составляют соединения фосфора, ванадия, галлия, хрома, скандия, иттрия, циркония и др. [82,83].

Пятиокись фосфора (P_2O_5), содержащийся в бокситах в присутствии NaOH образует хорошо растворимый при высоких температурах фосфат натрия Na_3PO_4 . Поэтому только незначительная часть P_2O_5 переходит в красный шлам.

Пятиокись ванадия (V_2O_5), содержание которого в бокситах доходит до 0,1% в автоклавах взаимодействует с раствором едкого натра, образуя ванадат натрия:



Установлено, что примерно около половины всего ванадия, находящегося в боксите переходит в раствор, а остальная часть остается в красном шламе.

Соединения фтора ведут себя аналогично соединениям фосфора и ванадия, поэтому примерно 50% переходят в растворенное состояние, остальное количество осаждается КШ.

Соединения хрома присутствуют в бокситах в незначительных количествах (0,02-0,04%, в отдельных случаях до 3% Cr_2O_3). При этом только гидратные формы оксида хрома взаимодействуют со щелочью по реакции:



Безводная форма оксида хрома не реагирует со щелочью при автоклавном выщелачивании и полностью переходит в КШ.

Необходимо отметить, что в бокситах всегда находится в небольших количествах оксид галлия (Ga_2O_3), который проявляет схожие свойства с оксидом алюминия и, поэтому, при автоклавном выщелачивании практически полностью растворяется в виде галлата натрия. На сегодняшний день оксид галлия единственный компонент, который извлекается в промышленных объемах из щелочно - алюминатных растворов после извлечения глинозема, являющихся единственным источником галлия, что добавляет незначительный процент в комплексность переработки бокситового сырья. Подробный анализ относительно существующих технологий производства галлия и его применений в различных отраслях промышленности приведены в работах [83,84]. Причем один из разработанных нами способов извлечения галлия – электролиз алюминатного раствора, можно использовать для очистки алюминатного раствора от ряда нежелательных примесей.

К другим малым примесям можно отнести скандий, иттрий, цирконий, РЗЭ, уран, торий и др. Их взаимодействие с раствором NaOH весьма незначительно. Поэтому многие авторы [3,17,18,65,82,83] отмечают, что практически все они накапливаются в красном шламе. Среди этих, так называемых малых примесей наибольший интерес представляет скандий по причине постоянного роста спроса на этот металл и его соединения в различных отраслях промышленности. Содержание Sc_2O_3 в бокситах по различным данным колеблется от 0,001 до 0,01% [18,65,85-87]. Результаты многолетних исследований содержания скандия (в пересчете на оксид) в бокситах СУБРа и в отходах их переработки показывают, что в КШ содержание скандия практически удваивается (таблица 1.1). Это подтверждают данные работы [88], где детально проанализировано поведение скандия на разных стадиях технологического процесса переработки боксита на глинозем. Было установлено, что содержание оксида скандия в алюминатном растворе составляет не более 0,2 мг/л, а весь остальной скандий переходит в красный шлам, аналогично соединениям железа и титана [89].

Таблица 1.1 Содержание скандия (г/т) в бокситах и КШ по годам и соответственно по полугодиям (первое / второе)

Наименование продукта	2000г.	2001г.	2002г.	2003г.	2004г.	2005г.
Боксит СУБР	50/60	70/50	70/50	70/50	60/60	50/60
Красный шлам, (гидрохимия)	110/120	130/110	150/110	120/110	100/100	110/110

Из приведенной таблицы можно заметить, что содержание скандия в КШ глиноземного производства достигает значений, которые позволяют охарактеризовать КШ, как перспективный сырьевой материал для производства этого ценного металла, его соединений и сплавов.

Таким образом, высокотемпературное автоклавное выщелачивание бокситов СУБР позволяет добиться более полного извлечения оксида алюминия (глинозема) в продуктивный раствор, поскольку только при высоких температурах и давлении возможно интенсивное протекание соответствующей этому процессу реакции (1.1). Указанный способ позволяет интенсифицировать и такие реакции, благодаря которым все остальные компоненты перерабатываемого боксита концентрируются в нерастворимом остатке процесса – отвальном красном шламе.

В целом, основной состав и свойства красного шлама, в бóльшей степени, зависят от состава перерабатываемого боксита и в значительно меньшей степени от технологических особенностей байеровского процесса. Для различных бокситов содержание основных компонентов КШ варьируется в довольно широких пределах [90] (вес.%): $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 20-60$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10-30$, $\text{SiO}_2 = 2-20$, $\text{CaO} = 2-8$, $\text{Na}_2\text{O} = 2-10$, а содержание TiO_2 достигает 28%.

1.2 РАЗНОВИДНОСТИ ОТВАЛЬНОГО ШЛАМА ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА.

Отвальные шламы глиноземного производства являются отходами переработки алюминийсодержащего сырья. К разновидностям отвального шлама относятся красные, нефелиновые и алунитовые. Классификация отвальных шламов глиноземного производства по Н.С. Шморгуненко и В.И. Корнеева [3,62] выглядит в следующем виде (рисунок 1.3), где красные шламы, образующиеся в процессе переработки разносортных бокситов, подразделяются на гидрохимические и спекательные. Гидрохимические

красные шламы составляют подавляющую часть всех образующихся отвальных шламов в мире. Нефелиновые шламы, которые образуются в процессе переработки нефелиновых руд и концентратов составляют незначительную часть, и в основном соответствующие перерабатывающие производства находятся на территории России. Кроме того, нефелиновые шламы являются не только отходами глиноземного производства, но и используются как комплексный сырьевой ресурс, поскольку разработанные технологии позволяют полностью переработать с получением полезных веществ и практически полностью утилизировать эти шламы. Объем алунитовых шламов крайне незначителен и, поэтому, они не находят должного интереса в плане дальнейшей переработки. Самую большую проблему представляют красные шламы, а точнее гидрохимические красные шламы, поскольку основной объем глинозема получают именно при гидрохимической переработке бокситов.



Рисунок 1.3 – Классификация отвальных шламов глиноземного производства [3,62]

В настоящее время в мире накопилось свыше 1,2 млрд. тонн красных шламов, для хранения которых обустроиваются специальные шламохранища, поскольку шламы токсичны и представляют угрозу населению и окружающей среде. Ежегодный прирост отвальных красных шламов в мире составляет 150 млн. т. Только на двух Уральских алюминиевых заводах образуется более 2 млн. т. отвальных шламов глиноземного производства.

1.3 ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ОТВАЛЬНОГО КРАСНОГО ШЛАМА

Извлечение глинозёма из бокситов является самым масштабным производством в цветной металлургии. Более того, общемировой тенденцией является дальнейшее увеличение мощностей по производству глинозёма. Масштаб производства в 1 млн. т /год в настоящее время может рассматриваться, как сравнительно небольшой. Так, в Австралии действуют четыре производства с мощностью 3,5 – 4,7 млн. т/год. В Бразилии, Индии, Гвинее, Суринаме работают предприятия с мощностью по глинозёму 2 – 3 млн.т/год. Объединенная компания (ОК) «РУСАЛ» также расширяет мощности по производству глинозема в Гвинее (1,6 млн.т/год), Венесуэле (1,4 млн.т/год), Украине (1,6 млн.т/год). Намечается пуск завода в Республике Коми (1,4 млн.т/год). Уральские филиалы ОК «РУСАЛ») заводы БАЗ и УАЗ достигли производительности в 1 млн.т/год, а в соответствии с последней программой по модернизации мощность этих заводов вырастет до 1,2 млн. т /г . В общей сложности современные мощности по производству глинозёма оцениваются величиной 84 млн.т/год.

Постоянное увеличение объемов производства глинозема автоматически усиливает проблемы утилизации отходов - красного шлама. Для решения данной проблемы изменяются ряд предложений научно-исследовательского характера [91,92]. Условно все разработки можно разделить на два

направления. Простейший, достаточно универсальный и широко распространённый способ – это организация складирования в различных вариантах. Иногда его интегрируют с отбором и отгрузкой крупной фракции различным потребителям [93]. На протяжении длительного периода развития глиноземного производства основной упор в исследованиях делался на разработке предложений, связанных с повышением надёжности хранения и увеличению ёмкости шламохранилищ. Так на отдельных предприятиях были внедрены методы «сухого» хранения, обработки шлама определёнными реагентами непосредственно на месте хранения и т.д. [94]. Очевидно, что эти подходы не позволяют достичь полного решения проблемы утилизации КШ, и на сегодняшний день переработке подвергается не более 10% от всего накопленного в шламохранилищах отвального красного шлама [95]. Между тем, увеличение объёма отходов глинозёмного производства достигло опасных пределов и влечёт заметные негативные изменения природно-климатических и гидрогеологических условий прилегающих к шламохранилищам территорий. Так, в Венгрии в 2010 г. случился прорыв дамбы хранилища отходов глиноземного завода AJKAITimfoldgyar компании MagyarAluminium, что явилось экологическим бедствием национального масштаба. Вытекло всего лишь 1,7 млн. м³ КШ, которых хватило, однако, для уничтожения семи поселков. Было затоплено 400 домов, глубина токсичной грязи достигала двух метров. Общая площадь загрязнения составила 40 км². Погибли десять человек, около 150 получили травмы и химические ожоги. Для ликвидации последствий аварии потребовалось более года восстановительных работ и сотни млн. долларов [96]. Вероятность подобных катастроф нарастает в странах со значительными объёмами переработки бокситов. Например, на Николаевском глинозёмном заводе (Украина) действует расположенное в 100 м от Днепро-Бугского лимана шламохранилище площадью 188 га, где хранится более 25 млн.т КШ. С него уже несколько раз происходил значительный пылевой унос шлама в сторону близлежащих населённых пунктов. Еще бóльшие объёмы КШ хранятся на

шламовых полях уральских заводов (БАЗ и УАЗ) и более десятка других предприятий России, занимающихся производством глинозема. Рекультивация шламовых отвалов лишь частично решает проблему, поскольку покрытие их слоем инертных отходов и почвы снимает только проблемы пылеуноса, но не предотвращает загрязнение грунтовых вод. В настоящее время рекультивировано не более 5% всей площади шламовых отвалов. Бурение рекультивированного шламового отвала УАЗ показывает, что внутри «захоронения» сохраняется подвижная пульпа, которая продолжает проникать в нижележащие водоносные слои. Проведённое при участии Greenpeace исследование проб воды в окрестностях шламохранилища завода АЖКАИ показало наличие загрязнения мышьяком с превышением ПДК в 25 раз. В КШ также содержатся значительные количества хрома, ванадия, ртути, урана, тория и радиоактивных продуктов их распада. Укрытие, предлагаемое с целью уменьшения затрат на рекультивацию, поверхности шламохранилищ гидроизоляционными материалами типа кольматант (разработка «Гиредмет») [97], является лишь временным решением, поскольку не может обеспечить долговременную безопасность шламовых полей. Со временем возможны местные подвижки грунта, поступление отходов в водоносные горизонты, негативные изменения микробиологического и радиационного фона. Таким образом, повышение надёжности хранения не является эффективным методом решения проблемы КШ.

Второе направление основано на применении различных методов для переработки КШ и получении из него полезных материалов. Здесь можно выделить пиromеталлургические способы, направленные на восстановление оксида железа до металла в составе чугуна или ферросплава. Остальные компоненты КШ переходят в шлак, и их дальнейшее извлечение представляется весьма проблематичным. Известен ряд попыток наладить более совершенные пиromеталлургические переработки КШ. Например, недавно предложен новый способ утилизации КШ путём его смешения с

первичным бокситом и последующим карботермическим восстановлением до чугуна [98]. Предполагается, что далее шлак вскрывается азотной кислотой и из полученного раствора извлекается глинозём, оксиды титана и РЗМ. В целом, все пирометаллургические методы характеризуются большими капитальными затратами и высокой стоимостью переработки. Кроме того, большое содержание щелочи не позволяет непосредственно использовать КШ в пирометаллургическом процессе. Поэтому, такая переработка неизбежно должна сопровождаться стадией удаления щелочи, что приводит к её дальнейшему удорожанию. По этим причинам ни одна из разработок пирометаллургического направления не была внедрена в промышленность, как самостоятельно обособленная технология переработки КШ.

Альтернативные подходы к переработке КШ базируются на применении методов гидрометаллургии. Так, хорошая вскрываемость КШ минеральными кислотами и высокое содержание в них железа, алюминия и титана были использованы для налаживания производства алюможелезистых коагулянтов [99,100]. Известны гидрометаллургические исследования по извлечению отдельных ценных компонентов, например, РЗМ [67]. Важно заметить, что все предложенные к настоящему времени гидрохимические способы основаны на использовании концентрированных минеральных кислот. Это создаёт большие проблемы при организации процесса переработки образующихся сложных солевых составов, которые дополнительно обременяются сложностью процессов кристаллизации и выделения твёрдых фаз в широких диапазонах изменения кислотности. Более того, после кислотной обработки возникают нерастворимые остатки КШ. Таким образом, задача создания технологии безотходной переработки КШ остаётся нерешённой, и одновременно образуются новые, ещё более токсичные отходы.

Известен ряд способов утилизации КШ, аналогично белитовым, в процессах производства цемента, кирпича, керамики, коагулянтов, сорбентов, катализаторов и т.д. [87]. Их характерной особенностью является

полная потеря особо ценных компонентов шлама. Красный шлам здесь используется в качестве небольших добавок к шихте для придания дополнительных свойств конкретному изделию. Заявленная потребность по переработке упомянутым способом настолько незначительна, что не приходится говорить о каких-то масштабах применения.

В целом, следует отметить возрастание интереса к развитию методов комплексной переработки красных шламов, оптимизации способов извлечения из него ценных компонентов, получения материалов для промышленного использования, и полной ликвидации шламовых полей. В ряде случаев даже приводятся оценки рентабельности комплексной переработки для различных спектров получаемой продукции [17,67]. Однако на сегодняшний день не существует ни одной практически реализованной схемы комплексной переработки отвального красного шлама глинозёмного производства.

1.4 АКТУАЛЬНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА

В последнее время наблюдается нарастание объёмов производства/потребления редких и редкоземельных металлов, которые остро необходимы современной промышленности [101]. Одним из важнейших металлов постиндустриального развития является скандий. В настоящее время цена на отдельные марки оксида скандия достигает 5000\$/кг, т.к. имеющиеся технологические и ресурсные возможности уже не способны достаточно полно удовлетворить существенно возросший спрос.

Повышенный интерес к скандию связан с возможностью его применения. В середине 20 столетия началось бурное развитие скандиевой промышленности, направленное в основном на получение металлического скандия для производства металлических сплавов. Ежегодное производство скандия было доведено до 10 тонн. Однако с 90-х годов производство скандия практически прекратилось, хотя исследования по поиску

перспективных сырьевых ресурсов были продолжены в ряде научных и технологических центров [102-105].

Металлический скандий на 10% тяжелее алюминия и в 1,5 раза легче титана. Температура плавления скандия (1530°C) намного выше, чем у алюминия (660°C) и близка к температуре плавления титана (1725°C). В чистом виде скандий иногда используются для изготовления некоторых деталей летательных аппаратов. Однако малые масштабы производства и высокая стоимость скандия резко ограничивают эти возможности. Возникает своеобразный «заколдованный круг», где незначительные масштабы производства приводят к высоким ценам, которые сильно ограничивают применение и спрос, а низкий спрос подавляет инвестиции в производство и его расширение [41]. Изменить ситуацию радикальным образом можно путем разработки и внедрения принципиально новой технологии, позволяющей извлекать скандий при переработке альтернативных сырьевых источников [106].

Широкие перспективы применения скандия связаны с производством алюминиевых сплавов, где его небольшие добавки приводят значительному увеличению прочностных и пластических характеристик. Так, введение 0,2% Sc в широко используемый сплав АМг6 (Al+6% Mg) увеличивает прочность на разрыв более чем в 1,6 раза [54]. При этом одновременно возрастает коррозионная стойкость и улучшается свариваемость. Испытания партии бурильных труб из сплава 1570 (Al+6Mg+0,2Sc) на Оренбургском нефтегазовом месторождений показали их значительное техническое преимущество по сравнению с трубами из алюминиевого сплава (Д16) и стали (0.8X18H10), (таблица 1.2). Следует также принимать во внимание значительно более высокую коррозионную стойкость сплава 1570 к действию CO_2 и H_2S , содержащихся в нефти и газе, широкий эксплуатационный интервал (от -190 до $+400^{\circ}\text{C}$) и сравнительно низкую стоимость. Так, 1 км буровой стальной трубы из стали СС - 90073 (Япония) стоит \$168 000 тогда, как из алюминиевого сплава 1570 – всего \$51 000.

Более того, трубы из сплавов типа 1570 можно использовать без замковых соединений, поскольку они отлично свариваются, и прочность сварного шва не отличается от прочности основного металла. Это значительно снижает вес колонны и гидравлическое сопротивление в контуре бурения, а также повышает скорость проходки и глубину бурения [54].

Интересные результаты получены при легировании скандием сплавов Al-Li, Al-Mg-Li, Al-Cu-Li, Al-Zn-Mg-Li, разработанных ОАО ВИЛС, ОАО ВИАМ, ОАО КУМЗ, ОАО ГРЦ им. В.Н. Макеева. Так, добавка к сплаву Al-2,15% Li всего 0,18% Sc приводит к повышению предела текучести в три раза. Добавка скандия в сплав 1575 для корпусных конструкций судов повышает его прочность в 1,5- 2,0. Высокую стойкость в среде жидкого кислорода показали легкие сплавы марок 1570, 1421 (Al-Mg-Li-Sc).

Наблюдаемые эффекты упрочнения объясняются образованием дисперсионных частиц Al_3Sc , являющихся эффективным стоком дефектов структуры и тормозом миграции границ зёрен [107-109].

Система Al-Mg-Sc-Zr является базовой для термически упрочняемых сплавов нового типа. Высокопрочные свариваемые сплавы этой системы, а также систем Al-Zn-Mg-Sc, Al-Zn-Mg-Sc-Zr успешно применяются в промышленности (разработки ВИЛС, ИМЕТ РАН им.А.Байкова, ЦНИИ КМ «Прометей», ОАО «Композит», ОАО «КУМЗ»). Добавки Sc и Zr в сплавы Al-Zn-Mg-Cu значительно повышают их прочность, сопротивление коррозии и предел перехода в вязко-текучее состояние. Сплав Al+1,0(Mg-Sc) (марка1515) обладает повышенной теплопроводностью в сочетании с высокой прочностью.

Алюминиевые сплавы с добавками скандия обладают наилучшим сочетанием высокой прочности и пластичности, что позволяет использовать экструзионные процессы для изготовления соответствующих металлоизделий. Однако скандий в качестве легирующего компонента

непосредственно ввести в состав основы нежелательно по ряду негативных последствий. Поэтому, для этих целей готовят специальные лигатуры. Таким образом, производство Al-Sc лигатур является актуальности задачей, требующей специальных методик по их производству [110-115].

Таблица 1.2 - Сравнительные характеристики бурильных труб из импортной нержавеющей стали и алюминиевых сплавов [54].

Марка сплава, система	Д16 Al-Mg-Cu-Mn	1570 Al-Mg-Sc	1970, 1975 Al-Zn-Mg-Cu-Sc	Сталь 08X18H10
Удельная плотность, г/см ³	2,77	2,64	2,8	7,8
Общая коррозия:				
группа	V	II	III	IV
стойкости				
балл	3	8	7	4
ΔМ, г/м ² ·час	0,3	0,001-0,003	0,01-0,03	0,1
Коррозия под напряжением				
σ _{кр} ^{выс} , МПа	30	150	125	-
σ _в , МПа	430	390	480; 530-550	655
σ _{0,2} , МПа	280	280	430; 490-510	379
δ, %	10	15	12; 10-13	16
l _{столба} , км	10,0	10,6	15,4; 17,5	4,85

Примечание: группы стойкости включают II- весьма стойкие, III- стойкие, IV- относительно стойкие, V- малостойкие. ΔМ – потеря массы после испытаний в растворе 3% NaCl+ H₂O₂. δ_{кр}- критический уровень напряжения. l_{столба} - длина столба трубы в километрах, при которой начинается пластическая деформация от собственного веса.

Применение легких скандиевых сплавов в авиации, ракетной технике, автомобиле- и вагоностроении позволяет резко повысить надёжность эксплуатируемых систем, снизить их вес и, в конечном итоге, стоимость перевозок [116,117]. Другое ёмкое направление использования скандия включает легирование никелевых сплавов. При этом наблюдается увеличение прочностных свойств и повышение предела пластической деформации и, что самое существенное, сохранение этих свойств при температурах до 1000°С [118]. Небольшие добавки скандия приводят к подавлению радиационного распухания сталей и сплавов [119]. В криогенной технике высокопрочные скандиевые сплавы конкурируют с титановыми сплавами, поскольку они дешевле, легче и, главное, не такие хрупкие.

Многочисленные соединения на основе ферритов $(\text{Mg,Mn})(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{O}_4$ обладают уникальными магнитными свойствами. Применение оксида скандия в ферритах шпинелевой структуры позволило получить ферриты для быстродействующих систем памяти в вычислительной технике. По сравнению с обычными ферритами соединения содержащие скандий имеют преимущества по величине магнитной индукции, скорости перемагничивания, величине саморазогрева при высокочастотном перемагничивании, амплитуде помех при передаче информации и другим свойствам. В соединениях со структурой граната скандий может частично замещать Fe, Al, Ga, V, PЗЭ. Мощные лазеры созданы на основе гранатов типа $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ с микролегированием Nd, Cr и др. [120].

Высокой химической и термической устойчивостью обладают ScAlO_3 и скандаты PЗЭ. Они являются тугоплавкими соединениями, имеют высокие значения твердости и плотности, стойки к кислотам. По электрофизическим свойствам они являются широкозонными диэлектриками [121]. Полупроводниковые свойства установлены у соединений CuScSr [121] и ScCrS_3 [122]. Перспективными считаются оксидные высокотемпературные сверхпроводники со структурой перовскита в системе $\text{BaO-Sc}_2\text{O}_3\text{-CuO}$, в частности $\alpha\text{-Ba}_2\text{ScCuO}_{4,5}$, $\beta\text{-Ba}_2\text{ScCuO}_{4,5}$, $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{CuO}_7$, $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ и др.

Соединение $\text{Cu}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ – антиферромагнетик, сложные оксиды, легированные медью являются диэлектриками, а при введении доавки меди с серебром становится сверхпроводником [123]. Твердые растворы оксида скандия с оксидами титана, ванадия, железа, индия служат матрицей для получения люминофоров при допировании редкоземельными элементами [124]. Сложные бораты скандия ($\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$, $\text{LnSc}_3(\text{BO}_3)_4$ и др.) используются для создания лазеров. Оксид скандия обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными керамическими материалами, такими как BaO , MgO , Al_2O_3 и ZrO_2 . Он имеет максимальное значение прочности при 1000°C . Коэффициент теплового расширения и модуль упругости у Sc_2O_3 минимальные. В то же время он обладает самой низкой величиной теплопроводности среди указанных оксидов и большой термостойкостью [125]. Большой интерес в последнее время вызывает внедрение в производство высокотемпературных топливных элементов на основе диоксида циркония легированного оксидом скандия, которые обладают высоким КПД и плотностью мощности ($1,61 \text{ Вт/см}^2$) [126]. Данное направление развития техники предполагает потребление до 100 т/год оксида скандия в ближайшей перспективе.

Таким образом, можно констатировать, что в настоящее время наблюдается волна повышенного интереса к скандию, как необходимому компоненту для разработки и внедрения новых, перспективных материалов для ряда отраслей промышленности. Однако существующие технологические и ресурсные возможности не позволяют в полной мере удовлетворить нарастающий спрос.

1.5 РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ И СПОСОБЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА СКАНДИЯ

Скандий (Sc) – весьма дорогой редкоземельный металл серебристого цвета со слегка желтым отливом, сильно рассеян в природе. Он обладает

бóльшей способностью к образованию комплексных соединений, нежели редкоземельные металлы или алюминий, и проявляет заметную схожесть с цирконием, гафнием, и, особенно, торием [127]. В химических соединениях скандий присутствует либо в виде катиона Sc^{3+} (преимущественно в водных растворах), либо в составе комплексных анионов со смешанным, ионно-ковалентным типом химических связей [43]. Скандий с кислородом образует лишь одно устойчивое соединение оксид – Sc_2O_3 , который получают прокаливанием гидроксида, карбоната, сульфата, нитрата или оксалата скандия. Оксид скандия не растворяется в воде и в растворах щелочей, слабо растворяется в разбавленных растворах и заметно взаимодействует с концентрированными кислотами, хорошо растворяется в плавиковой кислоте. Оксид скандия взаимодействует с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов с образованием соединений типа MSc_2O_4 , где М - щелочной или щелочно - земельный металл.

1.5.1 ТРАДИЦИОННЫЕ СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ СКАНДИЯ

В природе известно ограниченное количество собственных минералов скандия: тортвейтит $(Sc, Y)_2Si_2O_7$, бацит $Sc_2Be_3Si_6O_{18}$, джерсивит $NaScSi_2O_6$, каскандит $CaScSi_3O_7$ и кольбекит $ScPO_4 \cdot 2H_2O$, содержание оксида скандия в которых колеблется от 11 до 42 %. Из них лишь тортвейтит был использован в незначительных количествах в качестве скандиевого сырья [128,129].

Скандий не имеет собственных месторождений, но присутствует в качестве примеси в большом числе природных соединений, отдельные представители которых, являются достаточно перспективными в плане промышленной переработки. В настоящее время известно около 30 скандийсодержащих минералов, содержание скандия в которых колеблется от сотых до первых процентов, тогда как минералов, с меньшим содержанием скандия насчитывается больше сотни.

К промышленным типам относятся только месторождения, характеризующиеся повышенным содержанием скандия, к числу которых относятся магматические, карбонатитовые, грейзеновые, гидротермально-метасоматические, инфильтрационные. Также известен ряд рассыпных и осадочных месторождений полезных ископаемых, где скандий является примесью, и только на одном месторождении Кумир - одним из главных составляющих руды [130].

Руды магматических месторождений, как правило, комплексные (железорудные, титановые или титаномагнетитовые). Основными концентраторами скандия в них выступают ильменит (до 0,05% Sc_2O_3) и клинопироксен (до 0,03% Sc_2O_3) [131]. Наибольший интерес представляют Гусевогорское и Качканарское месторождения, где главными скандийсодержащими минералами являются диопсид и роговая обманка (0,01-0,016% Sc_2O_3). В процессе разработки этих месторождений основная часть скандия накапливается в силикатных хвостах мокрой магнитной сепарации [132,133], которые могут быть использованы для извлечения скандия и других элементов [134,135].

Среди минералов карбонатитовых месторождений повышенной скандийностью выделяются руды Ковдорского железорудного месторождения, в котором бадделеит концентрирует до 0,06% Sc_2O_3 [136]. В ниобий -редкоземельных рудах Томторского месторождения, которое еще не разрабатывается, содержание скандия в отдельных минералах достигает 0,066% Sc_2O_3 [137].

Концентраторами скандия в гидротермально - метасоматических месторождениях являются вольфрамит (до 0,6% Sc_2O_3), касситерит (до 0,2%), берилл (до 0,2%). Наиболее высокими содержаниями скандия (0,013-0,210%) отмечены касситериты и вольфрамиты месторождения Полярное в Якутии. В вольфрамитах, метасоматически измененных кварцевых порфирах, содержание скандия достигает 3700, а в касситеритах до 1060 г/т [138;139].

Представляют интерес и другие месторождения, например, Желтореченское или Первомайское, расположенные на Украине.

Скандийсодержащие месторождения в корях выветривания с ильменитом, характеризуются повышенным содержанием скандия благодаря содержанию в них лейкоксена, рутила и анатаза, где концентрация скандия достигает до 0,015% Sc_2O_3 . В переотложенных корях выветривания, в отличие от остаточных пород, содержание оксида скандия более высокое за счет содержания в них пироксенов – монацит – ксенотимных составляющих. Такое месторождение, где главными концентраторами скандия являются ксенотим (0,2-0,3% Sc_2O_3) и монацит (0,07-0,2% Sc_2O_3), известно в Якутии (Томторское) [136].

Скандий содержится в осадочных месторождениях, представленных бокситовыми и фосфатно-урановыми рудами, а также в залежах каменных и бурых углей. Однако содержание скандия в них является довольно незначительным. Несмотря на разнообразие природных источников, в России и других странах скандий извлекали преимущественно попутно на вольфрамовых, урановых, титановых, цирконовых и других производствах. Вольфрамовые кеки и оловянные шлаки, которые являлись исходным сырьем для извлечения скандия, изначально вскрывали HCl или H_2SO_4 , а затем из растворов извлекали скандий экстракционными методами. Извлечение скандия при переработке кеков достигало 70%, а шлаков – 55% [140].

1.5.2 ИЗВЕСТНЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СКАНДИЯ

Процесс извлечения скандия из титанового сырья проводят [136] гидрометаллургической переработкой пироксеновых хвостов, остающихся от мокрой магнитной сепарации основного сырья. Однако промышленного внедрения этот метод не получил из-за дороговизны и низкого извлечения (55%) скандия. Наиболее полно зарекомендовала себя технология получения

скандия из отработанных солевых расплавов титановых хлораторов. По этой технологии скандий получали на Березниковском титано - магниевом комбинате путем растворения солевых шлаков в воде, а затем сорбцией макропористыми фосфатными катионитами или аминофосфатными амфолитами.

Извлечение скандия из циркониевого сырья осуществляется путем осаждения гидроксидов из сернокислотных растворов, полученных обработкой цирконового концентрата концентрированной H_2SO_4 при $200^\circ C$. Также можно использовать выщелачивание соляной кислотой спеков циркона с известью и хлористым кальцием. Извлечение скандия достигает 76-90%.

Извлечение скандия при переработке урановых руд в основном базируется на экстракционной технологии [141]. Этот подход получил развитие с внедрением, так называемой технологии подземного выщелачивания урановых руд. При этом из полученных продуктивных кислотных растворов сначала извлекают уран, а затем железо и скандий. Технология хорошо зарекомендовала себя в условиях месторождений Долматовское и Добровольное в Курганской области, где содержание скандия доходит до 20 г/т. К сожалению, количество получаемого скандия на этих производствах достигает не более сотни килограммов в год, да и запасы сырья не слишком велики. Принимая во внимание потенциальные возможности, следует отметить, что в ежегодно перерабатываемых урановых рудах (50 млн. тонн) содержится около 100 тонн скандия, а в перерабатываемых ильменитах и цирконатах – не более десяти тонн скандия в год. Однако из-за сложности существующих технологических схем практически во всех странах – производителях скандий из урановых руд получают в незначительных количествах.

Не получила широкого распространения и технология извлечения скандия из зольных остатков, образующихся при сжигании углей, где содержащиеся скандия достигает 0,006-0,012% [141]. Вскрытие этого сырья

основано на использовании концентрированных азотной и соляной кислот, применение которых промышленных масштабах затруднено по ряду ограничивающих факторов, включая образование новых отходов производства, представляющих даже большую экологическую угрозу.

1.6 ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СЫРЬЕВОЙ ИСТОЧНИК СКАНДИЯ

Большой интерес представляют бокситы, поскольку в отдельных месторождениях содержание скандия доходит до 0,012% Sc_2O_3 [17,45,58]. В результате масштабной переработки боксита на глинозем, происходит образование колоссальных объемов отходов основного производства (отвальных красных шламов), где концентрируется практически весь содержащийся в бокситах скандий. Среднее содержание скандия в КШ находится в пределах 80 – 120 г/т, и иногда достигает 150 г/т.

Количество скандия, ежегодно извлекаемого с бокситами во всем мире, оценивается величиной от 740 до 1420 тонн. Практически весь этот объем концентрируются в красном шламе. Это существенно больше, чем объемы скандия, извлекаемые вместе с урановыми рудами (50 – 500 т/г.), ильменитами (20 – 40 т/год), касситеритами (20 – 25 т/год) и цирконами (5-12 т/год) [141]. Согласно имеющимся оценкам мировые запасы скандия в промышленных отходах составляют от 1 до 3 млн. т., причем 70-80 % содержится в отходах переработки бокситов [142]. В бокситах скандий преимущественно связан, как изоморфная примесь, в соединениях железа и титана. По мнению автора [87] шамозит в бокситах является один из главных концентраторов редких элементов, как и биотит в горных породах. Однако надо иметь в виду, что не все добываемые бокситы характеризуются повышенной скандийностью. Так из бокситов, добываемых на территории России, заслуживают внимания лишь бокситы, добываемые на Северо-Уральском бокситовом руднике (СУБР) и Средне-Тиманском бокситовом руднике (СТБР).

В бокситах (СТБР) содержание скандия находится в интервале 36 – 42,6 г/т, а в смежных породах – аллитах и глинисто-железистых продуктах кор выветривания достигает 27,8 – 34,9 и 22,2 – 27,1 г/т, соответственно [87]. В сланцевых бокситах содержание скандия находится в пределах 41 – 58 г/т. Данные [143,144] по содержанию скандия в бокситах СТБР представляются несколько противоречивыми.

В литературе известны публикации, где приводятся данные о содержании скандия в бокситах (СУБР) до 90 г/т [146]. В наших работах [88,147], продолжавшихся более 20 лет, определение скандия проводились по средним пробам за полугодие, как в поступающем боксите, так и в шламах гидрохимической и спекательной ветвей глиноземного производства Богословского алюминиевого завода (таблица 1.3). Среднее содержание скандия в боксите (преимущественно СУБР) составляет 50 г/т, а в шламах гидрохимической и спекательной ветвей 110 и 85-90 г/т, соответственно (анализы выполнялись в ИХХТ УрО РАН и БАЗ).

Химический анализ на содержание скандия в разных фракциях показал, что его больше, хотя и незначительно, в мелкодисперсной части шлама, которую можно отделить, используя батарею гидроциклонов. Кроме того, манипулируя давлением на гидроциклоне (ГЦР-150), можно добиться отделения крупной песковой фракции с пониженным содержанием глинозема до 11,8% и скандия до 80 г/т, но с увеличенным содержанием извести до 30,2% [148].

Скандий в бокситах и глинах Казахстана содержится примерно в таких же количествах, как и в уже рассмотренных месторождениях РФ. В глинах и бокситах с высоким содержанием каолинита скандия значительно меньше (10 – 26 г/т), а в мономинеральном каолините скандия содержится всего 7 г/т [87]. В бокситах с высоким содержанием гиббсита (Аркалыкское месторождение) количество скандия достигает 32 – 59 г/т [87].

Таблица 1.3 Содержание скандия (г/т) в бокситах и красных шламах по годам и соответственно полугодиям (первое-I / второе-II).

Продукт	2006		2008		2010		2012		2014	
	I	II								
Боксит СУБР	65	60	60	60	55	55	60	65	60	60
Боксит СТБР	60	70	70	60	60	60	65	65	60	65
КШ гидро- хим.	120	110	110	110	100	100	110	115	110	112
КШ спекат.	80	80	120	80	80	80	80	80	80	80

Присутствия скандия зафиксировано и в бокситах других стран. При этом мощности по производству глинозема во всем мире непрерывно возрастают, и масштаб в один миллион тонн глинозема в год превзойден на ряде заводов. В Австралии четыре завода разных компаний, работающих в основном на гиббситовых бокситах, достигли мощности 3,1 - 4,7 млн.т/год, [148]. Исходное содержание оксида скандия в гиббситовых бокситах – 30 г/т, а в шламах после извлечения глинозема – 60 г/т. Эти шламы характеризуются высоким содержанием $Al_2O_3=13-16\%$; $Fe_2O_3=32-35\%$; $TiO_2=2,1\div 3,1\%$; $Th=110-145$ г/т [149]. О масштабах запасов скандия складированных с КШ можно судить если вспомнить, что в Индии, Китае, Суринаме, Бразилии и Гвинее мощности по производству глинозема расширены до объемов в несколько млн.т/год. ОК «РУСАЛ» также расширяет производство глинозема за рубежом (Гвинея - 1,6; Венесуэла - 1,4; Украина - 1,6 млн.т/год) [150]. Имеющиеся публикации показывают, что характерное содержание скандия в добываемых бокситах составляет 30-60 г/т, а в образующихся в результате их

переработки красных шламах 60-120 г/т [70,151]. По данным обзора [151] из добываемых в мире бокситов на действующих глиноземных комбинатах в 2008 году было произведено 94,5 млн.т глинозема. Распределение ежегодной добычи бокситов по странам выглядит следующим образом, (%): Австралия-30,7; Китай-15,6; Бразилия-12,2; Индия-9,7; Гвинея-8,8; Ямайка-7,3 и другие страны-15,6. В результате деятельности глиноземных заводов в мире накоплено свыше 1,5 млрд. тонн красного шлама, и ежегодно их количество возрастает на 120 млн. тонн. Иными словами, в хранилищах КШ уже содержится примерно 150-200 тыс. тонн скандия, и ежегодно это количество увеличивается (вместе с объемами КШ) на 5-10 тыс. тонн [152]. Однако в настоящее время в мировой практике неизвестна достаточно эффективная технология переработки этих грандиозных объемов перспективного техногенного сырья.

1.7 СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ БОКСИТОВОГО ШЛАМА

1.7.1 ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМА

Пирометаллургический способ разработан в первую очередь для извлечения некоторых компонентов, составляющих основу красного шлама таких, как железо, алюминий, кальций, титан, кремний. Предполагается, что остальные ценные компоненты, в том числе скандий, будут далее извлекаться из продуктов вторичной переработки. Характерные для этого направления подходы включают стадию восстановительной электроплавки, восстановительного обжига шлама в шахтных печах или в печах с кипящим слоем. В результате получается продукт, из которого после измельчения извлекают железо в виде концентрата, а также глинозем и титан. После этого остаток направляют для производства цемента [126,153]. Авторы [154] предлагают перерабатывать КШ для получения передельного или литейного

чугуна и саморассыпающегося шлака с последующим извлечением из него глинозема, а остаток после выщелачивания направлять на изготовление цемента. В институте металлургии УрО РАН выполнены эксперименты по восстановительному обжигу КШ во вращающейся трубчатой печи при температуре 1000–1100°С [155]. Полученный огарок с содержанием металлического железа 90–95 % смешивается с углеродистым материалом и флюсом и направляется в электрическую дуговую печь, где кремний восстанавливается из оксидной части огарка и растворяется в железе, образуя феррокремний. Остальные оксиды переходят в шлак состава, масс. %: $Al_2O_3=46-50$; $CaO=25-35$; $SiO_2=5-6$; $TiO_2=3-4$ и $Sc =250-270$ г/т. Далее шлак измельчают, обрабатывают содо-щелочным раствором при 70–80°С и переводят алюминий в растворимый алюминат натрия ($Na_2O \cdot Al_2O_3$). Известково-карбонатный остаток последовательно обрабатывают азотной и серной кислотами с извлечением азотнокислого кальция и гипса. Полученный кислотный раствор, содержащий до 22,5 мг/л скандия, подвергается переработке с помощью катионитов для его извлечения [156,157].

Существенным недостатком пирометаллургических схем является необходимость крупных капитальных вложений. Согласно расчётам [98] на 1982 год строительство опытно-промышленной установки с объёмом переработки КШ в 25 – 30 тыс.т. в год потребуются 1,25 млрд. руб., т.е. примерно \$ 20 млн. Согласно презентации Института металлургии УрО РАН на совещании в ОК «РУСАЛ» (2012 г.) для решения проблемы комплексной переработки тех же 30 тыс.т/год красного шлама необходимо привлечение инвестиций в объёме 1,0 млрд. рублей, т.е. \$ 18,5 млн. Авторы [98] недавно предложили новый способ совместной переработки бокситов и красного шлама путём карботермического восстановления смеси с получением низкокремнистого чугуна и алюмокальциевого шлака. Далее из шлака предполагается извлекать глинозём, оксид титана и редкоземельные элементы. Результаты исследования показали, что реализация

последовательности предложенных операций вполне осуществима в лабораторном масштабе. Однако реализация разработанной громоздкой схемы в промышленных условиях представляется крайне сложным и экономически непривлекательным мероприятием.

В целом, к настоящему времени ни одна пирометаллургическая технологическая схема не проработана до уровня, соответствующего требованиям трансфера в промышленные условия, хотя интенсивные исследования в этом направлении проводятся в основном усилиями уральских ученых.

1.7.2 ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ ОТВАЛЬНОГО КРАСНОГО ШЛАМА

Традиционный подход к гидрохимической переработке красного шлама основан на использовании кислот на начальном этапе утилизации. Высокое содержание оксидов железа, алюминия, кальция и титана обеспечивает относительно лёгкую вскрываемость шлама минеральными кислотами. Продукты растворения могут быть использованы для массового производства недорогих алюмо-железистых коагулянтов [99]. Для целей вскрытия также можно применять отработанные кислотные травильные растворы, являющиеся отходами ряда металлургических производств [100]. В работе [100] также изучаются аспекты кислотного вскрытия, связанные с извлечением из КШ редких и рассеянных элементов. Исследовались шламы Днепровского алюминиевого завода (ДАЗ) состава, мас. %: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 16,33$; $\text{SiO}_2 = 9,53$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 44,16$; $\text{CaO} = 6,0$; $\text{TiO}_2 = 5,4$; $\text{Na}_2\text{O} = 7,0$ с ппп (потеря веса при прокаливании)=11,19. Установлено, что растворение в 20% соляной кислоты при 95 – 100°С приводит к извлечению (%) : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 86$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 83$; $\text{TiO}_2 = 71$. Предельное извлечение достигается за 1,5 – 2 часа. При использовании соляной, серной и азотной кислот извлечение скандия в раствор уменьшается с 87, до 70 и, далее, до 60%, соответственно. Поведение

других компонентов КШ показано на примере железа, которое наиболее полно извлекается соляной кислотой (100% извлечение). При использовании серной кислоты извлечение железа уменьшается до 57,3 %, а азотной – до 7,2%. Следует также заметить, что при вскрытии азотной кислотой наблюдается уменьшение солевого фона в 5,0 – 5,5 раз по сравнению со вскрытием соляной кислотой. При этом, однако, одновременно происходит и уменьшение извлечения скандия на 20% [99].

Интенсивные исследования кислотного вскрытия в укрупнённом масштабе проводились на Богословском алюминиевом заводе, где из КШ была получена партия коагулянта, представляющая смесь сульфатов алюминия и железа с содержанием, мас. % : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 11-15$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.0-4.0$ при содержании серной кислоты менее 4% и влажности 15-30% [158]. Выщелачивание осуществляется серной кислотой с концентрацией 74 – 100 г/дм³ при температуре не ниже 64°С. При этом достигается высокое извлечение из шлама одновременно и скандия и иттрия, и значительно уменьшается количество железа, переводимого в обогащенный ценными компонентами раствор, что облегчает его дальнейшую переработку. Однако использование концентрированных растворов кислоты приводит к образованию сложного солевого состава.

Важной стадией переработки КШ является активация шлама кислотой перед мокрой магнитной сепарацией, что позволяет повысить эффективность дальнейшей гидрометаллургической переработки. Активация может быть проведена дешёвой серной кислотой. При этом необходимо избегать загипсовывания пульпы, которое катастрофически ухудшает её фильтруемость [158]. Обогащённый железом продукт магнитной сепарации может быть использован в металлургической промышленности. Перед сепарацией можно использовать классификацию пульпы в гидроциклоне и, также, использовать сочетание магнитной и жидкостной сепарации [158]. В результате сепарации красный шлам разделяется на ряд промежуточных концентратов, для переработки которых требуются различные подходы.

Химический состав сепарационных фракций красного шлама представлен в таблице 1.4.

Таблица 1.4 - Химический состав фракций, полученных при комбинированном, циклонном и магнитном, разделении КШ на обогатительном комплексе БАЗ.

№ п/п	Наименование промежуточного продукта	Выход продук., вес.%	Содержание компонентов, мас.%					
			Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Sc, г/т
1.	Редкометалльный концент	7,50	55,0	5,0	5,0	6,0	0,60	400
2.	Fe-содер. магн.концент.	17,50	68,0	8,0	6,5	8,0	1,00	-
3.	«Тяжелая» фракция (Fe-содерж.пески)	22,5	52,0	6,0	6,0	9,0	1,0	-
4	«Легкая» (алюмосиликатная фрак.)	32,5	31,0	13,50	12,0	7,5	5,0	-
5	«Тонкая» фракция	80,0	48,50	9,0	8,0	8,2	3,75	165
6	«Крупная» фракция	20,0	31,5	30,5	13,50	22,0	2,9	-
7	Исходный гидрохимический шлам	100,0	45,14	13,34	9,30	11,00	3,64	115

Для извлечения скандия из кислотных растворов вскрытия сепарационных фракций можно использовать экстракцию фосфорорганическими или карбоновыми кислотами, аминами и другими

экстрагентами, широко используемыми в лабораторной практике и промышленности [159]. Известно значительное количество работ [160-162], посвящённых отработке приёмов сернокислотного вскрытия КШ и селективного извлечения скандия с помощью специализированных экстрагентов (Д2ЭГФК, ТБФ, ТВЭКС и др.). Авторы [163] интенсивно исследовали технологию получения скандиевого концентрата по нитратной схеме, с параллельным производством нитратных удобрений в виде соответствующих отходов. Все исследованные подходы, однако, не получили промышленного применения из-за сложностей технологического характера и низкой экономической эффективности.

1.7.3 СОРБЦИОННЫЙ СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА

Рабочей средой сорбционного процесса, как правило, являются растворы минеральных кислот, используемых для вскрытия веществ, из которых в дальнейшем предполагается извлекать необходимые компоненты. Изначально методы сорбционного извлечения скандия разрабатывались лишь в аналитических целях [163] и только позднее создавались специально функционализированные сорбенты для извлечения скандия из отработанных продуктивных растворов. Наибольшее практическое применение получили сорбционные методы извлечения скандия из урансодержащих сернокислотных растворов. Более того, авторы [164] считают, что выделение скандия из продуктивных растворов уранового производства позволит наиболее полно удовлетворить растущие потребности рынка. В работе [165] изучено извлечение скандия из сернокислых растворов (содержание Sc составляет 20 – 25 мг/л при pH = 2,4) вскрытия беллитового шлама серной кислотой. Установлено, что сорбируемость скандия на катионообменных фосфорнокислых смолах КРФ-5 и КРФ-8 достигает 1,02 мг-экв/г. В работе [166] извлечение из аналогичного раствора проводится с помощью катионита КПФ-12 и экстрагента ПАФНК. После выделения Sc сульфатный раствор

предлагается направлять на выпарку и кристаллизацию для получения твёрдого сульфат аммонийного коагулянта.

Крупномасштабные эксперименты были проведены специалистами ВНИИ химической технологии на Николаевском глинозёмном заводе [160,161]. По их результатам была разработана сорбционная схема комплексного извлечения наиболее ценных компонентов из красного шлама. Процесс, включает сернокислотную обработку КШ, фильтрация и получение осветленной части продуктивного раствора и сорбцию скандия из этого раствора с использованием азотно-фосфорного амфолита АФИ. Кроме того, было показано, что с использованием катионитов (КУ-2-8н, КУ-23) можно извлекать и другие РЗЭ, иттрий и даже алюминий, который далее можно вернуть в основное производство. Серьёзным недостатком исследований [160,161] является отсутствие сведений о последствиях сопряжения кислотной схемы переработки КШ с основным производством, который, как известно, имеет щелочную среду, а также отсутствие оценок экономической эффективности предполагаемого способа.

В работе [162] изучена комплексная гидрохимическая переработка КШ с Уральского алюминиевого завода. На первом этапе проводится нейтрализация пульпы красного шлама хлоридом аммония, а затем следует обработка соляной кислотой. Для сорбции скандия из полученных растворов использовали сополимеризованный карбоксильный катионит типа КБ-4. Установлено, что извлечение суммы РЗЭ составляет 86.4 %, а кальций не мешает процессу проведению сорбционных процессов [162].

В работе [167] рассматривается вскрытие КШ с Николаевского глинозёмного завода. Для выщелачивания использовали органические кислоты и культуральные жидкости, содержащие уксусную, щавелевую, яблочную, глюконовую, лимонную кислоты и слизи. В результате исследования установлено, что наилучшую вскрываемость дает лимонная кислота и культуральная жидкость Ja. Lipolytica, также, содержащая лимонную кислоту. Извлечение скандия в раствор достигает 11-14%.

Добавление азотной кислоты способствует увеличению извлечения скандия и иттрия, а также улучшению некоторых технологических параметров.

Авторы [168] для концентрирования и извлечения скандия из кислых растворов предлагают использовать экстракцию/сорбцию на фосфорсодержащих экстрагентах/ионитах с дальнейшим элюированием скандия карбонатом аммония. Для осаждения концентрата предлагается введение алюминатного раствора глиноземного производства. При этом, после сушки и прокалки концентрат имеет состав, %: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 40,85$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 8,15$; $\text{TiO}_2 = 7,02$; $\text{Sc} = 6,40$; $\text{SiO}_2 = 0,02$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,48$; $\text{ZrO}_2 = 8,54$; $\text{ThO}_2 = 0,03$, остальное = 27,95. Извлечение скандия из элюиата в концентрат превышает 97 %. Очистку концентрата предлагается проводить экстракцией с использованием трибутилфосфата с дальнейшим осаждением в виде оксалата. Промытый оксалат скандия прокаливают при 700°C и растворяют в азотной кислоте. Раствор обрабатывают йодатом калия. Образовавшуюся в осадке смесь йодатов тория, циркония и других примесей отделяют фильтрованием. После чего, из раствора аммиаком осаждают гидроксид скандия, который затем растворяют в соляной кислоте. Полученный раствор повторно обрабатывают щавелевой кислотой. Выделившийся осадок оксалата скандия отфильтровывают, промывают, сушат и прокаливают при 700°C . В результате, проведенных операций, получают оксид скандия чистотой 99,0 – 99,9 %. Выход оксида скандия из концентрата в товарный продукт составляет 70–80 % [169]. Способ запатентован в 1996 г., но до настоящего времени не получил широкого признания и не используется в промышленных условиях.

1.7.4 СОДОВЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ БОКСИТОВОГО ШЛАМА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ СКАНДИЯ

В последнее время получил развитие принципиально новый метод переработки КШ без использования кислот- содовый [170]. При этом резко сокращается спектр солевых продуктов, затрудняющих процессы разделения

и селективного извлечения ценных компонентов, и предотвращается образование кислых шламов, являющийся даже более опасным видом отходов, чем первоначальная пульпа красного шлама. Данный подход использует особые свойства скандия, который, в отличие от других редкоземельных элементов, способен образовывать довольно прочные карбонатно-щелочные комплексы $Sc_4(OH)_m(CO_3)_p \cdot nH_2O$ в области $pH < 10$. Это подтверждается результатами работ [171-173], где достаточно подробно описаны проведенные исследования. Кроме того, в [171] приводятся данные о том, что авторам удалось не только установить точную формулу карбонатного комплекса, но и выделить стабильный состав, который образуется в процессе сушки, а также установить точные температурные характеристики удаления воды и углекислоты.

Сопоставление результатов извлечения Sc из твердой фазы шлама в раствор путём обработки пульпы содовым раствором (реактивная карбонизация) и отходящими газами печей спекания (газовая карбонизация) при одинаковых условиях (отношение Т:Ж, перемешивание, время выдержки и др.) показывает, что более высокой скорости и полноты выхода скандия удаётся достичь при обработке КШ содовым раствором [170]. Этот факт, однако, требует дополнительных подтверждений. По аналогичной схеме, как и в случае с красным шламом, содовый способ был опробован на пыли, аккумулирующихся в электрофильтрах печей спекания, где содержания Sc_2O_3 достигает 300г/т [174]. Предлагаемая схема включает этапы выщелачивания исходных материалов, извлечение и концентрирование скандия из раствора с последующим отделением раствора от осадка. Дополнительно в полученный раствор вводят раствор амфотерного металла-коллектора, затем осадок отфильтровывается, промывается, сушится и прокаливается [174]. Для сравнения приводятся данные по извлечению скандия из КШ Николаевского глиноземного завода [167] с использованием органических кислот и культуральных жидкостей, где за счет действия щавелевой или глюконовой кислот можно извлекать от 0,43 до 0,57%

скандия, а действием яблочной и лимонной кислот, извлечение доводится до 11,4 и 14,1%, соответственно. Использование же культуральных жидкостей позволяет извлечь более 19 % скандия из шлама. Несмотря на использование этих довольно сложных приемов, степень извлечения скандия из красного шлама остается не высокой.

Помимо извлечения части оксидов скандия, титана и циркония, содовая переработка КШ в кооперации с использованием отходящих газов печей спекания глинозёмного производства приводит к снижению токсичности шламовых полей за счет перевода каустической щелочи в карбонатную и далее гидрокарбонатную формы и существенного снижения рН пульпы. При этом, значительно уменьшаются выбросы углекислого газа с глинозёмного производства, достигающие в настоящее время 600 тыс.т в год при производстве около 1 млн. т глинозёма.

Концентраты, полученные в содово-гидрокарбонатном способе, могут быть использованы в качестве первичного концентрата, на первых порах с невысоким содержанием скандия, для дальнейшей переработки с получением более богатых по скандию технических солей, а также для получения товарного оксида скандия [174]. Однако вплоть до настоящего времени этот метод не был доведен до завершающей стадии исследований, поэтому не удавалось внедрить в промышленное производство. Все предложенные способы по содощелочному выщелачиванию КШ имели ряд существенных недоработок, которые были выявлены автором и устранены в результате проведенных дополнительных исследований [146].

1.8 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНОГО ОКСИДА СКАНДИЯ

Первичные скандиевые концентраты, получаемые из разных сырьевых материалов, характеризуются своеобразием химического состава. Ранее скандий получали из отработанных продуктивных растворов, образующихся в результате кислотного вскрытия титановых, циркониевых и урановых

природных минералов и извлечения целевых компонентов. Для выделения скандия из этих растворов использовали осаждение в виде оксалата, фторида, фосфата и т.п. При этом вместе со скандием в осадок переходят и другие элементы, имеющие схожие с ним свойства такие, как торий, уран, цирконий, некоторые РЗМ, иттрий, титан, алюминий, железо, магний и кальций. Затем, для получения товарного оксида чистотой не менее 99,0% используются ряд известных методов (осаждение, кристаллизация, комплексообразование, сорбция и т.п.), позволяющих достаточно эффективно выделить и концентрировать скандий.

В предыдущих разделах особое внимание уделялось решению проблем, связанных с достижением максимального извлечения, концентрированием и обеспечением полноты осаждения скандия из продуктивного раствора. При дальнейшем концентрировании и получении оксида скандия на первый план выходят вопросы обеспечения высокой селективности применяемых реагентов, поскольку на данном этапе приходится иметь дело с более концентрированными растворами.

Известен ряд схем переработки первичного скандиевого концентрата. Их принципиальные различия заключаются в подходах к основному процессу концентрирования, которые условно можно подразделить на экстракционно-сорбционные и осадительные методы выделения скандия. В литературе [22] также имеются сведения относительно методов возгонки и ионного обмена.

1.8.1 ОСАДИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СКАНДИЯ

Методы осаждения соединений скандия достаточно широко применяются при получении товарного оксида скандия. Типичными проблемами здесь является наличие примесей элементов, соосаждающихся вместе со скандием, и неполнота осаждения, вследствие образования растворимых комплексов скандия. Выбор достаточно селективного

осадителя представляет значительные трудности. Кроме того, определённые проблемы возникают с наличием большого количества химически близких к скандию примесей в продуктивных растворах, что приводит к плохо контролируемым процессам коллоидообразования, физической и химической сорбции и, как следствие, значительному уменьшению полноты осаждения и загрязнению осадков [45;175]. В частности, уменьшение полноты осаждения скандия объясняется образованием малодиссоциированных соединений типа $R_2(C_2O_4)_3 \cdot Fe_2(C_2O_4)_3$ тогда, как осаждение фторидов и тартратов скандия при избытке растворителя приводит к образованию растворимых комплексов и уменьшению полноты его выделения в осадок. Фторид скандия успешно (92.7%) осаждается при введении избытка криолита или фторида алюминия (~130%) [176]. Для бедных растворов в качестве осадителя рекомендованы фториды и кремнефториды натрия и калия, плавиковая кислота, кремнефтористоводородная кислота. При 300% избытке осадителя достигается 99.6% осаждение скандия [176]. Дальнейшее концентрирование основано на резко отличающейся растворимости фторидов скандия фторидов РЗЭ и тория в растворе фторида аммония. При соответствующей обработке скандий остается в растворе в виде комплекса $H_3[ScF_6]$, а фториды РЗЭ и тория остаются в осадке. В присутствии кальция потери скандия в осадке возрастают вследствие образования кристаллов смешанного фторида $CaF_2 \cdot ScF_3$ [22]. Перевод фторидов в растворимое состояние достигается обработкой концентрированной серной кислотой при 180-250°C или 20-30% раствором едкого натра при температуре ~80°C в течение ~3 часов. При использовании серной кислоты возможны потери скандия с гипсом из-за образования малорастворимых двойных сульфатов кальция и скандия.

Осаждение оксалата позволяет отделить скандий от железа и алюминия. Избыток щавелевой кислоты в присутствии солей аммония и щелочных металлов приводит к неполному осаждению вследствие образования комплексного аниона $[Sc(C_2O_4)_3]^{3-}$ [43]. Присутствие ионов

кальция способствует более полному осаждению скандия из бедных растворов. При недостатке щавелевой кислоты в осадок переходят основные оксалаты. Далее, оксалаты растворяют в водном растворе ЭДТА. При кипячении раствора разрушаются менее прочные комплексы РЗЭ. В образовавшийся коллоидный раствор приливают 10% раствор щавелевой кислоты. При этом скандий остаётся в растворе, а в осадок выпадают оксалаты РЗЭ [43].

Осаждение тартратов скандия позволяет очистить скандий от железа, титана, циркония, гафния, алюминия, тория и цериевой группы лантаноидов путем выделения малорастворимых двойных тартратов скандия и аммония в 0.1 N растворе аммиака. Растворимость Sc_2O_3 составляет 0.5 мг/дм³.

Осаждение карбоната скандия происходит при кипячении раствора, содержащего карбонатные комплексы скандия [17;88;153]. В осадок выпадает малорастворимый карбонат скандия переменного состава. Растворимость Sc_2O_3 в содовых растворах значительна и достигает 16.7 г/дм³ при исходной концентрации $NaHCO_3$ 100 г/дм³ и 25°C. При использовании Na_2CO_3 растворимость Sc_2O_3 в таких же условиях достигает 0.43 г/дм³ [43;153]. Благодаря различной устойчивости карбонатных комплексов скандия и примесей (титан, железо, цирконий и др.) при регулировании pH раствора и температуры гидролиза возможна очистка от РЗМ, железа, марганца, титана, циркония, кальция, кремния. Последний компонент захватывается коагулируемым осадком совместно с прошедшей процесс фильтрации мелкодисперсной взвесью.

Дальнейшее выделение скандия в осадок с получением концентрата можно осуществить проведением «жесткого» гидролиза, т.е. при кипячении раствора и повышении pH. После отделения осадка примесей раствор подкисляют соляной кислотой и кипятят для удаления CO_2 . Затем следует осаждение гидроксида скандия аммиаком [177].

Осаждение с получением гидроксида скандия позволяет отделить щелочные и щелочно - земельные металлы. Из кислых растворов с рН ~4.8 (0.1 моль/дм^3) сначала выпадают основные соли скандия, а затем – гидроксид. При осаждении аммиаком из растворов, содержащих карбонаты или фториды аммония, возможны существенные потери скандия. Гидроксид скандия хорошо растворяется в растворах едких щелочей [178]. Различие в поведении Sc, Ti и V при осаждении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ лежит в основе методики последовательного разделения их малых количеств. При рН > 13,8 скандий и титан соосаждаются с метагидроксидом железа (ванадий остается в растворе). Затем осадок растворяют в малом количестве азотной кислоты и после введения KNO_3 (до получения 1 М раствора) при нагревании до 85-95°С соосаждают титан с метагидроксидом железа при рН 2-2.8. При этом скандий остается в растворе [184].

Осаждение скандия фосфорсодержащими растворами, например, пирофосфатом натрия требует большого избытка осадителя (~2000% от стехиометрии); получаемые осадки трудно фильтруемые [179]. Фосфатный метод целесообразно использовать для отделения скандия от циркония. Цирконий способен легко образовывать ряд фосфатных соединений. В то же время скандий в виде фосфата осаждается лишь через 2-4 месяца даже при благоприятных соотношениях $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Sc}_2\text{O}_3$. Исследованием технологических растворов установлено, что при осаждении фосфата циркония с использованием 100%-го избытка H_3PO_4 происходит сорбция примесей, а скандий при этом остается в растворе [180]. Установлено, что статическая емкость (СОЕ) фосфата циркония по скандию в значительной степени определяется кислотностью исходных растворов и длительностью контакта соли с раствором. При высокой кислотности скандий в осадок не переходит. Эти данные показывают, что осаждение скандия фосфатами неэффективно, а методика может быть использована, как дополнительная стадия очистки скандия от других примесей.

1.8.2 ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СКАНДИЯ

Экстракционные методы перспективны благодаря возможности организации замкнутых циклов, большой производительности и достаточно хорошей селективности. Основное преимущество перед методами осаждения заключается в отсутствии соосаждения компонентов. Известно несколько десятков экстрагентов, используемых для извлечения скандия из кислых растворов вскрытия первичного скандиевого концентрата. Теория и практика экстракционных методов изложена в [180-182]. Известны также обзоры по экстракции скандия из сложных многокомпонентных кислотных растворов [183;184]. Для получения «чернового» соединения скандия (оксида, фторида или др.) рекомендуют использовать методы жидкостной экстракции различными экстрагентами и их смесями. Также используется последовательное применение двух различных экстрагентов. Для первичного концентрирования скандия из кислых растворов (серная, соляная, азотная кислоты) с низким содержанием скандия ($1-10 \text{ мг/дм}^3$) в основном используют Д2ЭГФК, Д2ЭГФК+ТБФ, ТБФ или первичные амины. ТБФ лучше применять при работе с более концентрированными по скандию растворами. На заключительной стадии очистки скандия рекомендуется использовать экстракцию роданида скандия эфирами и кетонами из смешанных роданидно-хлоридных (тиоцианатно-хлоридных) растворов. Основная масса примесей при этой операции очистки уже отделена и объемы растворов невелики. Использование растворов органических кислот и растворителей повышает селективность выделения скандия. Так отделение скандия от циркония и гафния из трихлорацетатных растворов достигается экстракцией ФМПЗ(1-фенил-3-метил-5-пирозолон) в смеси хлороформа и бутилового спирта. Иттрий и бериллий успешно отделяются от скандия при экстракции растворами ДПГ (дипиразолонилгептан) в хлороформе из растворов трихлорацетатов натрия при рН 2-4. От титана скандий можно отделить экстракцией окисью мезитила $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3]$ из раствора салицилата натрия при рН=4 [185]. Алкилфосфорные кислоты эффективны

для отделения Sc от Ti, Ca, Sr, Al, Mg, Zn, Fe, W. Амиды алкилфосфорных кислот весьма эффективны для отделения скандия от Ca, Zr, Th [30]. Экстракция скандия из водных растворов 0.5N HCl практически не зависит от концентрации высаливателя LiCl при использовании в качестве экстрагента растворов алкилфосфорных кислот [186]. Диалкилфосфаты образуют со скандием весьма прочные соединения и эффективно экстрагируют его в широком интервале кислотности водного раствора.

Много работ выполнено по экстракционному рафинированию скандия в системе $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{ТБФ}$. Показано, что возможно снижение содержания примесей в десятки и сотни раз по отношению к исходному продукту (99.0% Sc). Рабочая среда допускает оформление экстракционного процесса в аппаратах из нержавеющей стали [187].

Используя экстрагенты АФК, Д2ЭГФК, ДБТФК и ТДАГФ при соотношении объемов водной и органической фаз 10 : 1 можно в одну стадию извлечь практически весь скандий. ДЦФК экстрагирует скандий совместно с ураном, торием, титаном, цирконием и некоторыми другими элементами из растворов, содержащих малые количества скандия ($\geq 1 \text{ мг/дм}^3$). Основные сложности возникают при реэкстракции компонентов и селективностью выделения скандия. Уран можно реэкстрагировать 10N соляной кислотой при этом скандий остается в органической фазе и его можно в ней накапливать. Торий и скандий остаются в органической фазе и подлежат реэкстракции, например, концентрированной плавиковой кислотой, потому что при реэкстракции скандия раствором щелочи происходит потеря Д2ЭГФК за счет повышения растворимости в водной фазе ее натриевых солей. При реэкстракции плавиковой кислотой или раствором NaOH возникают сложности, обусловленные высокой дисперсностью осадков ScF_3 или $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Отделение этой тонкой взвеси приходится проводить центрифугированием. ТБФ обладает довольно малой селективностью. При экстракции скандия ДААФ удается повысить селективность более чем в два

раза [187]. Экстракцию скандия лучше проводить в присутствии высаливателей. Степень извлечения в присутствии $6 \text{ м/дм}^3 \text{ FeCl}_3$ из раствора с концентрацией скандия 700 мг/дм^3 составляет не ниже 93%. Реэкстракцию можно проводить 2N раствором соляной кислоты с последующим выделением гидроксида скандия аммиаком из полученного раствора. Для отделения железа и алюминия иногда используют двукратную промывку экстракта 6-8 N раствором MgCl_2 . Скандий остается в органической фазе, а большая часть железа и алюминия переходит в водную фазу.

Из сернокислых растворов скандий можно эффективно экстрагировать аминами в растворе керосина, а из солянокислых и азотнокислых растворов скандий экстрагируется весьма слабо. Экстрагируемость скандия возрастает в ряду: первичные амины < вторичные амины < третичные амины < четвертичные алкиламмониевые основания [188]. Из сернокислого раствора экстракцией в 2 ступени и отношением ОФ : ВФ = 1 : 27 извлечение из исходного раствора состава, г/дм^3 : Sc-0.31; Th-0.32; U-43.1; Fe^{2+} -79.0; Ti-0.68, составило в органическую фазу, %: Th и Sc – 97; Ti – 55; U – 7; Fe – 2. После реэкстракции в одну стадию 2M HCl и отношением ОФ : ВФ = 4 : 1 установлено обогащение в 40 раз [22]. В качестве новых, высокоэффективных и доступных экстрагентов следует отметить соединения, получаемые поликонденсацией фенола и формальдегида [189], резольные соли [190], НБЭА-2 [191].

При экстракции скандия смесями экстрагентов может наблюдаться как увеличение коэффициента распределения (синергетический эффект), так и противоположное явление, приводящее к антисинергетному эффекту, влекущее к снижению коэффициента распределения [192]. Практика экстракционных методов свидетельствует, что константы распределения реагентов для различных органических растворителей изменяются обычно в том же порядке, что и их растворимости. Следовательно, константу распределения можно приравнять отношению значений растворимости вещества в органической и водной фазах, насыщенных друг другом [181].

Из сбросных сернокислых растворов, содержащих до $20 \text{ мг/дм}^3 \text{Sc}_2\text{O}_3$, скандий извлекается 0.1 моль/дм^3 раствором Д2ЭГФК в керосине с добавлением 4% нонилового спирта и восстановлением $\text{Fe}(+3)$ до $\text{Fe}(+2)$ железной стружкой. Для удаления РЗЭ, тория, циркония и титана экстракт промывают $4.5 \text{ моль/дм}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$. Резэкстракцию проводят раствором NaOH (0.25 моль/дм^3). Затем гидроксид скандия растворяют в азотной кислоте и проводят экстракцию скандия ТБФ, а из экстракта осаждают оксалат скандия [184].

Рекомендуется также проводить экстракцию скандия из 5 моль/дм^3 раствора серной кислоты первичным амином (10% раствор в керосине), а из роданидных растворов на заключительной стадии очистки проводят экстракцию метилизобутилкетон (МИБК). Из резэкстракта осуществляют осаждение оксалата скандия [240].

Как можно заметить, все методики экстракции скандия предусматривают его извлечение из кислотных растворов. Выбор экстрагента или несколько экстрагентов для селективного извлечения скандия в виде товарного продукта накладывает ряд ограничений по примесному составу и исходной концентрации целевого компонента в растворе.

К недостаткам жидкостной экстракции можно отнести использование органических растворов, которые характеризуются повышенной пожароопасностью, образованием протяженного промежуточного слоя взвеси при экстракции высокоминерализованных пульп и перехода части экстрагента в водную часть с загрязнением сточных вод.

В ряде методик применяемых для экстракции скандия из кислотных растворов наблюдается низкая селективность, а из щелочных растворов скандий практически не резэкстрагируется.

В целях исключения ряда недостатков, характерных для жидкостной экстракции были разработаны твердые экстрагенты (ТВЭКСы), получаемые путем введения жидких экстрагентов в гранулы пористых сополимеров на стадии их синтеза. В зависимости от содержания экстрагента ТВЭКС

может совместить достоинства экстракционных и сорбционных процессов [164], Успешное разделение скандия и иттрия изучено при использовании ТВЭКС-ТБФ, ТВЭКС-Д2ЭГФК и смесью ТВЭКС - Д2ЭГФК/Дб18К6 [193].

Перспективным методом выделения является пертракция – экстракция жидкими мембранами, при которой производится перераспределение веществ в системе из трех жидких фаз. Метод организован таким образом, что слой одной жидкости отделяется мембраной от другой, отличающейся по составу [17]. Экстракция в этом случае осуществляется одновременно с реэкстракцией. Процесс ведут с использованием 16-60% раствора алифатического амина импрегнированного в поры гидрофобного материала при концентрации хлорид - иона 6.5-20% в реэкстрагирующем растворе. В отличие от жидкостной экстракции первичным амином, при которой образуется устойчивая эмульсия, приводящая к необходимости прекращения процесса, пертракция может быть организована в непрерывном режиме. Это упрощает процесс и повышает степень обогащения целевого продукта по скандию при высокой степени извлечения из растворов с концентрацией серной кислоты до 37.5% [194].

Недостатком данного способа является недостаточная освоенность промышленного производства пертракторов и отсутствие опыта работы с соответствующими устройствами в глинозёмном производстве, где традиционно рабочей средой являются щелочные растворы высокой концентрации.

1.8.3 ИОНООБМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Ионообменные методы, чаще их называют сорбционными, применялись в процессе проведения сорбции и десорбции для извлечения скандия из кислотных растворов, отделяя его от других примесей [195].

Сорбция скандия в ионитах зависит от природы функциональных групп в его составе (фосфорнокислых, гидроксильных, карбонильных, сернокислых)

и устойчивости ионов скандия в растворе, которая изменяется согласно следующего ряда: $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^-$ [43]. Сорбция скандия в этом ряду имеет обратный порядок. На сульфокатионитах (смола гелевого типа АС-50-8), в зависимости от коэффициента распределения скандия (D_0) от концентрации серной кислоты, сорбция имеет следующий вид: 0.1 М – 5 600 (D_0); 0.2 М – 1 050 (D_0); 1 М – 141 (D_0); 2 М – 8.5 (D_0); 3 М – 4.4 (D_0); 4 М – 3.4 (D_0). Для других кислот с ростом их концентрации сорбируемость скандия также снижается похожим образом. При высоких концентрациях кислот ≥ 4.5 М в связи с частичной дегидратацией и рядом других факторов наблюдается увеличение сорбции скандия. Кроме того, коэффициент распределения скандия (D_0) понижается при уменьшении диэлектрической постоянной среды при введении органических растворителей (ацетон, спирты, органические кислоты). Образование комплексов скандия с многоосновными кислотами (щавелевая, винная и др.) при увеличении их концентрации ведет к снижению сорбции скандия. Например, щавелевая кислота при концентрации 0.8 М полностью подавляет сорбцию скандия. Сорбция скандия на карбоксильных катионообменниках возможна в основном из слабокислых растворов $\text{pH} > 3.0$. Повышенная устойчивость скандия на фосфорсодержащих ионитах установлена в работах [233;235;242]. Наилучшей селективностью и сорбируемостью скандия из сернокислых растворов обладают смолы КРФ-5, КРФ-8 и КРФ-12 [195], представляющие собой продукт фосфорирования сополимеров стирола и *n*-дивинилбензола. Сорбционная способность этих смол по скандию уменьшается в следующем порядке: КРФ-5 > КРФ-8 > КРФ-12. Сорбируемость алюминия, железа и титана в интервале 1.8 до 2.4 N H_2SO_4 резко снижается, и дальнейшее повышение концентрации серной кислоты не дает значительного эффекта. Поэтому в работе [195] для повышения селективности извлечения скандия использовались растворы с концентрацией 2.4 N H_2SO_4 . При скорости фильтрации раствора

0.3 см³/(см²·мин) через смолу КРФ-5 была достигнута сорбируемость скандия 0.71 мг-экв/г смолы [196].

Относительно данных по сорбционному извлечению скандия из КШ, наиболее известными являются исследования ВНИИ химической технологии, проведенных на Николаевском глиноземном заводе (НГЗ), где была разработана сорбционная схема комплексного извлечения ценных компонентов из КШ [161]. В полупромышленном масштабе эта технология апробирована при проведении сернокислотного выщелачивания скандия из красного шлама с дальнейшей сорбцией скандия на азотфосфорсодержащем амфолите АФИ. Показано, что после извлечения скандия, 96% суммы оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) остаются в растворе. Для извлечения и разделения РЗЭ использовали карбоксильные катиониты КМ-2п, СГ-1м и КМД, сульфокислотный катионит КУ-2-8н и его пористую модификацию КУ-23, фосфорнокислые катиониты СФ-4 и СФ-5, а также мицелиальные отходы от производства антибиотиков гентамицина и неомицина [166]. Установлено, что достаточно высокую емкость по отношению к скандию при рН 1-3 и 25 - 60°С проявляют такие фосфорсодержащие сорбенты, как катиониты СФ-4 и СФ-5 (0.14 и 0.38 мг/г), и амфолиты АФИ-21 и АФИ-22 (0.18 и 0.12 мг/г). Извлечение скандия из пульпы шлама находится на уровне 50%.

В работе [197] использовали сернокислые растворы вскрытия красного шлама УАЗ, содержащие, мг/дм³: 14 090 (Fe), 7 064.6 (Al), 626.4 (Ca), 593.5 (Mg), 9.6 (Sc). В статических условиях при соотношении ионит : раствор = 1 : 500 и длительности сорбции 36 часов наибольшую емкость по скандию (СОЕ, мг/см³) показали образцы Lewatit TP-260 (0.010) и Purolite D-5041 (0.074). Иониты фирмы Purolite S950 и S930 не сорбируют скандий, а Tulsion СН-93 показал незначительную сорбционную емкость (0.010). В динамических условиях насыщение по скандию наступает при пропускании 15-20 колоночных объемов, а по основным солеобразующим элементам насыщение наступает при пропускании 5 колоночных объемов. Десорбция

проводится раствором карбоната натрия (150 г/дм^3) при скорости пропускания раствора 4 колоночных объема / (объем ионита·час). Установлено, что в процессе десорбции концентрирование скандия не происходит. Степень концентрирования для Lewatit TP-260 – 1.21, для Purolite D-5041 – 0.98, а для остальных ионитов значения намного меньше.

В связи с разработкой карбонизационной технологии извлечения скандия из красного шлама глиноземного производства [153], важным может явиться сорбция из карбонатных растворов. В работе [179] иониты в колонках насыщались пропусканьем продуктивного (щелочного) раствора с определенной скоростью пропускания раствора и определенного объема. В динамических условиях насыщение ионитов по основным солеобразующим компонентам происходило при пропускании 3-5 объемов на объем ионита для TP-207, TP-208 и 20-25 объемов для D-5041, TP-260. Выходные кривые для сорбции скандия показали насыщение при пропускании 17-20 объемов для первой пары ионитов и 40-50 для второй. Десорбция скандия в условиях насыщения из карбонатных растворов проводилась раствором $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 150 \text{ г/дм}^3$ с добавлением $\text{NaCl} = 50 \text{ г/дм}^3$. Согласно выходных кривых десорбции скандия процесс завершается после пропускания 4 объемов раствора для обладающих наибольшей сорбционной емкостью по скандию ионитов (D-5041, TP-260) в исследуемых условиях [197].

Хорошие результаты получены на технологических растворах при использовании ионитов в виде микродисперсий (менее 50 мкм), помещенных в матрицу из полиакрилонитрила. В качестве десорбентов скандия предложены растворы карбонатов натрия, калия, аммония и фторида алюминия [222]. Катионит КРФ-20т-60 успешно использовали для очистки оксида скандия (ОС 99.0) от примеси циркония. Содержание оксида циркония в оксиде скандия после очистки составляет менее 0.005 мас.% [51].

На реальных технологических растворах, полученных при выщелачивании серной кислотой шлаков электроплавки красного шлама, статическая обменная емкость на КФП-12 достигает 20 мг/г с

коэффициентом распределения 600 и степенью извлечения скандия 93% [247]. Степень десорбции скандия раствором 1.5 моль/дм³ Na₂CO₃ 98%. Для удаления большей части примесей необходимо осуществить промывку сорбента соляной (3 моль/дм³) или серной (2 моль/дм³) кислотами. Потери скандия при такой промывке не превышают 2% [197]. Отметим, что в более раннем исследовании потери скандия в аналогичных условиях достигали 4% [198].

В ряде случаев вместо органических ионитов используются неорганические сорбенты, которые также могут быть использованы для концентрирования скандия. Кремнеземы, модифицированные моноаминами, пиридиновыми, четвертичными аммониевыми и сульфо-группами в присутствии хелатообразующих реагентов, типа салицилгидроксамовой, салициловой или сульфасалициловой кислот, могут быть использованы для отделения скандия из солянокислых растворов в присутствии 20 - кратного избытка Fe(3+) [249]. Сорбция скандия на цеолитах (морденит, вермикулит, неорганические фосфаты Zr, Ti, Sn, Cr и др.) из слабокислых растворов достигает 0.15-0.77 моль/г [199]. Затруднения могут быть связаны с процессами десорбции, поскольку для этого часто требуются концентрированные кислоты (8 NHCl или 6 NHNO₃) [200].

В целом, использование ионитов связано с рядом проблем, обусловленных недостаточно высокой селективностью по отношению к скандию, а также довольно низким концентрированием скандия и его значительными потерями, большими потерями сорбирующего материала при использовании мелкозернистых фракций ионитов. Сорбционные методы целесообразно применять на конечных стадиях получения чистого скандиевого продукта, где по эффективности им нет альтернативы. Для прямого извлечения скандия из красного шлама сорбционные методы не эффективны, а в ряде случаев вообще непригодны.

1.9 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

Анализ существующих литературных данных показал, что:

1. В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция к повышению интереса к красному шламу, как перспективному сырьевому источнику ценных компонентов, особенно скандию и другим редким металлам, о чем свидетельствуют заметное увеличение исследований по разработке технологий их переработки. С момента образования красного шлама повышенный интерес вызывают такие компоненты, как железо, алюминий, титан, составляющие макрокомпонентный сегмент, а также скандий, иттрий, цирконий и редкоземельные металлы, составляющие микрокомпонентный состав.
2. Все известные исследования по переработке красных шламов можно условно отнести к двум основным направлениям: первое - пиromеталлургическая переработка для извлечения отдельных компонентов, например железо, алюминий, титан, и второе направление, как альтернатива пиromеталлургическому способу - гидрохимическое, которая предполагает использование концентрированных минеральных кислот для вскрытия шлама и извлечения ценных компонентов с привлечением сорбционных и экстракционных методов. Однако упомянутые направления до сих пор не нашли промышленного применения. Более того, отвальные красные шламы ни кем не перерабатываются.
3. Исследований, связанных с переработкой отвального красного шлама для извлечения наиболее ценного компонента – скандия и других редких металлов имеется в достаточном количестве, но доведенных до промышленного использования нет. Кроме того, производство скандия из традиционных сырьевых источников, базирующихся на известных промышленных технологиях, не позволяет наладить получение скандия в достаточном количестве по ряду причин, связанных в первую очередь, с высокими производственными затратами. Все эти технологии основаны на

кислотном растворении и сорбционно-экстракционных методах извлечения скандия, при этом необходимо проведение дополнительных операций по очистке скандия от радиоактивных примесей. При этом огромное количество бокситовых шламов, концентрирующих скандий и другие ценные компоненты, не вовлечены в масштабные процессы переработки.

4. Парадоксально, но для производства некоторых элементов, содержащихся в красном шламе, прикладываются огромные усилия по добыче рудного материала, его обогащению и переработке, сопровождающийся тратой значительных материальных, энергетических и финансовых ресурсов тогда, как при разумном подходе их можно было бы получать из уже складированного материала с высокой степенью готовности. Такое положение сложилось из-за отсутствия эффективной технологии, которая должна предусматривать высокую комплексность переработки с извлечением наиболее ценных и полезных компонентов.

5. Для кардинального решения проблемы переработки отвальных красных шламов, необходимо разработать новую эффективную технологию, которая должна сочетать в себе работу нескольких самостоятельных блоков, способных поэтапно извлекать наиболее ценные компоненты из красного шлама, а затем подготовить основную массу красного шлама к дальнейшему использованию в условиях других промышленных предприятий с целью его полной утилизации.

Глава 2 ОБЪЕКТ, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗА

2.1 ВЫБОР ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объекта исследования был выбран гидрохимический красный шлам глиноземного производства Богословского алюминиевого завода по следующим причинам:

1. Первостепенным условием выбора стало то обстоятельство, что на заводе постоянно проводились разные исследования отвального красного шлама, подавляющая часть которого образуется при гидрохимическом способе, еще его называют «процессом Байера», переработки бокситов для получения глинозема. Эти шламы являются источником больших проблем для производителя, населения и окружающей среды, в виду повышенной токсичности и практически не перерабатываются из-за отсутствия подходящей технологии, а просто откачиваются в специальные шламохранилища на длительное хранение.

2. С другой стороны, химический состав отвального красного шлама показывает, что эти огромные массы высокодисперсного многокомпонентного вещества содержат в себе ряд ценных и полезных элементов, например, относительно высокое содержание скандия и других редких металлов, а также уносят с собой в отвалы большие количества железа, глинозема и щелочи, основных участников технологического процесса. Часть растворенной щелочи удастся вернуть в основное производство в виде подшламовой воды, но основное ее количество содержится в твердой фазе самого красного шлама. Такая ситуация складывается вследствие отсутствия инвестиций в исследования по организации промышленной переработки КШ, а уже разработанные способы экономически не состоятельны. Поэтому разработка эффективной технологии переработки КШ с последовательным извлечением ценных и

полезных компонентов, позволит превратить красный шлам из опасного производственного отхода в перспективный сырьевой ресурс.

3. Любое предприятие перерабатывающее бокситы испытывает сложности с решением проблемы отвалов красного шлама. Выбор Богословского алюминиевого завода (БАЗ) был обусловлен тем, что руководство холдинга «РУСАЛ» предоставило необходимые условия для проведения масштабных промышленных экспериментов. Кроме того, высокую заинтересованность к работам на БАЗ проявило Правительство Свердловской области, которое всячески поддерживая инициативы по проведению разноплановых исследовательских работ, подкрепляя официальными письменными обращениями в адрес собственников предприятия. Документы, свидетельствующие об уровне взаимодействия заинтересованных сторон приводятся в приложении «А».

2.2 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КРАСНОГО ШЛАМА

Обезвоженный красный шлам, образующийся в процессе высокотемпературного автоклавного выщелачивания диаспоровых бокситов СУБР и СТБР, характеризуется высокой дисперсностью (рисунок 2.1), плотностью 3.3-3.4 г/см³, температурой плавления 1350-1370°С и содержанием щелочи свыше 6 кг/м³. Радиоактивность КШ может достигать 226 Бк/кг, что значительно ниже нормы удельной активности по ОСП 82/87 и НРБ-99* [88]. Химический состав красного шлама во многом зависит от марки перерабатываемого боксита. В основном КШ содержит оксиды алюминия и железа, минералы кремния, соединения титана и др. В результате взаимодействия компонентов сырья и водного каустического раствора с добавками оксида кальция формируется состав красного шлама. Так отвальный красный шлам Николаевского глинозёмного завода (НГЗ), перерабатывающего высококачественные импортные бокситы с низким содержанием кремния и высоким содержанием оксидов железа / алюминия,

характеризуется относительно низким содержанием щелочи ($\text{Na}_2\text{O}=1,5-2,0\%$) и высоким, до 60%, содержанием железа. После выщелачивания и многостадийной отмывки красный шлам в виде пульпы с Ж:Т = 1,8-3,0 и содержанием $\text{Na}_2\text{O} \geq 6 \text{ кг/м}^3$ направляется на шламовое поле.

Необходимость дополнительного исследования состава красных шламов конкретного производства связана с тем, что входное сырье контролируется не по всем, а лишь по определенным компонентам. Более того, анализы, выполненные в заводских условиях, оказываются не всегда корректными, а часть данных, например, по содержанию TiO_2 , MgO , V_2O_5 , P_2O_5 , FeO , вообще отсутствуют. Более полные данные, полученные при выполнении настоящей работы, по составу входящего бокситового сырья и идущих в отвал красных шламов богословского алюминиевого завода приведены в таблице 2.1.

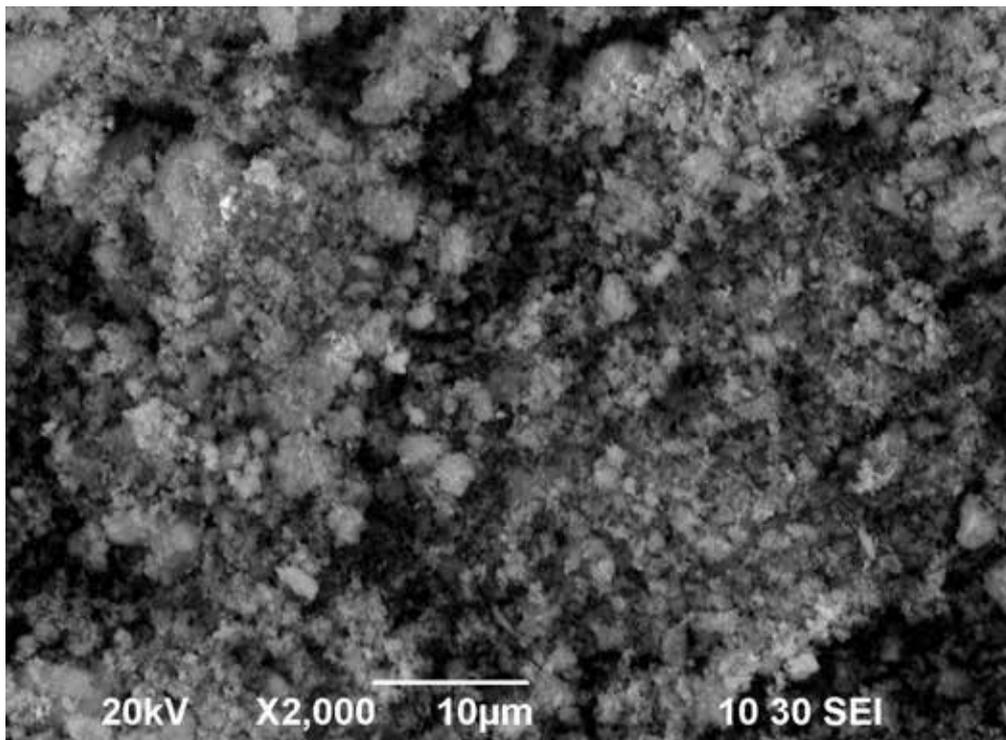


Рисунок 2.1 - Микрофотография обезвоженного красного шлама.

* Нормы радиационной безопасности (НРБ-99) СП 2.6.1.758-99. М.: Минздрав России. 1999.-166с.

Таблица 2.1 - Химический состав (% вес) сырья и отходов производства Богословского алюминиевого завода.

Материал Компонент	Бокситы			Красный шлам	
	ГБ-1 (СУБР)	ГБ-3 (СУБР)	Тиман (СТБР)	Спекатель- ный	Байеров- ский
П.п.п.	16,1	19,5	11,2	9,2	9,3
SiO ₂	3,3	4,9	7,4	9,6	6,6
Al ₂ O ₃	47,6	39,5	47,3	11,8	14,1
Fe ₂ O ₃	20,2	16,8	29,3	34,3	43,1
CaO	8,6	15,2	0,95	24,1	15,5
MgO	0,46	0,55	0,55	1,1	0,92
S(SO ₃)	0,76	0,85	0,078	(0,74)	(3,0)
TiO ₂	1,79	1,50	2,8	3,2	4,1
P ₂ O ₅	0,58	0,48	0,36	0,74	1,11
Cr ₂ O ₃	0,017	0,017	0,026	0,016	0,030
V ₂ O ₅	0,044	0,039	0,040	0,065	0,088
MnO	0,12	0,13	0,42	0,34	0,30
Ga ₂ O ₃	0,0047	0,0039	0,0063	0,0051	0,0042
Sc ₂ O ₃	0,0053	0,0045	0,0053	0,0051	0,011
Na ₂ O	-	-	-	4,3	1,9
CO ₂	7,8	12,0	0,65	-	-

Примечание: П.п.п. – потери при прокаливании

Там же приведены данные по химическому анализу бокситов и шлама спекательного передела. Можно заметить, что при наличии некоторых различий по составу сырья, поступающего в гидрохимическую или спекательную ветви, шламовые отходы характеризуются близким набором ценных компонентов. Из таблицы 2.1 видно, что ежегодно с отвальными красными шламами теряется в среднем 14-15 % глинозёма и более 6,0 кг

щелочи на тонну произведённого глинозёма, а также огромное количества железа. Следует подчеркнуть, что большие потери глинозёма с красным шламом требует особого внимания и буде предметом детального исследования в настоящей работе по минимизации указанных потерь.

Анализ химического состава красных шламов показывает перспективность их использования либо в качестве химического сырья для дальнейшей переработки, либо в качестве материала для использования в смежных отраслях промышленности. Так, известны попытки его использования при строительстве дорог, производстве цементного клинкера и в чёрной металлургии [35,39,62,87]. Однако более перспективным представляется подход, основанный на развитии концепции комплексной переработки красного шлама с производством широкого спектра товарных продуктов [17,18,67].

2.3 ФАЗОВО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ КРАСНОГО ШЛАМА

Фазовый и минералогический состав красного шлама во многом предопределяется его химическим составом, который в свою очередь зависит от состава исходного бокситового сырья. Для установления фазового состава необходимо проведение исследований с использованием структурно-чувствительных методов таких, например, как рентгенофазовый анализ (РФА) и инфракрасная спектроскопия (ИКС). В ряде случаев полезная информация может быть получена с применением термических методов анализа. Экспериментальные исследования указанными методами показывают, что красный шлам состоит из гематита, гидрогематита, магнетита, гидроалюмосиликата натрия, алюминиевого гидрограната, остаточного гидроксида алюминия и небольшого количества других, трудно идентифицируемых фаз. Основными железосодержащими компонентами в КШ являются гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гидрогематит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и магнетит (Fe_3O_4). Железосодержащие соединения обычно легко выделяются методом

магнитной сепарации [201]. Однако применительно к красному шламу эффективность магнитной сепарации оказывается весьма низкой. Понимание причин такого поведения требует дальнейших исследований магнитных свойств компонентов красного шлама.

Основным кремнийсодержащим минералом красного шлама является гидро-алюмосиликат натрия (ГАСН), в виде нозеана или содалита, образовавшийся при разложении кремнеземсодержащих соединений боксита. Содалит $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ – образуется в низкомодульных растворах и хорошо кристаллизуется при обезвоживании КШ. При автоклавном выщелачивании боксита с добавлением кальция происходит образование плохо растворимого соединения со структурой гидрограната - гидроалюмосиликата кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,4\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) [62].

Карбонатсодержащие компоненты шлама в основном включают кальцит и канкренин, которые образуются в результате длительного контакта КШ с окружающим воздухом. Надо отметить, что канкренин в бóльшей степени является кремнеземсодержащим минеральным образованием поскольку содержание SiO_2 в нем достигает 37%, а CO_2 лишь 3%. Кроме того, при выполнении настоящей работы установлено, что при карбонизации свежеработанного красного шлама, псевдобемит взаимодействует с бикарбонатом и образуются не только кальцит и канкренин, но и алюмокарбонат натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [202].

Титансодержащие соединения в красном шламе представлены в основном рутилом и перовскитом с примесями железа [62].

Помимо упомянутых основных минералогических составляющих в КШ присутствуют так называемые малые и незначительные компоненты, которые в основном находятся в виде гидратированных оксидов на поверхности основных минералов, а также в виде примесных включений в крупных минеральных образованиях. Последнее характерно для скандийсодержащих фаз, что значительно затрудняет их вскрытие и выделение скандия в раствор.

В результате сочетания количественного рентгенофазового и химического анализов установлен следующий фазовый состав отвального красного шлама Богословского алюминиевого завода, который приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 Фазовый состав отвального красного шлама Богословского алюминиевого завода ($\pm 0,05$ мас. %)

№ п.п	Наименование фазы	Химическая формула	Мас. %
1.	Гематит	Fe_2O_3	42, 24
2.	Алюминиевый гидрогранат	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20, 30
3.	Гидроалюмосиликат натрия	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15,33
4.	Перовскит	$\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$	7,28
5.	Пирит, в эквиваленте	$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SO}_3$	5,50
6.	Диаспор первичный	AlOOH	4,22
7.	Гидроксид магния	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	2,22
8.	Гидраргелит вторичный	$\text{Al}(\text{OH})_3$	1,58
9.	Гидроксид кальция	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,08
10.	Прочие фазы	-	0,19

За исключением небольших отличий в доле ГАСН и тригидрата алюминия фазовый состав автоклавного шлама, являющийся промежуточным продуктом выщелачивания, близок к отвальному красному шламу.

2.4 ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИССЛЕДУЕМОГО ШЛАМА

Гранулометрический состав является важным параметром, определяющим поведение пульпы при организации складирования и переработки красного шлама (таблица 2.3).

Таблица 2.3 - Гранулометрический состав красных шламов БАЗ.

Вид шлама	Фракция, мм ($\pm 0,05$ % вес.)							
	-0,10	+0,10	+0,20	-1,0	+1,0	+3,0	+6,0	+8,0
Гидрохими- ческий	95,8	2,70	1,50	100	-	-	-	-
Спекатель- ный	-	-	-	8,30	34,10	37,0	13,60	7,0
Общий отвальный	71,90	2,0	1,1	77,0	8,50	9,40	3,40	1,70

Гранулометрический состав зависит от типа перерабатываемого боксита, степени (тонины) помола, температуры выщелачивания, содержания технологических добавок в шихте и т.д. В таблице 2.3 приведены результаты исследования гранулометрического состава красного шлама Богословского алюминиевого завода. Откуда можно видеть довольно сильное различие в гранулометрическом составе шламов, отходящих от гидрохимической и спекательной ветвей переработки бокситов на БАЗ. Более крупные фракции принадлежат КШ спекательного передела, поскольку в нем содержатся большее количество соединений на основе кремния и кальция. Более мелкие фракции, составляющие большую часть шлама, образуются в процессе переработки бокситов по методу Байера. Высокая дисперсность негативно влияет на некоторые свойства красного шлама и в первую очередь ухудшает его фильтруемость, что, в конечном итоге, затрудняет переработку КШ. Схожие результаты приводятся в [203,204]. С другой стороны, увеличение доли крупных фракций улучшает фильтруемость и одновременно оказывает негативное влияние на интенсивность химического взаимодействия компонентов шлама с продуктивным раствором. Это следует учитывать при выборе оборудования и оптимизации технологических режимов процесса переработки красного шлама.

2.5 АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОТВАЛЬНОГО КРАСНОГО ШЛАМА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Для успешного проведения экспериментов на площадке действующего промышленного предприятия были разработаны и смонтированы необходимые технологические узлы, позволяющие осуществлять доставку компонентов в реакционную зону. При этом были предприняты все необходимые условия для исключения любых пересечений новых потоков с технологическими линиями действующего завода. Для этого были спроектированы и смонтированы две автономные трубопроводные системы подачи пульпы красного шлама с участка блока мокрой обработки (БМО-3) и прокачки токсичных дымовых газов со скрубберов печей спекания на участок подготовки шихты (УПШ-1). Дополнительно УПШ-1 был оборудован ёмкостной аппаратурой с перемешивающими устройствами, турбогазодувкой, узлами обезвоживания и очистки отработанных топочных и технологических газов. В целях максимального приближения к производственным условиям, все материалы для исследования забирались непосредственно с выхода аппаратов, обеспечивающих откачивание отходов производства в отвалы или выбросы газовых отходов в атмосферу. Это полностью исключало какое-либо пересечение исследовательских растворов с технологическими потоками действующего предприятия. В разработке использовалась аппаратура в стандартном исполнении, легко совместимая с оборудованием данного промышленного предприятия. Крупнотоннажные ёмкости были предоставлены Богословским алюминиевым заводом. Ряд единиц специального оборудования и агрегатов таких, как турбогазодувка, фильтпрессы, диспергаторы, гидроциклоны, насосы и др. был приобретён и смонтирован заново. Все проектные, опытно-конструкторские и пуско-наладочные работы проводились за счет собственных финансовых и людских ресурсов.

2.5.1 МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОТВАЛЬНОГО КРАСНОГО ШЛАМА

В качестве материалов для исследований были выбраны бокситы Северо-Уральского бокситового рудника (СУБР) и Средне-Тиманского бокситового разреза (СТБР), а также отвальные красные шламы блока мокрой обработки (БМО-3) гидрохимической ветви Богословского алюминиевого завода. Химические анализы проводились согласно ГОСТ 14657.2-96 "Боксит. Методы определения диоксида кремния", ГОСТ 14657.3-96 "Боксит. Метод определения оксида алюминия", ГОСТ 14657.4-96 "Боксит. Метод определения оксида железа", ГОСТ 14657.7-96 "Боксит. Метод определения оксида кальция и оксида магния", СТО БАЗ-23.33-2013 (2009) "Боксит, шламы глиноземного производства. Методы химического анализа", СТО БАЗ-23.33-2013(2009) "Боксит, шламы глиноземного производства. Обобщенные результаты анализов приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Химический состав боксита (СУБР-верхняя строка) и красного шлама (нижняя строка), мас. %.

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	S	<i>n.n.n.</i>
24.4	48.5	0.5	9.2	3.1	-	0.6	0.1	12.1
41.5	14.21	12.14	9.75	4.52	3.78	1.6	1.45	7.1
P ₂ O ₅	Mn	Sr	K ₂ O	Sc	Y	Ga	ZnO	V
0.58	0.4	н/о	н/о	0.007	н/о	0.005	0.05	0.04
0.76	0.47	0.218	0.19	0.012	0.029	0.045	0.04	0.033
F	Ni	LiO ₂	CuO	Cr	Pb	As	Zr	Ln
0.13	0.024	0.022	0.029	0.02	0.017	0.017	0.064	0.120

Содержание примесей определялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Для анализа состава

продуктивных растворов также применяли газовольнометрический метод с использованием кальциметра.

2.5.2. МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА КОМПОНЕНТОВ КРАСНОГО ШЛАМА, ПРОМЕЖУТОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТОВАРНОГО ПРОДУКТА

Составы твердых и жидких фаз определяли аналитическими методами по стандартным методикам. Идентификацию фаз проводили с использованием различных инструментальных методов физико-химического анализа.

Рентгенофазовый анализ осуществляли в CuK_α излучении с помощью дифрактометра "Stadi-P" (Stoe, Германия), в интервале углов $10^\circ \leq 2\Theta \leq 70^\circ$, при шаге съёмки $0,03^\circ$ и времени накопления 2 секунды. Идентификация фаз проводилась с использованием картотеки Powder Diffraction File CPDSD-ICDDPDF 2. ИК спектры получены на Фурье-спектрометре "Vertex 80 Bruker" с КП-модулем "RAMII" ($4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$).

Образцы для записи ИК спектров готовились в виде суспензии, которая наносилась на абразивный стержень, устанавливаемый в держатель приставки диффузного отражения, с помощью которой записывались ИК спектры поглощения. Компьютерное обеспечение прибора позволяет получать информацию в единицах пропускания (Т, %).

Термическую устойчивость фаз исследовали дифференциально-термическим и термовесовым методами анализа при помощи термоанализатора "TG-DTA-92" (Setaram). Скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Микрофотографии получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LA (JEOL-Япония) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDS).

Химический анализ многокомпонентных систем выполнен в лаборатории физико-химических методов анализа ИХТТ УрО РАН на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 (Perkin Elmer SCIEX, США-Канада), для чего была специально разработана оригинальная методика многоэлементного анализа.

Для анализа состава карбонатных растворов использовали газоволюметрический метод определения карбонатного оксида натрия. Сущность метода основана на определении содержания оксида натрия по объему углекислоты, выделяющейся при действии на образец соляной кислоты. Использование указанного метода была продиктовано необходимостью постоянного контроля концентрационного баланса компонентов карбонатно - гидрокарбонатного раствора в процессе карбонизационного выщелачивания красного шлама и фракционного гидролиза. Определение содержания Na_2CO_3 и NaHCO_3 проводили методом кислотно-основного титрования, поскольку в процессе проведения основных этапов переработки красного шлама в продуктивном растворе эти компоненты постоянно сосуществуют в жидкой фазе. Применение данной методики обеспечивает получение результатов измерений массовой доли диоксида углерода с абсолютной погрешностью $\pm 0,5\%$ с доверительной вероятностью $P = 0,95$.

Полуколичественный и количественный анализ жидких фаз проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием также автоматического оптического эмиссионного спектрометра "Spectro Ciros Vision". Для проведения количественного анализа использовались калибровочные графики для каждого определяемого элемента. В качестве методического обеспечения использовали СТО БАЗ-23.33-2013, являющийся стандартом БАЗ для бокситов различного состава, образующихся полупродуктов, шламов глиноземного производства, а также устанавливающую методику измерения массовых долей серы, скандия и оксидов кремния, алюминия, железа, титана, фосфора, кальция, натрия, хрома,

ванадия, цинка, марганца и магния методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Для определения массовых долей основных компонентов красного шлама использовали ряд классических методов химического анализа, включая комплексометрическое титрование (оксиды алюминия, железа, кремния и титана) и пламенную фотометрию (оксиды натрия, кальция, калия).

2.6. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

Выбор гидрохимического красного шлама в качестве альтернативного сырьевого ресурса для дальнейшей переработки был обусловлен следующими факторами:

1. Наиболее распространенный и масштабный вид отвальных шламов глиноземного производства в мире с относительно высоким содержанием ценных компонентов в первую очередь скандия;
2. Недостаточностью экспериментальных данных для разработки эффективной технологии переработки отвальных шламов глиноземного производства;
3. Отсутствием действующих производств, включая опытно-экспериментальных, по переработке отвальных красных шламов с целенаправленным извлечением полезных компонентов;
4. Возможностью использования новых высокочувствительных методик анализа и комплекса современных методов физико-химического исследования, без которых невозможны проведения комплексных исследований выбранного объекта.
5. Результаты исследований, полученные с использованием передовых методов физико-химического анализа, использованных для исследования сложного состава объекта, позволили составить подробные данные по

составу и свойствам компонентов, их поведения в различных средах и условиях.

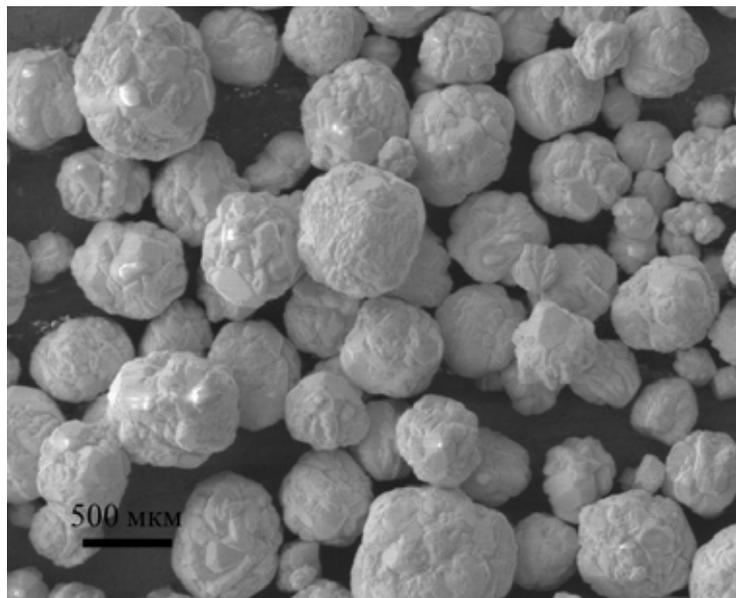
6. Полученные результаты позволили составить план поэтапных действий по проведению экспериментальных работ, а их детальный анализ составили научную основу для дальнейших исследований с целью разработки новой эффективной технологии переработки высокотоксичного отвального красного шлама.

Глава 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ОТВАЛЬНОГО КРАСНОГО ШЛАМА И ИНТЕНСИФИКАЦИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ НЕГО ГЛИНОЗЕМА И КАУСТИЧЕСКОЙ ЩЕЛОЧИ

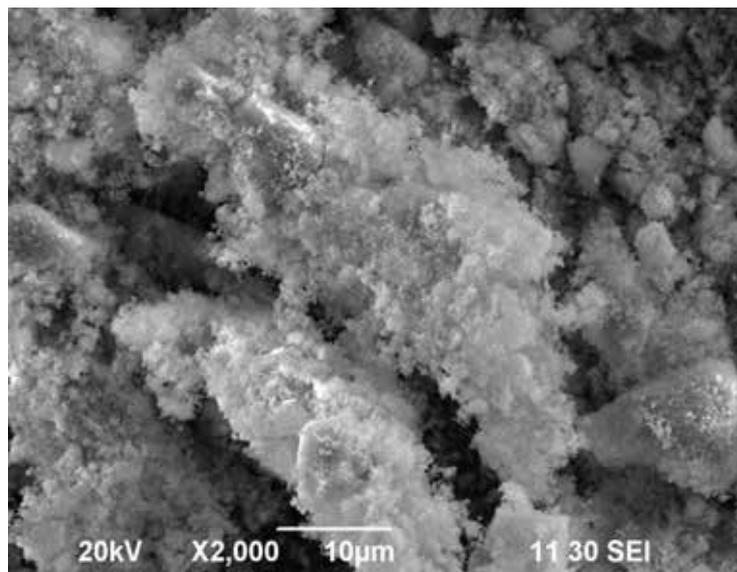
3.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРАСНОГО ШЛАМА БОГОСЛОВСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА

Красный шлак является высокодисперсным, труднофильтруемым техногенным отходом с высоким содержанием вредной щелочи [181]. Эти характеристики во многом предопределили самый распространенный метод изоляции шлама - складирование в виде пульпы в специальных шламохранилищах, которые являются сложными гидротехническими сооружениями со специально обученным персоналом. Правильный подбор способа отделения жидкой фазы от твёрдой минеральной составляющей, имеет важное значение для эффективности переработки красного шлама [92]. Относительно фильтрации КШ известны попытки применения вакуумных фильтров различного типа [201], а также установок, работающих под давлением с использованием различных фильтрующих материалов, устойчивых к действию повышенных температур и сильнощелочной среды [202]. Также известны попытки применения центрифуг различного типа [203]. Тем не менее, эта задача остаётся нерешённой. Так, всего после нескольких часов работы фильтров барабанного или дискового типа фильтрующее полотно забивается настолько плотно, что фильтрация становится практически невозможной. Это приводит к необходимости прерывания процесса для замены фильтрующего полотна и резкому ухудшению экономической эффективности всего процесса переработки [201-204]. Изучение процесса фильтрации шламовой пульпы в ходе настоящей работы показало, что параметры фильтрации зависят, прежде всего, от фракционного состава красного шлама, типа оборудования, фильтрующего материала и способа разделения твёрдой и жидкой фаз. Было замечено, что

поведение КШ в опытах по вакуумной фильтрации показало неудовлетворительные результаты, в отличие от гидроокиси алюминия, которая хорошо фильтруется на промышленных вакуумных фильтрах типа БОУ-20. Такое различие в поведении характеризуется высокой дисперсностью КШ и хорошей компактностью гидроокиси алюминия, осаждаемой из разбавленного алюминатного раствора на этапе декомпозиции. Подтверждением этому являются микрофотографии гидроксида алюминия и КШ (рисунок 3.1).



-(a)



-(б)

Рисунок 3.1 - Микрофотографии гидроксида алюминия (а) и отвального красного шлама (б).

Схожая ситуация наблюдается при седиментационном осаждении КШ в сгустителях по причине того, что высокое содержание гематита, гетита и ГАСН не способствует процессу сгущения КШ, а скорость отстаивания пульпы не превышает 10 см/час. При вакуумном фильтровании это не позволяет сформировать достаточный по толщине фильтрационный слой, что приводит к быстрому забиванию и выведению из рабочего состояния фильтрационных перегородок. Эти результаты ясно показывают, что фильтрацию необходимо сочетать со своевременным удалением осадка. Таким образом, правильный выбор типа аппарата и соответствующих фильтрующих материалов, играет важную роль в поддержании высокой сквозной эффективности процесса переработки. Результаты проведенных лабораторных исследований показывают также, что большое значение имеют такие параметры, как давление подачи пульпы и тип фильтрационного материала.

Как было отражено в работе [201], достаточно эффективный результат можно получить с применением камерного фильтр-пресса с отдельным отводом фильтрата и плунжерной запрессовкой осадка в камерах. На таких прессах были достигнуты удельные объемы съема осадка до $50 \text{ кг/час}\cdot\text{м}^2$ при давлении запрессовки 7-10 атм, толщине слоя 40-50 мм и влажности осадка 24-27 %. При изучении процесса фильтрации нами установлено, что при правильном подборе типа фильтра и фильтровального полотна можно добиться еще бóльшей эффективности. Эксперименты по фильтрации проводили при непосредственном участии автора с использованием промышленного фильтр-пресса «Рейнольдс» (Великобритания) с размерами плит 830×830 мм и фильтр-пресса «Диффенбах» (Италия), оснащенного системой двухстороннего отвода фильтрата и специальным химическим реактором для проведения при необходимости дополнительных операций с красными шламами (рисунки 3.2 и 3.3).



Рисунок 3.2- Общий вид фильтр-пресса «Рейнольдс» (Великобритания).



Рисунок 3.3 - Общий вид фильтр-пресса «Дифенбах» (Италия).

Для правильного оснащения этих фильтр - прессов проводились специальные, по утвержденной на заводе стандартной методике, тестовые исследования по подбору фильтрующего материала. Из достаточно большого ассортимента были отобраны два наименования полотна из полипропилена (ткани артикул 2202Н и артикул 2331N) фирмы «ALBANYInt.». Сравнение проводили с полипропиленом С-5 артикул 931535, широко используемых в настоящее время глиноземном производстве.

Испытания выбранных марок фильтровальных полотен осуществляли с использованием гидрохимической шламовой пульпы БМО-3 БАЗ (фракции - 0,063мм = 90%, Ж:Т = 2,5, $t = 50^{\circ}\text{C}$). Процесс фильтрации проводили путем заливки через металлическую воронку с механическим креплением фильтроткани с площадью фильтрации = 0,0032 м² при величине вакуума = 0,32 кгс/см² и содержании твердой фазы в исходной пульпе = 38,8 г/л. Последовательность действий была следующей: определенный объем пульпы заливался в воронку, нарабатывался слой осадка, а затем отфильтровывался остальной объем осадка. В процессе испытания контролировалось время фильтрации до сушки, которая определяет скорость основной фильтрации. Затем для контрольной сушки всех проб делалась выдержка 60 секунд. После этого кек снимался с ткани и определялась влажность и высота слоя кека. По полученным данным рассчитывались основные характеристики, которые приведены в таблице 3.1.

Анализ результатов исследования показали, что, широко используемое в глиноземном производстве полотно С-5, артикул 931535, в целом обладает характеристиками фильтрации схожими с таковыми для новых образцов фильтровальных полотен. Однако по некоторым параметрам все же несколько уступает новым материалам, например, по удельному съему сухого остатка и веса сухого остатка, а по содержанию твердого вещества в фильтрате уступает существенным образом. По этой причине, а также из-за пониженной механической прочности, полотно марки С-5 не рекомендуется к использованию на фильтр - прессах. В дальнейших полупромышленных

исследованиях по обезвоживанию шламовой пульпы использовались только фильтровальные полотна фирмы «ALBANYInt.».

Таблица 3.1 - Результаты испытаний фильтровальных тканей.

№	Характ-ки	Материал полотна (полипропилен), марка								
		2202Н, номера опытов			2331N, номера опытов			С-5, номера опытов		
		1	2	сред.	1	2	сред.	1	2	сред.
1	Время фильтрац, ч	0,71	0,87	∑1,58	0,69	0,88	∑1,57	0,70	0,83	∑1,53
2	Толщина слоя, мм	15	17	16	16	17	16,5	14	16	15
3	Содерже- тв. в филтр. г/л	0,7	чист.	0,35	0,32	0,13	0,23	4,1	0,93	2,52
4	Вес сухого кека, кг	0,037	0,039	0,076	0,04	0,04	0,08	0,03	0,03	0,06
5	Произво- дительность по сухому, кг/ч	0,052	0,055	0,053	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
6	Уд.съем сухого осадка, кг/м ²	16,2	15,8	16,0	16,7	16,1	16,4	15,0	14,1	14,5
7	Уд.произ. по пульпе, м ³ /м ² ·ч	0,221	0,180	0,397	0,42	0,33	0,37	0,22	0,19	0,41

Примечание: ∑- обозначение суммарного значения времени фильтрации

Эксперименты на полупромышленных фильтрпрессах, упомянутых выше, проводили следующим образом: красный шлам с БМО-3, отмытый от алюминатного раствора предварительно закачивался в сгуститель емкостью 120 м³, где охлаждался до температуры 40°С. После чего специальными насосами подавался во входной патрубок фильтрпресса, фильтровальные плиты оборудовались тканями фирмы «ALBANYInt.». В течение всего процесса фильтрации контролировали давление на входе фильтрпресса, количество фильтрата на выходе фильтрпресса, а также «грамм - твердого» в

уходящем фильтрате. Завершение процесса фильтрации фиксировали по прекращению слива фильтрата с выходного патрубка. После чего, фильтр-пресс раскрывался для съема отжатого красного шлама и проведения необходимых замеров. Процесс фильтрации на полупромышленных фильтр-прессах показал, что особенно эффективной является двухстадийная запрессовка с использованием шламовых насосов с применением фильтровальных полотен различной плотности, которые способны на первом этапе задерживать частицы до 20 мкм, а на завершающем до 1 мкм. Экспериментальные исследования проводились, как с исходным шламом, так и карбонизированным, поскольку стадию фильтрации должны были проходить все виды отвального красного шлама, при этом проводили постоянный контроль параметров процесса. Обобщенные данные по фильтрации КШ приведены в таблице 3.2. Видно, что благодаря подбору режима фильтрации и типа фильтровального полотна удалось достичь результатов, удовлетворяющих требованиям по их использованию в полупромышленных условиях. По внешнему виду, отфильтрованный шлам красно-коричневого цвета, был плотно запрессован в раму фильтр-пресса и на первый взгляд выглядел достаточно сильно обезвоженным.

Таблица 3.2 - Характеристики фильтрации красного шлама БАЗ

Тип красного шлама	Давление, н/м ²	Толщина осадка, мм	Влажность, %	Коэффициент осушения	Скорость осаждения, кг/час·м ²	Скорость фильтрации, м ³ /час·м ²
Исходный	9-10	45-50	22-25	0.37	54-55	0,34-0,35
Карбонизированный	8-10	48-50	18-20	0,35	52-54	0,35-0,37

Из полученных данных видно, что единственным сдерживающим фактором для использования фильтр-прессов, является не очень высокая производительность ($0,3 - 0,4 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$).

Для повышения производительности фильтрации КШ нами была предпринята попытка использования для этой цели промышленной центрифуги ОГШ-501К-10 непрерывного типа. Была собрана экспериментальная установка, включающая мешалку, на крышке которой была установлена центрифуга с системой трубопроводов для подачи и отдельного отвода твердой фракции КШ и фугата. Для измерения объема пульпы, подаваемой в центрифугу, использовался индукционный расходомер. Пульпа с температурой не более 80°C и $\text{Ж:Т}=1,8-2,1$ подавалась на центрифугу после отстаивания в сгустителе (рисунок 3.4). Порядок работы установки был следующим. После включения центрифуги открывались шторки подачи, и пульпа подавалась в центрифугу, где происходил процесс разделения фаз. В процессе проведения эксперимента отбирались пробы на анализ содержания твердой фазы в фугате и исходной пульпе, влажность обезвоженного КШ и содержание щелочи. Развернутые данные не приводятся по причине того, что при увеличении производительности центрифугования до $2 \text{ м}^3/\text{ч}$ наблюдалось нарастание вибраций вследствие обрастания ротора и сильного загрязнения фугата твердыми веществами, что после непродолжительной работы приводило к остановке центрифуги. Впоследствии выяснилось, что причиной этого являются крупные гранулы, образованные на различных стадиях переработки боксита, в том числе и твердые корочки из сгустителя, которые всегда присутствуют в отвальном шламе. Проведённые эксперименты показали, что центрифуга не позволяет организовать эффективное обезвоживание пульпы красного шлама.

Таким образом, в дальнейших исследованиях стадию фильтрации проводили только на фильтр - прессе, как оптимальный вариант для осуществления стадии фильтрации в промышленных условиях.

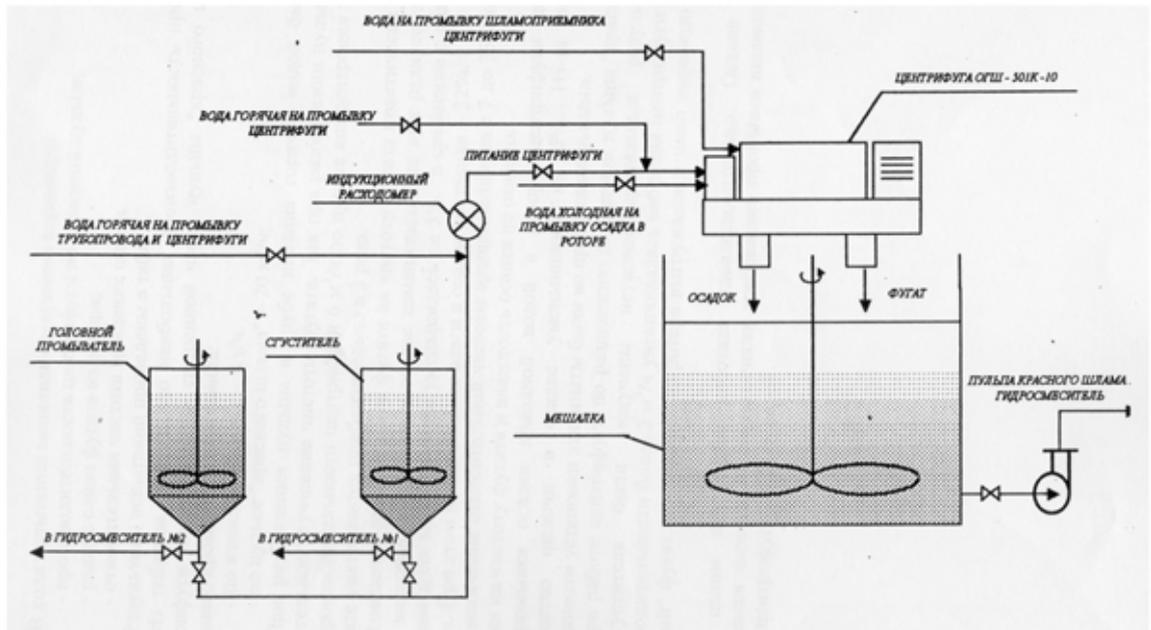


Рисунок 3.4 -Экспериментальная схема центрифуги ОГШ-501К-10 на участке «Выщелачивание-3» глиноземного производства БАЗ.

Возможность осуществления стабильной работы стадии фильтрации пульпы КШ очень важна для проведения дальнейших экспериментальных работ, поскольку она позволит получить исходный шлам с минимально допустимой влажностью. Присутствие избыточной влаги в отфильтрованном красном шламе может сильно осложнить ведение дальнейших стадий переработки, поскольку жидкая фаза пульпы характеризуется нестабильностью химического состава. Именно, недооценка влияния компонентов жидкой фазы пульпы красного шлама, была одним из существенных недоработок в ранее предлагаемых способах содощелочной переработки.

3.2 ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТИ ФРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА БОГОСЛОВСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА

Красный шлам является мелкодисперсным многокомпонентным веществом сложного химического состава. Данные по фракционному составу КШ сильно разнятся. Между тем, фракционное распределение компонентов в

пульпе КШ с определённым соотношением жидкость/твёрдая фаза является важной характеристикой, поскольку при разработке технологии выщелачивания, именно поведение отдельных фракций является определяющим фактором, способствующим извлечению конкретного компонента или группы компонентов. Поэтому, нами проведено специальное исследование особенностей фракционного разделения КШ БАЗ. Все исследования проводились на репульпированном КШ, с использованием гидроциклонов ГЦР-150, которые широко применяются для сгущения шламов, а также разделения на фракции по размерам зерен твердых частиц диаметром от 5 до 150 мкм.

Ориентировочный расчет фракционного разделения суспензии КШ на гидроциклоне [205-209] проводится с определением фактора разделения (f) и производительности (Q) согласно:

$$Q = 3,19d_{сл}D \sqrt{\Delta p} , \quad (3.1)$$

где $d_{сл}$ – диаметр сливного патрубка, м; D – диаметр цилиндрической части циклона, м; Δp – перепад давления в гидроциклоне н/м². Безразмерный фактор разделения позволяет косвенно судить о возможности разделения пульпы по фракциям и показывает во сколько раз центробежное ускорение (a) превышает ускорение силы тяжести (g) согласно:

$$f = w^2 / r_{cp} \cdot g , \quad (3.2)$$

где r_{cp} – средний радиус конуса насадки, м; w – скорость потока пульпы, м/с. Установленная возможность разделения пульпы уточняется конкретной доводкой значений давления и диаметра насадки гидроциклона. Выполненная оценка по приведенным формулам свидетельствует, что при давлении поступающей пульпы 0,5 ÷ 1,5 атм и отношении Ж:Т = 2,0 ÷ 2,1, диаметр песковой насадки должен находиться в интервале 10 ÷ 25 мм для

ГЦР – 150. В таблице 3.3 представлены полученные результаты испытаний по классификации и сгущению шламовой пульпы[147].

Таблица 3.3 - Состав красного шлама после классификации и сгущения.

Фракционный состав КШ		Химический состав КШ по фракциям					Минеральный состав КШ	
Размер фракц. мм	Выход фракц. %	Размер фракц. мм	SiO ₂ , %	CaO, %	Fe ₂ O ₃ , %	Al ₂ O ₃ , %	Минерал	Содержание, %
0,10	5,2	0,10	5,2	30,2	19,7	11,8	Fe ₂ O ₃	44
- 0,10	6,2	- 0,10	6,2	26,3	25,3	12,0	γFe ₂ O ₃ ·H ₂ O	5
0,80	6,4	0,80	6,4	24,0	28,4	13,3	αAl ₂ O ₃	4
0,74	6,4	0,74	6,4	23,5	28,7	13,6	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	4
0,63	6,6	0,63	6,6	22,4	31,9	13,7	CaO·Al ₂ O ₃	7
0,50	6,3	0,50	6,3	20,2	32,4	14,1	CaO	4
0,40	5,9	0,40	5,9	18,0	32,4	15,4	Na ₂ O	5
0,20	6,7	0,20	6,7	16,8	34,7	15,4	TiO ₂ *	6
-0,20	8,5	-0,20	8,5	10,6	46,0	14,4	βSiO ₂	4
-	-						ГАСН*	1

* ГАСН - Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O; TiO₂ - рутил (4%) + анатаз (2%).

Гидроциклоны имеют высокую производительность и позволяют достичь тонкой сепарации при сохранении большой поточности слива. Видно, что распределение компонентов по фракциям сильно меняется, поскольку состав КШ меняется в зависимости от состава шихты и условий проведения технологического процесса переработки. Анализ по фракциям показал, что мелкая фракция (- 0,02 мм) содержит в два раза больше оксидов

железа, чем в крупная (+0,10 мм); оксиды кальция, наоборот, концентрируются в крупной фракции, а в мелкой их содержится в три раза меньше. Укрупнённые эксперименты по фракционному разделению КШ проводили с помощью широко используемых в глиноземном производстве гидроциклонов ГЦР-150 при вариациях давления поступающей пульпы (0,5-1,0 -1,5 атм), отношения Ж:Т= (2,0-2,1), объемов подачи пульпы и диаметра песковой насадки (13; 17; 20 мм), (таблица 3.4).

Таблица 3.4 - Результаты испытаний по классификации и сгущению КШ

Давление атм.	Концентрация твердой фазы, г/л			Выход песков, %	
	Питание	Слив	Пески	Пульпа	Твердая фаза
Диаметр насадки: 17 мм					
0,5	376	346	818	6,4	13,8
1,0		323	1129 (ж:т=0,50)	6,6	19,7
1,5		312	1160 (ж:т=0,48)	7,5	23,3
Диаметр насадки: 13 мм					
0,5	357	336	1198 (ж:т=0,52)	2,4	8,1
1,0		342	1346 (ж:т=0,43)	1,5	5,7
1,5		340	1196 (ж:т=0,44)	2,0	6,7
Диаметр насадки: 20мм					
1.0	406 (ж:т=2,05)	362	1176 (ж:т=0,54)	5,4	15,6
1,5		374	1139 (ж:т=0,50)	4,2	11,8
1,7		360	1187 (ж:т=0,49)	5,6	16,4

Распределение твёрдой фазы КШ по продуктам классификации в зависимости от давления показывает, что с увеличением давления с 0,5 до 1,5 атм выход песков в твердую фазу возрастает более чем в полтора раза. Данные химического анализа основных компонентов КШ после классификации в гидроциклонах ГЦР-150 приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Химический анализ продуктов классификации шлама

Диаметр насадки	Компонент	Давление, атм	Содержание компонента, %		
			Питание	Слив	Пески
17мм	Al ₂ O ₃	0,5	14,3	14,6	12,7
		1,0		14,5	13,0
		1,5		14,7	13,0
	Fe ₂ O ₃	0,5	45,1	46,2	33,5
		1,0		47,4	32,3
		1,5		47,6	32,9
	CaO	0,5	13,0	11,6	22,8
		1,0		10,5	23,3
		1,5		10,7	23,6
13мм	Al ₂ O ₃	0,5	13,6	13,6	12,5
		1,0		13,7	12,3
		1,5		13,5	12,2
	Fe ₂ O ₃	0,5	44,0	46,0	30,4
		1,0		46,0	29,6
		1,5		45,5	30,7
	CaO	0,5	13,3	11,6	25,3
		1,0		12,0	25,7
		1,5		12,1	25,1
20мм	Al ₂ O ₃	1,0	13,1	13,0	11,7
		1,5		13,0	11,7
		1,7		12,9	11,7
	Fe ₂ O ₃	1,0	44,6	46,7	33,6
		1,5		47,0	34,3
		1,7		47,4	34,5
	CaO	1,0	13,4	11,9	22,8
		1,5		11,9	23,1
		1,7		11,5	23,0

Можно видеть, что в песковой фракции при диаметре насадки 17 мм происходит уменьшение глинозема с 14,3% до 12,5%, а в сливе наблюдается увеличение содержания глинозёма до 14,7%. Аналогичная ситуация, но уже при всех диаметрах используемых насадок, имеет место с содержанием железа, концентрация которого в исходной пульпе была равной 45,1%, на выходе в песковой фракции его содержание уменьшается до 32,3% , а в сливе наоборот увеличивается до 47,6%. С увеличением давления подачи пульпы, содержание СаО в сливе снижается до 10,5%, а в песковой фракции возрастает до 23,6% при исходном его содержании в пульпе равном 13,0%.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что в различных фракционных сегментах поведение отдельных компонентов КШ является независимым.

3.3 ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ ГЛИНОЗЕМА И КАУСТИЧЕСКОЙ ЩЕЛОЧИ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА ИНТЕНСИФИКАЦИЕЙ АВТОКЛАВНОЙ ОБРАБОТКИ

3.3.1 АКТУАЛЬНОСТЬ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕЛЕСОБРАЗНОСТЬ

Для получения 1 т глинозема необходимо израсходовать примерно 2,5 т боксита, 60-100 кг каустической щелочи и до 30 кг извести. При этом образуется до 1,5 т красного шлама при гидрохимической переработке и 2,5 т при - спекании боксита с известью. Остающиеся шламовые отходы перекачиваются в шламохранилища. Общей спецификой принятых в настоящее время технологий переработки бокситов являются достаточно значительные потери глинозема и щелочи в составе отвальных красных шламов[214]. Так, только на Богословском алюминиевом заводе с мощностью производства по глинозему 1 млн.т/год потери глинозема с КШ достигают 150 тыс.т/год, а щелочи - около 50 тыс.т/год. В целом, на шламохранилища двух уральских заводов (БАЗ и УАЗ) ежегодно поступает более двух с половиной миллионов тонн красных шламов, которые содержат

большие количества полезных компонентов и, кроме того, оказывают негативное воздействие на окружающую среду.

В последние годы в мировой практике получили развитие в основном два подхода, по решению задач по утилизации КШ. Первый подход, в основе которого закладывается пирометаллургический процесс, направленный на извлечение соединений железа для черной металлургии и компонентов для производства стройматериалов. Данный подход характеризуется значительной трудо- и энергоемкостью и требует больших капитальных затрат [212]. Указанное направление может быть достаточно выгодным при определённых характеристиках красного шлама. Например, на глиноземном заводе в г. Пин-Го (КНР) организована переработка сухого красного шлама методом магнитной сепарации объёмом более 150 тыс. тонн в год с получением железорудного концентрата. Однако низкое содержание магнетита и большое содержание щелочи в уральских красных шлаках требуют проведения дополнительных операций перед магнитной сепарацией, что резко ухудшает экономические показатели процесса [211;213]. Кроме того, при дальнейшей пирометаллургической переработке не предусматривается извлечение ряда ценных элементов, содержащихся в шламе.

Второй подход объединяет гидрохимические способы, в основе которых лежат гибкие технологии блочного типа. Такой подход в зависимости от запроса рынка позволяет манипулировать отдельными блоками технологии – увеличивать или уменьшать объёмы выпуска требуемого продукта или переходить на другие номенклатуры продукции. Следует отметить, что первоначально гидрохимический способ в основном базировался на использовании концентрированных минеральных кислот для первичного вскрытия основной массы красного шлама. Этот подход не получил должного развития вследствие трудностей, связанных с извлечением целевых компонентов и появлением широкого спектра трудноразделяемых продуктов, которые образуются в результате протекания ряда побочных кислотных реакций.

Абсолютно другой гидрохимический подход, разработанный в рамках настоящей работы, основан на использовании эффектов гипер-карбонизации красных шламов отходящими газами печей кальцинации. Его отличительной особенностью является хорошая совместимость с основным технологическим процессом глиноземного производства.

Следует отметить, вплоть до настоящего времени проблеме доизвлечения глинозема и щелочи из КШ практически не уделялось внимания. Вероятно, это связано с общим мнением, согласно которому считается, что из бокситов, перерабатываемых в байеровском процессе, извлекается максимально возможное количество глинозема, а неизбежные потери каустической щелочи можно компенсировать возвратом подшламовой воды из шламохранилища [60-62]. На самом деле остаточные концентрации глинозема и каустической щелочи в отвальном красном шламе – это результат не высокой эффективности работы технологии переработки боксита, которая сильно зависит от сорта боксита и строгого выполнения установленных технологическим регламентом параметров технологического процесса.

3.3.2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования, представленные в настоящей главе, были проведены с целью изучения возможностей доизвлечения глинозема и каустической щелочи из красного шлама и минимизации их потерь. Для решения этой проблемы использовали подход, основанный на интенсификации автоклавного выщелачивания в присутствии, дополнительно вводимого, гидроксида/оксида кальция. В качестве объекта исследования выбран гидрохимический красный шлам Богословского алюминиевого завода следующего химического состава (мас.%): 45.1 Fe₂O₃, 13.8 Al₂O₃, 9.3 SiO₂, 11.0 CaO, 3.0 Na₂O, 4.6 TiO₂, 1.1 MgO, 0.7 P₂O₅, 28 влага (H₂O). Удельная плотность сухого красного шлама равна 3.3 г/см³. Данные по

технологическим потерям глинозема и каустической щелочи (Na_2O) с отвальным красным шламом на Богословском алюминиевом заводе за последние 6 лет представлены на рисунке 3.6. Известно, что колебания содержания компонентов в жидкой фазе зависят от кратности промывки шлама, технологического состояния промывателей и концентрация щелочи в подаваемой на промывку горячей воде. Содержание компонентов в твердой фазе в основном зависит от минералогического состава бокситов. При этом замечено, что чем больше в них соединений кремния и титана, тем больше теряется глинозема и щелочи. Причиной проявления такой закономерности является образование новых фаз в процессе автоклавного выщелачивания боксита. Существенными факторами также являются температурный режим и продолжительность процесса автоклавного выщелачивания, дозировка извести, температурный режим промывателей красного шлама и др. Известно, что красный шлам очень плохо отмывается от алюминатного раствора, несмотря на многократность промывных операций, что тоже является причиной потерь глинозема и каустика с красным шламом.

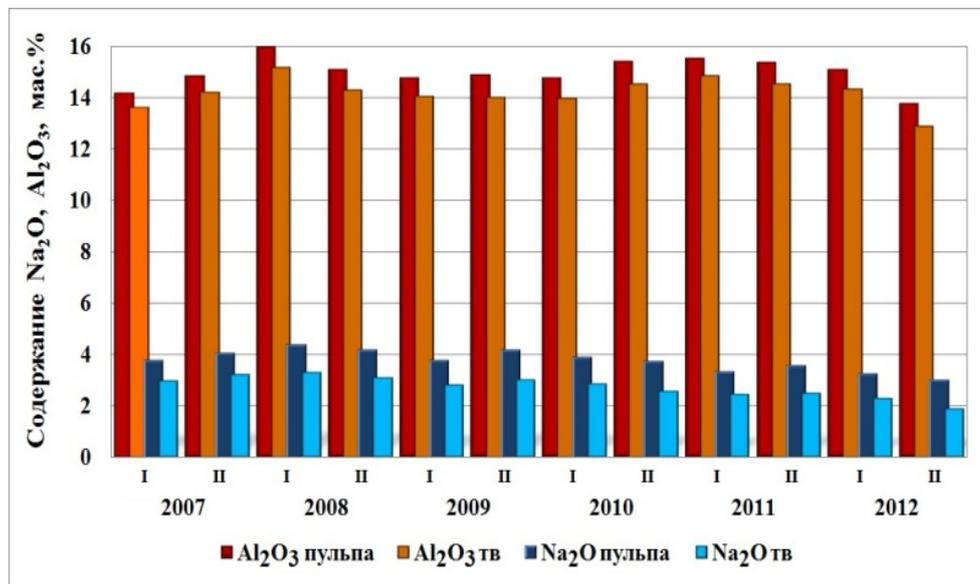


Рисунок 3.6 - Содержание компонентов в пульпе и твердой фазе красного шлама Богословского алюминиевого завода по полугодиям 2007-2012 гг.

Экспериментальные работы по выщелачиванию «байеровского» красного шлама БАЗ проводили в автоклаве (Parr 4560, США, объем 450 см^3 ,

скорость перемешивания 100 об/мин) в интервале температур 200-280°С, с возможностью дополнительного введения кальция при соотношениях $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0\div 6$, концентрации раствора 40-50 мас.% NaOH и Ж:Т=1:1. Для сравнения параллельно проводилось спекание в муфеле при тех же соотношениях извести и щелочи. Время и температура спекания варьировались в интервалах 1-4 ч и 250-280°С, соответственно. Результаты по извлечению глинозема при автоклавной обработке и спекании компонентов в муфельной печи в зависимости от соотношения дополнительно введенного CaO к содержанию SiO_2 в шламе представлено на рисунке 3.7.

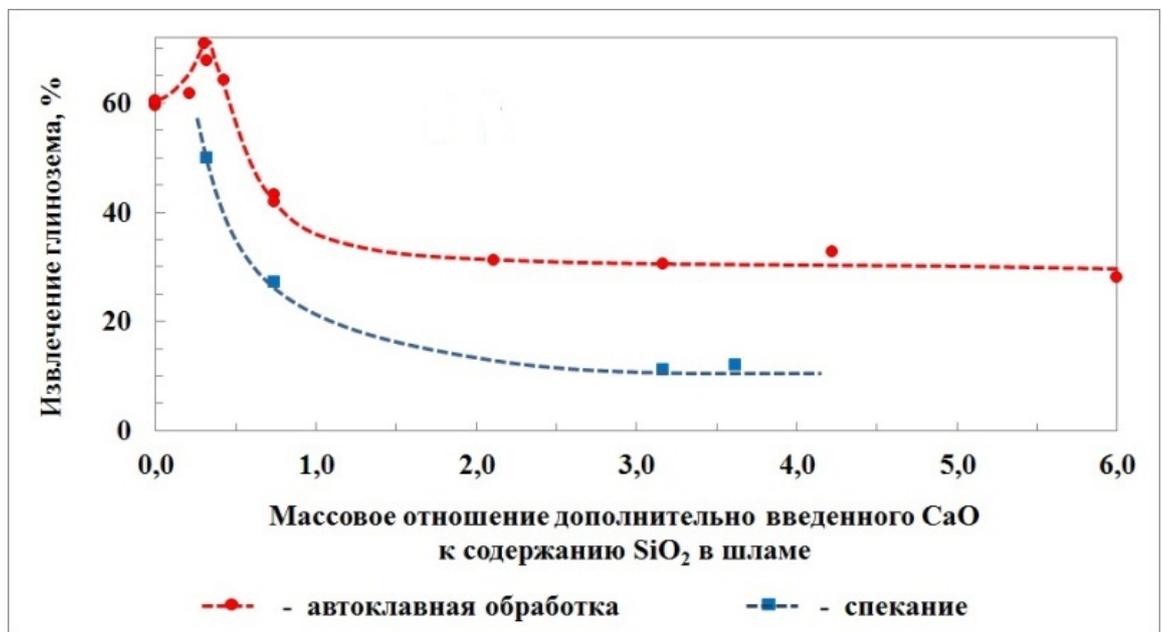


Рисунок 3.7- Извлечение глинозема (%) при варьировании массового соотношения дополнительно введенного CaO к содержанию SiO_2 в шламе, $T=250^\circ\text{C}$.

Выщелачивание глинозема из обработанного шлама проводили 10%-ным раствором щелочи, а также только водой. При выщелачивании только водой, результаты извлечения были значительно хуже. Отношение Ж:Т при промывке было принято 4:1. После выщелачивания 10%-ным раствором NaOH проводили двукратную промывку горячей водой. После этого пульпу

разделяли центрифугированием (1000 об/мин) либо вакуумным фильтрованием. Результаты по разделению фаз в обоих случаях совпадали.

Было установлено, что при автоклавной выдержке красного шлама в течении 1 часа при температуре 250°C, наибольшее извлечение глинозема (более 70% от исходного содержания), включая промывные воды, достигнуто при массовом соотношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,3$, доведённого за счет дополнительного введения CaO .

Дальнейшее повышение концентрации раствора или увеличения дополнительно вводимого соединения кальция, приводит к заметному снижению извлечения глинозема, а увеличение температуры обработки до 280°C добавляет извлечение глинозёма лишь на 7%. Без добавки извести, при 250°C и выдержке в течение 2 ч суммарное автоклавное извлечение глинозёма из КШ находилось в пределах 59.5 - 60.5 %, а количество Al_2O_3 и CaO в конечном промытом шламе составляло 2.6 и 11.2 мас.%, соответственно. Увеличение времени выдержки шлама в автоклаве до 4 ч, как в присутствии дополнительно введенного CaO , так и только при воздействии на него щелочи (50% р-р NaOH), т.е. без добавок извести в КШ, не привело к увеличению извлечения глинозема из испытуемого образца.

В работах на другом блоке, где разрабатывалась основная технология по извлечению скандия из отвального красного шлама (опытный участок Богословского алюминиевого завода) проводились эксперименты по карбонизации шламовой пульпы отходящими газами печей спекания боксита [202]. Полученный в результате карбонизированный красный шлам (КШК) также был подвергнут автоклавной обработке при тех же условиях, что были изложены выше для необработанного отвального красного шлама. Анализ результатов по извлечению глинозема при автоклавной обработке шламов показывает одинаковое поведение КШ и КШК, как в условиях отсутствия, так и при введении дополнительного количества извести ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.7$) (рисунок 3.8). Полученные результаты позволяют спланировать последовательность работ блочных технологических схем таким образом,

чтобы извлечение ценных компонентов из отвального шлама было максимальным [202].

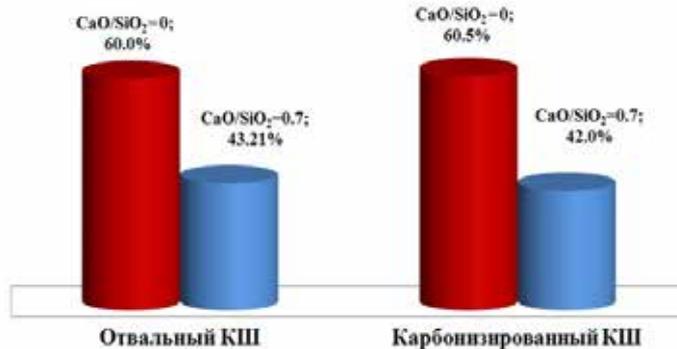


Рисунок 3.8 - Извлечение глинозема (%) при автоклавной обработке шламов отвального и карбонизированного при разных соотношениях введенного CaO к содержанию SiO₂ в шламе.

3.3.3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ФАЗОВЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ КРАСНОГО ШЛАМА

Результаты исследования показали, что в процессе выщелачивания красного шлама происходят сложные гетерогенные реакции взаимодействия алюмоферросиликатных фаз с едкой щелочью и гидроксидом кальция. Лимитирующими стадиями, как и при выщелачивании боксита [215], могут быть химическая, внешнедиффузная, внутридиффузная или кинетическая области протекания процесса. В первый момент процесс лимитируется внешне - диффузными стадиями химического взаимодействия частиц, а затем процессы химического превращения и извлечения глинозема перемещаются во внутреннюю область частиц шлама. При высоких температурах процесс лимитируется диффузной стадией. Использование повышенной температуры при выщелачивании боксита опробовано на Уральском алюминиевом заводе [216]. Нагрев проводили в диапазоне до 225°C с помощью водяного пара (2.8 МПа, 300°C), а затем дальнейший нагрев пульпы до температуры 268°C осуществляли острым паром (9МПа, 320°C). Установлена оптимальная

концентрация вводимого оксида кальция ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,3$), при установленной концентрации кремнезема, достаточная для максимального извлечения глинозема из КШ в условиях приемлемых для существующих заводов.

На основании данных рентгенофазового анализа шламов (рисунок 3.9), полученных при выщелачивании глинозема в присутствии извести, показано, что высокотемпературная автоклавная обработка крепким щелочным раствором (40-50%-NaOH) приводит к высвобождению алюминат-иона за счет разложения 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. Установлено, что при введении 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 $\text{Ca}_{2,93}\text{Al}_{1,97}(\text{Si}_{0,64}\text{O}_{2,56})(\text{OH})_{9,44}$ и гидрогранат $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$. При этом в условиях максимального извлечения глинозема (отношение дополнительно введенного $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,3$) в шламе не происходит формирования одной структуры Al-содержащих фаз, а их общее содержание не превышает 25 мас.%. Остальное содержание (около 75%) в шламе приходится на гематит Fe_2O_3 (рисунок 3.9b). Замещение натрия на кальций можно объяснить отсутствием Na-содержащих фаз на рентгенограмме. Результаты химического анализа шламовых остатков подтверждают уменьшение содержание Na_2O до 0,5-0,8 мас.%. В осадках фиксируются фазы: $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

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 суммарном количестве более 40 мас.%.

$$\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0,87}\text{Al}_{0,13})_2(\text{SiO}_4)_{1,65}(\text{OH})_{5,4}$$

$$\text{Ca}_{2,93}\text{Al}_{1,97}(\text{Si}_{0,64}\text{O}_{2,56})(\text{OH})_{9,44}$$

Дальнейшее увеличение соотношения CaO/SiO_2 до 2.1 и более понижает извлечение глинозема до 30% и увеличивает спектр кальций - алюминатных фаз в шламе при суммарном их содержании около 70 мас.% (рисунок 3.9d). Большая доля (26 мас.%) приходится на более устойчивый гидрогранат

постоянного состава $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$. В приблизительно таком же 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.

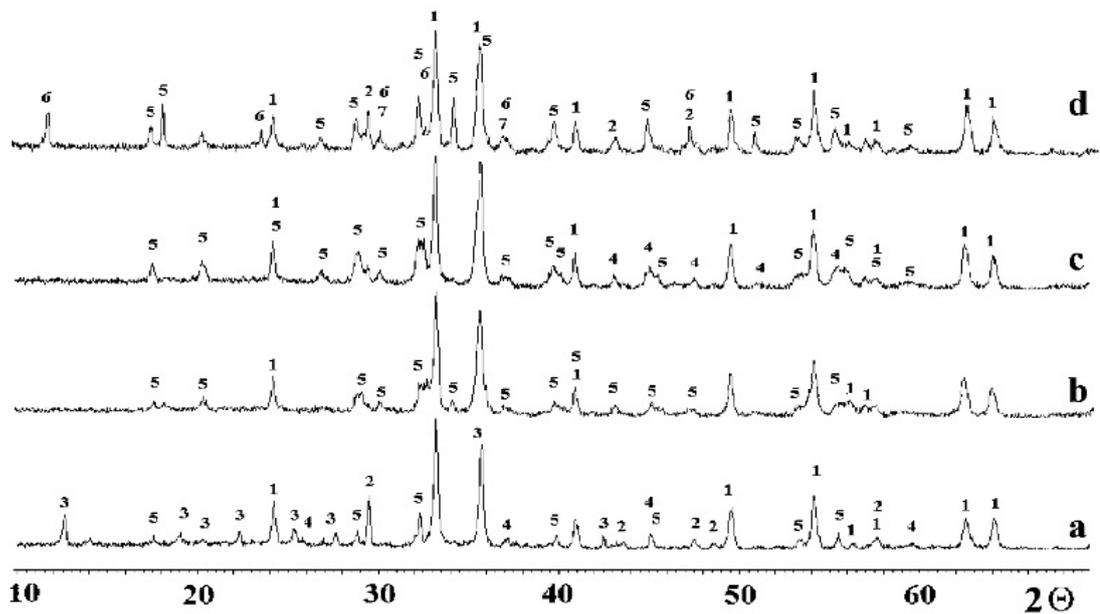


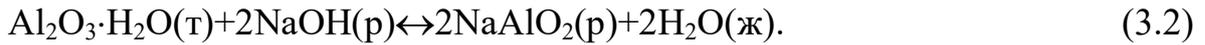
Рисунок 3.9 - Рентгенограммы шламов исходного – *a* и обработанного при соотношениях $\text{CaO} / \text{SiO}_2$: 0.3 – *b*, 0.7 – *c* и 2.1 – *d*.

Фазовый состав: **1** – гематит Fe_2O_3 ; **2** – кальцит CaCO_3 ; **3** – шамозит $(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg})_3 \cdot [(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot (\text{Fe}, \text{Mg})_3(\text{O}, \text{OH})_{6,4}$; **4** – натрий гидроалюмосиликат $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$; **5** – кальций-алюмосиликаты составов $\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$, $\text{Ca}_{2.93}\text{Al}_{1.97}(\text{Si}_{0.64}\text{O}_{2.56})(\text{OH})_{9.44}$, $\text{Ca}_3\text{FeAl}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$, $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$; **6** – $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$; **7** – CaAl_2O_4 .

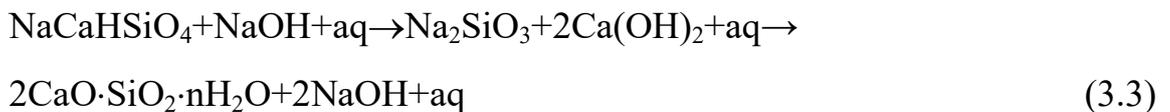
Таблица 3.7 Составы шламов после гидрохимического выщелачивания глинозема при разных соотношениях CaO/SiO_2 .

Идентифицированные фазы в шламах, мас. %	КШ (исходн.)	Соотношение CaO/SiO_2 при выщелачивании глинозема		
		0,3	0,7	2,1
Гематит Fe_2O_3 +рутил TiO_2	50	72	52	29
Кальцит CaCO_3	23	0	0	11
Байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$	4	0		
Шамозит $(\text{Fe,Al,Mg})_3 \cdot [(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot (\text{Fe,Mg})_3(\text{O,OH})_{6,4}$	18	4	7	0
Гидроалюмосиликатнатрия $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$	5	0	0	0
Кальций-алюмосиликаты составов: $\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$, $\text{Ca}_{2.93}\text{Al}_{1.97}$, $(\text{Si}_{0.64}\text{O}_{2.56})(\text{OH})_{9.44}$, $\text{Ca}_3\text{FeAl}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$, $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$	0	24	29	26
Алюминаты кальция составов: $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$; CaAl_2O_4 .	0	0	12	34

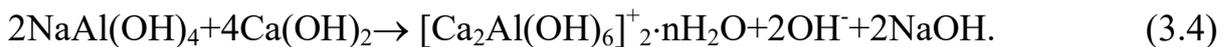
Механизм взаимодействия можно объяснить протеканием следующих реакций. Гидроксид кальция интенсифицирует разложение алюможелезистых и алюмосиликатных соединений. Алюмогетит ($[\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}]_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), шамозит $((\text{Fe,Al,Mg})_3 \cdot [(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot (\text{Fe,Mg})_3(\text{O,OH})_6)$ и натрийалюмосиликат (содалит) $(\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)$ превращаются после ряда промежуточных реакций в $\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и NaCaHSiO_4 [217]. Образовавшийся гидрат ферроалюмосиликата кальция не взаимодействует с 7%-ным раствором NaOH , поскольку разрушение этого соединения идет в более жестких условиях – при температуре выше 200°C и концентрации каустической щелочи более 40%. Относительно алюминиевых минералов, типа бемит-диаспор, известно, что их взаимодействие с раствором NaOH происходит согласно реакции:



При высоких концентрациях щелочи 21.1-38.5 мас.% Na_2O содержание Al_2O_3 в растворе снижается с 15.5 до 0.65% с увеличением каустического модуля с 3.24 до 97.43. Состав твердой фазы в этом интервале соответствует $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [218]. Избыточное количество извести снижает степень извлечения Al_2O_3 , т.к. наряду с образованием силикатов кальция:



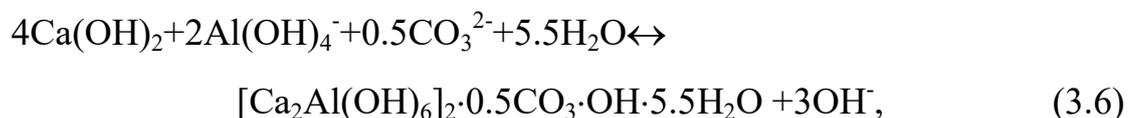
образуются алюминаты кальция, устойчивые в щелочных растворах при более низких температурах:



Гидроалюминаты кальция, образующиеся по реакции (3.4), способны встраивать анионы неорганических кислот в промежуточные слои кристаллической решетки. Причем, ион CO_3^{2-} наиболее предпочтителен в роли нейтрализующего противоиона. Вероятность внедрения анионов в решетку гидроалюмината данным [213;217;219] изменяется следующим образом :



Кроме того, производственные растворы богаты карбонатным ионом, которые способствуют формированию в них метастабильных гидрокарбоалюминатов кальция, легко переходящих в более стабильный трехкальциевый гидроалюминат при повышенных температурах и щелочности пульпы [220]. Высокая концентрация гидроксид - ионов смещает реакцию влево:



а повышенные концентрации алюминат- и карбонат- ионов способствуют образованию гидрокарбоалюмината кальция. Это соединение стабильно при температурах близких к комнатной, а при 80°С и выше интенсивно идет его каустификация [217]. Близкие данные, полученные автоклавным выщелачиванием красного шлама на Павлодарском алюминиевом заводе, приводятся в работе [218]. В сильнощелочной среде при 280°С и высоком значении каустического модуля в осадок выделяется фаза натриево-кальциевого гидросиликата, причем установлено, что в осадке также присутствуют железистый гидрогранат $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$, гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 , а весь кремний байеровского КШ связан в нитрий-кальциевый гидросиликат состава $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Проведенные исследования позволили разработать технологическую схему дополнительного извлечения глинозема и каустической щелочи из отвального красного шлама. Встроенная дополнительная технологическая ветвь не влияет на работу уже существующей линии автоклавного выщелачивания, и может рассматриваться в качестве самостоятельного технологического блока переработки (рисунок 3.10).

Следует также отметить, что данный блок может работать в автономном режиме. Лишь на начальном этапе запуска необходимо осуществляться забор небольших количеств КШ для дополнительной обработки, а затем, обработанный соответствующим образом красный шлам, может направляться потребителю или возвращаться обратно в шламовый поток. Дополнительно извлеченные полезные компоненты не только пополняют алюминатный раствор, но и вследствие уменьшения их количества в шламе, не оказывают столь негативного влияния на темп проведения процесса карбонизационного выщелачивания. В результате, только на одном заводе (БАЗ филиал ОАО СУАЛ) можно дополнительно получить до 200 тыс.т глинозема в год, не прибегая к привлечению сверхнормативных аппаратурных мощностей.

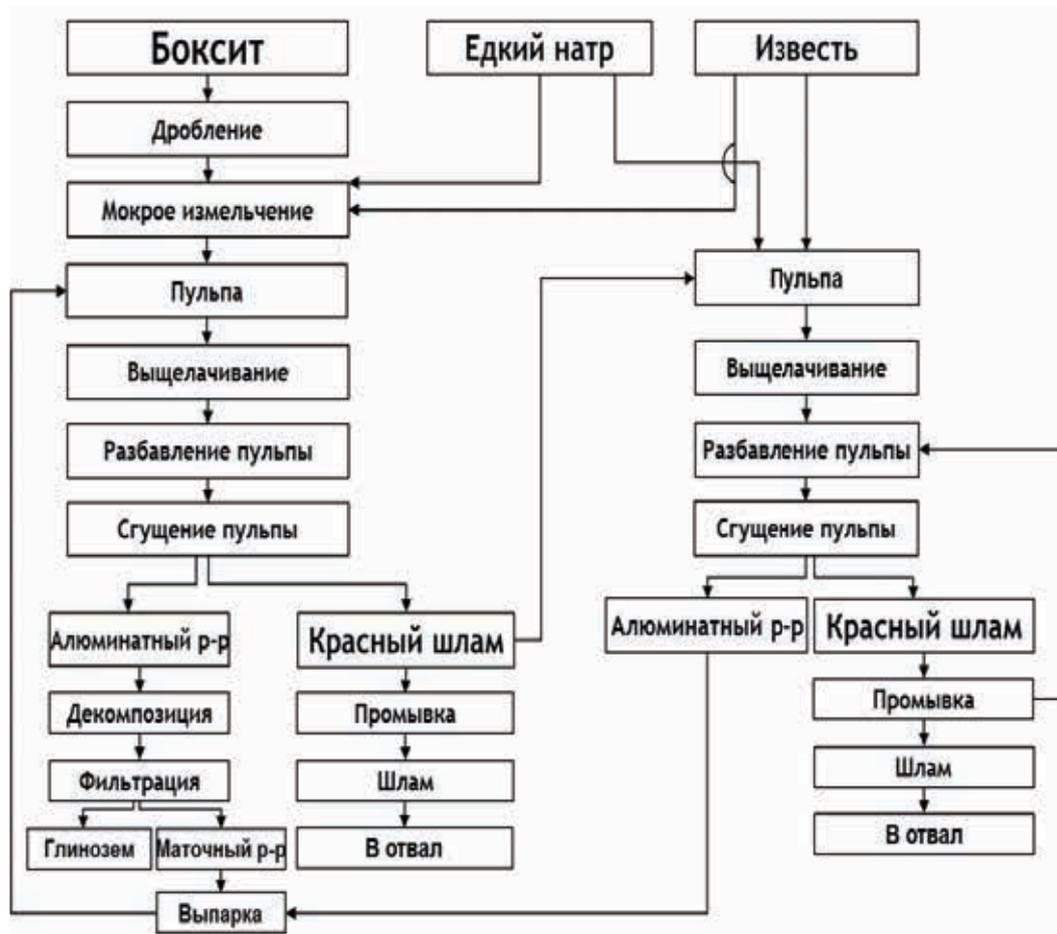


Рисунок 3.10 - Технологическая схема автоклавного выщелачивания с блоком дополнительной обработки красного шлама.

3.4 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Проведением экспериментальных исследований отвального красного шлама были определены данные индивидуальных свойств объекта и его поведения в различных средах, которые необходимы для проведения подготовительных операций. Экспериментальному исследованию подверглись такие характеристики красного шлама, как фильтруемость и возможность разделения фазовых составляющих пульпы отвального красного шлама с использованием гидроциклонов, данные о которых отсутствует литературе. Такие данные необходимы для подготовки красного шлама к следующим этапам исследования, поскольку недостаточная полнота отделения твердой фазы шлама от жидкой может оказать негативное влияние

на процессы взаимодействия отдельных компонентов шлама с продуктивным раствором. Были установлены оптимальные условия проведения указанных процессов, подходящий тип аппаратов и необходимый набор вспомогательных материалов.

2. Проведенные исследования показали, что гидрохимический шлам глиноземного производства может быть использован в качестве промежуточного продукта для дополнительного извлечения глинозема и каустической щелочи, уменьшая их безвозвратные потери с отвальным шламом. Экспериментально установлены фазовые составляющие, в которых концентрируются остаточный глинозем и каустическая щелочь в отвальном красном шламе. Также, установлены реакции, определяющие механизм перевода глинозема и каустической щелочи в алюминатный раствор при проведении специальной обработки красного шлама.

3. Полученные результаты исследования рекомендованы для реализации в качестве первого блока в новой технологии переработки отвального красного шлама. По существу данный блок является самостоятельной линией с возможностью дополнительного ввода концентрированной щёлочи и извести, работа которой позволит извлечь из КШ в раствор до 70% содержащегося в нем глинозёма и резко уменьшить (с 4 до 1%) потери Na_2O со шламовым остатком. Максимальное доизвлечение глинозёма в лабораторных условиях наблюдается при температуре 250°C , при продолжительности процесса – один час, концентрации щелочи не менее 450 г/дм^3 и дозировке оксида кальция, исходя из соотношения $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 0.3$.

4. Автоклавная обработка предварительно карбонизированного красного шлама при тех же условиях, при которых обрабатывался исходный шлам, показал аналогичные результаты. Использование данного метода может существенно усилить эффект извлечения глинозема из техногенного сырьевого ресурса.

Глава 4 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ ОТВАЛЬНОГО КРАСНОГО ШЛАМА

В последнее время наблюдается нарастание объёмов производства / потребления редких и редкоземельных металлов, в которых остро нуждается современная промышленность [97]. Одним из важнейших металлов постиндустриального развития является скандий. В настоящее время цена на отдельные марки оксида скандия достигает 5000\$/кг, поскольку существующие технологические и ресурсные возможности уже не способны удовлетворить реальный спрос.

4.1 ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО ШЛАМА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ

В литературном обзоре диссертационной работы представлены разработанные к настоящему времени подходы к извлечению скандия из отвального красного шлама. Такой интенсивно исследованный способ, как пирометаллургическая переработка красного шлама (в различных вариантах исполнения) предусматривает предварительную восстановительную плавку для предварительного извлечения основного компонента (железа). Далее, образующийся силикатный шлак сложного состава перерабатывается с извлечением отдельных соединений. Высокая энергоёмкость и превышение затратной части на переработку красного шлама над предполагаемым доходом от реализации продуктов извлечения, делает предложенную технологию недостаточно рентабельной.

Эффективность известных гидрохимических и сорбционных способов полностью зависит от полноты предварительного вскрытия красного шлама концентрированными минеральными или органическими кислотами. Эти подходы, успешно применяемые для переработки различных комплексных, радиоактивных и полиметаллических руд, оказались, на самом деле, малоэффективными в условиях переработки отвального красного шлама.

Использование высококонцентрированных кислотных растворов, приводит к образованию сильного солевого фона, который существенным образом затрудняет не только извлечение скандия, но и других компонентов. Непосредственное использование различных экстракционных или ионообменных методик для извлечения нужных химических компонентов, приводит к усложнению технологической последовательности, делает процессы извлечения многостадийными и сложными в промышленных условиях. Кроме того, принудительный перевод основной массы отвального красного шлама из щелочной среды в кислую, порождает дополнительные проблемы, поскольку при этом образуются дополнительные отходы (кислотные шламы), для которых нужно будет строить отдельные шламохранилища, построенных на совершенно иных принципах и характеристиках.

Из всех рассмотренных подходов, наиболее привлекательным и перспективным, представляется содощелочной способ выщелачивания скандия непосредственно из красного шлама. Этот технологический подход лишен практически всех недостатков, присущих выше рассмотренным способам. Крайне важным аспектом является его полная совместимость и аппаратная унификация с основным производством, а также возможность совместного использования всех технологических коммуникаций. Учет особенностей химического взаимодействия компонентов красного шлама с содощелочным раствором позволяет в максимально полной степени использовать механизмы реакций образования сложных карбонатно-гидрокарбонатных комплексов скандия и сопутствующих его химических аналогов. Можно ожидать, что углубленное изучение поведения скандия и других компонентов красного шлама при больших значениях щелочного модуля и условий высокого уровня карбонизации позволит создать эффективную технологию переработки шлама с извлечением скандия.

Следует отметить, что скандий и другие ценные компоненты являются представителями микроколичественного сегмента и составляют сотые доли

процентов объема красного шлама. По этой причине первоначальные исследования были направлены для решения вопроса, связанного с разработкой методики предварительного концентрирования скандия в составе промежуточного продукта, чтобы затем получать скандий из него, а не перерабатывать весь объем отвального красного шлама. Для того, чтобы убедиться, что такой подход может быть перспективным, проводились соответствующие исследования.

4.2 ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ СКАНДИЯ ПРИ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ И КАВИТАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ШЛАМОВУЮ ПУЛЬПУ

В настоящее время в литературе отсутствует единое мнение относительно кристаллохимических особенностей поведения скандия в бокситах. Имеется широко распространенное мнение, согласно которому «скандий в бокситах связан с алюминием, окисным и закисным железом, которые входят в состав диаспора, бемита, каолинита, гематита и хлоритов» [85;225]. Однако некоторые авторы, например В.Н.Лавренчук, полагают, что «скандий не входит ни в диаспор, ни в бемит. ...Возможно, скандий входит в решетку шамозита» [85]. Отсутствие соответствующих данных приводит к необходимости эмпирического подбора условий выщелачивания при изменении состава бокситового сырья. Обнаружено, однако, что общей особенностью автоклавного выщелачивания (температура 235°C, время 2 ч, концентрация каустической щелочи не менее 300 г/дм²) является практическое отсутствие скандия в алюминатном растворе его перераспределение, вследствие поверхностной и флокулярной сорбции частицами шлама, содержащих гематит, гидроксиды железа, алюмосиликаты кальция и натрия, кремнезем и другие соединения (рисунок 4.1).

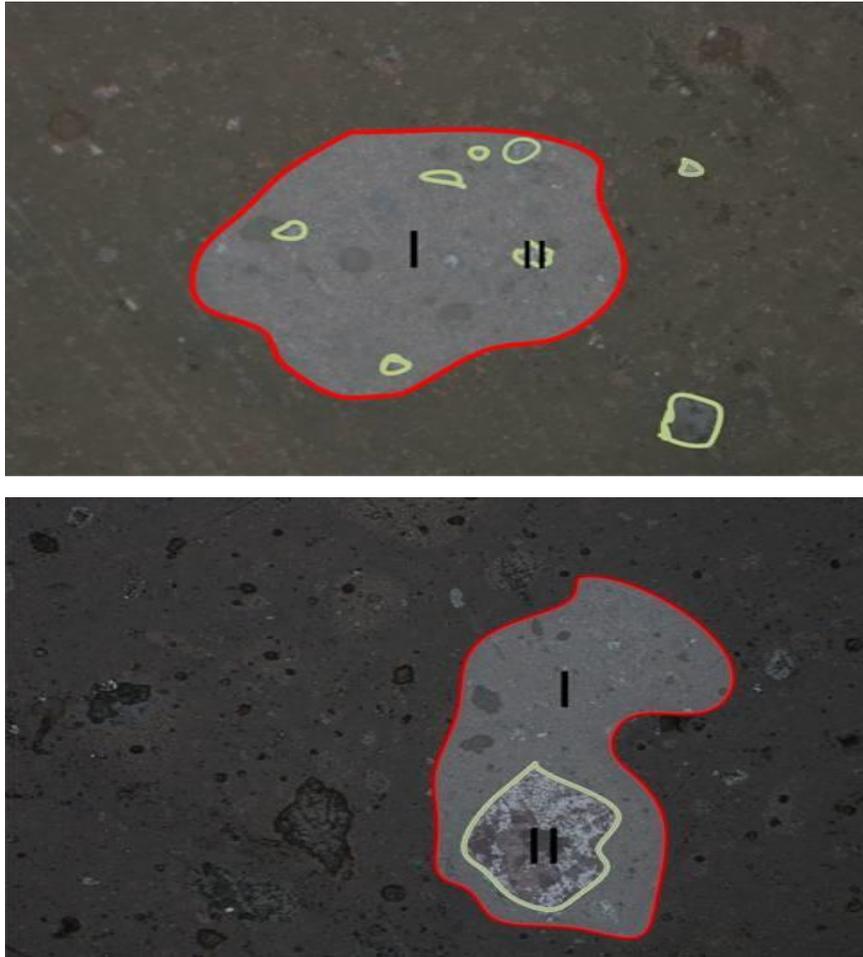


Рисунок 4.1 – Микрофотографии (x1000) исходного красного шлама (полированные шлифы, отраженный свет): гематит и гидроксиды железа (II) совместно с алюмосиликатами, глиноземом и кремнеземом образуют флокулы (I).

Наиболее правдоподобной выглядела информация о том, что скандий в основном сосредоточен в железосодержащих фазах. Для подтверждения данного заключения были проведены экспериментальные исследования по магнитной сепарации красного шлама с целью получения промежуточного продукта (железного концентрата с 45-50% железа), обогащенного скандием. Эксперименты были выполнены в ОАО «Уралмеханобр» с использованием комплекса методов дезагрегации и гравитационного обогащения [191]. Общее содержание минералов железа в пробах красного шлама составляло 53%, причем 15% было представлено шамозитом ($\text{FeAl}[\text{AlSi}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_6]$). В

кристаллической решетке шамозита часть железа замещена марганцем и магнием. Результаты анализов показали, что содержание скандия в пробе железного концентрата достигает 140 ± 10 г/т. Минералогические компоненты концентрата для фракции с содержанием железа 50,64% включают гематит -46, шамозит -30, гетит -5, карбонаты -12 и алюмосиликаты -7 мас.%. А выход концентрата с содержанием железа $46,3 \div 50,64$ составил $\leq 6,3\%$ [191]. Поскольку исходное содержание скандия в исходном красном шламе составляет 120 ± 10 г/т, то можно отметить, что фракционное концентрирование скандия проявляется в незначительной мере. Общее извлечение скандия в пересчете на 1 тонну исходного красного шлама составит, г/т : $140 \cdot 0,15 \cdot 0,06 = 1,3$.

Дополнительно нами были проведены эксперименты по магнитному обогащению красного шлама на опытной установке Качканарского ГОКа (г. Нижний –Тагил). Сепарации была подвергнута пульпа шлама с Ж : Т = $4,0 \div 5,0 : 1$. В составе жидкой фазы было $2 \div 3$ г/дм³ Na₂O. Твердая фаза, состоящая преимущественно из фракции -80 мкм, имела состав, мас.% : 44,5 Fe₂O₃; 2,26 Na₂O; 14,6 CaO; 13,9 Al₂O₃; 7,3 SiO₂; 4,19 TiO₂; 3,4 SO₃. Исходное содержание Sc₂O₃ = 120 г/т. Потери при прокаливании (ппп) составляли 10%. Содержание оксида скандия в магнитном концентрате достигало 300 г/т при $400 \div 600$ эрстед, а затем снижалось до $200 \div 180$ г/т при напряженности магнитного поля $2000 \div 5000$ эрстед. Происходит такое потому, что при умеренных напряженностях магнитного поля увеличивается выход магнетита, в состав которого входит FeO. С ростом напряженности магнитного поля, выход магнитной фракции увеличивался в 2,5 раза, а общее извлечение скандия возрастает от 15% до 25%. В целом, однако было обнаружено, что содержание скандия в магнитном концентрате снижается пропорционально снижению доли высокомагнитной фракций (таблица 4.1).

Таким образом, нами установлено, что максимальное концентрирование скандия в магнитном концентрате происходит при средней напряженности магнитного поля.

Выход концентрата не превышает 5÷6 % от использованной массы КШ, и с каждой тонны шлама, прошедшей через магнитный сепаратор, в концентрат выделяется примерно 3,0 г скандия. Концентрат, полученный с использованием полиградиентного магнитного сепаратора 226-СЭ, производства «Механобр» (рисунок 4.2.), после фильтрования на фильтр - прессе характеризуется влажностью не более 25%, содержанием глинозема = $0,8 \div 0,9$ г/дм³ и пониженным содержанием щелочи = 1,0 г/дм³.

Таблица 4.1 - Влияние магнитного поля на концентрирование скандия при проведении двукратной сепарации

№ п.п	Напряж. магн. поля, Н, эрст.	Содержание основных компонентов, масс.%					Содер. Sc, %	Выход магнит. фракц, %	Сумм. перевод Sc в конц.
		Fe ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃			
1	Исх.к-т	38,5	8,6	5,8	14,3	0,012	-	-	-
2	400	63,5	1,30	25,0	1,8	0,030	250	5,0	15
3	600	64,1	1,40	22,5	1,9	0,031	258	5,5	17
4	1000	61,5	1,45	17,0	3,5	0,028	220	7,5	21
5	1200	56,8	1,55	15,3	4,9	0,023	192	9,0	20,7
6	2000	52,7	2,8	14,2	5,2	0,020	166	12,0	24
7	5000	51,0	4,5	13,5	6,5	0,018	150	14,0	25

Примечание: Наиболее богатой по железу является фракция концентрата ($Fe=63,5\%$), а наиболее бедной - фракция №7, где содержание железа составляет 51,0%. Шамозит и гематит в магнитном поле не разделяются [191].

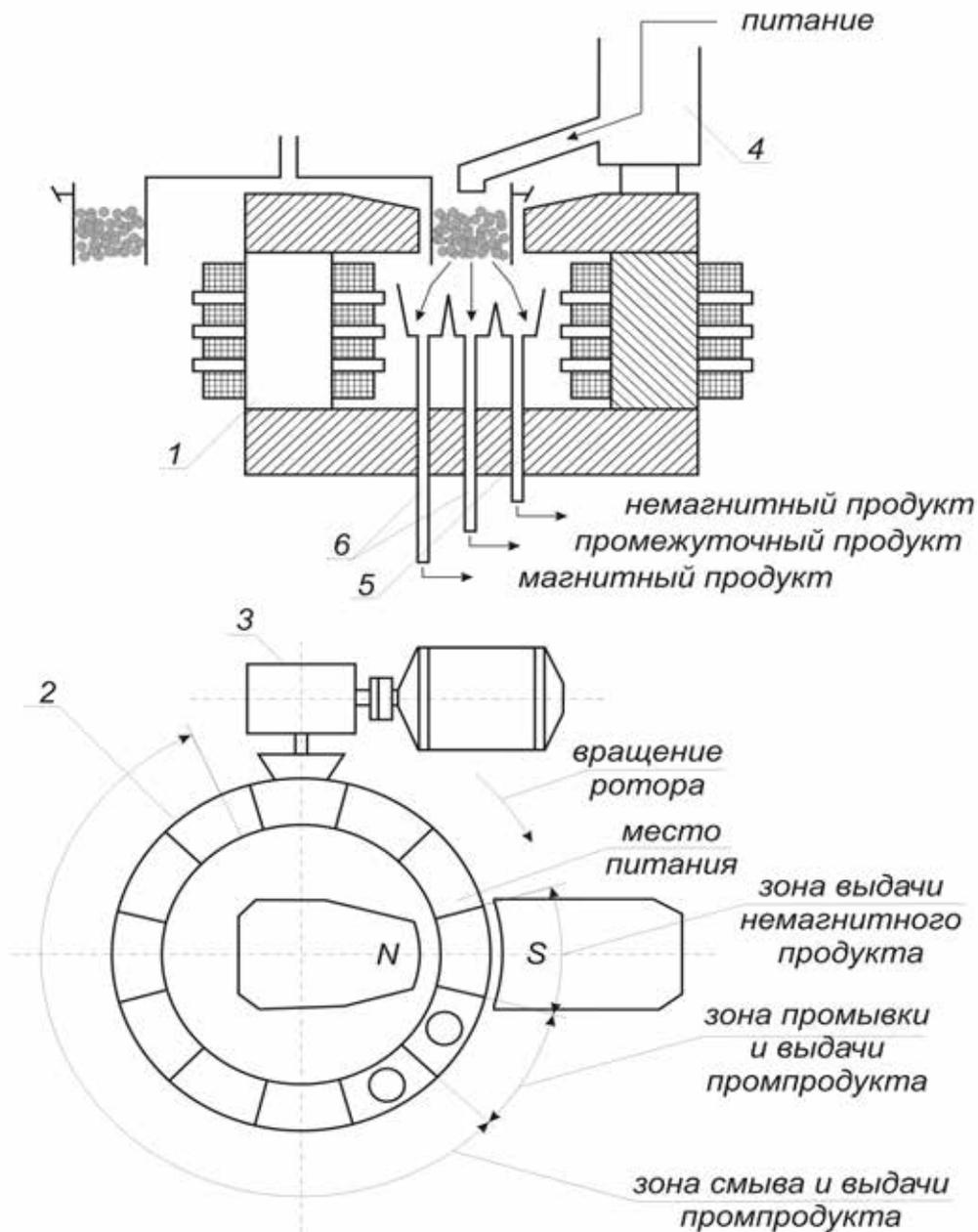


Рисунок 4.2 - Схема магнитного сепаратора 226-СЭ:

1-корпус сепаратора; 2-место питания шлама; 3-механизм вращения ротора; 4-патрубок питания; 5-патрубок слива магнитного продукта; 6-патрубки слива промежуточного и немагнитного продуктов, соответственно;

Предполагалось, что использование магнитного концентрирования может значительно сократить расход химических реактивов и повысить эффективность технологии. Однако полученные результаты не дают оснований для использования таких сложных работ.

Также для интенсификации процесса извлечения скандия пульпу красного шлама подвергали кавитационному воздействию. Кавитационную активацию исходного красного шлама проводили с использованием гидроударной кавитационной установки (рисунок 4.3.), которая часто используется для обработки бокситовых руд. Для изготовления активатора использовали насос ПА-100-170/40 с потребляемой мощностью 75 кВт, бак-мешалку (300 дм³), гидроциклон (вх. \varnothing 50, вых. \varnothing 40 и 12 мм), емкости (150 и 50 дм³), гибкие трубопроводы и запорную арматуру. Применение кавитационной обработки позволяет перевести до 15-17% скандия, от исходной его концентрации в шламе (110 г/т), в технологический раствор (5%-гидрокарбонатный раствор при 45°C) [164].

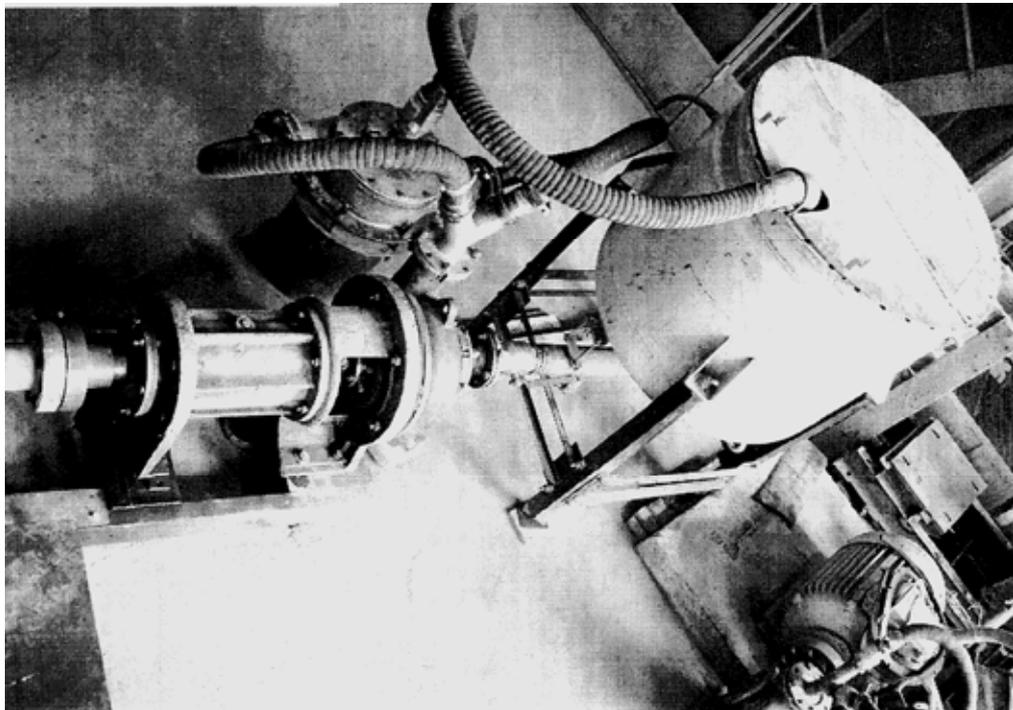


Рисунок 4.3 - Гидроударная кавитационная установка (ОАО «ВНИИМТ» г. Екатеринбург).

Степень кавитационного воздействия оценивалась по смещению положения пиков рентгеновской дифракции фаз, входящих в состав КШ. При кавитационной обработке существующие в пульпе КШ флоккулы подвергаются разрушению по мере накачивания дополнительной энергии. Это подтверждается повышением дисперсности пульпы и увеличением выхода железосодержащего концентрата при последующей мокрой магнитной сепарации шлама.

Эффективное использование кавитационного воздействия отмечается в работе [226], где кавитационно-карбонизационную обработку пульпы шлама проводили в ультразвуковой ванне «САПФИР 1,3 ТТЦ» с нагревом. Было установлено, что в результате возникновения интенсивных кавитационных пульсаций происходит гидрохимическое и термическое разрушение адсорбционно-сольватных слоев и последующее диспергирование твердых частиц шлама (рисунок 4.4). Возникающее при этом явление агрегативной неустойчивости частиц, обладающих избыточной поверхностной энергией, способствует возникновению проницаемости внешних слоев твердых частиц шлама при последующей карбонизационной обработке шлама. При этом также обнажаются и внутренние слои алюмосиликатных цеолитов, и высвобождаются катионы, способные образовывать растворимые карбонатные комплексы, что способствует увеличению степени извлечения скандия из трудновскрываемых фаз красного шлама.

Использованием ультразвукового кавитационного воздействия в процессе карбонизации шламовой пульпы также показано, что доминирующим фактором для извлечения целевого компонента при кавитационно-карбонизационной обработке является наличие достаточного количества ионов-комплексобразователей, как создающих реакционную среду, так и непосредственно участвующих в химической реакции комплексообразования.

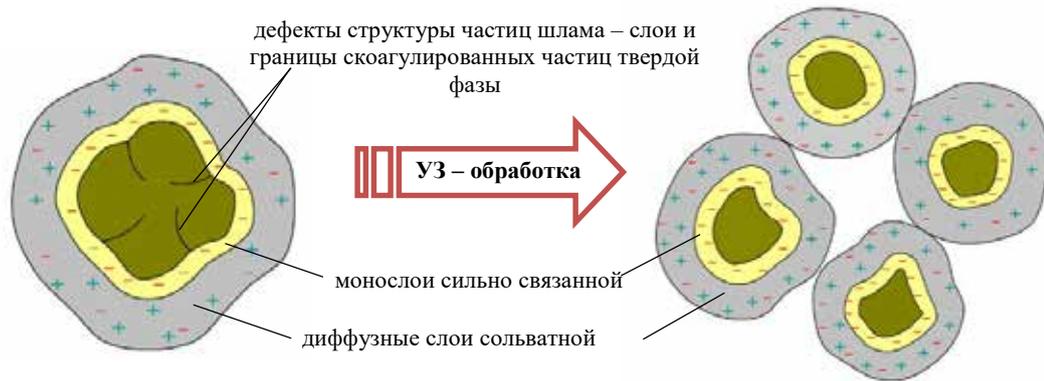


Рисунок 4.4 - Агрегатные частицы шлама до и после кавитационно-волновой обработки [226]

Таким образом, подбором методики кавитационного воздействия, можно проводить целенаправленную активацию шламовой пульпы, обогащая определенные фазовые составляющие нужным компонентом. Однако существенного обогащения скандием при этом не происходит, тем более не способствует получения конкретного скандийсодержащего материала.

4.3 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ПЕЧЕЙ СПЕКАНИЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО ШЛАМА

Для проведения процесса карбонизации необходим углекислый газ. В принципе, можно использовать углекислый газ из баллонов. Однако такой подход является не выгодным по причине его высокой стоимости. Предварительными исследованиями установлено, что необходим газообразный реагент с определёнными характеристиками, например с большим обеспеченным ресурсом, и составом для надёжного обеспечения газации и карбонизации пульпы красного шлама. На действующей площадке богословского алюминиевого завода такими источниками могут быть отходящие газы печей спекания, кальцинации и обжиговая печь известкового узла, практически с неограниченным ресурсным обеспечением, которые

были обследованы на предмет возможного их использования в процессе карбонизации. Основные характеристики указанных источников дымовых газов определялись по результатам совместных со специалистами санитарной лаборатории завода исследований, проведенных на каждом участке в соответствии со специально разработанными методиками и процедурами. Обобщенные результаты приведены в таблицах 4.2, 4.3, 4.4. с технологической точки зрения особое внимание было направлено на установление предельной концентрации CO_2 в точке отбора газов.

Таблица 4.2 - Характеристики дымовых газов печей спекания.

№ печи	Объем отходящих газов, $\text{нм}^3/\text{ч}$	Содержание некоторых компонентов, масс.%			Температура дымовых газов, $^{\circ}\text{C}$	Удаленность от УПС-1, м
		CO_2 в обресе печи	O_2 в обресе печи	Пыль, $\text{г}/\text{нм}^3$		
1.	102337	18,4	1,2	0,03	65	150
2.	115489	18,5	1,1	0,06	70	152
3.	99546	18,2	1,1	0,10	70	155
4.	74614	18,2	1,4	0,08	75	160
5.	79553	18,0	1,7	0,09	65	170

Принимались во внимание и другие характеристики, которые затрагивали, как техническую осуществимость, так и экономическую целесообразность. Отбор газов с печей спекания проводили с нескольких мест, где характеристики заметно отличались друг от друга. Наиболее оптимальным местом отбора был выбран первый уровень скруббера, где содержание CO_2 составляет 10-12% и температура не выше 75°C , кроме того, это место находится в зоне нагнетания отходящих газов.

Предполагаемым местом отбора для газов печей кальцинации, рассматривали только области, расположенные за батареей газовых

циклонов, где содержание CO_2 находится в пределах требуемых значений. Однако высокая температура не позволяет осуществлять отбор газа без предварительного охлаждения, что проблематично осуществить в данном месте.

Таблица 4.3 - Характеристики печей кальцинации

№ печи	Объем отходящих газов, $\text{нм}^3/\text{ч}$	Содержание некоторых компонентов в газе, масс.%			Температура газа, $^{\circ}\text{C}$	Удаленность от УПС-1, м
		CO_2	O_2	Пыль, $\text{г}/\text{нм}^3$		
1	75884	9,7	3,3	0,143	174	350
4	79252	10,5	2,7	0,133	127	370
5	79733	10,4	2,5	0,116	145	380
7	78878	10,2	2,9	0,118	130	400

В связи с сокращением объемов производства глинозёма и поступлением в переработку бокситов СУБР с высоким содержанием карбонатов, для обжига известняка на Богословском алюминиевом заводе используется только шахтная обжиговая печь №3, работающая исключительно на природном газе. По этой причине можно было ожидать повышенного содержания диоксида углерода в отходящих газах этой печи. Кроме того, выбрасываемые в атмосферу газы подвергаются очистке от пылевидной извести и других твердых примесей. Отбор проб отходящих газов осуществляли с разных мест с целью определения наиболее благоприятного по составу участка для их отбора и возможного использования в процессе карбонизации шламовой пульпы. Из таблицы 4.4 видно, что наиболее подходящим местом отбора газа является периферийная часть печи, но отходящие газы имеют слишком высокую температуру и их невозможно использовать для непосредственного введения в карбонизационный процесс.

Таблица 4.4 - Характеристики отходящего газа шахтной печи №3 по обжигу известняка

Объем газа, нм ³ /ч	Место отбора газа	Состав уходящего газа после циклона, %			Удаленность от УПШ-1, м	Температура газа, °С
		СО ₂	О ₂	СО		
2700	Периферия печи	21,8	7,0	0,6	350	950
	До циклона	13,2	10,8	3,0		220
	После циклона	11,4	12,8	1,8		184

Детальный анализ полученных результатов показал, что наиболее подходящими источниками являются печи спекания №1 и №2. Отходящие печные газы в них характеризуются достаточно высоким содержанием СО₂, относительно небольшой запылённостью, достаточно низкой температурой, а сами печи расположены ближе всего к участку карбонизации.

Окончательный выбор был сделан только после проведения тестовых экспериментов по карбонизации шламовой пульпы по установлению истинных параметров процесса с использованием отходящих газов печей спекания №1 и №2. Результаты испытаний приведены в таблице 4.5. Газацию пульпы проводили с помощью газодувки высокого давления с использованием специально разработанных для этих целей диспергаторов. Процесс газации сопровождался отбором проб технологического раствора для проведения компонентного анализа. Откуда можно увидеть, что проведение газации тестируемого раствора приводит к следующему изменению состава; так через 2 часа газации в растворе находятся следы каустической щелочи, а затем и вовсе исчезает; с начала газации уменьшается концентрация оксида алюминия, а через 7-8 часов снижается до

нуля; наблюдается планомерное снижение общей щелочности раствора, а через 4 часа появляется бикарбонатная составляющая, которая затем постоянно растет; на всем протяжении газации видим постоянное увеличение содержания карбонатной составляющей раствора. Все указанные выше данные по изменению концентраций компонентов позволяют сделать однозначное заключение, что обработка раствора дымовыми газами приводит к процессу карбонизации.

Таблица 4.5 - Результаты тестовых экспериментов по карбонизации шламовой пульпы.

Наименование стадии процесса	Время, час.	Температура, °С	Содержание компонента в растворе, г/л				
			Na ₂ O общая	Na ₂ O кауст.	Na ₂ O карб.	Na ₂ O бикарб.	Al ₂ O ₃
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	-

Объемы выбросов отработанных газов печами №1 и №2 составляют 95000-102000 нм³/ч, приводящих к эмиссии в атмосферу (г/нм³): 16·10⁻² оксидов углерода, 9·10⁻² азота, 1·10⁻² серы, 4·10⁻² щелочи, до 90 взвешенных веществ и до 240 диоксида углерода. Анализ этих же газов, проведенный после газации технологического раствора показали, что концентрации

оксидов углерода, азота, серы и щелочи находятся ниже предела обнаружения. Основное количество взвешенных частиц выпадает в виде влажной пыли на дне барометрического конденсатора. Диоксид углерода усваивается раствором на 30-50 %.

По результатам тестовых испытаний были уточнены отдельные параметры процесса и место обора дымовых газов. Уточненные данные были использованы при проектировании опытно-промышленной установки (ОПУ) по извлечению скандия и других сопутствующих компонентов из красного шлама. Следует отметить, что параллельные исследования с использованием баллонного CO_2 показывают, что степень карбонизации при использовании дымовых газов оказывается не ниже, чем при использовании чистого углекислого газа, который на много дороже выбрасываемых дымовых газов.

4.4 ПОВЕДЕНИЕ СКАНДИЯ И ДРУГИХ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ ПУЛЬПЫ КРАСНОГО ШЛАМА

В качестве объекта исследования и целенаправленного изучения поведения компонентов в процессе карбонизационного выщелачивания использовали отвальный красный шлам Богословского алюминиевого завода с последнего ряда промывки гидрохимической ветви переработки боксита, следующего состава (мас. %): 10-12 Al_2O_3 ; 10-15 SiO_2 ; 40-45 Fe_2O_3 ; 2,5-3,5 TiO_2 ; 8,5-15 CaO ; 4,5-9,6 Na_2O ; 0,2 Nb_2O_3 ; 0,2 ZrO_2 ; 0,1 V_2O_5 ; 0,03% Y_2O_3 ; 0,01 Sc_2O_3 ; 0,1 Ln_2O_3 . Влажность КШ после фильтрации составляет 20-22%. Поскольку пульпа красного шлама содержит значительные количества едкого натра и карбонатной щелочи, необходимо было выяснить их влияние на растворимость скандия в исходной смеси.

По данным [180] оксид скандия может довольно заметно растворяться в концентрированных щелочных растворах. Однако более поздние уточнённые эксперименты показали [227], что при традиционных концентрациях ($\text{Na}_2\text{O} \sim 140$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 130$ г/л) содержание скандия в

алюминатных растворах не превышает $1,5 \cdot 10^{-5}$ г/л, а при концентрации каустической щелочи 250 г/л растворимость скандия снижается до нуля, при этом практически весь скандий содержащийся в боксите переходит в красный шлам. Аналогичное заключение нашло подтверждение в монографии [43], где приводятся данные по растворимости скандия в различных растворах, а максимальная растворимость Sc_2O_3 при 20°C и концентрациях $\text{NaOH} = 482,5$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 177,8$ и $\text{NaHCO}_3 = 69,65$ г/л составляет, соответственно, 2,07, 1,72, и 12,67 г/л, (рисунки 4.5 и 4.6).

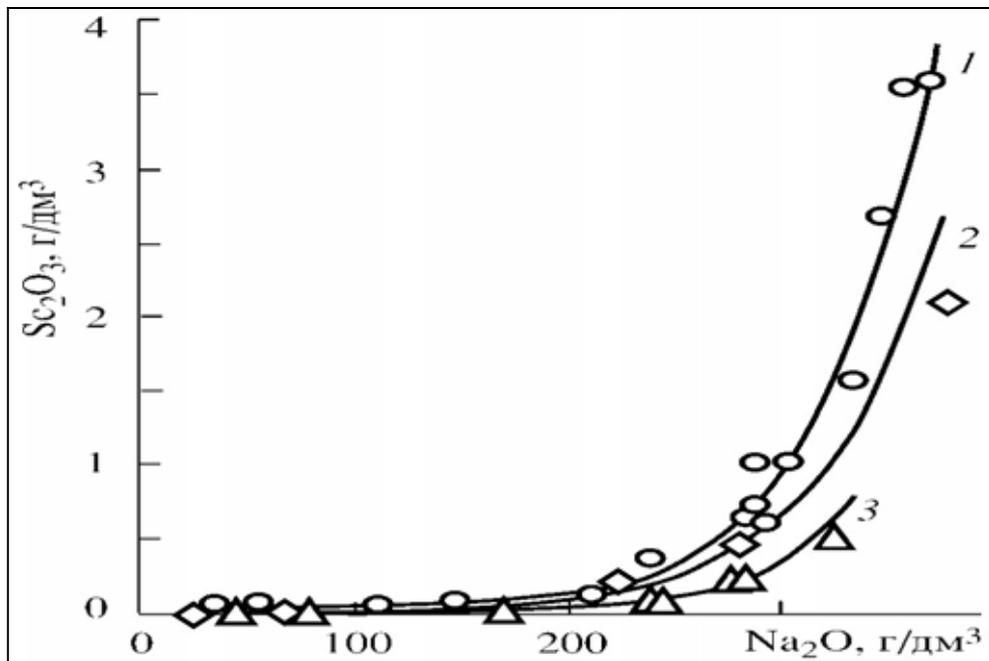


Рисунок 4.5 - Растворимость оксида скандия в натриевой щелочи при 25°C .: 1- данные[180] ; 2-растворы выдержаны 3 месяца; 3- растворы выдержаны в течении 1 месяца

Превращение едкого натра в карбонат и далее в гидрокарбонат сопровождается значительным увеличением растворимости оксида скандия, (рисунок 4.6). Повышенная растворимость оксида скандия в карбонатных растворах по сравнению с щелочными связана образованием устойчивых комплексных соединений скандия.

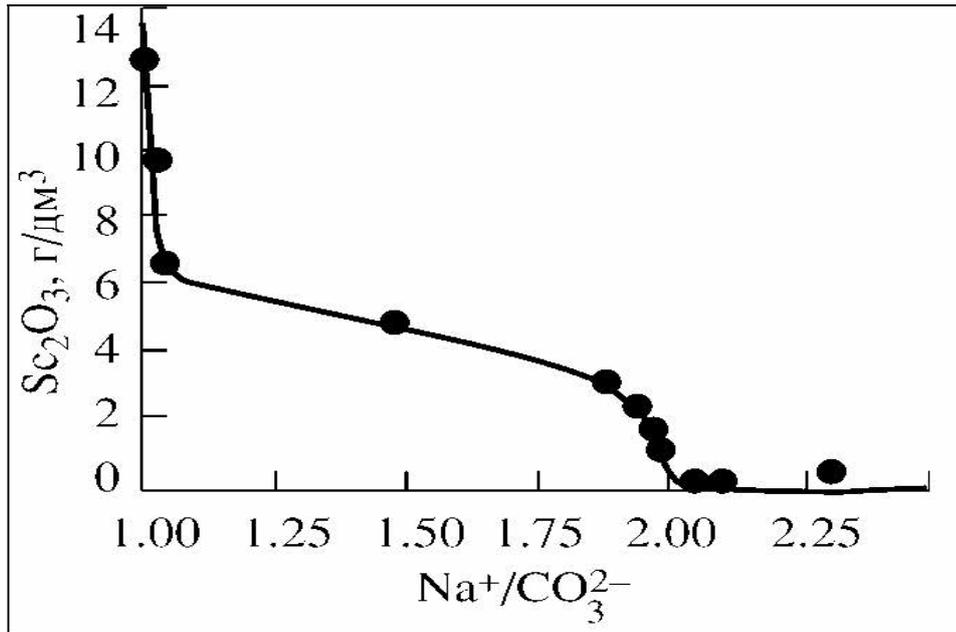


Рисунок 4.6 - Зависимость растворимости Sc_2O_3 от молярного соотношения $[\text{Na}^+]:[\text{CO}_3^{2-}]$ в растворах $\text{NaHCO}_3 - \text{NaOH}$ при 25°C

Присутствие в растворе значительного количества ионов OH^- приводит к замещению карбонат иона на гидроксильную группировку. В результате этого возможно частичное или полное замещение карбонат - иона, и скандий может полностью выделиться в осадок [43]. Эти данные были нами учтены при выборе оптимального состава продуктивного раствора, в концентрационной области которого необходимо проводить процессы выщелачивания красного шлама. Одновременное присутствие значительных количеств каустической и карбонатной щелочи в растворе не будет способствовать процессу выщелачивания скандия из отвального шлама. Только четко установленное соотношение карбонатов и гидрокарбонатов может обеспечить протекание реакции в направлении образования растворимых комплексов скандия и его химических аналогов. Соответствующая корректировка состава продуктивного раствора может быть осуществлена непосредственно в процессе проведения исследования.

При карбонизации пульпы КШ происходит нейтрализация каустической щелочи, содержащейся в шламе, перевод её в менее агрессивный карбонат, а затем гидрокарбонат натрия:



При этом, скандий принимает участие в процессе образования карбонатного комплекса [43]:



Влияние ионов OH^- на ухудшение растворимости карбонатных комплексов скандия в дальнейшем было использовано при выделении скандия в осадок из продуктивного раствора.

Дальнейшими исследованиями было показано, что при использовании отработанных газов печей спекания для карбонизации пульпы КШ можно создать оптимальные условия для установления таких технологических параметров (рН, температуры и соотношение концентраций карбонатов и гидрокарбонатов), при которых обеспечивается последовательное образование растворимых карбонатных комплексов скандия. Эти процессы были положены в основу технологии карбонизационного выщелачивания скандия из отвального красного шлама [133]. Целенаправленное проведение карбонизации позволяет на первом этапе извлечь скандий, затем сконцентрировать его в продуктивном растворе до значения необходимого для проведения последующих технологических этапов, а далее применением комплекса разработанных методических приемов выделить скандий и сопутствующие компоненты в составе первичного скандиевого концентрата.

В процессе карбонизации совместно со скандием в раствор переходит ряд других элементов, также склонных к образованию карбонатных комплексов (титан, цирконий, уран, торий и др.). Эти компоненты являются примесями, от которых необходимо будет очиститься при последующих технологических операциях. Также экспериментально подтверждено, что образовавшийся при автоклавной обработке псевдобемит, взаимодействует с бикарбонатом с образованием алюмокарбоната [152]. Кроме того, внесенные с пульпой красного шлама, галлат натрия, гидроксиды титана, циркония, урана и тория, взаимодействуют с бикарбонатом и образуют двойные основные карбонаты [43]: $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al,Ga})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; а также растворимые комплексы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. Для титана в щелочной среде подтверждено [228] образование гидратированных титанатов $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Переход циркония в раствор при карбонизации пульпы, вероятно, связан с изоморфным замещением титана в комплексах типа $\text{Na}_4[(\text{Zr,Ti})(\text{CO}_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Подобное поведение циркония было установлено при использовании содового раствора в качестве реагента для реэкстракции скандия, урана, тория, титана, циркония [229].

На рисунке 4.7 представлены данные РФА красного шлама подвергнутого карбонизации с последующей выдержкой на воздухе при 150°C в течение 24 часов. Сопоставление интенсивностей основных рефлексов [229] даёт следующий фазовый состав, мас.% : 46- (гематит Fe_2O_3 + рутил TiO_2), 25- (кальцит CaCO_3), 5- (бемит/гиббсит $\gamma\text{AlOOH}/\gamma\text{Al}(\text{OH})_3$), 13- (канкринит- $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и 4- (ломонит $[\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{18}][\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$). Карбонизация приводит к некоторому увеличению содержания в твёрдой фазе канкринита $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, резкому уменьшению содержания щелочи (до 1,5%), титана, циркония, урана, тория, при незначительном изменении концентрации глинозема.

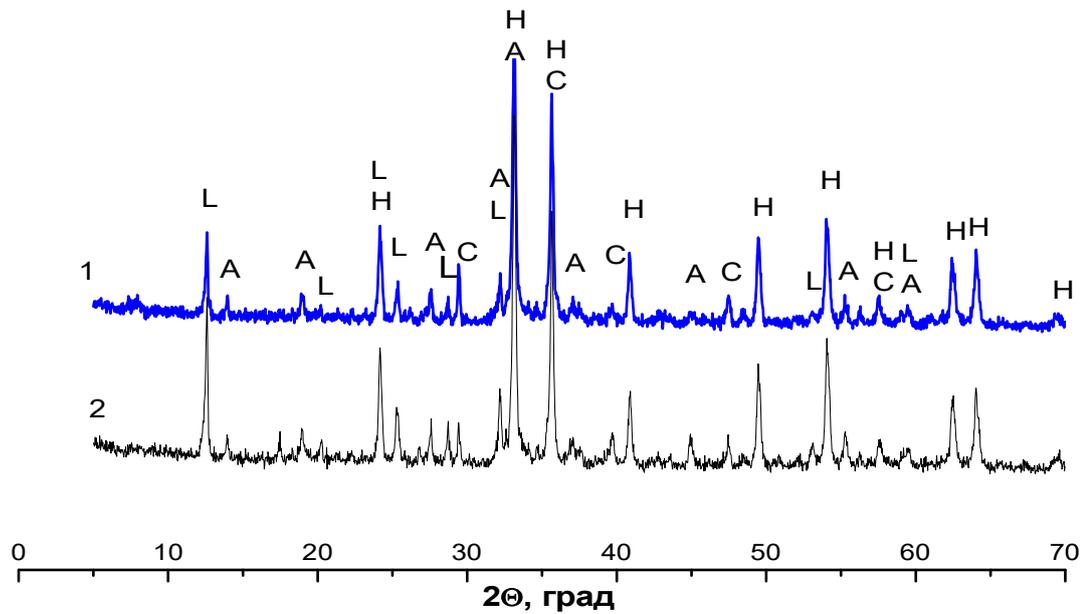


Рисунок 4.7 - Рентгенограммы исходного (1) и карбонизированного (2) красных шламов. Н – Fe_2O_3 гематит + рутил TiO_2 ; С – CaCO_3 кальцит; А – натрийалюмосиликат $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1-2} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (канкринит); L – кальций алюмосиликат $\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{18}[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$ (ломонит)

Уменьшение содержания элементов, которые являются аналогами скандия, подтверждается их переходом из красного шлама в растворенное состояние и их накоплению в продуктивном растворе, о чем свидетельствуют результаты химического анализа этого раствора приведенного в таблице 4.6. Откуда можно отметить, что наблюдается заметное увеличение концентрации некоторых компонентов в растворе при карбонизации красного шлама, если учесть, что в исходном растворе они отсутствовали вообще.

Таблица 4.6 - Результаты анализа элементного состава раствора (мг/л) после карбонизации дымовыми газами красного шлама в течение 24 ч.

Ti	Zr	Ca	Si	Fe	Sc	Th	U
25,0	44,5	15,0	1,0	3,4	5,4	0,17	0,34

Для выяснения механизма относительно инертного поведения алюминия и кальция в процессе карбонизации было проведено ТГ-ДТА изучение отвального и карбонизированного шламов. Соответствующие данные представлены на рисунке 4.8. Из ДТА кривой видно, что карбонизированный шлам характеризуется интенсивным процессом одностадийной дегидратации при 280-285°C аналогично тому, как происходит обезвоживание байерита (полиморфный $\text{Al}(\text{OH})_3$). В то же время, кривая ДТА отвального шлама показывает наличие двух последовательных пиков разложения при 178 и 250-280°C, характерных для гиббсита. Экзотермический эффект с максимумом при 430-460°C без убыли массы обусловлен образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [230]. Эндотермический эффект при несколько более низких, чем обычно, температурах 700-760°C соответствует разложению кальцита, поскольку высокая дисперсность частиц и присутствие других компонентов способствуют понижению температуры диссоциации. Общая убыль массы при нагревании шламов до 900°C составляет 13%. Таким образом, в процессе карбонизации не меняется, как химический состав соединений алюминия и кальция, так и их структурные состояния.

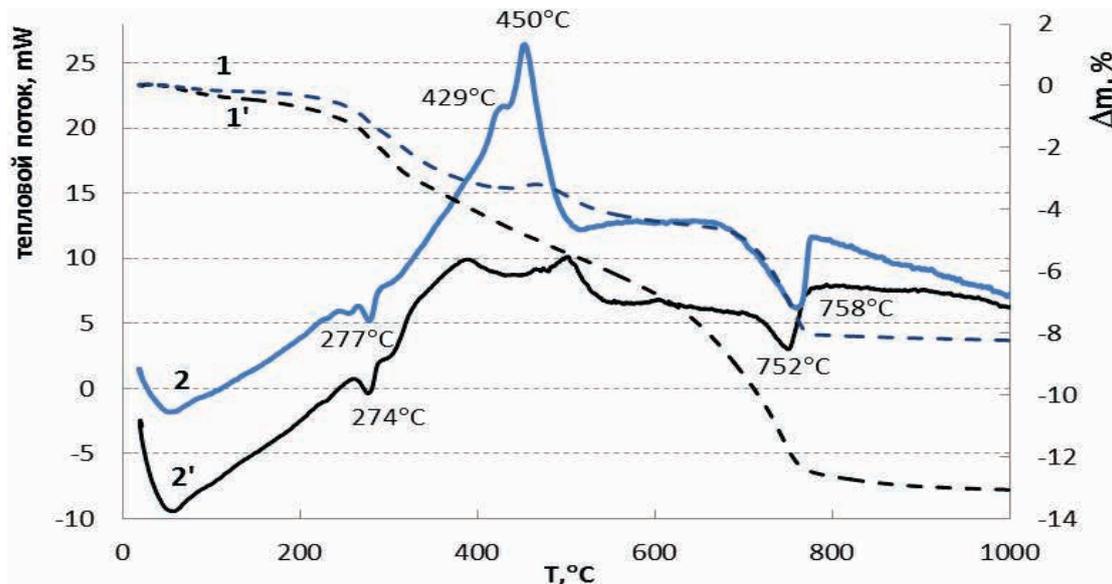


Рисунок 4.8 -Кривые ТГ (1) и ДТА (2) отвального и карбонизированного (1' и 2') красного шлама.

ИК- спектры исследуемых образцов представлены на рисунке 4.9. Интенсивная ступенчатая полоса в интервале 3400-3600 и слабая полоса 1630 см^{-1} относятся к ОН – валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды, что подтверждает образование водонасыщенных гидроксидных форм алюминия [231]. Валентные и деформационные колебания тетраэдрических SiO_2^{2-} и CO_3^{2-} групп накладываются и проявляются в виде высокоинтенсивной полосы около 1000 см^{-1} и среднеинтенсивной полосы 1370-1395 см^{-1} . Это указывает на совместное вхождение указанных групп, в структуру карбоалюмосиликатных комплексов. Карбонат ион, содержащийся в большем количестве в карбонизированном шламе, проявляется при 1450 см^{-1} широкой среднеинтенсивной полосой.

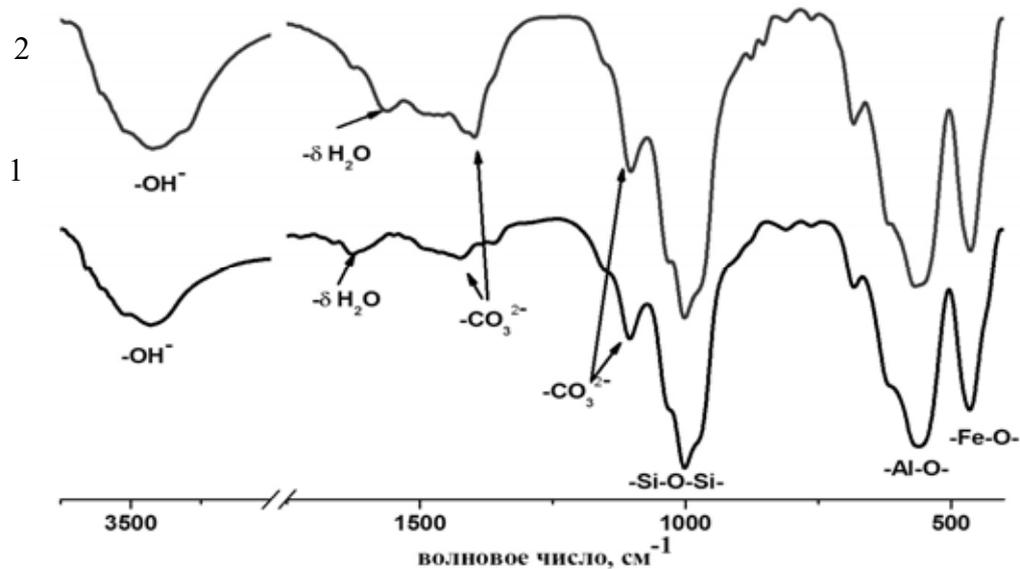


Рисунок 4.9 - ИК спектры исходного (1) и карбонизированного (2) красного шлама в области 4000-400 см^{-1} .

Вибрационные колебания по связям Fe-O и Al-O проявляются высокоинтенсивными, узкими полосами при 465 и 560 см^{-1} .

В результате проведенных исследований установлено, что в процессе карбонизации в реакциях взаимодействия участвуют лишь ограниченный

набор компонентов красного шлама, включая кальций, скандий, титан, цирконий, железо, уран и торий. Все остальные элементы, в числе которых и основные составляющие КШ, претерпевают незначительные изменения или вообще остаются инертными к действию насыщенных карбонатных растворов.

Следует заметить, что в реакции карбонизации принимают участие только аморфизованные формы соединений скандия, которые растворяются при высокотемпературном автоклавном вскрытии бокситов, и далее, при разбавлении алюминатных растворов и снижении концентрации каустической щелочи адсорбируются на поверхности отдельных компонентов красного шлама. При этом на фоне незначительного изменения фазового и химического состава красного шлама, наблюдается большое снижение рН шламовой пульпы вследствие резкого уменьшения содержания едкой щелочи. Этот эффект позволяет расширить возможности применения карбонизированного шлама в таких отраслях промышленности, как производство строительных материалов, очистка сточных вод и т.д.

4.5. РАЗРАБОТКА КАРБОНИЗАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО ШЛАМА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ СКАНДИЯ И ДРУГИХ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОСТАВЕ ПЕРВИЧНОГО СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

Выбор бескислотной, содощелочной технологии переработки красного шлама основывается на склонности скандия и некоторых других элементов к образованию растворимых карбонатных комплексов. Исключение кислот из разрабатываемого технологического процесса позволяет эффективно интегрировать оборудование действующего глиноземного производства для переработки отвального красного шлама, избегая серьезной модификации. Впервые удалось показать, что для эффективной карбонизации красных шламов можно использовать отходящие газы печей спекания глиноземного

производства, содержащие в своем составе достаточное количество углекислого газа. Таким образом, реализовав процесс, при котором один масштабный загрязнитель окружающей среды (токсичные газовые выбросы) используется для переработки и утилизации другого, еще более масштабного и опасного отхода глиноземного производства – отвального красного шлама. При разработке конкретного технологического процесса особое внимание также уделялось вопросу, связанного с экономической эффективностью и рентабельностью разработанного процесса в целом. Поэтому организация технологических переделов была направлена, как на максимальное извлечение наиболее ценного компонента (скандия), так и создание условий, способствующих разделению и извлечению всего полезного спектра компонентов красного шлама. Относительно дымовых газов можно отметить, что, несмотря на всю привлекательность, они содержат мелкие частицы пыли, насыщенные щелочью и влагой, поэтому их необходимо предварительно очищать и осушать до их забора на карбонизацию, для чего необходимо установить специальный узел по их очистке от пыли и избыточной влаги. После проведения дополнительных исследований по очистке и осушению дымовых газов, детального анализа результатов, был сконструирован узел осушения и очистки печного газа. Конструкция включает барометрический конденсатор и фильтрующую камеру. Высота барометрического конденсатора составляет 10 метров для исключения запирающего эффекта и своевременного отвода образующегося конденсата (рисунок 4.10). Конструкция спроектирована таким образом, чтобы твердые частицы спека, попадающие во внутреннюю полость конденсатора, выпадали в его нижнюю часть, откуда их можно периодически смывать конденсатом, образующийся в донной части. Дымовые газы, проходя далее через двойной узел фильтрующих блоков, имеющих специальные перегородки из грубого нетканого материала (типа синтепона), полностью освобождаются от твердых компонентов и имеют на выходе влажность примерно 30%.

Для проведения экспериментальных исследований в полупромышленном масштабе на территории Богословского алюминиевого завода был разработан и смонтирован карбонизатор (рисунок 4.11а).

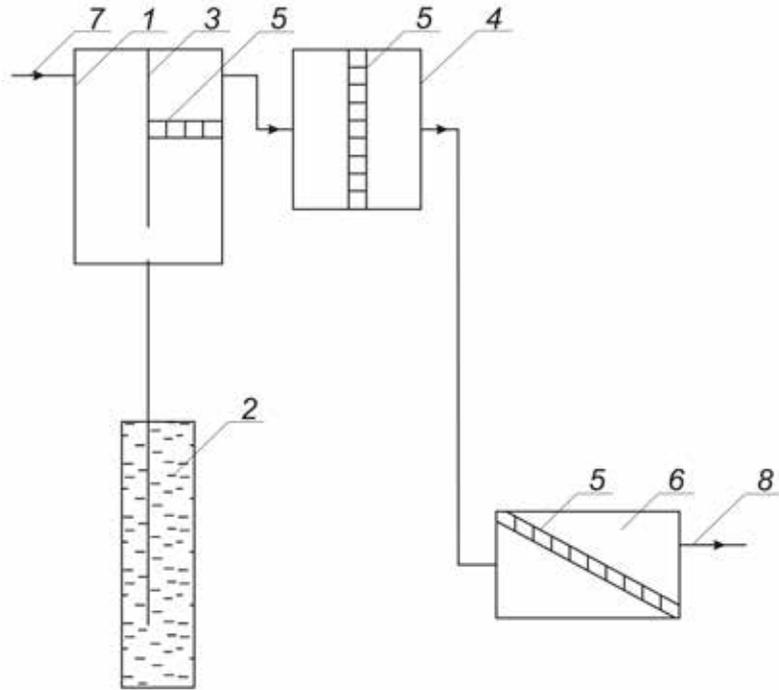


Рисунок 4.10 - Схема узла очистки дымовых газов от твердых включений и избыточной влаги: 1–корпус барометрического конденсатора; 2– водосборник; 3– влагоотбойник; 4– корпус фильтра первой ступени; 5– перегородки с фильтрующим материалом; 6– корпус фильтра второй ступени; 7– патрубок входа дымовых газов; 8– патрубок выхода очищенного газа.

Процесс карбонизации в глиноземном производстве применяли и ранее для карбонизационной обработки алюминатных растворов с целью интенсификации извлечения глинозема из этих растворов с повышенным содержанием кремния, а также для извлечения галлия. Однако конструкции карбонизаторов были относительно простыми, поскольку обработке подвергались достаточно концентрированные растворы. При карбонизации

пульпы КШ необходимо соблюдение особых условий, способствующих протеканию химических реакций в нужном направлении с максимальной скоростью. Дополнительная сложность при организации процесса заключается в том, что карбонизация является эффективной лишь при наличии достаточного количества CO_2 в газовой смеси. Причем, как установлено экспериментально, диаметр газовых пузырьков, формируемых узлом диспергации, не должен превышать 0,1 мм.

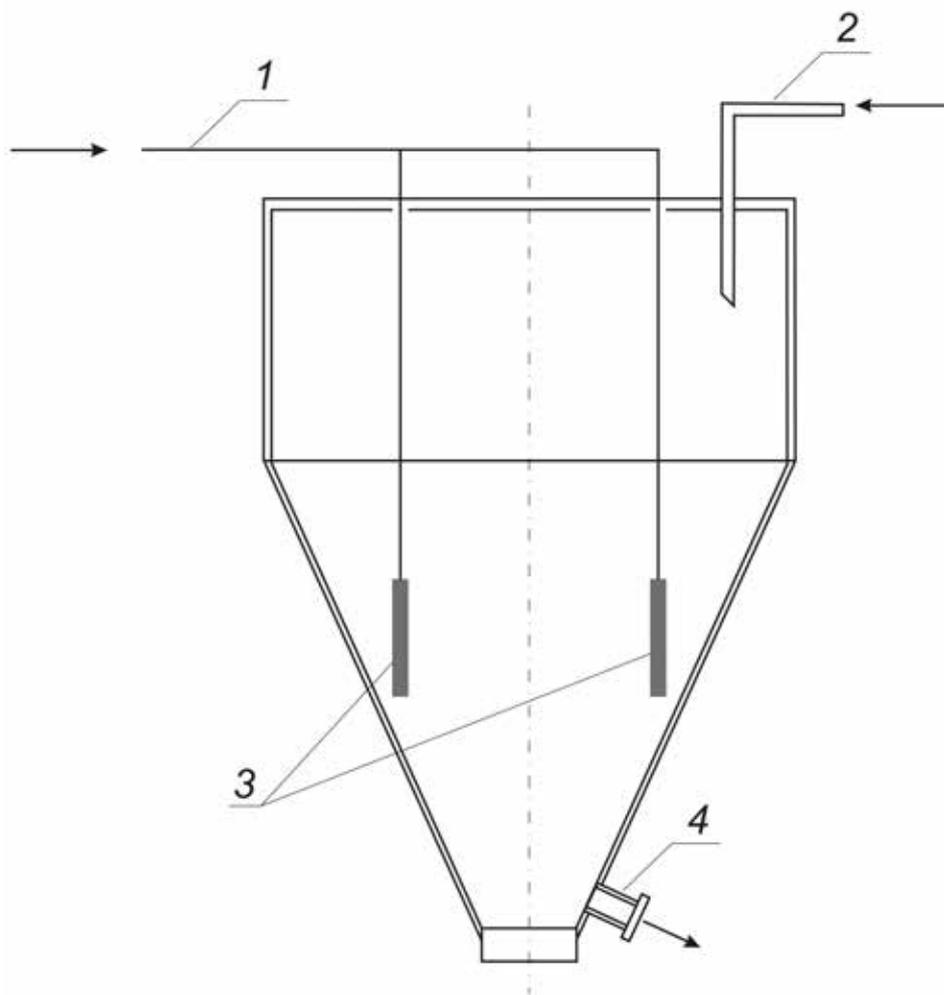


Рисунок 4.11а - Схема конструкции карбонизатора, для выщелачивания отвального красного шлама: 1—линия подачи дымовых газов в карбонизатор; 2— линия подачи пульпы красного шлама; 3— диспергаторы дымовых газов; 4— сливной патрубок обработанной пульпы.

Содержание CO_2 в дымовых газах печей спекания зависит от места отбора. В обресе печи концентрация CO_2 достигает 20%. Однако в этой зоне дымовые газы характеризуются довольно высокой температурой, 350-370°C, и достаточно большим содержанием твердых частиц спека. После газовых циклонов температура снижается до 200°C, а содержание CO_2 уменьшается до 15 % при средних значениях спековой запыленности. После электрофильтров температура газовой смеси устанавливается на уровне 75-80°C, уровень запыленности является низким, но концентрация CO_2 падает до 10-12%. Таким образом, наиболее привлекательной точкой отбора печных газов для карбонизации является обресс печи. Однако реализовать отбор газа в обресе печи на практике достаточно затруднительно, поскольку планируемый объем газовой смеси необходимо будет предварительно охладить и очистить от значительных количеств спековой пыли. Отбор газа после батарей воздушных гидроциклонов также проблематично, поскольку их также нужно будет охладить и очистить от ещё значимых количеств, но уже более мелких фракций спековой пыли. В целом, в результате выполненных экспериментов установлено, что наиболее подходящим местом отбора является первый уровень скруббера, расположенного после электрофильтров пылевой очистки и установок аэрации газовой смеси, где концентрация CO_2 в отходящих газах находится на уровне 10-12%. В этом месте и была сделана врезка трубопровода для доставки печных газов до узла карбонизации отвального красного шлама. Первые опыты по карбонизации с использованием широко используемых в промышленных аппаратах узлов для диспергирования газа (заглушенный цилиндр с множественными мелкими отверстиями) показали очень низкую эффективность взаимодействия газовой смеси с продуктивным раствором по причине недостаточного измельчения газовых пузырьков. Поэтому, нами была разработана собственная конструкция диспергатора дымовых газов для интегрирования их в конструкцию карбонизатора. В целом разработанный карбонизатор состоит (рисунок 4.11а) из основной емкости с

цилиндрической, верхней частью и конической нижней частью с патрубком слива, для откачивания содержимого карбонизатора. Во внутреннюю полость емкости, в зависимости от объема перерабатываемого вещества погружаются диспергаторы, количество которых определяется необходимым объемом дымовых газов и требованием по формированию газовых пузырьков, диаметр которых не должен превышать 0,1 мм. Интенсивность подачи дымовых газов в зону карбонизации задается таким образом, чтобы обеспечить интенсивное перемешивание пульпы и максимальное поглощение углекислого газа из подаваемой газовой смеси.

Процесс карбонизации отвального красного шлама проводили следующим образом: Порцию шламовой пульпы закачивают в карбонизатор, куда под давлением 1,2-1,5 атм подаётся дымовой газ печей спекания, при этом весь процесс газации проводят при температуре пульпы 40-50°С. В результате за одну стадию газации в карбонатный раствор переходит до 20-30% скандия от исходного его содержания в красном шламе, циркония – 68%, титана – 6 % (таблица 4.6). После нескольких операционных циклов карбонизации шлама одним и тем же карбонатным раствором, содержание скандия в нем доводится до 30-50 г/м³. Возможность проведения таких циклов было установлено в результате специальных экспериментов, проведение которых были продиктованы необходимостью увеличения концентрации скандия в продуктивном растворе до значений, необходимых для организации следующих этапов процесса переработки. По достижении необходимой (15-25г/м³) концентрации скандия (для сравнения в продуктивных растворах подземного выщелачивания урана всего 0,2-0,5 г/м³ Sc), продуктивный раствор направляется на следующие стадии переработки. Общий вид реакционного пространства карбонизатора в процессе карбонизационной обработки твального красного шлама показан на рисунке 4.11б.

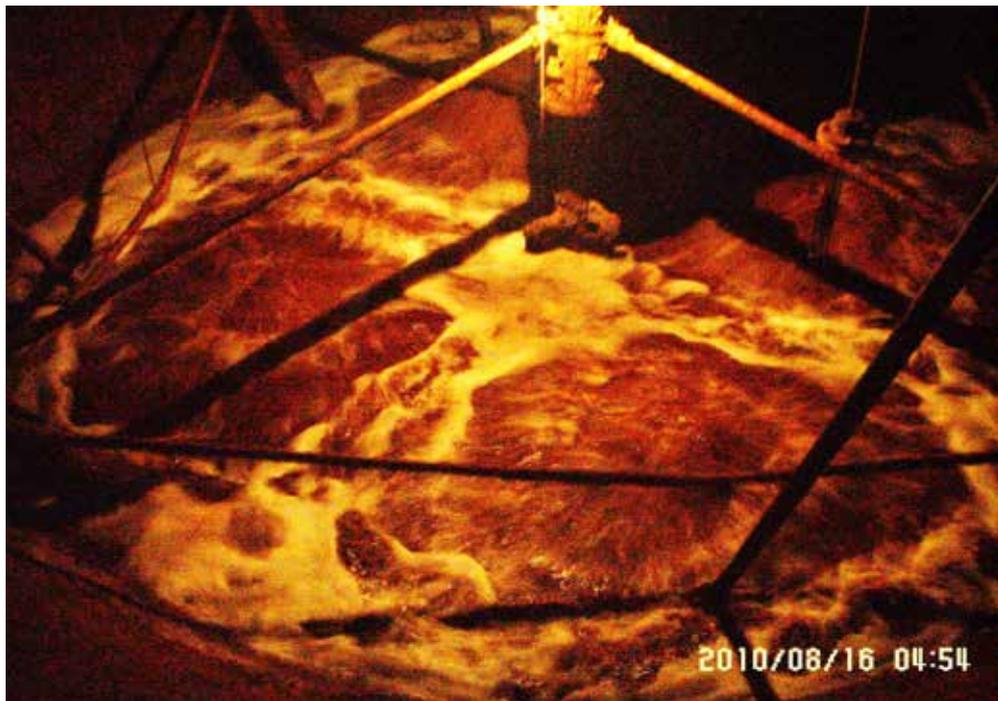


Рисунок 4.11б - Общий вид реакционной зоны карбонизатора в процессе газации пульпы.

Полученные данные относительно перехода лишь 20 – 30% скандия в карбонатный раствор при карбонизации позволяет предполагать, что извлекаемый при карбонизации скандий в основном связан с поверхностно-сорбированными комплексами, типа $M_x[Sc(OH)_6]$ ($M = Ca, Fe, Al, Ti$) [152], формирующимися при автоклавном выщелачивании бокситов обратным щелочно - алюминатным раствором.

Как было отмечено ранее, в процессе выщелачивания отвального красного шлама, в продуктивный раствор со скандием переходят и другие компоненты, которые являются нежелательными примесями и от них необходимо очистить продуктивный раствор. Для решения указанных задач был сформирован следующий этап переработки скандийсодержащего раствора. Гидролиз – I, так называется этот этап, проводится при температуре $80^\circ C$ с целью очистки раствора от примесей $\{Fe(II), Ti, Ca\}$, перешедшие в раствор из красного шлама в процессе карбонизационного выщелачивания. В результате Гидролиза- I упомянутые примесные

элементы выпадают в осадок, который можно классифицировать, как промежуточный продукт с высоким содержанием титана и железа и условно можно назвать титановый концентрат, который достаточно легко фильтруется. Осветленный продуктивный раствор после отделения от примесей направляется уже на следующую стадию обработки под названием Гидролиз – II, который проводится при достаточно жестких температурных условиях для проведения процесса формирования скандийсодержащего осадка, являющийся первичным скандиевым концентратом.

Разработанная технология карбонизационной переработки красного шлама включает следующие основные стадии :

1. Карбонизационное выщелачивание карбонатно-гидрокарбонатным раствором с рециркулированием продуктивного раствора для обработки свежих порций КШ. Вместе со скандием в раствор частично переходят титан, железо, алюминий, кремний и цирконий. Данная стадия определяет эффективность и производительность извлечения скандия из красного шлама.

2. Стадия Гидролиз-I проводится специально для очистки продуктивного скандийсодержащего раствора от большей части мешающих компонентов путем разрушения этих комплексных соединений и осаждения в виде гидроксидов при умеренном повышении температуры. На этой стадии происходит удаление из продуктивного раствора основной массы железа, титана, кальция, магния и небольшой части взвесей других компонентов красного шлама, которые могут затруднить проведение следующих стадий.

3. Фильтрация продуктивного раствора после Гидролиза-I и направление его на стадию Гидролиза-II. Выбор соответствующего, точно контролируемого температурного режима, позволяет максимально полно осадить гидроксид скандия - $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Для полноты осаждения раствор корректируется добавками NaOH до $\text{pH} \geq 12$. В результате практически весь скандий осаждается из раствора в виде гидроксида. Осушенный на воздухе осадок является бедным по скандию первичным концентратом.

4. Полученный первичный концентрат с содержанием скандия до 5 мас.% направляется на дальнейшую переработку для получения соединений скандия.

5. Разделение фаз проводится на рамном фильтр - прессе, начиная с отделения красного шлама и стадии выщелачивания до контрольной фильтрации. На стадиях фракционного гидролиза, особенно на второй ступени, дополнительно используются нутч-фильтры, поскольку высокие давления, создаваемые в патрубках питания фильтр - прессов, не способствует достаточно полному отделению целевого осадка от продуктивного раствора.

Кроме того, в начале проведения исследований, особенно в лабораторном варианте, при проведении стадии Гидролиз-II использовали специальный компонент - коллектор (цинкатный щелочной раствор), который обеспечивал полноту осаждения скандия из раствора. Подбор макронесителя для скандия проводили, исходя из полученных данных о соединениях, которые хорошо коагулируют гидроксид скандия, а также с учетом минимизации потерь скандия при дальнейшем разделении. В нашем случае был использован оксид цинка, который показал хорошие результаты по соосаждению скандия из продуктивного раствора, и не создавал больших сложностей при дальнейшем его отделении от скандийсодержащего осадка путем растворения в горячем растворе едкого натра ($\text{Na}_2\text{O}=100 \text{ г/дм}^3$, $t=100^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \text{ ч.}$). Данная методика была использована исходя из анализа первичных результатов, полученных при проведении лабораторных исследований по совместному поведению некоторых компонентов КШ в процессе карбонизации, включая цинк, алюминий, галлий и скандий (рисунок 4.12). Установлено, что при карбонизации пульпы КШ, содержание таких элементов, как алюминий, галлий и цинк снижается, а скандия - наоборот увеличивается до определённого уровня в зависимости от рН раствора. Было также замечено, что в определенной концентрационной точке, которую мы назвали точкой нейтрализации Na_2CO_3 , цинк и скандий

совместно выпадают в осадок. Алюминий и галлий также выпадают в осадок, но при других значениях щелочности раствора. При этом совместного осаждения указанных компонентов со скандием не было замечено. Поэтому выбор был сделан в пользу использования цинкатного щелочного раствора в качестве компонента - коллектора.

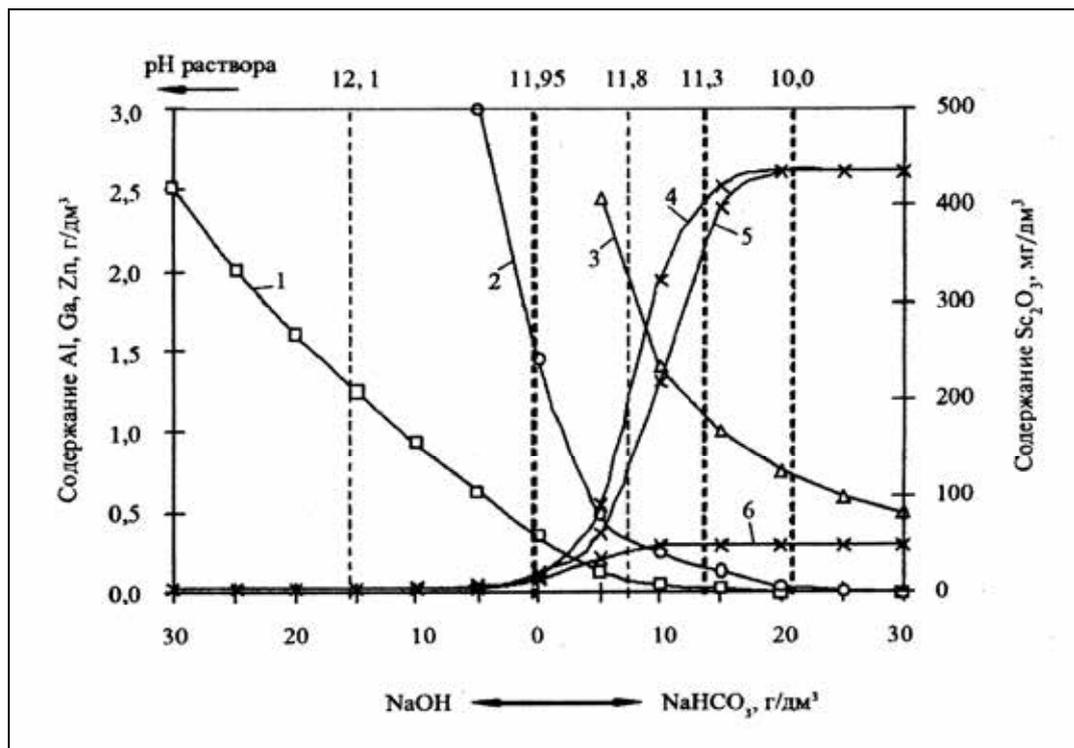


Рисунок 4.12 - Изменение концентраций: цинка (1), алюминия (2), галлия (3) и скандия (4,5,6) в зависимости от щелочности раствора при реактивной карбонизации. Линии для скандия соответствуют изменениям при 80°C (4) и 30°C (5) в области нейтрализации Na₂CO₃.

Технологическая схема, разработанная по результатам исследования по извлечению скандия переработкой гидрохимического красного шлама, с учетом использования компонента - коллектора на стадии Гидролиз-II, представлена на рисунке 4.13.

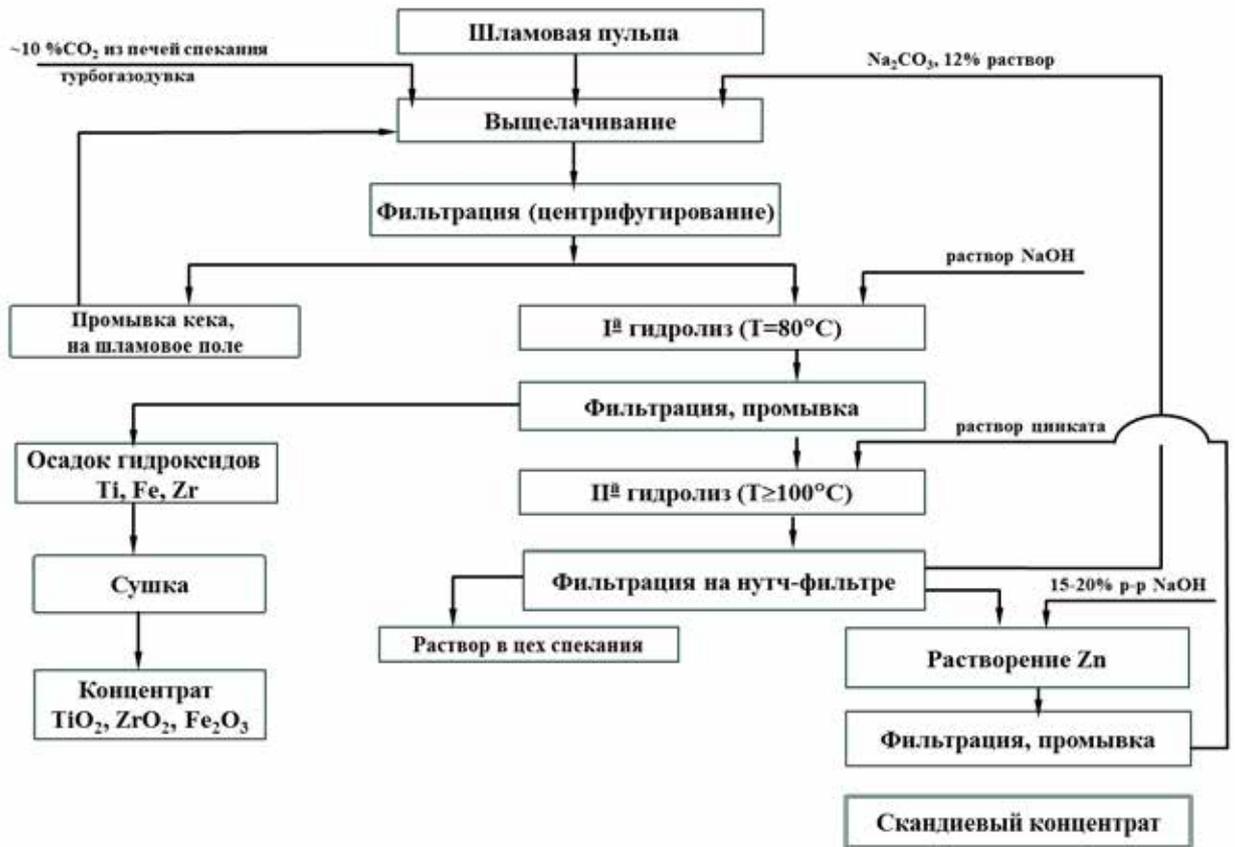


Рисунок 4.13 - Технологическая схема получения скандиевого концентрата из отвального красного шлама с использованием соосадителя.

Дальнейшие исследования показали, что химическое выделение скандия проведенные в присутствии соосадителя вносит дополнительные сложности, связанные с последующим отделением компонента – соосадителя от целевого скандийсодержащего осадка, которого на порядок вносится больше, чем извлекаемого из красного шлама скандия. На рисунке 4.14 приведена рентгенограмма первичного скандиевого концентрата, полученного с использованием цинкато-щелочного раствора. Четко видны рефлексы, принадлежащие оксидам цинка и железа. Линии скандийсодержащих соединений на этой стадии зафиксировать не удастся вследствие низкой их концентраций.

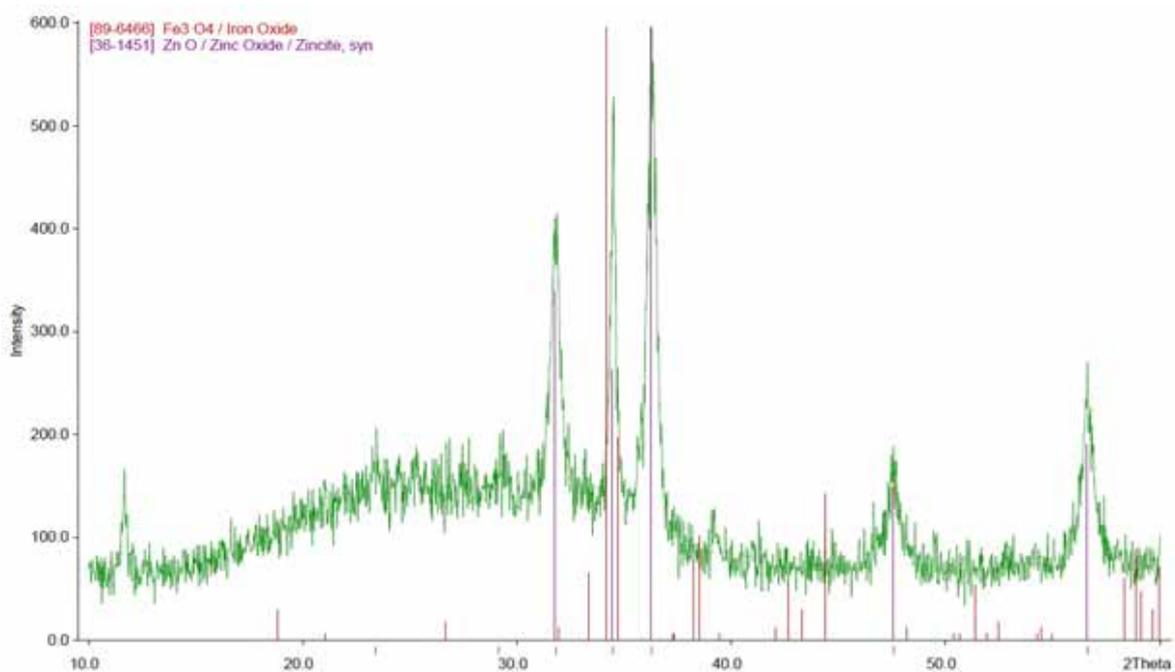


Рисунок 4.14 - Рентгенограмма первичного скандиевого концентрата, полученного с добавлением цинкато-щелочного соосадиателя.

С продолжением исследований по оптимизации разработанной технологии с целью адаптации ее в промышленные условия были получены новые результаты, связанные с поведением скандия в щелочных растворах в высокой концентрационной области. В связи с чем, были проведены новые исследования по поиску условий проведения стадии Гидролиз -II без использования дополнительных реагентов. Такие условия были установлены и все дальнейшие эксперименты по переработке красного шлама проводились уже по усовершенствованной технологической последовательности.

Эксперименты, проведенные в полупромышленных условиях, подтвердили результаты относительно того, что в процессе карбонизационной обработки отвального красного шлама возможно получение обогащенного по скандию раствора и практически полное выделение скандия в составе первичного концентрата, при этом не возникает необходимости применения дополнительных (специальных) реагентов и усложнения технологических

операций за счет введения дополнительных стадий. Результаты исследований, приведенные в таблице 4.12, дают четкое представление о том, что данные химического анализа первичных концентратов, полученных двумя способами, характеризуются одинаковым набором, как целевых соединений, так и установленных примесей.

Таблица 4.12 - Химический анализ материалов полученных с использованием цинката и осаждением без соосадителя.

Элемент	Продукция, полученная соосаждением с оксидом цинка, мас.%		Продукция, полученная при осаждении без носителя, мас.%	
	Гидролиз-I	Гидролиз-II	Гидролиз-I	Гидролиз-II
Ca	2,3	0,82	3,9	1,5
Sc	0,02	0,60 (2,26)	0,01	1,96
Ti	32,60	0,98	32,05	1,72
Fe	28,86	1,2	26,14	1,6
Si	2,7	0,6	-	3,1
Zn	0,02	30,1	0,01	0,03
Zr	0,18	16,8	0,18	20,2
Th	0,0029	0,014	0,005	0,002
U	0,0006	0,007	0,0007	0,008
Na	0,5	1,6	3,23	9,87

Примечание: В скобках приведены данные по составу после отделения концентрата от оксида цинка.

Можно заметить, что скандий можно извлекать без использования специальных реагентов. Данное обстоятельство исключительно важно с технологической точки зрения, поскольку исключает проведение

дополнительной операции, связанного с введением и удалением уже из концентрата компонента - соосадителя. Таким образом, безцинкатный способ или, как было уже отмечено, без использования дополнительных реагентов, более привлекателен по всем технологическим параметрам и экономически менее затратен.

Усовершенствованная принципиальная технологическая схема карбонизационного процесса переработки отвального красного шлама приведена на рисунке 4.15.

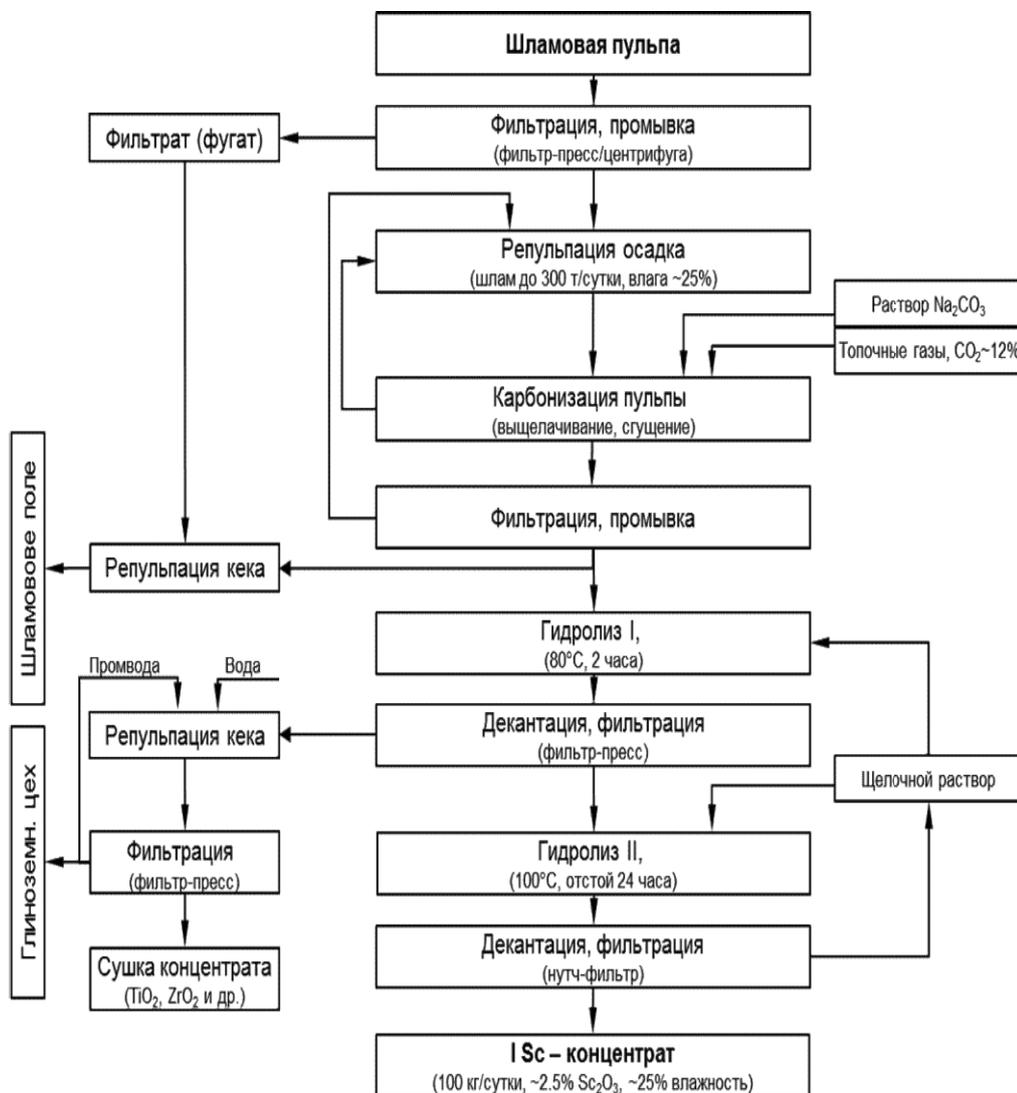


Рисунок 4.15 - Усовершенствованная технологическая схема карбонизационной переработки отвального красного шлама (без использования осадителя).

Разработанная технология карбонизационного выщелачивания отвального красного шлама позволяет достичь высокой концентрации скандия в растворе, позволяющая провести прямое химическое осаждение скандия, предварительно очистив его от примесей. Затем направить раствор на повторное использование, обеспечивая цикличность и замкнутость процесса непосредственного выщелачивания красного шлама, способствующая минимизации потерь скандия, определённая часть которого могла оказаться в растворе после осаждения основного количества скандия в составе первичного концентрата.

4.6 ПРЕИМУЩЕСТВА КАРБОНИЗАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Применение отходящих дымовых газов глиноземного производства для карбонизации пульпы КШ позволяет не только существенно продвинуться в решении проблемы детоксикации отвальных шламов, но и одновременно существенно уменьшить эмиссию выбрасываемых печных газов. Это решение, типичное для подходов «зеленой химии», ранее не применялось при том, что выбросы углекислого газа только на одном, среднем по масштабу глиноземном заводе производительностью 1 млн.т /год составляют не менее 0,6 млн.т в год. Даже в отсутствии какой-либо дальнейшей переработки, существенным достоинством предложенного подхода является значительное снижение токсичности шламов, за счет перевода содержащейся в пульпе каустической составляющей в карбонатно-гидрокарбонатную щелочь и снижения рН с 10-12 до 8-8,5. Одновременно, полностью ликвидируются выбросы оксидов серы и азота в атмосферу, за счет того, что в трубопровод для подачи дымовых газов в карбонизатор встроен узел барботажа и осушения, где происходит растворение и удаление этих вредных газов.

Существенным достоинством разработанной карбонизационной технологии также является возможность использования аппаратов и

устройств, массово применяемых в глиноземном производстве. Это позволяет сохранить щелочную среду процесса переработки красного шлама и совместить его естественным образом, без внесения серьезных изменений и пересечений с основными технологическими потоками, связанных с переработкой бокситов.

Данный подход принципиально отличается от ранее предложенных схем, где для вскрытия красного шлама в больших объемах используются концентрированные минеральные кислоты (серная, соляная, азотная) [99;100] и конечно потребуются значительные изменения в аппаратном оформлении производства. Карбонизационная технология позволяет извлекать скандий и ряд химически подобных ему металлы из КШ, не прибегая к каким-либо особым подготовительным мероприятиям. При этом степень извлечения скандия достигает 20-25% от исходного его содержания в красном шламе. В результате многократной обработки КШ содощелочным раствором содержание скандия в жидкой фазе можно повысить до 25 г/м³. Это на два порядка превышает концентрацию скандия в продуктивных растворах подземного выщелачивания (ПВ) урановых руд (0,2-0,5 г/м³) [164]. Постоянно увеличивающиеся масштабы производства глинозема, не только на БАЗе, но и на других предприятиях по переработке бокситов, позволят наладить производство значительных объемов скандия и попутно извлекать из красного шлама другие ценные компоненты [152].

4.7 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Установленные научные основы взаимодействия компонентов красного шлама с продуктивным раствором имеет особую актуальность в условиях недостаточного производства редких металлов, в частности скандия, для России и позволит разработать эффективный подход к извлечению ценных компонентов из альтернативного вида сырья, включая техногенного происхождения. Тем более, что перспектива наращивания

обема переработки основного источника скандия в СССР - продуктивного раствора подземного выщелачивания урановых руд, крайне туманна по причине низкой эффективности технологических и экономических показателей. Более того, полученная по традиционной технологии скандиевая продукция, обладает высокой радиоактивностью от присутствия примесей актинидов, а использование дополнительных методов очистки от радиоактивных примесей приведёт к неизбежному завышению стоимости продукции. Все существующие мощности по производству скандия из традиционных видов сырья в настоящее время заморожены, а новые более перспективные не разработаны. По этим причинам производство скандия в России практически отсутствует.

2. Разработанная новая карбонизационная технология переработки отвального красного шлама, отхода глиноземного производства, является инновационной, не имеющего аналога в мире, нацелена на вовлечение в процесс переработки альтернативного, практически неисчерпаемого, источника скандия и других редких металлов. Мировой объем, накопленного красного шлама составляет 1,5 млрд. т, при этом его количество ежегодно увеличивается на 150 млн.т, в котором содержание скандия достигает 120-150 г/т. Это на два порядка превышает его содержание в растворах подземного выщелачивания урана. Попытки наладить переработку КШ вплоть до настоящего времени являлись безуспешными. В значительной степени это объясняется тем, что такая ситуация сложилась по причине отсутствием должного внимания со стороны реального сектора экономики и отсутствия средств на продолжение исследовательских работ в производственных условиях, без которого не возможно довести научную разработку до промышленных предприятий.

3. Полученные в настоящей работе убедительные результаты исследования, проведением укрупненных, полупромышленных экспериментов, позволили разработать проектно-конструкторские документации для адаптации технологических процессов к условиям

приближенных промышленному производству, которые можно рассматривать в качестве фундаментальной основы для начала работы по расширению объемов производства скандия и других редких металлов.

4. Использованные технологические решения являются оригинальными, не имеющими аналогов в мировой практике. В приложении «Б» имеется копия диплома, полученного на Петербургской Торговой Ярмарке, признавшего разработанную технологию «Лучшей инновационной технологией в 2013 году».

5. Полученные впервые, опытные партии целевых продуктов, в приложении «В» приведены акты сдачи-приемки опытных партий первичного скандиевого концентрата, карбонизационным выщелачиванием отвального красного шлама, показывают преимущества разработанной технологии, перспективность, эффективность и состоятельность новой технологии.

6. Разработанная технология по всем параметрам совместима, как с традиционно используемой аппаратурой, так и основной технологией глиноземного производства, а также новая технология реализована в промышленном масштабе на действующем предприятии.

Глава 5 ОРГАНИЗАЦИЯ ОПЫТНО - ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА ПРОИЗВОДСТВА СКАНДИЯ И ДРУГИХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА

Тенденции развития науки и техники показывают, что в XXI веке будут широко востребованы новые конструкционные материалы и сплавы на основе алюминия. В настоящее время этому препятствует высокая цена некоторых легирующих добавок таких, как скандий. Природные минералы скандия, пригодные для промышленной переработки отсутствуют, а те небольшие количества соединений скандия, которые получают при переработке отходов уранового и титанового производств не могут удовлетворить, как по объему, так и по цене, колоссальные запросы промышленности. С другой стороны, богатое скандием сырье - красный шлам, направляется в отвалы и до сих пор нигде в мире не используется из-за отсутствия эффективной технологии его переработки. Таким образом, в высшей степени актуальной задачей является разработка новой технологии, способной обеспечить достаточно полную, комплексную переработку красного шлама. Это позволит эффективно использовать данные техногенные отходы и решить не только проблемы обеспечения российской промышленности скандиевой продукцией, но и обеспечить дополнительным сырьем металлургические предприятия, уменьшить потери глинозема, приступить к ликвидации шламохранилищ и рекультивации занимаемых ими территорий.

Для решения поставленной задачи были разработаны научные основы нового технологического процесса. Отдельные стадии были отработаны на основании результатов укрупненных, приближенных к промышленным условиям, экспериментов, которые позволили установить истинные параметры процесса для достижения максимальной эффективности.

Анализ литературных источников[17;22;45;67;85;231-233] показывает, что все предложенные подходы ограничиваются извлечением отдельных

компонентов. Данные, касающихся получения концентратов, промежуточных продуктов или товарных материалов отсутствуют вообще. На сегодняшний день, ни в одной стране мира скандий не производится путем переработки отвального красного шлама. Наиболее интенсивные работы проводятся в Китае, где в некоторых случаях красный шлам используется для получения железосодержащего концентрата.

Опытно-промышленная установка (ОПУ), смонтированная в ходе выполнения настоящей работы на площадях действующего промышленного производства, является единственной действующей производственной линией, на которой можно производить первичный скандиевый концентрат [152], а также ряд сопутствующих компонентов. В приложении «Г» имеется акт внедрения результатов, полученных на основе, разработанной технологии переработки отвального красного шлама, на действующей площадке глиноземного производства Богословского алюминиевого завода.

5.1 КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА

Опытно-промышленная установка создана для переработки отвальных красных шламов гидрохимической ветви глиноземного производства Богословского алюминиевого завода. Разработанная нами принципиально новая технология, основанная на использовании эффектов карбонизации отвального красного шлама и явлениях образования карбонатных комплексов скандия в гиперщелочных средах, существенно отличается от технологии разработанной ранее сотрудниками ИХТТ УрО РАН, ОАО «Уралалюминий» и ОАО «Урамеханобр». В которых предусматривались физические методы обогащения скандия и других ценных компонентов с последующим использованием для вскрытия исходного шлама концентрированных минеральных кислот. Что, по сути, не имеет ничего общего с карбонизационной технологией. Кроме того, имеющиеся данные относительно извлечения скандия содовым способом, полученные в

лабораторных условиях не являются законченными технологическими решениями.

Новая технология, прошедшая апробацию в укрупненных испытаниях с использованием заводского оборудования, показала свою состоятельность и эффективность. Технология использует приемы интенсификации процессов взаимодействия компонентов на границе раздела фаз «жидкость - твердое», за счет чего, проведением процесса карбонизационного выщелачивания, ускоряется переход нужных компонентов в продуктивный раствор. Концентрирование ценного компонента проводится путем обогащения продуктивного раствора, последовательно увеличивая число циклов обработки новых порций шлама исходным раствором, проведение которого стало возможным за счет внедрения специальных технологических приемов. Отделение основной массы примесей проводится на первой стадии гидролитического осаждения, а извлечение основной массы скандия в составе первичного скандиевого концентрата на завершающей стадии гидролиза. Далее, первичный скандиевый концентрат перерабатывается в товарный оксид скандия или в другие технические соли, пригодные для получения алюминий - скандиевых лигатур. Для новой технологии разработана проектно - сметная документация, необходимая при организации опытно-промышленного производства (ОПП) на действующем участке подготовки шихты (УПШ-1) глиноземного производства Богословского алюминиевого завода. Для налаживания технологического процесса был разработан технологический регламент ОПП, с включением в аппаратную схему неиспользуемого оборудования УПШ-1 с гармонизацией новых узлов и агрегатов с имеющимся оборудованием ОПП. Выполненная предварительная технико-экономическая оценка работы ОПП для получения скандия в составе первичного скандиевого концентрата показала хорошие результаты.

5.2 ИСХОДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЫРЬЯ И ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

Исходным сырьем является отвальный гидрохимический красный шлам с последнего ряда промывки блока мокрой обработки (БМО-3) Богословского алюминиевого завода, являющийся отходом глиноземного производства. В качестве исходного сырья можно также использовать шламы из шламонакопителей, которых в составе завода три, один из которых недействующий и частично рекультивированный. Анализ отвального красного шлама проводили по отработанной методике в условиях промышленного предприятия (Богословский алюминиевый завод). Средний химический состав бокситового сырья и образующихся красных шламов приводятся в таблице 5.1.

Для усредненного красного шлама характерно следующее содержание фазовых компонентов, мас. %: гематит = 35-38; магнетит = 4-6; алюминиевый гидрогранат = 14-18; ГАСН = 13-16; шамозит = 7-9, прочие минералы (перовскит, кальцит, диаспор, пирит и др.) = 8-10. В отличие от химического анализа, минералогический состав определяется по мере необходимости, поскольку для завода красный шлам является отходом производства и в дальнейшем переделе участия не принимает.

Авторы работы [17] на основе данных лазерного микронзондирования утверждают, что примерно 25-30% скандия изоморфно связано с магнетитом и шамозитом. На гематите, каолините, шамозите и алюминиевом гидрогранате сорбировано его до 15 %. Еще более значительное количество скандия (до 25%) находится на поверхности зерен сложных минералов, включающих оксиды CaO, MgO, Fe₂O₃, MnO и TiO₂.

Имеются и другие мнения относительно распределения скандия в красном шламе. Так, И.В. Николаев утверждает [92,94], что наименее упорные фазовые составляющие красного шлама (ГАСН) аккумулируют до 30% скандия, а остальная часть сосредоточена на более упорных фазовых компонентах на основе железа и титана.

Таблица 5.1 Химический состав используемого сырья и отходов глиноземного производства БАЗ (мас.%).

	Бокситы			Красный шлам	
	ГБ-1, (СУБР)	ГБ-3, (СУБР)	Тиман, (СТБР)	Спекатель- ный	Байеров- ский
П.п.п.	16,1	19,5	11,2	9,2	9,3
SiO ₂	3,3	4,9	7,4	9,6	6,6
Al ₂ O ₃	47,6	39,5	47,3	11,8	14,1
Fe ₂ O ₃	20,2	16,8	29,3	34,3	43,1
CaO	8,6	15,2	0,95	24,1	15,5
MgO	0,46	0,55	0,55	1,1	0,92
S(SO ₃)	0,76	0,85	0,078	(0,74)	(3,0)
TiO ₂	1,79	1,50	2,8	3,2	4,1
P ₂ O ₅	0,58	0,48	0,36	0,74	1,11
Cr ₂ O ₃	0,017	0,017	0,026	0,016	0,030
V ₂ O ₅	0,044	0,039	0,040	0,065	0,088
MnO	0,12	0,13	0,42	0,34	0,30
Ga ₂ O ₃	0,0047	0,0039	0,0063	0,0051	0,0042
Sc	0,0053	0,0045	0,0053	0,0051	0,011
Na ₂ O	-	-	-	4,3	1,9
CO ₂	7,8	12,0	0,65	-	-

Гранулометрический состав КШ характеризуется следующими фракциями, мас.-%: 8-10 представляет фракцию крупнее (+) 0,1 мм; 8-10 соответствует фракции = -0,1 +0,05 мм и ориентировочно 80 приходится на фракцию -0,05 мм.

Удельный вес красного шлама составляет 3,0 т/м³, отношение Ж:Т (жидкость: твердая фаза) в пульпе колеблется от 1,8 до 2,5, при этом жидкая

фаза представляет щелочной раствор, содержащий: 6-8 г/дм³ Na₂O и до 5 г/дм³ Al₂O₃.

На опытно-промышленной установке (ОПУ) осуществляется производство основного продукта – первичного скандийсодержащего концентрата. Попутно из шлама извлекаются аналоги скандия (цирконий и титан), которые извлекаются, как примеси на разных стадиях переработки. Например, титан удаляется из продуктивного раствора проведением первой стадии гидролиза в виде осадка, называемого титан - железистым концентратом или просто титановым, а цирконий сопутствует скандию, последовательно следуя за ним из одной стадий в другую, и будет извлечен только после извлечения скандия из отработанного продуктивного раствора.

Концентрированный содовый раствор будет использоваться в качестве оборотного раствора.

Для дальнейшей переработки первичного концентрата и получения товарного оксида или фторида скандия была разработана специальная технология и создан отдельный блок переработки первичного не очень богатого по скандию концентрата. Скандийсодержащий концентрат, еще его называют «бедный», произведенный по новой технологии на ОПУ согласно установленному технологическому регламенту, представляет собой порошкообразную смесь оксидов ряда элементов, преимущественно алюминия, железа, титана и кремния (до 10%), карбонатов, п.п.п. , влаги и совместно присутствующим целевым компонентом.

Процесс переработки концентрата предусматривает получение не только товарного оксида скандия, но и переработку отработанного технологического раствора с извлечением циркония в виде фторцирконата калия. Методика извлечения циркония также была разработана нами в целях увеличения комплексности переработки красного шлама и будет изложена далее в отдельном параграфе настоящей диссертационной работы.

Промежуточный продукт, а именно титано - железистый концентрат, содержащий после прокалки ~50% TiO₂ и 30% Fe₂O₃, подвергается

складированию с целью дальнейшей переработки для разделения оксидов титана и железа.

Концентрированный содощелочной раствор после фракционного гидролиза содержит $100-110 \text{ г/дм}^3 \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $30-40 \text{ г/дм}^3 \text{Na}_2\text{O}$ и используется в качестве оборотного раствора, направляемого в начало процесса выщелачивания КШ. В отдельных случаях его можно направлять в спекательный передел глиноземного производства.

Производство скандийсодержащего концентрата является основным и важным этапом всей технологической последовательности переработки красного шлама, поскольку содержание скандия в исходном красном шламе невысокое, что делает невозможным проведение процесса прямого получения скандия в виде товарного оксида или фторида. Поэтому крайне необходим промежуточный этап, связанный с выщелачиванием скандия и его накоплением в растворе до технологически необходимого уровня, и только потом извлекают скандий в виде концентрата. Только в такой последовательности достигается высокая эффективность разработанной технологии.

Отдельный технологический блок переработки первичного скандиевого концентрата, разработанный также нами, позволяет производить различные материалы, которые можно использовать как в качестве самостоятельных товарных продуктов, так и в качестве исходных компонентов для получения других востребованных материалов, например, металлического скандия и его сплавов.

5.3 ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Сущность разработанной технологии извлечения скандия заключается в обработке карбонизированным содовым раствором пульпы шлама гидрохимической ветви глиноземного производства. Процесс газации пульпы осуществляется дымовыми газами, отбираемых для технологических

нужд с первого уровня скрубберов соответствующих печей спекания. Содержание CO_2 в подаваемом газе составляет 12-14 %. Поглощение CO_2 раствором при барботаже может составить 30 -70% от исходного содержания. Другие газовые составляющие (примеси) не влияют на процесс карбонизации. Для строительства газоведа использовали шовные трубы диаметром 150 мм.

Объемный расход газа был рассчитан исходя из заданных параметров по переработке необходимого количества пульпы, содержания CO_2 , содержания $\text{Na}_2\text{O}_{\text{каус.}}$ в пульпе, количество газа, необходимого для превращения NaOH и Na_2CO_3 в NaHCO_3 . Расчетное количество газа составляло 60,5 м³/час на один карбонизатор объемом 102 м³. Если принять, что поглощение газа составляет 50% и в работу включаются 2 карбонизатора, то необходимое количество газа составляет 2420 м³/час. Замеры показали, что объёмы отработанных газов, выбрасываемых в атмосферу каждым из шести печей спекания, составляют от 102 до 147 тыс. м³/час. Таким образом, даже при непрерывном отборе необходимой части газовой смеси, количество образующихся дымовых газов будет вполне достаточным для непрерывного обеспечения карбонизационного передела.

Количество скандия, переходящее в раствор в процессе одноразовой обработки отвального красного шлама в карбонизаторе, будет недостаточным для проведения дальнейших этапов по его извлечению. Поэтому, концентрацию скандия в растворе необходимо увеличить до технологически требуемых значений. С этой целью несколько порций шлама последовательно обрабатывают в одном и том же растворе при определенных условиях [152]. Эти операции составляют основную стадию технологического регламента.

При проведении настоящего исследования установлено, что в процессе карбонизации в содощелочном растворе наряду со скандием накапливаются комплексы титана и циркония, а также присутствует взвесь гидроксидов алюминия, кремния, кальция и железа. В результате обработки

красного шлама содовым раствором содержание скандия в растворе повышается до 15-25 г/м³, что на два порядка больше по сравнению с продуктивными растворами подземного выщелачивания урановых руд (0,2-0,5 г/м³) [152].

Обогащенный продуктивный раствор после фильтрации направляют на первую стадию гидролиза. Использование умеренного температурного режима (80°С) позволяет разрушить карбонатные комплексы примесей, переводя их в осадок, а скандий практически полностью сохранить в продуктивном растворе. Одновременно осаждаются ряд нежелательных примесей, перешедших в раствор при фильтрации обработанной пульпы красного шлама, таких элементов, как титан, железо, кремний и кальций. Фильтрацией осадка, состоящего из примесей, получается титано - железистый концентрат, который будет складироваться до момента нахождения потребителя. После проведения контрольной фильтрации продуктивный раствор направляется на следующую стадию гидролиза.

Вторая стадия гидролиза осуществляется в более жестких условиях при кипении продуктивного раствора. При лабораторных исследованиях, для увеличения полноты осаждения скандия в раствор на этом этапе добавлялся цинкат натрия. Однако дальнейшие эксперименты показали, что использование носителя является излишним и полноты осаждения можно добиться при небольшом увеличении времени гидролиза. Анализ химического состава осадков, полученных двумя способами, показывают, что они имеют одинаковый набор компонентов (таблица 5.2). Кроме того, полученный без использования цинката осадок оказывается даже несколько чище по отношению к радиоактивным компонентам, присутствие которых крайне нежелательно. Конечный осадок (первичный концентрат) после отмывки щелочи и сушки содержит до 5% оксида скандия.

Скандийсодержащие (до 5 % скандия) концентраты после прокалки, полученные по двум схемам, содержат одинаковый набор примесей.

Таблица 5.2 Содержание компонентов в осадке, полученных при гидролизе с использованием соосадителя и без применения дополнительных реагентов

Наименование элементов	Гидролиз - I	Гидролиз - II	
	Ti –концентрат, мас.%	Sc- концентрат, после удаления Zn, мас.%	Sc- концентрат, полученные без Zn, мас.%
Na	0,5	-	9,87
Ca	2,3	0,98	1,50
Sc	0,02	2,26	1,96
Ti	20,05	2,90	3,72
Fe	20,86	2,1	3.60
Zn	0,02	4,2	0,03
Zr	0,18	8,9	10,2
Th	0,005	0,028	0,010
U	0,0007	0,018	0,004
Si	2,7	-	1,10

5.4 РАЗРАБОТКА РЕЖИМНОЙ КАРТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Разработка режимной карты осуществлялась на основе анализа принципиальной технологической схемы карбонизационного выщелачивания, которая включает следующие основные стадии:

1. Выщелачивание КШ производится средне-концентрированным карбонатно-гидрокарбонатным раствором с концентрацией $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} = 67,5 \text{ г/дм}^3$ и $\text{Na}_2\text{O}_{\text{крб}} = 96,7 \text{ г/дм}^3$. В целях доведения концентрации скандия до

технологически приемлемого значения, производится многократное рециркулирование продуктивного раствора с поддержанием его концентрации на одном и том же уровне. В раствор вместе со скандием частично переходят титан, железо, алюминий, кремний и цирконий.

2. Гидролиз-I, все операции проводятся с осветленным фильтратом продуктивного раствора, проводится с целью разрушения комплексных соединений примесных компонентов, и выведением их из продуктивного раствора в виде совокупного осадка гидроксидов - примесей, для чего проводится умеренное нагревание раствора, при котором протекает процесс самопроизвольной корректировки pH до предельно допустимого значения.

3. Гидролиз-II проводится, на очищенном от примесей растворе, для осаждения гидроксида скандия $\text{Sc}(\text{OH})_3$ с минимально допустимым количеством примесей, путем повышения температуры до кипения и увеличения pH продуктивного раствора до 11,8-12,2 за счет дополнительного введения NaOH.

4. Осадок гидроксида скандия, полученный из продуктивного раствора, после отмывки и сушки (первичный скандиевый концентрат), направляется на дальнейшую переработку для получения товарного оксида или фторида скандия. Переработка первичного скандиевого концентрата в товарный оксид или фторид может осуществляться, как в лабораторных условиях, так и в опытно-промышленном варианте.

5. Процесс фильтрации, начиная с пульпы красного шлама на стадии выщелачивания до контрольной фильтрации, проводили в рамном фильтр-прессе. Разделение фаз после Гидролиза I и II проводили с использованием камерного фильтр-пресса и нутч-фильтра, оборудованных специальными, подобранными только для этих целей, фильтрующими материалами на основе высокопрочного полипропилена.

Разработанная технологическая режимная карта содержит последовательность работ, строгое соблюдение которых необходимо для

эффективного проведения операций на всех стадиях технологической линии. Общие данные технологической режимной карты приведены в таблице 5.3.

Режимная карта должна быть использована при разработке рабочих инструкций для обслуживающего персонала, поскольку даже незначительные отступления от установленной технологической последовательности в производственных условиях могут привести резкому снижению показателей извлечения целевых компонентов и эффективности всего процесса переработки красного шлама.

Таблица 5.3 Режимная карта технологического процесса.

№	Технологическая операция	Условия проведения операции
1.	Фильтрация пульпы красного шлама на фильтр -прессе	1.Уд. производительность по исх пульпе – $5\text{м}^3/\text{ч}$ 2.Остаточная влажность, не более -30% 3.Содержание твердого в фильтрате – до $1\text{кг}/\text{м}^3$
2.	Карбонизация пульпы шлама газами печи спекания	1.Температура $\sim 50^\circ\text{C}$ 2.Концентрация $\text{NaHCO}_3 = 80\text{-}110\text{ г}/\text{дм}^3$ 3.Продолжительность цикла около 12 часов 4.Число циклов рециркулирования -не менее 5.Отношение Ж:Т = 1,8-2,5
3.	Сгущение выщелоченного красного шлама	1.Температура $\sim 50^\circ\text{C}$ 2.Процесс непрерывный 3.Отношение Ж:Т = 2-2,5
4.	Контрольная фильтрация декантата со сгустителя	1.Проводится в случае значительного количества взвеси КШ в декантате, направляемого на гидролиз

№	Технологическая операция	Условия проведения операции
5.	Гидролиз - I	1. Температура $\leq 80^{\circ}\text{C}$ 2. Дозировка раствором NaOH до получения избытка концентрации каустической щелочи в растворе 1,0-2,0 г/дм ³ 3. Продолжительность 2,0-2,5 часа 4. pH раствора $\geq 10,5$ 5. Выдержка в течении 6 часов
6.	Фильтрование пульпы титано-железистого осадка на фильтр -прессе	1. Удельная производительность по исходной пульпе = 10 м ³ /ч 2. Остаточная влажность не более 30% 3. Содержание твердого в фильтрате менее 1 кг/м ³
7.	Гидролиз - II	1. Температура = 95-100 ^o C 2. Дозировка щелочного раствора 200-250 г/дм ³ по Na ₂ O (в случае цинкатного метода + 60-70 г/дм ³ ZnO) на 8-10 дм ³ /м ³ обрабатываемого раствора 3. Продолжительность 5-6 часов 4. Отстаивание пульпы 10-12 часов
8.	Фильтрация скандийсодержащего осадка в две стадии на фильтр -прессах	1. Температура = 50- 60 ^o C 2. Удельная производительность фильтрации 2,0-2,5 м ³ /м ² ·ч 3. Остаточная влажность осадка $\leq 25-30\%$
9.	Промывка скандийсодержащего осадка от щелочи и финальная фильтрация	1. Температура = 50-60 ^o C 2. Отношение Ж:Т = 5-7 3. Продолжительность = 2-3 часа 4. pH промывочной воды $\leq 7,0-7,5$

№	Технологическая операция	Условия проведения операции
	скандиевого концентрата на нутч - фильтре	5.Поэтапное заполнение отмытой пульпы нутч-фильтра.

5.5 АППАРАТУРНОЕ ОСНАЩЕНИЕ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРВИЧНОГО СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

Практической реализацией новой технологии является созданная опытно - промышленная установка (ОПУ). Аппаратурно-технологическая линия состоит из отдельных узлов, работа которых не будет создавать никаких помех при осуществлении определенных стадий процесса переработки красного шлама, работе аппаратов и узлов основного производства и продуктивных потоков действующих на заводе технологических линий.

Аппаратно-технологическое оформление опытно - промышленного производства мощностью примерно 500 кг оксида скандия в год представлено на рисунке 5.1. Технологический регламент работы будет выглядеть следующим образом: пульпа красного шлама с линии сброса участка БМО-3 глиноземного производства, с последнего ряда промывателей, подается через гидроциклон на рамный фильтр-пресс ($Q=5$ т/час, $S=25$ м²). Отфильтрованный шлам (кек) с фильтр-пресса по желобу передается в мешалку ($V=80$ м³), где смешивается с карбонизированным раствором и после заполнения аппарата, организованная пульпа перекачивается в карбонизатор ($V=160$ м³) (рисунок 5.2). Карбонизация пульпы осуществляется отходящими газами печей спекания глиноземного производства, предварительно очищенных от твердых частиц и избыточной влаги, с помощью турбогазодувки OMEGA-53P.

Механизм карбонизации растворов, на основе соединения алюминия подробно описан в работе [234] и заключается в нейтрализации в начальной стадии свободной щелочи. В дальнейшем происходит нейтрализация освобождающейся щелочи за счет гидролитического распада алюмината натрия. При карбонизации резко уменьшаются концентрация и активность гидроксогрупп OH^- . Это приводит к ускорению процессов ассоциации комплексных ионов алюминия и образованию хорошо откриталлизованных осадков гидроксида алюминия.

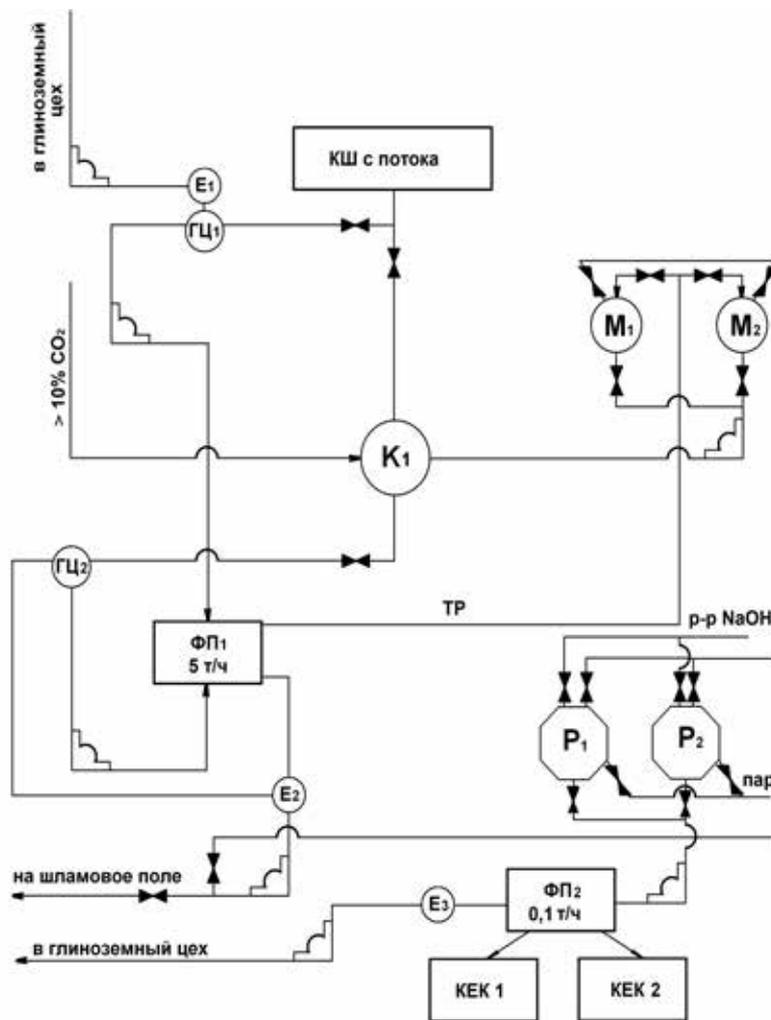


Рисунок 5.1 - Аппаратурная схема блока ОПУ извлечения скандия из красного шлама с получением титанового (КЕК 1) и скандиевого (КЕК 2) концентратов.

Обозначения на схеме: К1 – карбонизатор, $V=160 \text{ м}^3$; ФП1 – фильтр-пресс, $Q=5 \text{ т/час}$; ФП2 – фильтр-пресс, $Q=0.1 \text{ т/час}$; Р1,2 – реакторы, $V=80 \text{ м}^3$; М1,2 – мешалки, $V=80 \text{ м}^3$; Е1,2,3 – емкости для накопления фильтрата, $V\sim 4 \text{ м}^3$; ГЦ – глиноземный цех, ШП – шламовое поле, КШ – красный шлам, пульпа с последнего ряда сгустителей гидрохимической ветви.



Рисунок 5.2 - Общий вид карбонизатора с мешалкой для ОПУ.

Карбонизационная обработка красного шлама, где содержание соединений алюминия не столь велики, сопровождается образованием алюмокарбоната натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{CO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ из алюмината, присутствующего в пульпе. Одновременно, в растворах, содержащих до 10 мас.% карбонатных и гидрокарбонатных группировок, формируются дикарбонатные комплексы $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2]^-$ [43]. Также в раствор при фильтрации

пульпы красного шлама в виде взвесей переходят тонкие фракции красного шлама, а также растворимые комплексы и соединения титана, циркония, железа и др., которые аналогично скандию обладают способностью к образованию растворимых комплексов и их концентрированию в карбонатном растворе.

Выщелачивание шлама начинается в блоке карбонизационной обработки, (рисунок 5.3). Для поддержания необходимой концентрации в карбонизатор по необходимости подается сода из расчета усредненного значения карбонатной составляющей в пульпе равной 5-8 масс.%. Газация пульпы осуществляется топочными газами, отбираемых для этих целей по очереди из двух выбранных печей спекания, в зависимости от установленного режима их работы.

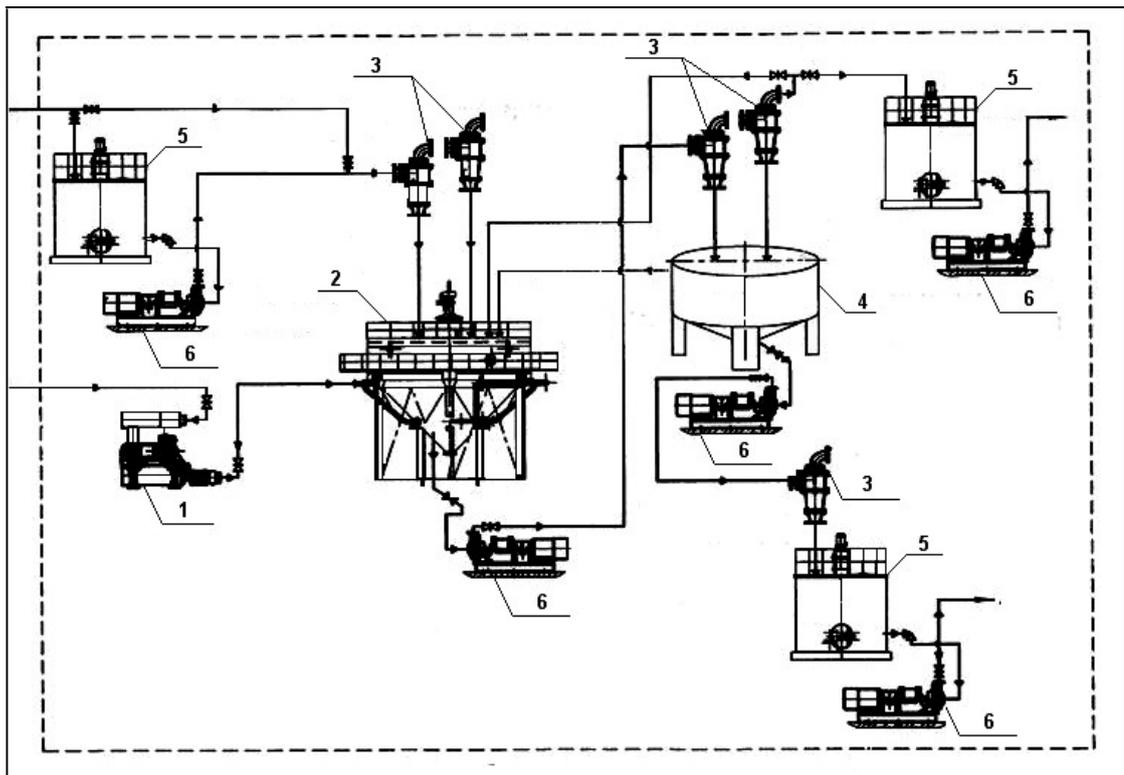


Рисунок 5.3 -Аппаратурная схема узла обработки отвального красного шлама опытно-промышленной установки: 1- турбогазодувка подачи дымовых газов; 2- карбонизатор; 3- гидроциклоны ГЦР-150; 4-сгуститель для

пульпы после карбонизации; 5-емкости-накопители раствора; 6-насосное оборудование.

Трубопроводная линия подачи оборудована специальными устройствами для очистки и сушки печных газов перед их подачей в турбогазовую (5 600 нм³/час). После завершения стадии карбонизации пульпа сепарируется с помощью гидроциклона. Осветленная часть самотеком направляется в емкость ($V=4 \text{ м}^3$), и затем перекачивается совместно с фильтратом в мешалки для обработки новой порции, подготовленного для этого красного шлама. Количество циклов обработки зависит от концентрации скандия. После проведения нескольких циклов выщелачивания, пульпа подвергается сгущению и фильтрации для отделения продуктивного раствора от обработанного красного шлама. Сгущенная пульпа подается на фильтр-пресс ($Q=5 \text{ т/час}$, $S=25 \text{ м}^2$) и после промывки может поставляться потребителю (кек №1). Альтернативно, кек №1 может по желобу направляться в репульпатор ($V=80 \text{ м}^3$), где смешивается с потоком, поступающим от гидроциклона и головного фильтр-пресса, и откачивается на шламовое поле. По сравнению с исходным красным шламом, отправляемая на шламовое поле после газации пульпа обеднена глиноземом (снижение с 12-14% до 8-9% Al_2O_3), и общей щелочью (снижение с 4.5-6.5% до менее 1.5%), титаном и цирконием. После газации отправляемая на шламовое поле пульпа не содержит едкой щелочи. Состав осадка после второй стадии гидролиза приведен в таблице 5.4.

Анализы в период апрель – июль 2014 г. показали хорошую сходимость результатов, что свидетельствует о стабильности работы новой технологии.

Дальнейшая переработка этого концентрата может осуществляться в другом технологическом блоке, также разработанная нами для работы в укрупненном лабораторном масштабе. Работа нового блока по переработке бедного (первичного) скандиевого концентрата проводится гидрохимическим способом, основанного на растворении концентрата в концентрированной серной кислоте, очистки раствора от примесей и

высаливания скандия в виде промежуточных продуктов различного состава с последующим термическим разложением этих продуктов для получения товарного оксида скандия. Соответствующая технологическая схема запатентована [232] и позволяет получать товарный оксид скандия (99,0%).

Таблица 5.4 Результаты анализа первичного скандиевого концентрата от 26.06.2014 г.

ЭЛЕМЕНТ	Содержание, масс. %	ЭЛЕМЕНТ	Содержание, масс. %
Li	0,002	Sn	<0,0001
Be	<0,0001	Sb	0,015
B	<0,0001	Te	0,0001
Na	1,0	I	0,0004
Mg	0,71	Cs	0,00001
Al	0,56	Ba	0,0001
P	0,01	La	0,0002
K	0,2	Ce	0,001
Ca	3,8	Pr	0,00008
Sc	2,8 - 3,2	Nd	0,0005
Ti	3,6	Sm	0,0002
V	0,03	Eu	0,000085
Cr	0,02	Gd	0,0007
Mn	0,04	Tb	0,0002
Fe	3,1	Dy	0,0035
Co	0,002	Ho	0,0015
Ni	0,01	Er	0,008
Cu	0,04	Tm	0,002
Zn	0,01	Yb	0,02
Ga	0,03	Lu	0,004
Ge	0,0001	Hf	0,2

ЭЛЕМЕНТ	Содержание, масс. %	ЭЛЕМЕНТ	Содержание, масс. %
As	0,001	Ta	<0,0001
Se	0,001	W	0,0003
Br	<0,01	Re	0,000002
Rb	0,00085	Os	0,000005
Sr	0,08	Ir	0,0001
Y	0,2	Pt	0,0025
Zr	22,6	Au	0,0003
Nb	0,0005	Hg	0,0007
Mo	0,0002	Tl	0,0001
Ru	<0,000001	Pb	0,002
Rh	0,000001	Bi	0,0003
Pd	0,0001	Th	0,05
Ag	0,002	U	0,09
Cd	0,0002	In	0,00007

В таблице 5.5 приведены удельные материальные потоки основных и промежуточных технологических продуктов на 1 тонну перерабатываемого отвального красного шлама и удельные часовые потоки, характеризующие работу опытно – промышленной установки.

Производимый бедный (первичный) скандиевый концентрат содержит до 5.0 мас. % скандия и два попутных промежуточных продукта :

Титановый концентрат, содержащий после прокалки примерно 50% TiO_2 и 30% Fe_2O_3 , подлежит складированию для дальнейшей переработки и производства титанового пигмента;

Избыток содощелочного раствора, образующийся после операции гидролиза (содержащий до $110 \text{ кг/м}^3 Na_2CO_3$ и $5-10 \text{ кг/м}^3 Na_2O$) направляется на технологические нужды спекательной ветви глиноземного производства, а

основная часть будет оправлен в начало процесса карбонизации для повторного использования.

Таблица 5.5 Удельные материальные потоки на 1 т красного шлама.

№	Наименование промежуточного продукта	Ед. изм.	Величина	Поток В ч. *)
1.	Исходный красный шлам (КШ)	т	1.0	1.1
2.	Раствор на выщелачивание	м ³	2.0-2.5	2.3
3.	Конденсат на промывку КШ	м ³	0.2	0.2-3.0
4.	Продуктивный скандий содержащий раствор.	м ³	2.0-2.5	2.60
5.	Выщелоченный КШ	т	1.0	1.15
6.	Раствор на гидролиз-I	м ³	0.2-0.3	0.3
7.	Титановый концентрат (50% TiO ₂ -условно сухой)	кг	3.0	3.5
8.	Раствор на гидролиз-II	м ³	0.2-0.3	0.3
9.	Скандийсодержащий концентрат, (> 1.0 % Sc)	кг	0.5	0.6

*) Поток в ч-8760·η , где η – коэффициент производительности оборудования, равный 0.90, или 8760· 0.9 = 7885 ч.

5.6 РАСЧЕТ МОЩНОСТИ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ

Исходные данные:

- Заданная мощность ОПУ по оксиду скандия – 400-600 кг/год.
- Получаемый на ОПУ первичный концентрат содержит не менее 2,0 масс.% Sc₂O₃ (50 кг/т).

- Количество исходного красного шлама, которое необходимо перерабатывать в год, составит:

$$P_{\text{кш}} = 400 / 0,12 * 0,11 * 0,95 = 32000 \text{ т/год, где}$$

0,12- содержание Sc_2O_3 в КШ, кг/т;

0,11- товарный выход (11%) с 1 т КШ;

0,95- содержание основного вещества в получаемом товарном оксиде скандия (95 % Sc_2O_3).

Количество получаемого на ОПУ первичного скандиевого концентрата составит (считая на прокаленный продукт) примерно: $400 : 0,05 = 8000$ кг в год или 24,4 кг в рабочий день (1 год = 328 рабочих дней).

$$N = (V_1 \cdot n \cdot 8760 \cdot \eta) / (\tau \cdot V_2) \text{ или } V_1 = (N \cdot \tau \cdot V_2) / n \cdot 8760 \eta, \text{ где}$$

N - мощность ОПУ по исходному КШ в год, т;

V_1 - Объем карбонизатора выщелачивания, м^3 ;

n - число аппаратов;

$8760 \cdot \eta$ – годовой технологический период работы ОПУ при $\eta = 0,90$ составит 7885 часов в году;

τ – время карбонизации 12 часов;

V_2 – удельный объем пульпы выщелачивания, $\text{м}^3/\text{т} = 2,3 \text{ м}^3/\text{т}$;

$$V_1 = 32000 \cdot 12 \cdot 2,5 / 1 \cdot 78585 = 112 \text{ м}^3,$$

с учетом коэффициента заполнения принимаем $V_1 = 120 \text{ м}^3$.

С учетом рециркуляционного режима карбонизации, потребуется два таких аппарата-карбонизатора.

5.7 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Новая технология является полностью щелочной. Применяемые реагенты (NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3) используются в основном глиноземном производстве. Таким образом, меры, которые необходимо предпринимать для обеспечения охраны окружающей среды аналогичны тем, что

установлены и используются в глиноземном производстве. В качестве исходного сырья используется отвальный красный шлам с текущего глиноземного производства. При необходимости также можно использовать шлам со шламохранилища. Количество перерабатываемого шлама составляет 32000 т/год или примерно 2% от общей годовой выработки КШ глиноземного завода. После выщелачивания смесью карбонатного и гидрокарбонатного растворов, химический состав твердой фазы (кека) по основным компонентам практически не изменяется.

Жидкая фаза после разбавления полученного кека до Ж:Т = 5:1 по химическому составу практически не отличается от пульпы основного глиноземного производства и, поэтому, может направляться в общий заводской поток шламоудаления. Количество жидкой фазы с ОПП составляет 5,2 м³/ час или 455000 м³/год.

Промышленные стоки, образующиеся при промывке КШ после выщелачивания, вновь используются в технологическом цикле. Промывки, образующиеся при промывке оборудования и промплощадки собираются в зумпфе и направляются в специальную мешалку для репульпации и разбавления выщелоченного красного шлама. Таким образом, весь технологический процесс является замкнутым и несанкционированные сбросы полностью исключаются.

Выбросы в атмосферу обусловлены остаточным содержанием CO₂ (до 5%) в газовой фазе после использования отработанных дымовых газов печей спекания в карбонизаторах. Их можно минимизировать путем использования вытяжных зонтов для отвода воздуха с повышенным содержанием углекислого газа.

Получаемые твердофазные промежуточные продукты (титансодержащий концентрат, кеки КШ после фильтрации, скандийсодержащий концентрат) имеют определенную влажность и не пылят.

Кассательно нормативов по газовому выбросу в атмосферу аэрозолей, содержащих гидроксиды натрия, можно отметить, что основное глиноземное

производство вырабатывает ежегодно свыше 1 млн. т отвального красного шлама. Из которых опытно – промышленная установка будет перерабатывать всего лишь 320 тыс. тонн в год. При этом температура процесса на ОПУ составит в среднем +65°С и по нашим подсчетам выбросы парообразной влаги, содержащих едкий натр составит не более 0,05 т/год, что почти на два порядка ниже среднего значения, установленного на Богословском алюминиевом заводе.

В целом, при работе ОПУ не потребуются осуществления специальных мероприятий по охране окружающей среды. Исключением являются мешалки жесткого гидродиза и нутч-фильтры, где для защиты обслуживающего персонала необходима установка вытяжных зонтов и механической защиты, а в отдельных случаях ограждения.

5.8. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Организация опытно-промышленного производства по переработке отвального красного шлама является важным шагом на пути создания полномасштабной технологии переработки красных шламов и получения ценных компонентов из этого техногенного сырья, которая стала возможным благодаря внедрению новой технологии, технологического регламента процесса и разработки проектно-технической документации опытно-промышленной установки.

2. Новое опытно-промышленное производство решит проблему дефицита скандиевой продукции, вызванного практическим замораживанием производство скандия в России из традиционных видов сырья, искусственно созданная по причине отсутствия гибких технологических решений производства скандия из традиционного вида сырья (урана, титана и магния).

3. Разработанная технология позволяет использовать токсичные отходы от переработки бокситового сырья – отвальный красный шлам, в качестве перспективного сырьевого ресурса. Новая технология не предусматривает

использование кислот и полностью совместима с основным производством, как по использованию основных реагентов (содо-щелочные растворы), так и по способу прямого воздействия на сырье (выщелачивание).

4. Создание опытно-промышленной установки позволило впервые в мире наладить производство первичного скандиевого концентрата, свободного от радиоактивных примесей, путем непосредственного выщелачивания отвального красного шлама. Концентрат, помимо скандия, содержит в себе ряд других, химически близких к скандию, компонентов.

5. Производительность опытно-промышленного производства первичного скандиевого концентрата может быть установлена в зависимости от потребности, поскольку блочная схема компоновки позволяет размещать неограниченное количество параллельных технологических линий.

6. Налаживание полномасштабного производства скандия и других полезных компонентов из доступного и практически неограниченного сырьевого ресурса позволит ликвидировать зависимость российской промышленности от импорта ценного металла и его соединений.

7. Все используемое оборудование может изготавливаться из традиционно используемых в глиноземном производстве материалов на территории России.

Глава 6 ПЕРЕРАБОТКА ПЕРВИЧНОГО СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНОГО ОКСИДА СКАНДИЯ И ДРУГИХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Экспериментальные данные по переработке первичного скандиевого концентрата, полученного из красного шлама, с извлечением товарного оксида скандия в литературе отсутствуют. Также отсутствуют данные относительно факта получения таких концентратов. Известно[43], что оксид скандия растворим в концентрированных минеральных кислотах. Это свойство можно использовать для вскрытия первичного концентрата. При этом возникают проблемы, связанные с недостаточно полным пониманием физико-химических аспектов поведения скандия на фоне больших концентраций сопутствующих элементов, которые переходят в состав первичного скандиевого концентрата при проведении гидролиза продуктивного раствора, полученного карбонизационным выщелачиванием отвального красного шлама.

6.1 ХАРАКТЕРИСТИКА БЕДНОГО СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

Первичный (бедный) скандиевый концентрат (БСК), полученный на ОПУ гидролитическим осаждением из карбонатно-гидрокарбонатного раствора представляет собой пульпу кремового цвета с влажностью 50-60%. Высушенный при 125°C до постоянного веса осадок представляет собой рыхлый, легкопылящий порошок (рисунок 6.1). Содержание основных компонентов представлено в таблице 6.1.

Таблица 6.1 Химический состав бедного (первичного) скандиевого концентрата

Элемент	Na	Sc	Zr	Ti	Fe	Al	Ca	Hf	Mg	Si
Содержание, %	12.7	1.96	13.4	5.5	4.5	1.30	3.4	0.5	0.35	2.5

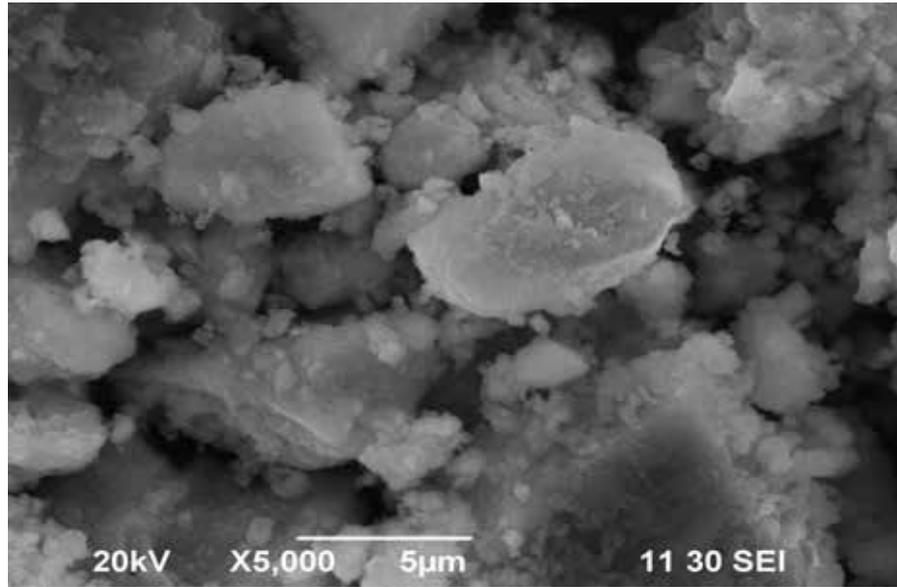


Рисунок 6.1- Микрофотография исходного первичного концентрата.

Для определения содержания щелочей в БСК исходный продукт подвергался обработке дистиллированной водой при Ж:Т= 2:1. Содержание в водной фазе $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}} = 0,5 \text{ г/дм}^3$ и $\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб}} = 29,5 \text{ г/дм}^3$ было определено стандартной титриметрией. Кроме того, в слабощелочном промывном растворе обнаружено, мг/дм^3 : Sc < 2, Ti = 3, Fe = 21, Zr = 27.

6.2 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СКАНДИЯ И ДРУГИХ КОМПОНЕНТОВ ШЛАМА С РАСТВОРАМИ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Исследованию поведения отдельных компонентов красного шлама в растворах кислот посвящено небольшое количество публикаций, среди которых в качестве наиболее существенных можно отметить работы [99,167]. Показано, что вскрытие красного шлама Днепровского алюминиевого, Николаевского глиноземного и Уральского алюминиевого заводов соляной, серной и азотной кислотами приводит к различным показателям извлечения компонентов шлама в раствор.

Выбор кислоты при кислотном вскрытии КШ существенно влияет на растворение основных его компонентов. Наилучшие результаты получаются при использовании концентрированной соляной кислоты при длительном кипячении. При этом в раствор переходит, мас. %: 100 Fe₂O₃; 58,2 Al₂O₃; 85,0 TiO₂; 82,0 CaO; 87,2 Sc и только 5,2 SiO₂. Наличие сложного солевого фона значительно затрудняет селективное извлечение скандия при использовании традиционно применяемых методов. С уменьшением концентрации кислоты и понижением температуры солевой фон существенно снижается, однако и процент извлечения скандия также быстро падает [99].

Серная кислота занимает промежуточное положение по степени извлечения скандия. При вскрытии преимущественно растворяются алюминий и железо. Солевой фон оказывается ниже за счет отсутствия кальция, который связывается в гипс. При надлежащем подборе условий можно осуществить обескремнивание раствора и одновременно увеличить извлечение скандия. Применение азотной кислоты существенно ограничивается условиями технологического характера, да и извлечение скандия при её использовании является довольно низким.

В целом, следует отметить, что даже в наиболее жестких условиях извлечение скандия при кислотном вскрытии красных шламов является неполным. Это позволяет предполагать, что значительная часть скандия в красном шламе сосредоточена в кислотоупорных соединениях железа и титана, и лишь примерно 25-30% находится в кислоторастворимых соединениях, типа ГАСН [105]. Это необходимо учитывать при разработке технологии переработки скандиевого концентрата, полученного из отвального красного шлама, поскольку в концентрате находятся практически те же соединения, что и в красном шламе, хотя и в других соотношениях (таблица 6.2).

В качестве основы технологии переработки первичного скандиевого концентрата, полученного из отвального красного шлама, рассматривались несколько вариантов, но была принята методика, предусматривающая его

растворение в водном растворе серной кислоты определенной концентрации. Выбор в пользу серной кислоты был продиктован рядом положительных моментов технологического характера. Модельные исследования показали, что использование серной кислоты позволяет с успехом сразу совместить несколько операций, не меняя качественный состав реагентов. Подбором лишь условий проведения процесса растворения концентрата, можно добиться практически полного перехода скандия в маточный раствор. В процессе растворения в сернокислотный раствор переходит более половины сопутствующих компонентов таких, как железо, кремний, алюминий, титан, торий, уран и др., от которых можно освободиться, проведением специальных работ, на последующих стадиях переработки.

Таблица 6.2 Химический состав исходного боксита, КШ и первичного скандиевого концентрата, полученного из красного шлама.

Химический состав компонентов, масс. %	Боксит марки ГБ-1 (СУБР)	Гидрохимический КШ (БМО-3)	Первичный концентрат
Sc	0,0051	0,011	1,60 - 1,96
П.п.п.	15,0	9,4	12,1- 15,3
SiO ₂	2,9	6,3	1,10 - 1,40
Al ₂ O ₃	51,1	13,0	0,10 - 0,30
Fe ₂ O ₃	20,8	42,8	1,42 - 3,70
CaO	6,0	16,3	0,40 - 4,20
SO ₃	0,76	3,4	-
MgO	0,40	0,93	0,02 - 0,10
TiO ₂	1,93	3,78	0,50 - 2,85
P ₂ O ₅	0,61	1,26	-
Cr ₂ O ₃	0,024	0,031	-
V ₂ O ₅	0,046	0,095	-
MnO	0,108	0,363	-
Na ₂ O	-	1,9	12,5 - 17,7
Zr	-	0,03	10,7 - 18,2
Th	-	-	0,170
U	-	-	0,015

Использование серной кислоты благоприятно ещё тем, что на начальном этапе она позволяет ограничить растворение титана, кальция и

ряда других примесей, которые остаются в нерастворимом остатке, количество которых составляют не более 10% от исходного количества концентрата. Этот факт был отмечен ранее в работах [141;231].

Как будет показано далее, было установлено, что после фильтрации при соответствующих условиях можно провести достаточно эффективную очистку продуктивного раствора от кремния, варьируя только концентрацией и температурой процесса, можно практически весь кремний перевести в осадок виде собственного гидратированного желеобразного соединения. Совместно со скандием в продуктивный раствор практически полностью переходит цирконий, который следует за скандием с самого начального периода процесса переработки отвального красного шлама. Сернокислотная обработка бедного скандиевого концентрата примечательна ещё тем, что при увеличении концентрации серной кислоты растворимость сульфата скандия начинает снижаться за счет высаливания, тогда, как сульфаты циркония остаются инертными и не подвержены высаливанию. Для усиления эффекта высаливания сульфата скандия при повышенных концентрациях серной кислоты в растворе, были определены специальные вещества, например, некоторые хлорсодержащие реагенты [232], при добавлении которых можно заметно усилить полноту осаждения сульфата скандия из продуктивного раствора. При этом цирконий и незначительное количество других примесей практически полностью концентрируются в отработанном по скандию растворе.

Результаты экспериментальных исследований и установленные особенности поведения компонентов первичного скандиевого концентрата позволили разработать технологию кислотной переработки бедного (первичного) скандиевого концентрата, полученного из отвального красного шлама, в товарный оксид скандия в укрупненном лабораторном варианте. Основные этапы, разработанной технологии переработки скандиевого концентрата, были определены, проведением следующих исследований.

6.2.1 ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТНОГО ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА

Получение сульфатного промежуточного продукта является определяющей стадией в новой технологии переработки первичного концентрата в товарный оксид скандия. Последовательность проведения операций выглядит следующим образом. Произведенный на опытно-промышленной установке бедный (первичный) скандиевый концентрат (БСК) растворяется в растворе серной кислоты определенной концентрации при нагревании, с доведением раствора до кипения для обеспечения полного перевода скандия в продуктивный раствор. При этом в раствор переходят и другие компоненты концентрата, которые являются примесями, от которых можно освободиться на последующих этапах переработки. В процессе растворения образуется нерастворимый остаток концентрата, масса которого составляет не более 8-10 %, состоящий в основном из соединений кальция, титана, железа, который отделяется фильтрацией пульпы на нутч-филт্রে. Полученный фильтрат необходимо очистить от растворенного кремния, для чего создаются специальные условия по повышению концентрации серной кислоты и температуры для образования осадка кремневой кислоты, от которой также освобождаются фильтрацией. Полный перевод скандия из концентрата в раствор достигается в течение 1-2 ч. В процессе растворения поддерживается соотношение Ж:Т = 10:1. После нейтрализации щелочи и образования сульфатов остаточная концентрация серной кислоты составляет 180-200 г/дм³. Данные сравнительного химического анализа составов осадка и продуктивного раствора со стандартной погрешностью измерения $\pm 10\%$ представлены в таблице 6.3, где можно увидеть, что практически весь скандий, цирконий и часть титана растворились и перешли в продуктивный раствор.

Далее, полученный раствор укрепляли концентрированной серной кислотой до ее содержания 580-600 г/дм³, с нагревом до 90-100°C, затем вводили при перемешивании хлорид аммония из расчета 45-55 г/дм³ и

выдерживали в течение 2-4 ч. Такая обработка приводит к осаждению сульфатных солей скандия, за счет усиления эффекта высаливания.

Таблица 6.3 Содержание основных элементов раствора и нерастворимого остатка после кислотного вскрытия первичного скандиевого концентрата.

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

Осадок, представляющий сульфатный промежуточный продукт (СПП), отстаивается для улучшения кристалличности и повышения полноты осаждения в течение 12 часов, затем осадок отфильтровывается и промывается 50% раствором H₂SO₄. Для контроля содержания примесей, полученный СПП промывается этиловым спиртом и сушится на воздухе до постоянного веса при 125°C. Химические составы основных элементов маточного раствора и СПП приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 Химический состав маточного раствора и СПП ($\pm 10\%$).

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

Из приведенной таблицы можно увидеть практически полное осаждение сульфатных солей скандия за счет снижения растворимости скандия при

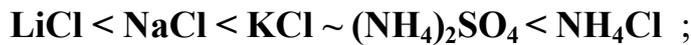
концентрации серной кислоты 540-600 г/дм³, цирконий наоборот концентрируется в отработанном продуктивном растворе, а присутствие ионов железа и алюминия оказывает дополнительное высаливающее действие, как было установлено в работе [255]. Авторами работы [256] было исследовано эффективность отделение скандия от ряда элементов путем введения одноименных сульфатных ионов (SO₄²⁻) при смешивании сульфатов таких металлов, как Sc, Th, Zr, Y, Yb и Sc, Fe, Al, Mn с растворами серной кислоты разной концентрации: 10N и 24N, (таблица 6.5).

Таблица 6.5 Степень отделения и выход скандия в осадок[256]

Условия	Степень отделения от Sc				Выход Sc в осадок, %	Состав осадка
	Th	Zr	Y	Yb		
10N H ₂ SO ₄	45.5	154	13.5	122	63.44	Sc ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O
24N H ₂ SO ₄	1.5	2.0	1.7	2.06	98.72	Sc ₂ (SO ₄) ₃
	Al	Fe	Mn	Выход Sc в осадок, %		
10N H ₂ SO ₄	16.5	84	1.2	67.3		Sc ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O
24N H ₂ SO ₄	1.1	5.9	1.0	96		Sc ₂ (SO ₄) ₃

Было установлено [256], что осаждение Sc₂(SO₄)₃·5H₂O путем подкисления раствора может быть использовано для очистки скандия от циркония, редкоземельных элементов и частично тория. При этом выход сульфата скандия достигает 50%. Увеличение кислотности с 10N до 24N H₂SO₄ сопровождается более заметным переходом скандия в осадок. Одновременно, вследствие соосаждения, уменьшается степень разделения элементов.

В целях обеспечения полноты перевода в осадок целевого компонента из продуктивного раствора за счет усиления эффекта высаливания, дополнительно использовали реагенты-усилители указанного эффекта. В качестве высаливающих реагентов были исследованы хлориды натрия, калия, лития, аммония и сульфат аммония при кислотности раствора в 6 моль/дм³ H₂SO₄. На основании полученных результатов было установлено, что высаливающее действие исследованных реагентов увеличивается в ряду:



Причем хлористый аммоний (NH₄Cl) был выбран в качестве наиболее благоприятного, использование которого позволяет уменьшить потери скандия с фильтратом продуктивного раствора до 2 % (рисунок 6.2).

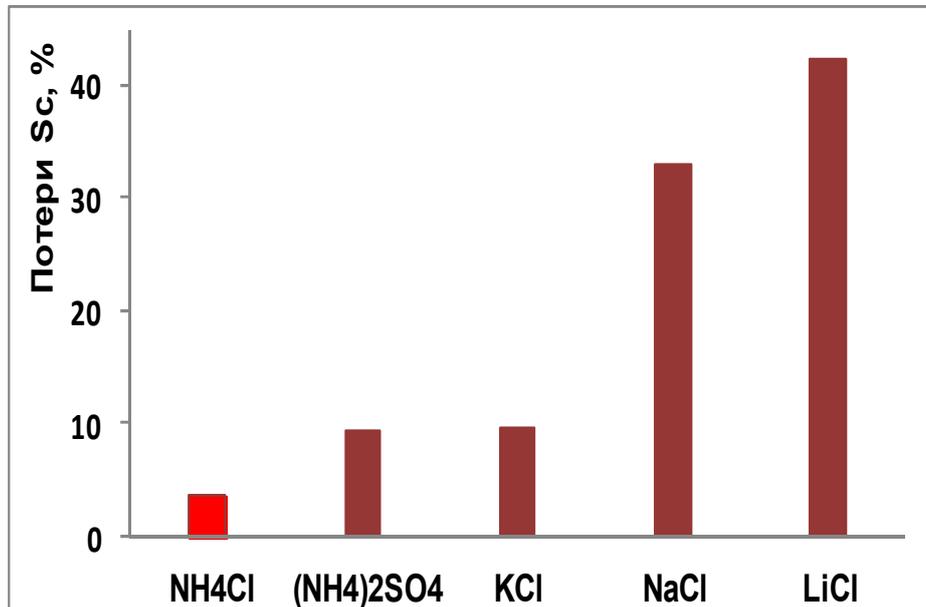


Рисунок 6.2 - Потери скандия с фильтратом при использовании разных реагентов-высаливателей, кислотность сульфатного раствора 6 моль/дм³ H₂SO₄, масс. %.

Кроме того, выявлено, что степень осаждения скандия не достигает 90% при концентрации серной кислоты менее 3.7 моль/дм³ и содержании NH₄Cl не

более 55 г/дм³. При увеличении кислотности до 6.0 моль/дм³ и уменьшении содержания высаливателя до 12 г/дм³, потери скандия с раствором достигают 8.6%. Дальнейшее увеличение кислотности ведет к увеличению плотности раствора и образованию трудно отделяемого осадка кислых солей скандия. Уменьшение количества высаливающего реагента сопровождается увеличением потерь скандия с маточным раствором. Установлено, что для оптимального ведения процесса получения сульфатного скандиевого промежуточного продукта необходимо поддерживать концентрацию серной кислоты в интервале 5-6 моль/дм³ и концентрацию NH₄Cl в интервале 35-55 г/дм³. В этом случае при исходном содержании скандия в растворе 1–2.5 г/дм³ остаточное содержание скандия в фильтрате не превышает 10-50 мг/дм³. При условии возврата сернокислотного раствора после очистки от циркония и титана на вскрытие бедного скандиевого концентрата, потенциальные потери скандия резко уменьшаться.

Микрофотография полученного осадка сульфатной соли скандия с данными энергодисперсионного анализа, представлена на рисунке 6.3.

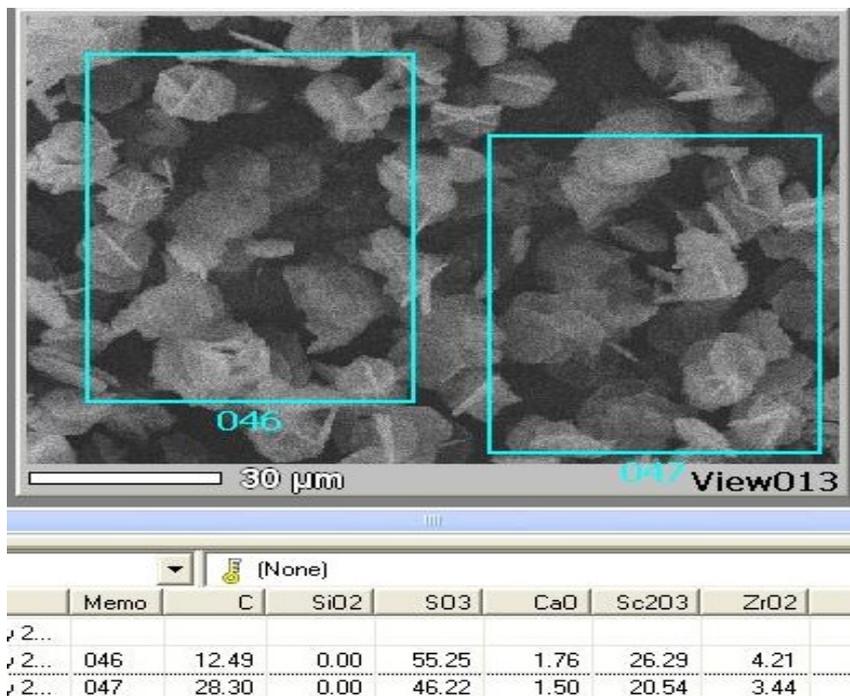


Рисунок 6.3 – Микрофотография осадка сульфатной соли скандия, осажденного из раствора после вскрытия бедного концентрата.

Данные энергодисперсионного анализа показывают отсутствие кремния в полученном образце. По данным РФА и ДТА осадок соответствует безводному двойному сульфату аммония-скандия $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$.

Повторное растворение СПП в дистиллированной воде, укрепление серной кислотой и высаливание путем введения NH_4Cl (25-35 г/дм³) в аналогичных температурных условиях приводит к получению продукта чистотой 98% по Sc_2O_3 (рисунок 6.4). После двойной операции высаливания и прокалки в течение 4 ч при температуре 850°С получается порошок оксида скандия, химический анализ которого показан в таблице 6.6.

Таблица 6.6 Примесный состав прокаленного осадка Sc_2O_3 , мас. %.

Sc	S	Si	Ca	Zr	Na	Fe	Ti	Al	Th	U
14.5	0.5	0.35	0.25	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.01	0.0007	0.00003

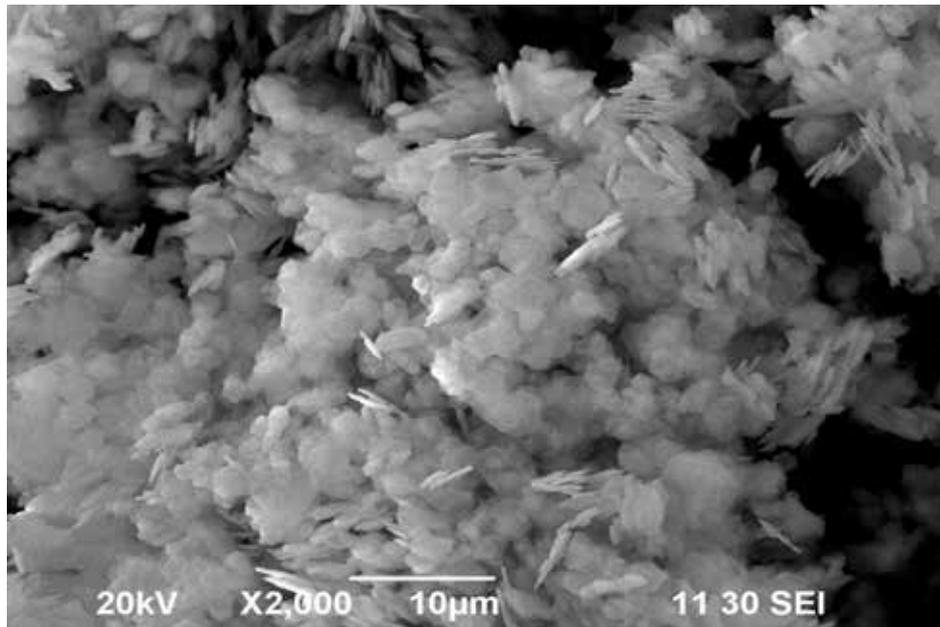


Рисунок 6.4 - Микрофотография оксида скандия после повторного высаливания.

Из приведенной таблицы 6.6 можно заметить, что содержание скандия в сульфатном продукте увеличивается, тогда, как количество примесей заметно убывает.

6.2.2 РАЗЛОЖЕНИЕ СУЛЬФАТНОГО ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА

Для получения оксида скандия из сульфатного промежуточного продукта необходимы данные касающиеся особенности термического разложения сульфата соединения скандия.

Согласно данным [28;68] разложение гидратированного сульфата $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, являющийся основной равновесной твердой фазой в системе $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$, начинается при 110-160°C с удалением 3 молекул воды. Вторая ступень разложения и полное обезвоживание наблюдаются при 200-220°C. Разложение же $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ начинается при 600°C и протекает до Sc_2O_3 без образования оксосульфата в противоречии с работами [255;257], согласно которым обезвоживание сульфо-гидрата скандия протекает с образованием оксосульфата:



В концентрированных сернокислотных растворах ($\geq 42\% \text{H}_2\text{SO}_4$) согласно [43] образуется сольват $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$. В присутствии сульфатов щелочных металлов и аммония выделяются комплексные соединения $\text{Me}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$ и $\text{Me}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$, соответственно. Причем, их термическая устойчивость понижается с увеличением радиуса Me^+ [43]. Весьма неустойчивым является двойной сульфат аммония $\text{NH}_4[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$ с триклинной сингонией, который разлагается до $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ уже при 440°C. Соединение $(\text{NH}_4)_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ с моноклинной сингонией оказывается еще менее устойчивым и начинает разлагаться при 300°C, с образованием $\text{NH}_4[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$ [43].

Настоящими исследованиями было установлено, что при осаждении сульфатного промежуточного продукта с последующей промывкой скандийсодержащего осадка этиловым спиртом образуется практически безводный двойной сульфат аммония. В подтверждение этому заключению приводятся данные РФА образца сульфатного промежуточного продукта, просушенного на воздухе при 125°C (рисунок 6.5). Соответствующие результаты дифференциально - термогравиметрического анализа того же образца сульфатного соединения скандия приведены на рисунке 6.6.

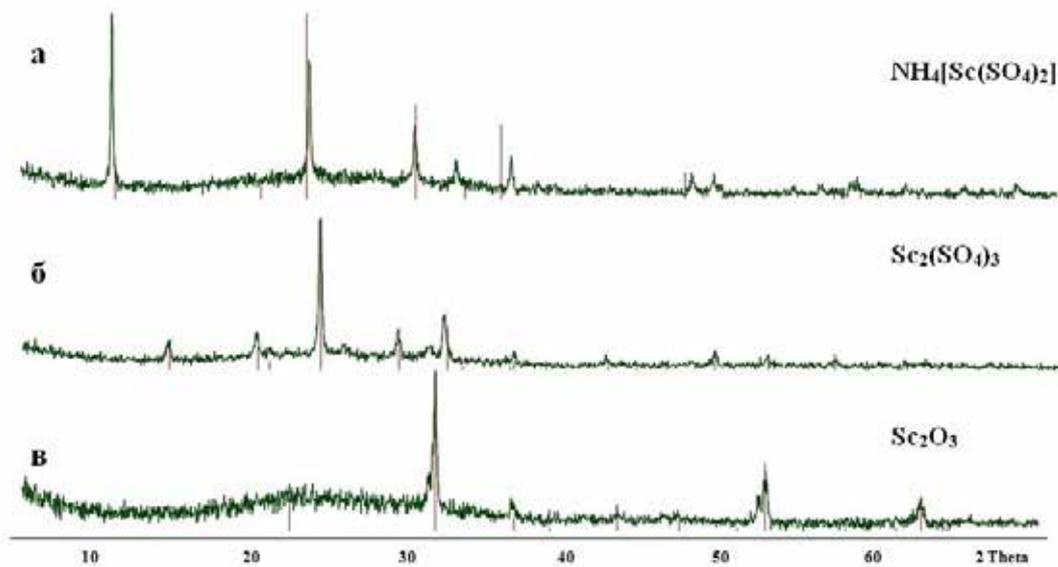


Рисунок 6.5. Рентгенограммы сульфатного промежуточного продукта, а – исходного и прокаленного: б-при 630 и в – при 1000°C.

Было установлено, что разложение комплексного сульфата скандия происходит в несколько стадий. Отсутствие кристаллизационной воды следует из практического постоянства массы вплоть до температуры первого перегиба на ДТА кривой около 530°C. Первая убыль массы 22% соответствует удалению газообразных продуктов разложения (NH₄)₂SO₄. Вторая ступень при 635°C с убылью массы 15% характеризуется окончанием разложения комплексного сульфата и формированием простого сульфата скандия Sc₂(SO₄)₃, что хорошо согласуется с рентгенограммой образца

прокаленного при 630°C. Наибольший эндотермический эффект при температуре 910°C с убылью массы 35% отвечает полному разложению сульфата до оксида скандия. Для окончательного разложения сульфатов и получения оксида скандия необходим нагрев сульфатного промежуточного продукта (СПП) до температуры не менее 950°C выдержки около 30 минут.

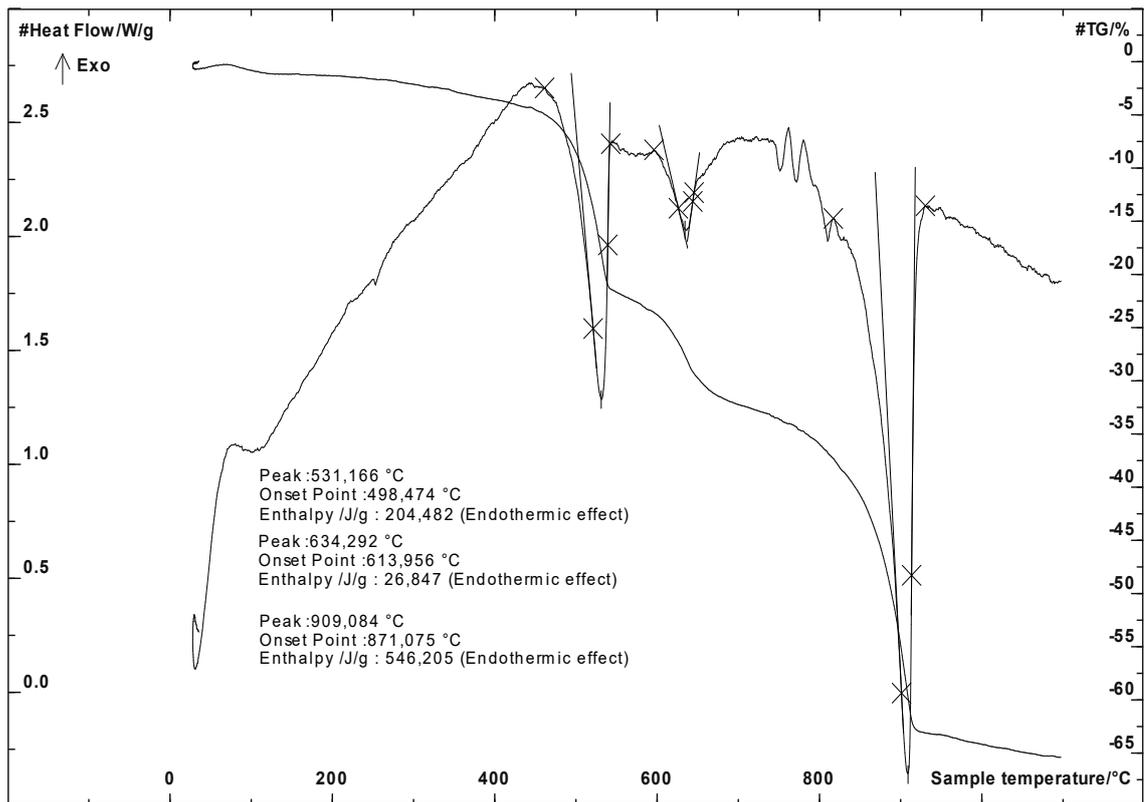


Рисунок 6.6 - Кривые ТГ и ДТА разложения комплексного сульфатного продукта

6.2.3 ПОЛУЧЕНИЕ ОКСАЛАТНОГО ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА

Полученный оксид скандия термическим разложением сульфатного скандийсодержащего промежуточного продукта, даже после двойного осаждения, позволяет получить оксид скандия с максимальной чистотой 98,0%. Для улучшения качества товарного продукта, дальнейшая очистка проводится с использованием оксалатного осаждения. Авторами [70]

показано, оксид скандия может быть получен путем осаждения оксалата скандия из кислого водного раствора в присутствии ионов хлора и аммония, с отделением и термической обработкой полученного осадка. Отмечается, что осадок оксалата скандия легко формируется, хорошо фильтруется и может быть получен с высоким химическим выходом. Для использования этого метода, полученный после высаливания сульфатный промежуточный продукт растворяется в дистиллированной воде при нагревании. Величина рН раствора поддерживается в интервале 1-1,5, где наблюдается минимальная растворимость оксалата скандия. Полученный раствор отфильтровывается от нерастворимых примесей (в основном кальция и кремния) и нагревается до 60-70°C. При необходимости, если кислотность раствора более высокая, то в фильтрат вводится раствор NH_4OH (1:1) до рН =1,5. Далее осаждение проводится при наличии 110% избытка оксалат-ионов по отношению к содержанию ионов скандия в фильтрате. Пульпа перемешивается 1-2 часа при указанной температуре и отстаивается для формирования осадка в течение 24 часов. Осадок отфильтровывается на фильтре Шотта (спечённое стекло), промывается слабым раствором щавелевой кислоты (1-2%) и просушивается на воздухе при температуре 125°C. Внешний вид кристаллов, осажденного продукта приведен на микрофотографии (рисунок 6.7).

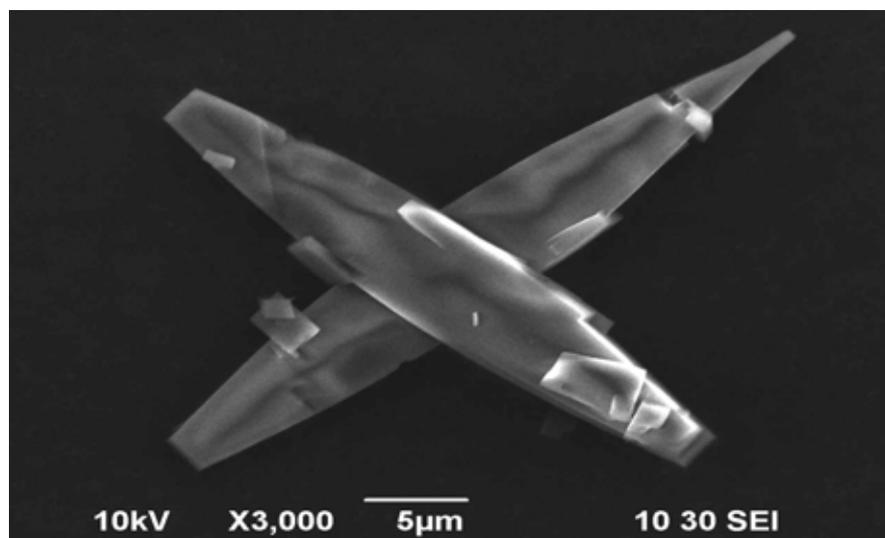


Рисунок 6.7- Микрофотография кристаллов оксалата скандия.

Содержание примесных элементов в оксалатном промежуточном продукте приведено в таблице 6.7.

Таблица 6.7 Химический состав просушенного осадка оксалатного промежуточного продукта, масс. %.

Sc	S	Si	Ca	Zr	Na	Fe	Ti	Mg	Al	Th	U
17.5	1.5	0.05	<0.1	0.3	<0.1	<0.1	<1.0	0.003	<0.1	0.00006	0.00006

Можно увидеть насколько изменился количественный состав примесей в оксалатном промежуточном продукте (ОПП) по сравнению с СПП. Содержание скандия, в просушенном ОПП, заметно увеличивается.

6.2.4 ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ОСАДКА И ПРОКАЛКА ОКСАЛАТНОГО ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА

Проведение процесса обезвоживания и удаления влаги достаточно ответственная задача при полунии продукта из увлажненных осадков. Известно, что дегидратация оксалатов редкоземельных элементов (РЗЭ) протекает с образованием промежуточных гидратов, состав и устойчивость которых зависят от условий термообработки [259].

Полная идентификация полученного оксалатного промежуточного продукта по данным РФА (рисунок 6.8а) оказалась затруднительной, поскольку в дифракционной базе данных ICDD соответствующий спектр отсутствует. Однако в процессе проведения термического разложения все же удалось идентифицировать, как промежуточные соединения, так и конечный продукт в виде оксида скандия.

Данные ТГ-ДТА показывают, что в результате добавления оксалата аммония в слабокислый раствор соли скандия, происходит осаждение основного оксалата скандия. Отмывка осадка от маточного раствора

этиловым спиртом приводит к обезвоживанию соли без формирования промежуточных кристаллогидратов.

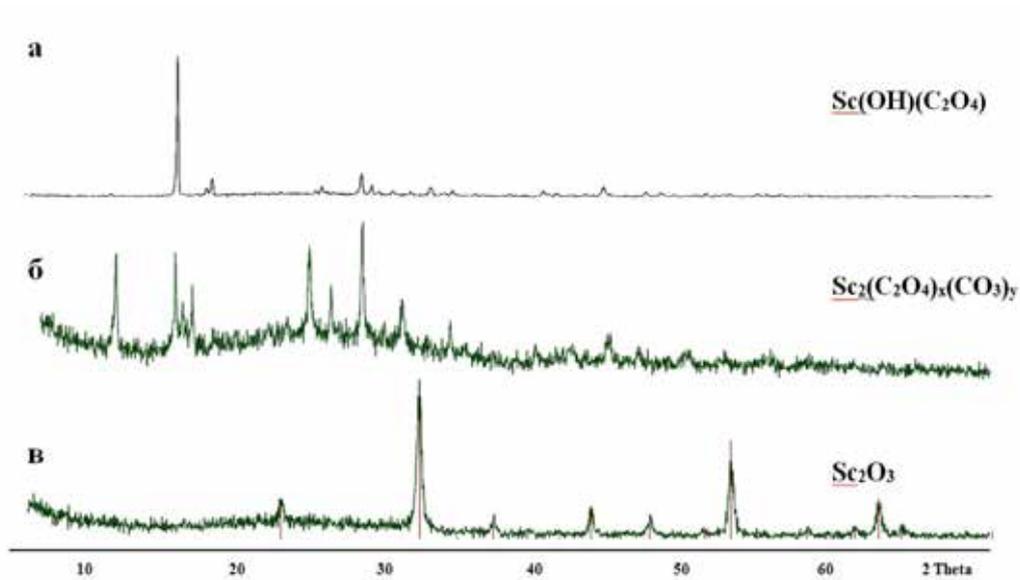


Рисунок 6.8 - Рентгенограммы оксалатного продукта, **а** – исходного и прокаленного: **б** – при 330 и **в** – при 1000°С.

Разложение оксалатного промежуточного продукта сопровождается сложными эндо- и экзотермическими процессами, которые являются следствием разложения оксалата и карбоната (рисунок 6.9). Общая убыль массы при нагревании до 800°С достигает 55%. Эндотермические эффекты при 300 и 370°С с убылью массы 9,5 и 28,5%, соответственно, по-видимому, отвечают разложению рентгеноаморфных соединений скандия переменного состава $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_x(\text{CO}_3)_y$. Дальнейшее нагревание сопровождается постепенной убылью массы и появлением экзотермических эффектов 460-490 и 675-690°С. Образец, полученный отжигом при 540°С является рентгеноаморфным. В работе [43] приводятся данные в пользу существования в данной температурной области некристаллической формы оксида скандия. Следует отметить, что для всех оксалатов РЗЭ при нагревании выше 600-700°С характерны экзотермические процессы, связанные с переходом метастабильных оксидов в хорошо

откристаллизованное состояние [258;259]. Постепенное повышение температуры прокалики ОПП показал, что окончательный состав осадка отожжённого при 1000°C отвечает оксиду скандия (рисунок 6.8 в).

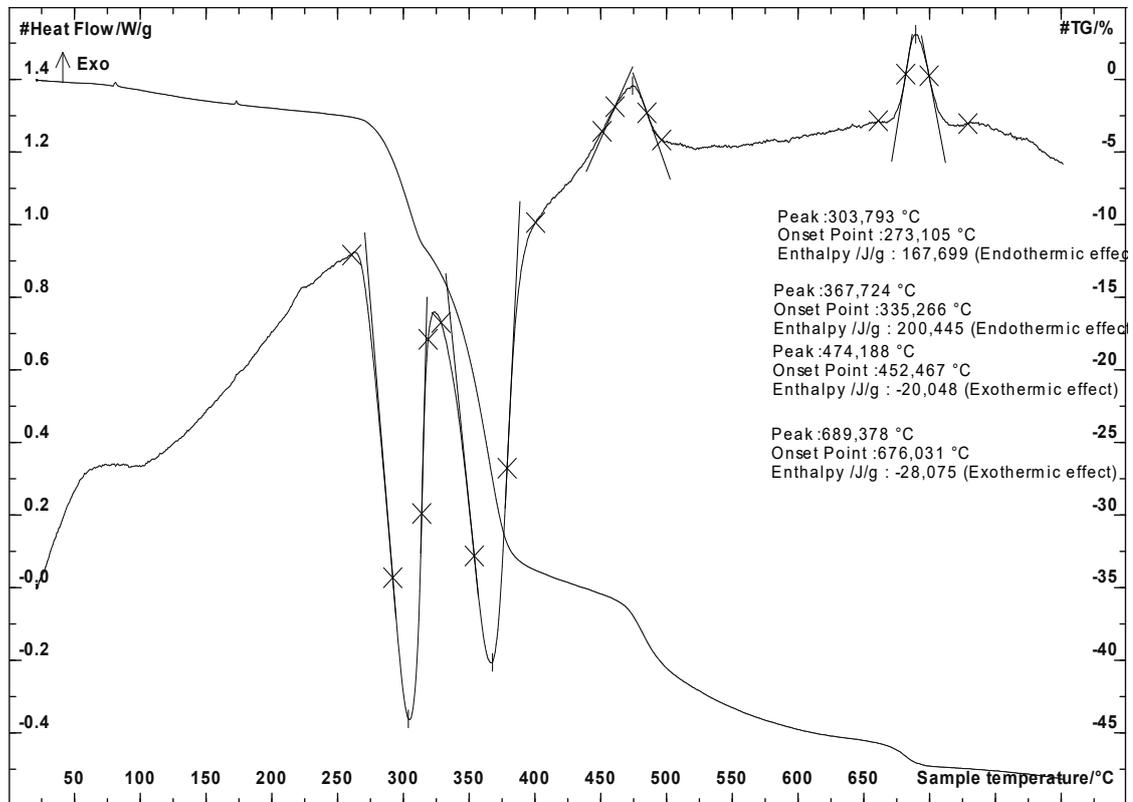


Рисунок 6.9. Кривые ТГ и ДТА оксалатного промежуточного продукта

6.3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ БЕДНОГО (ПЕРВИЧНОГО) СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНОГО ОКСИДА СКАНДИЯ

Результаты исследования переработки первичного скандиевого концентрата с подробным анализом полученных результатов являются научной основой для создания технологической схемы переработки первичного скандиевого концентрата [127]. Отработка новой технологии получения товарного оксида скандия из первичного концентрата связана реализацией отдельных, дополняющих друг друга, этапов [232], а также особенностью аппаратного исполнения узлов и агрегатов. Важной

особенностью разработанной технологии является возможность возврата промежуточных продуктов, материалов и реагентов в начало процесса, либо в начало любого этапа. Это позволяет практически исключить потери скандия и других ценных компонентов.

6.3.1 ОПИСАНИЕ АППАРАТУРНОЙ СХЕМЫ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БЕДНОГО СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

6.3.1.1 КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КОЦЕНТРАТА

Поступающий в отделение переработки бедный скандиевый концентрат (БСК) содержит, мас. %: 1.6 ± 0.5 Sc, 5.3 ± 0.5 Ti, 3.7 ± 1.5 Fe, 7.0 ± 2.0 Zr, 4.2 ± 1.0 Ca, 15 ± 5.0 Na, 5-10 Si, 2.0 ± 1.0 Th, 0.1 ± 0.05 U. Концентрат растворяется в серной кислоте (~ 200 - 250 г/дм³) при нагревании до кипения и соотношении Т:Ж = 1:(8-10), и выдерживается при перемешивании в течение 1-2 часа. После отстаивания пульпы в течение 20-24 часов, декантации, фильтрации и промывки получается мелкодисперсный осадок кремнезема («белая сажа»), который складывается для дальнейшей отправки потребителю.

Реактор кислотной обработки оборудован мешалкой и обогревается паром до температуры 100-120°С. Для изготовления корпуса реактора можно использовать нержавеющую сталь Х23Н28М3Д3Т [260] или полипропилен. Рабочий объем реактора составляет 2,5 м³. В сутки на переработку поступает 120 кг бедного (первичного) скандиевого концентрата. После кислотного вскрытия концентрата пульпу необходимо охлаждать в реакторе с перемешиванием до 50-60°С. Для отделения маточного раствора используется фильтр-пресс в кислотостойком исполнении. Масса накапливаемого в сутки осадка составляет 10 кг. Для промывки осадка используют воду. Фильтрацию образующейся взвеси осуществляют при 45°С с помощью рамного фильтр-пресса, оборудованного фильтровальными перегородками из полипропиленовой ткани.

6.3.1.2 ПРОВЕДЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСАЛИВАНИЯ СУЛЬФАТНЫХ СОЛЕЙ СКАНДИЯ

Состав фильтрата от вскрытия бедного скандиевого концентрата корректируется серной кислотой до концентрации 550-600 г/дм³, затем вводится хлористый аммоний (50-55 г/дм³NH₄Cl) и, далее, смесь выдерживается при температуре 60-70°С в течение 1 часа при перемешивании. Осадок солей отстаивается, декантируется и фильтруется через нутч-фильтр под вакуумом. Полученный осадок слегка промывается серной кислотой (400-450 г/дм³). В осадке содержится 60-80% сульфатных солей скандия и сульфаты примесей таких, как титан, цирконий, кальций, торий и др., а также оксид кремния. Полученный осадок переносится в реактор-мешалку, растворяется в слабой серной кислоте при нагревании до 50-60°С. Затем повторяется процесс кристаллизации высаливанием путем корректировки серной кислотой до ~550-600 г/дм³ и введения хлористого аммония (25-35 г/дм³). Пульпа выдерживается при температуре 70°С при перемешивании в течение 1 часа. Далее пульпа сульфатного промежуточного продукта (СПП) отстаивается 20-24 часа, маточный сернокислотный раствор декантируется и осадок фильтруется с промывкой сначала серной кислотой (~400-450 г/дм³), а затем этиловым спиртом (соотношение осадок:спирт = 1:8-10). Осадок сушится при 120°С в течение 12 часов и прокаливается при 850-950°С течение 2 часов. В результате получается оксид скандия с содержанием основного вещества 98-99%. Выход скандия из бедного (первичного) концентрата достигает 97.8%. Полученный технический оксид скандия можно использовать для получения лигатур и соответствующих сплавов.

Процесс высаливания осуществляется в емкостях из полипропилена объемом 2 м³ при 60-70°С. В связи с проведением двукратного высаливания требуется три аппарата-мешалки, два мерника для серной кислоты (уд.вес 1.83) объемом по 2.5 м³ и два бункера для хлорида аммония,

вместительностью по 100 кг каждая. Также необходимы емкости для промывки полученного продукта этиловым спиртом объемом 100 дм³ и серной кислотой (уд.вес = 1.34) объемом 200 дм³. Для фильтрации следует использовать нутч-фильтр в кислотостойком исполнении. Очистку спирта от примесей после промывки осадка необходимо проводить на ректификационном устройстве.

6.3.1.3 ОСАЖДЕНИЕ ОКСАЛАТА СКАНДИЯ

Дальнейшая очистка полученного сульфатного промежуточного продукта (до прокалки) осуществляется осаждением оксалатов скандия. После прокаливании содержание оксида скандия в продукте составляет не менее 99%. Осадок СПП растворяется в дистиллированной воде и после корректировки аммиаком до $\text{pH} \geq 1,5$ вводится щавелевая кислота или оксалат аммония в 110% избытке по отношению стехиометрическому количеству, необходимому для осаждения скандия. Процесс осуществляется в емкостях из полипропилена объемом 1 м³. При растворении сульфатной соли скандия раствор подогревается паром до 80-100°C. Нерастворимый осадок, образующийся при растворении сульфатной соли скандия, отделяется от жидкой фазы на нутч-фильтре, изготовленного в кислотостойком исполнении (или фильтрах Шотта из спеченного стекла №1-2). Осадок оксалатного промежуточного продукта (ОПП) промывается водой. Для работы также необходима емкость (мерник) для раствора аммиака (18.5% NH₃, уд.вес=0.928) объемом 100 дм³, два бункера емкостью по 100 кг каждая для оксалата аммония и щавелевой кислоты и мерник для воды.

6.3.1.4 ПРОКАЛКА ОСАДКА ОКСАЛАТА СКАНДИЯ

Для прокалки оксалата аммония можно использовать муфельную печь с нагревом до 1100°C, куда помещается тигель с осадком общей массой 5-6 кг. Общая продолжительность процесса нагрева, сушки, прокалки и охлаждения

занимает 6-8 часов. Полученный оксид скандия, кристаллы которого изображены на рисунке 6.10 с химическим составом, приведенного в таблице 6.10 после упаковывания отправляют потребителю или на дополнительную стадию очистки.

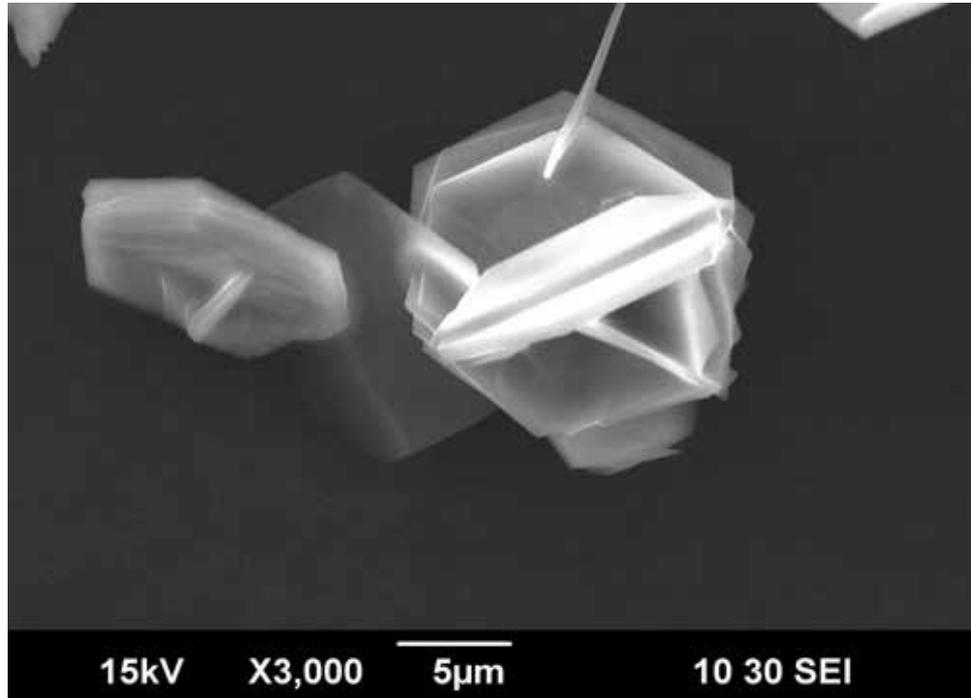


Рисунок 6.10 - Кристаллы оксида скандия, выделенные из оксалатного технического оксида.

Одна из опытных партий, оксида скандия, наработанного по разработанной новой технологии переработки первичного (бедного) скандиевого концентрата была передана в ИХТТ УрО РАН для проведения анализа компонентного состава товарного продукта, результаты, которых приведены в таблице 6.8. Кроме того, проводились дополнительные исследования по получению новых материалов с использованием собственного оксида скандия в качестве легирующего компонента. В частности изучение возможности использования оксида скандия для производства алюминиевых сплавов и лигатур по усовершенствованной технологии.

Таблица 6.8 Результаты расширенного химического состава товарного оксида скандия*

Элемент	Массовая доля, %	Элемент	Массовая для, %
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
Ge	0,000002	Lu	0,0002
As	<0,0001	Hf	0,0002
Se	<0,0001	Ta	<0,00001
Br	<0,001	W	0,000007
Rb	0,00002	Re	0,0000001
Sr	0,0005	Os	0,0000003
Y	0,005	Ir	0,000001
Zr	0,0012	Pt	0,000007
Nb	<0,00001	Au	<0,000001
Mo	0,00003	Hg	<0,001
Ru	0,000001	Tl	<0,000001
Rh	0,00000004	Pb	<0,001
Pd	0,000005	Bi	<0,00001
Ag	0,001	Th	0,00007
Cd	0,00001	U	0,000004

*Общая масса образца 500 грамм; метод анализа: ИСП-МС; оборудование: масс-спектрометр ЭЛАН 9000 (Perkin Elmer SCIEX); способ измерений: Total Quant; относительная погрешность результатов $\pm 10-15\%$.

Данные анализа показывают, что суммарное содержание примесей в полученном оксиде скандия не превышает одного процента, т.е. квалификация продукта соответствует стандарту чистоты ОС-99,0.

Для упаковки охлажденного оксида скандия используются полиэтиленовые флаконы емкостью 1 дм³ или в другую герметичную тару.

Более глубокая очистка оксида скандия требует применения специальных приемов экстракционной технологии. Эта операция должна проводиться в отдельной лаборатории или специализированной компании.

Наработанные опытные образцы скандийсодержащих продуктов показаны на рисунке 6.11.



Рисунок 6.11 - Образцы промежуточных продуктов и оксида скандия: бедный скандиевый концентрат (1), сульфатный промежуточный продукт (2), оксалатный промежуточный продукт (3), чистый оксид скандия (4)

Из всех приведенных образцов по внешнему виду отличается лишь бедный (первичный) скандиевый концентрат (кремового цвета), полученный из отвального красного шлама по карбонизационной технологии.

6.3.1.5 РЕГЕНЕРАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Возможность повторного использования продуктивного раствора в технологическом процессе очень важный момент, поскольку она снимает вопрос скандиевых потерь и дает существенную экономию расходуемого реактива. Тем более, что после высаливания сульфатные растворы содержат титан, цирконий, железо, кремний и другие элементы, а также до 600 г/дм^3 серной кислоты и некоторое количество хлористого аммония. Особое внимание привлекает содержание циркония в растворе достигающего 30 г/л , для извлечения которого необходима разработка специальной методики осаждения его в виде малорастворимого осадка. Такая технология была разработана, подробная информация о которой будет изложена далее в работе. Полученный циркониевый осадок отфильтровывается и после тщательной отмывки сушится и по необходимости готовится для отправки потребителю, а очищенный раствор направляется для повторного использования по выщелачиванию новой порции бедного скандиевого концентрата. Концентрированные сернокислотные растворы от промывки сульфатного промежуточного и оксалатного промежуточного продуктов поступают на разубоживание растворов вскрытия новой партии бедного скандиевого концентрата.

Спиртовые промывочные растворы (не более $5 \text{ дм}^3/\text{сутки}$) после химической перегонки используются для промывки новых скандиевых осадков. Невозвратные потери спирта не превышают 20%.

Разработанные методы регенерации растворов чрезвычайно важны для технологии переработки первичного концентрата, поскольку они не только

экономят дорогостоящие реактивы, но способствуют попутному извлечению циркония, свободного от гафния и радиоактивных примесей.

6.3.2 АППАРАТУРНОЕ ОСНАЩЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ БЛОКА ПЕРЕРАБОТКИ СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

На рисунке 6.12 приведена принципиальная технологическая схема переработки бедного (первичного) скандиевого концентрата.

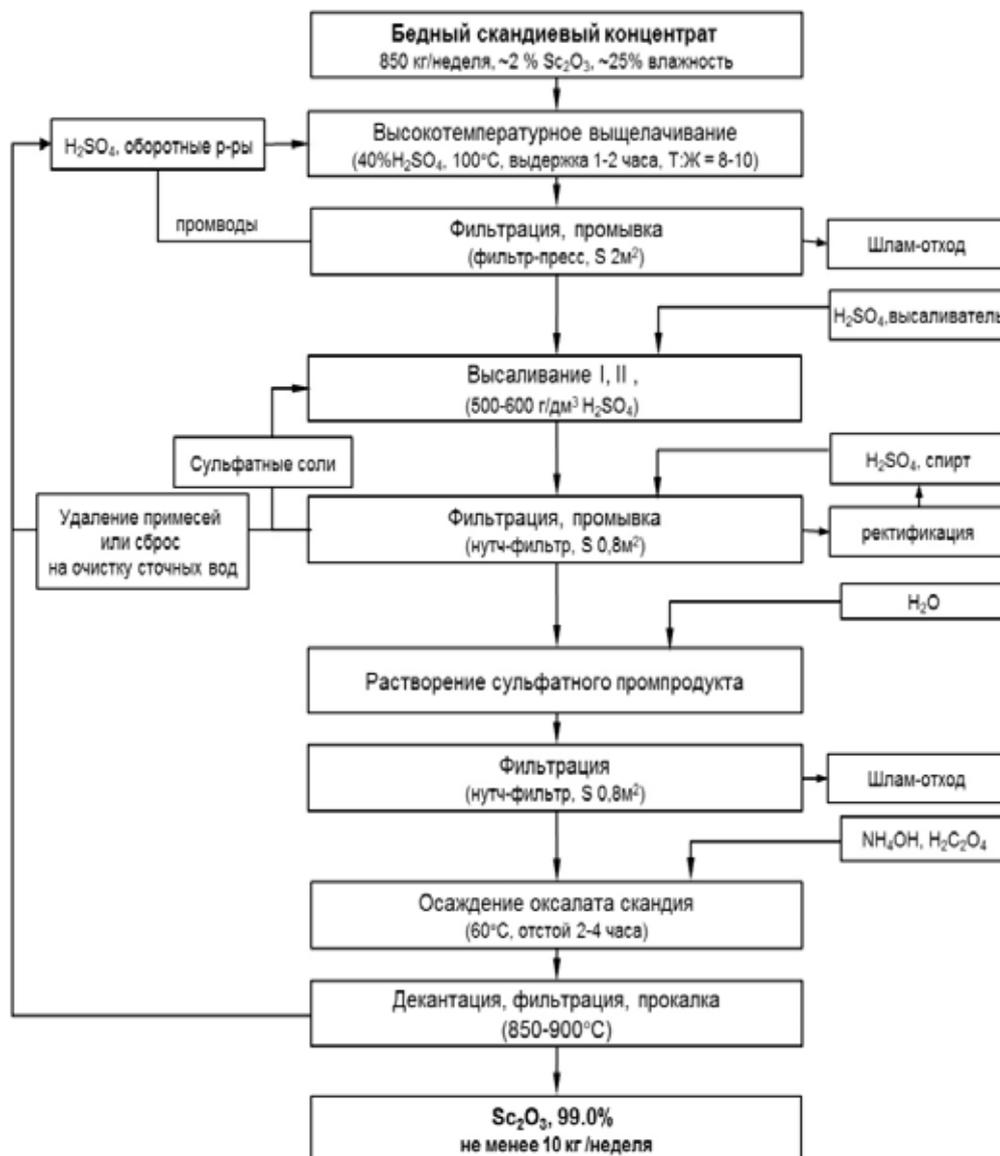


Рисунок 6.12 - Технологическая схема получения оксида скандия из бедного скандиевого концентрата.

Схема отражает последовательность проводимых операций, предусмотренных отдельными технологическими стадиями, подробное описание которых приводятся в предыдущих разделах. Отличительной особенностью приведенной технологической схемы является конкретизация данных по коэффициенту расхода сырьевых и вспомогательных материалов, по данным о режимах ведения процесса по каждому конкретному этапу. Для полноценного функционирования, приведенной технологической схемы, необходимо, чтобы опытно-промышленная установка производила первичного скандиевого концентрата из отвального красного шлама не менее 850 кг в неделю, это позволит произвести в неделю не менее 10 кг оксида скандия. Достаточно подробно описаны все промежуточные этапы, предусматривающие целенаправленное получение промежуточных продуктов заданного состава и качества. Конкретизирован перечень необходимого оборудования и материалов для технологического оснащения линии кислотного отделения получения оксида скандия (99,0%) при масштабе выпуска 500 кг/год, который представлен в таблице 6.9.

Реестр оборудования, как правило, серийного производства составлен в строгом соответствии с разработанной технологической схемой переработки первичного концентрата. Отступление от утвержденного перечня или неправильный подбор материала для основных аппаратов не допускается, поскольку такие отступления могут привести к авариям с непредсказуемыми последствиями. Подбор материала для изготовления аппаратов и отдельных узлов, предусмотренных технологической схемой, был проведен в соответствии с данными, полученными в процессе экспериментальных исследований в лабораторных условиях. Следует отметить, что наиболее подходящим материалом во всех аппаратах является спеченное стекло, однако в полупромышленных условиях, где будут задействованы аппараты большой вместимости, использование стекла увеличивает катастрофические риски. Поэтому выбор был сделан в пользу более практичных материалов.

Таблица 6.9 Реестр основных аппаратов отделения кислотной переработки бедного скандиевого концентрата при масштабе производства 500 кг оксида (99%) скандия в год.

№	Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Материал аппарата	Примечание
1	Реактор-мешалка, V= 1.5 м ³ (нагрев, охлаждение)	1	Нерж. Сталь / ПП	X23H28M3Д 3Т
2	Реактор-мешалка, V= 2 м ³ (нагрев, охлаждение)	3	Полипропи- лен	
3	Реактор-мешалка, V= 1 м ³ (нагрев, охлаждение)	3	Полипропи- лен	
4	Фильтр-пресс рамный, S= 2 м ²	1	Кислотос-кое исполнение	Фильт.ткань ПП, (+45°С)
5	Нутч-фильтр, S=0.8 м ²	2	"-"	
6	Мерник серной кислоты, V= 2 м ³	2	"-"	
7	Мерник для этилового спирта, V= 100 дм ³	1	Полиэтилен	
8	Мерник для дистиллированной воды V= 200 дм ³	1	Нерж. сталь	
9	Мерник для раствора аммиака, V= 100 дм ³	1	Нерж. сталь	
10	Бункер, V= 100 дм ³	2	Нерж. сталь	
11	Ректификационная колонка для перегонки отработанного спирта	1	стекло	
12	Насос серии X, Q 1-2 м ³ /час	2		
13	Насос, Q 1-2 м ³ /час	4	ПЭ	
14	Муфельная печь для озоления T= 1100°С	1		

6.4 РАЗРАБОТКА СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИРКОНИЯ ИЗ ПРОДУКТИВНОГО РАСТВОРА ПОСЛЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ

Мировое потребление циркония составляет примерно 500 тысяч тонн в пересчёте на ZrO_2 . Более 90% циркония используется в виде природных соединений [241]. В ряде отраслей промышленности используются синтетические соединения и, в частности, диоксид циркония пользуется устойчивым спросом. Основными природными соединениями циркония являются циркон и бадделеит. В России их добывают на Малышевском и Ковдорском месторождениях, соответственно. В химическую переработку поступают концентраты, полученные в результате обогащения первичного минерального сырья [242]. В России существуют свои специфические требования к циркониевым концентратам, используемым в химической или металлургической промышленности, где регламентируется не только содержание ZrO_2 (не менее 65%) но и некоторых примесей, например, Fe_2O_3 . Серьезной проблемой при переработке природного циркониевого сырья является высокая радиоактивность всех без исключения циркониевых руд. В соответствии с российскими стандартами уровень радиоактивности конечной циркониевой продукции не должен превышать 0,08 % по ториевому эквиваленту. Это накладывает дополнительные ограничения и создает сложности при использовании циркониевых концентратов в промышленности. Современная ядерная энергетика и отдельные направления специальной металлургии, где используется металлический цирконий, предъявляют жесткие требования к содержанию гафния, титана, железа и фосфора, например содержание гафния в циркониевых сплавах не должна превышать 0,01 % [243]. В свете наращивания мощности российской ядерной энергетики, определенного Федеральной целевой программой «Развития энергопромышленного комплекса России на 2007-2010 годы и на

перспективу до 2015 года» увеличение производства ядерно-чистого циркония становится актуальной задачей [243].

В целом, получение металлического циркония связано с использованием достаточно сложной технологии, позволяющей обеспечить требуемую чистоту конечного продукта. В свете сказанного отработанный сернокислотный раствор, где содержание циркония после извлечения скандия достигает 30 г/л, представляет особый интерес в качестве сырьевого источника. При его использовании исключаются подготовительные стадии необходимые при переработке природных циркониевых руд и, самое главное, сохраняется естественный радиационный фон продукции.

Результаты химического анализа в таблицах 6.11 и 6.12 показывают, что в боксите в качестве примеси присутствует цирконий, который при дальнейшей переработке переходит в красный шлам [241].

Таблица 6.11 Среднее содержание (г/т) некоторых примесей в бокситах СУБР, направляемых на переработку БАЗ филиал ОАО «СУАЛ».

Co = 44,6	Cr = 88,8	Ga = 46	Zr = 348	U = 4,0
Be = 5,3	Ni = 99,4	Ge = 2,2	Nb = 34	$\Sigma R_2O_3 = 1080$
Sc = 49,7	Cu = 140	As = 95	Pb = 132	La = 161
Y = 326	Zn = 144	Sr = 2010	Th = 28	Yb = 13,6

Где $-\Sigma R_2O_3$ -сумма редкоземельных металлов.

Из таблицы 6.11 видно, что содержание циркония в боксите почти на порядок превышает содержание скандия и других рассеянных элементов. Необходимо отметить, что вплоть до настоящей работы в литературе отсутствовали данные о поведении циркония в процессе производства глинозема. Анализ состава КШ показывает, что цирконий, как и его аналог, титан, в процессе переработки боксита не проявляет активности при взаимодействии с алюминатным раствором, и по этой причине практически

полностью переходит в состав шлама, направляемого в отвалы (таблица 6.12).

Таблица 6.12 Содержание основных компонентов гидрохимического красного шлама Богословского алюминиевого завода, масс. %:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 35-38$	$\text{TiO}_2 = 2,5-4,0$	$\text{Ga} = 7 \cdot 10^{-3}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 10-14$	$\text{MgO} = 2,0-2,5$	$\text{V}_2\text{O}_5 = 8 \cdot 10^{-2}$
$\text{SiO}_2 = 9-12$	$\text{P}_2\text{O}_5 = 2,0-2,5$	$\text{Sc} = (8-10) \cdot 10^{-3}$
$\text{CaO} = 12-14$	$\Sigma \text{PЗМ} = 0,25-0,35$	$\text{Zr} = (6-7) \cdot 10^{-2}$

При карбонизационном выщелачивании красного шлама цирконий, как скандий, титан, железо(II) образует карбонатные соединения. По мере проведения последующих технологических стадий, направленных на выщелачивание скандия, концентрирование и извлечение его из продуктивного раствора в составе первичного концентрата, цирконий следовал за скандием, практически полностью сосредотачиваясь в концентрате. Было установлено, что при проведении Гидролиза - I, наблюдался практически полный переход титана и железа в осадок, тогда как циркония в осадке было незначительное количество = 0,18 мас.%. Однако при проведении гидролиза-II цирконий полностью переходит в осадок, следуя за скандием в первичный концентрат. Такое поведение циркония вызвал дополнительный интерес к нему в плане исследования по разработке способа извлечения его в виде товарного продукта. Тем более, что никаких дополнительных затрат по добыче, обогащению и разного рода металлургических мероприятий не нужно будет проводить для его получения, а из [242] известно, что технология производства циркония из природных минералов является достаточно сложной и энергозатратной. Кроме того, при проведении работ по переработке первичного скандиевого концентрата, цирконий полностью переходит в сернокислотный раствор вскрытия концентрата и сохраняется в нем без изменения, несмотря на

проведение нескольких стадий по обработке раствора, связанных с извлечением скандия (таблица 6.13).

Таблица 6.13 Состав раствора вскрытия бедного (первичного) скандиевого концентрата и нерастворимого осадка

Элемент	Na	Sc	Zr	Ti	Fe	Al	Ca	Si
Раствор, г/дм ³	13,8	2,0	18,5	3,5	2,2	0,5	0,4	0,05
Остаток, мас.%	0,02	0,01	0,2	0,5	8,2	1,5	13,4	28

В принципе, из сернокислотного раствора цирконий можно вывести относительно легко, используя экстракционные или осадительные методы. Экстракционные методики предусматривают использование пожароопасных экстрагентов и дорогостоящего оборудования, а осадительные, хотя и просты в использовании, но приводят к нейтрализации и выводу из технологического процесса всей серной кислоты и к неконтролируемому образованию множества побочных соединений, которые негативно скажутся на чистоте конечного циркониевого продукта. Экспериментальные исследования позволили установить, что при введении в отработанный раствор смеси фторида щелочного металла и фтористоводородной кислоты в определенном соотношении компонентов цирконий достаточно полно извлекается в осадок (98,0-99,8%). Для количественного осаждения циркония были выявлены оптимальные составы смеси фторида щелочного металла и фтористоводородной кислоты, а также кислотность исходного раствора. Взаимодействие циркония с реагентами в растворе протекает согласно химической реакции:

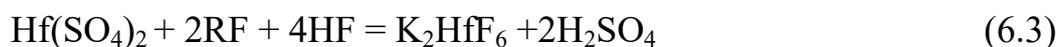
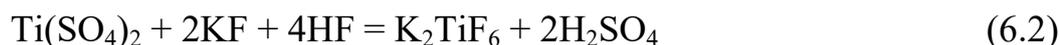


При этом цирконий осаждается в виде гексафторцирконата, а регенерированная серная кислота может быть снова использована в процессе растворения первичного скандиевого концентрата. Введение плавиковой кислоты, как источника фтор - ионов, способствует увеличению кислотности растворов и смещению равновесия в сторону образования исходных веществ. После многочисленных экспериментов были определены оптимальные условия осаждения циркония из отработанных сернокислых растворов. Усредненный результат опытов по осаждению циркония представлен в таблице 6.14.

Таблица 6.14 Состав циркониевого концентрат полученного из продуктивного раствора после осаждения скандия, мас. %

Zr	Al	Ca	Sc	Fe	Ti	Th	U
19,7	0,14	0,15	0,15	0,25	0,26	0,002	0,001

При проведении экспериментов возможны протекания параллельных реакций:



Однако относительно небольшое количество титана и гафния не оказывает существенного влияния на извлечение циркония.

В результате было достигнуто практически полное осаждение циркония, причем синергетический эффект (практический полное осаждение циркония при его низком содержании и исходном растворе) достигается за счет оптимального сочетания кислотности исходного раствора и количества вводимой смеси, содержащий фтор-ион. Соответствующий циркониевый осадок, микрофотографии которых приведены на рисунках 6.13 а,б,в, хорошо фильтруется и отделяется от жидкой фазы даже при простом отстаивании,

при этом позволяя практически полностью удалить жидкую фазу путем простой декантации. Остаточное количество сернокислого раствора легко удаляется промывкой с небольшим количеством щелочного раствора, который добавляется в промывную воду во избежание неоправданных потерь циркония с промывной жидкостью.

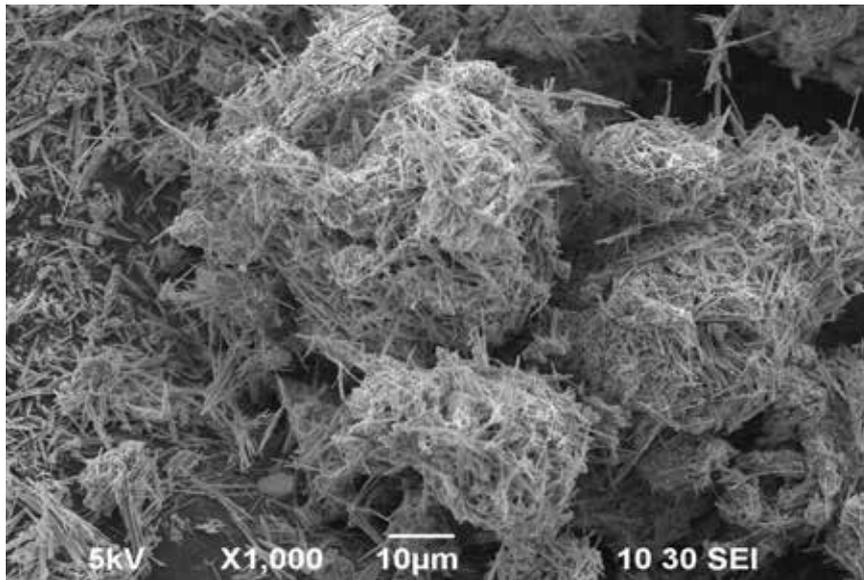


Рисунок 6.13а - Микрофотография циркониевого концентрата при увеличении x1,000

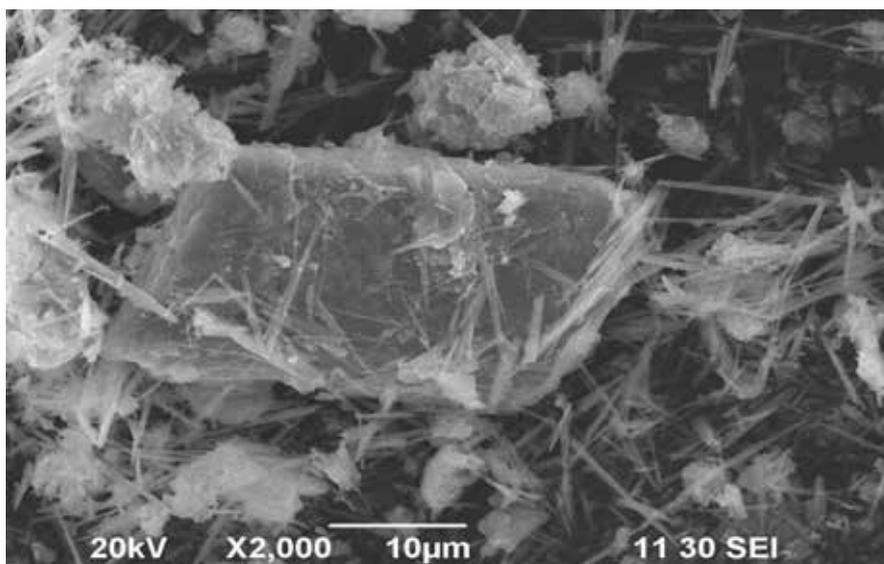


Рисунок 6.13б - Микрофотография циркониевого концентрата при увеличении x2,000

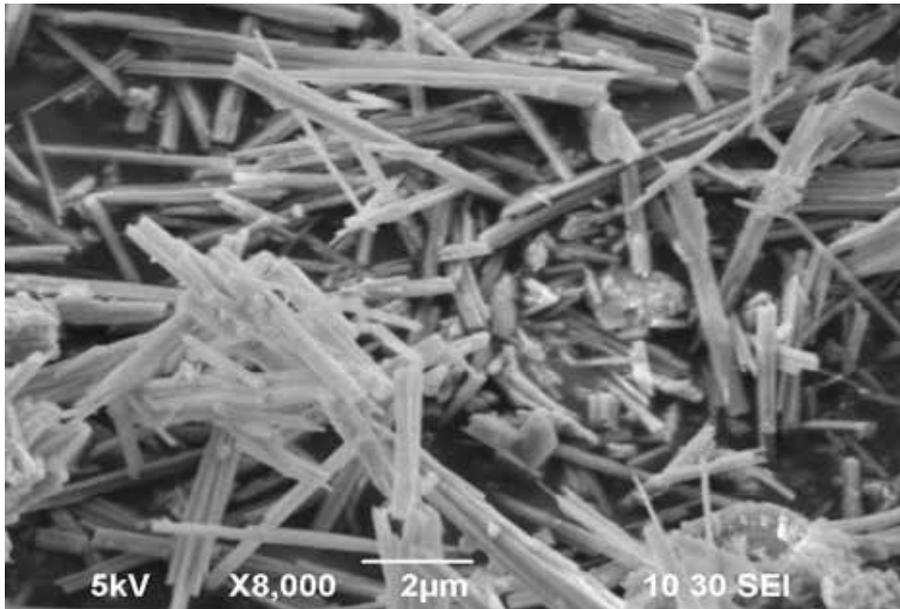
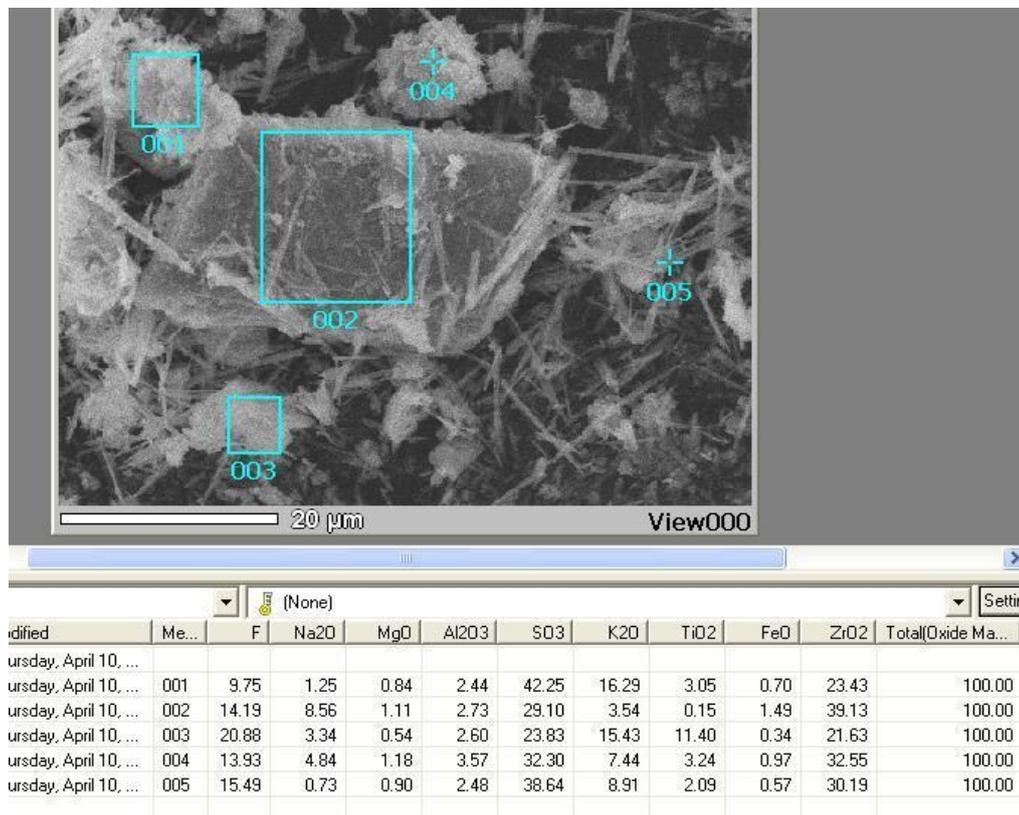


Рисунок 6.13в - Микрофотография циркониевого концентрата при увеличении x8,000

Данные энергодисперсионного анализа по выборочным участкам (рисунок 6.14) показывают, осадок представляет собой фторцирконат калия с небольшим содержанием примесей (таблица 6.15).



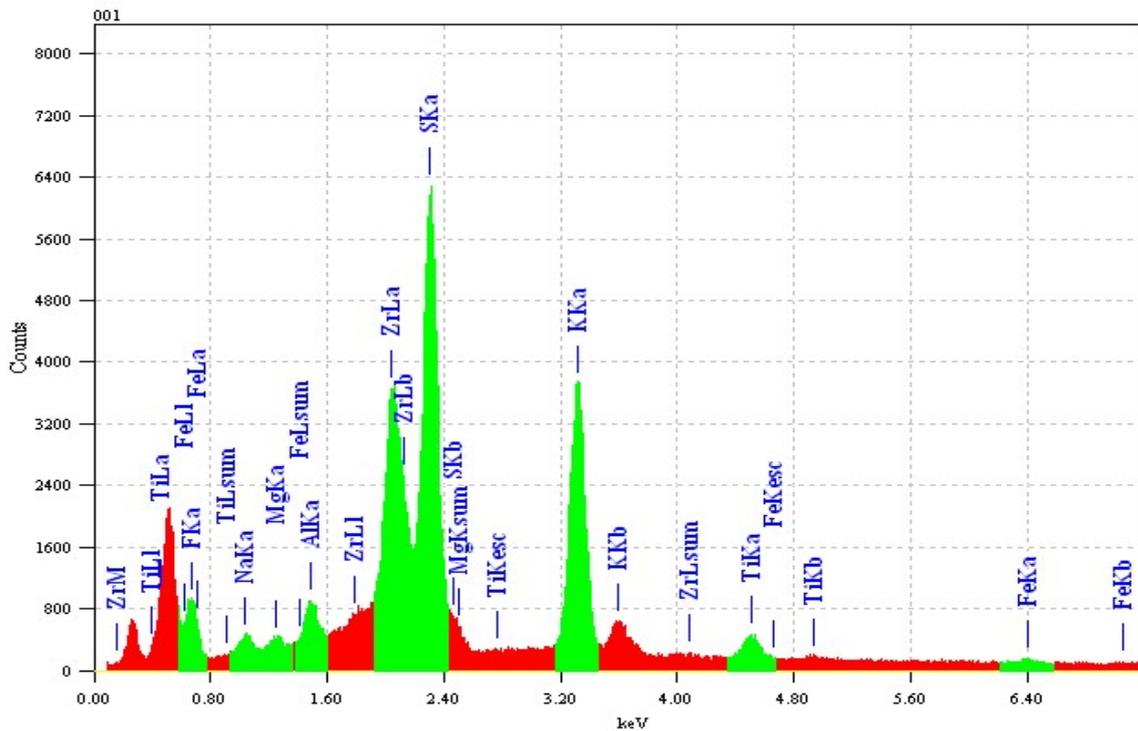


Рисунок 6.14 – Энергодисперсионный спектр циркониевого концентрата

Таблица 6.15 Расшифровка энергодисперсионного анализа, исследованных участков циркониевого осадка

№ участков Название компонентов	001	002	003	004	005
F	9,75	14,19	20,88	19,93	15,49
Na ₂ O	1,25	8,56	3,34	4,83	0,73
MgO	0,84	1,11	0,54	1,18	0,90
Al ₂ O ₃	2,44	2,73	2,60	3,57	2,48
SO ₃	42,25	29,10	23,83	32,30	38,64
K ₂ O	16,29	3,54	15,43	7,44	8,91
TiO ₂	3,05	0,15	11,40	3,24	2,09
FeO	0,70	1,49	0,34	0,97	0,57
ZrO ₂	23,43	39,13	21,63	32,55	30,19

Из приведенных результатов можно заметить, что основными компонентами осадка являются соединения циркония, сульфаты и фториды отдельных примесей.

6.5. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИТТРИЯ ИЗ РАСТВОРОВ КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

Иттрий является ценным легирующим компонентом, улучшающим механические свойства и повышающим жаростойкость металлов и сплавов. Так, использование лигатуры АлКаИт (алюминий-кальций-иттрий) для производства проводов линий электропередач, за счет одновременного повышения прочности и снижения электросопротивления позволяет в значительной мере заменить медь алюминием в проводниковых сплавах [17,244]. Соединения иттрия также широко применяют в производстве конденсаторов, люминофоров, микроволновых фильтров, радаров, лазеров, сверхпроводников и др. [245].

В России богатым источником редкоземельных элементов (РЗЭ) и иттрия является Томторское месторождение в Якутии, к сожалению сложное для освоения [246, 247]. На сегодняшний день существует единственный источник иттриевого сырья в России - Ловозерское месторождение лопаритовых руд, содержащих около 1% оксидов РЗЭ, преимущественно цериевой группы (97%). Объем производства лопаритового концентрата ограничен производственной мощностью Соликамского магниевого комбината - 10-12 тыс. т/год [248]. При использовании сернокислого вскрытия лопаритового концентрата, большая часть РЗЭ переходит в фосфогипс, который в больших количествах накапливается в виде отходов [249].

Перспективным источником иттрия можно считать и такой вид промышленных отходов, как отвальные красные шламы глинозёмного производства. Этих отходов на шламохранилищах предприятий накопилось

многие десятки млн. тонн. В них наряду с макрокомпонентами, мас. %: Fe_2O_3 -44, Al_2O_3 -16, CaO -9.6, SiO_2 -9.0, TiO_2 -4.6, Na_2O -3.5; содержится значительное количество РЗЭ, г/т: лантанидов-1100, иттрия-350, скандия-110 и др.

На каждом алюминиевом заводе Урала (Уральский и Богословский алюминиевые заводы), в шламохранилища поступает ежегодно более 500 т оксида иттрия, который вполне можно извлекать, наладив соответствующие производственные мощности.

Методика проведения исследования

Один из известных способов активации красного шлама – кислотный, с использованием разбавленной соляной кислоты [250]. Иттрий в соляной кислоте имеет повышенную растворимость (рисунок 6.15), что и было использовано в данном исследовании [250,251]. В результате такой активации шлама достигается значительное извлечение иттрия в раствор, что послужило для создания простой технологии получения соединений иттрия из отходов глинозёмного производства.

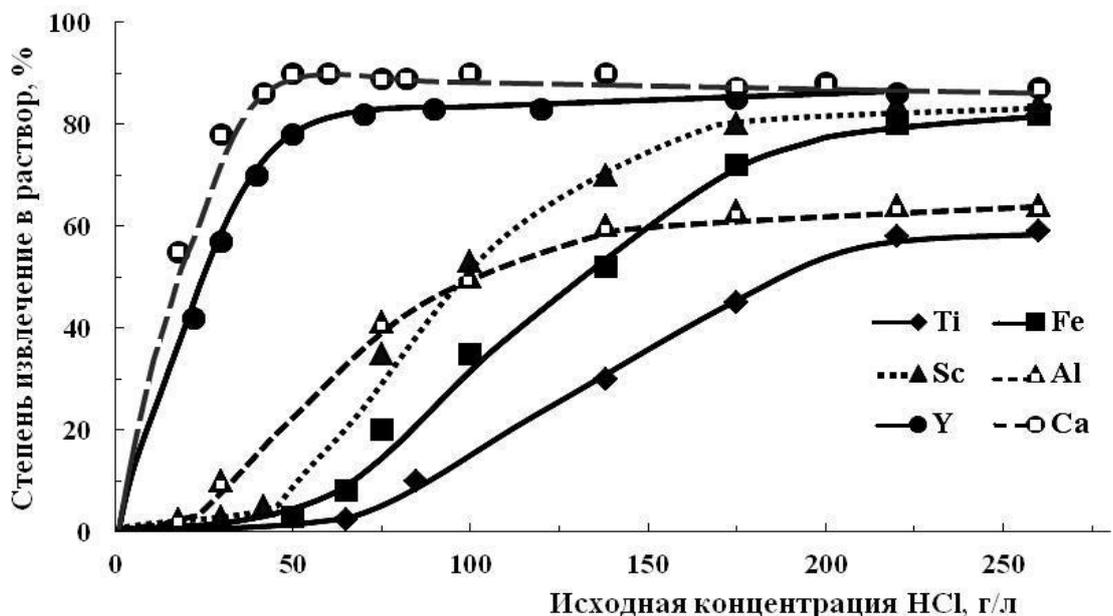


Рисунок 6.15 - Извлечение в раствор основных компонентов красного шлама в зависимости от исходной концентрации соляной кислоты (Т:Ж = 1:4,5; 90°C; 1 час)[250]

Задачей данного исследования является исследование по подбору оптимальных условий извлечения иттрия экстракцией из кислых растворов вскрытия красного шлама, полученных на опытно-промышленном участке (ООО «Техногория», г Москва), расположенного на территории Богословского алюминиевого завода. Растворы получены активацией красного шлама Богословского алюминиевого завода соляной кислотой после удаления из этого раствора основного количества Ca(II) , осаждённого серной кислотой в виде гипсового осадка.

Известно, что экстракция – один из наиболее эффективных гидрохимических способов полного и селективного перевода нужного компонента из водной фазы в органическую.

Для экстракционного извлечения иттрия из водных растворов в публикациях и патентах последних лет предлагается использовать: трибутилфосфат (ТБФ) [252], олеиновую кислоту [253] и изookтиловый спирт [254] в инертных разбавителях. Каждый из приведенных экстрагентов, имеет свои достоинства и недостатки. Более интересны исследования по использованию бинарных экстрагентов – ионных пар, для экстракции из растворов азотной кислоты [255]. В качестве экстрагента для выделения ионов Y(III) из растворов авторами было выбрано фосфор-органическое соединение, известный, как экстрагент - ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК). Раствор Д2ЭГФК в керосине или другом нейтральном органическом растворителе (синтетические жирные кислоты, парафины $\text{C}_9\text{-C}_{12}$ и т.д.) извлекает In(III) из сернокислых растворов цинкового производства [256]. В работе [257] для экстракции скандия и ряда сопутствующих металлов из синтетических растворов, составленных из компонентов красного шлама, использовалась смесь Д2ЭГФК и ТБФ в керосине, определялись зависимости процесса от кислотности, интервала $\text{pH} - 2,20 \div 0,25$, при отношении водной и органической фаз $\text{ВФ} : \text{ОФ} = 5 : 1$ и температуре 40°C . Было установлено [257], что извлечение скандия при

высокой кислотности ($pH=0,25$) составляет более 99%, а извлечение циркония и титана снижается до 20 и 15% соответственно, примеси Fe, Ga, Al, Ca, V, Sr практически не экстрагируются.

Из литературного источника известно[258], что процесс экстракции упрощённо можно представить как:



В зависимости от кислотности раствора равновесие реакции можно смещать вправо или влево, согласно текущей задаче – экстракция или реэкстракция. Как показывают исследования Y(III) вероятнее всего образует с Д2ЭГФК комплекс по последнему механизму.

Также известно[259], что Fe(III) хорошо экстрагируется в Д2ЭГФК, поэтому исходный кислый раствор желательно подвергнуть обработке железной стружкой для восстановления Fe(III) до Fe(II):



Исходные иттрий-содержащие растворы, как упоминалось выше, были получены на опытном участке Богословского алюминиевого завода, и содержал, мг/дм³: **раствор (1)** Y-89.7; Al-2755.0; Fe-1380.0; Ca-1330.0; Sr и Mg по ~500.0, свободной HCl-15600; **раствор (2)** Y-86.0; Al-2690.0; Fe-1139.0; Ca-2420.0; Sr и Mg по ~300.0, свободной HCl-17800.

Синтетические иттрий-содержащие растворы готовили растворением оксида иттрия (ИтО-И, 99.95%, ТУ 48-4-523-89) в соляной и серной кислотах. Для выделения иттрия из кислых растворов экстракционным методом в лабораторных условиях использовались делительные воронки типа ВД ГОСТ 25336-82 объемом 250 и 500 мл. Экстрагент готовили из Д2ЭГФК (ТУ 2435-259-05763458-98, производитель: ОАО "Химпром" г. Волгоград, содержание основного компонента не менее 64%) растворением в керосине (керосин осветительный КО-25, ТУ 38.401-58-10-01, производитель: ООО «Лукойл-Волгограднефтьпереработка» г. Волгоград) в соотношении 1 : 3 по объему. Концентрация Д2ЭГФК в готовом экстрагенте составляла ~16 об.%. Перед использованием экстрагент промывали раствором серной кислоты (H₂SO₄-

250 г/дм³), для этого в делительную воронку заливали 0.30 дм³ экстрагента и 0.10 дм³ раствора серной кислоты, где они контактировали 2-3 минуты. После расслоения водная фаза (ВФ) отделялась от органической фазы (ОФ). Элементный анализ растворов проводился на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «Spectromass 2000».

Проведенные экспериментальные исследования показали, что иттрий из синтетических сернокислых (10 г/дм³ по H₂SO₄) и солянокислых (16 г/дм³ по HCl) растворов с различной концентрацией Y(III) можно извлечь однократной экстракцией при соотношении ВФ : ОФ = 2 : 1 (0.1 дм³ и 0.05 дм³ ОФ), при комнатной температуре и времени контакта фаз 5 минут. Результаты экстракции представлены в таблице 6.16.

Таблица 6.16 Состав растворов для экстракции иттрия

№ п/п	H ₂ SO ₄ (11 г/дм ³)			HCl (16 г/ дм ³)		
	исходный	рафинат	извлечение	исходный	рафинат	извлечение
	Y, мг/дм ³	Y, мг/дм ³	Y, %	Y, мг/дм ³	Y, мг/дм ³	Y, %
1	980	0,38	99,96	1650	0,442	99,97
2	490	0,18	99,96	825	0,177	99,98
3	245	0,1	99,96	412,5	0,09	99,98
4	98	0,056	99,94	165	0,07	99,96
5	49	0,04	99,92	82,5	0,04	99,95
6	24,5	0,03	99,88	41,25	0,04	99,90
7	9,8	0,018	99,82	16,5	0,032	99,81

Из таблицы видно, что Д2ЭГФК имеет высокую ёмкость по Y(III), извлечение иттрия $E_Y = 99.80-99.98\%$.

Последовательность проведения экспериментов по однократной экстракции иттрия осуществлялась из раствора (1) с опытного участка Богословского алюминиевого завода следующим образом:

а) соотношение ВФ : ОФ = 3 : 1

Было взято 0.30 дм^3 исходного иттрий-содержащего раствора (1) и 0.10 дм^3 экстрагента. Время контакта 15 минут при комнатной температуре. После разделения фаз определяли остаточное содержание элементов в рафинате. Получен следующий состав, мг/дм³: Y-46.6; Al-2542.0; Fe-1265.0; к Ca, Sr и Mg оставались без изменений. Извлечение иттрия составило $E_Y = 48\%$, извлечение алюминия – $E_{Al} \sim 8\%$, извлечение железа – $E_{Fe} \sim 8\%$.

б) соотношение ВФ : ОФ = 1 : 1

0.10 дм^3 исходного раствора и 0.10 дм^3 экстрагента. Также после 15 минутного контакта и разделения фаз анализировали ВФ. В рафинате содержание элементов составило, мг/дм³: Y-15.7; Al-1873.0; Fe-1147.0; Ca, Sr и Mg оставались без изменений. Извлечение иттрия составило $E_Y = 82,5\%$, извлечение алюминия – $E_{Al} \sim 32\%$, извлечение железа – $E_{Fe} \sim 14.5\%$.

Как можно увидеть, при соотношении ВО : ОФ = 1 : 1, извлечение иттрия значительно возрастает, поэтому этот вариант был исследован на скорость экстракции иттрия. Для чего было взято 0.25 дм^3 исходного иттрий-содержащего **раствора (1)** подогретого до 40°C , и 0.25 дм^3 экстрагента. После контакта фаз через, мин.: 1, 5, 10, 15, 20, 30 и расслоения (в течение 0.5-1 мин.) отбирались пробы ВФ (по 0.025 дм^3) для проведения анализов, а также из делительной воронки удалялись соответствующее по объему (по 0.025 дм^3) количество ОФ, чтобы соблюдалось соотношение ВФ : ОФ = 1 : 1.

Извлечение иттрия в зависимости от продолжительности процесса экстракции приведено на рисунке 6.16. Установлено, что максимальное извлечение иттрия достигается после 30 мин. контакта и составляет $E_Y = 95,1\%$.

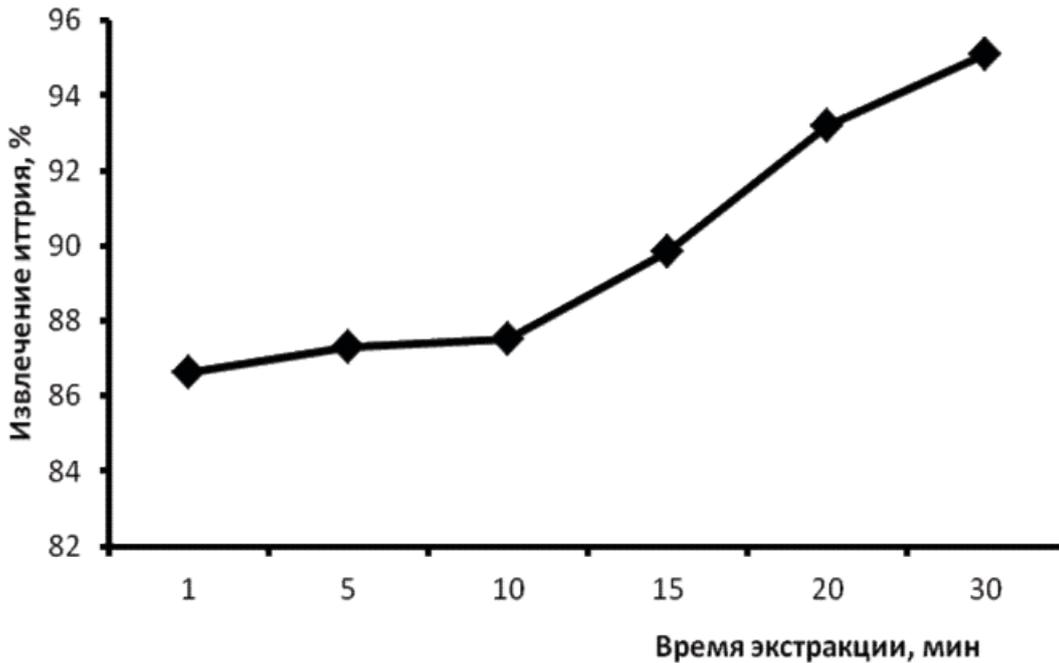


Рисунок 6.16 - Кинетическая кривая извлечения иттрия

Полученная зависимость показывает, что основной процесс экстракции протекает в первые минуты взаимодействия. Со снижением температуры системы извлечение иттрия медленно возрастает.

Кроме того, с технологической точки зрения в плане первичного концентрирования иттрия в продуктивном растворе значительный интерес представляет возможность проведения многократной экстракции целевого компонента. Для установления указанной характеристики были проведены исследования по многократной экстракции с раствором (1) в количестве 0.10 дм^3 и 0.10 дм^3 экстрагента с соотношением ВФ : ОФ = 1 : 1. После контакта фаз при комнатной температуре в течение 15 минут и расслоения, ВФ удаляли и сдавали на анализ, а в делительную воронку вводили свежие 0.10 дм^3 исходного раствора, соотношение соблюдалось ВФ : ОФ = 1 : 1. Остаточное содержание иттрия в рафинате после каждой ступени экстракции представлено на рисунке 6.17.

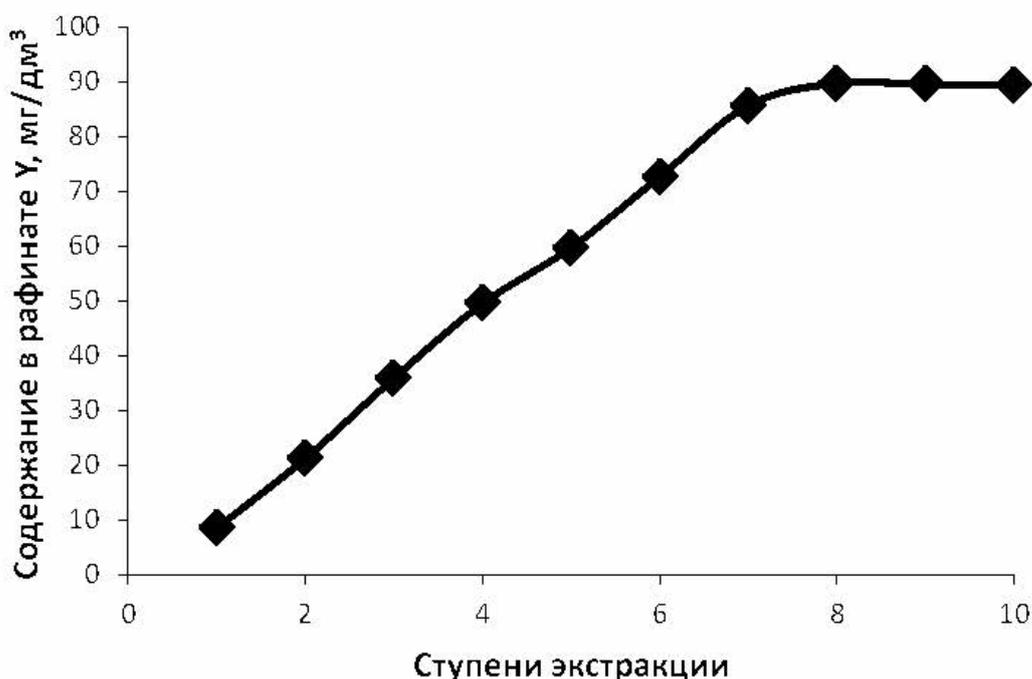


Рисунок 6.17 - Кривая достижения равновесия иттрия при экстракции

Установлено, что за 7-8 ступеней экстракции происходит полное насыщение ОФ, а обнаруженное содержание иттрия в рафинате осталось равным исходному значению.

Важной характеристикой экстракционного процесса является влияние кислотности раствора на процесс экстракции. Для исследования влияния кислотности на экстракцию иттрия использовались растворы с содержанием 8, 16, 32 г/дм³ HCl, содержащие в тех же количествах основные компоненты **раствора (2)** также полученные на опытном участке Богословского алюминиевого завода. Соотношение ВФ : ОФ = 1 : 1. Исходные растворы и экстрагенты отбирались в количестве 0.10 дм³ и 0.10 дм³, соответственно, а продолжительность контакта фаз при комнатной температуре осуществлялась в течение 15 минут. Зависимости степени извлечения иттрия(III) и железа(III) от кислотности исходных растворов представлены на рисунке 6.18 а,б.

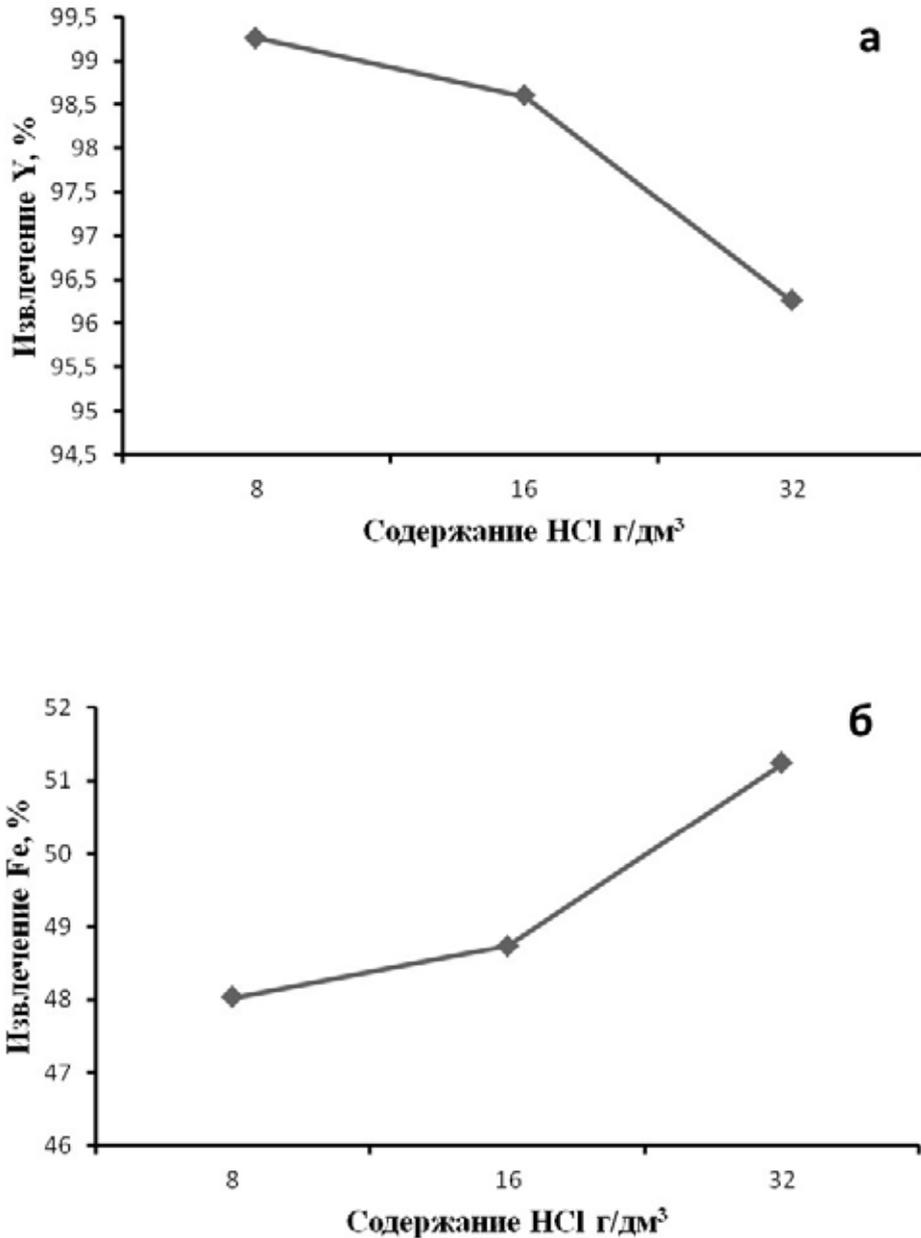


Рисунок 6.18 - Зависимость извлечения иттрия (а) и железа (б) в экстракт при различной кислотности раствора

Полученные результаты показывают, что уменьшение кислотности растворов способствует извлечению иттрия в ОФ с достижением $E_Y=99.5\%$, при этом степень извлечения железа снижается на 4-5%. Установлено, что извлечение Al(III) не изменялось и составило $\sim 25\%$ во всем диапазоне изменения кислотности раствора.

Экспериментальные исследования [260] по экстракции иттрия экстрагентом 25% Д2ЭГФК в керосине из солянокислых и сернокислых синтетических растворов, а также из иттрийсодержащих растворов солянокислой обработки отходов глинозёмного производства показали, что достаточно эффективно иттрий можно извлекать из отходов глиноземного производства. Прослежено извлечение иттрия и сопутствующих металлов из кислых растворов в органическую фазу в зависимости от состава исходного раствора. На примере кислых растворов, полученных на опытно-промышленной установке (ООО «Техногория», г Москва) расположенной на Богословском алюминиевом заводе установлена возможность очистки иттрия от кальция, стронция, магния и частично от железа и алюминия. Показано, что при пониженной кислотности процесс улучшается, а повышение температуры наоборот снижает извлечение иттрия.

Полученные экспериментальные данные позволят в рамках создания технологии утилизации красных шламов с получением иттрисодержащих растворов на основе кислотнoобработанных отходов производства позволят предложить способ отделения и последующего концентрирования иттрия. Выбранный для расчетов масштаб производства позволит отработать необходимые условия разделения и получения всей попутной продукции в соответствии с требованиями потребителей, а капитальные вложения для создания опытно-промышленной установки окупятся в течении двух лет.

6.6 ИССЛЕДОВАНИЯ ПО АКТИВАЦИИ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ КАРБОНИЗАЦИЕЙ ДЫМОВЫМИ ГАЗАМИ И ОБРАБОТКОЙ МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

На данный момент в мире не существует технологии, позволяющей использовать полностью красные шламы в промышленности, а производители алюминия вынуждены тратить огромные средства на процесс захоронения шламов. Рекультивация отвалов и проведение мероприятий по

поддержанию и модернизации инфраструктуры хранилищ не решают глобальных проблем утилизации и вовлечения в переработку этих техногенных отходов с получением промышленно значимых продуктов.

Лидером алюминиевой отрасли объединенная компания «РУСАЛ» в течение многих лет разрабатываются лишь «Основные направления технического развития с созданием безотходных технологий и полной переработкой красного шлама: «...в планах РУСАЛа – создание технологии переработки красного шлама...» [261]. Кроме того в планах компании по экологической модернизации производства и реализации мер, направленных на последовательное улучшение экологических показателей на территории Свердловской области, стояло «Расширение полигона промышленных отходов» (ОАО «БАЗ») и «Выполнение проекта наращивания карты №2 шламоотвала №3» (ОАО «УАЗ»). Эти показатели, с успехом достигнутые в уходящем 2015 году, оставляем без комментариев. В эксплуатацию на Богословском алюминиевом заводе в Краснотурьинске в феврале 2015 года введена первая очередь нового шламохранилища, вторая очередь шламового поля будет запущена в эксплуатацию в 2016 году, что обеспечит работу предприятия до 2036 года [262]. В ноябре этого же года компания РУСАЛ ввела в эксплуатацию на Уральском алюминиевом заводе (Каменск-Уральский) новое хранилище для красного шлама, которое сможет обеспечить безопасное хранение красного шлама на срок более пяти лет [263]. С другой стороны в мире в настоящее время не более 10% этих отходов подвергается вторичному использованию. Шлам в незначительных количествах используется как компонент строительных материалов и цементов. После применения методов обогащения КШ рекомендуется как железосодержащее сырье для черной металлургии. Получают лишь опытные партии железорудного концентрата с переработкой всего несколько тысяч тонн красных шламов. Масштабные исследования отечественных и зарубежных специалистов, ставя задачу по совершенствованию технологий переработки и утилизации бокситовых шламов, отмечают общемировую

значимость этой проблемы, но сориентированы преимущественно на собственное минеральное сырье [264].

Одним из путей масштабного использования красного шлама может явиться его применение в качестве сорбционного материала для очистки кислых сточных и шахтных вод от токсичных металлов. При этом важно отметить, что очистка растворов таким материалом осуществляется не только за счет сорбции токсичных металлов шламом, но и при нейтрализации кислых стоков щелочным подшламовым раствором. Особенно актуальна проблема совершенствования сорбционных технологий в промышленно-развитых регионах, таких как Урал, где на большинстве предприятий техногенные закисленные сточные воды, содержащие ионы таких металлов как цинк, медь, никель, хром, железо, кадмий нейтрализуются известью. Образующиеся при этом нерастворимые гидроксиды металлов осаждаются в специально оборудованных шламнокопителях, а осветленные стоки сбрасываются в природные воды. Невысокая степень очистки по металлам до содержаний значительно выше уровня предельно допустимых концентраций (ПДК) обуславливает необходимость разработки новых подходов и решений.

Интересным в этом отношении является возможность обезвреживания и утилизации одних отходов с использованием других отходов или в результате внутренних превращений химического состава (вторичного минералообразования) под действием специальных реагентов. Например, очистка сточных вод медного завода ОАО «ГМК «Норильский никель» [265] разработана за счет образования осадка аморфного гидроксида железа(III), содержащегося или дополнительно вводимого в нейтрализуемый раствор, при нейтрализации щелочными реагентами (сода, щелочь). Удаление из этих растворов ионов меди и никеля в виде гидроокисей происходит за счет соосаждения и коагуляции на свежесосажденном гидроксиде Fe(III). При использовании извести результатом нейтрализации сульфатного раствора является гипс. Многократный контакт получаемого осадка гидроксидов с новыми порциями растворов при повышении температуры $>35^{\circ}\text{C}$ приводит к

полному осаждению никеля и меди. В результате получаются полезные продукты в виде медно-никелевого и железного концентратов [265]. Удаление коллоидных частиц гидроксида железа облегчается в присутствии веществ-коагулянтов, способствующих укрупнению частиц и их ускоренному осаждению, а также при повышении температуры, что трудно осуществить в открытых водных системах.

Для выделения различных катионов металлов и очистки сточных вод промышленных предприятий широко применяются сорбционные методы с использованием неорганических природных и синтетических минеральных сорбентов [266]. В технологии тонкой водоочистки, например, при умягчении воды наибольшее распространение имеют каркасные алюмосиликатные соединения со структурой цеолитов общей формулы $M_x^I M_y^{II} (Al_{x+2y} Si_z O_{2x+4y+2z}) \cdot nH_2O$. Известно более 40 минеральных видов только природных цеолитов. Соединенные вершинами тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$ кристаллические структуры цеолитов образуют полости и каналы (рисунок 6.19), в которых могут находиться катионы металлов и молекулы H_2O . Рыхлая ажурная и слоистая структура с широкими каналами и порами способствует проникновению вглубь и продвижению частиц молекул и ионов металлов определенного размера, что определяет селективность и сорбционную емкость сорбента [267]. Емкость некоторых цеолитов и глинистых минералов достигает емкости активированных углей. Фазово-минеральный состав гидрохимических красных шламов практически на половину представлен алюмосиликатными соединениями (гидроалюмосиликат натрия, каолинит, канкринит, шамозит, стильбит, гидрогранат, натролит) с характерной цеолитам структурой. Дополнительная обработка (модифицирование) способствует увеличению удельной поверхности цеолитов.

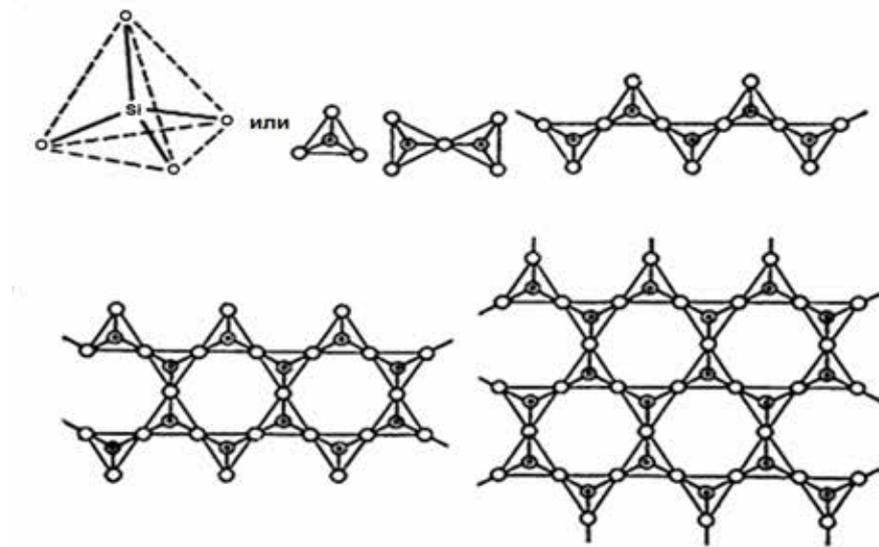


Рисунок 6.19 - Фрагменты построения цепочек и сеток на примере силикат - ионов [267]

Общая минерализация технологических сбросов горно-обогатительных комбинатов Урала может составлять 20-30 г/дм³, а концентрация в этих растворах токсичных металлов (Pb, Cu, Zn, Cd, Ni и др.) достигает 1 г/дм³ [268]. Для повторного использования очищенных промышленных вод в замкнутых системах водного хозяйства предприятия достаточной бывает их техническая степень чистоты. Поэтому применение в технологии водоочистки дешевых сорбентов на основе бросовых минералов и отходов может оказаться экономически более выгодным. Исследования в экологических технологиях, связанных с регенерацией загрязненных водоисточников, показали перспективность сорбции красными шламами ионов меди [269], кадмия [270, 271], свинца и цинка [272], мышьяка (V), хрома(VI), молибдена и фосфора [273, 274]. Преимущества использования «нейтрализованных» или «активированных» шламов показали необходимость проведения предварительной обработки исходных материалов. В результате использования разных способов модификации красных шламов удастся получить характерные для сорбционных материалов

параметры удельной поверхности, пористости, емкость по отношению к определенным ионам.

Использование кислот (соляной, серной, азотной) приводит к нейтрализации исходного шлама до рН менее 8 и высвобождению химически связанных и легко растворимых соединений щелочных металлов (в основном натрия). Однако наблюдается и частичное растворение других фаз шлама с разной степенью извлечения из них металлов в соляно- и серноокислые растворы [158]. В зависимости от концентрации кислот, а также выбранных условий (температура и продолжительность обработки шлама) можно создать разные условия вскрытия минерального состава КШ. Для растворов серной кислоты по сравнению с солянокислыми растворами ранее была обнаружена меньшая селективность разделения компонентов шлама и худшая вскрываемость при равных концентрациях кислот. Повышение исходной концентрации серной кислоты более 150-200 г/дм³ увеличивает извлечение иттрия, титана и железа и практически не влияет на переход в раствор скандия и алюминия. Существенным недостатком использования серноокислых растворов является образование тонкодисперсных осадков сульфатов кальция легко проходящих через фильтры. При более высоких концентрациях серной кислоты происходит загипсовывание пульпы [270]. Сопоставление результатов кислотной обработки шламов позволило выявить условия извлечения редких элементов с минимальным содержанием макрокомпонентов в растворах. Например, по патенту РФ №2057196 [271] для избирательного извлечения иттрия предложено использование 5-7% раствора. Последующая обработка серной кислотой обработанного остатка шлама позволит получить гипс и алюможелезистый коагулянт – эффективный продукт для очистки сточных вод.

Перспективным направлением является механоактивация в присутствии диоксида углерода. Увеличение реакционной способности минералов при механоактивации происходит за счет возникновения пластических сдвиговых деформаций и линейных дефектов структуры с её

аморфизацией. В работах авторов Коми Научного Центра РАН показано, что истирание в воздушной среде Са,Мg-содержащих силикатов наряду с аморфизацией сопровождается существенным поглощением ими атмосферного углекислого газа [275]. Содержание поглощенного CO_2 достигает 13 мас.%, а удельная поверхность увеличивается с 8,5 м²/г до 24,5 м²/г. В атмосфере CO_2 ($p(\text{CO}_2) \approx 10^5$ Па) происходит полная аморфизация кристаллической структуры минерала без образования отдельных карбонатных фаз. Однако установлена значительная растворимость соединений магния, что обусловлено разрушением при истирании в первую очередь октаэдрических магний-кислород-гидроксильных структур серпентита. Контактное такое активированного материала с медьсодержащими серноокислыми растворами приводит к осаждению на сорбенте основного сульфата меди $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При этом в результате растворения магния в кислых растворах происходит формирование выщелоченных поверхностных слоев с увеличением удельной поверхности сорбента в 10 раз. Определяющими факторами практически 100% очистки от меди кислых растворов являются повышение рН раствора до возможности ее гидролитического осаждения и исходное содержание меди [275].

Размер частиц КШ и их агрегатов зависит от условий химического диспергирования частиц боксита в процессе автоклавного выщелачивания, размера образующихся фаз и агрегации частиц шлама при промывке и обезвоживании. Но в бо́льшей степени дисперсность шлама зависит от его химико-минералогического состава. Состав получающихся КШ разных предприятий различаются в зависимости от технологии и исходного сырья. Например, в таблице 6.17 приведен состав шлама отечественного предприятия и среднее содержание оксидов «серого» гидрохимического шлама из КНР. Однако при переработке однотипного сырья по технологии Байера химический состав отходов достаточно близкий и может варьироваться по содержанию минеральных компонентов. Поэтому создание

на основе КШ эффективного адсорбента требует определенных исследований конкретного сырья.

Таблица 6.17 Состав гидрохимических шламов некоторых глиноземных предприятий, мас. %

Предприятие	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O
ОАО «БАЗ-СУАЛ»	14,2	43,4	15,5	9,6	4,1	3,9
Chalco, Провинция Хэнань, КНР	26,4	5,3	17,5	19,5	4,0	6,5
ОАО «ЗАЛК», Украина	16,42	49,20	9,62	7,12	5,60	3,78

В данной работе изучена сорбция ионов меди из сернокислых растворов шламами исходным и обработанными соляной кислотой и диоксидом углерода. Изменение фазового и химического состава и других свойств исходных и модифицированных шламов изучали методами РФА, ДТА и ИК-спектроскопии.

Методика проведения исследования

Модификацию шлама проводили в промышленном карбонизаторе из исходного красного шлама (КШ) гидрохимической ветви глиноземного производства Богословского алюминиевого завода при температуре не выше 60°C. Технологические параметры такой обработки отработаны с целью получения карбонатно-гидрокарбонатного скандиевого раствора и последующего извлечения из него скандия [147]. Отжатый на фильтр-прессе исходный КШ обрабатывался в мешалке содовым раствором (5% Na₂CO₃) Ж:Т=4:1 и перекачивался в карбонизатор для обработки печным газом в течение суток. После разгрузки аппарата получен раствор состава, кг/м³: 68 Na₂CO₃, 28 NaHCO₃ (50,1 Na₂O_{общ}); другие компоненты, мг/дм³: 12 Al, 13 K, 25 Ti, 45 Zr, 15 Ca, 1 Si, 3 Fe, 1 Cr, 5 V, 1 Hf, 0,017 Th, 0,034 U, 3,5 Sc. Извлечение скандия составило 17,7% от содержания в шламе. Обработка шлама печными газами приводит к его нейтрализации (рН с 11,8 снижается

до $\leq 8,4$) и шлам становится менее токсичным для окружающей среды. Содержание углекислого газа в отмытом карбонизированном красном шламе (ККШ) достигает 3%. Состав ККШ, мас. %: 13,5 Al_2O_3 ; 12,1 SiO_2 ; 43,4 Fe_2O_3 ; 2,4 TiO_2 ; 10,5 CaO ; 2,2 Na_2O и др. микрокомпоненты составляют десятые и сотые доли %.

Активацию красного шлама проводили также обработкой 5%-ным раствором соляной кислоты, при котором предусматривается также извлечение иттрия по описанному выше патенту [165]. Шлам, обработанный соляной кислотой (СКШ), имел более высокую дисперсность, что значительно затрудняет его фильтрацию и проведение идентификации фазового состава. Нерудная железосодержащая фаза гематит сохраняет свое присутствие в неизменном виде. В солянокислый раствор одновременно с иттрием выходит значительная часть кальция, что снижает его содержание в СКШ.

Шламы высушивались и использовались для сорбционных экспериментов по извлечению меди из слабокислого медьсодержащего раствора в виде размолотых порошков. В 100 дм^3 стандартного слабокислого раствора меди с концентрацией меди 1 г/дм^3 вводили по 5 г размолотого модифицированного шлама. Одновременно проводили холостой опыт с использованием дистиллированной воды. Опыты проводили в герметично закрытых стеклянных колбах в статическом режиме при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ с постоянным перемешиванием со скоростью 100 кол./мин на перемешивающем устройстве (шейкер лабораторный ПЭ-6300). Динамика сорбционных процессов оценивалась по остаточной концентрации меди в зависимости от времени контакта. По окончании эксперимента контролировалось значение pH водной фазы пульпы (таблица 6.18).

Для оценки сорбционной емкости эксперименты использовали раствор меди с концентрацией 5 г/дм^3 . По 1 г шламов вносили в 100 дм^3 раствора меди и выдерживали при перемешивании до 3 суток. Емкость шламов

рассчитывали как отношение разности исходной и остаточной концентрации меди в растворе к навеске шлама.

Таблица 6.18 Сорбция меди модифицированными шламами

Условия сорбции	Остаточная концентрация меди, г/дм ³				рН пульпы
	0	2 часа	5 часов	24 часа	
СКШ+ вода	0	0	0	0	3,25
КШ+ 1г/дм ³ р-р Cu	1,0	0,86	0,79	0,71	2,60
ККШ+вода	0	0	0	0	8,90
ККШ+ 1 г/дм ³ р-р Cu	1,0	0,36	0,01	0,02	5,75
ККШ+ 2 г/дм ³ р-р Cu	1,0	0,05	-	0,001	5,15

В момент отбора пробы раствора (от 1 до 3 суток) измеряли его значение рН. Концентрацию меди определяли по поглощению аммиачного комплекса в видимой области (фотоколориметр КФК-3). Значения емкости шламов и рН раствора приведены в таблице 6.19.

Таблица 6.19 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 шлама (3,4 ммоль Cu/г). Сорбция меди ККШ происходит более активно, чем обработанным соляной кислотой или исходным шламом. Сопоставление сорбционного извлечения цветных металлов из шахтных вод различными ионитами [276]

свидетельствуют, что ККШ обладает большей суммарной емкостью. В частности, для ионита PuroliteS930+ статическая обменная емкость (СОЕ) составляет 0,025 мг-экв/дм³, а суммарная емкость по меди составляет 34,01 г/дм³ или 45,3 мг/г сорбента, т.е. в 5 раз более низкую. Для целого ряда других ионитов (PuroliteS984, LewatitTP-207, КФГМ-7 и др.) суммарная емкость также значительно ниже [276].

Для изучения динамики сорбции в экспериментах использовали наиболее перспективный сорбент – карбонизированный шлам в сравнении с исходным КШ. Изотермы сорбции меди шламами пробой массой 10 г из раствора меди с концентрацией 5 г/дм³ объемом 100 дм³ приведены на рисунке 6.21. Величина сорбции (С,%) рассчитывалась как отношение разности исходной и конечной концентрации меди к исходной ее концентрации в растворе.

Извлечение меди из раствора, находящихся в контакте со шламами, обусловлено сложной комбинацией процессов, включающих ионный обмен, сорбцию, растворение минералов, гидролиз и соосаждение. Взаимодействие ККШ с водой увеличивает рН среды до величины 9, а с кислыми растворами происходит нейтрализация кислоты с рН 1-2 до значений 4-5. Такое смещение кислотности растворов оказывает гидролизующее действие на ионы меди, которые связываются в осадок гидроокиси меди(II) и соосаждаются на минералах шлама. Реакции нейтрализации практически заканчиваются через 2 суток, о чем свидетельствует стабилизация значений рН. Затем извлечение происходит за счет обменных процессов, но сорбционное равновесие не устанавливается даже по истечении 2 суток контактирования (рисунок 6.20). При этом сорбция меди ККШ выше, чем исходным КШ. Содержание меди по результатам химического анализа КШ и ККШ составило 1,6% и 3,3% соответственно [277]. 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.

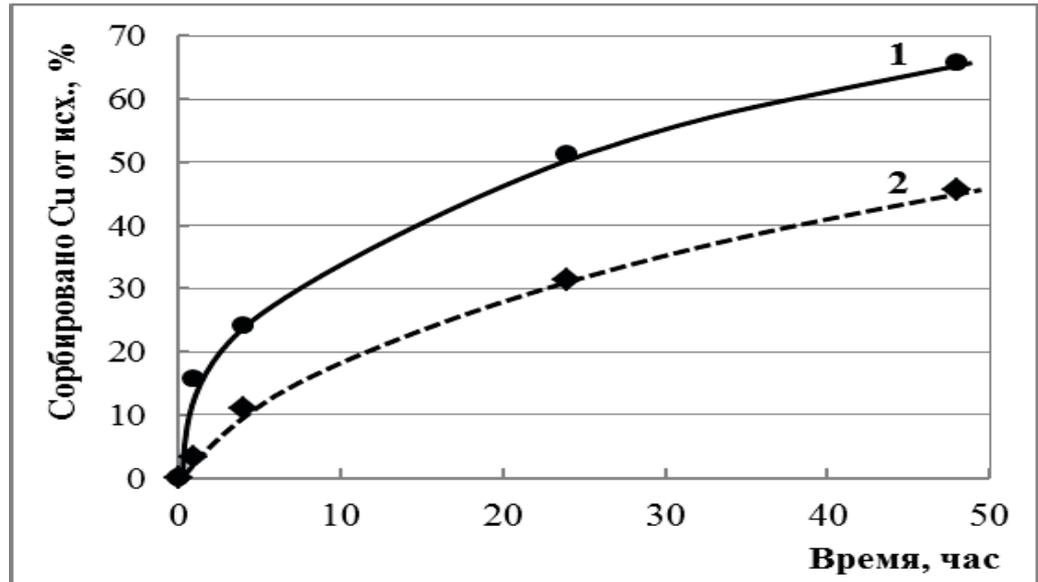


Рисунок 6.20 - Изотермы сорбции меди: 1 – карбонизированным и 2 – исходным шламами

При этом емкость ККШ снизилась на треть, а емкость КШ – вдвое (рисунок 6.21). Такое поведение шламов связано с длительностью установления термодинамического равновесия в гетерогенных системах в результате физических и химических взаимодействий.

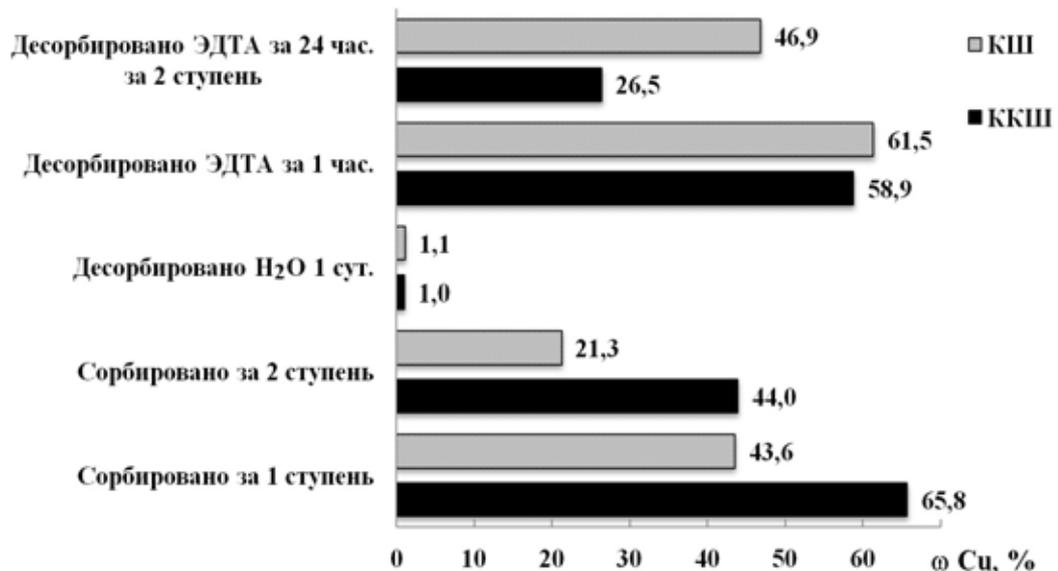


Рисунок 6.21 - Результаты сорбции и десорбции меди ККШ и КШ.

По данным РФА шламов после сорбции установлено, что помимо физического имеют место химические превращения. В частности при нейтрализации сульфатного раствора меди щелочной пульпой происходит осаждение в виде гидроокиси меди, а кальцит из состава шлама превращается в сульфат кальция. На микрофотографиях шламов после сорбции кроме аморфных высокодисперсных частиц алюмосиликатов визуализируются сформированные игловидные и призматические кристаллы сульфата кальция. Исходный КШ не имеет кристаллических фаз (рисунок 6.22).

Химические превращения с вторичным минералообразованием способствуют дополнительной очистке кислотных сточных вод.

Важным моментом при использовании сорбента является возможность десорбции извлеченного элемента и перевод его в более концентрированные среды, чем исходно взятая. Для этой цели возможно использование растворов комплексообразователей. В работе перевод адсорбированной на ККШ меди в меньший объем изучен на примере ЭДТА и сопоставление с промывкой шламов дистиллированной водой.

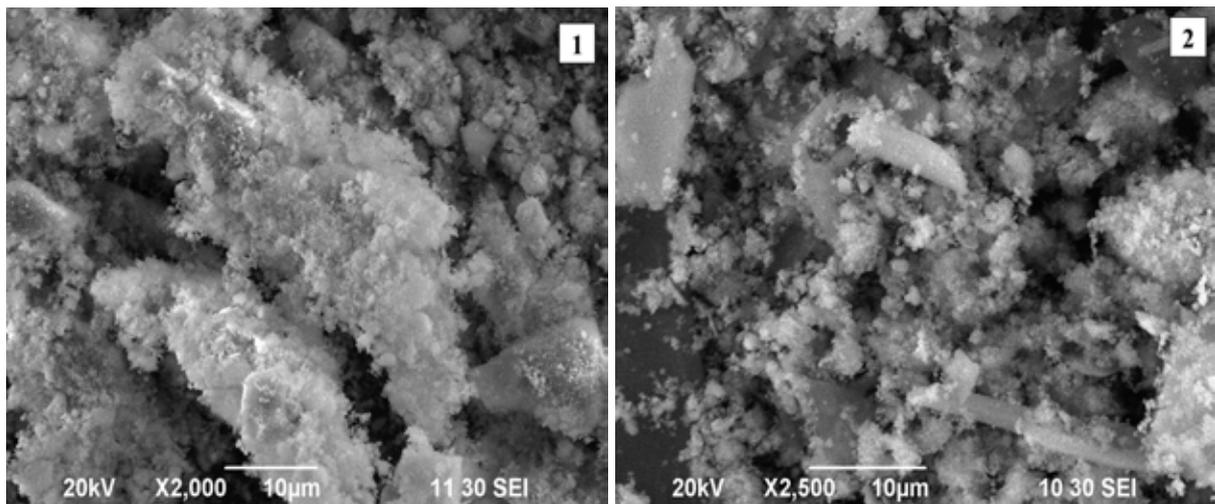


Рисунок 6.22 - СЭМ-микрофотографии карбонизированного шлама:
1 –до сорбции, 2 –после сорбции

Обработка насыщенных медью шламов водой в течение 1 суток показала, что выход меди наблюдается в количествах около 1%. Такая величина десорбции не отвечает за физически или химически связанную медь в шламах, а наиболее вероятно вызвана вымыванием меди из исходного медного раствора, захваченного самим шламом при фильтрации [277].

Десорбция раствором ЭДТА уже в течение 1 часа позволила комплексовать бо́льшую часть меди и извлечь около 60% Cu независимо от взятого на десорбцию шлама. Повторное использование одного и того же раствора ЭДТА на вторую ступень десорбции позволило дополнительно извлечь медь из новых порций шламов. При этом десорбция через 1 сутки показано, что более активный сорбент ККШ отдает медь труднее, чем медьсодержащий исходный шлам (рисунок 6.22). Для смещения равновесия реакции комплексообразования ЭДТА с ионами меди требуется более концентрированный раствор комплексона, а также проведение дальнейших исследований по выявлению особенностей химических и физических процессов с участием сложных многокомпонентных гетерогенных систем, таких как шламы глиноземного производства.

Выполненный комплекс исследований [277] подтверждает перспективность использования отходов производства для регенерации кислых сточных вод, содержащих ионы меди (II), и экономическую целесообразность разработки блочных подходов к полной гидрохимической переработке шламов глиноземного производства с извлечением редких элементов в растворы, полученные при активации их сорбционных свойств. При слабокислотной или при карбонатной обработке КШ содовым раствором шлам становится более аморфизированным (рыхлым) за счет увеличения параметров кристаллической решетки алюмосиликатов аналогичных природными минеральными ионообменниками. На примере ионов меди (II) показано, что модифицированный шлам является перспективным сорбентом токсичных цветных металлов. Обнаружена высокая эффективность извлечения ионов меди со значительным снижением их содержания в

растворах и одновременной нейтрализацией кислых техногенных вод. Сорбционная емкость модифицированных шламов достигает величин >200 мг Cu /г шлама.

6.7. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. Для переработки первичного (бедного) скандиевого концентрата, отделения примесей и получения товарного оксида скандия, разработана и запатентована новая сернокислотная технология с получением товарного оксида скандия.

2. Разработанная технология извлечения скандия из первичного скандиевого концентрата, полученного карбонизационной переработкой красного шлама, не связана с традиционными экстракционными или сорбционными методиками. Это открывает большие возможности для расширения производства соединений скандия. Принципиальным отличием разработанного способа является его компоновка из стадий, основанных на использовании явлений взаимодействия компонентов на границе раздела «раствор - твердая фаза».

3. Основные этапы технологии включают: растворение бедного (первичного) скандиевого концентрата в водном растворе серной кислоты, отделение примесей и использование эффекта высаливания скандия в виде соответствующего сульфатного соединения. Точное выдерживание технологических параметров на всех этапах позволяет практически полностью выделить скандий из продуктивного раствора и сформировать хорошо откристаллизованные осадки, которые затем отмываются и сушатся. Их дальнейшая прокалка позволяет получить оксид скандия технической чистоты. Для получения скандия более высокой чистоты разработаны дополнительные стадии, куда входят такие операции, как двойное высаливание или повторное растворение скандия с получением уже оксалатного промежуточного соединения, из которого после предварительной сушки и прокалки получается товарный оксид скандия

чистотой 99,0%. Это позволяет существенно уменьшить расход кислоты и исключить потери скандия.

4. Существенным положительным фактором технологии является низкая радиоактивность (на уровне природного фона) получаемого оксида скандия, что будет способствовать расширению области его применения, включая производство скандийсодержащих лигатур.

5. Полученные результаты показывают практическую осуществимость, перспективность и эффективность масштабность производства оксида скандия переработкой отвального красного шлама, которого имеется в избытке, как в России, так и в других странах мира. Такая переработка позволит покончить с дефицитом скандия и резко снизить цену скандиевой продукции.

6. С другой стороны, использование такой технологии дает возможность полного извлечения циркония из продуктивного раствора после получения скандия с последующим возвратом восстановленного раствора в начало процесса растворения концентрата, поскольку сульфатные соединения циркония не подвержены эффекту высаливания. Разработанный способ извлечения циркония из сернокислых растворов в виде комплексного фторида циркония, который после проведения простых операций по промывке и сушке будет способствовать расширению масштабов производства ядерно чистого циркония свободного от примеси гафния.

7. Разработка методов активации сорбционной способности красных шламов карбонизацией и обработкой минеральными кислотами позволит наладить производство иттрия из кислотных растворов активации шлама, а также позволит использовать обработанный (активированный) отвальный красный шлам в качестве высокоэффективных сорбционных материалов для очистки промышленных сточных и подотвальных (шахтных) вод от меди(II).

8. Реализация новой технологии позволит существенным образом увеличить комплексность переработки отвальных красных шламов глиноземного производства.

ГЛАВА 7 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ ОПЫТНО - ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА СКАНДИЯ И ДРУГИХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМА ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ С ЦЕЛЬЮ ИХ ПОЛНОЙ УТИЛИЗАЦИИ

7.1 АППАРАТУРНАЯ СХЕМА МАСШТАБНОГО БЛОКА ПОЛУЧЕНИЯ СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

Для более четкого представления аппаратурного оснащения опытно-промышленного производства оксида скандия на рисунке 7.1 представлена аппаратурно-технологическая схема блока карбонизационной переработки отвального красного шлама с одним карбонизатором и других аппаратов, принимаемых непосредственное участие в технологическом процессе. Пульпа красного шлама с линии сброса глиноземного цеха в шламоотводящую линию может быть подана непосредственно в карбонизатор или через гидроциклон на фильтр-пресс. Кек (обезвоженный шлам) с фильтр - пресса передается в мешалку, где перемешивается с карбонизированным раствором и после заполнения аппарата пульпой перекачивается в карбонизатор. В карбонизатор подается сода для корректировки концентрации раствора, затем проводится газация пульпы дымовыми газами печей спекания глиноземного производства с помощью турбогазодувки. Для обеспечения дымовыми газами 10 карбонизаторов потребуются две работающие газодувки и одна резервная. Пульпа после завершения карбонизации направляется через гидроциклон на фильтр-пресс. Осветленный фильтрат собирается в специальной емкости, откуда перекачивается для обработки новой порции отфильтрованного шлама. Отфильтрованный кек, подается на промывку и может быть направлен потребителю или на другие блоки переработки, а в отсутствии потребителя может направляться на шламовое поле.

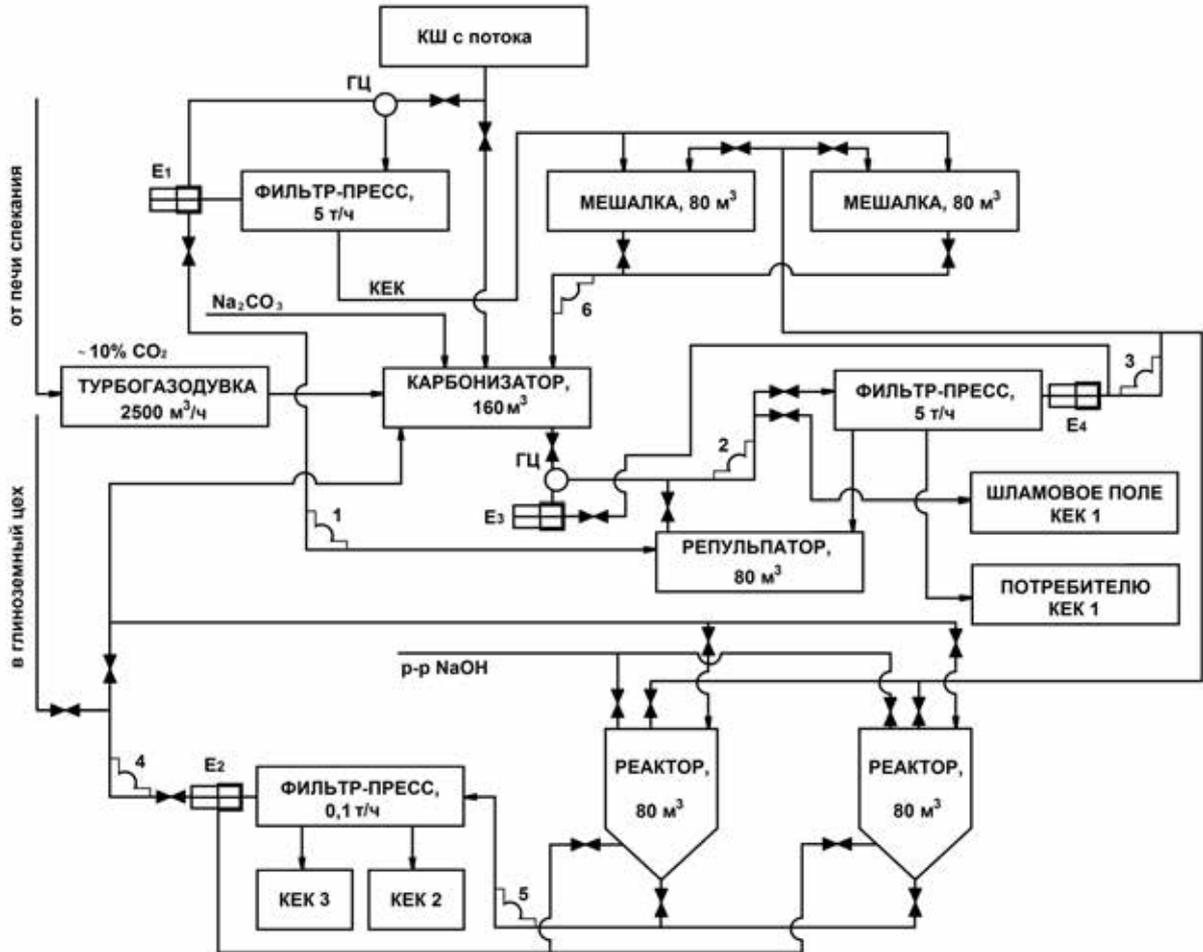


Рисунок 7.1- Схема опытно-промышленного производства переработки отвального красного шлама;

- ГЦ-гидроциклоны; 1-6 -насосы; Е1-Е4 -емкости;
- КЕК 1 -промытый карбонизированный красный шлам;
- КЕК 2 -осадок 1-гидролиза, титановый концентрат;
- КЕК 3 - первичный (бедный) скандиевый концентрат;

Осветленный фильтрат, характеризующийся как продуктивный раствор, очищается от взвеси и растворённых примесей, из которых формируется осадок, проведением Гидролиза-1. После чего, раствор выдерживают в течении 4-6 часов, а затем проводится декантация и фильтрация на фильтр-прессе. Полученная твердая фаза (кек-2) является титановым концентратом, который может быть отправлен потенциальному потребителю. Очищенный от основной массы примесей продуктивный раствор направляется на вторую

стадию гидролиза для получения первичного скандиевого концентрата, которую проводят в более жестких условиях. Длительность этой стадии с добавлением раствора едкого натра с избытком в 1-2 % и отстаиванием раствора составляет 12-15 часов. Сгущенный при отстаивании осадок, отделенный и промытый на нутч-филт্রে является (кек-3), после прокалки является первичным скандиевым концентратом с содержанием до 5,0% Sc_2O_3 .

Для оценки основных статей экономического показателя опытно-промышленного производства были проведены расчеты по следующим разделам.

7.2 СТОИМОСТЬ ОБОРУДОВАНИЯ И МОНТАЖНЫХ РАБОТ АППАРАТОВ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ

7.2.1 СТОИМОСТЬ ОБОРУДОВАНИЯ

Промышленное оборудование для производства 5 000 кг оксида скандия в год приведено в таблицах 7.1 и 7.2. Таблица 7.1 является первым разделом реестра, который включает крупногабаритные аппараты содощелочного отделения, предназначенного для обработки красного шлама печными газами и всех других действий, связанных с последовательностью работ этого блока.

Таблица 7.2, содержит перечень оборудования из второго раздела реестра, которые будут изготовлены в кислотостойком варианте и задействованы при переработке первичного скандиевого концентрата по технологии растворения в растворе серной кислоты. Все последующие стадии, предусмотренные технологией вплоть до получения технического оксида скандия, будут проводиться в кислотном растворе. Полученный оксид скандия будет отправлен потребителю, либо передан в специальную лабораторию для дальнейшей очистки с получением высокочистого оксида или фторида скандия.

Расчет гидрoхимического оборудования выполнен по стандартной методике, применяемой в глиноземном производстве. Стоимость

оборудования приведена в ценах 1990 года согласно «Номенклатурного справочника по химическому оборудованию. Центхимнефтемаш. М.: 1990г.» (мешалки, карбонизаторы, баки из стали ВстЗс5, песковые насосы ПР-12.5/50, работающие в содощелочной среде). Коэффициент индексации такого оборудования на начало 2004 г. принят равным 21.0 в соответствии с источником «Бизнес-план реконструкции глиноземного цеха БАЗ ОАО СУАЛ на 2002-2004 г.». Индексация за последние 8 лет (2004-20012 гг.) принята равной 1.61, т.е. ежегодная инфляция укладывалась в 7-8%. Таким образом, суммарное увеличение будет: $21 \cdot 1.61 = 33.81$.

Таблица 7.1 Реестр оборудования для содощелочного отделения

№	Наименование оборудования	Кол-во, шт	Стоимость, тыс. руб. (в ценах 1990 г.)	
			1 шт.	Всего
1	Карбонизаторы, $V_{\text{раб}} = 160 \text{ м}^3$	10	92.5	925.0
2	Репульпаторы(мешалки) $V_{\text{раб.}} = 80 \text{ м}^3$	12	68.0	816.0
3	Реакторы-мешалки с обогревом, $V = 80 \text{ м}^3$	8	70.0	560.0
4	Фильтр-прессы, ФПАКМ, $Q=10 \text{ т/ч}$, $S = 50 \text{ м}^2$	20	64	1280.0
5	Фильтр-прессы, $Q= 1 \text{ т/ч}$	4	12	48.0
6	Насосы с эл. двигателями 55 кВт, $Q=40 \text{ м}^3/\text{ч}$ ПБА-100-170/40	12	7.84	94.0
7	Насосы, $Q=10 \text{ м}^3/\text{ч}$, ПБ-1000 /31.5	8	2.7	21.6
8	Турбогазодувка, $Q=5000 \text{ м}^3/\text{ч}$	2	37.0	74.0
9	Мерники, $V= 5.0 \text{ м}^3$	6	30.3	121.8
10	Бункер для соды, $V= 10 \text{ м}^3$	5	13.0	65.0
11	Гидроциклон ГЦР-150	20	2.5	50.0
12	Циклон для очистки газа	4	1.5	6.0
13	Промеж. Емкости для растворов 2х3	24	1.0	24.0
14	Трубопровод для отбора печных газов $\varnothing 325 \pm 10$	-	-	-
15	Трубопровод КШ от общего трубопровода откачки участка выщелачивания, $\varnothing 108$	-	-	-
Итого				4085.40

Таблица 7.2 Реестр оборудования, выполненных в кислотостойком исполнении

№	Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Стоимость, тыс. руб. (в ценах 1990 г)	
			1 шт.	Всего
1	Реактор-мешалка, V=8 м ³	4	12.0	48.0
2	Реактор-мешалка, V=0.5 м ³	6	1.0	6.0
3	Фильтр-пресс, Дифенбах, S= 10 м ² , Q=100 кг/ч	4	12.0	48.0
4	Нутч-фильтр, S=1.0 м ²	2	1.0	2.0
5	Форвакуумный насос	3	0.5	1.5
6	Сушильный шкаф, до 250°С	2	0.5	1.0
7	Муфельная печь, до 1000°С	2	1.5	3.0
8	Насосы, серии «Х», Q=10-20 м ³ /ч	10	1.5	15.0
9	Мерники, V=4 м ³	10	1.5	15.0
10	Бункер для хлористого аммония, V=2 м ³	2	0.6	1.2
Итого				140.70

Стоимость основного оборудования в ценах 1990 года составляет 4 222.1 тыс. руб. Прочее, не учтенное оборудования принимается =12%, а техническая оснастка как 15% от стоимости монтируемых аппаратов, тогда получаем:

$$4\ 222.1 \cdot 0.27 = 1\ 139.97 \text{ тыс. руб.}$$

$$\text{Суммарно получаем: } 4\ 222.10 + 1\ 139.97 = 5\ 362.07 \text{ тыс. руб.}$$

$$\text{И в ценах 2012 года получится: } 180\ 219.17 \text{ тыс. руб.}$$

7.2.2. РАСХОДЫ НА ОБУСТРОЙСТВО ИНЖЕНЕРНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Расходы на инженерные сети, дороги, объекты общехозяйственного назначения, принимаем 10% от суммы капитального вложения:

$$180\ 219.17 \cdot 0.10 = 18\ 021.92 \text{ тыс. руб.}$$

7.2.3 АМОРТИЗАЦИЯ ЗДАНИЯ

Амортизация здания принимаем 1,7 % от стоимости кубатуры здания. Ориентировочно объем производственного помещения составит 14 112 м³ (28x36x14). Согласно сборнику «Укрупненные проектно-сметные стоимости здания и сооружений в алюминиевой отрасли. ВАМИ. Л.: 1985г.», удельная стоимость 1 м³ строительно-монтажных работ в 1975 году составляла в среднем 16,0 руб./м³. С учетом коэффициента индексации 33.8 на 2012 год, общая стоимость составит: 14 112·16·16.81= 7 634.03 тыс. руб. Следовательно, амортизация здания составит: 129,78 тыс. руб.

7.2.4 ПРОЕКТНЫЕ РАБОТЫ

Стоимость проектно-изыскательных работ составляет 10,0% от стоимости строительно-монтажных работ или составляет:

$$1\ 139.97 \cdot 0.1 \cdot 33.81 = 3\ 831.44 \text{ тыс. руб.}$$

7.2.5 ОБЩАЯ СТОИМОСТЬ РАБОТ ПО ОБОРУДОВАНИЮ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ

Общая сумма капитальных вложений в ОПУ составит в ценах 2012 года, тыс. руб.:

Оборудование	141 904.78
Строительно-монтажные работы	38 314.29
Инженерные сети, дороги	18 021.92
Проектно-изыскательские работы	3 831.44
Сопровождение проекта и дополнительные НИР и ОКР	6 000.0
Итого:	186 237.10

7.3 РАСЧЕТ ШТАТНОГО РАСПИСАНИЯ И ОБЯЗАТЕЛЬНЫХ ПЛАТЕЖЕЙ НА ЗАРАБОТНУЮ ПЛАТУ

Режим работы опытно-промышленной установки будет круглосуточный, трехсменный, 36 часовой рабочей неделей. Оптимальная численность производственного персонала определена (таблица 7.3) исходя из рекомендаций, изложенных в нормативном документе для глиноземных производств, а также результатов собственных опытных наработок (Норматив численности производственных рабочих глиноземного производства ВПО «Союзалюминий» М.:1986г.).

Таблица 7.3 Численность производственного персонала в смене

№	Наименование оборудования (обобщены по принципу однотипности)	Кол-во, шт.	Норматив в смену	Явочное в смену
1	Карбонизаторы	10	0.01	0.1
2	Мешалки, репульпаторы, емкости, реакторы (содощелочного отделения)	44	0.01	0.44
3	Турбогазодувка, циклоны	2 + 4	0.01	0.06
4	Фильтр-прессы	24	0.02	0.48
5	Мешалки, баки, мерники (кислотостойкого исполнения)	10	0.01	0.10
6	Фильтр-прессы, нутч-фильтры	6	0.02	0.12
7	Насосы	30	0.015	0.30
8	Прокалочные и сушильные печи	4	0.015	0.04
Итого				1.64

Общая численность основных рабочих составит: $1.64 \cdot 1.2 \cdot 3 = 6$ человек. При соотношении основных и вспомогательных рабочих $0.7 : 0.3$, списочная численность последних составит : $6 \cdot 0.3 / 0.7 = 3$ человека. Таким образом, общее количество производственного персонала составит $6 + 3 = 9$ человек.

Численность работников химико-аналитической службы – 30% от общего числа производственных рабочих, или $9 \cdot 0.3 = 3$ человека (ИТР).

Исходя из среднемесячной зарплаты в глиноземном производстве в 2012 года: Производственных рабочих 24 479 руб.

ИТР 30 000 руб.

Годовой фонд по заплате составит: Рабочие : $24\,479 \cdot 12 \cdot 12 = 3\,668\,976$ руб.

ИТР: $30\,000 \cdot 3 \cdot 12 = 1\,080\,000$ руб.

Итого: 4 748 976 рублей.

Сумма обязательных платежей, начисляемых на зарплату(социальное страхование, пенсионный фонд, фонд занятости, медицинское страхование) - 30.4% составит: 1 443 688.70 рублей. Другие начисления (2.0%) составят: 6 287 644.20 руб.

7.3.1 РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАТРАТ

Основные потребители электрической энергии ОПУ приведены в таблице 7.4.

Таблица 7.4 Потребности в электрической энергии

№	Наименование и мощность Потребителя электроэнергии	Кол-во, шт.	Продолжительность работы, сутки	МВт·ч/год
1	Электродвигатель, N=11.0 кВт·ч	22	12	726
2	Электродвигатель, N=7.5 кВт·ч	26	14	682
3	Электродвигатель, N= 5.5.кВт·ч	12	12	198
4	Электродвигатель, N= 3.5. кВт·ч	8	8	56
5	Прокалочная печь, 4.0 кВт·ч	2	18	36
6	Сушильный шкаф, 1.0 кВт·ч	2	20	10
Итого				1 708

Расход электрической энергии с учетом 10% не учтенных расходов составит: 1 880 МВт·ч/год. Следовательно, стоимость потребленной

электрической энергии (по цене 2012 года) составит: $1376 \cdot 1880 = 2586.9$ тыс. руб.

7.3.2 РАСЧЕТНЫЕ ДАННЫЕ ПОТРЕБНОСТИ ПАРА, ВОДЫ И КОНДЕНСАТА

В основном будет использоваться пар 7 атм., отбор которого будет проводится только для подогрева реакторов при проведении гидролиза-I до 80°C с выдержкой до 4 часов и гидролиза-II с нагревом до $100-102^{\circ}\text{C}$ в течении 10 часов. Расход пара составит 6200 Гкал или 1.24 Гкал на 1 кг оксида скандия.

Потребность в технической водопроводной воде составит 40 тыс. м^3 в год или 8.0 м^3 на 1 кг оксида скандия. Дополнительно будет использоваться конденсат для приготовления щелочей, кислот и промывки целевых осадков. Расход составит до 80 тыс. м^3 в год или 16 м^3 на 1 кг оксида скандия.

Стоимость 1 Гкал пара (7 атм) равна 593 руб. Затраты на пар составят :

$$593 \cdot 6200 = 3\,677 \text{ тыс. руб.}$$

Расходные коэффициенты и стоимость основных реактивов и материалов и используемых отходов переработки при производстве 5 000 кг оксида скандия из КШ с учетом 1% потерь приведены в таблице 7.5.

7.4. ОЦЕНКА СТОИМОСТИ 1 КГ ОКСИДА СКАНДИЯ И ОБЩИХ ЗАТРАТ НА ВЫПУСК 5000 КГ 99,0% Sc_2O_3 .

Прогноз себестоимости 1 кг Sc_2O_3 (99.0%) и затраты на весь выпуск представлены в таблице 7.5. Себестоимость 1 кг Sc_2O_3 (99%) без учета используемых отходов составит 374\$, с налаживанием потребления части, так называемых, используемых отходов, цена будет понижаться.

Таблица 7.5 Оценка стоимости на выпуск 5000кг $Sc_2O_3(99\%)$ по карбонизационной технологии переработки красного шлама

№	Статьи затрат	Ед. изм	Цена ед. руб.	Расход на 1 кг		Общие затраты, тыс. руб.
				в ед.	в руб.	
1	Сырье и материалы					
	Красный шлам	т	б/ц	70	б/ц	350 тыс. т
	Отходящие газы печи спекания боксита (15%)	тыс. м ³	б/ц	12.5	б/ц	62 500
	Сода кальцинированная	т	9 531	0.50	4 765.5	23827.5
	Сода каустическая	т	15 537	0.02	311	1554
	Серная кислота с трансп. расх.	т	1 600	0.01	16	80
	Хлорид аммония (NH ₄ Cl)	т	27 000	0.01	135	675
	Известь	т	2 500	0.01	20	100
	Соляная кислота (37%)	кг	10.0	5.5	55	275
	Плавиновая кислота (40%)	кг	36.0	2.0	72	360
	Коагулянт Налко	кг	30.0	6.8	204	1 020
	Полотно (п/пропилен.)	м ²	100	0.03	3.0	16.5
	Ткань «Филтис»	м ²	200	0.01	9.0	45.0
Всего					5 590.5	2 7953
2	Энергозатраты					
	Электроэнергия (силовая)	МгВт·ч	1 376	0.37	517.3	258.69
	Пар, 7 атм	Г кал	593	1.24	735.3	3677
	Конденсат	м ³	20	16	320	160.0
	Вода	м ³	2.5	51	127.5	63.75
	Сжатый воздух	тыс. м ³	82.7	1.5	124	62.0
Всего					1 824.1	912.14
3	Зарплата		-	-	949.7	4 748.976
	Начисления на з/пл (30.4+2.0%)		-	-	307.73	1538.668
Всего					1 1257.4	6 287.664
4	Амортизация					
	Здания (1.7%)		-	-	25.96	129.78
	Оборудования (5.7%)		-	-	1704.2	8 521.36
Всего					1 730.2	8 651.2
	Используемые отходы					
	Раствор соды (8%)	т	2859.0	2.0	5718.0	2 8590.0

	Глинозем (в растворе)	т	2 834. 0	0.70	1983.8	9919.0
	КШ в качестве сорбента	т	200.0	7.0	1400.0	7000.0
	Титановый концентрат (~40% TiO ₂ + 3% ZrO ₂)	т	1 200. 0	0.05	600.0	3000.0
	Циркониевый концентрат (~40% ZrO ₂)	т	2 400. 0	0.00 1	24.0	120.0
	Всего				9726	48 629
6	Цеховые расходы (9.36% от п1, 2, 3)				812	4 058.7
7	Цеховая себестоимость без учета используемых отходов (1\$ =30.0 руб.)				11 214 (\$ 374)	56 071.9 (\$ 1 869.06)
8	Цеховая себестоимость с учетом используемых отходов				1 488.6 (\$ 50)	7 442.9 (\$ 248 000)

Весь выпуск продукции за год по себестоимости оценен в 1 869 тыс.\$, стоимость используемых отходов может составить 1 621 тыс.\$.

В расчетах использованы оптовые цены на оборудование первого полугодия 2012 года Богословского алюминиевого завода.

7.5 ОСНОВНЫЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА 5 000 кг Sc₂O₃ (99.0%)

Для расчета условная стоимость оксида скандия чистотой 99.0% установлена 1 000\$ (1\$ = 30 руб.). Принятая цена на оксид скандия ниже той, что предлагали в 2011-2012 г., ЗАО «МАСТ» за 5 000 \$ за 1 кг и ООО «Березниковский магниевый завод» Sc₂O₃ (97-99%), загрязненного радиоактивными примесями по цене 1 100 \$/кг. Обобщенные данные приведены в таблице 7.6.

Таблица 7.6 Основные экономические показатели опытно - промышленной установки попроизводству 5000 кг оксида скандия (99,0%)

№	Наименование показателей	Ед. изм.	Величина	
			Тыс.руб.	Тыс. USD
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	“	186 237	3053,1
7.	Норма на капитальные вложения (по чистой прибыли)	%	92,2	92,2
8.	Срок окупаемости капитальных вложений	мес.	11	11

Согласно расчных данных срок окупаемости капитальных вложений для обустройства опытно-промышленной установки составит примерно один год.

7.6 ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ОКСИДА СКАНДИЯ СОБСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЙ - СКАНДИЕВОЙ ЛИГАТУРЫ

7.6.1 АКТУАЛЬНОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Легирование малыми количествами скандия, РЗЭ и некоторыми другими элементами находит все большее применение в производстве сплавов, т.к. они значительно улучшают эксплуатационные свойства различных материалов.

Алюминиевые сплавы лучше всего упрочняются скандием (0.1-0.3%). Эти материалы представляют новое поколение сплавов с улучшенными характеристиками. Более мелкозернистые по структуре, чем сплав АМгб (Al+6%Mg), они обладают повышенной технологической пластичностью, коррозионной стойкостью, прочностью, свариваемостью и жаропрочностью до 250°С и даже выше (рисунок 7.2) исключают необходимость в упрочняющей термической обработке полуфабрикатов и готовых деталей. В результате эти сплавы применяются в конструкциях новых поколений самолетов. Внедрение автоматической сварки взамен клепки позволяет снизить вес летательного аппарата на 24% [54]. Общая коррозия в г/м²·час, например, для сплава Д16 равна 0.3 в растворе 3% NaCl+H₂O, а для полуфабриката труб из сплавов со скандием (1570) не превышает 0.001-0.003. Коррозия под напряжением: значения $\sigma_{кр}$ (выше которых возникают трещины в образцах в самых неблагоприятных направлениях) соответственно равны 30 и 150 МПа. Расслаивающая коррозия в баллах оценена 7-9 для Д16 и 2-3 для сплава 1570. Интересно также сравнить удельную прочность материалов (предел текучести, отнесенный к удельному весу) – длина столба в километрах, при которой начинается пластическая деформация от собственного веса: для стали (плотность $\rho=7.8$ г/см³) 4.85 км, для сплава 1570 ($\rho=3.64$ г/см³) 10.6 км, для сплава 1975 ($\rho=1.8$ г/см³, состав Al-Zn-Mg-Cu-Sc) 17.5 км. Легирование сплава Al-Mg-Li (сплав 1420) скандием (сплав 1421) повышает предел текучести на 20-25%, который в виде штамповок широко используется для изготовления корпусов ракет. При этом их масса снижается на 10-15%. Модификация сплава 1420, замещением части магния – основного легирующего компонента, дополнительным введением скандия (сплав 1423), позволил разработать основу для изготовления листовых деталей сложной конфигурации методом сверхпластичной формовки. Легированием сплавов на базе системы Al-Cu-Li скандием и цирконием разработан свариваемый

сплав 1460 для криогенных топливных баков космического и авиационного назначения [114].

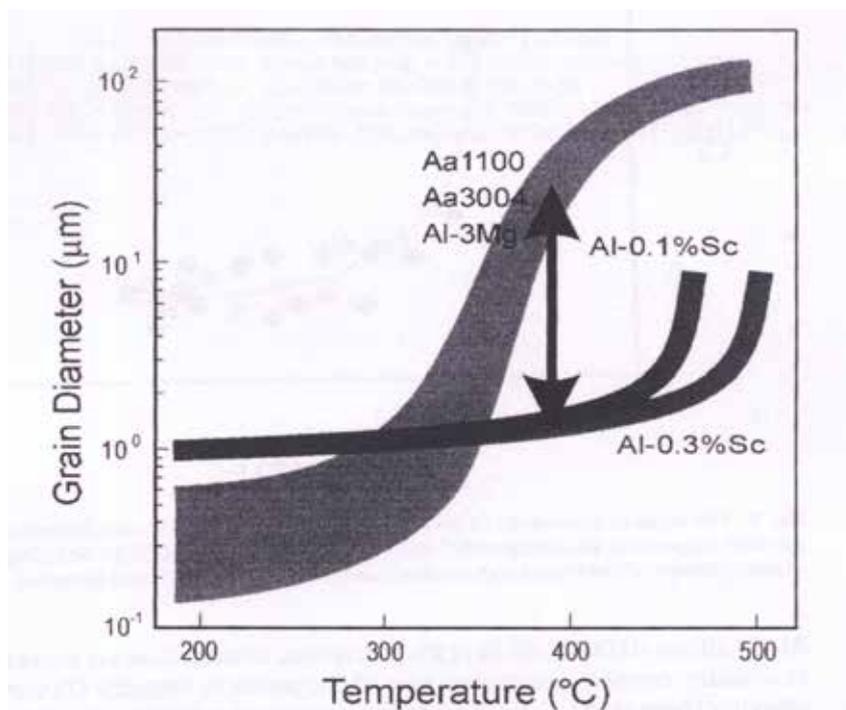


Рисунок 7.2 - Средний диаметр зерна как функция от температуры (после выдержки 1 и 2 часа) для промышленных и легированных 0,1 и 0,3% Sc алюминиевых сплавов [278]

Разработанные (ВИАМ, ВИЛС), как заменители сплава АМг6, сплавы 1570 (~ 6.0% Mg; ~ 0.5% Mn; ~ 0.1% Zr; 0.22-0.3% Sc) и 1421 (~ 2.0% Li; ~ 5.0% Mg; ~ 0.1% Zr; 0.16-0.21% Sc, остальное Al) показывают на поковках значения механических свойств при растяжении, МПа: АМг6 – 285, 1570 – 355 и сплав 1421 – 422.

Основной эффект от введения скандия в алюминиевые сплавы заключается в измельчении зерна (рисунок 7.3), в повышении прочностных характеристик на 100-180 МПа даже при повышенных температурах (250-300°C), улучшении свариваемости, повышении коррозионной стойкости, снижении анизотропии свойств.

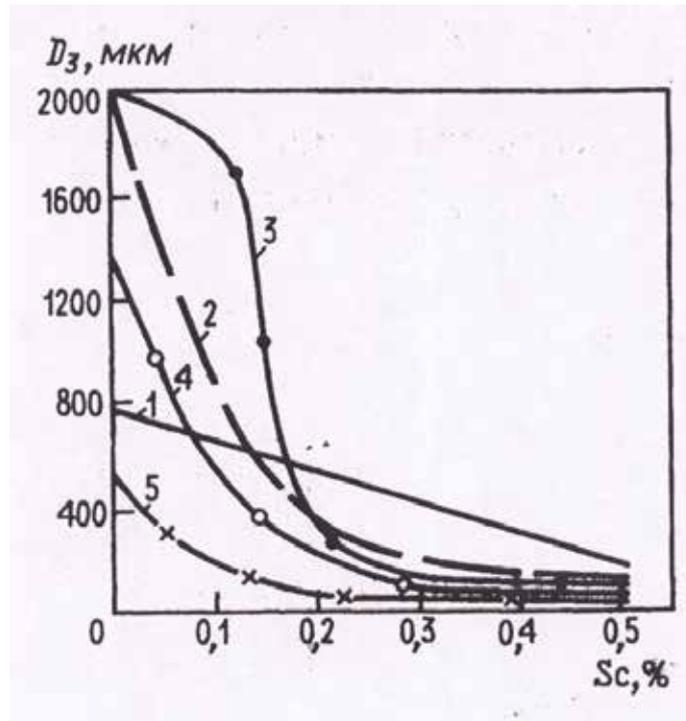


Рисунок 7.3 - Влияние скандия на размер зерна в алюминиевых сплавах: 1- (Al+6Zn); 2- (Al+%Cu); 3- (Al+6Mg); 4- (Al+0,05Ti); 5- (Al+6Mg+0,12Zr) [279]

Широкое применение скандий-содержащих сплавов сдерживается ценой на лигатуры [41]. Снизить себестоимость Al-Sc лигатуры можно, если использовать при синтезе менее качественные соли скандия с удалением только примесей, ухудшающих свойства конечного сплава, а процесс получения лигатуры проводить при более низких температурах расплава солей и с минимальным перенапряжением выделения скандия [280].

В России некоторые части военной авиатехники выполнены из скандий-содержащих Al-Li сплавов. В западном мире главное применение Sc в спортивном оборудовании: Ashurst Technology и Kaiser Aluminium использовали скандий-содержащий 7xxx сплав для бейсбольных и софтбольных бит, которые были представлены на американский рынок в 1997 фирмой Easton. Alcoa вскоре последовали этому примеру в конкурирующем бренде скандий-содержащего сплава для бит Louisville Slugger. С этого времени на рынок было представлено еще несколько

скандий-содержащих сплавов для бит. Целью добавления Sc служит увеличение предела текучести сплавов, позволяющих понизить толщину стенок, что в итоге дает более сильный эффект «пружины» или «трамплина», когда мяч врезается в биту.

Вскоре после представления скандий-содержащих бит, Easton выпустили скандий-содержащие 7xxx трубы для рам велосипедов. Как и в случае с битами, Sc увеличил предел текучести сплава, позволив уменьшить толщину стенок и существенно снизить вес велосипедной рамы. Итальянский производитель велосипедных трубок, Dedacciai, также применил в трубах скандий-содержащий 7xxx сплав.

Прочее сделанное из скандий-содержащих алюминиевых сплавов спортивное оборудование включает в себя клюшки для гольфа и шесты для палаток. Smith и Wesson также представили серию пистолетов, в которых корпус был выполнен из скандий-содержащих алюминиевых сплавов.

Общий фактор для всех вышеупомянутых предметов – стоимость материала составляет лишь малую часть общей стоимости производства конечного продукта, а также эти продукты предназначены для группы покупателей, имеющих некоторую осведомленность о новых материалах. Как биты, так и велосипедные рамы продавались как «скандиевые сплавы», хотя содержание Sc было много меньше 1%.

Периодический всплеск использования и возврат к разработкам принципиально новых алюминиевых и иных сплавов, легированных скандием, имеющие место на протяжении нескольких десятилетий, не находят эффективного решения по нескольким причинам:

1. Отсутствием собственных природных месторождений скандия.
2. Отсутствием эффективной технологии извлечения скандия из альтернативных сырьевых источников.
3. Высокой ценой на скандий и соответствующих лигатур с его участием, производимых по известным технологиям.

Разработанная нами новая технология извлечения оксида скандия из отвального красного шлама является наиболее эффективной альтернативой для наращивания производств скандий-содержащих продукций, что повлечет за собой существенное снижение их стоимости.

С другой стороны, текущее производство Al-Sc сплавов уже модернизируется, и в ближайшее время будет основываться на восстановлении Sc_2O_3 или другого соединения скандия непосредственно в расплавленном алюминии. Такой способ получения, как ожидается, существенно снизит стоимость Sc_2O_3 , что приведет к неизбежному падению стоимости Al-Sc лигатуры, а это должно привести к открытию новых видов применений с экономически доступными возможностями [281].

В плане решения технологических аспектов, связанных с усовершенствованием технологии получения алюминиевых сплавов с участием скандия, далее проводились исследования по взаимодействию оксида скандия с солевым расплавом и лабораторные исследования получения лигатуры, как важного промежуточного компонента алюминиевого сплава.

7.6.2 ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ

В лабораторных условиях получение алюминий - скандиевой лигатуры осуществляли методом высокотемпературных обменных реакций. Введение в реакционное пространство солевых смесей проводили путем инъекции технологических порошков в жидкий алюминий. Лабораторная установка схематически представлена на рисунке 7.4. Тигель (1) из алунда или силицированного графита помещали в муфельную печь. В тигель загружали гранулированный алюминий (ЧДА, ТУ-09-02-529-92), нагревали, плавил и вводили изогнутую кварцевую трубку (2), служившую односопловой фурмой, через которую вдували технологический порошок (3), используя в

качестве транспортирующего агента инертный (обезвоженный аргон) или углекислый газ. Для разрыхления навески порошка внутри кварцевой пробирки помещали более тонкую трубку с соплом (5) и с наружной стороны через байпас, используя импульсный вентиль (6) кратковременной пульсацией подавался инертный газ. Порошок для инъекции, во избежание преждевременного расплавления, помещали в кварцевую трубку вне муфеля. Использовали переплавленные измельченные соли (марок ХЧ, ЧДА и ОСЧ), подготовленные составы технологических порошков хранили в эксикаторе. Перед переплавкой все соли обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 150-200°C.

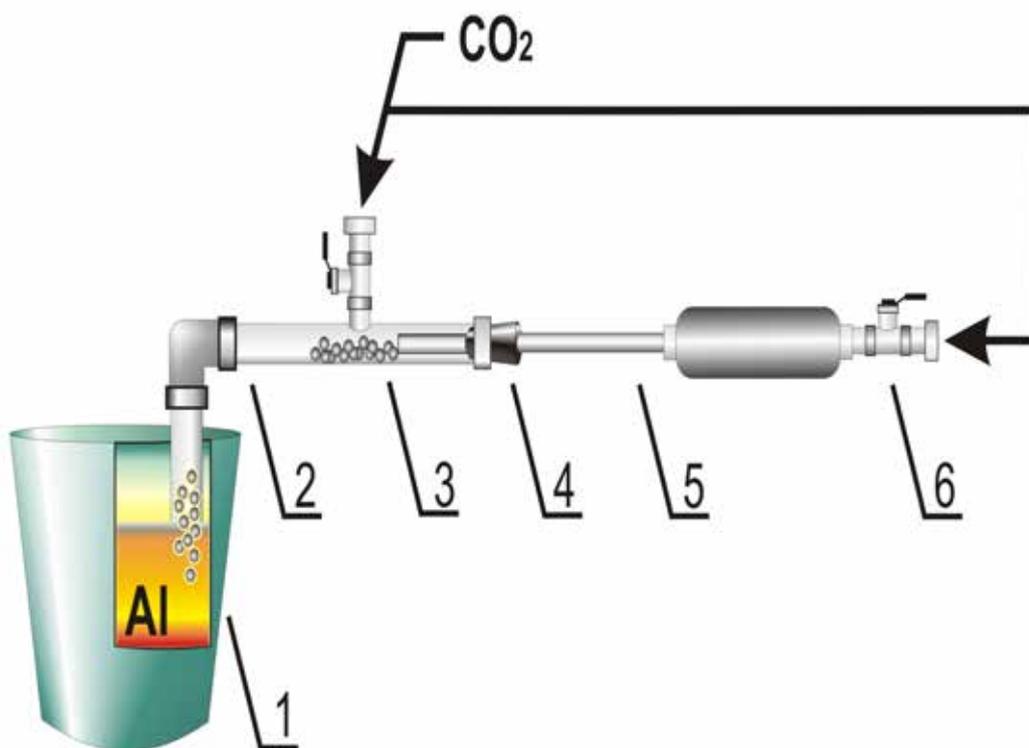


Рисунок 7.4 - Схема устройства для инъекции порошка солей в жидкий алюминий. 1 – тигель для алюминия; 2 – односопловая фурма; 3 – порошок солей; 4 – пробка; 5 – разгонное сопло; 6 – импульсный вентиль; CO₂ – защитный газ; Al – жидкий алюминий

Процесс инъекции порошка в расплав алюминия проводили после выдержки расплава при выбранной температуре не менее 30 минут. Введение технологического порошка осуществляли пульсационным методом путем кратковременного открывания импульсного вентиля. Взятая навеска порошка вдвухалась в расплав почти полностью после трех-пяти пульсаций. Масса исходного алюминия бралась в количестве 50-150 г, а навеска технологического порошка в количестве от 5 до 50 г. Одноразовая засыпка порошка в фурму не превышала 15 г. После введения путем инъекции технологического порошка выдержка расплава алюминия со слоем образовавшегося солевого расплава не превышало 5-10 минут при выбранной температуре. Это время необходимо было для разборки и удаления конструкция фурмы. Тигель вынимался из печи, сливался солевой расплав в отдельный тигель, жидкий алюминиевый сплав выливали в чугунную изложницу, покрытую гексагональным нитридом бора (BN). Охлажденный слиток сплава отмывали от остатков соли в вибрационной ванне слабой соляной кислотой (1-3%), маркировали и анализировали, слитые соли также анализировали. Отбор пробы со слитка осуществляли сверлением образца с разных сторон, отбор проб отработанных солей осуществлялся после их измельчения.

Для проработки оптимальных условий в качестве исходного технологического порошка были использованы солевые смеси нескольких составов (таблица 7.7).

Из представленных составов технологических порошков видно, что их температуры начала кристаллизации лежат в интервале от 450 до 965°C. Для фторидно-хлоридной кальциевой основы порошка (№1, 2), имеющей эвтектический состав (мас.%): 86.2 CaCl₂ и 13.8 CaF₂ с температурой плавления 644.4°C, взятый состав имеет ликвидус при температуре около 660°C [114].

Таблица 7.7 Солевые системы технологических порошков, используемые на этапе лабораторных опытов[114]

№	Состав, мас.%	Температура кристаллизации, °С	Содержание в лигатуре Sc	
			Мас.%	Выход, %
1	(CaCl ₂ 83.0; CaF ₂ 17.0) + ScF ₃ 10.0+AlF ₃ 5.0	705	2.85	75.1
2	(CaCl ₂ 83.0; CaF ₂ 17.0) + Sc ₂ O ₃ 5.0+AlF ₃ 5.0	685	2.30	72.5
3	KCl 55.3; NaF 14.7; ScF ₃ 20.7; AlF ₃ 9.3	620	2.45	92.6
4	KCl 60.8; NaF 16.2; Sc ₂ O ₃ 15.0; AlF ₃ 8.0	650	2.00	80.3
5	KCl 35.0; NaF 25.1; ScF ₃ 39.9	580	2.26	75.8
6	(KF 59.2;LiF 29.1; NaF 11.7) + ScF ₃ 7.0	460	1.95	80.2
7	(KF 59.2;LiF 29.1; NaF 11.7) + Sc ₂ O ₃ 5.0	450	1.60	65.0
8	(NaF 53.4; AlF ₃ 46.6) + ScF ₃ 5.0 + Sc ₂ O ₃ 5.0	670	2.40	80.0
9	(NaF 53.0; AlF ₃ 47.0) + Sc ₂ O ₃ 5.0	670	2.20	76.5
10	(KF 55.0; AlF ₃ 45.0) + Sc ₂ O ₃ 5.0	568	2.30	78.2
11	(KCl 75.5; ScF ₃ 24.5) + AlF ₃ 5.0	690	2.20	82.5
12	KCl 75.5; ScF ₃ 24.5	680	1.90	77.5
13	Na ₃ AlF ₆ + ScF ₃ 10.0	965	1.80	72.0

Примечание: Выделенные в скобках составы компонента технологического порошка указывают на взятый состав фторидного или фторидно-хлоридного солевого состава, к которому делались присадки солей с достижением расчетной массы (100%).

С введением добавок солей скандия и алюминия температура начала кристаллизации приближается к 700°С. По данным ДТА, растворение оксида

скандия наступает при 740°C и при 800°C значения растворимости (мас.%) составляют 0.6 для Sc_2O_3 и 3.4 для ScF_3 .

Выход скандия в процессе инъекции в алюминий составил 72.5% для Sc_2O_3 и 75.1 в случае содержания в порошке ScF_3 . Очень близкие значения прямого выхода скандия из соли в лигатуру были получены при обычной плавке, которая проводилась с такими же составами и использованием гранулированного алюминия [92].

При использовании для инъекции порошков из хлорида калия и фторида натрия с добавлением солей скандия и алюминия (№3-5), имеем температуру начала кристаллизации расплава более низкую (580-650°C), и предположительно полней растворимость солей скандия [280]. Прямой выход скандия из соли в лигатуру значительно более высокий по сравнению с использованием порошков на основе $\text{CaCl}_2 + \text{CaF}_2$. Присутствие AlF_3 существенно увеличивает переход скандия из солевого состава в лигатуру.

Применение легкоплавкой смеси из фторидов лития, калия и натрия (№ 6, 7), имеющей состав тройной эвтектики (мас.%): LiF 29.1, KF 59.2, NaF 11.7 и температуру точки плавления 454°C [280], растворимость при 600°C фторида скандия 9.0 мас.% [281], позволяет получить высокий прямой выход скандия из соли в лигатуру при высокотемпературной обменной реакции (700-800°C) при использовании ScF_3 в технологическом порошке (№6). Введение в технологический порошок Sc_2O_3 (№7) снижает прямой выход в лигатуру. Анализируя представленные в таблице 6.2 другие составы порошков для инъекции, видим существенное улучшение выхода скандия в лигатуру при введении AlF_3 . Отметим, что для состава (№13) криолита (Na_3AlF_6) и 10.0% ScF_3 переход скандия в лигатуру при ~ 1000°C оказался существенно ниже, чем для других составов с ScF_3 и более низкой температурой взаимодействия порошков с жидким алюминием. Вытеснение скандия из соединения более электроотрицательным алюминием с образованием интерметаллида скандия можно записать суммарной реакцией:



Расчеты проведенные в работе [119] показали, что для реакции (7.1) при температуре 800°С ожидаемое извлечение скандия в лигатуру составляет около 80%. Повышение температуры взаимодействия должно уменьшать извлечение скандия, что подтверждается для состава №13.

Существенное отклонение по переходу скандия из солевой фазы в металлическую, вероятно, обусловлено протеканием неформальной кинетики обменных реакций. При этом значительную роль должна играть оксидная пленка на поверхности гранул и капель жидкого алюминия. Установлено, что при пропускании капель алюминия через жидкий флюс увеличивается извлечение скандия в лигатуру [280].

Процесс получения Al-Sc лигатуры осуществляется с использованием шихты из хлорида калия, фторида натрия и алюминия, оксида скандия и твердого гранулированного алюминия следующим образом: перед расплавлением шихту нагревают выше температуры плавления солевой смеси (~ 600°С), а затем охлажденные брикеты шихты плавят в контакте с жидким алюминием. При таком способе получения выход скандия в лигатуру достигает 77 % [281]. Плавление флюса должно приводить к разрушению оксидной пленки алюминия и на поверхности гранул образуются интерметаллиды, которые затем затрудняют прохождение реакции обмена из-за диффузионных затруднений. Последующая плавка брикета в жидком алюминии при температуре около 800°С приводит к растворению интерметаллидов в алюминии и выравниванию состава лигатуры перед последующим литьем в изложницу.

7.6.3 ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГАТУРЫ МЕТОДОМ ИНЖЕКЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПОРОШКА В ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЕЧИ ЗАВОДА

Подготовка технологического порошка для инъекции в печь заключалась: измельчение и смешение в «бегунах» в течение 18 часов;

просеивание через сито с размерами ячеек 1.2x1.2 мм и просушка солей на лотках в сушильном шкафу в течение 24 часов при температуре 150-200°C. Исходный состав солей (%): KCl 69.7; NaF 21.2; AlF₃ 3.6; ScF₃ 5.5. При серийной работе «бегунов» потери составляют 3-5%. Используемая масса технологического порошка составила 45 кг. В качестве покровного материала использовали флюс состава: KCl 50% и NaCl 50% в количестве 5.0 кг. Алюминий в печь загружали марки А85 в количестве 96 кг, с содержанием суммы примесей не более 0.15%. Контроль исходного алюминия и конечного Al-Sc сплава проводили по следующим примесям: Cu, Mg, Zn, Sc, Mn, Fe, Si, Pb, Na, H. Присадку технологического порошка проводили с помощью установки «УФР-20», общий вид которой и принципиальная схема представлены на рисунках 7.5 и 7.6.



Рисунок 7.5 - Промышленная установка «УФР-20» для инъекции технологического порошка в жидкий сплав (ОАО КУМЗ)

Введение присадки в расплав проводили при температуре 840-890°С, при этом часть присадки также вводилась путем вбрасывания солей лопатой на зеркало ванны. Выдержку для отстоя металла провели в течение 20 мин. при температуре 800-820°С. Затем шлак был удален с поверхности расплава.

Отливка слитков проводилась из газового миксера с фильтрацией металла через стеклоткань.

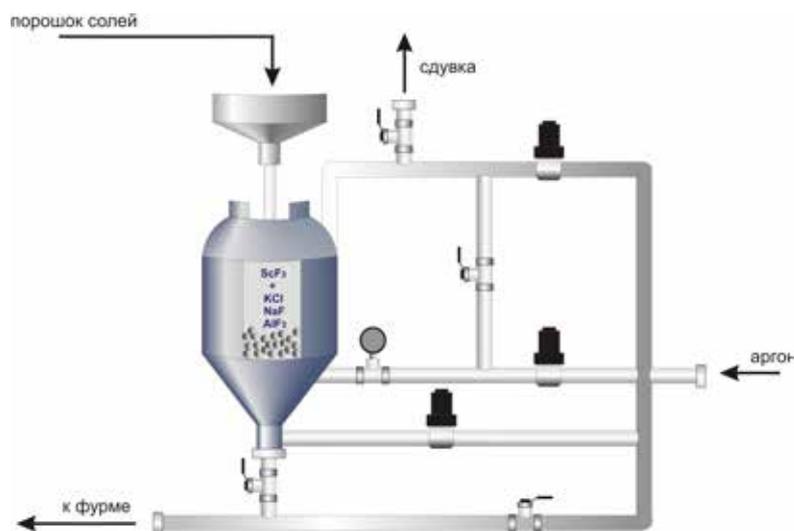


Рисунок 7.6 - Принципиальная схема питателя порошка

Изменение химического состава сплава в процессе плавки по вышеуказанным компонентам показано в таблице 7.8.

Таблица 7.8 Результаты сравнительного анализа компонентов сплава и исходного алюминия, мас. %:

	Cu	Mg	Zn	Sc	Mn	Fe	Si	Na
Al	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,05	0,05	0,0014
Сплав	0,0019	0,0007	0	0,78	0,0033	0,073	0,038	0,0012

Из приведенных данных видно, что практически по всем примесям наблюдается снижение их содержания за исключением железа, по причине того, что разливку сплава проводили в чугунную изложницу. Относительно увеличения содержания скандия можно отметить, что использование солей скандия собственного производства можно использовать при производстве алюминий-скандиевой лигатуры, поскольку никакого отрицательного воздействия со стороны солей скандия на матрицу основы не было обнаружено [279].

Результаты химанализа свидетельствуют о значительной очистке исходного алюминия марки А85 от примесей, за исключением железа. При серийном производстве Al-Sc сплавов и соответствующей подготовке оборудования следует ожидать отсутствия загрязнения сплава и этим компонентом.

Одновременно с проведением плавки с инъекцией порошка в расплав была проведена отработка технологии отлива слитков лигатуры Al-Sc. Использовался кристаллизатор с постоянной скоростью протекания охлаждающей воды, и изменялась скорости литья сплава от 92 до 120 мм/мин. В результате было получено четыре слитка диаметром 205 мм с высотами столба слитков, соответствующим скоростям литья: 92 мм/мин. – 150 мм; 104 мм/мин. – 180 мм; 109 мм/мин. – 310 мм; и 120 мм/мин. – 390 мм. В микроструктуре слитков пористости не обнаружено. Средний размер образовавшихся в процессе кристаллизации сплава Al-Sc зерен колеблется от 39.9 мкм до 43.3 мкм и отмечено увеличение их с большей скоростью литья сплава в изложницу. Интерметаллиды Al_3Sc в слитках имеют преимущественно округлую форму размером в поперечнике от 2.0 мкм до 12-15 мкм. В структуре слитков кристаллы Al_3Sc присутствуют в виде хаотично рассеянных округлых частиц или их скоплений. Скопления образуют частицы интерметаллидов Al_3Sc размером не более 8.0-10.0 мкм, как это продемонстрировано на рисунке 7.7. Ликвация скандия в одном из

слитков представлена на рисунке 7.8. Микроструктура α_{Al} -твёрдого раствора слитка сплава Al-Sc представлена на рисунке 7.9.

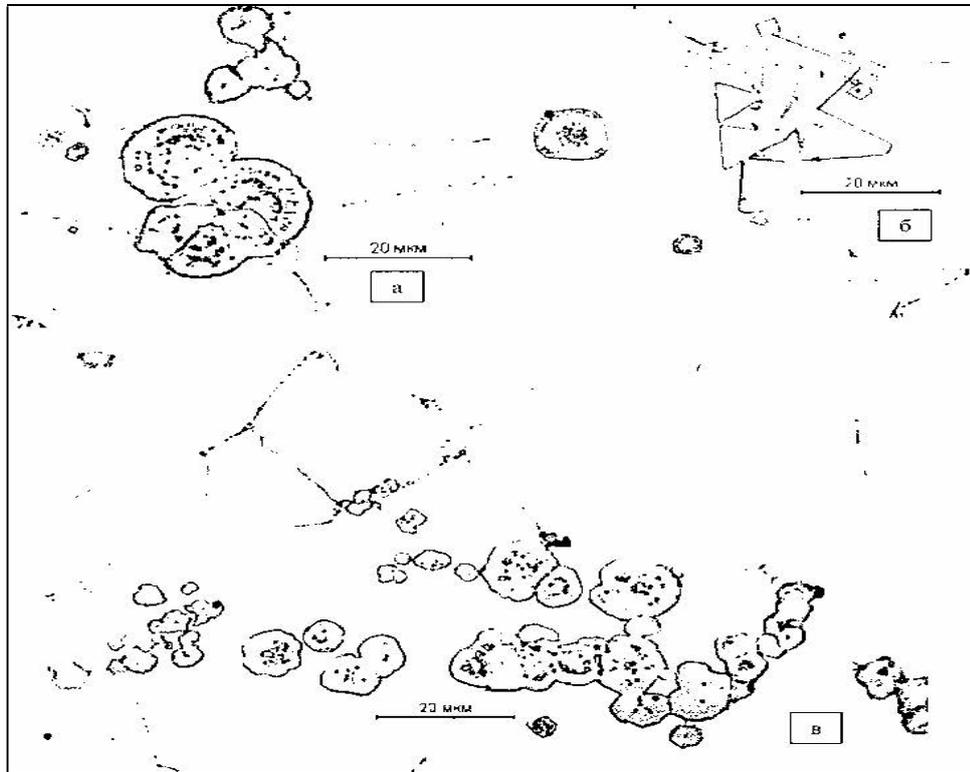


Рисунок 7.7 - Распределение интерметаллидов Al_3Sc в лигатуре слитка $\varnothing 205$ мм сплава Al-Sc

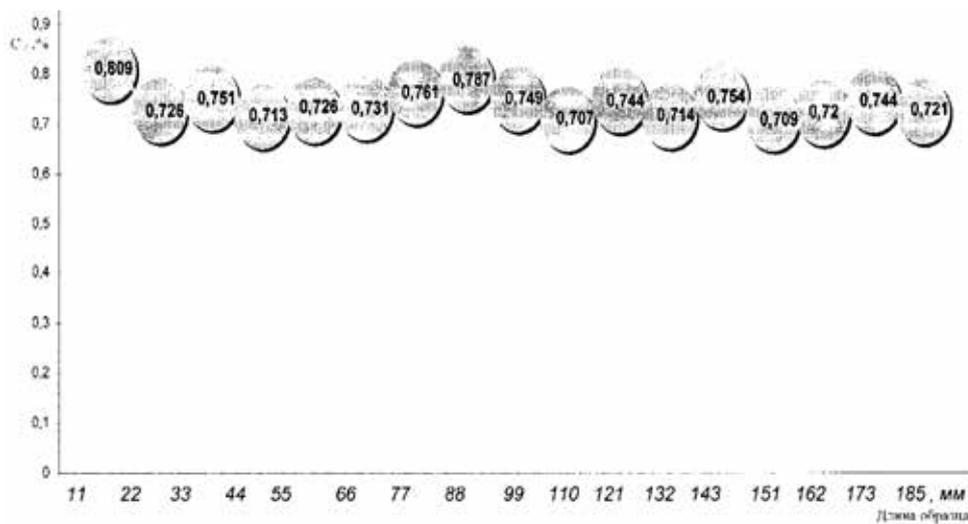


Рисунок 7.8 - Ликвация скандия в сплаве Al-Sc (представлен слиток №2 при скорости литья 104 мм/мин.)

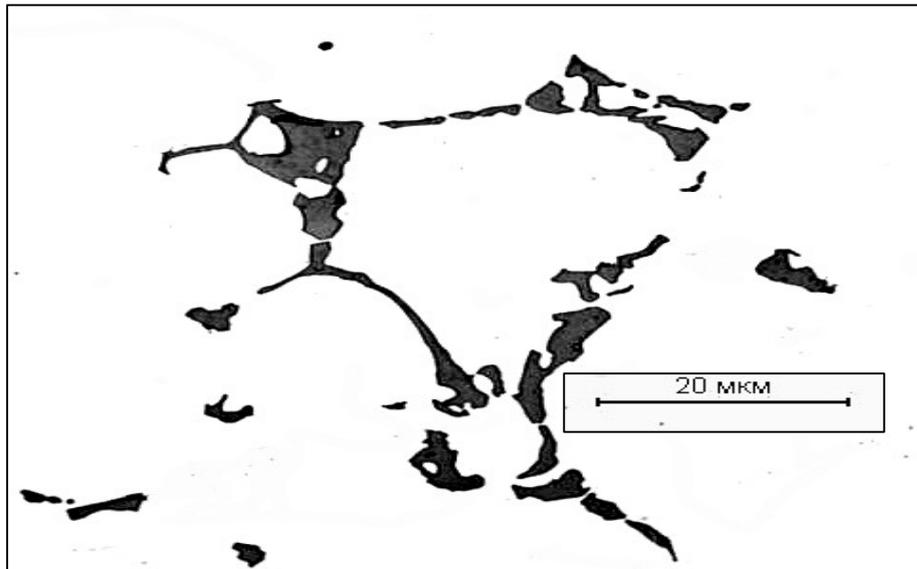


Рисунок 7.9 - Микроструктура α_{Al} -твердого раствора слитка сплава Al-Sc. Средний размер зерен около 41 мкм

Слитки характеризуются однородностью по величине и форме зерна. Дендриты слитка компактные, равноосные, среднего размера в поперечнике 200 мкм (рисунок 7.10).



Рисунок 7.10 - Микроструктура основного объема слитка

7.7. ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНИЗИРОВАННОГО КРАСНОГО ШЛАМА (ККШ) ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Попытки непосредственного применения отвального КШ для производства строительных материалов оказываются безуспешными [9;11;14;17]. Это связано с высоким содержанием в них щелочи, что ведёт к интенсивному поглощению влаги соответствующими изделиями и деградации их потребительских свойств. В то же время, применение для этих целей красного шлама после карбонизации (ККШ) представляется значительно более благоприятным, вследствие существенного снижения концентрации щелочи и удаления части (25-30%) радиоактивных элементов.

Для выяснения влияния добавок ККШ на свойства цементных изделий были проведены измерения времени схватывания, размерности и механической прочности тестовых образцов. В качестве связующего материала использовали цементы марки ПЦБ-500 и ПЦ-400. Кроме шлама, в качестве наполнителя использовали строительный песок. Для сравнения параллельные эксперименты также проводились с отвальным красным шламом. Исследованные составы приведены в таблице 7.9. Смеси тщательно гомогенизировали с добавлением воды до густой консистенции. Затем полученную массу выкладывали в цилиндрические формы диаметром 5,5 см и высотой 4 см. Формы заполняли вручную и с использованием давления 10 МПа. Прочностные испытания тестовых изделий проводили на образцах выдержанных в течение 350 ч при влажности 98%. Установлено отсутствие разницы в механической прочности свободно выложенных и уплотнённых под давлением 10 МПа образцов. Изделия на основе цементов ПЦ-400 и ПЦБ-500 разрушались при давлении 1,5 и $3,3 \pm 0,1$ МПа, соответственно. Поэтому, далее изучение влияния шламовых добавок на прочностные свойства проводили с использованием изделий на основе цемента ПЦБ-500.

Таблица 7.9 Прочность на сжатие (МПа) тестовых образцов после выдержки в течение 350 ч.

Соотношение песок:шлам:цемент	С добавками отвального красного шлама	С добавками карбонизи- рованного красного шлама
3,0 : 0 : 1,0	3,20 ± 0,1	3,20 ± 0,1
2,35: 0,65: 1,0	3,15 ± 0,1	3,10 ± 0,1
2,0 : 1,0: 1,0	3,19 ± 0,1	3,12 ± 0,1
1,5:1,5: 1,0	2,60 ± 0,2	2,40 ± 0,2
0,34: 2,66: 1,0	2,12 ± 0,2	2,00 ± 0,2
0,3 : 0 : 1,0	1,86 ± 0,2	0,62 ± 0,2

Можно отметить, что замена песка на шлам приводит к значительному, почти в два раза, снижению прочности. При соотношениях в исходной смеси песка и шлама до 2:1, сопротивление сжатию практически не изменяется по сравнению с изделиями без шламовых добавок. Важно также заметить, что прочностные свойства тестовых изделий не зависят от вида используемого шлама (отвальный или карбонизированный).

Таким образом, результаты исследования показали, что отвальные шламы глиноземного производства могут быть использованы в производстве цементных изделий в качестве наполнителя вместо песка, при этом добавки шлама не должны превышать соотношения песок : шлам = 2 : 1.

7.8. ПЕРСПЕКТИВА ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОВОГО КОНЦЕНТРАТА, ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОЛИЗОМ – I

В главе 1 показано, что в результате гидролитического осаждения продуктивного раствора, полученного в результате карбонизационного выщелачивания, в осадок выпадает смесь соединений элементов, присутствующих в продуктивном растворе. Осадок, образующийся на стадии Гидролиз-I аккумулирует в себе много титана и железа и других

элементов. Условно его можно назвать титано-железистым концентратом. Химический состав указанного концентрата приведен в таблице 7.10.

Таблица 7.10 Содержание компонентов в кеках отвального красного шлама и гидролиза-I

№	Компонент	Отвальный мас. %	КШ, мас. %	Кек гидролиза-I, мас. %
1.	П.п.п.	12,0		12,15
2.	SiO ₂	7,5		4,9
3.	Al ₂ O ₃	15,4		9,05
4.	Fe ₂ O ₃	41,0		27,5
5.	CaO	9,0		7,25
6.	MgO	0,84		0,64
7.	TiO ₂	5,5		33,0
8.	SO ₃	1,79		0,78
9.	Na ₂ O	5,6		4,8

Можно заметить, что полученный кек резко отличается, как от исходного шлама, так и от кеков ультрадисперсных взвесей компонентов красного шлама, прошедших через фильтр-пресс.

Данные рентгено - фазового анализа кека гидролиз-I приведены на рисунке 7.11. Для идентификации рефлексов использована база дифракционных данных ICDD. Оценка по данным РФА дает следующие значения основных компонентов, мас. %: Ti – 20.8; Fe – 16.5; Si – 2.2. Титан, железо и кальций входят в состав основных фаз кека, включающих, мас. %: Fe₉TiO₉ – 55, Fe₂O₃ – 17, CaCO₃ – 27, соответственно, в удовлетворительном согласии с результатами химического анализа.

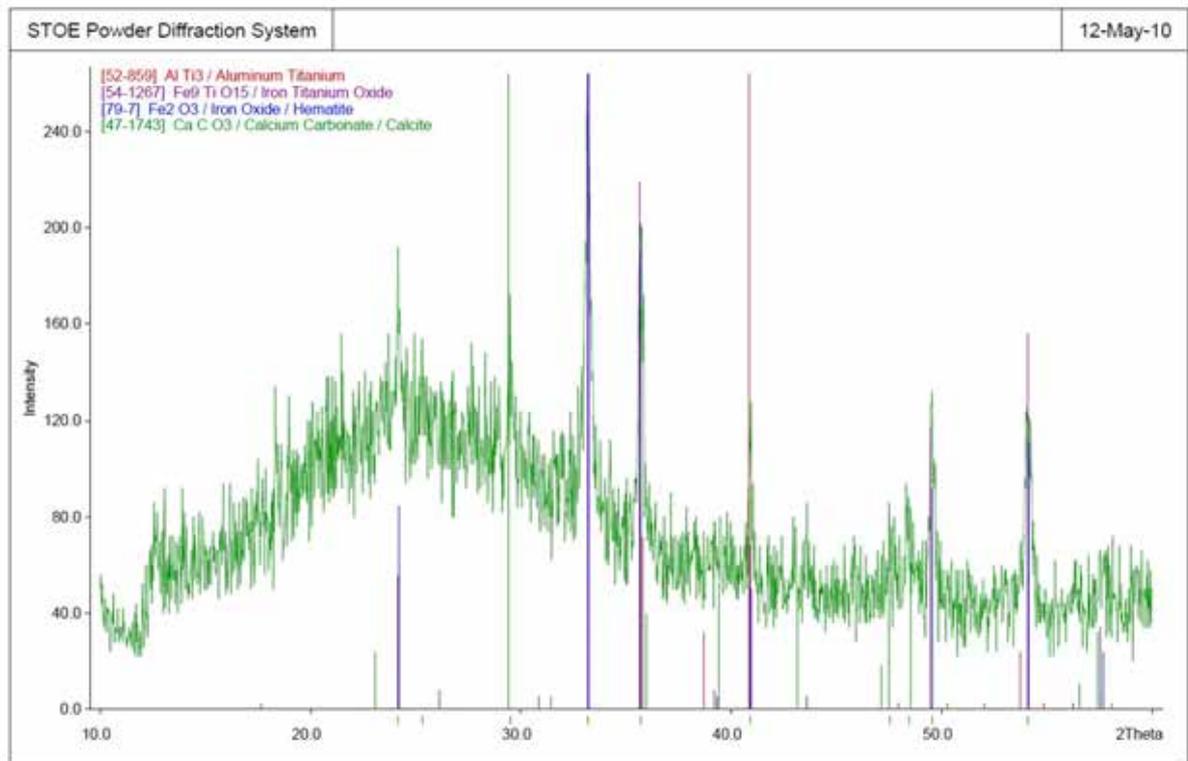


Рисунок 7.11 - Рентгенограмма концентрата, полученного гидролизом-I

Высокое содержание титана и железа позволяет рассматривать кека гидролиза-I в качестве сырья для получения титанового пигмента, который высоко востребован в ряде отраслей промышленности. Технология производства пигмента хорошо известна и может быть легко адаптирована для переработки титансодержащего кека. Кислотный вариант предполагает обработку титан-железистого концентрата в концентрированном растворе серной кислоты, с проведением постадийного селективного осаждения титана и железа из раствора. Полученный осадок оксида титана, отмытый от серной кислоты и высушенный на воздухе и титановым пигментом. Отработанный раствор серной кислоты и железо можно будет переработать жидкий коагулят.

Производство природного жидкого коагулянта из отвального красного шлама Богословского алюминиевого завода и исследование отдельных свойств, а также результаты проведенных испытаний подробно изложены в работе [158].

7.9 ПОДГОТОВКА КАРБОНИЗИРОВАННОГО КРАСНОГО ШЛАМА В МАТЕРИАЛ, ПРИГОДНЫЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Отвальные красные шламы, образующиеся в процессе переработки бокситов с высоким содержанием железа, являются объектом исследования в плане их использования на предприятиях черной металлургии. Однако проблема до сих пор не решена из-за высокого содержания щелочи в шламе, которые попав в металлургический процесс способствуют ускоренному разрушению футеровки металлургических печей.

С другой стороны непрерывный процесс истощения железорудных месторождений заставляет исследователей к поиску новых путей по замещению выпадающих объемов железорудного сырья. Более того использования вместо богатых руд концентраты, полученные обогащением бедных рудных материалов приводят к удорожанию сырья.

Требования, выдвигаемые металлургами к красному шламу:

- 1- максимально возможное снижение едкой щелочи;
- 2- концентрация железа должна быть не ниже 55 мас.%;

Экспериментальные исследования были направлены в основном на решение указанных ограничений. Для чего, отвальный красный шлам БАЗ известного состава отфильтровывался, после чего обрабатывался карбонизационным способом, по технологии, изложенного в главах 3и 4 настоящей диссертационной работы. Химический состав исходного раствора и растворов обработки приведены в таблице 7.11.

Таблица 7.11 Химический состав растворов до- и после обработки

Наименование	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$, г/л	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб.}}$, г/л
Исходный раствор	40,3	73,9
Раствор №1	41,9	71,0
Раствор №2	41,9	73,0
Раствор №3	37,2	64,5

Карбонизационную обработку шлама проводили по специальной методике, чередуя активную карбонизацию с фильтрацией и промывкой отжатого шлама горячей водой. По достижении нужного результата проводили контрольную фильтрацию обработанного шлама, после пассивного высушивания на воздухе получали материал следующего состава (таблица 7.12).

Таблица 7.12 Химический состав шлама после обработки (средняя строка) в сравнении с исходным (нижняя строка), мас.%

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	SO₃	TiO₂	P₂O₅	Na₂O
11,3	10,9	60,3	1,08	1,4	6,65	1,2	0,27
6,6	14,1	43,1	15,5	3,0	4,10	1,1	2,10

Полученные результаты показывают, что выбранная методика обработки отвального красного шлама позволяет подготовить материал, пригодный для переработки на предприятиях черной металлургии.

7.10 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 7

С технической точки зрения разработанная и внедренная технология имеет следующие преимущества:

1. Сделан важный шаг к созданию полномасштабной переработки токсичного отхода производства, увеличивая комплексность всей технологии;
2. Позволяет не складировать опасные отходы производства, а использовать их, как перспективный сырьевой ресурс;

3. Впервые в мире позволит наладить производство первичного скандиевого концентрата путем непосредственного выщелачивания отвального красного шлама.
4. Блочный тип позволяет выстроить процесс, как последовательно, так и параллельно в зависимости от конъюнктуры рынка и решения конкретных производственных задач.
5. Однако использование любой технологии в промышленных условиях должна быть экономически выгодной. Поэтому, в данной главе рассмотрены основные экономические показатели работы опытно-промышленной установки для масштабной переработки красного шлама с получением скандия и сопутствующих компонентов.
6. Основные статьи по затратам на основное оборудование, расходным материалам, по энерго- и тепло потреблению, на содержание персонала и инфраструктуры показывают, что промышленная переработка отвального красного шлама по новой технологии будет эффективной и позволит в кратчайшие сроки осуществить возврат инвестиционных средств. Наличие практически неограниченного количества альтернативного сырья, находящихся в высокой степени готовности для переработки, только будет способствовать увеличению производства ценных металлов, и ликвидировать зависимость российской промышленности от их импорта.
7. Также рассмотрены возможности переработки титанового концентрата, полученного в процессе проведения первой стадии гидролиза продуктивного раствора.
8. Показано, что в результате переработки можно получить новые ценные продукты. Карбонизационная обработка открывает новые возможности массового использования красных шламов в производстве строительных материалов, в частности шламонаполненных, облегчённых бетонов и теплосберегающих строительных блоков.

9. Получены новые возможности для использования карбонизированного красного шлама в качестве рудного материала на предприятиях чёрной металлургии.
10. Показанные, в ходе проведенных полномасштабных исследований, новые подходы к переработке отвального красного шлама открывают новые перспективы крупномасштабного использования и, в конечном итоге, ликвидации этого опасного отхода глиноземного производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях слабо развитой промышленной базы производства редких металлов актуальной является задача создания эффективных технологий извлечения ценных компонентов из альтернативных сырьевых источников. К числу наиболее перспективных видов техногенного сырья относятся отвальные красные шламы. Применение разработанной нами карбонизационной технологии позволяет извлечь из красных шламов в промышленных масштабах скандия, циркония, титана, глинозема и щелочи. При этом отвальный красный шлам превращается в менее токсичный материал, за счет нейтрализации каустической щелочи, и может быть использован в качестве железосодержащего сырья, при производстве коагулянтов, сорбентов и строительных смесей. Помимо этого, при карбонизационной переработке красных шламов значительно уменьшается эмиссия вредных газов, возникающих в процессе переработки бокситов. Систематическое использование разработанных в настоящей работе подходы, в принципе, позволят значительно уменьшить объемы отвального красного шлама, улучшить экологию глиноземного производства и высвободить территории шламохранилищ для рекультивации и хозяйственного использования.

Наиболее важными результатами исследований являются:

1. Получены новые сведения об условиях и закономерностях образования растворимых карбонатных комплексов скандия, циркония, титана, урана, тория и постадийного их гидролиза в щелочных растворах.
2. Установлен механизм влияния соединений алюминия, галлия и цинка на соосаждение гидроксидов и основных солей скандия, циркония, титана, урана и тория в содо-щелочных растворах и пульпах.

3. Разработана новая последовательность технологических приемов получения скандийсодержащих растворов из пульп красного шлама. При этом концентрация скандия в получаемой жидкой фазе более чем в сто раз превышает концентрацию скандия в продуктивных растворах подземного выщелачивания урановых руд.
4. Исследована химия процессов воздействия едкой щелочи на шлам в присутствии извести при повышенных температурах, установлены оптимальные условия доизвлечения глинозема из красного шлама. В практическом применении это позволяет извлекать одну тонну глинозема из 10 тонн шлама.
5. Установлено, что активация красного шлама газовой карбонизацией и минеральными кислотами усиливает его сорбционные свойства к токсичным металлам сточных и подотвальных (шахных) вод цветной металлургии.
6. 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.
7. Разработана технология переработки первичного (бедного) скандиевого концентрата, полученного из отвального красного шлама, и определены оптимальные условия производства оксида скандия марки ОС-99.
8. Впервые 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.
9. Разработана методика и условия проведения работы по извлечению иттрия из растворов кислотной активации отвального красного шлама.

10. 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) до 500 кг/год.
11. 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 потенциальному потребителю промежуточных продуктов, полученных при переработке отвального красного шлама (глинозем, щелочь, цирконий, карбонизированный шлам, титановый концентрат и др.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шморгуненко Н.С. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства / Н.С. Шморгуненко, В.И. Корнеев. – М.: Металлургия, 1982.-129с.
2. Сычев М.М. Комплексная переработка нефелиновых шламов /М.М. Сычев, В.И. Корнеев, Н.С. Шморгуненко, Н.А. Сафонов.- М.:Металлургия, 1974.-199с.
3. Абрамов В.Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья/ В.Я. Абрамов, И.В. Николаев, Г.Д. Стельмакова.- М.: Металлургия, 1985.-288с.
4. Hausberg J. Evaluation of bauxite availability / J. Hausberg, F.M. Meyer, J. Grassmann and H. Sievers // Light Metals. 2001. P. 91-96.
5. Lotze Y. Experience in red mud disposal by VAW//Light Metals. 1983. Proc. Techn.Ses. 12 AУME Annu.Meet., Atlanta, Ga 6-10 Marc 1983, Warrendale, Pa. s.a. 1159-1174.
6. Чернявский В.А. Интенсификация транспорта и складирование отходов производства в условиях ограничения земельных угодий. - Л.: Механобр.1982. С. 68-80.
7. Lotze Y., Wargalla G. Rotschlam – ein Baustoff zur Deponire – Basisabdichtung / G. Wargalla // Erzmetall. 1986. Bd. 39. H. 7-8 S.394-398.
8. Tielens A.J. “Dry” disposal can eliminate decante tailins pond for tixotroigmill wasters // Eng. and Mining Journal. 1977. January. P. 84-86.
9. Шмигидин Ю.И. Подготовка к использованию песчаного бокситового шлама / Ю.И. Шмигидин, Н.З. Насыров, А.И. Курзаев, А.Э. Джуганян // Цветная металлургия. 1986. №10. С.51-53.
10. Walker R. Bauxite residue properties and the rehabilitation of Mud Lakes/ Walker R., Parker R., Gibson S. //Light Metals 1986, Proc. Ses. 115 AУME – N.V. 1986.P. 1047-1055.

11. Шморгуненко Н.С. Сотрудничество стран – членов СЭВ в области переработки и складирования красных шламов / Н.С. Шморгуненко, В.А. Утков // Цветная металлургия. 1987. №8. С.85-88.
12. Clenister D.J. Dewatering and Disposal of fine bauxite residue // Dewatering technology and practice conference. Brisbane, Australia, 9-11 October, 1989.
13. Kirkpatrick D.B. Red mud product development // Light Metals. 1996. P. 75-80.
14. Борисов В.В. Эксплуатация сборного асфальтополимербетонного экрана шламохранилища глиноземного завода / Г.В. Борисов, Е.И. Кузнецов, Д.Г. Ломагин, С.К. Наместников, А.И. Цеховой // Цветная металлургия. 1987. №6. С.38-39.
15. Purnell G. Mud disposal at the Burntisland alumina plant // Light Metals 1986, Proc. Ses., 115 AУМЕ – N.V. 1986. P. 157-159.
16. Power G. Review residue issues. Part I. Current management disposal and storage practices/ G. Power, V. Grafe, C. Klauber // Hydrometallurgy. 2011. V.108. N.1-2.P.33-45.
17. Сабирзянов Н.А. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов/ Н.А. Сабирзянов, С.П. Яценко.- Екатеринбург: УрО РАН, 2006.- 386с.
18. Анашкин В.С. Разработка технологических схем безотходной и комплексной переработки низкокачественных бокситов и красных шламов /В.С. Анашкин, Э.С.Фомин, С.П. Яценко/ Тез.докл. II Междунар. Научно-практ. Конференции «Металлургия легких металлов, проблемы и перспективы, М.:22-23.11.2006. С.41-45.
19. Красные шламы: отстойник или Клондайк? Уральский рынок металлов / Государственное управление ресурсами. ГИЦ МПР. №11(16). 2006. С.11-15.
20. Архангельская В.В. Новые виды скандиевого сырья /В.В. Архангельская, Л.З. Быховский, Б.С. Розов, И.И. Четырбоцкая // Разведка и охрана недр. 1963. №6.С.5-11.

21. Лайнер Ю.А. Разработка сернокислотного способа комплексной переработки красных шламов бокситов Среднего Тимана /Ю.А. Лайнер, В.И. Паукер, И.В. Палант // Цветные металлы. 1995. №2. С.42-44.
22. Фаворская Л.В. Химическая технология скандия/ Л.В. Фаворская. - Алма-Ата: Каз.ИМС, 1969.-136 с.
23. Грачев В.В. Определение различных форм серы в гидроалюмосиликатах натрия и красных шламов /В.В. Грачев, Н.В. Шевченко, Т.Н. Северухина // Цветная металлургия. 1986. №1. С.30-32.
24. Логинова И.В. О комплексной переработке красных шламов глиноземного производства /И.В. Логинова, В.Н. Корюков, Н.Г. Тюрин, С.И. Кузнецов // Цветная металлургия. 1984. №11. С. 44-45.
25. Ziegenbalg S. Electrotermische Verarbeitung von Rotschlamm /S. Ziegenbalg, M. Rudolf, D. Lowe, G. Horvath // Erzmetall. 1985 Bd 38. H.4. S. 200-204.
26. Сибита Х. Эффективное использование красного шлама. Новый процесс извлечения глинозема /Х. Сибита, М. Санно, Я. Нисимура // ГИЭН. 1983. № 37. С.25-30. Яп. яз.
27. Коспанов М.М. Содовое выщелачивание саморассыпающихся алюмокальциевых шлаков / М.М. Коспанов, С.С. Нуркеев, Ю.М. Спивак, З.К. Лойко // Комплексное использование минерального сырья. 1986. №2. С. 36-40.
28. Голубева Е.А. Экономические вопросы комплексного использования бокситов // Труды института экономики Уральского отделения АН СССР. 1986. С. 109-111.
29. Заявка 2575149 Франция. МКИ СОІ F7/00.Способ извлечения ценных продуктов из красных шламов процесса Байера. 1986.
30. Заявка 57-40213 Япония. МКИ С22ВІ/00. Способ извлечения из красного шлама щелочи и алюминия. 1982.
31. Заявка 2078211 Великобритания. МКИ СОІ F7/00. Переработка красного шлама процесса Байера. 1980.

32. Ав.свид. 1276675 СССР, МКИ С22 В 1/16. Способ производства офлюсованного агломерата// Открытия. Изобретения. 1986. №46. С.90.
33. Патент СРР, МКИ С22 В1/16. Способ извлечения железа из красного шлама. 1984.
34. Ав. свид. 985064 СССР, МКИ С21С5/54. Шихта для флюса сталеплавильного производства// Открытия. Изобретения. 1982. №48. С.101.
35. Николаев С.А. Исследование и анализ процесса известкования красного шлама для черной металлургии /С.А. Николаев, В.А. Утков // Труды ВАМИ. 1983. С. 101-104.
36. Бураев М.И. Облицовочная плитка из гидрослюдистых глин и красных шламов / М.И. Бураев, Л.И. Кушнир // Комплексное использование минерального сырья. 1986. №17. С.66-69.
37. Руденко И.Ф. Отходы производства глинозема – сырье для керамических красок // Строительные материалы и конструкции. 1984. №4. С.22.
38. Рунова Р.Ф. Безавклавный кирпич из бокситового шлама /Р.Ф. Рунова, В.И. Клапченко, Ш.Н. Бекиров, А.Н. Моргун, А.Ф. Павлов // Строительные материалы и конструкции. 1986. №3. С.17.
39. Утков В.А. Переработка бокситовых красных шламов /В.А. Утков, А.В. Пацей, Н.С. Шморгуnenко. (Обзорная информация).- М.: ЦНИИЭиЦМ, 1988. Вып.6.-33с.
40. Носович Н. Богатые отвалы. Государственное управление ресурсами.- М.: РИЦ МПР, №11(16). 2006. С.36-39.
41. Яценко С. Новые горизонты скандия /С. Яценко, В. Диев, Б. Овсянников// Металлы Евразии. 2004. №3-4. С.60-62.
42. Коган Б.И. Скандий /Б.И. Коган, В.А. Названова.- М.: Изд. АН СССР, 1963.-304с.
43. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия/ Л.Н. Комиссарова. - М.: Эдиториал, УРСС. 2001.- 512с.

44. Коган Б.И. Возможные области применения скандия /Б.И. Коган, В.А. Названова. - М.: ГОСИНТИ, 1963.- 48с.
45. Коршунов Б.Г. Скандий /Б.Г. Коршунов, А.М. Резник, С.А. Семенов. - М.: Metallurgy, 1978.-184с.
46. Садков В.В. Применение сплавов в самолетах ОАО «Туполев» // Цветные металлы. 2005. №11. С.90-93.
47. Эрданов А.Р. Синтез алюминиевых лигатур с редкими металлами /А.Р. Эрданов, В.М. Сизяков, И.М. Гайдамако, Н.Г. Соколова и др. // Тез.докл. II межд. науч. практич. конференции «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы». М.: 20-22.11.2006. С.51-53.
48. Александровский С.В. Применение лигатур Al-Mg-Sc для получения высокопрочных алюминиевых сплавов /С.В. Александровский, В.В.Чижиков //Цветная металлургия. 1997. №2-3. С.29-55.
49. Илларионов Э.И. Алюминиевые сплавы в авиа-космической технике /Э.И. Илларионов, Н.И. Колобнев, П.З. Горбунов. - М.: Наука, 2001.- 192с.
50. Полмеар Я. Мир материалов и технологии /Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов. М.: Техносфера. 2008.- 464с.
51. Колобнев Н. Техника станет легче, надежнее, дешевле // Металлы Евразии. 2007. №3. С. 17-18.
52. Тимм Г. (AUDI AG.Германия). Современная технология облегчения конструкции автомобилей на предприятиях фирмы «Ауди»// Цветные металлы. 2005. №11. С.94-96.
53. Скандий в США и Мире / Г.В. Цыганкова, О.Г. Капачинская, Т.В. Боровкова спец. вып. Отдела патентных информационных исследований. №12 (VI) – М.:ГРЕДМЕТ, 2005.-3 с.
54. Казанцев В.П. Перспективы извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания минерального сырья /В.П. Казанцев, А.Р. Бекетов, Ю.П. Кудрявский, В.Н. Рычков и др. // Цветная металлургия. 2009. №1. С.37-41.

55. Бондаренко Б.В. Термоэлектронные свойства окислов скандия, иттрия, лантана и лантаноидов. Радиотехника и электроника. Науч. докл. высшей школы / Б.В. Бондаренко. - М.:Изд-во АН СССР, 1961.-130 с.
56. Скандий. Обзор мирового рынка. Группа изучения рынков «Техномаркет» //Деловой мир. 1993. №5.
57. Костиков А.С. Сырьевые источники и области применения скандия. Редкие элементы. Сырье и экономика : Сборник научных трудов ИМГРЭ. – М.: 1986. №19. С.66-104.
58. Скандий. Техничко - экономический справочник. - М.: ГИРЕДМЕТ, 1992.-135 с.
59. Комиссарова Л.Н. Скандий / Л.Н. Комиссарова: Химическая энциклопедия. - М.: изд-во БРЭ, 1995. Т.4. С.710-712.
60. Мазель В.А. Производство глинозема / В.А. Мазель. - М.: 1950.- 504 с.
61. Лайнер А.И. Производство глинозема /А.И. Лайнер.- М.: Металлургия. 1961.-619с.
62. Корнеев В.И. Красные шламы – свойства, складирование, применение / В.И. Корнеев, А.Г. Сусс, А.И. Цеховой. - М.: Металлургия. 1991.-144с.
63. Lovalou E. Alumina production from diasporic bauxites / В. Bosca, O. Keramides// Light Metals. 1999. P. 55-61.
64. Hausberg J.Evaluation ofbauxite availability/ J. Hausberg, F.M. Meyer, J. Grassmann and H. Sievers// LightMetals. 2001. P.91-96.
65. Утков В.А. Переработка отвальных шламов в качестве элементов высокотехнологичной малоотходной технологии производства глинозема из бокситов и нефелинов// Техничко-экономический вестник РУСАЛ. 2007. №18.
66. Кальченко В.С. Малоотходная и безотходная технология на предприятиях алюминиевой подотрасли / В.С. Кальченко, В.А. Утков, В.С. Смирнов, Л.Л. Быкова // Цветные металлы. 1999. №9. С.70-75.
67. Яценко С.П. Переработка бокситового шлама с получением глиноземистого и редкометального концентратов, скандиевой соли и

лигатуры /С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов, Л.А. Пасечник// Химическая технология. 2004. № 12. С.28-34.

68. Кожевников Г.Н. Совместная комплексная переработка бокситов и красных шламов /Г.Н. Кожевников, А.Г. Водопьянов, В.А. Паньков, Б.П. Кузьмин // Цветные металлы. 2013. №12. С. 36-39.

69. Гранович И.Б. Проблемы комплексного освоения бокситов республики КОМИ /И.Б. Гранович, А.Э. Граудинь, О.А. Конык// Вестник Коми НЦ. 1996. №.11. С. 27-35.

70. Paramguru R.K. Trends in red mud utilization - a review / R.K. Paramguru, P.C. Rath, V.N. Misra // Mineral Processing and Extractive Metallurgy review. 2004. V.26. N.1.P.1-29.

71. Chinloy D.R. Steady state simulation of the Bayer process /D.R. Chinloy, R.K. Holzwarth // Light Metals. 1984. P. 13-26.

72. Лайнер А.И. Производство глинозема/А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, А.П. Певзнер. - М.: Metallurgia, 1978.-с.

73. Capron T.L. An evaluation of alternative bauxite for Kaiser's Bayer-plant in Gramercy Louisiana // Light Metals. 1998. P. 11-14.

74. Zhao H. Digestion of diasporic Bauxite with mass ratio of Al_2O_3/SiO_2 no greater than 7 by Bayer process with an excessive addition of lime / H. Zhao, H. Hu, M. Jin, J. Li, and Q. Li // Light Metals. 2002. P. 101-104.

75. Мальц Н.С. Автоклавное выщелачивание бокситов / Н.С. Мальц. - М.: Цветметинформация, 1980. - 49с.

76. Певзнер И.З. Обескремнивание алюминатных растворов /И.З. Певзнер, Н.А. Макарова. - М.: Metallurgia, 1974. -112с.

77. Певзнер И.З. Автоклавные процессы в процессе производства глинозема / И.З. Певзнер, В.А. Райзман. - М.: Metallurgia, 1983. -128с.

78. Миронов М.В. О поведении двуокиси титана в щелочных и алюминатных растворах в присутствии извести и кремния /М.В. Миронов, В.А. Пазухин //Известия вузов. Цветная металлургия. 1959. №2. С.53-59.

79. Кузнецов С.И. Физическая химия производства глинозема по способу Байера / С.И. Кузнецов, В.А. Деревянкин . - М.: Metallurgizdat, 1964.-352с.
80. Nasai-Friczky V. Der Einfluss des TiO_2 auf die Tonerdegewinnung nach dem Bayer - Verfahren / V. Nasai-Friczky, K. Solymar Friederger- Furschung - Sheite. 1969. Вl. 47-59. Н.13.
81. Ни Л.П. Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства /Л.П. Ни, О.Б. Халяпина. - Алма-Ата: Наука, 1978.-251с.
82. Еремин Н.И. Гидрометаллургия (автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция) / Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер. - М.: Наука, 1976. С. 30-37.
83. Яценко С.П. Химическая и электрохимическая очистка растворов глиноземного производства / С.П. Яценко, Г.М. Рубинштейн, И.Н. Пягай // Цветные металлы. 2009. №12, С.41-44.
84. Рубинштейн Г.М. 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.
85. Лавренук В.Н. Скандий в бокситах и глинах /В.Н. Лавренук, А.В. Стряпков, Е.Н. Коковин. - Каменск-Уральский, 2004.-291с.
86. Liu P. Magnetic dressing iron mineral concentrate from Bayer red mud / P. Liu, Z. Huo, S. Gu, J. Ding and G. Liu // Light Metals. 1995. P. 149-153.
87. Ни Л.П. Переработка высокожелезистых бокситов/Л.П. Ни, М.М. Гольдман, Т.В. Соленко. - М.: Metallургия, 1979.-247с.
88. Пасечник Л.А. Карбонизационная технология извлечения скандия из шлама глиноземного производства /Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, С.П. Яценко // Цветная металлургия. 2009. №1. С.2-46.
89. Sahin S. Correlation between silicon dioxide and iron dioxide contents of red mud samples // Hydrometallurgy. 1998. N.47. P. 371-376.
90. Grzymek J. Methods for obtaining iron, alumina, titania and binders from metallurgical slags and «red mud» remaining in the Bayer process / J. Grzymek, W. Grzymek // Light Metals. 1982. P. 143-155.

91. Диев В. Техногенная реальность – беда или надежда / В. Диев, Н. Сабирзянов, С. Яценко // *Металлы Евразии*. 2003. № 6. С. 74-76.
92. Злоказов Б.Г. Основные проблемы утилизации красных шламов/Б.Г. Злоказов, Н.С. Шморгуненко, В.А. Утков // *Цветные металлы*. 1982. №3. С.39-40.
93. Яковлев М.Г. Варианты подготовки красного шлама к отгрузке / М.Г. Яковлев М, В.Б. Кусков, В.А. Утков // *Цветные металлы*. 2012. №9. С. 49-51.
94. Cooling D.J. Practical aspects of dry residue disposal / D.J. Cooling, D.J. Glenister // *Light Metals*. 1992. P. 36-40.
95. Kovalenko E.P. Improvement of the process of alumina production at Nikolaev alumina plant // *Light Metals*. 1998. P. 55-58.
96. Экологическая катастрофа в Венгрии: Токсичные отходы (красный шлам) затопили город. [http:// yandex.ru /loveopium.ru/evropa/katastrofa-v-vengriihtml/](http://yandex.ru/loveopium.ru/evropa/katastrofa-v-vengriihtml/)
97. Лайнер Ю.А. Физико-химические и технологические основы ресурсосберегающих и экологически чистых технологий комплексной переработки алюминийсодержащего сырья / Ю.А. Лайнер, В.А. Резниченко, А.С. Тужилин и др. // *Технология металлов*. 2007. №6. С. 2-12.
98. Леонтьев Л.И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. - М.: *Металлургия*, 1997.-432с.
99. Николаев И.В. Кислотные способы переработки красных шламов. Проблемы и перспективы / И.В. Николаев, В.И. Захарова, Р.Т. Хайруллина // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2000. №2. С.19-26.
100. Николаев И.В. Комплексная переработка красного шлама на алюможелезистый коагулянт и сиштоф /И.В. Николаев, В.И. Захарова, Д.В. Ильинков // *Цветные металлы*. 1985. № 5. С. 65-66.
101. Кулифеев В.К. Перспектива производства и использования РЗМ в промышленности Российской Федерации /В.К. Кулифеев, В.Д. Косынкин, В.В. Шаталов // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2000. №2. С.31-36.

102. Менделеев Д.И. Периодический закон / Д.И. Менделеев. - М.: Издательство АН СССР, 1958. С. 69-101.
103. Борисенко Л.Ф. Генетические типы месторождений скандия // Литология и полезные ископаемые. 1988. №4. С.82-90.
104. Борисенко Л.Ф. Минерально-сырьевые источники скандия и технологии его извлечения / Л.Ф. Борисенко, Л.Н. Комисарова. - М.: ВИЭМС, 1989.-60с.
105. Борисенко Л.Ф. Скандий. Минеральное сырье /Л.Ф. Борисенко, Л.Н. Комисарова, Н.С. Поликашина. - М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999.-42с.
106. Архангельская В.В. Новые виды скандиевого сырья / В.В. Архангельская, Л.З. Быховский, Б.С. Розов, И.И. Четырбоцкая // Разведка и охрана недр. 1963. № 6. С. 5-11.
107. Захаров А.В. Структурноупрочненные алюминиевые сплавы // Металловедение и термическая обработка. 2009. № 2 С. 21-29.
108. Захаров В.В. Влияние скандия, переходных металлов и примесей на упрочнение алюминиевых сплавов при распаде твердого раствора / В.В. Захаров, Т.Д. Ростова // Металловедение и термическая обработка. 2007. № 9. С.12-19.
109. Елагин В.И. Пути развития высокопрочных и жаропрочных конструкционных алюминиевых сплавов в XXI столетии // Металловедение и термическая обработка. 2007.№ 9. С.3-11.
110. Напалков В.И. Производство лигатур для алюминиевых сплавов / В.И. Напалков, С.В. Махов, Д.А. Попов //Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 10. С. 18-24.
111. Напалков В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В.И. Напалков, С.В. Махов. - М.: МИСиС, 2002.-376с.
112. Напалков В.И. Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов/В.И. Напалков, С.В. Махов, В.И. Тарарышкин и др. - М.: Металлургия, 1983. -163с.

113. Москвитин В.И. О возможности получения алюминиево-скандиевой лигатуры в алюминиевом электролизере / В.И. Москвитин, С.В. Махов // Цветные металлы. 1998. №7. С. 43-46.

114. Яценко С.П. Промышленная технология получения алюминий - скандиевой лигатуры инъекцией технологического порошка в жидкий алюминий /С.П. Яценко, Б.В. Овсянников, П.А. Варченя, И.Н. Пягай // Химическая технология. 2011. №6. С. 321-328.

115. Яценко С.П. Цементационное получение «мастер - сплава» из фторидно-хлоридных расплавов /С.П. Яценко, Б.Б. Овсянников, М.А. Ардашев, Н.А. Сабирзянов// Расплавы. 2006. №5. С. 29-36.

116. Арсентьев А.С. Создание кузовов вагонов для высокоскоростных поездов из отечественных алюминиевых полуфабрикатов /А.С. Арсентьев, И.В. Вильный, В.А. Косарев, А.Б. Кравец, Т.Б. Самсонов// Цветные металлы. 2005. №11. С.96-99.

117. Илларионов Э.И. Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике / Э.И. Илларионов, Н.И. Колобнев, П.З. Горбунов. - М.: Наука, 2001.- 192с.

118. Хохлатова Л.Б. Алюминийлитиевые сплавы для самолетостроения / Л.Б. Хохлатова, Н.И. Колобнев, М.С. Огладков, Е.Д. Михайлов // Metallurg. 2012. №5. С.31-35.

119. Ловцова Е.И. Алюминиевые сплавы со скандием (библиография) /Е.И. Ловцова, Ю.А. Филатов // Технология легких металлов. 1999. №6. С.28-29.

120. Бондарев Д.Е. Улучшение магнитных характеристик магний - марганцевых ферритов введением окиси скандия// Известия АН СССР, серия Физическая. 1964. Т.28. №3. С.607-610.

121. Юдинская И.В. Синтез и исследование термической устойчивости и эмиссионной способности скандатов бария /И.В. Юдинская, М.В. Парамонова, Л.Н. Лыкова, В.А. Левицкий// Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1975. Т.11. №10. С.1805-1808.

122. Меринов Б.В. Кристаллическая структура натрийскандиевого силиката $\text{Na}_5\text{ScSi}_4\text{O}_{12}$ /Б.В. Меринов, Б.А. Максимов, Н.В. Белов // Доклады АН СССР. 1980. Т.255. №3. С.577-582.

123. Яценко С.П. Скандий: получение и применение/ С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков // Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. №3(15). С.32-37.

124. Ивонина Н.П. Получение и исследование монокристаллов редкоземельных скандоборатов /Н.П. Ивонина, С.А. Кутовой, В.В. Лаптев, и др. // Известия АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т.27. №1. С.64-67.

125. Котельников Р.Б. Особо тугоплавкие элементы и соединения / Р.Б. Котельников, С.Н. Башлыков, В.Г. Галиакбаров, А.И.Каштанов: Справочник. -М.:Металлургия,1969.-376с.

126. Gmelin Handbuch. Der Anorganischen Chemie. 8 Auflage. Seltenerd Elemente. Teil B1. Sc, Y, La und Lanthanide Elemente. Springer - Verlag.Berlin - Heilderberg- NewYork. 1976. P. 97-103.

127. Патент РФ № 2483131. Способ получения оксида скандия из красного шлама / Пягай И.Н., Яценко С.П., Пасечник Л.А., и др. Опубликовано: 27.05.2013. Бюл. № 15.

128. Борисенко Л.Ф. Сырьевые ресурсы скандия // Известия вузов. Геология и разведка. 1981. №9. С. 51-56.

129. Иванов В.В. Скандий. Экологическая геохимия элементов. Справочник, кн.5. М.: Экология. 1997. С.16-46.

130. Борисенко Л.Ф. Генетические типы месторождения скандия // Литология и полезные ископаемые. 1988. № 4. С.82-90.

131. Королев Ю.Н. Геолого-экономическая оценка состояния и перспективы комплексного использования месторождений черных металлов / Ю.Н. Королев, Л.З. Быховский, Л.В. Боброва, А.А. Сергеев. - М.: ВИЭМС, 1987.- 67с.

132. Быховский Л.З. Нетрадиционные источники титана и редких металлов. Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений

твердых полезных ископаемых: Обзорная информация, Вып. 4-5 / Л.З. Быховский, В.С. Кудрин, Л.П. Тигунов, И.Т. Александрова, и др.- М.: ООО «Геоинформцентр», 2003.-98с.

133. Пягай И.Н. Блочная переработка бокситовых шламов глиноземного производства / И.Н. Пягай // Цветные металлы. 2016. №7. С.43-51.

134. Логинов И.В. Распределение редкоземельных элементов в сырье и продуктах глиноземного производства уральских заводов / И.В. Логинов, В.Н. Крюков, В.А. Лебедев// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1997. № 1. С.19-20.

135. Быховский Л.З. Перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развитие производства скандия в России и других стран СНГ/Л.З. Быховский, В.В. Архангельская, Л.П. Тигунов, С.И. Ануфриева. - М.: ФГУП «ВИМС», 2010.-10с.

136. Ляхов В.П. Ковдорский ГОК: на пути технического прогресса и диверсификации производства / В.П. Ляхов // Горный журнал. 2000. № 10. С. 7-12.

137. Эпштейн Е.М. Геология Томторского уникального месторождения редких металлов (север Сибирской платформы) /Е.М. Эпштейн, Н.А. Данильченко, С.А. Постников // Геология рудных месторождений. 1994. Т.36. № 2. С. 83-110.

138. Быховский Л.З. Значение элементов примесей кассетаритов и вольфрамитов при изучении рудных полей и месторождений /Л.З. Быховский, Н.В. Хмара : Геохимия и минералогия вольфрамитовых и кассетеритовых месторождений. - Л.: ЛГУ, 1971. С. 42-51.

139. Хмара Н.В. Геохимические особенности грейзенов оловянно-вольфрамитовых месторождений СВ Якутии : Геохимия и минералогия вольфрамитовых месторождений. - Л.: ЛГУ. 1975. С. 313-319.

140. Коровин С.С. Экстракционные методы извлечения скандия /С.С. Коровин А.М. Резник, Э.Н. Меркин, и др. - М.: Цветметинформация, 1970.-28с.

141. Быховский Л.З. Скандий России: перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства/ Л.З. Быховский, В.В. Архангельская, Л.П. Тигунов, С.И. Ануфриева Минеральное сырье» серия геолого-экономическая. № 22.- М.: ФГУП ВИМС, 2007.-43с.

142. Теняков В.А. Скандий в месторождениях бокситов /В.А. Теняков, М.Г. Эдлин, О.А. Милославкая // Докл. АН СССР. 1990. Т.311. № 5. С. 1220-1233.

143. Лихачев В.В. Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР/ В.В. Ловчев. – Сыктывкар, 1978. С.74-78.

144. Беляев В.В. Рудообразование на Тиммане и севере Урала / В.В. Беляев.-Сыктывкар,1981.-78с.

145. Пасечник Л.А. 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.

146. 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. Т.218. С.225-232.

147. Яценко С.П. Карбонизация пульпы красного шлама глиноземного производства с извлечением скандия /С.П. Яценко, И.Н. Пягай // Химическая технология. 2009. №4. С.231-237.

148. Зусман М.В. Отсчет по командировке в Австралию. Каменск-Уральский, Свердловская область. Уральский алюминиевый завод (УАЗ филиал ОАО «СУАЛ»).2004.-9с.

149. Klauber C. Bauxite residue issues. Part II. Options for residue utilization / C. Klauber, M. Grafe, G. Power// Hydrometallurgy. 2011. N.108. P.11-32.

150. Полек Р.П. Добыча бокситов и производство глинозема в 2007-2008гг. // Цветные металлы. 2009. № 10. С. 30-43.

151. Ochsenkuhn – Petropulu M. Directed determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and reds mud from alumina production / M. Ochsenkuhn – Petropulu, Th. Zyberopulu, G. Parissakis// *Analytica Chimica Acta*. 1994. V.296. P. 305-313.

152. 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.

153. Патент Франции № 1336621. Процесс извлечения железа, титана и алюминия из красного шлама. Опубликовано. 22.07.1963г.

154. Смирнов Л.А. Переработка техногенных отходов / Л.А. Смирнов, Ю.В. Сорокин, Н.М. Снятиновская, и др. - Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012.-670 с.

155. Иванов А.И. Комплексная переработка бокситов / А.И. Иванов, Г.Н. Кожевников, Ф.Г. Ситдииков, Л.П. Иванова. - Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2003.- 180с.

156. Ватолин Н.А. Переработка некоторых отходов цветной металлургии // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1993. Т.1. С.337-346.

157. Леонтьев Л.И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд /Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. - М.: Металлургия, 1997.-432с.

158. Яценко С.П. Гидрохимическая переработка шламов глиноземного производства /С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов, Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, и др. // *Экология и промышленность России*. 2012. Ноябрь. С.2-5.

159. Яценко С.П. Функциональные материалы новой техники из отходов переработки бокситов /С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. № 9. С.121-127.

160. Смирнов Д.И. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов, иттрия и алюминия из красных шламов /Д.И. Смирнов, Т.В. Молчанова, Л.И. Водолазов, В.А. Пеганов // *Цветные металлы*. 2002. №8. С. 64-69.

161. Смирнов Д.И. Сорбционное выщелачивание скандия из красных шламов /Д.И. Смирнов, Т.В. Молчанова, Л.И. Водолазов // Цветные металлы. 1995. № 10. С.44-46.

162. Суркова Т.Ю. Извлечение редкоземельных элементов из растворов подземного выщелачивания урановых руд /Т.Ю. Суркова, А.С. Мукушева, С.Б. Юлусов и др. // Комплексное использование минерального сырья. 2011. №2. С. 86-91.

163. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе /Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросакова. - М.: Наука, 2007.-320с.

164. Шаталов В.В. Производство соединений скандия при комплексной переработке различных руд : Юбилейный сборник трудов. ВНИИХТ – 50 лет. / В.В. Шаталов, В.И. Никонов, Л.Г. Соловьева, А.П. Паршин. - М.: ЦНИИАтоминформ, 2001. С. 307-311.

165. Казанцев В.П. Перспективы извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания минерального сырья /В.П. Казанцев, А.Р. Бекетов, Ю.П. Кудрявский, В.Н. Рычков, и др. // Цветная металлургия. 2009. № 1. с.37-41.

166. Авт. свидетельство СССР № 1068386. Способ переработки красного шлама / Николаев И.В., Захарова В.И., Мескина Т.Н. и др. 1984. Бюл. № 3.

167. Хайруллина Р.Т. Кислотное вскрытие красного шлама продуктами микробного происхождения с извлечением скандия и иттрия /Р.Т. Хайруллина, В.И. Захарова, Г.И. Каравайко// Цветные металлы. 2005. № 11. С.67-70.

168. Авт. свидетельство СССР № 171499. Способ получения скандий содержащего концентрата из красных шламов глиноземного производства / Анашкин В.С., Калужский Н.А., Диев В.Н., Яценко С.П. и др. Оpubл. 19.12.1989. Бюл. № 24.

169. Патент РФ № 2196184. Способ переработки скандийсодержащих растворов / Кудрявский Ю.П., Анашкин В.С., Казанцев В.П., и др. Оpubл. 2003. Бюл. № 1.

170. Патент РФ № 2247788. Способ получения оксида скандия из красного шлама / Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Пасечник Л.А., и др. Оpubл. 2005. Бюл. № 7.

171. Комиссарова Л.Н. Поведение скандия в растворах, содержащих карбонат ион / Л.Н. Комиссарова, В.М. Шацкий, В.А. Жаров // Журнал неорг. химии. 1971. Т.16. Вып. 10. С. 2347-2351.

172. Пасечник Л.А. Комплексообразующая способность скандия в щелочной среде /Л.А. Пасечник, А.Г. Широкова, О.В. Корякова и др. // Журн. прикл. химии. 2004. т.77. № 7. с.1086-1089.

173. Иванов–Эмин Б.Н. Исследование растворимости гидроксида скандия в растворах едкого натра /Б.Н. Иванов–Эмин, Л.А. Нисельсон, А.Т. Иволгина// Журн. неорг. Химии. 1960. Т.5. Вып. 12. С. 2841-2842.

174. Патент РФ № 2201988. Способ извлечения скандия при переработке бокситов на глинозем / Диев В.Н, Сабирзянов Н.А., Скрябнева Л.М., Яценко С.П., и др. Оpubл. 2003. Бюл. № 10.

175. Ларина Г.С. Поведение примесей при оксалатном осаждении скандия / Г.С. Ларина, А.В. Куликова, М.А. Коленкова, А.И. Николаев.- М.: МИСиС, 1985. Депонировано в ЦНИИЭИцветмет 2.01.1985, №1244цм-85.

176. Курдюмов Г.М. Физико-химические исследования получения скандийсодержащего материала для изготовления лигатур /Г.М. Курдюмов, А.В. Куликова, В.С. Цесарский и др. // Отчет о НИР.- М.: 1990г. ВНИИЦ, 1992г. № 20077.

177. Иванов-Эмин Б.Н., Егорова А.М., Романюк В.И., Сифорова Е.Н. Константы образования анионных гидроксокомплексов некоторых элементов III группы периодической системы // Журнал неорг. химии. 15(1970), №5. С. 1224-1228.

178. Лахтин Г.А. Пути совершенствования техники и технологии в оловодобывающей промышленности / Г.А. Лахтин. - М.: Metallurgizdat, 1962. С. 33-40, 132-140.
179. Комиссарова Л.Н. Состояние ионов скандия в водных растворах / Л.Н. Комиссарова // Журнал неорганической химии. 1980. Т.25. №1. С.143-151.
180. Ритчи Г.М. Экстракция: Принципы и применение в металлургии / Г.М. Ритчи, А.В.Этбрук. - М.: Металлургия, 1983.-483с.
181. Алимарин И.П. Теория и практика экстракционных методов / И.П. Алимарин, В.В. Багреев (отв. редакторы). - М.: Наука, 1985. - 272 с.
182. Золотов Ю.А. Химия процессов экстракции / Ю.А. Золотов, Б.Я. Спиваков (отв. редакторы). - М.: Наука, 1972. - 288 с.
183. Семенов С.А. Взаимодействие хлорида скандия с сульфоксидами / С.А. Семенов, А.М. Резник, Л.Т. Юрченко // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т.26. Вып.2. С. 251.
184. Michael Cox Liquid-Liquid Extraction and Liquid Membranes in the Perspective of the Twenty-First Century. In book: Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials: научное издание/ ed. by M. Aguilar, J. L. Corina. - Boca Raton [et al.]: CRC Press: Taylor & Francis, 2008. -XVIII, 344 с.
185. Бережко П.Г. Экстракция скандия и сопутствующих элементов из хлоридных растворов ТБФ / П. Г. Бережко, Д. А. Гранат, С. С. Коровин, А. М. Резник // Журнал прикладной химии. 1973. Т. 46. № 4. С. 757-760.
186. Самоделов А.П. Экстракция нитрата скандия трибутилфосфатов // Журнал неорганической химии. 1965. Т. 10. Вып. 9. С. 2180-2183.
187. Наватанович М.Л. Экстракция металлов диалкилалкилфосфонатами из водных растворов галоидоводородных кислот / М.Л. Наватанович, А.С. Черняк, В.В. Шеремет // Журнал неорганической химии. 1966. Т. 11. Вып. 1. С. 184-190.

188. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб. - М.: Химия, 1983.– 280 с.
189. Семенов С.А. Экстракция скандия фенолформальдегидными резольными олигомерами / С.А. Семенов, Е.М. Валкина, А.М. Резник // ЖНХ. 1994. Т. 39. Т.4. С.670-674.
190. Букин В.И. Использование экстрагентов фенольного типа в технологии галлия и скандия / В.И. Букин, А.М. Резник, С.А. Семёнов, Е.И. Лысакова, А.Г. Смирнова // Вестник МИТХТ. 2006. Т.1. №6. С.16-25.
191. Быченков Д.В. Комплексообразование скандия при его экстракции растворами N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)- β -гидроксиэтилметиламина в октанолу / Д.В.Быченков, С.А. Семенов, А. М. Резник // Вестник МИТХТ. 2010. Т.5. №3. С.41-44.
192. Широкова А.Г. Использование метода ИК - спектроскопии для контроля экстракционных процессов в твердых экстрагентах / А.Г. Широкова, О.В. Корякова, Л.Н. Баженова, С.П. Яценко // Аналитика и контроль. 2001. Т.5. №4. С.379-382.
193. Патент РФ № 2395529. Способ получения твердых экстрагентов для извлечения редких металлов из кислых растворов. / А.Г. Широкова, С.П. Яценко. Патентообладатель ИХТТ УрО РАН. Опубликовано БИ.№21. 2010г.
194. Авторское свидетельство СССР №1776070. Способ извлечения скандия из сернокислых растворов. / В.Н. Чибисов, В.Н. Диев, С.П. Яценко и др. Опубликовано БИ.№16, 1992г.
195. Авторское свидетельство СССР №1341914. Способ реэкстракции скандия из алкилфосфорных кислот. /В.Н. Чибисов, А.В. Эгерт, Л.Н. Комиссарова. Опубликовано БИ.№22. 1985г.
196. Киндяков П.С. Технология редких и рассеянных элементов /П.С. Киндяков, В.Е. Плющев, С.Б. Степина и др. - М.: Высшая школа, 1969. Т. II. С.243-271.
197. Рычков В.Н. Исследования по выбору ионита для селективного извлечения скандия из кислых и карбонатных растворов. Екатеринбург:

Отчет ООО «Уральский научно-технологический центр» Шифр: №14-1, 2011. -22с.

198. Патент РФ №2247788. Способ получения оксида скандия из красного шлама. / С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов, Л.А. Пасечник, Г.М. Рубинштейн. Патентообладатель ИХТТ УрО РАН. Опубликовано БИ.№7, 2005г.

199. Соколова Ю.В. Некоторые закономерности извлечения Sc(III) фосфорсодержащими ионитами // Журн. прикл. химии. 2006. Т 79. №4. С. 583-588.

200. Фадеева В.И. Сорбция комплексных соединений скандия и элементов IVБ группы: Определение малых концентраций элементов / В.И. Фадеева, Т.И. Тихомирова, И.М. Лоскутова. - М.: Наука, 1986. С. 121-137.

201. Solimar K. Characteristics and separability of red mud / K. Solimar, I. Sajo, J. Steiner and J. Zoldi // Light Metals. 1992. P. 209-223.

202. Пягай И.Н. Утилизация шлама глиноземного производства / И.Н. Пягай, Л.А. Пасечник, А.С. Яценко и др. // Журн. прикл. химии. 2012. Т.85. Вып.11. С. 1736-1740.

203. Mohapatra B.K.Characteristics of red mud denereted at NALCO refinery, Damanjiodi, India/B.K. Mohapatra, M.B.S. Rao, R. Bhima Rao and A.K. Paul // Light Metals. 2000. P.149-156.

204. Nunn R. F. Advances in red mud dewatering and disposal technologies // Light Metals. 1998. P. 107-113.

205. Шмигидин Ю.И. Разделение суспензий в глиноземном производстве / Ю.И. Шмигидин. - Санкт-Петербург: Наука, 2002.-313 с.

206. Шкаропад Д.Е. Центрифуги для химических производств / Д.Е. Шкаропад. - М.: Машиностроение, 1975.-246 с.

207. Соколов В.И. Центрифугирование / В.И. Соколов. - М.: Химия, 1976.С. 265-316.

208.Соколов В.И. Современные промышленные центрифуги / В.И. Соколов. - М.: Машиностроение,1967.

209. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. - М.: Химия, 1973.-752с.
210. Циборовский Я. Основные процессы химической технологии / Я. Циборовский. - Л.: Химия, 1967.-530с.
211. Шмигидин Ю.И. Эффективность применения камерных фильтр - прессов в глиноземном производстве /Ю.И. Шмигидин, В.В. Медведев, А.П. Богданов и др. // Цветные металлы. 1986. №10. С.49-51.
212. Поваров А.М. Гидроциклоны / А.М. Поваров. - М.: Госгортехиздат, 1961. С.16-21.
213. Щестов Р.Н. Гидроциклоны / Р.Н. Щестов. - Л.: Машиностроение, 1967. С.21-31.
214. Бочкарев М.Р. О состоянии и охране окружающей среды Свердловской области в 2001 году /М.Р. Бочкарев, И.А. Власов, О.В. Гетманская и др.: Государственный доклад. Ч.1.- Екатеринбург, 2002. С. 99-100.
215. Ковзаленко В.А. Гидротермальное выщелачивание некондиционных бокситов при различных температурах // Химическая технология. 2008. Т.9. №10. С.513-518.
216. Газалеева Г.И. Влияние шамозита на процесс обогащения красных шламов / Г.И. Газалеева, С.А. Орлов, Н.А. Сопина и др. // Экология и промышленность России. 2014. №2. С. 9-10.
217. Сизяков В.М. Физико-химические превращения в алюминатных растворах глиноземного производства / В.М. Сизяков, Е.В. Тихонова // Журнал прикладной химии. 2012. Т.85. №11. С.1746-1750.
218. Вайлерт А.В. Автоклавно-гидрометаллургическая переработка красного шлама глиноземного производства /А.В. Вайлерт, И.Н. Пягай, В.Л. Кожевников и др. // Цветные металлы. 2014. №3. С. 31-35.
219. Miyata S. Anion – exchange properties of hydro – talcrite – like compounds // Clays & Clay Minerals. 1983. V. 31. N. 4. P. 305-311.

220. Линников О.Д. Получение трехкальциевого гидроалюмината / О.Д. Линников, В.А. Никулин, М.А. Пересторонина и др. // Цветные металлы. 2006. №2. С.49-51.

221. Никулин В.А. Опыт проектирования и эксплуатации опытной установки высокотемпературного выщелачивания / В.А. Никулин, С.Б. Зверев, Ю.Г. Никитин и др. // Алюминий Сибири-2008. Отв. ред. П.В. Поляков. НТЦ. "Легкие металлы» Раздел: Производство глинозема. С.371-373.

222. Федяев А.Н. Гидротермальное модифицирование текстуры оксида алюминия, боксита и алюмогетита /А.Н. Федяев, Е.А. Власов// Известия Санкт-Петербургского государственного политехнического института (технического университета). 2011. №10. С.22-27.

223. Ковзаленко В.А. О комплексной переработке низкосортного алюминиевого сырья // Комплексное использование минерального сырья. 2003. №2. С.44-51.

224. Кирпаль Г.Р. Месторождение бокситов Казахстана. / Г.Р. Кирпаль. - М.: Металлургия, 1976.-204с.

225. Гуткин Е.С. О геохимии скандия в бокситах // Геохимия. 1968. № 1. С. 56-64.

226. Гинетлинг А.М. Ультразвук в процессах химической технологии / А.М. Гинетлинг, А.А. Барам . - Л.: Госхимиздат, 1960. – 96 с.

227. Абдувалиев Р.А. Получение скандия из бокситового сырья / Р.А. Абдувалиев, Л.П. Ни, В.Л. Райзман. - Алма-Ата: Гылым, 1992.-190с.

228. Кострикин А.В. Взаимодействие компонентов в системе $\text{NaOH-TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при 25°C / А.В. Кострикин, Ф.М. Спиридонов, И.В. Линько и др. // Журн. неорг. химии. 2011. Т.56. № 6. С.984-990.

229. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Намото. - М.: Мир, 1991.-536с.

230. Пашкевич Л.А. Термография продуктов глиноземного производства : Справочник /Л.А. Пашкевич, В.А. Бронево́й, И.П. Краус. - М.: Металлургия, 1983.-28с.

231. Кудрявский Ю.П. Технология получения товарного оксида скандия из скандиевых концентратов // Цветная металлургия, 1998. №1. С.30-36.

232. Патент РФ № 2478725. Способ получения оксида скандия / Пасечник Л.А., Яценко С.П., Пяга́й И.Н. Опубликовано: 10.04.2011. Бюл. № 10.

233. Деревянкин В.А. Извлечение скандия сорбцией из сернокислых растворов /В.А. Деревянкин, Т.П. Поротникова, Е.К. Кочерова и др. // Известия вузов. Цветная металлургия. 1981. № 3. С.47-50.

234. Липин В.А. Некоторые особенности карбонизации необескременных алюминатных растворов // Цветные металлы. 1998. № 7. С.40-43.

235. Пасечник Л.А. Изучение фазовых равновесий в многокомпонентной системе $(Al, Sc)_2(SO_4)_3-FeSO_4-H_2SO_4-H_2O$ при 25°C/ Л.А. Пасечник, С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов // Омский научный вестник, 2003. №4(25). С. 219-221.

236. Шацкий В.М. Изучение условий образования и синтез основных сульфатов скандия / В.М. Шацкий, Б.И. Башков, Л.Н. Комиссарова, А.М. Гревцев // Журн. неорг. хим. 1974. Т. XIX. Вып. 8. С. 2013-2017.

237. Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Коровин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч.II. Под ред. К.А.Большакова. Учебное пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. - М.: «Высшая школа, 1976. – 360 с.

238. Патент РФ №2065401. Способ получения порошка гексагонального бипирамидального кристаллического оксида скандия / Ецудзи Кимура[JP]; Хисао Наканиси[JP]. Патентообладатель Мицубиси Материалз Корпорейшн (JP); Мицубиси Денки Кабусики Кайся (JP). Опубликовано БИ.№23, 20.08.1996 г.

239. Шаров В.А. О термическом разложении оксалатов и карбонатов лантаноидов, иттрия и скандия/ В.А. Шаров, Г.В. Безденежных // Успехи химии. 1981. Т.40. №7. С.1197-1206.
240. Дятлова В.Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов: Справочник / В.Н. Дятлова. - М., Машиностроение, 1964.- 352 с.
241. Каплан Г.Е. Цирконий и гафний. В кн. «Основы металлургии» т.IV. Редкие металлы. - М.: Металлургия, 1967. С.336-411.
242. Осокин Е.Д. Минеральное сырье. Цирконий и гафний : Справочник / Е.Д. Осокин, Т.Ф. Бойко, Т.П. Линде. - М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997.-40с.
243. Жуков А.В. Гетерофазная конверсия фторцирконата калия в гидроксиды циркония растворами КОН / А.В. Жуков, С.В. Чижевская, О.М. Клименко // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 8(88). С.34-38.
244. Горбунов Ю.А. Роль и перспективы редкоземельных металлов в развитии физико-механических характеристик и областей применения деформируемых алюминиевых сплавов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2015. Т. 8. № 5. С. 636-645.
245. Косынкин В.Д. Элементы будущего сегодня и завтра / В.Д. Косынкин, Ю.М. Трубанов // Металлы Евразии 2011. №5. С.40-44.
246. Тарасов А.В. Перспективы освоения Томторского месторождения РЗМ /А.В.Тарасов, И.Л. Демидов // Цветная металлургия. 2015. №4. С.29-36.
247. Толстов А.В. Скандий и иттрий Томторского рудного пояса /А.В. Толстов, А.В. Лапин, Н.П. Похиленко, И.В. Овчинников // Цветная металлургия. 2015. №4. С.37-43.
248. Чуб А.В. Производство редкоземельной продукции на Соликамском магниевом заводе: История и перспективы. / А.В. Чуб, Д.В. Дробот, Д.Л. Мельников // «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции». Конференция «СЕС-13» Санкт-Петербург 03-06 июня 2013 г. С.124-126.

249. Наумов А.В. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2008. №1. С.22-31.

250. Пасечник Л.А. Селективное извлечение иттрия из шламов глиноземного производства /Л.А. Пасечник, А.С. Яценко, С.П. Яценко, Л.М. Скрябнева // Цветные металлы. 2013. № 12. С.39-44.

251. Патент РФ №2057196. Способ извлечения иттрия. / Диев В.Н., Сабирзянов Н.А., Анашкин В.С., Скрябнева Л.М., Яценко С.П. 1996 г. Б.И.№15.

252. Патент РФ №2293134. Способ извлечения редкоземельных металлов и иттрия из углей и золошлаковых отходов их сжигания. / Кузьмин В.И., Пашков Г.Л., Карцева Н.А. и др. 2007. Б.И.№4.

253. Патент РФ №2441087. Способ экстракции редкоземельных элементов иттрия (III), церия (III) и эрбия (III) из водных растворов. / Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е., Луцкий Д.С. и др. 2012. Б.И.№3.

254. Патент РФ №2478724. Способ извлечения иттрия (III) из растворов солей. / Лобачева О.Л., Чиркст Д.Э., Джевага Н.В. 2013. Б.И.№10.

255. Пак Л.О. Экстракция иттрия, скандия и редкоземельных металлов бинарными реагентами //В сборнике: ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Томск, 2015. С. 127-129.

256. Панышин А. М. Совершенствование процессов экстракции индия из сульфатных растворов цинкового производства с использованием экстракторов смесительно-отстойного типа / А.М. Панышин, Г.Л. Пашков, И.Ю. Фрейтлих и др. // Сб. докл. 4-го междунар. конгресса «Цветные металлы 2012». С. 214-220.

257. Weiwei Wang Recovery of scandium from Synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA. / Weiwei Wang, Yoko Pranolo, Chu Yong Cheng // Separation and Purification Technology. 2013. Vol.108. Pp.96-102.

258. Калинин В.Т. Использование смесей на основе фосфорорганических кислот для экстракции ванадия (IV) из модельных и технологических сернокислотных растворов / В.Т. Калинин, А.Г. Касиков, Н.И. Касикова // Химическая технология. 2008. № 11. С.585-590.

259. Голованов В. И. Адсорбционный механизм экстракции коллоидного оксигидрата железа ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой / В. И. Голованов, И.В. Иняев // Вестник ЮУрГУ. 2011. № 33. С.4-13.

260. Пягай И.Н. Экстракционное извлечение иттрия из кислых растворов / И.Н.Пягай, И.С.Медянкина, О.С. Скачкова, С.П. Яценко и др. // Химическая технология 2016. №9. С. 403-407.

261. [http:// www.rusal.ru/development/ecology/](http://www.rusal.ru/development/ecology/)

262. <http://rareearth.ru/ru/news/20150218/01298.html>

263. Wanchao Liu Environmental assessment, management and utilization of red mud in China / Liu Wanchao, Chen Xiangqing, Li Wangxing, Yu Yanfen, Yan Kun // Journal of Cleaner Production. 2014. V.84. P. 606-610/

264. Баратов Л.Г. Проблемы очистки промышленных сточных вод их нейтрализацией щелочными реагентами / Л.Г. Баратов, В.О. Бобков, Л.А. Воропанова // Вестник Владикавказского научного центра. 2011. Т.II. № 4. С. 54-56.

265. Лыгина Т.З. Технология химической активации неорганических природных минеральных сорбентов / Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, А.И. Хацринов, Т.П. Конюхова. - Казань: КГТУ, 2009.- 120с.

266. Хьюи Дж. неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ./ Дж. Хьюи. - М.: Химия, 1987.- 697с.

267. Медяник Н.Л. Осадки нейтрализации кислых техногенных вод медно-колчедановых месторождений и методы их исследования / Н.Л. Медяник, О.В. Мунтяну, А.М. Строкань // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2008. № 7. С.370-374.

268. Орлов С.Н. Адсорбция ионов меди (II) из водных растворов на отходах глиноземного производства / С.Н.Орлов, К.А. Бурков, М.Ю Скрипкин // Журнал прикладной химии. 2011.Т.84, №12. С.1946-1949.

269. Муравьева С.А. Исследование адсорбционных закономерностей ионов кадмия на диоксиде титана и красном шламе / С.А. Муравьева, К.В. Козлов // Материалы международной практической конференции "Актуальные проблемы биологической и химической экологии" Москва: МГОУ. 2012. С.127-128.

270. Kumar Sujata A study a removal of cadmium (II) from aqueous solution by adsorption on red mud /Sujata Kumar, D. Singh, M. Upadhyay, A.K. Mishra and Saroj Kumar //Research Journal of Chemical Science. 2014. V. 4(4). P.44-53.

271. Laura S. Evaluation of interaction mechanisms between red muds and heavy metals / S. Laura, c. Paola, M. Pietro // Journal Hazardous Materials. 2006. V. 136. Is. 2. P. 324-329.

272. Castaldi P. Study of sorption processes and FT- IR analysis of arsenate sorbed onto red muds (a bauxite ore processing waste) / P.Castaldi, M. Silveti, S.Enzo, P. Melis // Journal Hazardous Materials. 2010. V. 175. Is. 1-3. P. 172-178.

273. Терехова М.В. Исследование адсорбционных закономерностей анионов на поверхности красного шлама / М.В. Терехова, С.М. Русакова // Известия МГТУ "МАМИ". 2013. Т.1. № 3. С.147-151.

274. Калинин А.М. механосорбция углекислого газа метсиликатами магния, кальция и стронция / А.М. Калинин, Е.В. Калинкина // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 9. С. 1737-1743.

275. Калинкина Е.В. Исследование сорбционных свойств механоактивированного серпентита по отношению к катионам меди (II) /

Е.В. Калинкина, А.М. Калинин, Т.Н. Васильева, С.И. Мазухина А.Т. Белявский // Геоэкология. 2012. № 3 С. 229-236.

276. Тимофеев К.Л. Сорбционная технология извлечения цветных металлов из шахтных вод / К.Л. Тимофеев, С.С. Набойченко, А.Б. Лебедь, Л.Ф. Акулич // Известия вузов. Цветная металлургия. 2012. №6. С. 7-10.

277. Пасечник Л.А. Влияние способа обработки красных шламов на сорбцию ионов меди (II) / Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, И.С. Медянкина, и др. // Экология и промышленность России. 2016. Т.20. № 5. С. 27-33.

278. Roynet J. Scandium in aluminium alloys/ J. Roynet, N. Ryum // International Materials Reviews. 2005. Vol.50. №1. P.19-44.

279. Постников Н.С. Прогрессивные методы плавки и литья алюминиевых сплавов / Н.С. Постников, В.В. Черкасов. -М.:Металлургия. 1973.-224с.

280. Пат. 2361941 РФ. Способ получения лигатуры алюминий-скандий, флюс для получения лигатуры и устройство для осуществления способа / Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Яценко А.С.: опубл. 20.07.2009, Бюл.№20.

281. Яценко С.П., Овсянников Б.В., Варченя П.А., Пягай И.Н., Скачков В.М. Инжекционная технология получения алюминиевых сплавов / Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения. КАЗАНТИП-ЭКО-2011 // Сб тр. В трех томах, Том II. Харьков 2011. XIX межд. науч.-прак. конф. АР Крым, Щелкино. С.288-291.

ПРИЛОЖЕНИЯ:

А. Официальная переписка Правительства Свердловской области и Объединенной компании «РУСАЛ» относительно возможности проведения расширенных научно-практических исследований с целью создания опытно-промышленного производства скандия и других сопутствующих компонентов карбонизационной переработкой отвального шлама глиноземного производства С. 310-313

Б. Диплом I степени с вручением специального приза победителя за разработку технологии «Производство оксида скандия для сплавов» конкурса лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка 2013 года ПЕТЕРБУГСКОЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЯРМАРКИ в номинации «Лучший инновационный проект передовых технологий машиностроения и металлургии С.314

В. Акты сдачи-приемки экспериментальных партий первичного скандиевого концентрата между ИХТТ УрО РАН и «ООО Технологория», полученного из отвального красного шлама Богословского алюминиевого завода:

27 сентября 2011 года С. 315

02 октября 2012 годаС. 316

02 октября 2014 года С. 317

Г. Акт внедрения результатов докторской диссертационной работы Пягай Игоря Николаевича «Научные основы комплексной переработки шлама глиноземного производства с поглощением токсичных печных газов и создание технологии извлечения редких металлов» на Богословском алюминиевом заводе Объединенной компании «РУСАЛ» от 18 сентября 2015 года С.318-319



**ПРАВИТЕЛЬСТВО
СВЕРДЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ**

620031 г. Екатеринбург, пл. Октябрьская, 1
Тел. (343) 377-15-69
Факс (343) 377-15-13

Председателю правления,
генеральному директору
Объединенной компании
«Российский алюминий»

27.06.2007 № *02-09-855*

Булыгину А.С.

На № _____ от _____

*По вопросу комплексной
переработки красного шлама*

Уважаемый Александр Станиславович!

В соответствии с поручением Губернатора Свердловской области Росселя Э.Э. по итогам совещания в мае 2006 года «О состоянии и перспективах развития отраслевой науки в Свердловской области» Институтом химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, ООО «Техногория» (г. Санкт-Петербург) совместно со специалистами Богословского алюминиевого завода (БАЗ) проведены работы по доведению технологии комплексной переработки красного шлама.

С целью апробации данной технологии в производственных условиях, на БАЗе создается опытно-промышленная установка (ОПУ). Для ее изготовления планируется задействовать на условиях аренды неиспользуемое заводом оборудование с полным финансированием этих работ со стороны ООО «Техногория».

С учетом обращения к Вам первого заместителя министра промышленности, энергетики и науки Свердловской области Н.Т. Тихонова при посещении БАЗа 26.06.2007 г. прошу Вас, уважаемый Александр Станиславович, разрешить продолжение работ, связанных с созданием ОПУ для комплексной переработки красного шлама.

С уважением,

Председатель Правительства
Свердловской области

В.А. Кокшаров



РУСАЛ

Председателю Правительства
Свердловской области

В.А.КОКШАРОВУ

На № 02-09-855 от 27.06.2007 г.

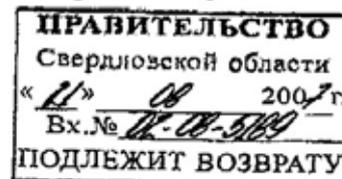
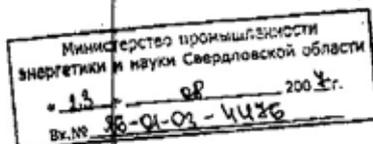
исх 01-01-112

Уважаемый Виктор Анатольевич!

В ответ на Ваше письмо о возможности размещения ООО «Техногория» опытно-промышленной установки комплексной переработки красного шлама на Богословском алюминиевом заводе (далее - БАЗа) сообщая, что Объединенная компания «Российский алюминий» поддерживает реализацию указанного проекта.

Вместе с тем, функционирование опытно-промышленной установки ООО «Техногория» может потребовать ее подключения к инженерной инфраструктуре БАЗа (электрическим, водопроводным и иным сетям). В этой связи договор аренды оборудования БАЗа может быть заключен при условии представления ООО «Техногория» проектной документации на указанную опытно-промышленную установку.

В случае соответствия требуемых для эксплуатации опытно-промышленной установки мощностей потребления и схемы подключения возможностям инженерной инфраструктуры БАЗа, вопрос о продолжении работ по созданию ООО «Техногория» опытно-промышленной установки комплексной переработки красного шлама будет решен в рабочем порядке.



1100

2

По данному проекту ответственным со стороны Объединенной компании «Российский алюминий» является заместитель Генерального директора ООО «Русская инжиниринговая компания» В.Х.Мани.

С уважением,

Генеральный директор

А.С.Булыгин



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «Техногория»



И.И. Пягай
« 27 _____ » сентября 2011 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
ИХТТ УрО РАН


Ю.Г. Зайнуллин
« _____ » _____ 2011 г.

**Акт сдачи-приемки
экспериментальных партий первичного скандиевого концентрата, полученного при
выполнении опытных испытаний в соответствии с Договором Sc - 2010 от 17.11.2010.**

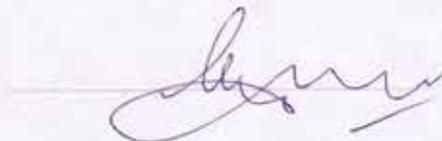
1. В соответствии с Договором Sc - 2010 на совместную доработку и создание опытно-промышленной установки по получению скандиевого концентрата из красных шламов глиноземного производства Богословского алюминиевого завода - филиала ОК «РУСАЛ» в период с « 01 » февраля по « 23 » сентября 2011 г. поставлены экспериментальные партии первичного скандиевого концентрата в общем количестве 12 500 грамм со содержанием скандия от 0,56 до 2,96 мас. % Sc.

2. Первичный скандиевый концентрат получен на опытном участке ОАО «БАЗ-СУАЛ» из растворов выщелачивания красных шламов гидрохимической ветви в карбонизаторе при введении соосадителя – цинкатного щелочного.

3. Среднее содержание основных примесных элементов установлено следующее: мас. %:
17-20 Na, 2-5 Ti, 2-6 Fe, 6-15 Zn, 10-19 Zr, 3-5 Si, –0,015 U, –0,15 Th.

4. Технология получения первичного скандиевого концентрата требует уточнения технологических режимов осаждения концентрата, не содержащего радиоактивных элементов.

Заведующий лабораторией №3,
Профессор, д.х.н.



Яценко С.И.

Материально-ответственное лицо,
Старший научный сотрудник



Пасечник Л.А.

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «Техногория»



М.Н. Пыгай
«02 октября 2012 г.»



«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
ИХТТ УрО РАН


Ю.Г. Заинутдин
2012 г.



**Акт сдачи-приемки
экспериментальных партий первичного скандиевого концентрата, полученного при
выполнении опытных испытаний в соответствии с Договором Sc - 2010 от 17.11.2010.**

1. В соответствии с Договором Sc - 2010 на совместную доработку и создание опытно-промышленной установки по получению скандиевого концентрата из красных шламов глиноземного производства Богословского алюминиевого завода - филиала ОК «РУСАЛ» в период с « 01 » февраля по « 23 » сентября 2012 г поставлены экспериментальные партии первичного скандиевого концентрата в количестве 11 500 грамм с содержанием Sc 2,36 мас. %.

2. Первичный скандиевый концентрат получен при внесении изменений в технологию на опытном участке ОАО «БАЗ-СУАЛ» из растворов карбонизационного выпелачивания красных шламов гидрохимической ветви с последующим последовательным гидролитическим осаждением без введения осадителя.

3. Среднее содержание основных примесных элементов установлено следующее, мас. %:
8-10 Na, 3-5 Ti, 1-3 Ca, 3-6 Fe, <0,001 Zn, 12-15 Zr, 1-2 Si, ~0,0015 U, ~0,008 Th.

4. Технология изготовления экспериментальной партии черного скандиевого концентрата требует уточнения технологических режимов по предварительной подготовке растворов для осаждения концентрата с уменьшением загрязнения примесными элементами....

Заведующий лабораторией №3,
Профессор, д.х.н.



Яценко С.П.

Материально-ответственное лицо,
Старший научный сотрудник



Пасечник Л.А.

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «Техногория»



И.Н. Пягай
« 02 » октября 2014 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора ИХТТ УрО РАН



Е.В. Поляков
2014 г.

Акт сдачи-приемки

экспериментальной партии богатого скандиевого концентрата, полученного при выполнении опытных испытаний в соответствии с Договором Sc - 2010 от 17.11.2010.

1. В соответствии с Договором Sc - 2010 на совместную доработку и создание опытно-промышленной установки по получению скандиевого концентрата из красных шламов глиноземного производства Богословского алюминиевого завода - филиала ОК «РУСАЛ» в период с « 02 » сентября 2013 г. по « 30 » сентября 2014 г. изготовлена экспериментальная партия сульфатного скандиевого концентрата в количестве 5 500 грамм (содержание влаги 75%) с содержанием в сухом продукте Sc 15,5 мас. %.

2. Сульфатный скандиевый концентрат получен на опытном участке ОАО «БАЗ-СУАЛ» из растворов вскрытия чернового скандиевого концентрата, не содержащего соосадитель - оксид цинка, при высаживании в присутствии сульфата аммония по разработанным и уточненным технологическим параметрам согласно заявке на патент № 2011137733 от 13.09.2011.

3. Содержание основных примесных элементов установлено следующее, мас. %:
0,05 Na, 0,9 Ti, 0,65 Ca, 0,18 Fe, <0,001 Zn, 6,0 Zr, 2,10 Si, 0,0004 U, 0,056 Th.

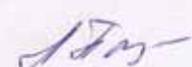
4. Технология изготовления экспериментальной партии сульфатного скандиевого концентрата требует уточнение технологических режимов глубокой очистки с целью уменьшения загрязнения примесными элементами.

Заведующий лабораторией №3,
д.т.н.



Сабирзянов Н.А.

Материально-ответственное лицо,
Старший научный сотрудник



Пасечник Л.А.



Утверждаю:
 Директор по глиноземному
 производству
 БАЗ филиал ОАО «СУАЛ»
 Вайлерг А.В.
 «18» 2015 г.



АКТ

внедрения результатов докторской диссертационной работы
 Пягай Игоря Николаевича «Научные основы комплексной
 переработки шлама глиноземного производства с поглощением
 токсичных печных газов и создание технологии извлечения
 редких металлов»

г. Краснотурьинск,
 Свердловской области

Комиссия в составе:

Начальник службы управления проектами модернизации, к.т.н. Ордон С.Ф.

Начальник службы экологии и качества, к.т.н. Межберг Т.В.

Начальник цеха спекательного производства, Руссо А.О.

Начальник службы технологической поддержки производства, Елякина Е.Н.

составила настоящий акт в том, что результаты диссертационной работы Пягай Игоря Николаевича, полученные в результате проведения длительных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ на участке подготовки шихты (УПШ-1) использованы при проектировании, монтаже, тестовых испытаний и пуско-наладочных работ основных аппаратов опытно-промышленной установки (ОПУ). На этой ОПУ проводились работы по подготовке пульпы красного шлама, тестовые испытания технологических процессов по карбонизации пульпы отвального красного шлама, фильтрации, промывке, гидrolитического осаждения с получением первичного концентрата. Было установлено, что все основные параметры, разработанной технологии реализованной на ОПУ, соответствовали полученному патенту. Определенные партии, произведенного скандиевого концентрата, были переданы для исследования в другие организации. Основная масса первичного концентрата использовались в исследованиях по разработке технологической последовательности переработки первичного скандиевого концентрата для получения технического оксида скандия, пригодного для дальнейшего

использования по назначению. Результаты исследования по разработке блочной технологии переработки красного шлама с получением скандия и других полезных компонентов, имеют важные значения для реального сектора российской экономики, как в плане разработки новых перспективных материалов для авиационной и ракетно-космической отраслей промышленности, так и насыщения рынка востребованным легирующим компонентом. Производство солей скандия также очень важно для получения сложных лигатур на основе перспективных металлов, без использования которых невозможно осуществить заметный шаг вперед в технологии материалов специального назначения.

Основные положения, содержащиеся в диссертационной работе, по карбонизационной переработке пульпы гидрохимического красного шлама, являются инновационными, в дальнейшем предполагается использовать в практической деятельности глиноземного производства по снижению негативного воздействия отвального шлама, а также использования разработанных нововведений при переработке и утилизации основного отхода глиноземного производства.

Подписи членов комиссии:



Ордон С.Ф.
Межберг Т.В.
Руссо А.О.
Елякина Е.Н.