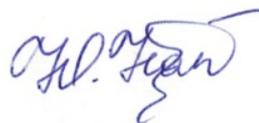


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина»

Институт новых материалов и технологий

Кафедра «Металлургия цветных металлов»



На правах рукописи

Напольских Юлия Александровна

**Селективное извлечение редкоземельных элементов из
отходов глиноземного производства**

2.6.2. Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д-р техн. наук, профессор
Логинова Ирина Викторовна

Екатеринбург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМА НАКОПЛЕНИЯ ОТХОДОВ ГЛИНОЗЕМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ С ПОЛУЧЕНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	13
1.1 Проблемы, сопутствующие переработке бокситов на глинозем	13
1.2 Характеристика сырьевой базы и отходов глиноземного производства	18
1.2.1 Пыль электрофильтров печей спекания бокситов.....	21
1.3 Редкоземельные металлы в отходах и развитии технологий.....	23
1.4 Основные направления переработки отходов глиноземного производства с извлечением редкоземельных элементов	24
1.4.1 Пирометаллургические методы.....	24
1.4.2 Прямое выщелачивание кислотой	25
1.4.3 Предварительная обработка отходов перед выщелачиванием	28
1.5 Комплексная переработка красных шламов.....	29
1.6 Альтернативная технологическая схема комплексной переработки бокситового сырья с получением редкоземельных элементов.....	30
1.7 Выводы по первой главе	33
ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ПРОВОДИМЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	35
2.1 Объекты исследования и стандартные условия их обработки	35
2.2 Методы анализа твердой и жидкой фазы.....	36
2.3 Термодинамические особенности селективного растворения соединений Sc и Fe	37
2.4 Термодинамический анализ протекания реакций.....	38
2.5 Оборудование, материалы и методика исследований по выщелачиванию красных шламов	39
2.5.1 Методика обработки результатов исследований по выщелачиванию.....	40

2.6 Материалы, оборудование и методика исследований по извлечению редкоземельных элементов из продуктивных растворов	42
2.6.1 Методика исследования сорбции и десорбции РЗЭ на ионообменной смоле Puromet MTS9580.....	42
2.6.2 Методика обработки результатов сорбционного извлечения РЗЭ	44
2.7 Выводы по второй главе	46
ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И МЕХАНИЗМОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ВОДНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ.....	47
3.1 Характеристика маггемитового красного шлама.....	47
3.2 Влияние параметров выщелачивания красного шлама на извлечение РЗЭ	51
3.3 Изучение кинетики и механизма выщелачивания Sc из МКШ	53
3.4 Выводы по третьей главе	60
ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И МЕХАНИЗМОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ	62
4.1 Изучение влияния добавки магния на выщелачивание редкоземельных элементов и основных компонентов из предварительно обработанного красного шлама	66
5.2 Кинетика выщелачивания ПЭФ щелочным алюминатным раствором .	70
5.3 Кинетика сернокислого выщелачивания ПЭФ-ВЩ в присутствии катионов магния	77
4.2 Выводы по четвертой главе.....	89
ГЛАВА 5 ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПРОДУКТИВНОГО РАСТВОРА С ПОЛУЧЕНИЕМ РЗЭ-СОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА	91
5.1 Методы выделения редкоземельных элементов из продуктивного раствора	91

5.2 Изучение сорбции редкоземельных элементов на ионообменной смоле Puromet MTS9580	93
5.2.1 Статическая и динамическая сорбция РЗЭ	94
5.2.2 Статическая десорбция редкоземельных элементов.....	100
5.3 Декомпозиция скандийсодержащих растворов.....	102
5.4 Выводы по пятой главе	104
ГЛАВА 6 НОВЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ AL-SC КОНЦЕНТРАТА	106
6.1 Предлагаемая технология переработки бокситов.....	106
6.2 Предварительная оценка экономической эффективности предлагаемой технологии	108
6.3 Выводы по шестой главе	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В настоящее время проблема истощения запасов высококачественных бокситов для производства алюминия и эффективной рентабельной переработки низкокачественного сырья или отходов производства становится крайне актуальной, а создание экологически чистых процессов было признано новым важным направлением в развитии технологий. Такой подход не только направлен на повышение эффективности использования ресурсов, но также уделяет больше внимания сокращению выбросов загрязняющих веществ.

Технологии, доступные в настоящее время для обработки бокситов широко используемыми способами Байера и спекания, не решают проблемы ресурсоэффективности и воздействия на окружающую среду в результате переработки низкокачественного исходного материала с высоким содержанием кремнезема. Кремний при щелочном селективном выщелачивании алюминия (Al) переходит в раствор, взаимодействует с алюминатными ионами ($Al(OH)_4^-$) и образуется гидроалюмосиликат натрия (ГАСН), что существенно увеличивает потребление каустической щелочи и выход нерастворимого остатка – красного шлама (КШ).

Красные шламы ежегодно образуются в количестве 120 млн тонн и содержат потенциально токсичные элементы (ПТЭ, а именно As, Ba, Ni, Zn, Cu, Zr, Pb, Cr, V, Hg и тд.), избыточную щелочь и редкоземельные элементы (РЗЭ).

Актуальной проблему накопления этого сложного по составу токсичного отхода глиноземной промышленности делает отсутствие комплексных эффективных технологических решений по селективному извлечению оставшихся в отходах ценных элементов и РЗЭ и получению их первичного концентрата, без которых существующие технологии не могут быть рентабельными.

Модернизация существующего способа переработки бокситового сырья разработанным и впервые предложенным на кафедре УрФУ методом спекания его с каустической щелочью при температуре 300 °С с последующим выщелачиванием

разбавленными растворами минеральных кислот, обеспечивает глубокую переработку как высококачественного, так и низкокачественного сырья. С точки зрения экологии при внедрении данной технологии отпадает необходимость в хранении красных шламов, т.к. получаемый высокожелезистый кек является потенциальным сырьем для черной металлургии, а одновременное извлечение редкоземельных элементов в коллективный концентрат повышает рентабельность переработки сырья за счет высокой стоимости РЗЭ (в частности стоимости скандия, от 700 \$ за килограмм 99,99 % чистоты Sc_2O_3). Промышленным аналогом исследований техногенного сырья с высоким содержанием РЗЭ может служить пыль электрофильтров (ПЭФ или пыль ЭФ) печей спекания. Пыль ЭФ накапливается в процессе переработки высококремнистых бокситов методом спекания, который приводит к трансформации минералов, вмещающих РЗЭ, и тем самым облегчает последующее выщелачивание. Кроме того, было установлено, что в ПЭФ концентрируются РЗЭ.

Степень разработанности темы исследования

Вопросом утилизации красных шламов в России начали заниматься еще в советские времена. К числу ученых, проводивших исследования по переработке шламов, относятся: Н.С. Шморгуненко, В.И. Корнеев, Л.И. Леонтьев, О.А. Дубовиков, В.А. Утков, М.Г. Яковлев, В.Л. Трушко, В.Ю. Бажин, Н.А. Сабирзянов, И.Н. Пягай, Л.А. Пасечник, Г.Н. Кожевников, Д.И. Смирнов, Т.В. Молчанова, Л.И. Водолазов и многие другие сотрудники высших учебных заведений и научно-исследовательских организаций, таких как СПГУ, ИХТТ УрО РАН, УрФУ, ВАМИ, ИТЦ РУСАЛ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МИСИС и др.

С целью ликвидации шламохранилищ основные направления исследований в настоящий момент в области глиноземной промышленности сосредоточены на:

- 1) использовании шлама для различных целей без изменения его состава;
- 2) извлечении полезных компонентов из лежалого красного шлама.

По существующим технологиям переработки боксита красные шламы получают маложелезистыми и с повышенным содержанием в них щелочи, кремния

и алюминия. В таком виде они малопригодны для их дальнейшей переработки в черной металлургии или будущего извлечения из них других ценных компонентов. Поэтому борьба с существующими шламохранилищами в сложившейся ситуации не решает глобально проблему неукоснительно растущего количества вновь образуемых отходов, но делает перспективной разработку технологий, позволяющих комплексно перерабатывать низкокачественные бокситы, которые вынуждены вовлекать в переработку из-за истощения запасов страны-производители глинозема, особенно такие как Китай и Россия.

Значительное число проведенных в последние годы исследований в области использования красного шлама и извлечения РЗЭ, свидетельствуют с одной стороны о ее важности, а с другой – о трудностях, возникающих при этом, и не позволяющих до настоящего времени найти приемлемого решения.

Целью работы является разработка теоретических основ и технологии селективного извлечения редкоземельных элементов из отходов глиноземного производства, таких как маггемитовые красные шламы (МКШ), полученные методом щелочного низкотемпературного спекания бокситового сырья, и пыли электрофильтров печей спекания бокситов с целью перевода складированных в настоящее время в отвалах РЗЭ в товарные продукты.

Задачи исследования

- Провести сравнительный анализ физико-химических особенностей пылей электрофильтров, маггемитовых красных шламов и продуктов их переработки с применением современных методов анализа, позволяющих выявить новые физико-химические закономерности разрабатываемых процессов;
- Исследовать влияние предварительных операций (кислотное и щелочное выщелачивание, селективное комплексообразование) обработки синтезированного и промышленного высококремнистого алюминийсодержащего сырья на процесс выщелачивания и степень извлечения из него редкоземельных элементов;

– Изучить кинетические и термодинамические особенности исследуемых новых процессов взаимодействия с выщелачивающими реагентами различных компонентов сырья (в частности Sc, Fe, Al, Si) с возможностью их селективного выделения без сопутствующих элементов в отдельные продукты;

– Исследовать возможность выделения скандия и других РЗЭ из разбавленных растворов кислот обработки шлама в полупродукты с целью последующей реализации.

Научная новизна работы

1. Обоснована природа диффузионных затруднений извлечения скандия, вызванных межфазной диффузией и диффузией через слой продукта, который может быть образован минералами железа (гематитом, шамозитом или маггемитом).

2. Установлена зависимость извлечения Al, Fe и Mg от извлечения Sc в раствор выщелачивания шлама. Выявлено, что Mg действует как выщелачивающий агент для извлечения Sc, представленного в красном шламе в легкорастворимой форме на поверхности железных минералов.

3. Впервые показано, что дополнительное введение магния при выщелачивании красного шлама при $pH > 3$ позволяет селективно извлечь скандий и другие РЗЭ в раствор при минимальном соизвлечении Fe, Al и Ti.

4. Впервые показана возможность получения гидроксида алюминия с повышенным содержанием скандия путем декомпозиции щелочно-алюминатного раствора с добавлением скандийсодержащего десорбата.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Обоснован механизм процессов извлечения РЗЭ разбавленными растворами кислот из маггемитового красного шлама переработки бокситов по новому способу спекания и образуемой в печах спекания бокситов пыли электрофильтров, который заключается в фазовом превращении минералов железа

в процессе спекания сырья и высвобождении РЗЭ из твердой матрицы этих минералов, что повышает эффективность извлечения РЗЭ.

2. Разработан новый подход к селективному выделению РЗЭ из отходов глиноземного производства с использованием разбавленных растворов кислот в присутствии магния. Данный подход может быть использован при разработке технологии по переработке алюминийсодержащих отходов с целью извлечения РЗЭ в отдельные продукты.

3. Выведены полуэмпирические уравнения кинетики исследуемых новых процессов взаимодействия различных компонентов глиноземсодержащего сырья с выщелачивающими реагентами, позволившие определить, что лимитирующей стадией является диффузия, а значения кажущейся энергии активации для процесса азотнокислого выщелачивания скандия из маггемитового красного шлама составило $E_a = 19,5$ кДж/моль, для сернокислого извлечения скандия из пыли электрофильтров в присутствии катионов магния после водного и водно-щелочного выщелачивания – 24,98 кДж/моль и 33,19 кДж/моль, соответственно.

4. Получены оптимальные параметры проведения процесса выщелачивания красных шламов в разбавленных растворах кислот (концентрация раствора по кислоте, железу и примесям, температурные режимы и продолжительность процесса), позволяющие повысить селективность и степень извлечения РЗЭ в раствор по сравнению с кислотным выщелачиванием традиционных лежалых красных шламов;

5. На основании экспериментальных данных и теоретических исследований разработана технология комплексной переработки пыли электрофильтров печей спекания бокситов с получением скандиевого гидроксида алюминия, пригодного для получения Al-Sc сплава непосредственно в процессе электролиза.

Методология и методы исследования

Исследования выполнены в лабораторных условиях с применением методов математического планирования эксперимента и компьютерных программ (Microsoft Office, HSC Chemistry, Statistica, Match! 3 и др.).

Для решения поставленных задач использовались аттестованные методы анализа: рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФЛА), рентгеновская дифракция (РФА), электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА), оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и др.

Положения, выносимые на защиту

1. Выщелачивание в разбавленном растворе кислоты при $\text{pH} = 2 - 3,5$ маггемитового красного шлама позволяет селективно извлекать из него РЗЭ;
2. Добавка катионов магния в разбавленный раствор выщелачивания глиноземсодержащего сырья позволяет повысить селективность и извлечение РЗЭ за счет использования повышенного значения pH (3 - 4);
3. Последовательная обработка методами спекание – водное выщелачивание – щелочное выщелачивание пыли электрофильтров позволяет сконцентрировать РЗЭ в ней в 3 - 4 раза;
4. Использование смолы, селективной по отношению к РЗЭ, позволяет сократить количество технологических операций;
5. Применение содового скандийсодержащего раствора в процессе разложения щелочно-алюминатных растворов приводит к осаждению обогащенного по скандию гидроксида алюминия, который может быть непосредственно использован для получения Al-Sc сплавов.

Степень достоверности и апробация

Степень достоверности и надежности данных обеспечиваются использованием современных средств и методик проведения исследований, аттестованных методик измерений. Полученные твердые фазы изучались с применением современных физико-химических методов анализа, позволяющих

определить морфологические, химические и фазовые изменения на нанодисперсном уровне.

Основные положения работы представлены на следующих конференциях:

1. Международная научно-техническая конференция "Пром-Инжиниринг" International Conference on Industrial Engineering (ICIE-2021), г. Сочи 17-21 мая 2021;
2. Международная научно-техническая конференция «Промышленное производство и металлургия» The 16th International Conference on Industrial Manufacturing and Metallurgy (ICIMM 2021), г. Нижний Тагил, 17-19 июня 2021;
3. XV международная конференция «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» имени члена-корреспондента РАН Геннадия Леонидовича Пашкова, г. Красноярск, 6-8 сентября 2022;
4. II международная научно-практическая конференция "Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение" памяти академика Н.П. Сажина (РедМет-2022), г. Москва, 23 – 25 ноября 2022;
5. 40th International Conference and Exhibition ICSOBA, Athens, 9-14 october 2022.

Личный вклад автора состоит в анализе существующих методов переработки и утилизации красного шлама; планировании, постановке и проведении экспериментов; подготовке проб для анализов; обработке результатов экспериментальных исследований, подготовке статей и материалов научных журналов и докладов конференций.

Публикации

Результаты диссертации в достаточной степени освещены в 11 научных работах, в том числе в 8 статьях – в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science (WoS); подана заявка на патент на изобретение РФ.

Структура работы

Диссертация состоит из оглавления, введения, 6 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 120 наименований. Диссертация изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 24 таблицы.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.т.н., профессору кафедры металлургии цветных металлов УрФУ – Логиновой Ирине Викторовне; к.т.н., доценту кафедры – Шопперту Андрею Андреевичу и коллективу кафедры металлургии цветных металлов за помощь в работе над диссертацией.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 20-38-90277\20 «Изучение возможности выделения редкоземельных элементов из отходов глиноземного производства».

ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМА НАКОПЛЕНИЯ ОТХОДОВ ГЛИНОЗЕМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ С ПОЛУЧЕНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1.1 Проблемы, сопутствующие переработке бокситов на глинозем

Современные мировые тенденции вынуждают производителей алюминия пересматривать методы производства и удаления отходов из экономических и экологических соображений.

Темпы мирового производства глинозема с каждым годом неукоснительно продолжают только увеличиваться (рисунок 1.1, [1]). Среди стран, являющихся лидерами в глиноземной промышленности, рост производства в 2021-2022 году наблюдается в Китае, Индии, России и ряде других стран (рисунок 1.2, [2]). Эти три страны так же входят в топ-5 стран по выплавке первичного алюминия вместе с Канадой и ОАЭ. В ОАЭ, запустившей весной 2019 года первый глиноземный комбинат «Al Taweelah» проектной мощностью 2 млн т в год, производство глинозема выросло сильнее всего – на 1,1 млн т [1].

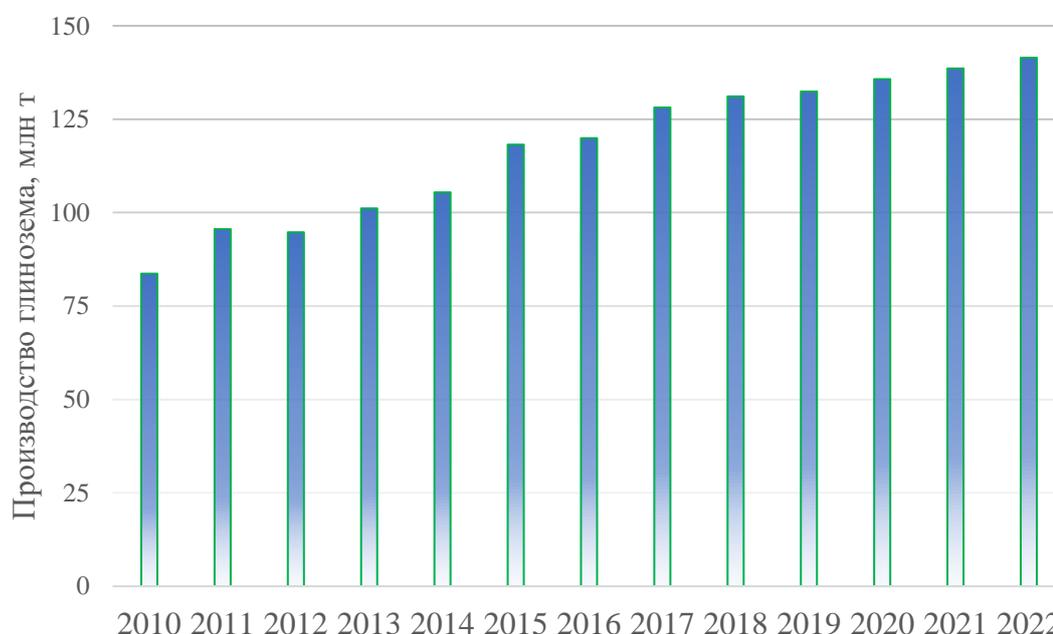


Рисунок 1.1 – Производство глинозема по всему миру с 2010 по 2022 год

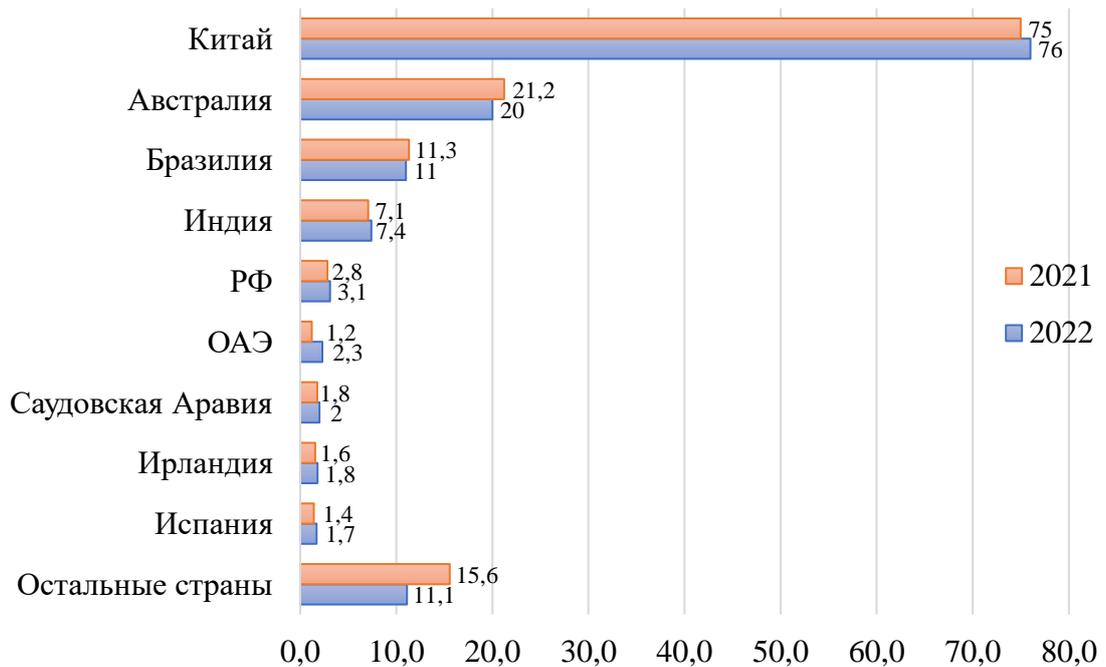


Рисунок 1.2 – Анализ производства глинозема во всем мире в 2021 и 2022 году с разбивкой по странам, млн т

Китай, на чью долю приходится более 50 % мирового производства глинозема и товарного Al, остается неизменным лидером отрасли и за прошедший год произвел около 76 млн тонн глинозема. При этом как правило, для производства 2 тонн глинозема требуется 4 тонны высушенных бокситов (одна из основных алюминиевых руд в мире), что, в свою очередь, обеспечивает 1 тонну первичного металлического алюминия. Количество бокситовых отходов, которое приходится на 1 тонну глинозема, зависит от нескольких параметров и в среднем составляет от 1 до 1,5 тонн [3]. Однако количество этих хвостов на разных заводах намного шире, поэтому на 1 тонну произведенного глинозема могут приходиться отходы в двукратном объеме и более [4]. При этом по прогнозам и оценкам авторов обзорных статей каждый год в отвал направляется 120-175,5 млн тонн бокситового остатка [5,6].

Тем не менее количество образуемых отходов обусловлено не просто ростом объемов производства алюминия для удовлетворения потребностей рынка. Насущная проблема глиноземной отрасли – снижение кремневого модуля (μ_{Si} – массовое соотношение Al_2O_3 к SiO_2) добываемых бокситов и, как результат,

вовлечение все более низкокачественных руд в переработку из-за истощения запасов. Низкокачественным для алюминиевой промышленности признано сырье с кремниевым модулем менее 7 единиц. В результате переработки таких руд страны-производители глинозема вынуждены искать альтернативные источники и, в том числе, рассматривать образуемые хвосты в качестве дополнительного источника алюминия.

Ухудшение качества исходных бокситов, дополненное непрерывным увеличением объемов производства, геометрически увеличивает количество образуемых отходов, проблема накопления и рециклинга – которых давно остро стоит перед всем миром.

Твердые отходы глиноземного производства называют красным шламом (КШ). КШ прежде всего образуется при щелочном (NaOH) автоклавном выщелачивании бокситов по процессу Байера [7]. Степень использования КШ крайне низка из-за высокого содержания Na, Al, Si и Ca, поскольку эти элементы увеличивают расход реагентов во время последующей обработки и затрудняют выделение других элементов с отличающимися свойствами [8]. Традиционно утилизацию осложняет и высокий pH отходов (10,5-13,5), поэтому необработанный красный шлам непригоден к дальнейшей масштабной эксплуатации.

Красный шлам в виде пульпы удаляется из производства гидротранспортом за пределы территории завода, где складировается на шламохранилищах, возводимых намывом. Либо в виде сухого шлама перевозится грузовиками или конвейером к месту складирования, а где-то напрямую сбрасывается в близлежащее море из-за отсутствия земельного участка [5, 9]. Шламохранилища при этом возводятся большого объема (тысячи гектар) и представляют постоянную экологическую угрозу. Высокое содержание токсичных элементов (Na, Cd, Ni, As, Sb, Pb и Cr) и малый размер шламовых частиц (< 10 мкм) приводят к загрязнению почвы, воздуха и воды вокруг [10,11]. Полигоны аккумулируют дождевые стоки, чем создают опасность проникновения ядовитых щелочных стоков в окружающую среду или прорыва дамб шламохранилищ. В случае последнего, можно вспомнить как минимум о двух масштабных катастрофах, разрушивших местные поселения:

в окрестностях венгерского города Айка в 2010 году выплеснулся 1 млн. м³ щелочного красного шлама [10, 12], а в китайской провинции Гуандун в 2015 году в окружающую среду было выброшено 2 млн. кубометров щелочной пульпы (рисунок 1.3) [13].



Рисунок 1.3 – Обрушенные оползнем из красного шлама здания на юге Китая, 2015 г

С тех пор во всем мире произошло еще несколько случаев прорыва плотин, поэтому от службы эксплуатации требуется постоянный контроль над состоянием шламовых полей и обеспечение баланса шламохранилищ по воде и шламу. Поля занимают огромные площади, сотни гектаров земли, которые нередко превосходят площади заводов, а затраты на строительство и содержание каждого шламохранилища исчисляются десятками миллионов рублей. В настоящий момент под шламохранилища на Уральских заводах выведено более 800 га плодородных земель.

В попытках сократить количество КШ на шламовых полях его подвергают вторичному использованию без изменения состава в многообразных областях промышленности (рисунок 1.4 [14-30]). Тем не менее крупномасштабных

применений бокситового остатка с существенным уменьшением его объема известно не так много, кроме незначительного использования в цементной и керамической промышленности. Однако утилизация уже накопленных объемов токсичных отходов такими методами не превышает 10%, следовательно борьба с существующими шламохранилищами путем использования шлама без изменения его состава глобально не решает проблему накопления.



Рисунок 1.4 – Области применения красного шлама

Экономически невыгодное складирование побочных продуктов на полигонах ухудшается отсутствием эффективных технологических решений по селективному извлечению из них оставшихся ценных микро- и макрокомпонентов и получению их первичного концентрата. С учетом ценовой стоимости извлекаемых компонентов и индивидуальных характеристик КШ, концепция объединения существующей технологии с новыми представляется наиболее перспективной в сложившейся ситуации. При этом потенциальная экономическая целесообразность рециркуляции вторсырья будет определяться мировым спросом на отдельные

элементы и их концентрацией в источнике, а также минимизацией затрат, связанных с содержанием отвалов.

1.2 Характеристика сырьевой базы и отходов глиноземного производства

Из многочисленных исследований в отношении бокситовых остатков известно, что индивидуальные особенности КШ зависят от состава исходного боксита, а также от технологии его переработки. Бокситы представляют собой содержащую Al осадочную породу, более 90 % которой во всем мире (преимущественно гиббситового или гиббсит-бемитового типа) перерабатывают по уже упомянутому способу Байера. Извлечение глинозема из гиббситовой руды с низким (< 3 %) содержанием бемита составляет 90 %, тогда как выход из бокситов, богатых бемитом, оказывается ниже 90 % [31]. В России и Китае бокситовая руда относится к высококремнистым и трудно вскрываемым бокситам диаспорового и диаспор-бемитового типа, которые требуют переработки способом спекания, а эффективность извлечения глинозема из них низкая – всего около 85 % [32].

В России более 1 млрд тонн запасов бокситов разведаны и эксплуатируются в северной части, где располагаются три крупных месторождения: Североуральское, Северной Онеги и Среднего Тимана. Состав ключевых компонентов бокситов данных месторождений приведен в сравнительной таблице 1.1. Несмотря на высокое содержание Al_2O_3 , бокситы Североуральского (СУБР) и Среднетиманского (СТБР) бокситовых рудников превосходят бокситы Северной Онеги и остальных перспективных месторождений на территории России, пригодных в основном для переработки по способу спекания. Помимо значительного количества глинозема, бемит и диаспор в составе бокситов, добываемых на Севере России, содержат до 65 % от общего количества скандия в боксите, который является чрезвычайно дорогим редкоземельным элементом (РЗЭ, примерно от 700 до тыс. долларов США / кг для чистоты 99,99 % Sc_2O_3) и представляет наибольший интерес для извлечения среди всех РЗЭ и других ценных металлов в отходах переработки алюминиевой руды. Бокситы – это самая

распространенная алюминиевая руда с высоким содержанием скандия, но такое количество скандия в Al-фазах характерно не для всех стран и объясняется тем, что данные бокситы образовались в основном из ультраосновных магматических пород, богатых Sc [33]. С другой стороны, месторождения содержат до 25 % оксида железа (Fe_2O_3), на который приходится 30 ± 15 % скандия в составе бокситовых минералов [34].

Таблица 1.1 – Химический состав месторождений бокситового сырья Севера России

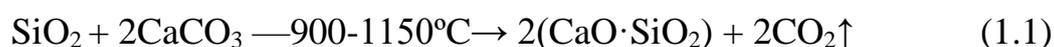
Месторождение	Химический состав боксита, %				μ_{Si}
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Sc_2O_3	
Североуральское	48-54	21-23	2-8	< 0,09	6-22
Среднего Тимана	45-50	до 30%	5-12	< 0,07	3-7
Северной Онеги	51-54	6-9	17-19	< 0,12	3-7

Бокситы СУБР относятся к диаспор-бемитовому типу, где диаспор – основной глиноземсодержащий минерал. Они отличаются высоким содержанием серы и карбонатов, которые присутствуют в виде сидерита (FeCO_3), кальцита (CaCO_3) и несколько реже доломита ($\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$). В бокситах СТБР бемит-шамозит-гематитового типа основным минералом служит бемит, что подтверждено данными спектрального анализа [35]. Бемит – более химически активная форма гидроксида алюминия по сравнению с диаспором. В отличие от Североуральских, бокситы месторождения Среднего Тимана – высокожелезистые, бессернистые, малокарбонатные. Это руда среднего качества с кремневым модулем в среднем 5-7 ед. Низкомодульным бокситам присуще высокое содержание шамозита ($\text{Fe}_4\text{Al}[\text{AlSi}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_6]$), который вместе с каолинитом ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_8$) представляет главные кремнеземсодержащие минералы СТБР, но их содержание сильно колеблется. Минерал-шамозит переходит в красные шламы из бокситов, в частности месторождения Среднего Тимана, и является одним из главных концентраторов редких элементов по мнению разных авторов [36, 37]. Другая отличительная особенность бокситов среднетиманской группы заключается в том,

что основным железосодержащим минералом служит гематит, который также считается минералом-источником редких металлов и скандия, как в бокситах, так и в красном шламе.

На смеси бокситов рудников СУБР и СТБР работают глиноземные заводы Свердловской области – БАЗ (Богословский алюминиевый завод, г. Краснотурьинск) и УАЗ (Уральский алюминиевый завод, г. Каменск-Уральский), использующие комбинированные методы переработки сырья – Байер и спекание. В результате комбинированной переработки заводы обычно хранят оба вида отходов на одном полигоне [38, 39], которые ввиду своей обработки отличаются по составу и свойствам.

Среди общих минералогических фаз, характерных для всех КШ в независимости от происхождения можно назвать основные – бемит, кальцит, гиббсит, гетит, гематит, рутил, анатаз, кварц, реже содалит [40] и второстепенные фазы, такие как гидрогранаты, перовскиты, канкринит [41, 42]. Различие в химическом составе между красным шламом, полученным в результате процесса Байера и процесса спекания, заключается в том, что первый содержит больше Fe_2O_3 , Al_2O_3 и Na_2O в результате щелочной обработки, тогда как последний в основном содержит CaO и SiO_2 . Высокое содержание CaO (до 42 мас. % в шламе) [43] и SiO_2 в процессе спекания необходимо для связывания кремния в малорастворимое соединение по реакции 1.1. Содержание щелочи в спекательных шламах не более 5 мас. % [44].



двухкальциевый силикат

Помимо основного различия в содержании макрокомпонентов Fe, Al, Ca и Si между двумя видами шламов для шламов БАЗ и УАЗ по результатам нейтронно-активационного анализа [45] отмечалось, что уровень редкоземельных элементов (РЗЭ), таких как Sc, Yb, Tb в полученном в результате процесса Байера бокситовом остатке выше, чем в процессах спекания. Однако некоторое различие в

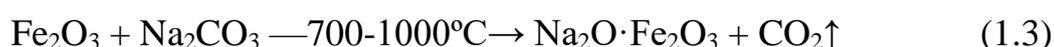
концентрациях при переработке боксита по двум схемам, объясняется различным выходом твердого остатка. При переработке боксита по схеме Байера выход красного шлама составляет около 50 %, по схеме со спеканием – до 70 %, соответственно этому и меняется содержание РЗЭ. К тому же в независимости от распределения РЗЭ они практически полностью остаются в красном шламе как ветви Байера, так и ветви спекания, и за счет меньшего выхода этого продукта по сравнению с содержанием в исходном боксите их содержание в шламе повышается.

1.2.1 Пыль электрофильтров печей спекания бокситов

Помимо шламов в процессе спекания бокситов глиноземные заводы накапливают пыль, которая также является промежуточным и балластным продуктом в глиноземном производстве. Промышленный отход образуется во вращающейся печи, где низкокачественные бокситы спекаются кальцинированной содой с целью превращения глиноземсодержащего минерала в водорастворимый алюминат натрия по реакции 1.2. Железосодержащие и кремнийсодержащие минералы реагируют аналогично с содой с образованием феррита и силиката натрия соответственно (уравнение 1.3-1.4).



алюминат натрия



феррит натрия



силикат натрия

В технологическом процессе, особенно на стадиях сушки и декарбонизации, образуется большое количество мелкодисперсных частиц размером менее 100 мкм (25–40 % с отходящими газами шихты), которые уносятся вместе с выхлопными газами. Для очистки отходящих газов печей от частиц пыли используется трехступенчатая система улавливания (рисунок 1.5). Первая ступень – это пылевая камера, где выпадает в осадок большинство крупных частиц пыли; вторая ступень – циклоны, где частицы пыли среды удаляются из выхлопных газов путем вихревой

сепарации; и заключительная ступень – электрофильтры. На последнем этапе улавливается мельчайшая фракция частиц (менее 20 мкм) с помощью силы индуцированного электростатического заряда.

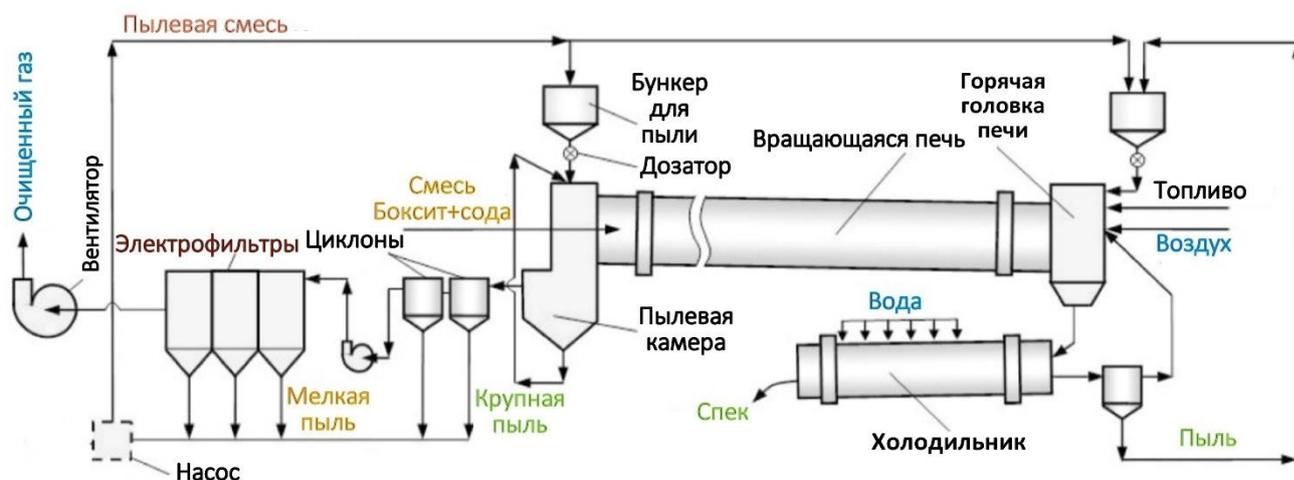


Рисунок 1.5 – Аппаратурно-технологическая схема участка спекания

Удалить всю пыль из технологического процесса невозможно, так как это нарушило бы тепловой баланс печи и значительно усложнило бы перемещение шихты в зоне сушки. С другой стороны, пыль ЭФ оказывает излишнюю нагрузку на систему газоочистки, так как количество циклов прохождения пыли через печь больше, чем через все другие узлы системы. Электрофильтры улавливают только мельчайшие частицы, которые зачастую очень быстро проходят через горячие зоны печи, и процессы спекания остаются незавершенными. В конечном итоге они приобретают заряд электрофильтра и выбрасываются в атмосферу. Кроме того, высокая кратность возврата ПЭФ означает значительные потери вторичного тепла. Доля пыли ЭФ в общей массе пылевозврата составляет до 15%, а это значит, что глиноземные заводы России производят более 30 тыс. тонн пыли ЭФ в год. Пыль печей спекания так же обогащается по РЗЭ, но механизм ее обогащения остается не изученным. Содержание скандия в ней около 50 г/т [46], поэтому из этого промежуточного продукта ежегодно можно получать более 1,5 т скандия и еще больше других редкоземельных металлов.

В работе [47] было показано, что пыль ЭФ может быть высокорекреационноспособной и может быть удалена из процесса с дальнейшим выщелачиванием для извлечения полезных компонентов.

1.3 Редкоземельные металлы в отходах и развитии технологий

Во всем мире КШ признаны одним из концептуальных источников промышленного получения РЗЭ и скандия [48, 49], который, как уже сообщалось, является самым дорогим элементом. Растущий мировой спрос на РЗЭ и их оксиды связан с возможностью их применения [50].

Основными сферами использования элементов являются: магниты, конструкционные материалы, катализаторы для нефтехимии, а также – оптические элементы на их основе. Широкое применение находят соединения церия в производстве шлифовальных и полировальных порошков для обработки линз зеркал и трубок [51] и во всех перечисленных выше областях. Свойство скандия повышать прочность алюминиевых сплавов при низких и высоких значениях температуры, а также способность к свариванию, что позволяет снижать вес конструкций, предопределило его использование в аэрокосмической отрасли. Кроме того, сплавы со скандием можно использовать в автомобиле- и судостроении, или производстве спортивного инвентаря высоких достижений [52].

Помимо этого, алюмо-скандиевые сплавы очень перспективны для применения в такой стремительно развивающейся отрасли, как 3D-печать, а оксиды скандия высокой чистоты применяют в лазерной технике и специальной керамике. В настоящее время внутренняя потребность в скандии составляет не менее полутора тонн в год в пересчете на оксид высокой чистоты. По имеющимся оценкам, мировые запасы скандия в промышленных отходах составляют от 1 до 3 млн т, а полная переработка образующегося в настоящее время бокситового остатка позволяет добывать от 6,6 до 20,4 тыс. т скандия в год. По оценкам «Русал» компания обладает наибольшими в мире запасами скандия в накопленных красных шламах – около 32,5 тыс. тонн. И хотя производство редкоземельных металлов в России вряд ли сможет серьезно подвинуть Китай, доля которого на мировом

рынке РЗЭ составляет 80-90 %, огромные запасы редкоземельного сырья теоретически это позволяют.

1.4 Основные направления переработки отходов глиноземного производства с извлечением редкоземельных элементов

Поскольку, потенциальная экономическая целесообразность рециркуляции отходов, полученных при переработке бокситов по методу Байера и его вариациям, может быть достигнута извлечением редкоземельных элементов в концентрат, вопросу их извлечения посвящено большое количество исследований [53]. Следует отметить, что большинство исследований отделения РЗЭ от продуктов из глинозема сосредоточены на переработке красного шлама, а не пыли ЭФ. Из-за наличия большого числа компонентов, варианты переработки отходов глиноземной промышленности с выделением РЗЭ очень разнообразны, но главным образом сосредоточены на извлечении скандия в связи с тем, что он составляет более 90 % стоимости всех РЗЭ в красном шламе [54].

1.4.1 Пирометаллургические методы

Для комплексной переработки и максимальной утилизации отходов помимо извлечения РЗЭ красные шламы рассматриваются в первую очередь как сырье для доизвлечения глинозема, а в случае байеровских шламов – еще и концептуальное железосодержащее сырье. В исследованиях показано, что содержание железа очень велико (варьируется от 20 до 60 % массы отходов [55]) в некотором виде красного шлама, который также содержит высококачественный скандий [4, 40]. Количество Fe в красных шламах схемы Байера на УАЗе превышает содержание Al более чем в 2 раза и делает вторсырье привлекательным для черной металлургии.

Для удаления железа с получением железных концентратов применяются высокотемпературные пирометаллургические способы обогащения КШ, такие как карботермическое восстановление при температуре до 1200 °С и последующая магнитная сепарация, либо восстановительная плавка при температуре выше 1400 °С с последующими гидротермальными методами [56], поскольку обычные

методы физического разделения не способны отделить оксид железа от красного шлама. Редкоземельные элементы вместе с оксидом алюминия при этом обогащаются в хвостах магнитной сепарации или шлаках восстановительной плавки, откуда уже извлекаются путем кислотного выщелачивания, экстракции или ионного обмена [57, 58, 59].

Несмотря на высокую степень извлечения железа (до 70 %), в настоящее время КШ не рассматриваются как непосредственное сырье для производства чугуна и стали, так как среднее содержание Fe_2O_3 в исходном красном шламе (27–47 % [60]) значительно ниже требуемых концентраций в традиционных железных рудах (> 60 %), а процесс обогащения затруднен большим количеством щелочи и примесей.

Следует отметить, что основным недостатком при комплексной переработке сырья и нерастворимых осадков глиноземной промышленности пирометаллургическими методами является стоимость энергии процессов, обычно протекающих при температуре свыше 1000 °С [58], либо необходимость в предварительной экстракции глинозема [61] при восстановительной плавке для получения шлаков с низкой вязкостью и температурой плавления, или опасность разрушения футеровки плавильных агрегатов воздействием остаточной щелочи. Во избежание последнего необходимы дополнительные операции по усилению изоляции футеровки, либо нейтрализации щелочного шлама.

1.4.2 Прямое выщелачивание кислотой

Традиционный подход в области гидрохимии, в том числе и для комплексной переработки красных шламов, основан на использовании кислот на начальном этапе утилизации. Высокое содержание оксидов Fe, Al, Ca и Ti обеспечивает относительно легкую вскрываемость КШ минеральными кислотами, среди которых наиболее широко применяются азотная [62-65], серная [64-67] и соляная [64-65, 68] кислоты.

Reid и сотр. [62] изучали выщелачивание РЗЭ из канадского КШ водными 0,5–3 М растворами HCl , HNO_3 и H_2SO_4 в области значений температуры 25 – 90 °С

и Т:Ж= 1:15 – 25. Установлено, что степень извлечения скандия и лантаноидов увеличивается с повышением температуры, а максимальное извлечение достигается за 30 мин. Максимальная эффективность выщелачивания достигнута при использовании HNO_3 , а степень извлечения для компонентов – Sc, Nd, Ce, La и Sm, повышалась с увеличением концентрации кислоты, достигая 49, 79, 90, 100 и 40 %, соответственно. Максимальная эффективность выщелачивания Sc, Nd, Ce, La и Sm в случае использования 1,5 М HCl 46, 64, 80, 85 и 66%, а в случае использования 1,5 М H_2SO_4 – 40, 54, 70, 76, 55 и 52% соответственно. Показано, что оптимальным Т:Ж для извлечения Sc и Ln 1,5 М H_2SO_4 при 90 °С является 1:15.

Поиск лучшего растворителя при выщелачивании РЗЭ из отходов греческого боксита авторами Ochsenkuühn-Petropulu и др. [63] показал, что наилучшее извлечение скандия (80 %) и иттрия (96 %) было получено также при выщелачивании в растворе HNO_3 , а за счет селективности процесса и исключения растворения оксидов железа, процесс не нуждается в предварительной обработке.

Недостатком азотной кислоты при выщелачивании является трудность удаления нитрат-ионов. Если твердые остатки промываются избытком воды, образуется большой объем сточных вод с высокой концентрацией нитрат-ионов. Поскольку большинство нитратных солей растворимы, удаление этих ионов из сточных вод путем осаждения является сложной задачей.

Ворга и др. [64] проводили систематические эксперименты по выщелачиванию греческого красного шлама минеральными и даже органическими кислотами, такими как уксусная, метилсульфоновая и лимонная. Результаты показали, что кислота расходуется на нейтрализацию щелочи и растворение алюмосиликатов в красном шламе на начальной стадии выщелачивания, а извлечение РЗЭ увеличивалось с увеличением концентрации кислоты, отношения Ж:Т и времени выщелачивания. Температура выщелачивания не оказала существенного влияния на извлечение минеральными кислотами при низкой концентрации (0,5 N), но при выщелачивании лимонной кислотой извлечение редкоземельных элементов увеличивалось с повышением температуры. Степень извлечения Nd, Dy и Y была выше 80 %, а для La, Ce и Sc она составляла около

70 – 80 % при лучшем выщелачивателе – HCl. В отношении скандия сделан вывод, что он неоднородно распределен по фазам оксида железа, а его выщелачивание в основном контролируется диффузией из внешнего слоя минералов Fe.

В работе [65] авторы проводили извлечение Sc разными минеральными кислотами из австралийских бокситовых остатков, содержащих в масс. %: Fe – 28,4; Al – 11,4; Si – 5,3; Na – 4,8; Ti – 4,5; Ca – 2,0. Содержание скандия в растворах после выщелачивания из КШ водными растворами серной, азотной и соляной кислот достигало 5,53 мг/дм³. Наибольшая степень извлечения скандия (47,6 %) была достигнута в присутствии 1 М раствора серной кислоты при увеличении температуры до 50 °С и уменьшении Ж:Т. Максимальное извлечение серной кислотой лантана и церия из индийского КШ (99,9 %) было зарегистрировано при 3 М H₂SO соотношении Ж:Т = 10 за 1 час при температуре 35 °С и 70 °С, соответственно [66].

При изучении кинетики выщелачивания скандия из китайского КШ 50 % раствором H₂SO₄ было выяснено, что процесс соответствует модели сжимающегося ядра, а реакция выщелачивания в основном контролировалась процессом диффузии через твердую пленку на поверхности частиц КШ. При оптимальных условиях – 90 °С, Ж:Т = 3 в течение 3 ч степень выщелачивания скандия может достигать более 85 % [67].

В процессе, разработанном Orbite Technology Inc., остаток боксита выщелачивают концентрированным раствором HCl (18 – 33 мас. %) в автоклаве при температуре 140 – 170 °С [68]. В этом процессе все компоненты (кроме титана и диоксида кремния) растворяются. Al, Fe и Mg извлекают обработкой раствора газообразным HCl и последующими этапами удаления, а PЗЭ отделяются от выщелачивающего раствора экстракцией растворителем. Некоторые недостатки данного многообещающего метода связаны, в основном, с использованием высококоррозионной HCl, для чего требуются реакторы со стеклянной футеровкой, а также клапаны и трубы из высокоэффективных химически стойких полимеров. Поэтому использование соляной, как и коррозийной азотной кислот, приводит к увеличению капитальных и эксплуатационных расходов. Кроме того, остаток этого

процесса сильноокислый (учитывая очень высокую концентрацию используемой HCl), и его обработка и хранение могут быть затруднены.

1.4.3 Предварительная обработка отходов перед выщелачиванием

Извлечение скандия различными кислотами было очень низким при значениях $\text{pH} > 2,5$ [64, 69, 70], а прямое выщелачивание Sc сильно концентрированными кислотами приводит к растворению различных примесей в продуктивном растворе. Особенно высокое содержание железа в растворе концентрированных кислот затрудняет последующую экстракцию Sc, так как эти металлы имеют сходные физико-химические свойства [64, 71]. Rivera и др. обнаружили, что для высокой степени экстракции скандия необходимо полное выщелачивание оксида железа [54], поскольку Sc в основном связан с минералами Fe в КШ в виде ионов, адсорбированных на поверхности или замещающих другие ионы в твердой матрице [64, 72].

В таком случае повысить эффективность выщелачивания РЗЭ может комбинация предварительной термической обработки и процесса гидрометаллургии. В технологической схеме исследования [73] используют такие селективные стадии, как обжиг ямайского бокситового остатка с H_2SO_4 (сульфатирование) при $700\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим водным выщелачиванием и осаждением. Восстановление Sc с 75 %-ной эффективностью обеспечивается всего за 4 этапа. В дополнение к оксиду скандия, подход позволяет получить смешанный концентрат РЗЭ, выделяя в среднем 88 % всех редкоземельных элементов. Несомненно, эффективный метод кислотного выщелачивания РЗЭ, в том числе и из другого сырья, может быть улучшен предварительной щелочной обработкой на примере материалов, связанных с углем, как показано в [74]. Зависимость извлечения легких или тяжелых РЗЭ от параметров щелочной обработки наблюдалась также в работах [75, 76] на золе уноса угольных электростанций и исследованиях Западного Кентукки № 13 и отходов огнеупорного угля [77].

К сожалению, большинство опубликованных исследований, как правило, сосредоточены только на эффективности восстановления и селективности извлечения элементов без учета затрат на реагенты при разработке технологии.

1.5 Комплексная переработка красных шламов

Результатом большого числа научно-исследовательских работ, направленных на извлечение скандия и других ценных составляющих красных шламов, в некоторых странах стало создание полноценных схем по их переработке.

В Греции Maria Ochsenkühn-Petropoulou и др. [78] разработали на опытной установке способ извлечения скандия из красного шлама с селективным выщелачиванием разбавленной HNO_3 при температуре и давлении окружающей среды. Далее путем ионообмена, нейтрализацией и экстракцией растворителем в водном растворе был получен $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$. О деталях реализации и эксплуатации проектного способа не известно.

В масштабе опытно-промышленной установки на объектах РУСАЛа в Каменске-Уральском [34] внедрена технология получения первичного скандиевого концентрата (до 99 % Sc_2O_3) из бокситовых остатков методом карбонизационной переработки, которая не связана с традиционными экстракционными или сорбционными методиками. В качестве выщелачивающего агента выступает содовый раствор при барботаже CO_2 щелочного раствора. За счет преобразования сильнощелочной среды в карбонатно-гидрокарбонатную снижается pH, а нерастворимый в щелочной среде гидроксид скандия в образующемся растворе формирует карбонатные комплексы. Компанией было заявлено об успешном восстановлении скандия из КШ и старте установки еще в 2021 году, однако очень мало известно о ее производительности и стабильности растворимых карбонатных комплексов, и их концентрирования в продуктивном растворе до момента выделения первичного концентрата. Кроме того, даже при получении чистого скандийсодержащего концентрата, выход скандия при выщелачивании заявлен на уровне лишь около 20 % [79, 80], и даже при применении сорбции в пульпе показатель не превышает 30 - 40 % [81].

1.6 Альтернативная технологическая схема комплексной переработки бокситового сырья с получением редкоземельных элементов

Альтернативным направлением традиционному способу Байера может быть метод, разработанный на кафедре МЦМ, позволяющий разлагать диаспорицебитовые бокситы без применения высокотемпературного автоклавного [4] выщелачивания на основе их низкотемпературного спекания с каустической щелочью и получением особого красного шлама. Такие шламы содержат мало щелочи, много железа и титана, и обладают магнитными свойствами, а, соответственно, иным фазовым составом, что создает условия для получения из него ряда полезных продуктов, в том числе редкоземельных элементов [82]. Снижение количества образующегося алюмосиликата натрия в КШ приводит к снижению химических потерь Al_2O_3 со шламом, т.е. увеличивается выход глинозема в раствор. Предложенная технологическая схема с извлечением РЗЭ из бокситов месторождения Среднего Тимана приведена на рисунке 1.6. Для переработки низкотемпературных шламов в работе применялась последовательность водное – сернокислородное выщелачивание. Результаты химических анализов содержания РЗЭ в обработанном шламе (таблица 1.2) показали, что извлечение компонентов составляет 75 - 90 % при обработке серной кислотой при $pH = 2 - 3$ ед. Единственным компонентом, извлечение которого составило 35 %, был церий [83].

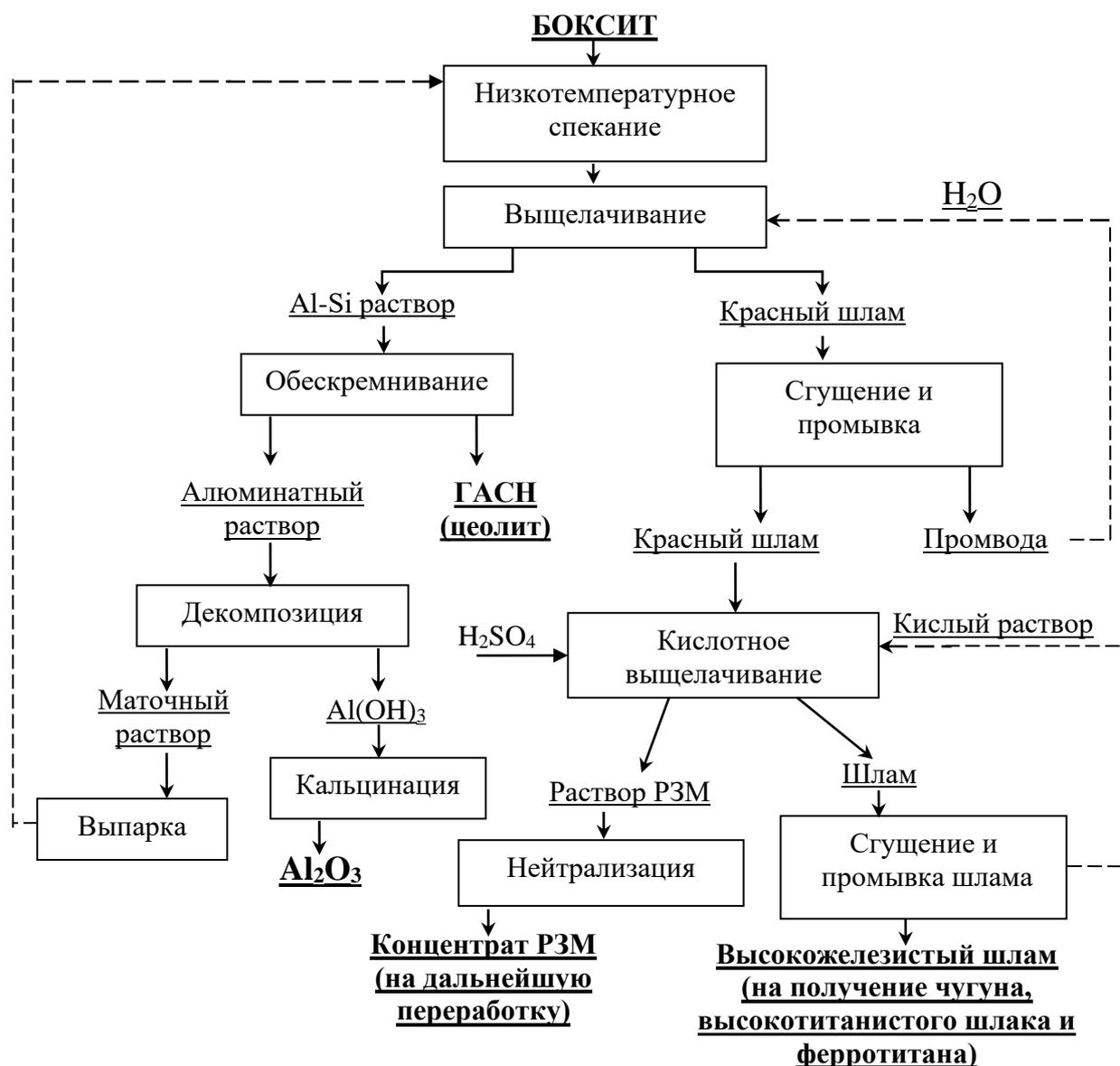


Рисунок 1.6 – Укрупненная технологическая схема предлагаемой технологии переработки бокситового сырья месторождения Среднего Тимана

Таблица 1.2 – Содержание РЗЭ в обработанном разбавленной серной кислотой высокожелезистом шламе, г/т

Sr	Ce	La	Y	Sc	Nd	Nb	Sm	Dy
1085,6	847,7	430,8	241,6	187,5	184,1	54,5	36,4	25,3
Dy	Yb	Er	Eu	Ho	Lu	Tm		
25,3	15,3	15	6,8	5,1	2,3	2,3		

В сильнощелочной среде процесса Байера железо осаждается, а Al и PЗЭ растворяются. Редкоземельные элементы, растворенные из Al-гидроксидов, не остаются в растворе Байера, а либо выпадают в осадок и в виде гидроксида/оксигидроксида ассоциируются с минералами КШ, адсорбируясь на поверхности (предположительно, главным образом гематита, гетита и шамозита), либо включаются в кристаллическую решетку вновь образующихся фаз [34, 84]. Остаточный скандий, химически связанный с железосодержащими минералами бокситов ($30 \pm 15 \%$) вместе с адсорбированным после выщелачивания может быть эффективно извлечен только путем сильнокислотного выщелачивания (при $\text{pH} < 2$) с разрушением кристаллической структуры Fe-содержащих и других минералов. Однако после низкотемпературного спекания и выщелачивания спека водой, скандий и PЗЭ хорошо растворяются даже слабыми растворами серной кислоты, чему, вероятно, способствует разрушение скандийсодержащих железных минералов и образование новых. Согласно проведенным опытам [85, 86], температуры $300 \text{ }^\circ\text{C}$ при спекании достаточно, чтобы превратить железосодержащие минералы КШ в наночастицы маггемита, который становится основной фазой железа в КШ после водного выщелачивания с магнитными свойствами и высокой удельной поверхностью (более $50 \text{ м}^2/\text{г}$) [83]. Новый тип шлама, полученный по описанной технологии, далее в тексте принято называть маггемитовым красным шламом (МКШ).

Выход маггемитового шлама значительно ниже по сравнению с традиционными методами обработки бокситов, а наличие в продукте повышенного содержания железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - 66,93-80,14 \%$) с магнитными свойствами, позволяет отнести его к железосодержащему магнетитовому концентрату, который впоследствии отделения PЗЭ можно использовать в дальнейшем как железосодержащую добавку или сырье при выплавке чугуна в черной металлургии.

Таким образом, при низкотемпературном спекании бокситов с щелочью получен новый тип красного шлама с характеристиками, превосходящими промышленный тип гидрохимического и спекательного шламов. Для продолжения исследований в этом направлении также выбран новый тип отходов процесса

спекания – пыли ЭФ, являющейся балластом печей спекания, но обогащённой по РЗЭ. Механизм обогащения пыли остается неизученным. Изучение физико-химических особенностей пыли ЭФ и возможности ее удаления наряду с переработкой маггемитовых красных шламов позволит не только значительно повысить извлечение Al_2O_3 , Fe_2O_3 и РЗЭ из бокситового сырья, снизить потери щелочи и алюминия с красным шламом, но и решить одну из основных проблем глиноземного производства – комплексности переработки низкокачественного бокситового сырья и отходов его переработки, а также снижения затрат на строительство и содержание шламохранилищ и их негативного влияния на окружающую среду. Такой подход требует поиска новых эффективных способов обработки отходов.

1.7 Выводы по первой главе

В литературном обзоре показано, что красные шламы, полученные после переработки бокситового сырья, являются ценным техногенным отходом, которое на практике складывается на шламовых полях, создавая серьезную экологическую угрозу окружающей среде и занимая огромные территориальные пространства. Предложенные способы переработки красных шламов с получением макрокомпонентов и индивидуальных редкоземельных концентратов глиноземного производства в настоящий момент, как у нас, так и за рубежом практически не реализованы в промышленности. При традиционных методах кислотного выщелачивания редкоземельных элементов их низкое содержание в тонкодисперсном красном шламе или низкая эффективность извлечения в конечный продукт, одновременное извлечение железа вместе с РЗЭ и требующее повышенного расхода кислоты высокое содержание щелочи в исходном КШ делают существующие методы извлечения скандия и РЗЭ из этого вида промышленных отходов нежизнеспособными.

Для достижения экологической безопасности процессов с высоким извлечением редкоземельных элементов и низкой стоимостью необходимо уделять большее внимание оптимизации избирательного выщелачивания скандия для

снижения потребления минеральной кислоты и уменьшения загрязнения, а также разработке или поиску новых материалов, отличающихся высокой селективностью по отношению к РЗЭ и скандию. Более того, с точки зрения нулевых выбросов и полного использования красного шлама, остатки после извлечения скандия должны быть зациркулированы в технологии переработки завода, либо приобретать после обработки необходимые свойства для отправки в дальнейшем на изготовление строительных материалов, керамики и т.д.

В сложившейся обстановке работа направлена на решение проблемы комплексного использования многокомпонентных отходов глиноземной промышленности с выделением редкоземельных концентратов, что сократит количество техногенных отходов и улучшит экологическую ситуацию. Решение глобальной техногенной проблемы накопления и образования отходов относится к одной из задач по научно-технологическому развитию Российской Федерации в рамках противодействия техногенным угрозам.

Следовательно, по результатам анализа технологических решений и разработок, направленных на увеличение эффективности переработки отходов глиноземного производства с извлечением РЗЭ, необходимо:

1. изучить физико-химических свойства получаемого нового красного шлама и пыли электрофильтров, и возможности их выщелачивания с выделением РЗЭ в отдельный продукт;
2. изучить термодинамические и кинетические закономерности и механизмы взаимодействия РЗЭ с компонентами боксита при выщелачивании;
3. установить оптимальные параметры ведения процесса обработки КШ, позволяющих максимизировать извлечение РЗЭ в раствор;
4. разработать принципиально новые и эффективные технологические решения для переработки красных шламов, в том числе, основанные на новых способах переработки бокситов, позволяющие минимизировать отходы глиноземного производства.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ПРОВОДИМЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2.1 Объекты исследования и стандартные условия их обработки

В качестве объекта исследований выбраны маггемитовый красный шлам (далее МКШ), полученный методом спекания со щелочью с последующим выщелачиванием водой бокситов месторождения Среднего Тимана (г. Ухта, Россия), и пыль электрофильтров (ПЭФ или пыль ЭФ) печей спекания Уральского алюминиевого завода (УАЗ, г. Каменск-Уральский), предварительно обработанная аналогичным методом выщелачивания водой, именуемая ПЭФ-В.

Промышленные образцы измельченного боксита Среднего Тимана и пыли электрофильтров для исследований, а также спека бокситовой шихты, были получены на глиноземного заводе в г. Каменск-Уральский, Свердловская область, Россия.

Спекание образца боксита с получением МКШ проводили по разработанной ранее методике [83]. Образец боксита, измельченный до 80 % частиц менее 74 мкм, массой 20 г тщательно перемешивали с навеской NaOH для получения однородной смеси, после чего помещали в керамический тигель объемом 100 см³. Тигель помещали в муфельную печь Тулячка-10П (ЗАО «МИУС», Россия), нагревали со скоростью 10 °С в минуту, далее выдерживали тигель в печи в течение необходимого времени. Стандартные условия щелочного спекания: T = 300 °С, продолжительность спекания 120 мин, массовое отношение боксит/NaOH = 1:1. Полученный спек подвергали исследованию на фазовый состав с последующим выщелачиванием и получением маггемитового красного шлама (МКШ).

Выщелачивание МКШ водой проводили при T = 80 °С, отношении Ж:Т = 3,5 и времени выщелачивания 30 мин. Условия выщелачивания водой исходной навески ПЭФ: T = 90-95 °С и Ж:Т = 10:1 в течение 60 мин. Конечные твердые остатки фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при T = 110 °С.

2.2 Методы анализа твердой и жидкой фазы

Химический состав образцов твердого исследуемого материала в этой и последующих главах анализировали с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФЛА) на приборе Axios MAX (Malvern Panalytical, Нидерланды). Фазовый состав выполнен методом рентгеновской дифракции (РФА) на приборах Дифрей-401 с источником излучения Cr-K α (АО «Научные приборы», Россия) и Rigaku D/MAX-2200 с источником излучения Cu-K α (Rikagu Corp., Япония) с использованием программного обеспечения «Match! 3» (версия 3.12, Crystal impact, Германия) для определения минерального состава. Потери при прокаливании (ППП) определяли путем нагревания образцов от 50 до 1000 °C со скоростью 20 °C/мин с помощью прибора Diamond TG/DTA (PerkinElmer, США).

Фотографии поверхности частиц образцов твердой фазы сделаны при помощи электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) микроанализатором Cameca SX 100 (CAMECA Instruments, Inc., США), оснащенного модулем энергодисперсионного рентгеноспектроскопического анализа (ЭДС) module XFlash 6 (Bruker Nano GmbH, Германия). Морфологию частиц оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) сделаны на приборе JSM-6390 (JEOL, Япония). Определение удельной площади поверхности и распределение частиц по размерам определяли методом БЭТ с помощью анализатора NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, США) и методом лазерной дифракции (ЛД) с использованием SALD-7500 (Shimadzu, Киото, Япония).

Опико-эмиссионной-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС) для растворов на приборе Vista Pro (Varian Optical Spectroscopy Instr., Австралия) определяли содержание микропримесей РЗЭ в исходном сырье и продуктах гидрометаллургической обработки после полного растворения последних в растворе кислот. Содержание макрокомпонентов в продуктивном растворе определяли при помощи атомно-абсорбционного спектрометра Varian AA240FS (Agilent Technologies, США) методом ИСП-АЭС.

2.3 Термодинамические особенности селективного растворения соединений Sc и Fe

Поскольку Fe и Sc обладают сходными физическими и химическими свойствами, высокое содержание Fe в кислотном растворе при последующем выщелачивании усложняет дальнейшее извлечение Sc. Для определения условий возможного селективного растворения соединений Sc и Fe были построены диаграммы Пурбэ для систем Fe-Н-О и Sc-Н-О при 25 °С при разных значениях рН. Расчет диаграмм Eh–рН произведен с использованием программного обеспечения «HSC Chemistry 9.9» (Metso Outotec Finland Oy, Финляндия). Диаграммы систем показаны на рисунке 2.1.

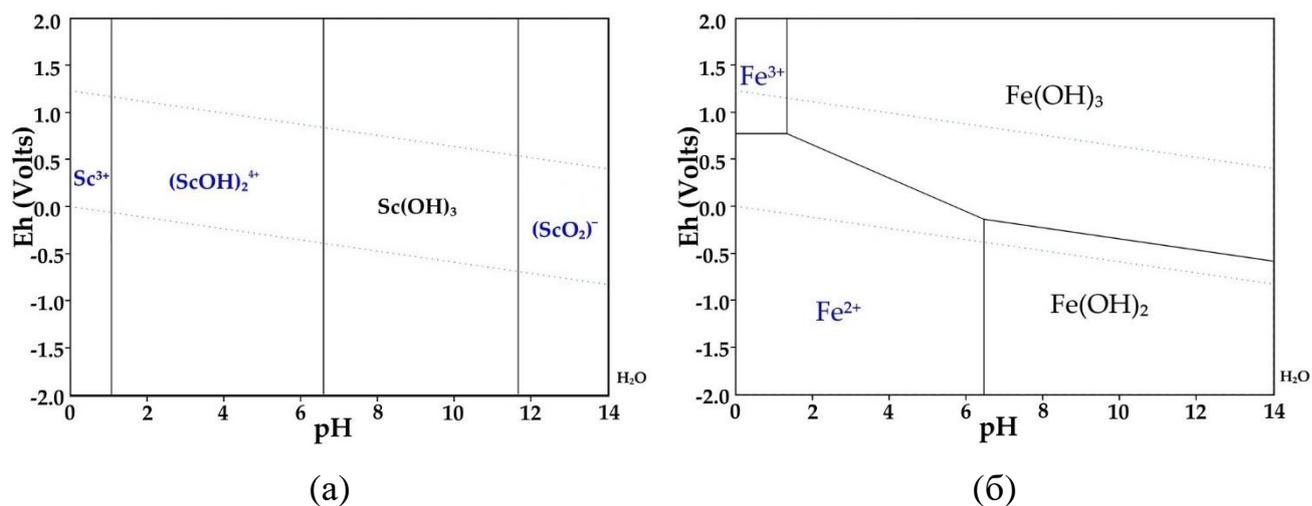


Рисунок 2.1 – Диаграмма: (а) системы Sc-Н-О при 25 °С; и (б) системы Fe-Н-О при 25 °С

При рН от 1,2 до 3 и высоком Eh (> 0,5) начинает выпадать в осадок Fe(OH)₃. В отличие от Fe, Sc начинает выпадать в осадок только при рН > 6. Оптимальный диапазон рН для лучшей селективности извлечения Sc и скорости выщелачивания определен как 2-3,5. Кроме того, следует учитывать кинетику выщелачивания Fe и Sc. В исследовании [69] показано, что извлечение Sc из промышленного отхода при рН > 2,5 незначительно. Таким образом, для полного выщелачивания

Sc необходимо использовать концентрированную кислоту. Использование сильной кислоты приводит к высокому совместному растворению железа.

2.4 Термодинамический анализ протекания реакций

Для установления возможности взаимодействия основных соединений РЗЭ с растворами серной и азотной кислот, используемых в последующих опытах при слабокислом выщелачивании отходов глиноземсодержащего сырья, были рассчитаны значения изменения свободной энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) и логарифмов константы равновесия ($Lg K_p$), по уравнениям реакций 2.1-2.4 при помощи программы «HSC Chemistry». Расчеты представлены на примере скандия как одного из самых значимых среди РЗЭ. Приведенные в таблице 2.1 результаты расчётов показали, что все реакции являются термодинамически вероятными (изменение свободной энергии Гиббса меньше 0).



Таблица 2.1 – Результаты расчётов ΔG и $Lg K_p$ для реакций 2.1-2.4

Номер реакции	40 °С		60 °С		80 °С	
	ΔG , кДж/моль	$Lg K_p$	ΔG , кДж/моль	$Lg K_p$	ΔG , кДж/моль	$Lg K_p$
2.1	-214,763	35,8	-198,072	31,058	-181,011	26,776
2.2	-237,916	39,689	-228,172	35,778	-217,796	32,217
2.3	-280,104	46,726	-265,664	41,657	-251,246	37,165
2.4	-151,628	25,294	-147,882	23,188	-144,015	21,303

2.5 Оборудование, материалы и методика исследований по выщелачиванию красных шламов

Экспериментальные данные по оценке влияния параметров выщелачивания – температуры (T , °C), продолжительности (τ , мин), pH, отношения жидкости и твердого вещества (Ж:Т) и концентрации $MgSO_4$ на извлечение Sc и PЗЭ в раствор были получены из щелочных и разбавленных кислотных растворов. Химические реагенты, использованные в данном исследовании ($NaOH$, $HNO_{3к}$, $H_2SO_{4к}$, $MgSO_4 \times 7H_2O$), были аналитической чистоты, вода была получена с использованием дистиллятора фирмы GFL.

Модельный щелочной раствор был получен путем растворения $NaOH$ в дистиллированной воде. Затем необходимое количество $Al(OH)_3$ растворяли в полученном горячем щелоке для достижения желаемого соотношения $NaOH$ и Al_2O_3 . После полного растворения гидроксида алюминия щелок доводили до необходимой концентрации в каустической щелочи. Алюминатный щелок имел следующий химический состав: Na_2O_k (каустическая щелочь) = 240 г/дм³, Al_2O_3 = 120 г/дм³. Растворы разбавленных азотной и серной кислот готовили путем смешивания $HNO_{3к}$ и $H_2SO_{4к}$ с дистиллированной водой до желаемого значения pH, который поддерживали добавлением 1 М раствора азотной или серной кислоты соответственно. Навеску сухого семиводного сульфата магния растворяли в продуктивном растворе с учетом содержащейся в нем воды и доводили до требуемого объема.

Для проведения исследований процесса выщелачивания навеску красного шлама смешивали с необходимым объемом выщелачивающего раствора в зависимости от Ж:Т с заданной концентрацией необходимого выщелачивающего агента. Выщелачивание красного шлама при атмосферном давлении в растворах щелочи или разбавленных кислот проводили в термостатическом стакане на оснащенной датчиком температуры нагревательной плитке (Daihan Scientific Co Ltd, Korea), а пульпу перемешивали верхнеприводной мешалкой. Выщелачивание алюминатным раствором под высоким давлением проводили в

автоклаве объемом 100 см³. Измерения рН раствора проводили при помощи рН-метра «Марк-901» (ООО «ВЗОР», Россия). Порцию пульпы на анализ отбирали с необходимым интервалом, разбавляли 3 % HNO₃ и измеряли содержание редкоземельных элементов и других компонентов в фильтрате с помощью ИСП - ОЭС. После выщелачивания твердый остаток отделяли от раствора кислоты или щелочи путем фильтрации в воронке Бюхнера. После промывки и сушки твердого остатка в течение 8 ч при T = 110 °С его анализировали с помощью СЭМ-ЭДС, РФА, РФЛА, ЛД и БЭТ.

2.5.1 Методика обработки результатов исследований по выщелачиванию

Степень извлечения элементов рассчитывали по следующему уравнению:

$$\eta_{Me} = C_{Me} \times V \times 100\% / (m \times X_{Me}), \dots \dots \dots (2.5)$$

где C_{Me} – концентрация металла в растворе (мг/дм³), V – объем раствора (дм³), m – масса твердого остатка красного шлама от выщелачивания (кг), X_{Me} – содержание металла в МКШ (мг/кг).

Поиск оптимальных значений каждого из оцениваемых параметров процесса осуществляли с помощью 4-х факторной матрицы планирования с обработкой полученных данных в программе Statistica. Механизм и кинетика выщелачивания были изучены с использованием модели сжимающегося ядра [90] для гетерогенных процессов. Модель сжимающегося ядра (сокращенно МСЯ) предполагает, что лимитирующим фактором скорости выщелачивания может быть поверхностная химическая реакция, либо диффузия через жидкую пленку (внешняя) или диффузия через пористый твердый продукт (внутренняя).

При извлечении РЗЭ из КШ выщелачивающими растворами непрореагировавшая сердцевина частицы (частицы КШ с адсорбированными РЗЭ, т. е. минералами железа, установленными как основная фаза, содержащая РЗЭ в красных шламах) сжимается к центру, оставляя позади инертный твердый

продукт – минералы железа без адсорбированных РЗЭ. Чем глубже проникает реагент, тем толще пористый слой железистых минералов вокруг ядра, в котором все еще содержатся РЗЭ. В конце концов, если минералы железа не растворяются, как это происходит при $pH > 3$, то извлечение РЗЭ из непористого ядра (твердой матрицы) не завершается. Скорость выщелачивания РЗЭ также может быть ограничена внешней диффузией, когда весь реагент, перенесенный на поверхность частицы, сразу же вступает в реакцию. Это связано с тем, что концентрация ионов H^+ относительно низка в случае использования сильно разбавленных кислот. Поверхностная химическая реакция очень редко ограничивает выщелачивание РЗЭ. Однако высокая температура значительно ускоряет скорость выщелачивания минералов железа [91], что приводит к более высокой эффективности извлечения РЗЭ.

Для определения лимитирующей стадии выщелачивания использовались кинетические уравнения модели [92], указывающие на протекание процесса в различных режимах от кинетического до внутридиффузионного. Методом подстановки данных в уравнения МСЯ были получены коэффициент детерминации – R^2 и константа скорости химической реакции – k_c . Уравнения модели, которые больше всего подошли для описания исследуемых процессов, представлены в сводных таблицах вместе со значениями R^2 .

Для дальнейшей оценки лимитирующей стадии процесса выщелачивания был построен график в координатах Аррениуса $\ln k_c - 1000/T$. Для его построения были использованы константы скорости, рассчитанные из уравнений МСЯ. Построение прямой $y = ax + b$ в этой плоскости координат позволило найти коэффициент a , определяющий наклон прямой. Используя уравнение Аррениуса (уравнение 2.6) и зная наклоны прямых, можно получить кажущуюся энергию активации как:

$$k_c = A e^{-E_a/RT}, \dots \dots \dots (2.6)$$

где A – константа Аррениуса, R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль*К), T – температура (К), E_a – кажущаяся энергия активации (Дж/моль).

2.6 Материалы, оборудование и методика исследований по извлечению редкоземельных элементов из продуктивных растворов

2.6.1 Методика исследования сорбции и десорбции РЗЭ на ионообменной смоле Puromet MTS9580

Для исследования извлечения РЗЭ из растворов выщелачивания в данной работе использовали хелатирующую ионообменную смолу Puromet MTS9580, предоставленную компанией Purolite®, поскольку она обладает селективностью к редкоземельным элементам. Эксперименты по статической и динамической адсорбции на смоле проводили на модельных и реальных растворах. Все использованные реактивы были аналитической чистоты. Эксперименты проводили при постоянной температуре 22 ± 2 °С и перемешивании сорбционной системы.

Модельный раствор для экспериментов по адсорбции готовили растворением Sc_2O_3 в разбавленной серной кислоте. Необходимые значения pH доводили добавлением 1 М H_2SO_4 .

Статическую адсорбцию проводили путем смешивания 50 см³ исходного раствора с концентрацией скандия 1–20 мг/дм³ при pH = 3,5 и 0,1 см³ смолы в конической колбе при температуре окружающей среды 25 °С и pH = 3,5 в течение 8 часов. Перемешивание происходило на ротационном лабораторном шейкере PE- 6410 (ГК «Экрос») со скоростью 300 об/мин.

Чтобы оценить влияние, в частности, присутствия катионов магния на адсорбцию РЗЭ в динамических условиях, в раствор добавляли определенное количество $MgSO_4$ и непрерывно перемешивали до полного растворения с помощью лабораторного магнитного смесителя (Daihan). Модельный раствор содержал 24 г/дм³ $MgSO_4$ и 10 г/дм³ Sc для приближения к данным реальных растворов выщелачивания. Динамическую адсорбцию проводили в пластиковой

ионообменной колонке объемом 15 см³. Экспериментальная установка динамического ионного обмена показана на рисунке 2.2. Объем смолы в колонке составлял 2 см³. Скорость пропускания в процессе десорбции задавали с помощью перистальтического насоса LOIP LS-301 (ЗАО «Лабораторное оборудование и приборы», Россия), который подавал исходный раствор снизу ионообменной колонки со скоростью от 2,5 до 7,5 см³/мин. Пробы ионообменной жидкости на выходе из верха колонны периодически отбирали на анализ для оценки остаточного содержания элементов в растворе.



Рисунок 2.2– Схема лабораторной установки сорбции и десорбции РЗЭ в динамических условиях

Кинетику адсорбции РЗЭ на реальном растворе изучали после сернокислого выщелачивания ПЭФ-В в присутствии катионов магния. Раствор готовили выщелачиванием 400 г ПЭФ-В раствором серной кислоты при оптимальных параметрах, определенных в главе 4 (80 °С, $C_{MgSO_4} = 36$ г/дм³ и pH = 3,5 в течение часа).

Насыщенные смолы промывали дистиллированной водой и затем статически десорбировали содовым раствором с концентрацией 200 мг/дм³ NaHCO₃ от 30 мин

до 2-х ч. Равновесные концентрации ионов S_c (мг/дм³) и примесей в образцах растворов измеряли методом ИСП-ОЭС и ИСП-АЭС.

2.6.2 Методика обработки результатов сорбционного извлечения РЗЭ

Сорбционную обменную емкость смолы по S_c рассчитывали по формуле:

$$\text{СОЕ} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V_p}{V_c} \cdot 1000, \quad (2.7)$$

где C_0 – начальная концентрация S_c в растворе, мг/дм³; C_t – концентрация S_c в растворе в момент времени t , мг/дм³; V_p – объём раствора сорбции в дм³; V_c – объём смолы, см³.

Расчет степени десорбции проводили с использованием уравнения:

$$\text{Степень десорбции} = \frac{C_{\text{ме}} \cdot V_p}{V_c} / \text{СОЕ}, \quad (2.8)$$

где $C_{\text{ме}}$ – концентрация металла в растворе, мг/дм³; V_p – объём раствора десорбции в дм³; V_c – объём смолы, см³.

Для количественного описания сорбционного равновесия использованы уравнения двухпараметрических моделей Ленгмюра (уравнение 2.9), Фрейндлиха (уравнение 2.10) и Темкина (уравнение 2.11), которые показаны ниже.

$$Q = \frac{Q_\infty K_L C_p}{(1 + K_L C_p)}, \quad (2.9)$$

$$Q = K_F C_p^{\frac{1}{n}}, \quad (2.10)$$

$$Q = \frac{RT}{K_T} \ln Q_\infty C_p, \quad (2.11)$$

где:

- Q Количество адсорбированных ионов металла, г/дм³
 Q_∞ Предельное количество сорбированного металла, г/дм³
 K_L, K_F, K_T Константы изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина
 C_p Равновесная концентрация металла в растворе, мг/дм³
 R Универсальная газовая постоянная
 T Температура, К

Сорбцию скандия из модельного раствора в динамике для смолы MTS9580 анализировали с использованием моделей MDR (в англоязычной литературе – Model Dose-response или сокращенно MDR) и Томаса в соответствии с уравнениями 4.6 - 4.8: модель MDR (уравнение 2.12), расчет q₀ по константе b модели MDR (уравнение 2.13), модель Томаса (уравнение 2.14). Подгонка данных выполнялась для проскока скандия в программном обеспечении OriginPro с использованием нелинейного регрессионного анализа.

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{F_t}{b}\right)^a}, \quad (2.12)$$

$$q_0 = \frac{bC_0}{m}, \quad (2.13)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K_t Q_0 m}{F} - K_t C_0 t\right)}}, \quad (2.14)$$

где:

C_t, C₀ Концентрация ионов металла в момент t и начальный момент времени соответственно, мг/см³

F_t Кривая проскока

a, b Константы модели MDR

Q₀ Максимальная адсорбционная емкость по Томасу, мг/см³

m Масса смолы, г

K_t Константа Томаса, $\text{дм}^3/(\text{мин} \times \text{мг})$

q_0 Максимальная адсорбционная емкость по MDR, $\text{мг}/\text{см}^3$

Приведенные уравнения (4.3 - 4.8) были линеаризованы для построения изотерм и кривых сорбции в соответствующих координатах. Для оценки сорбции скандия, суммы РЗЭ и других элементов из реальных растворов в динамике на смоле MTS9580 строили графики кривой сорбции в координатах $C/C_0 - V_p/V_{cm}$, где V_p – это объем пропускаемого раствора, а V_c – объем смолы.

2.7 Выводы по второй главе

На основании методики проводимых исследований и термодинамического анализа можно сделать следующие выводы:

1. Работа выполнена с использованием теоретических и экспериментальных методов исследований. Для теоретических методов использовались термодинамический анализ и расчёты изменения энергии Гиббса. Экспериментальные методы для исследования кинетики, установления механизма выщелачивания и поиска оптимальных параметров выполнены с помощью модели сжимающегося ядра, построения поверхностей отклика, а также для описания процесса сорбции использовались модели Легмюра, Фреиндлиха, Томаса и др.

2. В работе применялись современные методы физико-химических анализов, такие как рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноспектральный анализ (РФЛА), электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМА), оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и др.

3. Теоретическую возможность растворения соединений скандия показали расчёты изменения свободной энергии Гиббса и логарифмов констант (изменение свободной энергии Гиббса < 0).

4. Анализ диаграмм Пурбэ для изучаемых гетерогенных систем позволил определить условия возможного селективного растворения соединений Sc и Fe. Оптимальный диапазон pH для лучшей селективности извлечения Sc и скорости выщелачивания определен как 2 - 3,5.

ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И МЕХАНИЗМОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ВОДНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

3.1 Характеристика маггемитового красного шлама

Химический состав необработанного боксита текущего производства УАЗ и полученного из боксита МКШ после последовательной обработки методами спекание - водное выщелачивание представлены в таблицах 3.1 и 3.2 соответственно.

Таблица 3.1 – Химический состав исходного боксита Среднего Тимана

Основные компоненты, масс. %								ППП	μ _{Si}
Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	TiO ₂	CaO	CO ₂	MgO		
51,00	25,36	2,38	4,44	2,84	0,62	0,60	0,33	11,15	11,49

Таблица 3.2 – Химический состав МКШ

Основные компоненты, масс. %										ППП
Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	MgO	CO ₂	CaO	ZrO ₂	
65,50	7,79	6,02	5,04	1,29	0,78	0,75	0,65	0,39	0,26	11,52
Микропримеси, мг/кг										
CeO ₂		La ₂ O ₃		Nd ₂ O ₃		Nb ₂ O ₅		Sc ₂ O ₃		Y ₂ O ₃
862		365		322		241		212		196

Как видно из таблиц КШ спекания-выщелачивания содержит большое количество Fe и низкое количество Na, Al и Si по сравнению с промышленными образцами. На рисунке 3.1 показана рентгенограмма МКШ, где практически все железо представлено в виде маггемита (γ -Fe₂O₃). Последний образуется в результате гидролиза феррита натрия (NaFeO₂), который является основной фазой железа в продукте спекания: $\text{NaFeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Некоторое количество гематита (Fe₂O₃) и шамозита ((Fe²⁺Mg)₅Al(AlSi₃O₁₀)), основных фаз железа в исходном боксите, все еще можно увидеть в маггемитовом красном шламе.

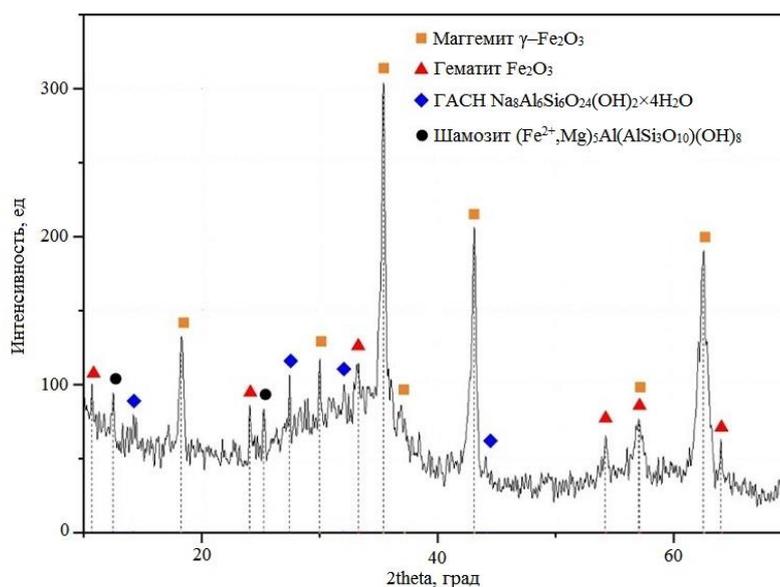


Рисунок 3.1 – Рентгенограмма МКШ, полученного в результате спекания боксита со щелочью и последующего водного выщелачивания

Как было сказано во введении, наиболее ценным РЗЭ в красном шламе считается скандий, который в красном шламе чаще всего ассоциирован с минералами железа. Для изучения ассоциации Sc с основными компонентами (Fe, Si, Ca и Mg) был проведен электронно-зондовый микроанализ поверхности частиц МКШ (рисунок 3.2). Карты распределения элементов на поверхности МКШ подтверждают, что Sc в большей степени связан с Fe_2O_3 , чем с другими минералами.

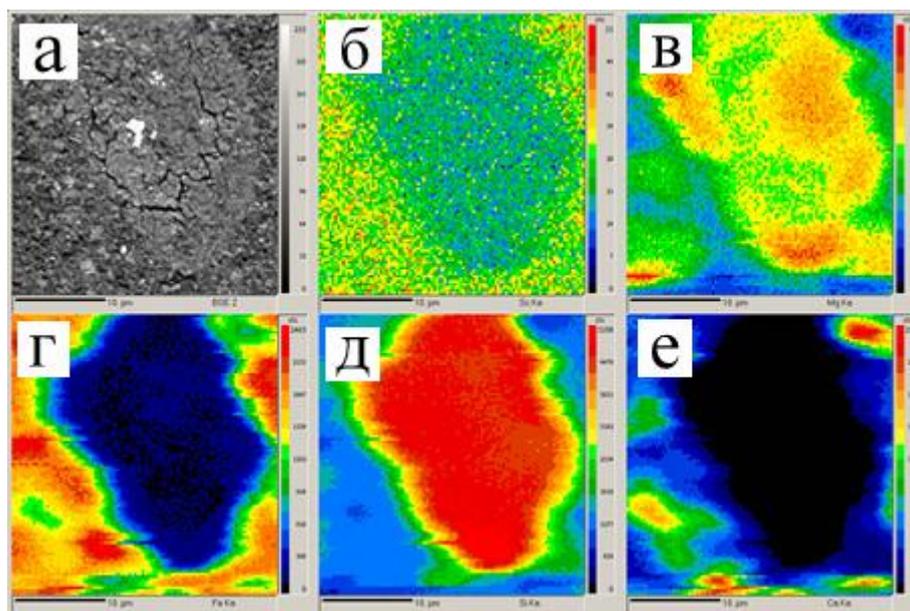


Рисунок 3.2 – Результаты ЭЗМА поверхности частиц МКШ.

Микрофотография поверхности МКШ (а) и карты распределения элементов: скандия (б), магния (в), железа (г), кремния (д), кальция (е)

На рисунке 3.3 показаны СЭМ-изображения маггемитового красного шлама, промышленного лежалого красного шлама (ЛКШ) Уральского глиноземного завода. На рисунке видно, что МКШ состоит из мелких частиц примерно одинакового размера в несколько микрон или меньше. Частицы промышленного ЛКШ гораздо крупнее; этот остаток состоит из частиц разного размера (0,2-5 мкм).

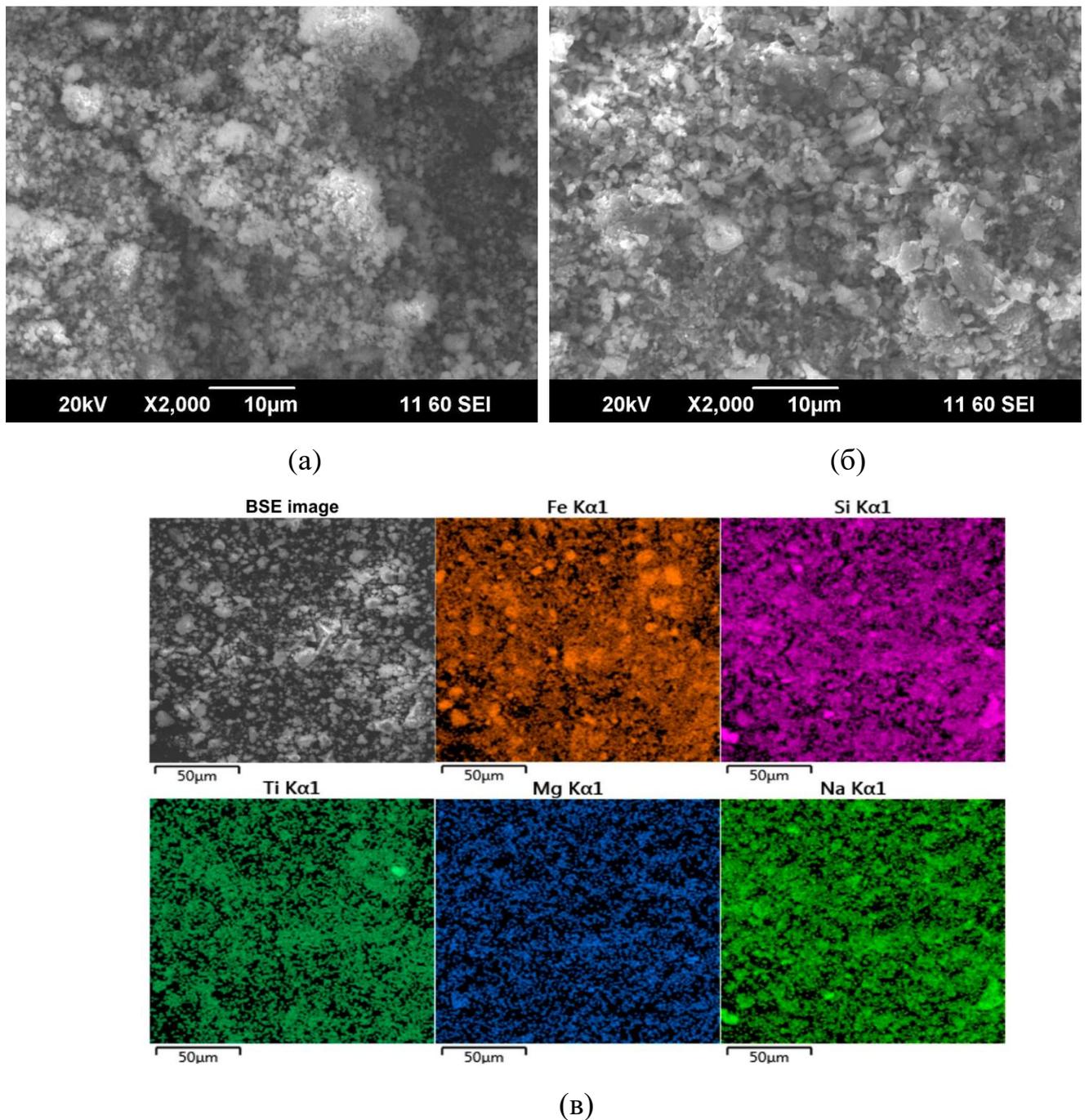


Рисунок 3.3 – СЭМ-ЭДС микрофотографии: (а) МКШ, (б) ЛКШ и (в) карты распределения элементов (Fe, Si, Ti, Mg и Na)

Отображение МКШ в формате ЭДС показывает, что распределение элементов равномерно. Однако частицы с высокой концентрацией железа встречаются чаще. Ассоциация Na с Si указывает на то, что Na в МКШ представлен в гидросодалите; распределение магния однородно.

3.2 Влияние параметров выщелачивания красного шлама на извлечение РЗЭ

Для оценки параметров, кинетики и механизма выщелачивания КШ на извлечение Sc процесс проводили в растворе азотной кислоты, поскольку другими авторами [62] было показано, что степень извлечения Sc в случае азотнокислого выщелачивания была выше на $\sim 10\%$ по сравнению с выщелачиванием серной кислотой при той же концентрации и температуре.

Выщелачивание МКШ в разбавленной азотной кислоте (HNO_3) проводили следующим образом. Навеску МКШ – 10, 15 или 20 г смешивали со 180 см^3 дистиллированной воды, затем с 20 см^3 HNO_3 раствор с заданной концентрацией добавляли в соответствии с массой образца МКШ и желаемым pH. Согласно термодинамическим исследованиям, оптимальный диапазон pH для лучшей селективности извлечения Sc и скорости выщелачивания определен как 2-3,5. pH раствора поддерживали путем постоянного добавления раствора 1 М HNO_3 .

Данные азотнокислого выщелачивания красного шлама на примере МКШ представлены на рисунке 3.4. В эксперименте оценивали влияние температуры (T , $^\circ\text{C}$), продолжительности (τ , мин), pH и отношения жидкости и твердого вещества (Ж:Т). Исследуемые параметры варьировали в диапазоне 10-90 минут, pH = 2-3,5 и температуре – 60-80 $^\circ\text{C}$. Результаты поиска оптимальных значений с помощью 4-х факторной матрицы планирования обработаны в прикладном пакете программ Statistica, которые представлены в виде поверхностей отклика для образцов МКШ (рисунок 3.4 а,б,в). Для оценки стандартизированного влияния каждого из исследуемых параметров на экстракцию Sc построена Диаграмма Парето.

Как показано на рисунке 3.4а, извлечение Sc увеличивается на 10-15 % с увеличением времени от 10 до 90 минут при всех значениях температуры. Потенциальное увеличение извлечения Sc на 12 % после 90 минут выщелачивания достигается за счет повышения температуры с 60 до 80 $^\circ\text{C}$. Из графиков следует, что низкое влияние температуры и времени выщелачивания на поздней стадии

(когда извлечение превышает 50 %) может быть признаком диффузионного режима процесса (низкая скорость диффузии реагента к поверхности реакции через жидкую пленку или слой продукта).

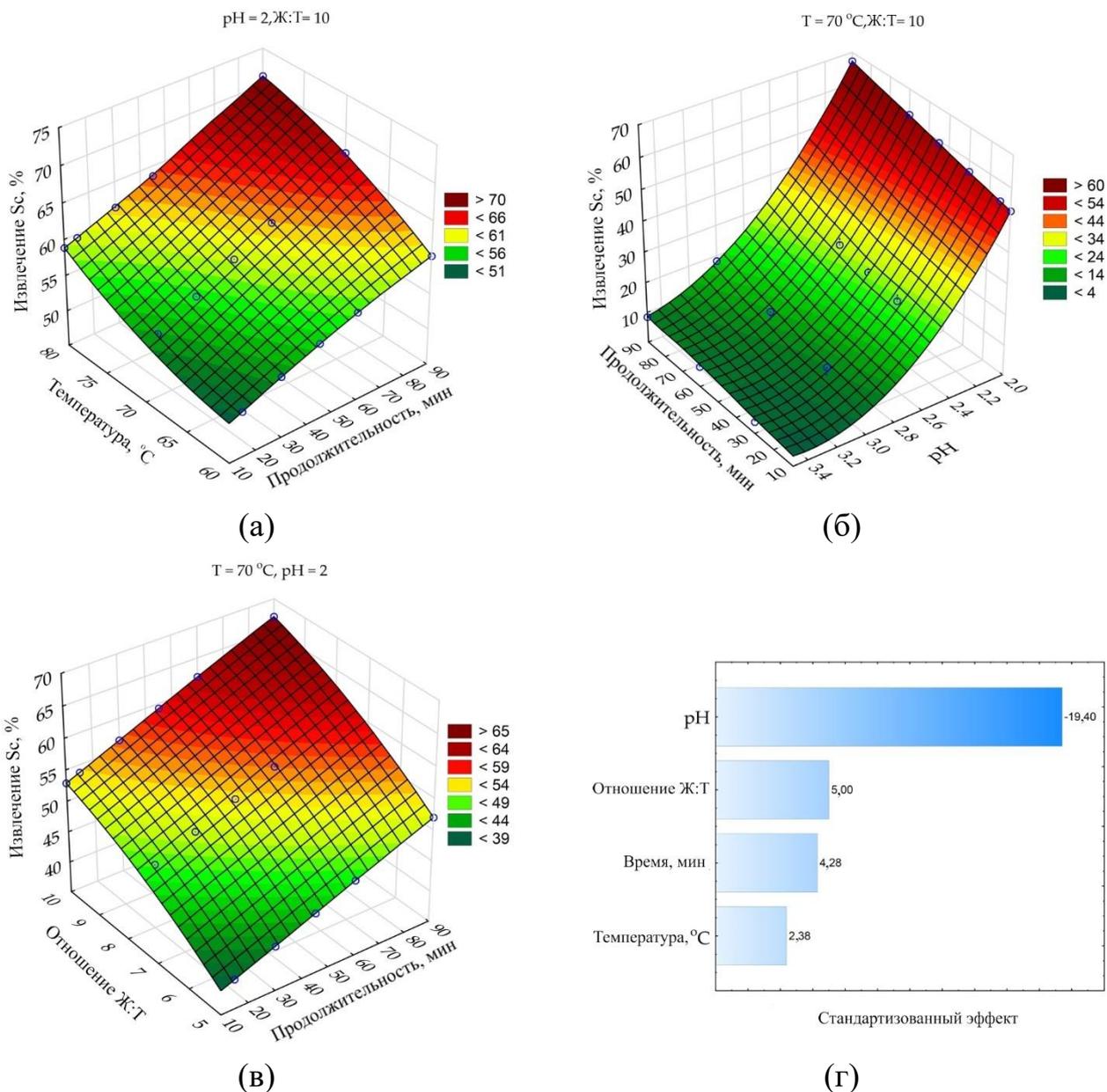


Рисунок 3.4 – Поверхности отклика для: (а) влияния температуры и продолжительности на извлечение Sc; (б) влияния продолжительности и pH на извлечение скандия; (в) влияния продолжительности и отношения Ж:Т на извлечение скандия; (г) диаграмма Парето стандартизированных эффектов

Влияние рН на извлечение Sc из МКШ показано на рисунке 3.4б. Несмотря на продолжительность выщелачивания, при высоком рН = 3-3,5 извлечение Sc было ниже 20 %, но при снижении рН до 2-2,5, степень извлечения скандия значительно возрастала. Снижение рН с 3,5 до 2 приводило к увеличению извлечения Sc примерно на 60 % после 90 минут выщелачивания при $T = 70$ °С. Следовательно, поддержание рН ниже 3 имеет важное значение для получения высокой степени извлечения скандия из МКШ. Повышение отношения Ж:Т с 5 до 10 также приводит к увеличению извлечения Sc на 18 % после 90 минут выщелачивания при $T = 70$ °С (рисунок 3.4в). Это может быть связано с большим количеством свободной кислоты, которая более охотно вступает в реакцию с соединениями Sc. Диаграмма Парето (рисунок 3.4г), где приведен стандартизированный эффект каждого параметра, подтверждает вышеприведенные наблюдения. Таким образом, влияние отношения Ж:Т и продолжительности процесса выщелачивания в 4 раза ниже, чем влияние рН. При этом стандартизированный эффект температуры в два раза ниже, чем продолжительность выщелачивания. Данные о важности контролирования в первую очередь значения рН согласуются с данными выщелачивания ПЭФ-В.

3.3 Изучение кинетики и механизма выщелачивания Sc из МКШ

Значительное влияние отношения Ж:Т и низкое влияние температуры на извлечение Sc может указывать на то, что диффузия является лимитирующей стадией процесса выщелачивания. Однако после 10 минут выщелачивания степень извлечения Sc превышает 50 % при рН 2. Следовательно, в начальное время химическая реакция также может являться лимитирующей стадией процесса, и для подтверждения этого была изучена кинетика процесса в первые 5 минут выщелачивания.

Механизм и кинетика выщелачивания изучены с использованием кинетических уравнений модели сжимающегося ядра (МСЯ), представленных в таблице 3.3. Результаты подстановки экспериментальных данных в каждое уравнение из таблицы 3.3 для 30 минут представлены на рисунке 3.5а, а для

уравнения 3.3 из таблицы 3.3 в первые пять минут протекания процесса показаны на рисунке 3.5б. Наиболее высокие значения коэффициента корреляции – R^2 , в таблице 3.3 выделены жирным шрифтом.

Таблица 3.3 – Результаты подстановки экспериментальных данных азотнокислого выщелачивания МКШ в различные уравнения сжимающегося ядра

№	Уравнения МСЯ	Результаты подстановки (R^2)				
		60 °C	65 °C	70 °C	75 °C	80 °C
3.1	$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_1\tau^*$	0.957	0.950	0.940	0.935	0.921
3.2	$1 - (1 - X)^{1/3} = k_2\tau$	0.733	0.724	0.712	0.706	0.687
3.3	$1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = k_3\tau$	0.982	0.980	0.974	0.974	0.967

* X – это степень извлечения скандия в раствор в момент времени t ; k_i – это соответствующая константа скорости

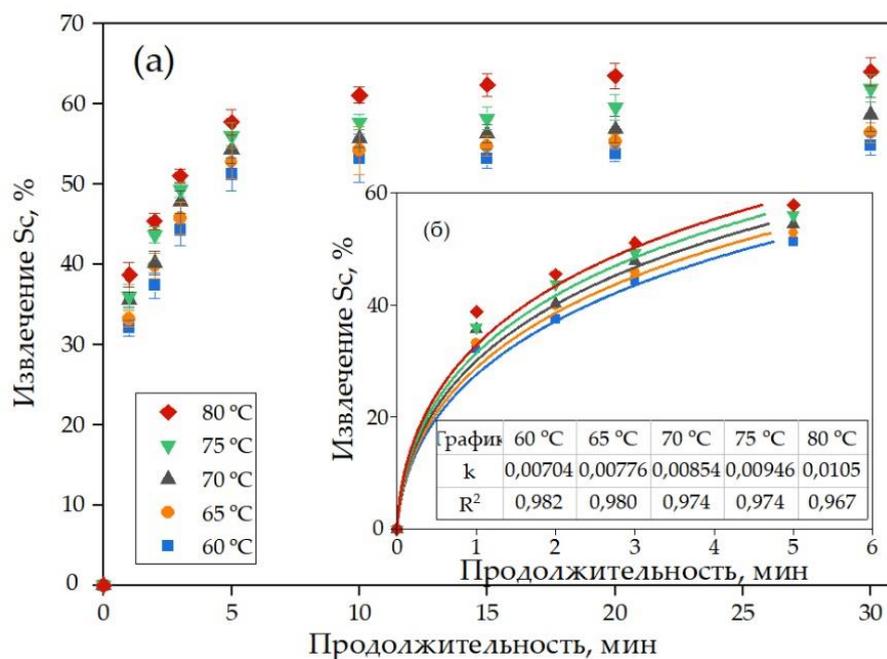


Рисунок 3.5– Зависимость извлечения скандия от: (а) температуры и продолжительности процесса в интервале 0-30 минут при рН = 2; (б) температуры и продолжительности процесса в интервале 0-5 минут при рН = 2 и результаты подстановки экспериментальных данных в уравнение 3.3

Как видно по данным из рисунка 3.5 и таблицы 3.3, уравнение для кинетического режима (уравнение 3.2) меньше всего подходит для описания

кинетики выщелачивания Sc, поскольку R^2 составляет $< 0,8$ для всех значений температуры. Новая модель сжимающегося ядра (уравнение 3.3) имело наибольший R^2 . Эта модель предполагает, что межфазная диффузия и диффузия через слой продукта являются лимитирующими стадиями процесса выщелачивания.

Для дальнейшей оценки кинетики процесса рассчитали константы скорости, показанные на рисунке 3.5б, путем построения графика в координатах $\ln k - 1000/T$ (рисунок 3.6) и последующего расчёта кажущейся энергии активации.

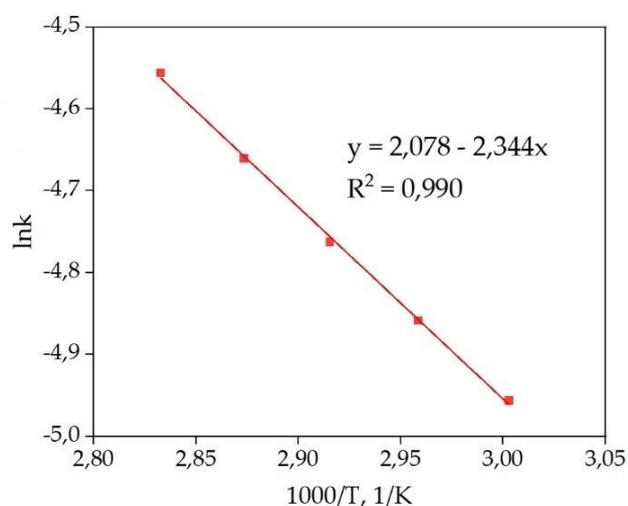


Рисунок 3.6 – Зависимость $\ln k_c$ от $1000/T$ (координаты Аррениуса) для извлечения скандия из МКШ при 60-80 °С и $pH = 2$

Полученное значение кажущейся энергии активации составило 19,5 кДж/моль. Модель сжимающегося ядра и значение энергии активации подтверждают, что диффузия реагента к реакционной поверхности, скорее всего, является лимитирующей стадией процесса выщелачивания Sc разбавленными растворами кислоты. Слой продукта, который может препятствовать диффузии реагента к реакционной поверхности, может являться гематитом или шамозитом, которые не прореагировали с NaOH (рисунок 3.1) и остаются инертными при выщелачивании разбавленными растворами ($pH > 2$). Хотя очень мелкие частицы маггемита (менее 1 мкм, рисунок 2.5а), с высокой удельной площадью поверхности

и пористостью, также могут быть слоем продукта, который снижает скорость диффузии, поскольку они также инертны при таком pH.

Для изучения механизма процесса выщелачивания были проведены эксперименты, показывающие зависимость извлечения Al, Mg и Fe от извлечения Sc (рисунок 3.7). Экспериментальные данные были подвергнуты линейному и нелинейному моделированию с использованием полинома 3-го порядка и функции Больцмана. Последняя дает сигмоидальную кривую и хорошо подходит для характеристики процессов с резким увеличением значений функции. Для описания зависимости извлечения Al от извлечения Sc лучше подходит ($R^2 = 0,992$) функция Больцмана вида $y = 81 + (1,3 - 81,0)/(1 + \exp(x - 34,9)/1,2)$. Это можно объяснить тем фактом, что почти весь Al в МКШ содержится в ГАСН (рисунок 3.1). Гидросодалит начинает растворяться при $\text{pH} < 2$, в результате наблюдается значительное увеличение степени извлечения Al. Согласно рисунку 3.2, количество Sc, связанное с алюмосиликатами, невелико. В работах Петраковой и др. [81] показано, что 30 % скандия в лежалом КШ связано с ГАСН, а значит увеличение растворения ГАСН также может повысить степень извлечения скандия.

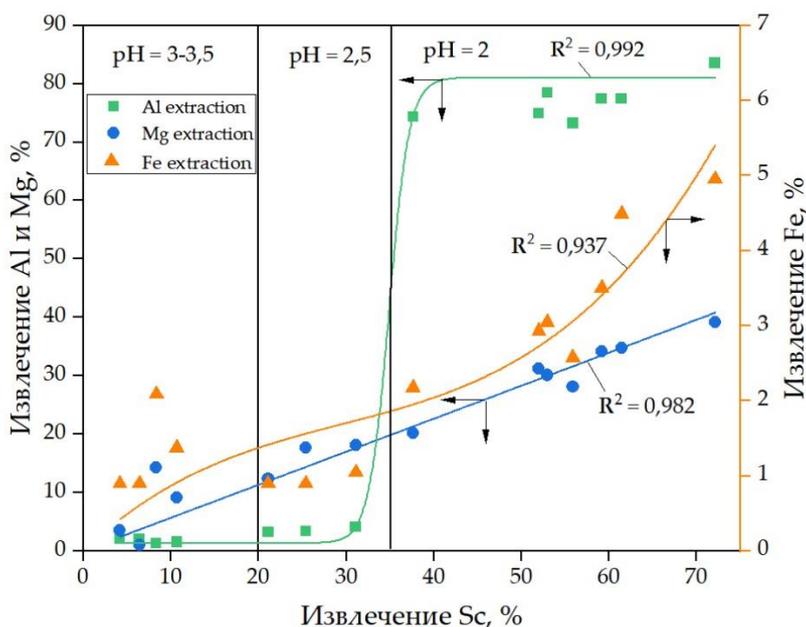


Рисунок 3.7 – Зависимость извлечения Al, Mg и Fe от извлечения Sc и результаты подстановки экспериментальных данных в различные уравнения при $\text{pH} = 2-3,5$

Согласно анализу ЭЗМ (рисунок 3.2) и данным азотнокислого выщелачивания красного шлама, Sc в основном ассоциирован в твердом остатке с железосодержащими минералами. Кроме того, в МКШ после выщелачивания водой высокая удельная площадь поверхности ($> 50 \text{ м}^2/\text{г}$ вместо $10\text{-}20 \text{ м}^2/\text{г}$ для ЛКШ), поэтому Sc преимущественно адсорбируется на поверхности образовавшегося маггемита в шламе. Следовательно, выщелачивание РЗЭ из такого типа сырья должно быть более эффективным. При $\text{pH} > 2$, когда извлечение Sc было ниже 50 %, извлечение Fe составляло менее 3 %, но когда извлечение Sc увеличивается до 60-70 %, извлечение Fe увеличивается в два раза. Это можно объяснить следующим образом. Гематит и шамозит, оставшиеся в МКШ (рисунок 3.1) для извлечения Sc должны быть вскрыты при более низком pH, что приводит к увеличению извлечения как железа, так и самого скандия. В результате, полиномиальная кривая ($y = 0,111x - 0,003x^2 + 3,117 \cdot 10^{-5}x^3$) лучше всего подходит ($R^2 = 0,937$) для описания зависимости извлечения Fe от извлечения Sc, как показано на рисунке 3.7. Спекание со щелочью при помощи микроволновой печи и спекание при более высоких температурах могут улучшить извлечение Sc из непрореагировавшего гематита и шамозита за счет получения однородного продукта, в котором все минералы железа превращаются в новую фазу с выделением РЗЭ из их твердой матрицы.

Следует отметить, что зависимость извлечения Mg от извлечения Sc оказалась линейной ($y = 0,565x$, при $R^2 = 0,982$). Это означает, что извлечение Sc связано с извлечением Mg при всех значениях pH. Однако, согласно анализу ЭЗМ (рисунок 3.2), распределение Sc плохо коррелирует с распределением Mg. В работах ученых из Китая – He Q. и др. [93] и Xiao Y. и др. [94, 95] показано, что извлечение адсорбированных редкоземельных элементов и скандия на поверхности некоторых видов руд может быть осуществлено растворами MgSO_4 с концентрацией $12\text{-}36 \text{ г}/\text{дм}^3$ даже при $\text{pH} = 4$. При этом на первом этапе Mg переходит в раствор в катионной форме, затем Mg^{2+} начинает действовать как выщелачивающий агент РЗЭ. Можно предположить, что после спекания со

щелочью с последующим водным выщелачиванием большее количество Sc в МКШ представлено в адсорбированной форме, и, следовательно, его извлечение будет линейно зависеть от извлечения Mg. Хотя содержание Mg в МКШ кислотного выщелачивания составляло ~0,8 масс. % (таблица 3.2), но это все равно более чем в 40 раз превышает содержание Sc. В результате содержащегося в кислотном растворе Mg достаточно для выщелачивания более 70 масс. % Sc.

Химический состав красного шлама после селективного выщелачивания в азотной кислоте при оптимальных условиях извлечения скандия в раствор (pH = 2, T = 70 °C, Ж:Т = 10 и продолжительности – 30 минут) представлены в таблице 3.4. Содержание Fe₂O₃ в твердом остатке после извлечения Sc составило >76 мас.%, а содержание Na₂O было ниже 1 мас.%. Высокое содержание наночастиц маггемита с высокой удельной поверхностью (>50 м²/г) и малое количество других примесей определяют его возможную адсорбционную, ионообменную, каталитическую и магнетистическую функции, как было показано в статье [96]. При этом извлечение скандия в раствор выросло в 2 раза по сравнению с исходным сырьем (таблица 3.2).

Таблица 3.4 – Химический состав кека МКШ после азотнокислого выщелачивания при pH = 2, T = 70 °C, Ж:Т = 10 и τ = 30 мин.

Основные компоненты, масс. %										
Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	MgO	CO ₂	CaO	ZrO ₂	ППП
76,3	8,87	6,80	1,41	1,5	0,9	0,66	1,05	0,23	0,25	1,59
Микропримеси, мг/кг										
Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅					
110	20	904	156	76	201					

После фильтрации выщелачивающий раствор содержал 8 мг/дм³ Sc и большое количество других РЗЭ в присутствии относительно низких концентраций примесных элементов, таких как Fe, Al, Ti, Ca и т.д. (таблица 3.5). Низкая эффективность извлечения Ce, Nd и Th может быть объяснена образованием

нерастворимых соединений при высоких значениях pH и Eh, как было показано Lin P. и др. [97].

Таблица 3.5 – Степень извлечения и содержание в растворе основных элементов и РЗЭ после азотнокислого выщелачивания при pH = 2, T = 70 °C, Ж:Т = 10 и τ = 30 мин.

Элемент	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Na	La	Y	Nd	Ce	Sc	Nb
Извлечение, мас. %	2,90	77,1	6,6	53,2	27,3	18,0	65,0	91,6	43,2	14,0	57,5	34,7
Сме, мг/дм ³	1330	2050	394	191	157	132	26	18	15	13	8	7

На основании полученных данных предложен механизм селективного выщелачивания РЗЭ на примере скандия из красных шламов, который представлен на рисунке 3.8.

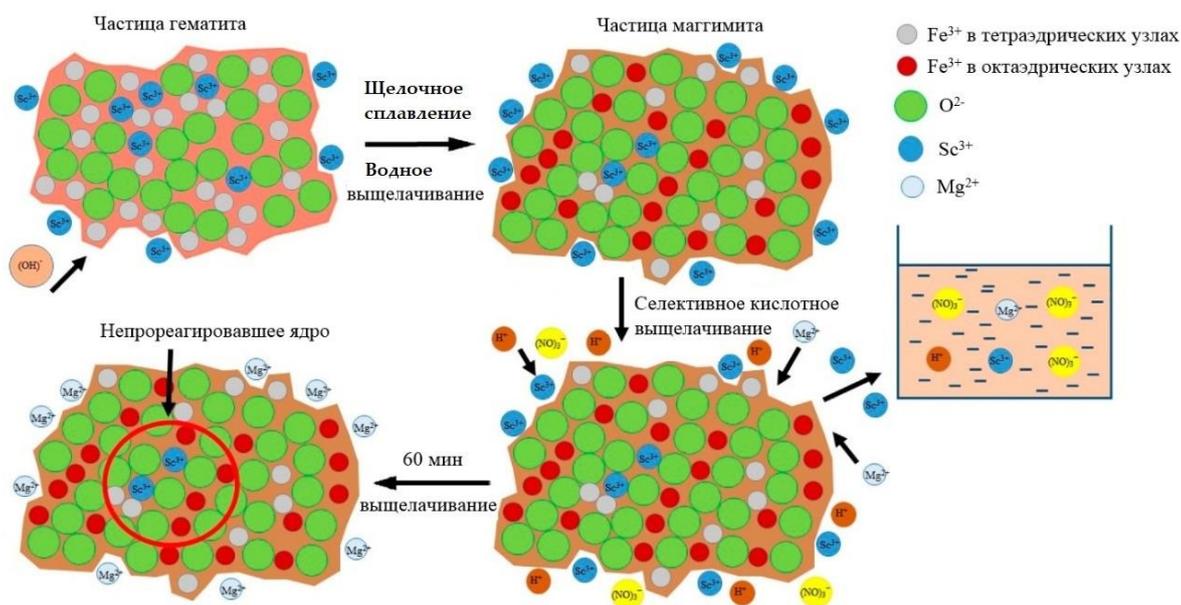


Рисунок 3.8 – Механизм селективного выщелачивания скандия из МКШ

3.4 Выводы по третьей главе

По результатам кинетических исследований, сравнения химического состава исследуемых красных шламов, изучения влияния предварительной и последующей обработки на содержание в них РЗЭ можно сделать следующие выводы:

1. Исследование химического и фазового состава маггемитового красного шлама (МКШ) показало, что красный шлам, полученный методом щелочного спекания – водного выщелачивания по сравнению с промышленным красным шламом является более перспективным сырьем для извлечения РЗЭ и Sc из-за концентрирования РЗЭ в МКШ и низких концентраций Na, Ca, Al и других нежелательных элементов, повышающих потребление кислоты, необходимой при последующем кислотном выщелачивании.

2. Таким образом, показана необходимость водного выщелачивания, которое позволяет повысить содержание ценных компонентов в твердом остатке практически в два раза и снизить затраты кислоты.

3. Скандий в МКШ в основном ассоциирован с минералами железа, и в меньшей степени – с соединениями кремния, согласно результатам электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА). Процесс спекания приводит к фазовому превращению минералов железа и высвобождению РЗЭ из твердой матрицы этих минералов, что повышает эффективность извлечения РЗЭ.

4. Установлено, что процесс выщелачивания Sc из МКШ ограничен межфазной диффузией и диффузией через слой продукта, который может быть образован минералами железа (маггемитом и гематитом). Кажущаяся энергия активации для МКШ – E_a составила 19,5 кДж/моль.

5. Выявлена линейная зависимость извлечения Mg от извлечения Sc. При этом низкое значение pH раствора разбавленной кислоты при выщелачивании усиливает выщелачивание Mg, что также увеличивает извлечение скандия. Согласно анализу ЭЗМА, Sc в необработанном красном шламе связан с Fe, а не с Mg. Это позволяет сделать вывод о том, что Mg действует как выщелачивающий агент для извлечения Sc, представленного в МКШ в ионообменной фазе.

6. Выщелачивание МКШ при рН выше 3 в присутствии катионов магния позволяет селективно извлечь скандий (8 мг/дм^3 при $\text{pH} = 3,5$) и большое количество других РЗЭ в раствор при минимальном соизвлечении Fe, Al и Ti. Однако извлечение Ce, Nd и Nb было низким, что можно объяснить образованием нерастворимых соединений при высоких значениях рН и Eh.

7. Благодаря высокой удельной площади поверхности ($> 50 \text{ м}^2/\text{г}$), большому содержанию оксида железа ($> 75 \text{ мас. \%}$) и магнитным свойствам, содержащий маггемит твердый остаток, полученный после выщелачивания Sc, может быть использован для получения товарного продукта, например в качестве пигмента.

ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И МЕХАНИЗМОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ

Химический состав красного шлама после выщелачивания ПЭФ водой и исходной пыли представлен в таблице 4.1, где для сравнения также показан химический состав спека бокситовой шихты. По сравнению с МКШ (таблица 3.2), красный шлам от выщелачивания пыли (ПЭФ-В) содержит почти в 3 раза меньше железа, в 7 раз больше алюминия, в 2 раза – Na и особенно много потерь при прокаливании. Высокое содержание ППП в пыли связано с незавершенностью процесса разложения соды, однако также наблюдается значительное снижение содержания в пыли кремнезема, магния, кальция относительно глинозема и все еще большое содержания натрия. В ходе растворения соды и продуктов ее взаимодействия с компонентами боксита в ПЭФ-В содержится гораздо меньше оксида натрия по сравнению с исходной ПЭФ.

Таблица 4.1 – Химический состав спека и исходной пыли УАЗ, и модифицированной водой ПЭФ-В

Материал	Основные компоненты, масс. %						ППП	μSi
	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO		
Спек	35,0	33,2	16,7	5,0	4,8	0,8	0,5	7,0
ПЭФ	25,5	28,3	12,2	2,5-4,9	3,1	0,2	24,8	5,2-10,2
ПЭФ-В	36,5	1,6	23,9	3,1-7,0	6,0	0,4	18,4	5,2-11,8
Материал	Микропримеси, мг/кг							
	Sc	Y	La	Ce	Nd	Nb		
Спек	42	104	112	174	115	–		
ПЭФ	53	84	167	210	145	32		
ПЭФ-В	98	150	330	397	280	66		

Очевидно, что в пыли электрофильтров часть глинозема перешла в алюминат натрия ($\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3$) и, следовательно, легко выщелачивается водой. $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3$

почти полностью выщелачивается в полученный раствор, а значит компоненты раствора не успевают образовать продукт обескремнивания (ГАСН) по следующей формуле: $6\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6\text{NaAl}(\text{OH})_4 + \text{Na}_2\text{X} \rightarrow \text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Na}_2\text{X} + 12\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O}$. Снижение в пыли содержания кремнезёма приводит к повышению кремневого модуля до 10,2. Примечательно, что водный фильтрат имеет более высокий модуль кремния, чем исходная пыль, поскольку кремний имеет степень извлечения выше, чем алюминий. Это указывает на то, что степень превращения кремнезёма в силикат натрия выше, чем оксида алюминия в алюминат натрия.

Результаты рентгеноструктурного анализа (рисунок 4.1) подтверждают наличие алюмината натрия в исходной пыли. Тем не менее, большая часть соды остается в непрореагировавшем виде. Согласно предыдущим исследованиям [41, 54, 61, 64], РЗЭ и Sc в типичном бокситовом остатке Байера, возможно, адсорбируются на гетите, гематите и в каналах алюмосиликатов (ГАСН), образующихся при обескремнивании раствора [41, 54]. Первичным источником этих элементов может быть канкринит [87]. Однако после водного выщелачивания пыли соединения железа превращаются в маггемит – Fe_2O_3 , а количество ГАСНа ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$) значительно сокращается по сравнению с содержанием ГАСНа в типичном лежалом КШ (таблица 3.1, рисунок 3.1). Таким образом, РЗЭ и Sc могут высвобождаться из бокситовых минералов в процессе спекания, что может привести к повышению выщелачиваемости РЗЭ по сравнению с промышленным бокситовым остатком Байера.

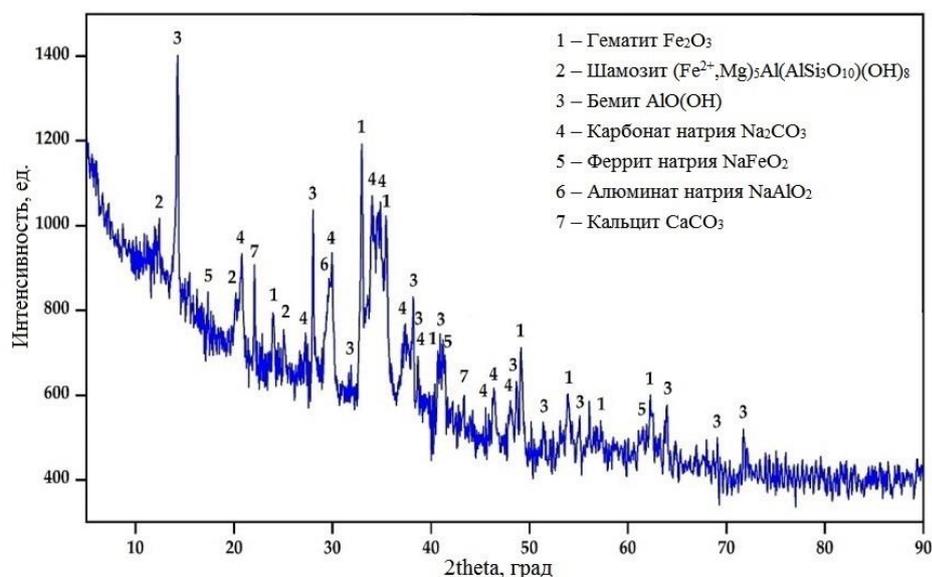


Рисунок 4.1 – Рентгенограмма исходной пыли электрофильтров (ПЭФ)
Уральского алюминиевого завода

После выщелачивания пыли водой, что необходимо для полного превращения солей натрия в раствор, выход твердой фазы составил от 40 до 51,5% от исходной массы пыли. Во время водного выщелачивания РЗЭ концентрируются в твердом осадке (Sc, Y, La, Ce, Nd), но процесс извлечения ограничен их взаимодействием со щелочью и содой [88]. Максимальная степень извлечения в раствор для следующих компонентов составила: Na_2O – 97,6 %, SiO – 50,2 %, Al_2O_3 – 37,6 % и РЗЭ – 8,2 %. При этом, как показано во многих исследованиях [80, 89], степень извлечения скандия из красного шлама в содовый раствор обычно не превышает 20 %. Водосодержащий раствор может быть возвращен на спекание или выделение алюминия после каустификации для исключения потерь глинозема и соды.

Для изучения ассоциации редкоземельных металлов с некоторыми фазами в пыли электрофильтров было также проведено картирование поверхности ПЭФ и ПЭФ-В с использованием ЭЗМ анализа (рисунок 4.2). Как видно по рисунку, скандий в ПЭФ подобно МКШ в основном ассоциирован с минералами железа, и в меньшей степени – с соединениями кремния. Практически такая же картина наблюдается и в ПЭФ-В, однако распределение скандия более равномерное. Это

подтверждает, что для полного извлечения РЗЭ из ПЭФ, также, как и в случае красного шлама, необходимо проводить разрушение железоксидной матрицы. Это объясняет низкую степень извлечения РЗЭ в содовом растворе, так как при содовом выщелачивании железо в раствор не извлекается.

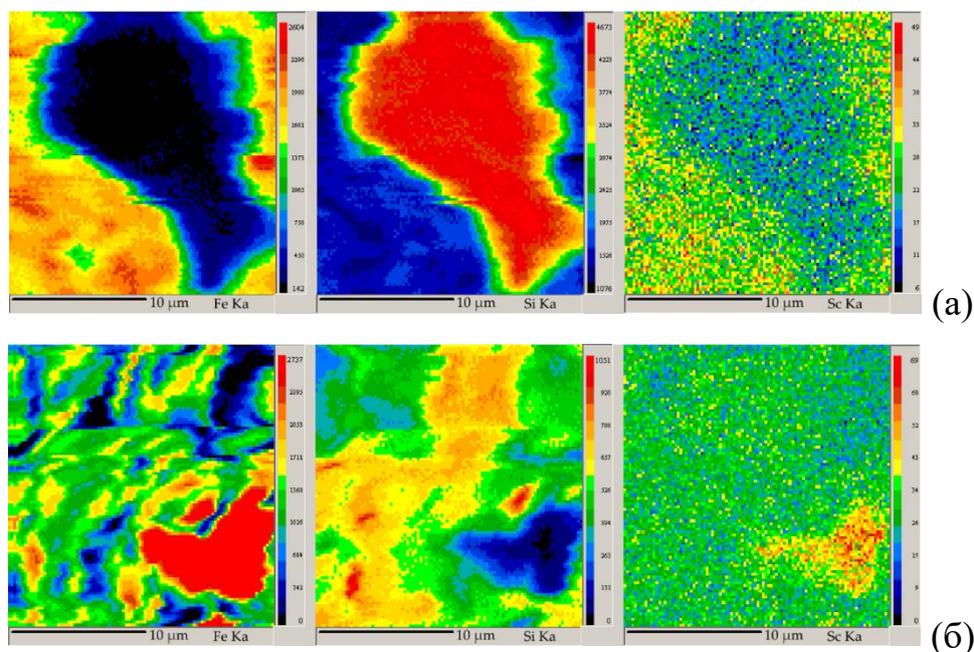


Рисунок 4.2 – Карты распределения элементов (Fe, Si и Sc) с использованием метода ЭЗМА поверхности ПЭФ (а) и ПЭФ-В (б)

СЭМ-изображения частиц ПЭФ-В (рисунок 4.3) показывают, что пыль водного выщелачивания тоже является мелкодисперсным сырьем, но при этом видны агломераты размером до 20 мкм. Средний размер частиц ПЭФ-В – 4,1 мкм.

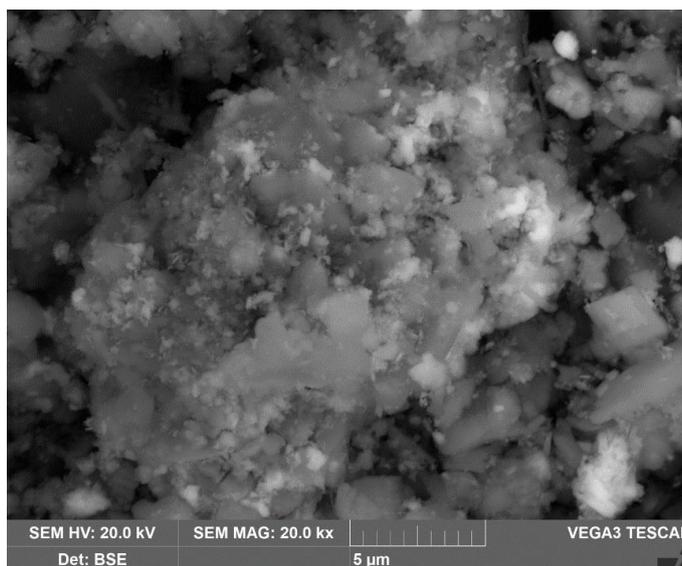


Рисунок 4.3 – СЭМ микрофотография ПЭФ-В

4.1 Изучение влияния добавки магния на выщелачивание редкоземельных элементов и основных компонентов из предварительно обработанного красного шлама

В результате ассоциации РЗЭ и, особенно, скандия с минералами Fe для степени их извлечения более 50 % необходимо проводить выщелачивание при $\text{pH} < 2$. При более высоком pH необходима дополнительная термохимическая или механическая активация для интенсификации процесса выщелачивания [74]. Частицы ПЭФ, которые необходимо предварительно отмыть от соды и алюминатов водой, уже прошли термическую и щелочную активацию (водное выщелачивание с образованием ПЭФ-В), и, как показано выше (рисунок 4.3), частицы этого полупродукта достаточно измельчены. Поэтому исследования по извлечению РЗЭ из ПЭФ-В были проведены значительно разбавленными растворами кислоты.

Для выщелачивания ПЭФ-В в данном исследовании использовали серную кислоту, поскольку дополнительно в систему вводился сульфат магния, который, как показано выше, может служить в роли десорбирующего агента для РЗЭ, адсорбированных на поверхности минералов. Кроме того, сульфат магния может снять диффузионные ограничения, вызванные низкой концентрацией ионов H^+ при использовании растворов сильно разбавленных кислот. Исследования по

извлечению РЗЭ с применением добавок магния проводили в слабокислом растворе серной кислоты, поскольку она является наиболее распространенным выщелачивающим реагентом из-за ее относительно низкой стоимости по сравнению с другими кислотами. Результаты представлены на рисунке 4.4. Оценку эффективности извлечения РЗЭ на примере Sc проводили при разной продолжительности выщелачивания (10-90 мин), температуре (60-80 °С), pH (2-5) и концентрации $MgSO_4$ (12-36 г/дм³).

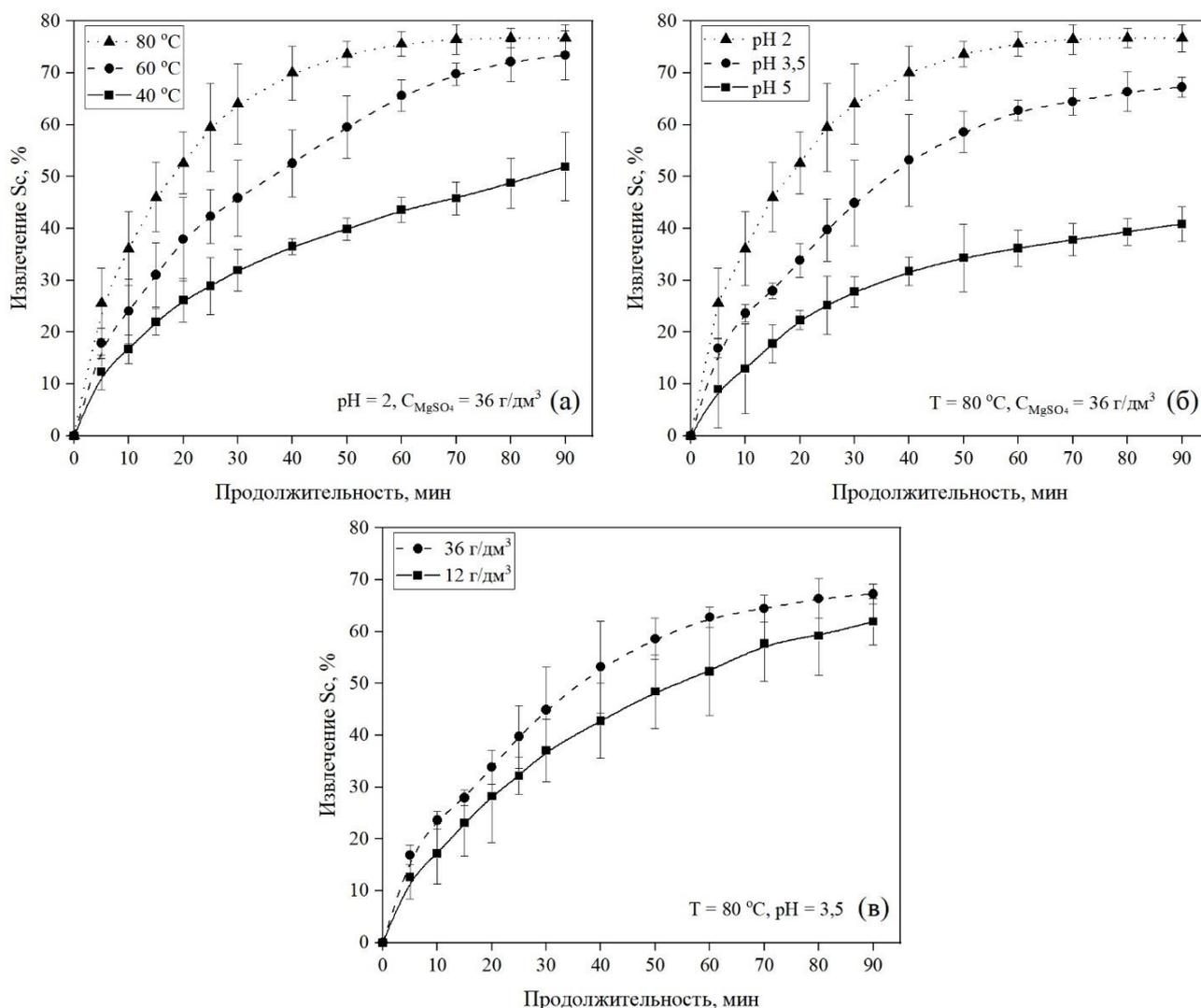


Рисунок 4.4 – Зависимость извлечения скандия из ПЭФ-В от продолжительности выщелачивания при различных значениях температуры (а), pH (б) и концентрации $MgSO_4$ (в)

Наибольшее влияние на степень извлечения скандия из ПЭФ-В оказывают рН, температура и продолжительность выщелачивания. После 60 минут выщелачивания при 80 °С и рН = 2 удалось извлечь более 75 % скандия (рисунок 4.4а). Снижение температуры на 40 °С при прочих равных условиях приводило к уменьшению степени извлечения на 32 %, а повышение рН с 2 до 5 при прочих равных условиях снижало степень извлечения скандия после 60 минут на 40 %. Повышение концентрации магния в 3 раза оказывает не столь значительное влияние на степень извлечения скандия (рисунок 4.4в).

Сравнение степени извлечения из ПЭФ-В макрокомпонентов и РЗЭ при температуре 80 °С, концентрации $MgSO_4$ – 36 г/дм³, рН 2 и 3,5 и продолжительности 60 минут (рисунок 4.5) показало, что повышение рН приводит к образованию нерастворимых солей [97] и снижению степени извлечения всех компонентов. Более существенное влияние повышения рН видно на макрокомпонентах, особенно Fe, Ti, Si, так как при рН выше трех они начинают осаждаться из раствора в виде гидроксидов. За счет добавления солей магния при слабокислом выщелачивании ПЭФ-В, в которой скандий и другие РЗЭ находятся в адсорбированном виде, а не заключены в твердую матрицу минералов, появляется возможность селективного извлечения ценных компонентов, без растворения железа и титана при рН = 3,5.

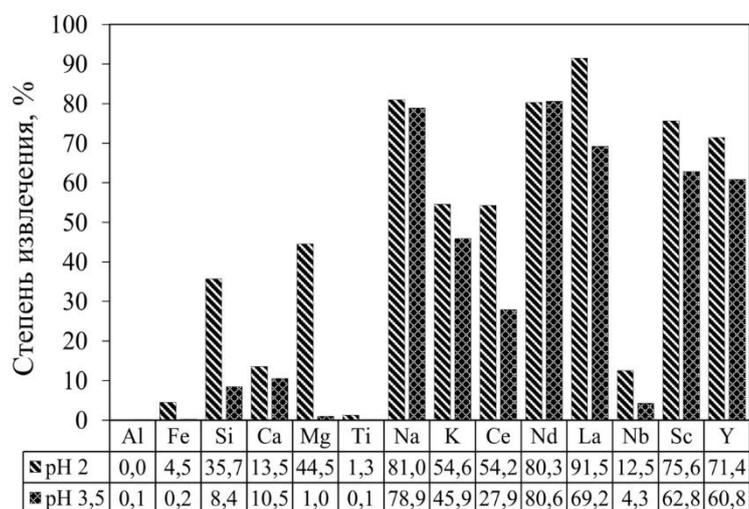


Рисунок 4.5 – Влияние рН на степень извлечения РЗЭ и макрокомпонентов из ПЭФ-В при $T = 80$ °С, $C_{MgSO_4} = 36$ г/дм³ и $\tau = 60$ мин

В таблице 4.2 показан химический состав твердых остатков после селективного извлечения РЗЭ при рН 2 и 3,5. На рисунке 4.6 показана рентгенограмма фазового состава твердого остатка после водного выщелачивания пыли при Ж:Т = 10:1, 95 °С в течение 60 минут и ПЭФ-В после сернокислого выщелачивания РЗЭ при рН = 2. Очевидно, что в результате выщелачивания серной кислотой в присутствии сульфата магния кальций, содержащийся в ПЭФ, переходит в гипс, который является нерастворимым, и в этот процесс может быть вовлечена часть РЗЭ [30]. Это приводит к некоторому снижению эффективности выщелачивания. Поэтому требуется проведение исследований с использованием других растворителей. Выход твердого остатка при рН = 2 и рН = 3,5 за счет осаждения гипса составил 104 и 106 % соответственно. Таким образом, наблюдается некоторое снижение содержания нерастворимых компонентов (алюминия, титана, железа) (таблица 4.2). Также следует обратить внимание на кремневый модуль этого остатка. Так как при рН = 2 в раствор переходило более 35 % кремнезема, то наблюдали значительное увеличение μ_{Si} . Это позволяет в дальнейшем использовать твердый остаток для извлечения алюминия способом Байера. Однако поведение гипса при щелочном вскрытии и его влияние на показатели процесса требует дополнительных исследований.

Таблица 4.2 – Химический состав твердых остатков, полученных при выщелачивании сульфатом магния ПЭФ-В при рН 2 и 3,5, Т = 80 °С, $C_{MgSO_4} = 36$ г/дм³ и $\tau = 60$ минут, мас. %

рН	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	K ₂ O	MgO	ППП	μ_{Si}
2	0,3	35,1	22,0	11,2	4,3	5,0	2,3	0,3	0,2	17,5	8,2
3,5	0,3	34,4	22,5	9,7	6,0	5,1	2,3	0,4	0,4	7,3	5,7

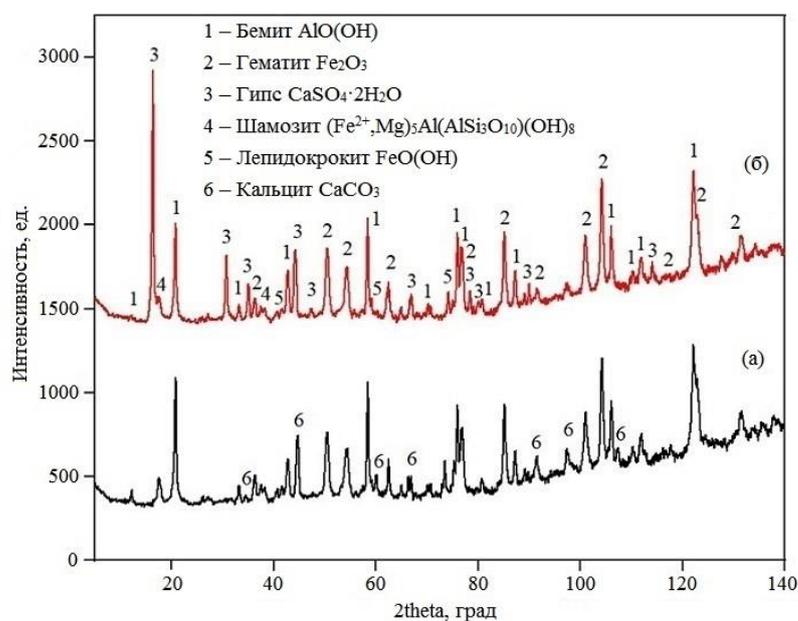


Рисунок 4.6 – Рентгенограммы твердых остатков: после выщелачивания пыли водой (ПЭФ-В) (а) после извлечения РЗЭ серной кислотой в присутствии MgSO_4 (б)

5.2 Кинетика выщелачивания ПЭФ щелочным алюминатным раствором

С целью извлечения редкоземельных элементов в ценные компоненты, такие как оксид алюминия, каустическая щелочь и сода, после водного выщелачивания помимо непосредственно кислотного изучалась возможность щелочного выщелачивания пыли ЭФ маточным раствором процесса Байера, поскольку из литературного обзора известно, что щелочная обработка широко используется как метод гидрометаллургической активации для повышения извлечения РЗЭ перед кислотным выщелачиванием разного типа алюминийсодержащего сырья.

Автоклавное выщелачивание образцов ПЭФ-В в алюминатном маточном растворе в течение 15 – 90 минут при Ж:Т = 3:1 проводили при избыточном давлении и температурах – 160, 200 и 240 °С в автоклаве. Выщелачивание в алюминатном растворе при 90 °С проводили при атмосферном давлении в термостатическом стакане. Твердая фаза, полученная автоклавным выщелачиванием щелочным алюминатным раствором обозначена как ПЭФ-ВЩ.

Для изучения механизма и влияния температуры на выщелачивание обратным щелочно-алюминатным раствором исходной ПЭФ и ПЭФ-В были проведены эксперименты по варьированию продолжительности и температуры процесса на степень извлечения алюминия в раствор. Алюминий был выбран в качестве показателя эффективности выщелачивания по причине того, что только он переходил в раствор в случае выщелачивания ПЭФ. Диапазон температуры подбирался с учетом того, что после извлечения легкорастворимых солей натрия, весь глинозем в сырье в основном представлен бемитом, для выщелачивания которого необходима температура более 160 °С [98]. Химический состав исходной ПЭФ представлен в главе 2 (таблица 4.1). Химический состав пыли ПЭФ-В используемой в экспериментах щелочного выщелачивания (таблица 4.3) и ПЭФ-В, используемой в эксперименте (таблица 4.3), отличен, что объясняется различным содержанием SiO₂ в заводских пробах пыли электрофильтров.

Таблица 4.3 – Химический состав ПЭФ-В

Основные компоненты, масс. %						ППП	μ _{Si}
Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	4,62	12,8
39,80	30,50	6,20	3,10	1,70	1,00		
Микропримеси, мг/кг							
Sc	Y	La	Ce	Nd	Sm	∑PЗЭ	
131	312	330	543	335	59	1736	

Результаты экспериментов показаны на рисунках 4.7а и 4.7б. Как видно по результатам, представленным на рисунке 4.7, кинетика извлечения алюминия в щелочной раствор достаточно высока при всех температурах в первые 30 минут для ПЭФ. Даже при 90 °С через 30 минут из ПЭФ извлекается более 40 % алюминия, что, по-видимому, связано с некоторой степенью перевода глинозема в алюминат натрия в печи спекания. Однако после предварительного выщелачивания в воде алюминат натрия уже был извлечен в раствор первой стадии, поэтому скорость выщелачивания алюминия из ПЭФ-В при 90 °С намного ниже. Хотя при повышенных температурах, благодаря более низкому содержанию кремнезема,

эффективность извлечения глинозема из ПЭФ-В увеличивается, достигая 90% после 90 минут выщелачивания.

Для изучения механизма щелочного выщелачивания пыли и ПЭФ-В полученные кинетические кривые были обработаны с использованием уравнений модели МСЯ. Для исследуемого процесса наилучшие значения были получены с использованием аналогичных уравнений, представленных ранее (таблица 3.3). Результаты подстановки (R^2) представлены в таблице 4.4. Более высокие значения R^2 выделены жирным шрифтом.

Таблица 4.4 – Результаты подстановки в уравнения сжимающегося ядра экспериментальных данных выщелачивания ПЭФ-В (уравнение 4.1) и ПЭФ (в уравнение 4.2) сульфатом магния

№	Уравнения МСЯ	Результаты подстановки (R^2)			
		90 °С	160 °С	200 °С	240 °С
4.1	$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_1\tau$	0,985	0,993	0,997	0,991
4.2	$1/3\ln(1 - X) + [(1 - X)^{-1/3} - 1] = k_2\tau$	0,976	0,992	0,994	0,998

Уравнение 4.1 описывает протекание процесса во внутридиффузионной области, в то время как уравнение 4.2 описывает протекание процесса, лимитированного внешней диффузией и диффузией по поверхности частиц. График зависимости $1/3\ln(1 - X) + ((1 - X)^{-1/3} - 1)$ от t для выщелачивания ПЭФ дает прямую линию (рисунок 4.7в) с коэффициентом детерминации наибольшим среди всех использованных моделей (более 0,98 для всех значений температуры, кроме 90 °С), что указывает на то, что выщелачивание в данном случае, скорее всего, ограничено внешней диффузией и диффузией по поверхности частиц. Можно сделать вывод, что при выщелачивании вокруг ядра бемита образуется продукт обескремнивания – ГАСН (рентгенограмма), который замедляет процесс выщелачивания. Также на поверхности бемита может образовываться пленка титаната натрия, которая, как известно [99], значительно снижает скорость растворения гидроксидов алюминия. Однако для обработанной водой пыли,

наибольший коэффициент детерминации наблюдается при использовании уравнения 4.1 (рисунок 4.7г), что указывает на то, что в данном случае процесс лимитирует диффузия через слой продукта или непрореагировавшего вещества.

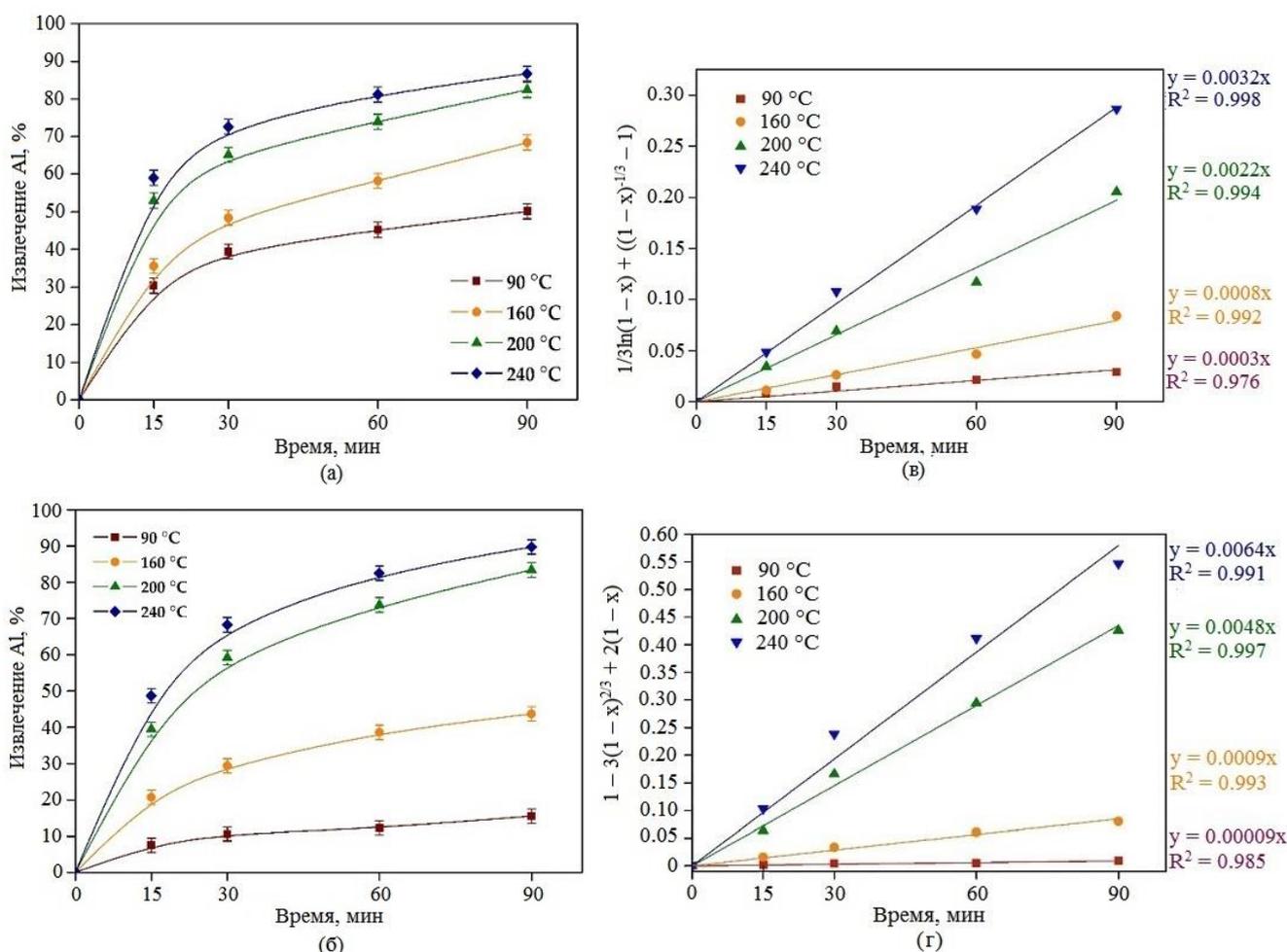


Рисунок 4.7 – Влияние продолжительности и температуры процесса на извлечение глинозема из исходной ПЭФ (а) и ПЭФ-В (б), подстановка полученных данных выщелачивания для ПЭФ в уравнение 4.2 (в), подстановка полученных данных выщелачивания ПЭФ-В в уравнение 4.1 (г)

На основе полученных значений кажущейся константы скорости (k_i) на рисунках 4.7в и 4.7г и уравнения Аррениуса были определены значения кажущейся энергии активации для выщелачивания ПЭФ и ПЭФ-В (рисунок 4.8): 24,98 кДж/моль и 33,19 кДж/моль, соответственно. Полученные значения энергии активации также подтверждают внешнюю диффузию в первом случае. Хотя для второго случая энергия активации достаточно высока для внутридиффузионного

режима, что связано с низкой степенью эффективности выщелачивания непрореагировавшего с содой в печи спекания бемита при 90 °С.

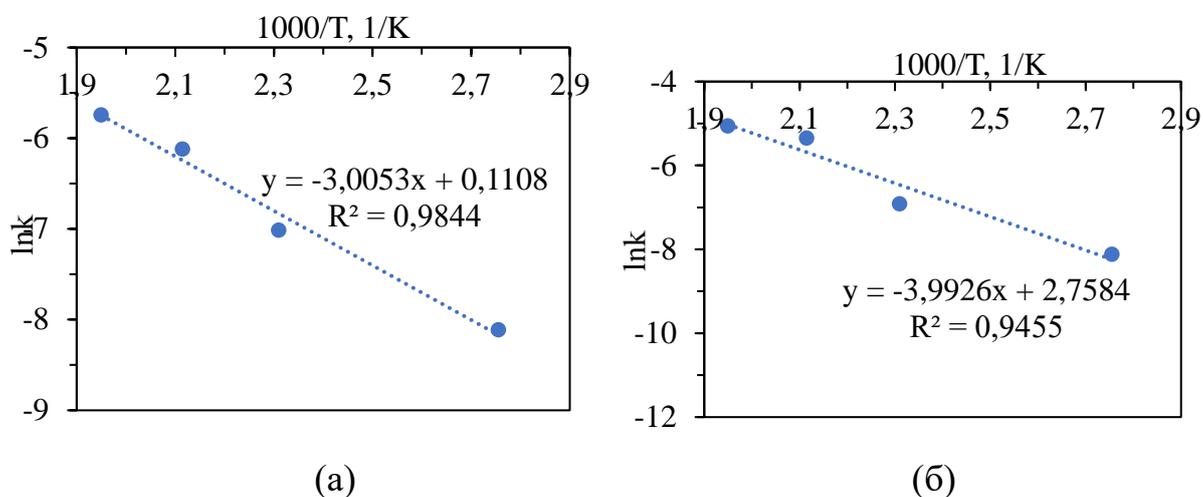


Рисунок 4.8 – Зависимость $\ln k$ - T^{-1} для выщелачивания ПЭФ (а) и ПЭФ-В (б)

Выход красного шлама при выщелачивании ПЭФ в щелочно-алюминатном растворе при 240 °С в течение 90 мин составил 29,8 % от начальной навески пыли. В то время как выход красного шлама (ПЭФ-ВЩ), после выщелачивания ПЭФ-В обратным раствором при 240 °С в течение 90 мин, составил 21 %. В результате степень обогащения красного шлама по РЗЭ во втором случае оказалась выше. Содержание основных компонентов и редкоземельных металлов в ПЭФ-ВЩ представлено в таблице 4.5.

На рисунке 4.9 показаны рентгенограммы ПЭФ-В и ПЭФ-ВЩ, где видно, что в результате щелочного выщелачивания практически исчезают пики бемита, однако появляются пики, соответствующие канкриниту, при этом железо в отличие от красного шлама метода Байера представлено как гематитом, так и гидроксидной фазой.

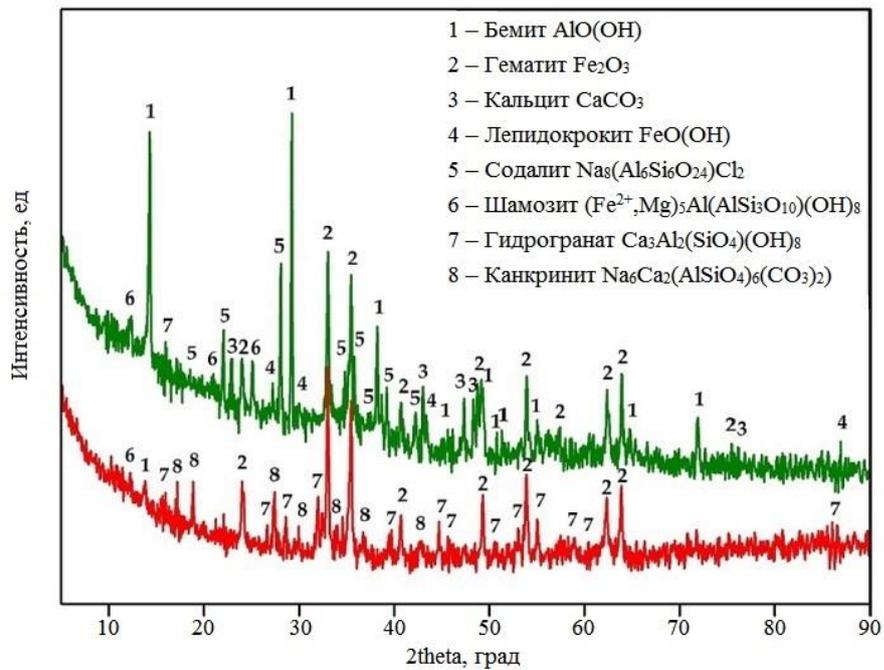


Рисунок 4.9 – Рентгенограмма ПЭФ-В (зеленый) и ПЭФ-ВШ (красный)

Таблица 4.5 – Химический состав ПЭФ-ВШ

Основные компоненты, масс. %											ППП
Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	CO ₂	MgO	K ₂ O	MnO	SO ₃	
58,3	9,26	9,01	7,79	3,41	2,97	2,27	0,54	0,54	0,24	0,19	4,52
Микропримеси, мг/кг											
Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Nb	Sm	Eu	ΣРЗЭ		
240	557	614	1058	183	615	264	109	20	3247		

Таблица 4.5 показывает, что оксид железа (III) является основным оксидом в ПЭФ-ВШ, за ним следуют кремнезем, оксид кальция, оксид алюминия, оксид титана и оксид натрия. В шамозите можно обнаружить некоторое количество оксида железа (II). В КШ этого типа также могут присутствовать неметаллические элементы, особенно оксид углерода. ПЭФ-ВШ содержит относительно большое количество РЗЭ. Концентрация выбранных РЗЭ в ПЭФ-ВШ так же представлена в таблице. Видно, что концентрация Sc (и других РЗЭ) в этом типе КШ очень высока: 240 мг/кг против 100 мг/кг для КШ, полученного из того же боксита по методу Байера [32]. Поскольку ПЭФ-ВШ подвергали воздействию высокой температуры в

присутствии соды и извести, то можно предположить, что РЗЭ могут выделяться из твердой матрицы минералов железа и представлены в данном КШ в ионообменной фазе, адсорбированной на минералах железа, или в тоннелях продуктов обескремнивания [81, 89]. При этом содержание РЗЭ в полученном щелочным методом шламе в 3 раза выше, чем в традиционном красном шламе данного глиноземного завода, что позволяет значительно сократить затраты на получение концентрата РЗЭ в будущем.

Основываясь на полученных результатах, может быть предложена следующая схема обработки пыли ЭФ методом водно-щелочного выщелачивания (рисунок 4.10) с концентрированием РЗЭ в твердой фазе, которая позволяет эффективно извлекать глинозем. Изучение возможности извлечения РЗЭ из полученного ПЭФ-ВЩ рассмотрено далее.

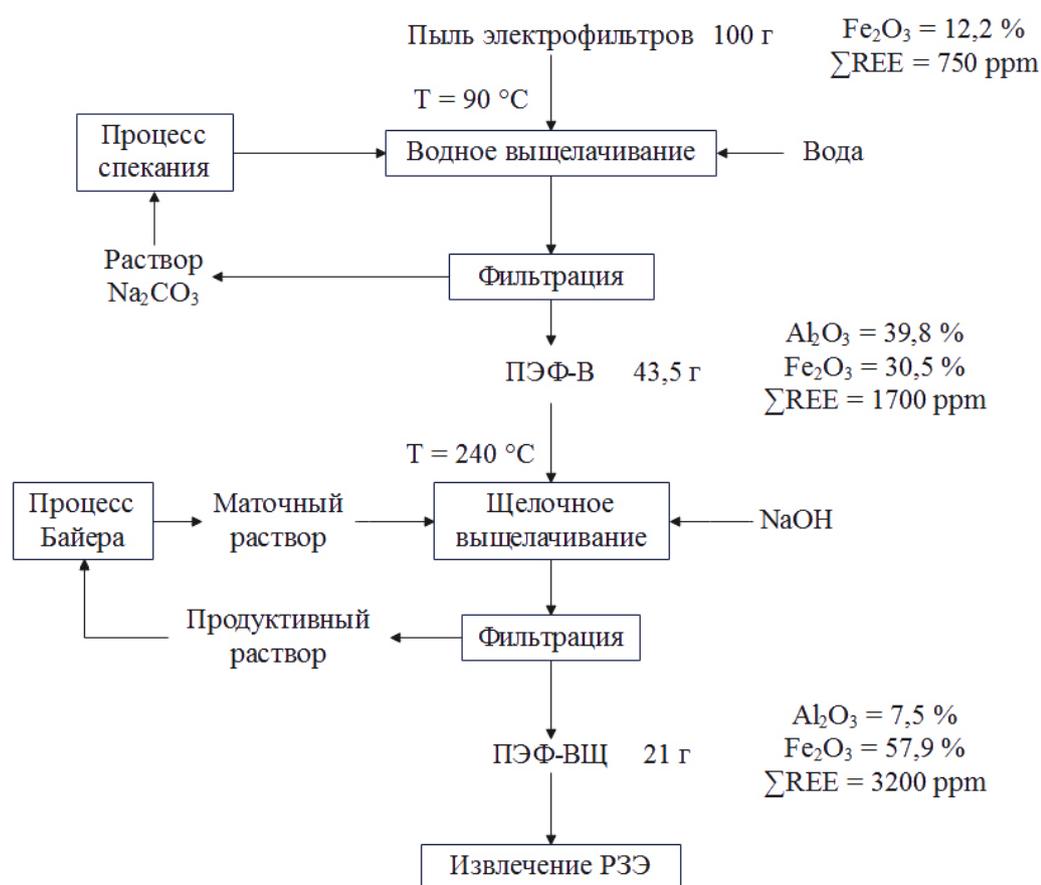


Рисунок 4.10 – Технологическая схема концентрирования редкоземельных элементов (РЗЭ) из пыли электрофильтров путем водно-щелочного выщелачивания

5.3 Кинетика сернокислого выщелачивания ПЭФ-ВЩ в присутствии катионов магния

Чтобы извлечь РЗЭ из полученного остатка и оценить эффективность влияния на этот процесс комбинации методов щелочного и кислого выщелачивания, твердый остаток от щелочного выщелачивания раствором алюмината натрия под высоким давлением (ПЭФ-ВЩ) при температуре 200 °С, Ж:Т = 3:1 и продолжительности – 90 мин подвергали кислотному выщелачиванию подкисленными растворами $MgSO_4$ при постоянном соотношении Ж:Т = 10 в течение часа. При поиске оптимальных параметров варьировали концентрацию $MgSO_4$ (12-36 г/см³), температуру (40-80 °С) и значения pH (2-5). pH раствора поддерживали постоянным добавлением 1 М H_2SO_4 . Порцию пульпы на анализ отбирали при выщелачивании каждые 5 мин в течение первых 0–20 минут и каждые 10 мин в течение вторых 20–60 минут и анализировали концентрации РЗЭ в фильтрате. Содержание исследуемых компонентов, морфологию и гранулометрический состав твердой фазы после промывки и сушки оценивали методами РФА, СЭМ-ЭДС и ЛД. Извлечение РЗЭ рассчитывали по формуле 3.1.

Для сравнения фазового состава и состава отдельных элементов необработанного ПЭФ-ВЩ и подвергнутого сернокислому выщелачиванию приведены рентгенограммы (рисунок 4.11).

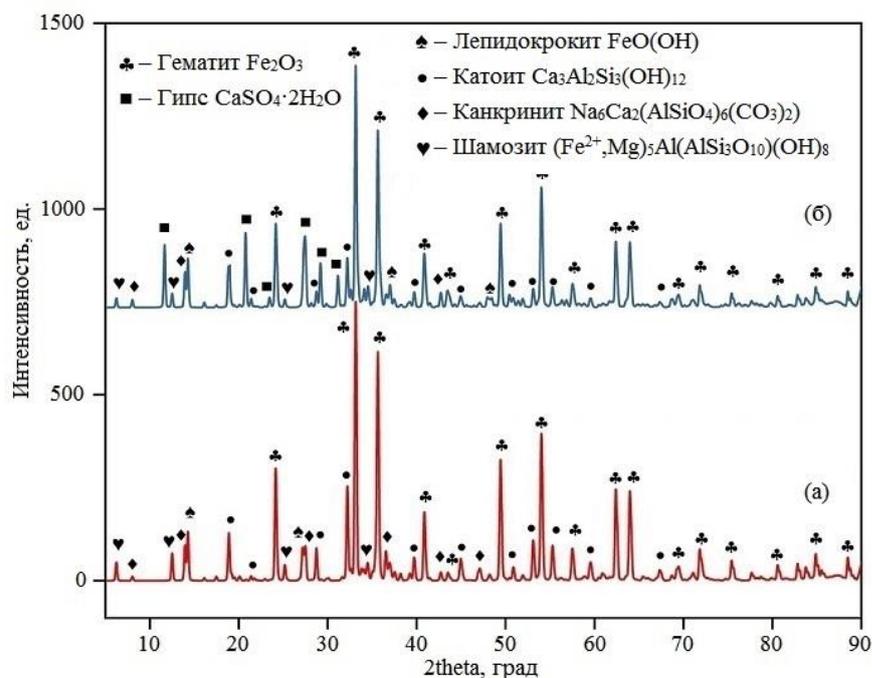


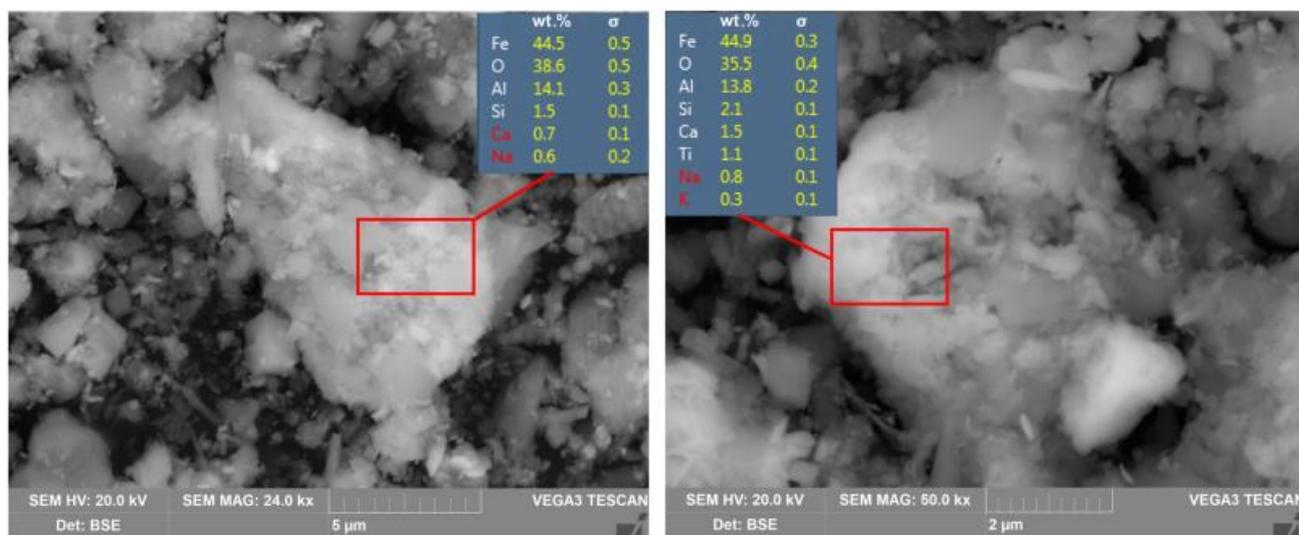
Рисунок 4.11 – Рентгенограммы: (а) ПЭФ-ВЩ; б – ПЭФ-ВЩ после выщелачивания $MgSO_4$

Как видно, необработанный красный шлак состоит из гематита (Fe_2O_3), катойта ($Ca_3Al_2Si_3(OH)_{12}$), шамозита ($(Fe,Mg)_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$), лепидокрокита ($FeO(OH)$), и небольшое количество канкринита ($Na_6Ca_2(AlSiO_4)_6(CO_3)_2$). Этот минеральный состав близок к составу баеровского красного шлама [47, 100, 101]. Однако в промышленном КШ количество канкринита выше, а лепидокрокита нет. Небольшое количество канкринита может быть связано с тем, что Na_2SiO_3 растворялся в воде из ПЭФ перед экстракцией Al. Лепидокрокит образовался при выщелачивании водой пыли, содержащей феррит натрия, образующийся при спекании боксита с содой (Na_2CO_3). Однако пыль очень быстро проходит через горячие зоны печи, и реакция гематита с содой не завершается. Поэтому основным минералом железа в ПЭФ-ВЩ является гематит. Это было подтверждено полуколичественным анализом, проведенным по методу Ритвельда (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Минералогический состав ПЭФ-ВЩ

Фаза	Гематит	Катойт	Канкринит	Шамозит	Лепидокрокит
Сод., мас. %	56,3	18,05	12,06	6,9	5,7

По минералогическому составу (рисунок 4.11 и таблица 4.5) наиболее распространенным минералом железа в шламе после щелочного выщелачивания является гематит с низким содержанием гидроксида железа. На рисунке 4.12 показаны изображения в обратно рассеянных электронах красного шлама, полученные с помощью СЭМ-ЭДС. На изображениях видно, что частицы гематита покрыты продуктом обескремнивания (канкринит и катоит – алюминийсодержащие минералы). Кроме того, ПЭФ-ВЩ состоит из очень мелких частиц различной формы до 10 мкм, потому что ее получали из пыли электрофильтров, т. е. самой мелкой фракции пыли при спекании. Это также подтверждается ЛД-анализом, как показано на рисунке 4.13. Согласно данным лазерной дифракции, 80 % частиц ПЭФ-ВЩ имеют размер менее 10 мкм, и только 10 % частиц имеют размер менее 1 мкм. Для сравнения, размер частиц байеровского КШ обычно колеблется от 10 до 100 мкм [100].



(a)

(б)

Рисунок 4.12 – СЭМ-изображение с распределением элементов частицы ПЭФ-ВЩ: (а) с увеличением 24000×; (б) с увеличением 50 000×

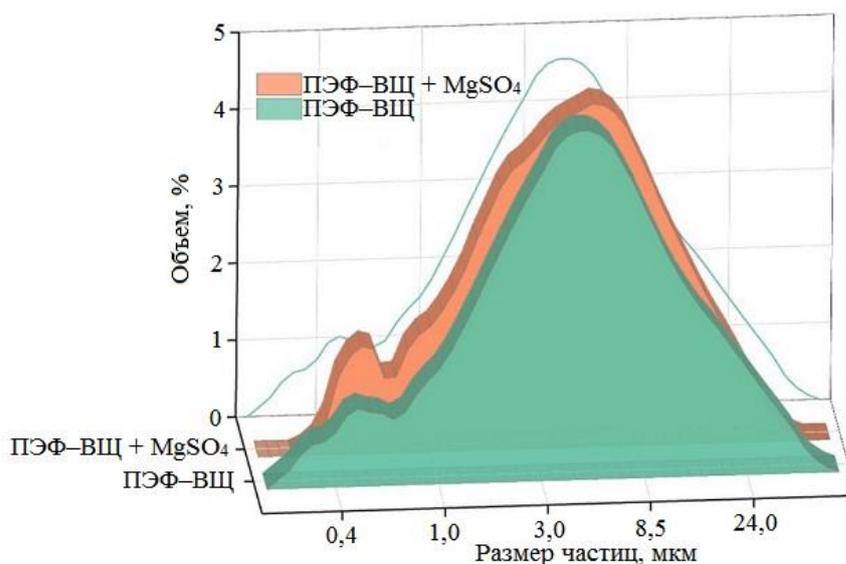


Рисунок 4.13 – Распределение частиц по размерам ПЭФ-ВЩ и твердого остатка после выщелачивания $MgSO_4$ (зеленая линия – проекция ПЭФ-ВЩ на плоскость ZY)

Помимо соды, в процессе спекания бокситов добавляется известь для превращения кремнезема в нерастворимый силикат кальция. При щелочном выщелачивании под высоким давлением известь взаимодействует с алюминатом и силикатом натрия с образованием гидрограната – катоита. Часть алюмината натрия и силиката натрия осаждается в виде канкринита (рисунок 4.11 и таблица 4.6). Так, по данным рентгенофлуоресцентного анализа в ПЭФ-ВЩ можно было увидеть высокое количество Ca и Na (таблица 4.5).

В работе Xiao Y. и др. [95] показано, что экстракция РЗЭ из редкоземельных руд ионно-адсорбционного типа с помощью $MgSO_4$ может осуществляться при $pH = 5,7$. Однако выщелачивание РЗЭ из промышленных КШ очень мало при значениях $pH > 2,5$. Для изучения влияния pH на извлечение РЗЭ из ПЭФ-ВЩ $MgSO_4$ были проведены эксперименты по выщелачиванию при значениях pH 2, 4 и 6; температуре $80^\circ C$; времени выщелачивания – 60 минут; соотношении Ж:Т = 10:1 и концентрации $MgSO_4 = 24$ г/дм³. Степень извлечения основных и второстепенных элементов из ПЭФ-ВЩ показана на рисунке 4.14, а их концентрации в выщелачивающем растворе приведены в таблице 4.7. На рисунке 4а показано, что значение pH сильно влияет на экстракцию Fe, Ti, Si и Al. Извлечение Fe и Ti не

превышало 0,1 % при pH 4 - 6. Извлечение РЗЭ при использовании раствора с pH = 4 было ниже, чем при pH = 2, на 10 - 20 %. Как было показано в литературе, извлечение скандия различными кислотами было очень низким при значениях pH > 2,5. Однако в этом исследовании извлечение почти всех выбранных РЗЭ было ниже 10 % только при pH = 6. Столь низкие извлечения РЗЭ, Fe, Al и Ti разбавленными кислотами связаны с низкой доступностью РЗЭ ионами H⁺ в твердой матрице железистых минералов, которые при этом pH остаются невыщелоченными. Возможная причина этого связана с pH осаждения их гидроксидов, т.е. Fe(OH)₃ начинает осаждаться при pH = 3 [35]. Sc(OH)₃ начинает осаждаться при pH > 6. Если Sc в сырье представлен минералами ионного типа, то он может быть извлечен MgSO₄ даже при pH выше 3 [97]. Таким образом, при использовании MgSO₄ и интервале pH = 3 - 4 можно получить раствор с содержанием Fe и Ti менее 20 мг/дм³ (таблица 4.7), с извлечением более 63,5 мас. % Sc (рисунок 4.14). Концентрации Th и U также были очень низкими при pH 4. Следует отметить, что эти элементы затрудняют извлечение РЗЭ из раствора [95]. Низкое извлечение Nb и Y можно объяснить образованием нерастворимых соединений при высоких значениях pH [71].

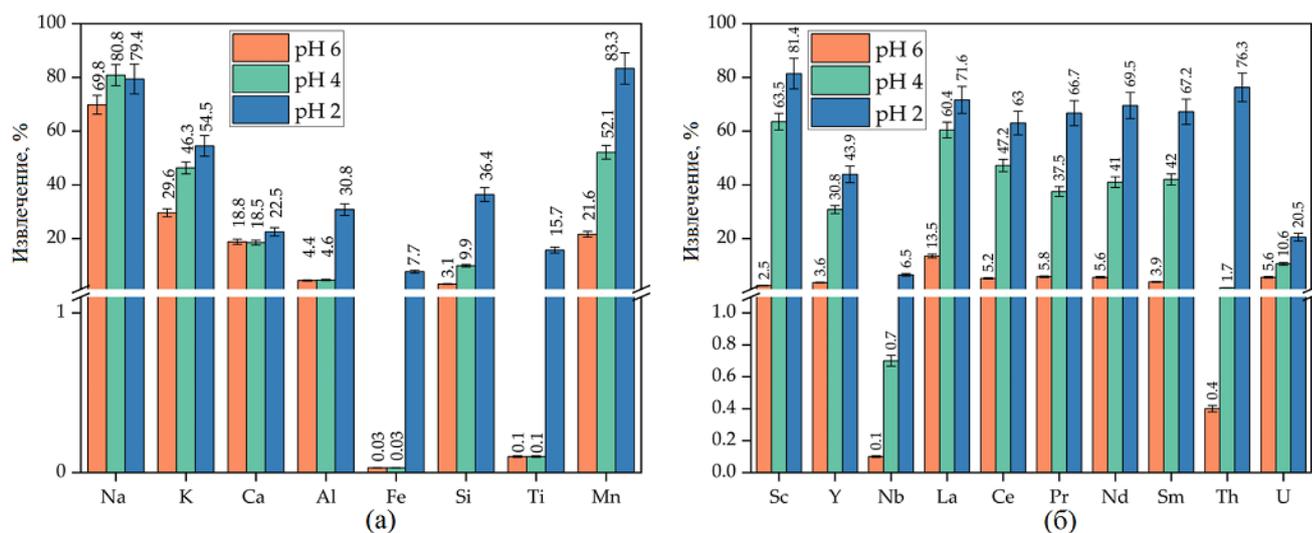


Рисунок 4.14– Влияние pH при T = 80 °C, и τ = 60 мин, Ж:Т = 10:1 и C_{MgSO4} – 24 г/дм³ на: (а) извлечение основных элементов; б) извлечение второстепенных элементов

Таблица 4.7 – Концентрация отдельных элементов в выщелачивающих растворах (мг/дм³), полученных при 80 °С; рН = 2, 4 и 6; τ = 60 мин; Ж:Т = 10:1; концентрация MgSO₄ – 24 г/дм³.

Элемент	рН 2, мг/ дм ³	рН 4, мг/ дм ³	рН 6, мг/ дм ³
Na	2706.0	2755.0	2381.3
K	517.3	439.4	281.3
Ca	2026.7	1668.8	1694.8
Al	2401.3	360.5	341.3
Fe	4500.7	19.9	14.6
Si	3373.3	914.4	286.3
Ti	466.7	3.1	2.6
Sc	19.5	15.2	0.6
Y	24.4	17.2	2.0
Nb	1.7	0.2	0.1
La	44.0	37.1	8.3
Ce	66.7	50.0	5.5
Pr	12.2	6.9	1.1
Nd	42.7	25.2	3.4
Sm	7.3	4.6	0.4
Th	6.1	0.1	0.1
U	0.8	0.4	0.2

Для дальнейшей оценки влияния параметров выщелачивания на извлечение РЗЭ на примере скандия были проведены эксперименты при различных значениях рН, концентрации MgSO₄, температуре и времени (рисунок 4.15).

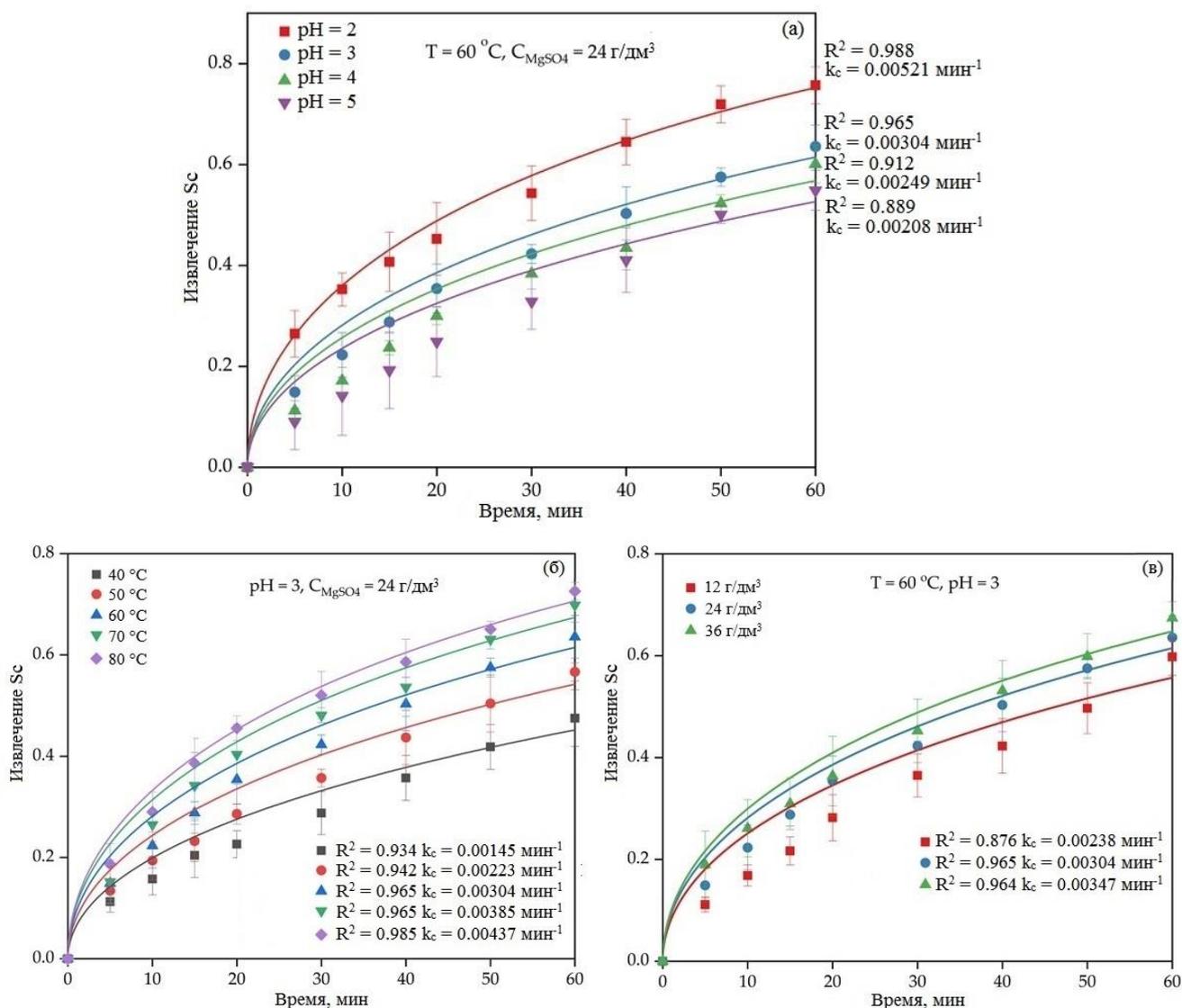


Рисунок 4.15 – Влияние параметров выщелачивания на извлечение скандия: (а) влияние pH; (б) влияние температуры; (в) влияние концентрации MgSO_4

На рисунке 4.15а показано влияние pH и времени на выщелачивание Sc. Извлечение скандия увеличивалось с уменьшением pH, а максимальное извлечение достигалось при $\text{pH} = 2$. Извлечение скандия увеличивалось примерно на 20% при снижении pH от 5 до 2 после 60 мин выщелачивания. На выщелачивание скандия большое влияние оказывают свободные ионы H^+ в растворе [74], которые связаны с химической ассоциацией скандия с основными элементами, особенно Fe, Ti и Al. В работе [64] Ворга и др. показали, что до 50 % Sc можно извлечь из промышленных КШ без высокого растворения Fe. Для увеличения дальнейшего извлечения скандия следует использовать сильную кислоту или предварительную активацию

с выделением РЗЭ из твердой матрицы железистых минералов. ПЭФ-ВЩ уже был активирован термически и щелочью. Поэтому извлечение Sc было выше 50% даже при высоких значениях рН.

Высокая эффективность экстракции при значениях рН = 3-5 также может быть связана с присутствием в растворе Mg^{2+} . При этих значениях рН концентрация свободных ионов H^+ в растворе очень мала и недостаточна для высокой скорости экстракции. Очень низкое извлечение скандия из активированного щелочью КШ наблюдалось при рН = 3,5 в исследованиях на маггемитовом красном шламе [91], где добавка Mg отсутствовала. Затем Mg^{2+} начинает действовать как выщелачивающий реагент, так как обменивает РЗЭ, адсорбированные на поверхности КШ. Это увеличивает скорость стадии диффузии, а затем и скорость всего процесса при значениях рН выше 3. Однако влияние времени на извлечение скандия было значительно выше. С увеличением времени от 5 до 60 мин извлечение Sc возрастало с 26,5 до 75,6% при рН = 2 и $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. То же самое можно увидеть на рисунке 4.15б, где показано влияние времени и температуры на извлечение скандия.

При повышении температуры с $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ извлечение скандия увеличилось с 47,5 % до 72,5 % после 60 мин выщелачивания при рН 3 (рисунок 4.15б). В то же время извлечение Sc увеличивалось примерно на 54 % при увеличении времени от 5 до 60 мин при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Меньшее влияние температуры можно объяснить диффузией как лимитирующей стадией процесса. Для усиления процесса кислотного выщелачивания, лимитируемого диффузией, необходимо увеличить концентрацию свободного реагента в растворе. Увеличение концентрации H^+ , очевидно, увеличивает скорость извлечения (рисунок 4.15а). Однако увеличение концентрации $MgSO_4$ (рисунок 4.15в) не приводит к значительному увеличению извлечения скандия. При увеличении концентрации $MgSO_4$ с 12 г/дм^3 до 36 г/дм^3 извлечение Sc увеличилось с 59,8 до 67,4 % после 60 мин выщелачивания при рН = 3 и температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и практически не изменилось. между результатами при концентрациях $MgSO_4$ 24 г/дм^3 и 36 г/дм^3 .

Это означает, что лимитирующей стадией процесса может быть не внешняя, а внутренняя диффузия.

Для подтверждения этого предположения кинетику выщелачивания скандия сульфатом магния из ПЭВ-ВЩ оценивали методом подстановки данных в основные уравнения МСЯ для процессов, ограниченных диффузией через пленку жидкости. В таблице 4.8 представлены используемые уравнения, где лимитирующей стадией является: внешняя диффузия (уравнение 4.3), диффузия через инертный пористый твердый продукт реакции – внутренняя диффузия (уравнение 4.1) и поверхностная химическая реакция (уравнение 4.4).

Для оценки лимитирующей стадии извлечения S_c проведена подгонка экспериментальных данных (рисунок 4.16) к уравнениям по общей методике. Точность подбора определяли путем оценки значений коэффициента детерминации (R^2) для каждого из варьируемых параметров (таблица 4.8, где уравнения с более высоким R^2 выделены жирным шрифтом).

Таблица 4.8 – Результаты подстановки данных выщелачивания ПЭФ-ВЩ сульфатом магния в уравнения сжимающегося ядра

№	Уравнения МСЯ	R^2 от pH				
		pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	
4.1	$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_1\tau$	0,988	0,965	0,912	0,889	
4.3	$X = k_2\tau$	0,930	0,962	0,978	0,991	
4.4	$1 - (1 - X)^{1/3} = k_3\tau$	0,915	0,954	0,977	0,988	
№	Уравнения МСЯ	R^2 от температуры				
		40 °C	50°C	60 °C	70 °C	80
4.1	$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_1\tau$	0,935	0,942	0,965	0,965	0,935
4.3	$X = k_2\tau$	0,972	0,97	0,962	0,954	0,972
4.4	$1 - (1 - X)^{1/3} = k_3\tau$	0,957	0,963	0,954	0,946	0,957
№	Уравнения МСЯ	R^2 от C_{MgSO_4}				
		12 г/см ³	24 г/см ³	36 г/см ³		
4.1	$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = k_1\tau$	0,876	0,965	0,964		
4.3	$X = k_2\tau$	0,981	0,962	0,954		
4.4	$1 - (1 - X)^{1/3} = k_3\tau$	0,980	0,954	0,945		

Как видно, уравнение МСЯ поверхностной реакции (уравнение (4.4)) плохо подходит для описания этого процесса выщелачивания, так как коэффициент детерминации наименьший при любых T , pH и C_{MgSO_4} . Также очевидно, что кинетические данные лучше всего соответствуют модели МСЯ для внутридиффузионного режима. Однако при низких температурах (40 - 50 °С), низкой концентрации C_{MgSO_4} (12 г/дм³) и высоком pH кинетические данные лучше описываются уравнением внешней диффузии МСЯ (уравнение (4.3)). Это свидетельствует о том, что чем выше скорость извлечения, тем толще пористый слой минералов железа вокруг непрореагировавшего ядра. Когда слой твердого продукта достигает определенного значения, скорость внутренней диффузии становится меньше, чем внешняя.

Кажущаяся константа скорости k_c для каждой температуры, полученная путем подгонки экспериментальных данных выщелачивания ПЭФ-ВЩ к уравнению 4.1 (рисунок 4.15в), использовалась для определения кажущейся энергии активации E_a по общей методике.

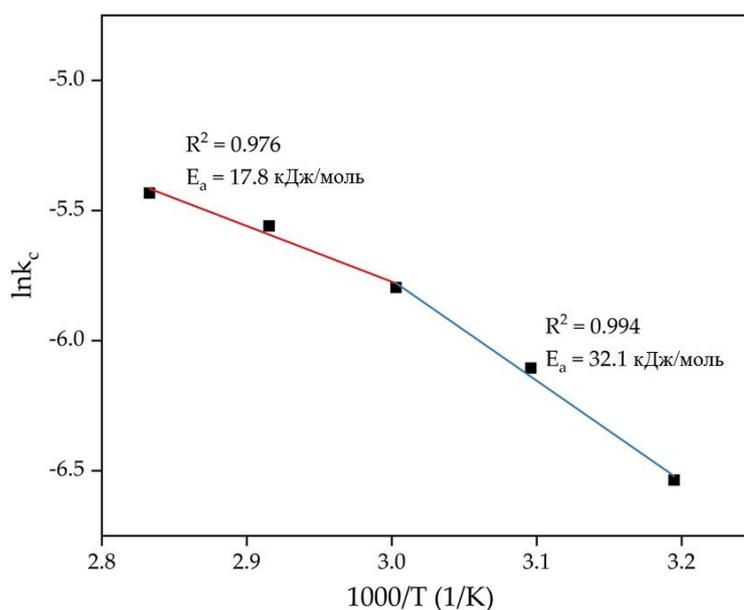


Рисунок 4.16 – Зависимость $\ln k_c$ от обратной температуры ($1000/T$)

На рисунке 4.16 видно отчетливое изменение механизма выщелачивания при 60 °С ($1000/T \approx 3$). При более высоких температурах значение E_a было ниже. Очень

низкие значения E_a характерны для процесса выщелачивания, ограниченного внутренней диффузией [90]. Это подтверждает данные МСЯ (таблица 4.8), где при высоких температурах уравнение (4.1) больше подходило для описания процесса выщелачивания. Кроме того, согласно литературным данным [72], при выщелачивании РЗЭ обычно получают низкое значение энергии активации. Кроме того, в работе Xiao Y. и др. [95] лимитирующей стадией извлечения РЗЭ из редкоземельных руд сульфатом магния являлась также внешняя диффузия. Можно сделать вывод, что при более низких значениях для рН и более высоких для температуры кислотного выщелачивания ПЭФ-ВЩ в присутствии $MgSO_4$ внешняя диффузия протекает быстрее, чем диффузия через слой продукта, так как более высокая скорость выщелачивания приводит к образованию более толстого слоя продукта.

Рентгеновский анализ твердого остатка (рисунок 4.11) показывает, что кислотное выщелачивание ПЭФ-ВЩ с помощью $MgSO_4$ приводит к образованию гипса как новой минеральной фазы. Частицы гипса также можно увидеть на рисунке 4.17, где показан анализ твердого остатка СЭМ-ЭДС. Эти гипсовые частицы имеют морфологию игольчатой формы (рисунок 4.17б, в), и они больше, чем частицы необработанного ПЭФ-ВЩ. Таким образом, некоторое увеличение распределения частиц по размерам можно увидеть на рисунке 4.17. Механизм образования гипса заключается в следующем: кальций, содержащий катоит и канкринит, растворяется кислотой, затем Ca^{2+} реагирует с SO_4^{2-} ионами в растворе с образованием нерастворимого гипса. Высокое содержание гипса в твердом остатке, полученном после выщелачивания КШ по H_2SO_4 был продемонстрирован ранее в литературе [72]. $CaCO_3$ может еще больше затруднить растворение РЗЭ, поскольку он частично или полностью окружает (рисунок 4.17а) частицы необработанного ПЭФ-ВЩ. Совместное осаждение РЗЭ с $CaSO_4$ также могут возникать в соответствии с более ранними исследованиями [102], потому что они физически захвачены. Растворение катоита и канкринита также приводит к увеличению рН, что приводит к гидролизу РЗЭ. Следовательно, использование хлоридной или нитратной среды и предварительное выщелачивание Са должны

увеличить извлечение РЗЭ. Однако высокое содержание Са и Al в растворе усложняет последующий процесс обогащения РЗЭ [93].

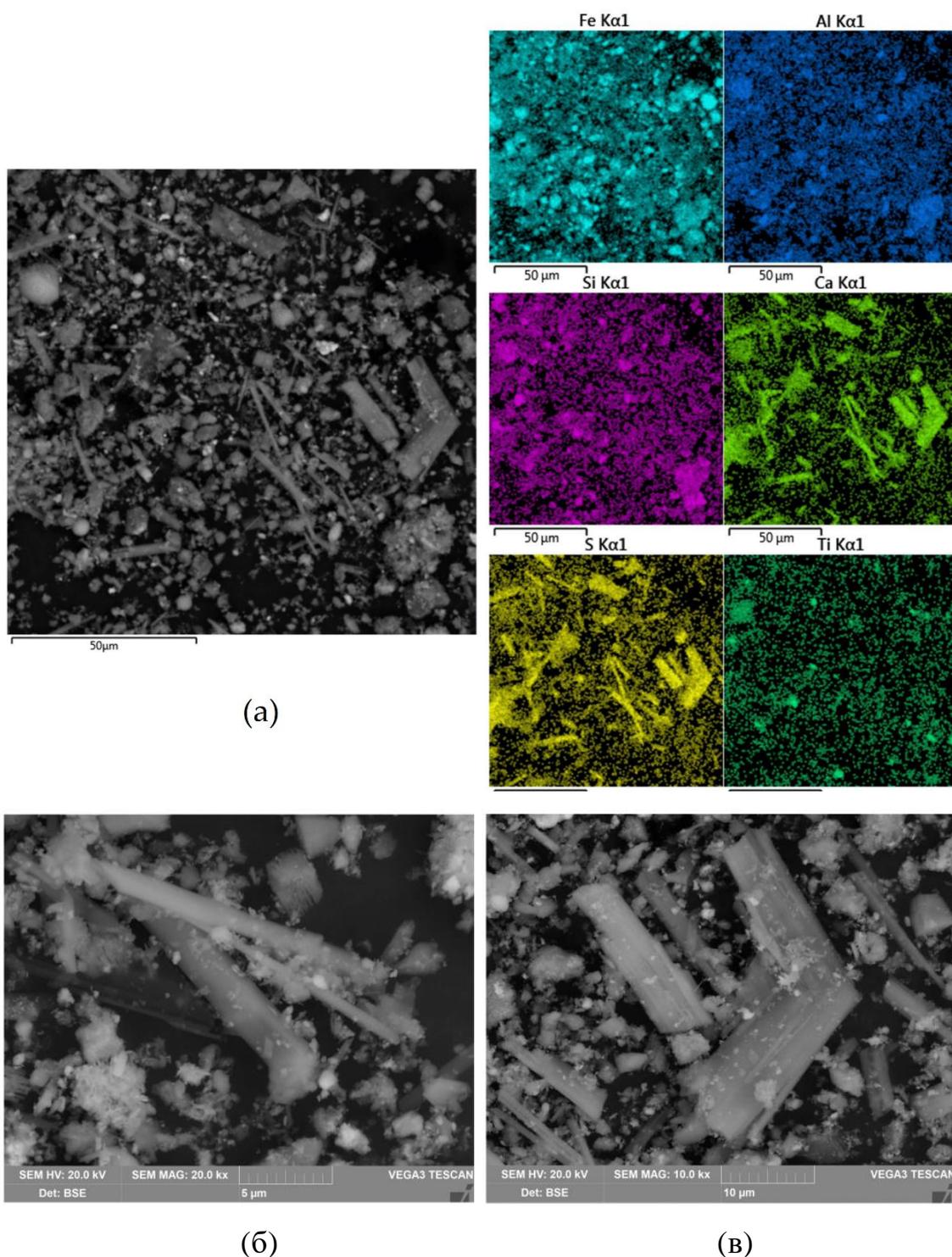


Рисунок 4.17 – СЭМ-изображения: (а) поверхности твердых остатков и элементного распределения основных элементов (картирование ЭДС); (б) частицы твердого остатка с увеличением 20000×; (в) частицы твердого остатка с увеличением 10000×

Результаты сернокислого выщелачивания ПЭФ-ВЩ в присутствии катионов магния показали, что степень извлечения РЗЭ и скандия при такой обработке повышается незначительно в сравнении с ПЭФ-В, который непосредственно выщелачивали в растворе сульфата магния (таблица 4.2).

4.2 Выводы по четвертой главе

На основании анализов ЭЗМА, РФА и др., исследования кинетики и установления механизма выщелачивания, выполненные с помощью модели сжимающегося ядра для обработки полученных результатов, могут быть сделаны следующие выводы:

1. Исследован химический и фазовый составы пыли электрофильтров и бокситового спека, который оказался различным для продуктов, получаемых в одном и том же технологическом процессе. Содержание редкоземельных элементов в пыли электрофильтров на 70–80 % выше, чем в спеке, что можно объяснить большим числом циклов возврата пыли ЭФ в печь из-за очень малого размера частиц.

2. Подобно красному шламу процесса Байера, скандий в пыли ЭФ и в твердом остатке после выщелачивания ПЭФ водой связан в большей степени с гематитом из-за недостаточного превращения последнего в феррит натрия в процессе спекания и в меньшей степени с продуктом обескремнивания (содалитом и канкринитом); полное восстановление РЗЭ требует сначала разрушения гематита.

3. Выход твердого остатка после водного выщелачивания пыли электрофильтров (ПЭФ-В) в исследовании составил 40-51,5 % от массы исходной навески ПЭФ, что приводит к концентрированию РЗЭ в побочных продуктах.

6. Выведены полуэмпирические уравнения кинетики исследуемых новых процессов взаимодействия различных компонентов глиноземсодержащего сырья с выщелачивающими реагентами, позволившие определить, что лимитирующей стадией является диффузия, а значения кажущейся энергии активации для процесса сернокислого выщелачивания скандия из пыли электрофильтров в присутствии

катионов магния после водного и водно-щелочного выщелачивания – 24,98 кДж/моль и 33,19 кДж/моль, соответственно.

4. Получение красного шлама из пыли ЭФ, содержащего в три раза больше РЗЭ, чем традиционные отходы красного шлама Уральского глиноземного завода, возможно методами предварительного выщелачивания водой при 90 °С с последующим автоклавным выщелачиванием при 240 °С щелочно-алюминатным раствором в течение 90 мин.

5. Предложена технологическая схема выщелачивания пыли ЭФ методом водно-щелочного выщелачивания, позволяющая концентрировать железо и редкоземельные металлы в твердом полупродукте, а алюминиевый раствор отправлять обратно в производство. Однако дальнейшая переработка полупродукта кислотным выщелачиванием незначительно повышает извлечение РЗЭ и требует поиска других эффективных подходов.

ГЛАВА 5 ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПРОДУКТИВНОГО РАСТВОРА С ПОЛУЧЕНИЕМ РЗЭ-СОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА

5.1 Методы выделения редкоземельных элементов из продуктивного раствора

Гидрометаллургическая переработка отходов глиноземного производства с получением концентратов РЗЭ подразумевает стадии выщелачивания ценных элементов в водную фазу на первом этапе и их селективное отделение от выщелачивающего раствора на втором. Наиболее устойчивыми гидрометаллургическими методами для отделения и концентрирования РЗЭ из растворов минеральных кислот перед осаждением являются сорбционно-экстракционные методы [103].

При экстракции растворителем для концентрирования скандия из растворов переработки красного шлама традиционно применяют фосфорорганические экстрагенты: ди-2-этилгексилфосфорная кислота (D2ЕНРА или ДЕНРА [63, 65-66], НДЕНР, P204 [104]), трибутилфосфат (ТВР) [65], моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфорной кислоты (НЕНЕНР, Ionquest 801, P507 [104]) и ди-2,4,4-триметилпентилфосфиновая кислота (Cyanex 272) [66], характеризующиеся высокой селективностью к скандию. Для извлечения самария (III) из нитратных растворов в работе [105] использовали экстрагент Cyanex 301 как индивидуально, так и в паре с D2ЕНРА. При совместном использовании экстрагентов наблюдали синергетический эффект. Тем не менее, несмотря на большую емкость наиболее широко применяемого экстрагента D2ЕНРА, он обладает незначительной селективностью к Sc в присутствии титана, остальных РЗЭ и ряда других примесных элементов [106]. Кроме того, данный экстрагент при его использовании в технологии проявляет склонность к эмульгированию. Образование эмульсий затрудняет эффективное использование экстрагентов и разделение органической и водной фаз, что приводит к потерям экстрагированного компонента. К безвозвратному расходу дорогостоящих реагентов при экстракции также приводят

и большие объемы перерабатываемых красных шламов или кислых растворов выщелачивания [103].

Экстракция из сернокислых растворов может быть заменена сорбцией на твердых экстрагентах, так называемых ТВЭКСах, содержащих D2ЕНРА, ТВР или их смесь [65]. Использование ТВЭКС-ТВР позволяет снизить потери экстрагента на стадии концентрирования скандия из большого объема сернокислых растворов. Однако, согласно данным исследователей, твердые экстрагенты разрушаются после небольшого количества экстракционных циклов из-за вымывания экстрагента.

Среди технологий разделения и очистки водных растворов по сравнению с экстракцией жидкими или твердыми экстрагентами сорбция на ионообменных или хелатных смолах имеет некоторые преимущества. Ионный обмен характеризуется как селективный и экологически чистый процесс, который эффективен для малых концентраций металлов в растворе [107]. В связи с этим, ионообменные смолы привлекли большое внимание к извлечению скандия и РЗЭ [108-111].

Фосфорсодержащие и азотно-фосфорсодержащие иониты СФ (4, 5) и АФИ (21, 22, 24) использовали для извлечения скандия непосредственно из пульпы сернокислого сорбционного выщелачивания красного шлама с рН 1-3 с последующей десорбцией растворов Na_2CO_3 [112]. Помимо фосфорсодержащих смол в настоящее время разработаны различные коммерческие и изготовленные на заказ сорбенты, содержащие карбоновые, сульфоновые, нитро, аминовые и другие функциональные группы и их комбинации ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$ и т.д.), которые селективны к одному или к группе ионов [103]. Однако, для сорбции скандия из кислых растворов сложного солевого состава предпочтительным остается использование высокоселективных фосфорсодержащих ионитов. Фосфорорганические соединения, такие как фосфорная, фосфоновая и фосфиновая кислоты, а также нейтральные оксиды фосфина были эффективны при количественном извлечении Sc посредством ионообменных механизмов в ряде исследований [113, 114].

Следовательно, целесообразность применения ионообменных смол должна основываться на содержании элемента в продуктивном растворе, выборе ионита с наиболее подходящими функциональными группами, имеющего более высокую емкость и коэффициент распределения по Sc (III), а также более высокие коэффициенты разделения для Al (III) и Fe (III).

Для удаления РЗЭ или других элементов из водных растворов широко используется метод химического осаждения. Это простая и недорогая операция, подходящая для больших объемов растворов с высоким содержанием извлекаемых компонентов. Корректировка pH позволяет превращать растворенные металлы в нерастворимые соединения посредством химической реакции с осаждающим агентом. РЗЭ осаждают обычно в виде гидроксидов, оксалатов, карбонатов, фторидов и тартратов с использованием соответствующих осадителей. Наиболее часто используемым агентом для осаждения скандия и РЗЭ является щавелевая кислота, однако кислота может образовывать комплексы с частью ионов металлов, таких как Fe^{3+} , Al^{3+} и Zr^{4+} . Наилучшим способом селективного отделения скандия от ионов этих металлов из кислых растворов для получения Sc_2O_3 требуемой чистоты является осаждение щавелевой кислотой с контролируемой дозировкой, особенно когда концентрации ионов этих металлов значительно ниже, чем у скандия. Затем осадки могут быть отделены от раствора путем отстаивания, фильтрации или центрифугирования, после чего традиционно их обжигают с получением оксида металла высокой чистоты (99,99 % Sc_2O_3).

5.2 Изучение сорбции редкоземельных элементов на ионообменной смоле Puromet MTS9580

Для исследований процесса сорбции скандия на основе свойств (привитые функциональные группы) была выбрана смола Puromet MTS9580, которая относится к хелатирующим смолам, разработанным для селективной адсорбции ионов переходных металлов. Смола содержит функциональные группы – производные фосфоновой кислоты в матрице полистирол-дивинилбензола (St - DVB). Применение смолы Puromet MTS9580 позволяет провести дальнейшее

разделение РЗЭ и Sc от макрокомпонентов и получить богатые по скандию растворы.

5.2.1 Статическая и динамическая сорбция РЗЭ

По результатам сорбции скандия на модельных растворах с концентрацией 1-20 мг/дм³ выведена изотерма сорбции (рисунок 5.1), которая имеет характер выпуклой изотермы, что качественно свидетельствует о высоком сродстве ионита к данному виду поглощаемых ионов.

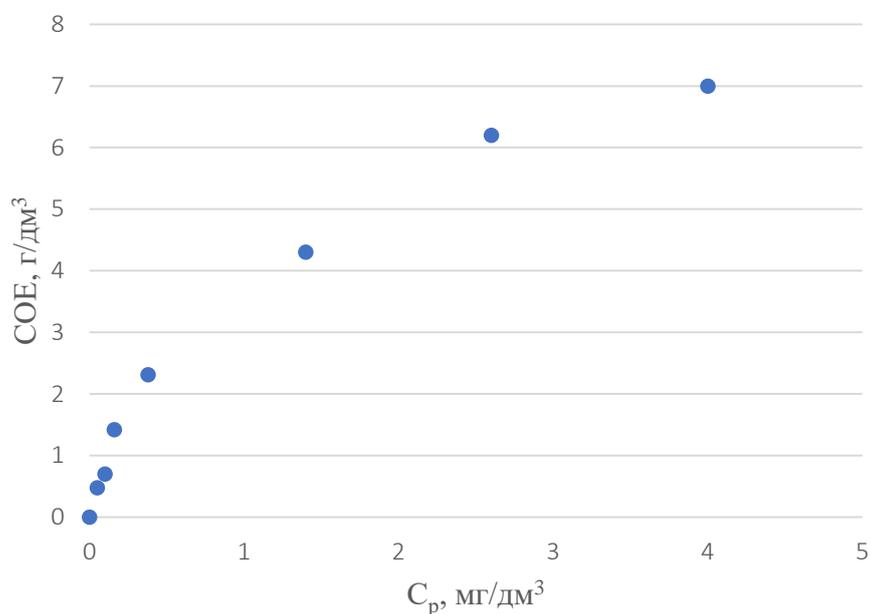


Рисунок 5.1 – Изотерма сорбции скандия на Puromet MTS9580 из модельного сернокислого раствора при pH = 3.5, T = 25 °C, C_{Sc} = 1-20 мг/дм³ за 8 ч

По уравнениям термодинамических моделей построены линейные формы изотермы сорбции скандия на ионите Puromet MTS9580 при температуре 25 °C и pH = 3,5, которые представлены на рисунке 5.2. По значениям коэффициентов a и b уравнения прямой $y = ax + b$ можно рассчитать основные термодинамические параметры сорбционного равновесия. Для каждой модели были получены уравнения регрессии (рисунок 5.2) и значения коэффициентов множественной корреляции R² (таблица 5.1).

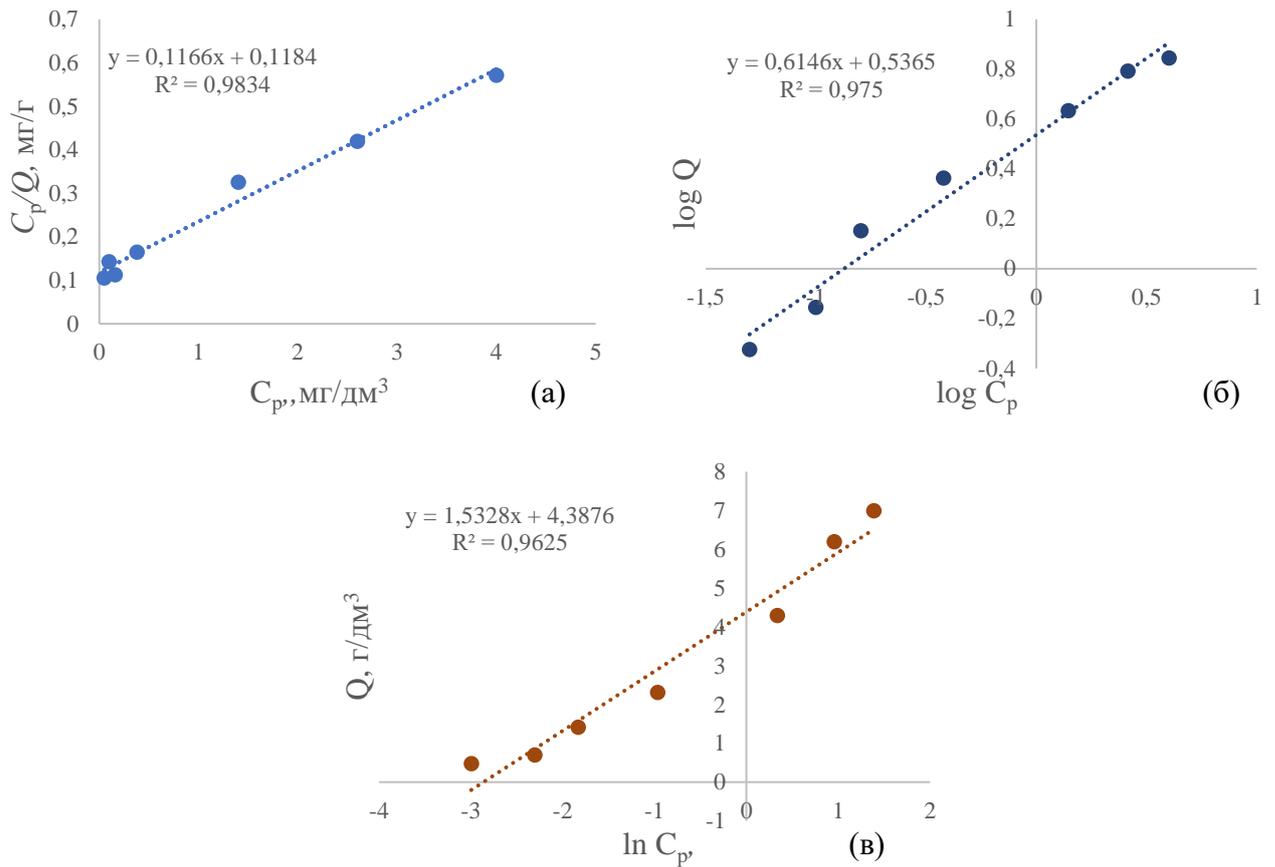


Рисунок 5.2 – Линейная форма изотермы сорбции по уравнению: а – Ленгмюра, б – Фрейндлиха, в – Темкина

Данные по сорбции скандия с использованием Puromet MTS9580 удовлетворительно ($R^2 > 0,9$) описываются прямыми линиями и могут быть применены для описания процесса сорбции и расчета термодинамических параметров. Для описания сорбции Sc ионитом лучше всего подходит модель Ленгмюра (наибольшее значение коэффициента корреляции $R^2 = 0,9834$). Константа емкости по уравнению Ленгмюра $K_L = 0,9848$, при этом предельная расчетная емкость Q_∞ составила $8,5763 \text{ г/дм}^3$.

Таблица 5.1 – Значение параметров изотермы сорбции S_c из модельных растворов

Модель	Параметры	Значения
Ленгмюра	R^2	0,9834
	Q_∞ , г/дм ³	8,5763
	K_L , дм ³ /мг	0,9848
Фрейндлиха	R^2	0,9750
	K_F , дм ³ /мг	3,4395
Темкина	R^2	0,9625
	K_T , дм ³ /мг	1615

Сорбцию скандия в динамике при варьировании скорости подачи модельного раствора анализировали с использованием следующих моделей, обычно применяемых к данным ионного обмена из расчёта массы смолы: модель MDR и модель Томаса. Подгонка данных выполнялась для проскока скандия в программном обеспечении OriginPro с использованием нелинейного регрессионного анализа.

Модель MDR [115] представлена в уравнении 2.12 и обычно применяется к данным проскока ионного обмена. Из оценки модели MDR можно также рассчитать максимальную емкость для каждого металла (q_0) с использованием уравнения 2.13. Кроме того, модель в основном уменьшает погрешность, возникающую в результате использования модели Томаса, особенно при меньших или больших временных периодах кривой проскока.

Модель Томаса [116] в свою очередь основана на предположении, что процесс следует ленгмюровской кинетике адсорбции-десорбции без осевой дисперсии [117], а поглощение регулируется внутридиффузионной кинетикой (массопереносом) на границе раздела смола-раствор. Основным преимуществом этой модели является простота применения в прогнозировании кривых проскока в различных условиях эксплуатации.

Измерения адсорбции при скорости подачи 2,5 - 7,5 см³/мин показаны на рисунке 5.3, где C/C_0 означает отношение концентраций ионов S_c в собранном на

выходе из колонны растворе к исходному. Константы модели (K_t , a , b) и базовые параметры приведены в таблице 5.2.

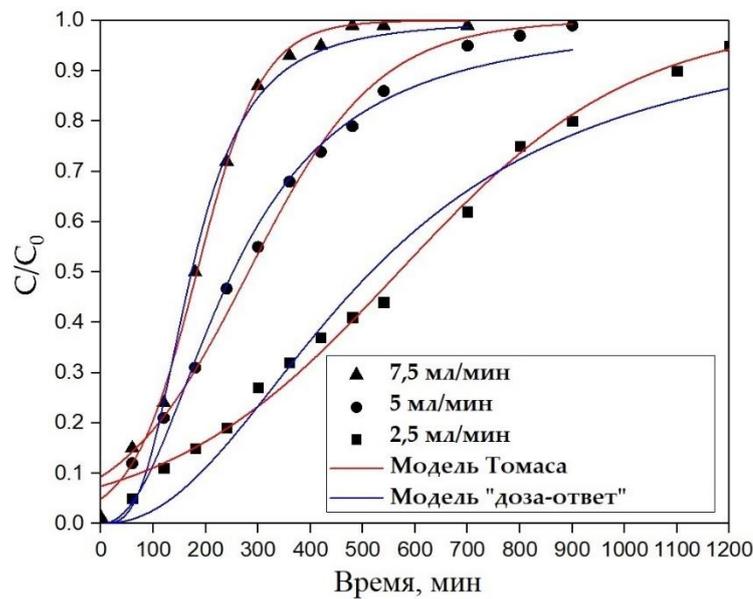


Рисунок 5.3 – Кривые проскока S_c на MTS9580 при скорости потока модельного раствора 2,5 – 7,5 см³/мин

Таблица 5.2 – Выходные данные модели проскока для MTS9580 при разных скоростях потока

Модель Томаса	2,5 см ³ /мин	5 см ³ /мин	7,5 см ³ /мин
K_t (дм ³ /мин×г)	0,00142	$6,834 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$
Q_0 (мг/см ³)	7,013	6,776	6,382
R^2	0,99	0,989	0,996
Модель MDR	2.5 см ³ /мин	5 см ³ /мин	7.5 см ³ /мин
a	2,197	2,184	3,115
q_0 (мг/см ³)	10,214	4,845	3,213
R^2	0,973	0,987	0,988

Результаты на рисунке 5.3 и в таблице 5.2 позволяют предположить, что модель Томаса является более подходящей моделью проскока с коэффициентами корреляции выше 0,99 для скорости потока 2,5. При той же скорости максимальная адсорбционная емкость S_c , рассчитанная по модели Томаса, составила 7,013 мг/см³,

что близко к измеренному значению $6,7 \text{ мг/см}^3$. По модели MDR это значение оказалось завышено ($10,214 \text{ мг/см}^3$). Поскольку динамическая емкость смолы по Sc при повышении скорости потока до $7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ снижалась незначительно (до $5,3 \text{ мг/см}^3$), то данная скорость потока была выбрана для экспериментов с использованием растворов выщелачивания ПЭФ-В.

Адсорбцию Sc, Fe и Ti из реальных растворов изучали при пропускании $3,2 \text{ дм}^3$ раствора, полученного в результате 3 циклов выщелачивания ПЭФ-В и содержащего $12,3 \text{ мг/дм}^3$ Sc, $50,7 \text{ мг/дм}^3$ Fe и $1,6 \text{ мг/дм}^3$ Ti со скоростью $7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$ в течение 8 часов. Графики кривых сорбции в динамическом режиме из реальных растворов представлены на рисунке 5.4.

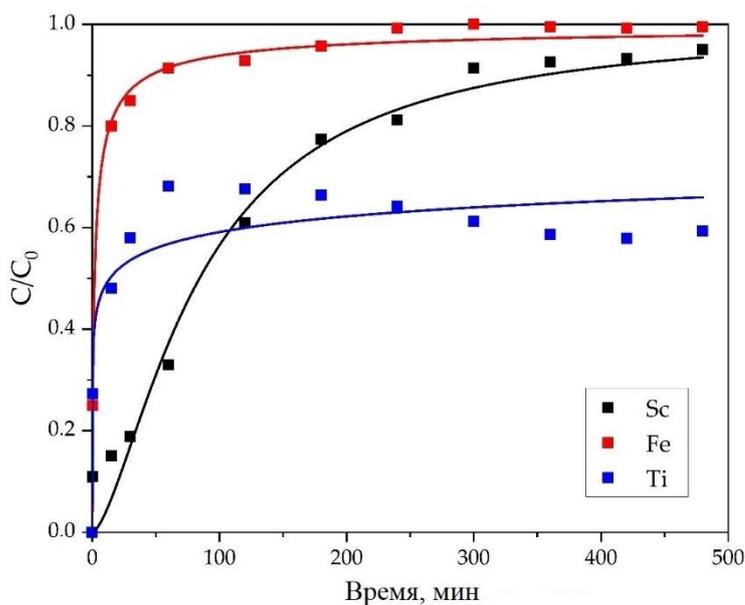


Рисунок 5.4 – Кривые проскока Sc на MTS9580 при скорости потока раствора выщелачивания ПЭФ-В $7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$

В отличие от модельных растворов для растворов выщелачивания ПЭФ-В лучше подошла модель MDR, так как для Ti наблюдали постепенное снижение C/C_0 , что не удалось смоделировать при использовании модели Томаса. Константы модели и результаты расчета динамической емкости смолы для модели MDR показаны в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Выходные данные модели MDR для проскока с использованием растворов выщелачивания ПЭФ-В

Модель MDR	Sc	Fe	Ti
a	0,679	1,532	0,187
q_0 (мг/см ³)	3,888	0,343	0,082
R ²	0,984	0,997	0,905

Для Fe наблюдается адсорбция в начальный момент, но дальше железо не сорбируется. Помимо сорбции скандия на смоле наблюдается значительная сорбция Ti, что, по-видимому, связано со свойствами титана, близкими к свойствам РЗЭ. За счет использования селективного выщелачивания концентрация Ti в растворах не превышает 1,6 мг/дм³, поэтому емкость смолы по Ti оказывается очень низкой. По данным конечных результатов эксперимента по сорбции в динамических условиях рассчитаны динамическая обменная емкость (ДОЕ), коэффициенты распределения ($D_{\text{Э}}$) и разделения ($\beta_{\text{Sc/Э}}$) (таблица 5.4). Коэффициенты распределения и разделения рассчитывали по формулам вида $D = \text{ДОЕ} / C_{\infty}$ и $\beta = D_{\text{Sc}} / D_{\text{элемента}}$, соответственно.

Таблица 5.4 – Сорбционные характеристики для Sc, Ti и Fe при сорбции из реального раствора в динамическом режиме

Элемент	Sc	Ti	Fe
$\beta_{\text{Sc/Э}}$	-	0,25	6,90
$D_{\text{Э}}$	0,40	1,61	0,06
ДОЕ, мг/см ³	3,77	1,14	2,81

Высокая степень сродства ионита Puomet MTS9580 к скандию подтверждается значениями емкости и коэффициентов распределения по Sc (III), а также высоким значением коэффициента разделения для Fe (III), концентрация которого в растворе превышала концентрацию скандия в 4 раза.

5.2.2 Десорбция редкоземельных элементов

Эффективность десорбции также является ключевым свойством при оценке процесса адсорбции. Адсорбированный Sc может быть эффективно десорбирован со смолы раствором гидрокарбоната натрия. Десорбция скандия проводилась при комнатной температуре в течение 30, 60, 90 и 120 мин для смолы Puromet MTS9580, насыщенной с использованием модельного раствора (при скорости сорбции $7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$). Результаты представлены на рисунке 5.5.

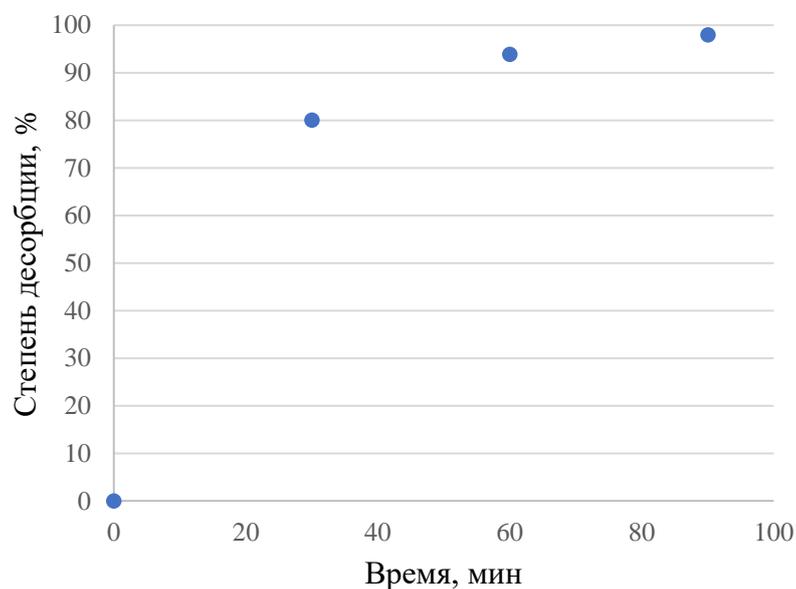


Рисунок 5.5 – Зависимость степени десорбции скандия от времени из модельного раствора в статическом режиме раствором NaHCO_3 ($200 \text{ г}/\text{дм}^3$)

Результаты показывают, что почти весь Sc может быть десорбирован за 1,5 ч (98 %). Через 30 минут степень десорбции составила 80,06 %. Концентрация Sc в десорбционном растворе составила $562 \text{ мг}/\text{дм}^3$ после 1,5 ч десорбции, в то время как концентрация Mg в отсутствии других примесей была ниже $190 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Это указывает на очень высокую селективность смолы по отношению к редкоземельным элементам, поскольку концентрация Mg в исходном растворе была в 1000 раз выше.

Десорбцию смолы, насыщенную при пропускании раствора выщелачивания ПЭФ, проводили при комнатной температуре и варьировании времени от 30 мин до 2 часов. Результаты представлены на рисунке 5.6. Результаты свидетельствуют, что десорбция скандия выше 90 % может быть достигнута уже за 30 минут, а за 2 часа происходит практически полная десорбция скандия. Степень десорбции Тi составляла менее 40 %, концентрация Fe в растворе была ниже предела обнаружения. Данные десорбции на реальных растворах показали, что концентрация Mg в полученных растворах также не превышала 200 мг/дм³.

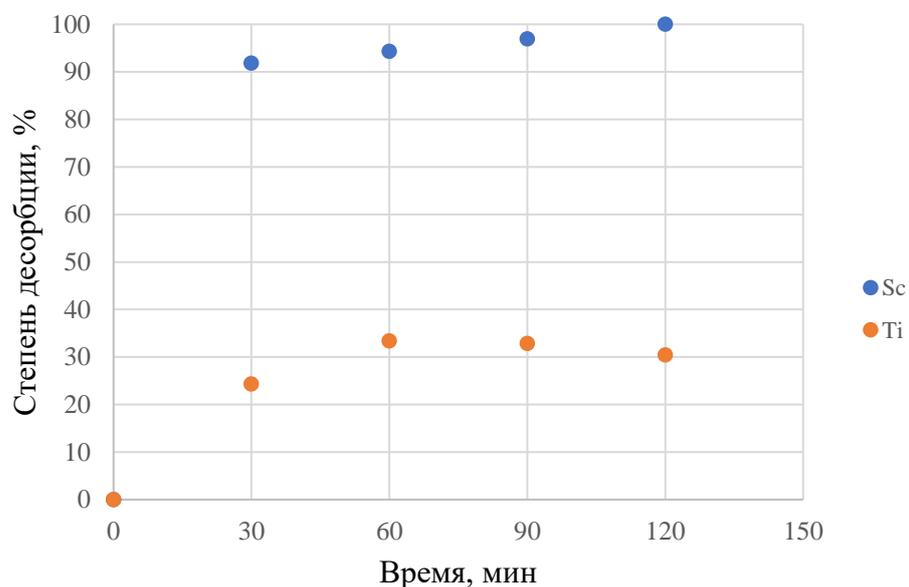


Рисунок 5.6 – Сравнительные данные десорбции Sc и Ti от времени из реального раствора в статическом режиме раствором NaHCO₃ (200 г/дм³)

После десорбции скандия и промывки водой проводят регенерацию смолы раствором серной кислоты с концентрацией 200 г/дм³, при этом степень десорбции оставшихся элементов превышает 95 %, т.е. достигается полная регенерация смолы. Раствор регенерации может быть использован для выщелачивания новых порций ПЭФ-В.

5.3 Декомпозиция скандийсодержащих растворов

Скандий – это уникальная легирующая добавка особенно для алюминиевых сплавов. В настоящее время Al-Sc сплавы и лигатуры обладают высокой себестоимостью, что ограничивает объем их использования. Это обусловлено тем, что существующие технологии получения сплавов и лигатур Al-Sc включают алюмотермическое восстановление солей скандия под слоем солевого флюса при температуре около 900 °С. В качестве сырья используются относительно дорогой фторид скандия и алюминий, получаемый электролизом криолит-глиноземного расплава. Таким образом, стоимость получения и транспортировки алюминия и фторида скандия включается в себестоимость производимого сплава Al-Sc. Помимо этого, существенным недостатком является необходимость периодической замены или регенерации солевого флюса, используемого при получении сплава. Это вызывает невозвратные потери ценного скандийсодержащего компонента и удорожание конечного продукта [118].

Известно, что часть Sc_2O_3 , которая после переработки исходных бокситов перешла в глинозем при получении металлического алюминия электролизом, скорее всего, восстанавливается и переходит в металл [106]. Электролизное получение лигатур Al-Sc из более дешевого скандийсодержащего сырья – Sc_2O_3 представляется экономически более выгодным. Такой способ исключает операции охлаждения, транспортировки и повторного нагрева полученного чистого алюминия, а также не требует дополнительного реактора для производства лигатур Al-Sc [119]. С этой же целью осуществляют инъекцию порошковой смеси в расплавленный алюминий [120].

В качестве альтернативы в данной работе рассмотрен декомпозиционный вариант, предполагающий добавку Sc в виде содового раствора десорбции на этапе декомпозиции алюминатного раствора. Алюминий вместе со скандием осаждается из раствора с получением порошка гидроксида алюминия, обогащённого скандием с дальнейшим получением глинозема и алюминия, который легируется непосредственно в процессе электролиза без дополнительных операций шихтовки,

легирования и расплавления. Данный метод позволит сократить число технологических операций приготовления многокомпонентных сплавов и получить лучшее распределение легирующих присадок, а также осуществить более эффективную очистку от примесей по сравнению с обычной практикой введения лигатур в алюминий.

Пересыщенный щелочно-алюминатный раствор был получен растворением гидроксида алюминия марки ЧДА в каустической щелочи, полученной растворением гидроксида натрия (ЧДА) в воде. 100 см³ алюминатного раствора с концентрацией 300 г/дм³ по щелочи нагревали на лабораторной плитке (Daihan) до 108 °С и перемешивали до полного растворения Al(OH)₃, после чего разбавляли до необходимого объема, чтобы получить алюминатный раствор с концентрацией 150 г/дм³ Na₂Oк при каустическом модуле 1,45. К полученному алюминатному раствору, охлажденному до 50 °С, равномерно в течение 30 минут добавляли 100 см³ раствора десорбции с концентрацией 500 мг/дм³ Sc и 200 г/дм³ NaHCO₃. Пульпу выдерживали в течение 2 часов при ее постоянном перемешивании верхнеприводной мешалкой со скоростью 300 об/мин. После выдержки пульпу подвергали фильтрации на вакуумной фильтровальной установке. Осадок промывали горячей дистиллированной водой и высушивали в течение суток при 70 °С. Состав полученного твердого осадка приведен в таблице 5.5. Масса полученного осадка – 18 г. Установлено, что за 2 ч декомпозиции достигнута 35 % - ая степень разложения раствора, и весь скандий, содержащийся в растворе переходит в скандиевый гидроксид алюминия.

Таблица 5.5 – Состав твердого осадка после декомпозиции

Al(OH) ₃	Na ₂ O	Sc ₂ O ₃	CO ₂	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Прочие
98,38	0,64	0,52	0,31	0,050	0,029	0,013	0,009	0,05

В таблице 5.6 для сравнения представлены требования к глинозему, выпускаемому в виде товарной продукции по ГОСТ-30558-2017 для марки Г-00, которая удовлетворяет по содержанию гидроксида алюминия составу полученного

модельного осадка и несколько ниже содержания алюминия в растворе десорбции. Самой нежелательной примесью при декомпозиции реального содового раствора будет являться титан, который частично сорбируется на смоле MTS9580. Поэтому осуществлять десорбцию необходимо таким объемом десорбата, чтобы содержание TiO_2 в продукте не превышало 0,005 %, что становится возможным только за счет селективного выщелачивания на первой стадии.

Таблица 5.6 – Химический состав глинозема марки Г-00, мас. %

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Сумма массовых долей ($Na_2O + K_2O$) в пересчете на Na_2O	P_2O_5	ZnO	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO
98,3	0,02	0,03	0,4	0,0015	0,01	0,005	0,003	0,002	0,002

*ППП (300-1100 °С) составляет 0,5-1,2

5.4 Выводы по пятой главе

В результате исследования возможности сорбционного извлечения скандия и других редкоземельных элементов (РЗЭ) из разбавленных сернокислых растворов, после выщелачивания пыли электрофильтров:

1. Установлено, что применение ионообменной смолы MTS9580 позволяет провести селективное разделение РЗЭ от макрокомпонентов и получить богатые, в частности по скандию, растворы.

2. Определен преимущественный механизм сорбции. Модель Ленгмюра (наибольшее значение коэффициента корреляции $R^2 = 0,9834$) имеет наилучшее соответствие для сорбции ионов скандия (III) и описывает равновесные данные сорбции скандия в статических условиях, что говорит об образовании мономолекулярного слоя Sc на поверхности смолы MTS9580.

3. Результаты исследования динамики сорбции скандия показали, что помимо сорбции скандия на смоле наблюдается значительная сорбция Ti, что, по-видимому, связано со свойствами титана, близкими к свойствам РЗЭ.

4. Установлено, что Sc может быть эффективно десорбирован (~98 %) раствором гидрокарбоната натрия из реальных и модельных растворов за 1,5 ч. Концентрация Sc в десорбате может достигать 562 мг/дм³ после 1,5 ч десорбции, в то время как концентрация Mg была ниже 190 мг/дм³. Это указывает на очень высокую селективность смолы, поскольку концентрация Mg в исходном растворе была в 1000 раз выше. Степень десорбции скандия из реального раствора в 2-3 раза выше десорбции титана и суммы РЗЭ.

4. Изучено применение скандийсодержащего содового раствора при декомпозиции щелочно-алюминатных растворов в глиноземном производстве. Применение содового раствора в процессе разложения приводит к образованию гидроксида алюминия, содержащего скандий или Sc-Al концентрата, при этом скандий полностью осаждается из раствора в твердую фазу. Разложение раствора достигается при концентрации каустической щелочи 150 г/дм³ и температуре 35 °С. Таким образом возможно дальнейшее получение глинозема и первичного алюминия, который легируется непосредственно в процессе электролиза без дополнительных операций шихтовки, легирования и расплавления.

ГЛАВА 6 НОВЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ Al-Sc КОНЦЕНТРАТА

6.1 Предлагаемая технология переработки бокситов

По результатам экспериментов, описанных в 3 и 4 главах, предложена принципиальная технологическая схема переработки пыли электрофильтров с выделением скандия в виде порошка $Al(OH)_3$, обогащённого скандием.

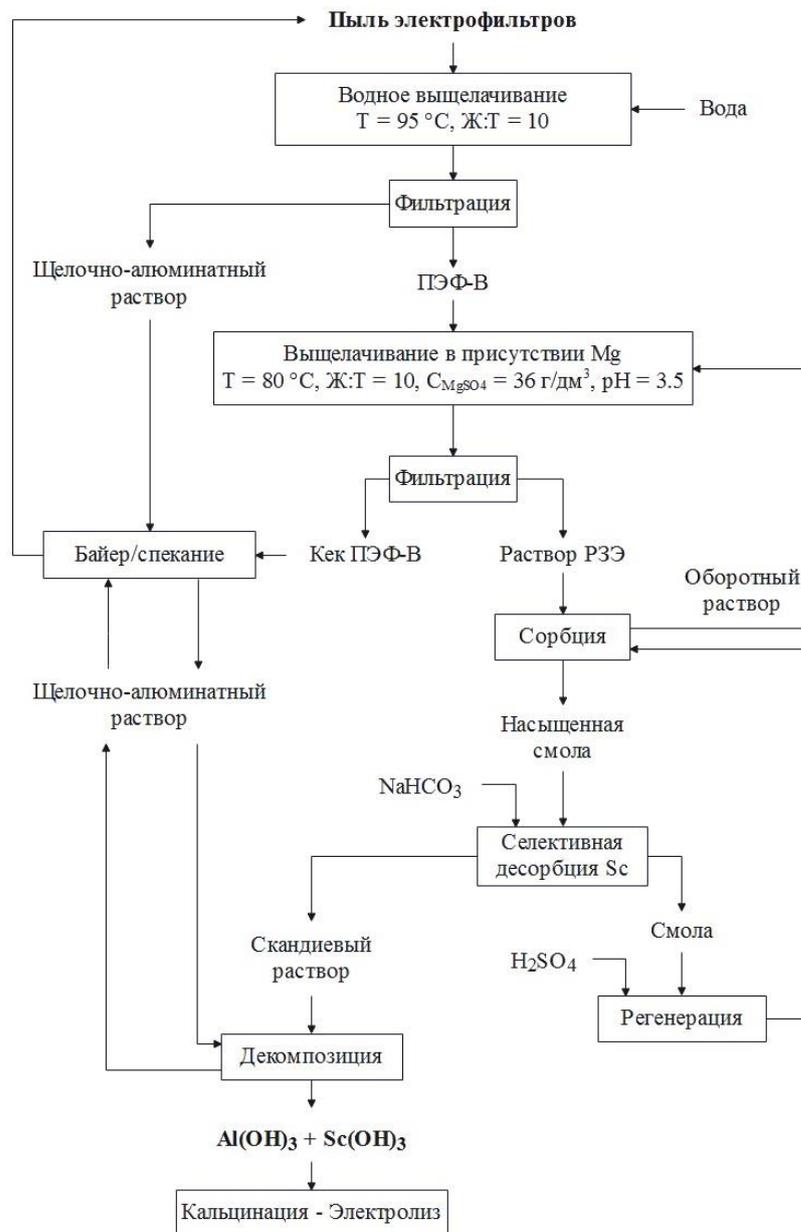


Рисунок 6.1 – Принципиальная технологическая схема переработки пыли электрофильтров с получением Al-Sc концентрата

Исходная пыль электрофильтров из печей спекания бокситов подвергается водному выщелачиванию, в результате чего скандийсодержащие железные минералы трансформируются в новую фазу с переводом Sc в легкорастворимую адсорбированную форму на поверхности этих минералов. Далее пыль, обработанная водой и именуемая ПЭФ-В, проходит этап сернокислого выщелачивания с добавлением $MgSO_4$. Раствор с концентрацией $MgSO_4$ 36 г/дм³ используется для селективного извлечения редкоземельных элементов в качестве выщелачивающего агента РЗЭ из матрицы маггемита, а выбор серной кислоты обусловлен стоимостью реагента. С помощью сернокислого выщелачивания с добавлением сульфата магния можно добиться 62,8 – 70 % извлечения скандия в раствор при $pH = 3,5$ и $T = 60-80$ °С в течение 60 минут. Результатом является перевод ценных РЗЭ в водную фазу и получение твердого остатка ПЭФ-В, который может быть направлен на процесс спекания-Байера для извлечения алюминия.

Полученный слабокислый раствор подвергается сорбции на селективной ионообменной смоле Puromet MTS9580, после чего смолу, с осажденными на ней РЗЭ подвергают десорбции гидрокарбонатом натрия (200 г/дм³) с получением скандиевого раствора. После десорбции смолу направляют на регенерацию серной кислотой с последующим повторным использованием в процессе сорбции.

Скандий в виде содового раствора отправляется на декомпозицию и кальцинацию с образованием на выходе глинозема, при электролизе которого можно получить алюмо-скандиевый сплав. Щелочно-алюминатный раствор с этапов декомпозиции и водного выщелачивания повторно используется в цикле Байера без потерь щелочи и воды. Таким образом в процессе последующего электролиза глинозема получается алюминий, легированный скандием без дополнительных операций расплавления и легирования. Скандий в Al-Sc сплаве в количестве 0,1 мас. % повышает прочностные характеристики в 2 раза.

За счет использования таких классических, хорошо отработанных методов, как водное и кислое выщелачивание, сорбция-десорбция смолы и декомпозиция, резко упрощается выделение скандия из отходов глиноземного производства с

получением порошка гидроксида алюминия, обогащённого скандием и дальнейшим получением глинозема марки Г-00.

6.2 Предварительная оценка экономической эффективности предлагаемой технологии

Выщелачивание. Для получения 1500 кг/год Al-Sc концентрата в пересчете на оксид скандия необходимо переработать 28 600 тонн пыли электрофильтров или 3,265 т/ч. Для выщелачивания данного объема пыли в непрерывном режиме при Ж:Т = 10 к 1 при продолжительности выщелачивания 90 мин необходимо 6 реакторов объемом 10 м³. Пульпа перекачивается посредством центробежного насоса. Реакции выщелачивания компонентов пыли являются экзотермическими, поэтому дополнительного подогрева на этой стадии не требуется. После выщелачивания пульпа подается на фильтрацию и промывку с использованием ленточного или пресс-фильтра. Промытый кек в количестве 1,766 т/ч отправляется далее на кислотное выщелачивание в присутствии сульфата магния при Ж:Т = 5,7 к 1 для получения раствора с концентрацией скандия 12,3 мг/дм³. Выщелачивание осуществляется в 9 реакторах из нержавеющей стали объемом 5 м³, соединенных последовательно. Для перекачки пульпы используется насос, для подогрева пульпы первые 2 реактора должны быть снабжены возможностью внешнего или внутреннего теплообмена. После выщелачивания пульпа подвергается фильтрации и промывке. Промводу можно использовать для промывки ионита после десорбции. Раствор в количестве 10 м³/ч отправляется на сорбцию.

Сорбция. При выборе сорбционного фильтра и числа ступеней сорбции учитывали:

- производительность по раствору (0,114 кг/ч Sc) 10 м³/час;
- оптимальную удельную нагрузку на ионит $V_{ж}/V_{см} = 50 \text{ час}^{-1}$;
- температура процесса 60 °С;
- концентрацию Sc в растворе выщелачивания = 12,3 мг/дм³;
- продолжительность цикла сорбции 32 часа;

– предполагая ДОЕ равную 0,25ПДОЕ смолы Puromet MTS9580 $\sim 0,25 \cdot 4,00 = 1,0$ мг/см³ ($V_{ж}/V_{см} = 65$), продолжительность работы фильтра до проскока состави 8 часов. Данное допущение требует проверки при укрупненных испытаниях технологии;

– схема сорбции – четырехступенчатая.

Необходимое количество ионита на каждой ступени составит $V_{см} = 10/(V_{ж}/V_{см}) = 10/50 = 0,2$ м³ или 1200 дм³ ионита на 6 фильтров (4 основных и 2 резервных).

Объем раствора выщелачивания, переработанного за год: $V_{ж/г} = 10 \cdot 24 \cdot 365 = 87600$ м³/год. Количество извлеченного скандия при степени сорбции не менее 93% за год: $m_{Sc} = 0,114 \cdot 0,93 \cdot 87600 = 1000$ кг/год. На основании расчетов можно выбрать 6 фильтров ионитных параллельноточных ФИПа I-0,7-0,6 производительностью 10 м³/час ($D = 0,7$ м; $H = 3,47$ м; давление рабочее – 0,6 МПа), из которых 2 в резерве. Высота фильтрующей загрузки составит 0,52 м при объеме загрузки = 0,2 м³. По причине большого потока раствора на данный объем смолы применение меньших фильтров будет затруднено, соответственно можно использовать инертную засыпку для иммобилизации ионита.

Десорбция и регенерация. При объеме смолы на десорбцию 200 дм³ необходимо 3,2 м³ раствора соды с концентрацией 200 кг/м³. Для его приготовления потребуется 640 кг соды. Продолжительность десорбции 1,5 ч, скорость подачи раствора 2,13 м³/ч. Годовой объем раствора десорбции 4000 м³, на его приготовление потребуется 800 т соды. Затем смола подвергается отмывке, количество и продолжительность отмывки аналогична десорбции. Отмытый ионит подвергается регенерации раствором серной кислоты с концентрацией 200 кг/м³. Объем раствора регенерации также составляет 4000 м³/год.

Осаждение гидроксида алюминия, обогащенного скандием. Раствор десорбции в количестве 4000 м³/год подается на осаждение гидроксида алюминия из щелочно-алюминатного раствора. Для осаждения гидроксида алюминия потребуется двухкратный объем алюминатного раствора. При потоке раствора

десорбции 2,13 м³/ч потребуется реактор объемом 10 м³, работающий в периодическом режиме плюс один резервный.

На основании предварительной оценки материальных потоков сделан выбор основного и вспомогательного оборудования, список которого представлен в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Затраты на одновременную покупку оборудования и реагентов

Наименование затрат	Количество единиц	Цена, тыс руб.	Сумма, тыс руб.
Реактор из стали СтЗсп объемом 10 м ³	9	500	4500
Реактор из нержавеющей стали объемом 5 м ³	10	350	3500
Сорбционные фильтры	6	500	3000
Смола, дм ³	1200	3	3600
Фильтр-пресс	6	550	3300
Насосное оборудование	10	100	1000
Кран-балка	1	750	650
Реакторы для приготовления растворов	6	350	2100
Всего			21650
Неучтенные расходы (30 %)			6495
Итого			28145

В таблице 6.2 показаны результаты калькуляции себестоимости переработки пыли электрофильтров в количестве 28 600 т/год или 1,5 т концентрата в пересчете на оксид скандия.

Таблица 6.2 – Эксплуатационные затраты

Наименование затрат	Количество единиц	Цена, тыс руб.	Сумма, тыс руб.
Серная кислота, т	8000	4	32000
Сульфат магния, т	0,5	8	4
Смола, дм ³	120	3	360
Фонд оплаты труда	10	600	6000
Энергетические ресурсы			7000
Общезаводские расходы			3500
Всего			48864
Неучтенные расходы (30 %)			11059
Итого			59932

Расход кислоты рассчитан на основании экспериментальных данных в количестве 170 см³/кг пыли. Бикарбонат натрия в процессе взаимодействия с алюминатным раствором нейтрализуется и может быть использована на спекании боксита. Расход смолы взят в количестве 10 % в год, однако, при отсутствии перекачки смолы из одного фильтра в другой, расход смолы может быть на порядок ниже.

При использовании полученного по предлагаемой технологии Al-Sc концентрата непосредственно на стадии электролитического получения алюминия будет достигнута экономия по оксиду скандия в количестве 1,5 т. Средняя цена на оксид скандия на начало 2023 года составляла 52 500 руб/кг. Таким образом, экономия на закупке оксида скандия составит $52\,500 \times 1\,500 = 78\,750$ тыс руб. Таким образом, при проведении предварительных экономических расчетов показана обоснованность внедрения данной технологии.

6.3 Выводы по шестой главе

1. Предложена принципиальная технологическая схема переработки красного шлама от водного выщелачивания пыли электрофильтров методом сернокислого выщелачивания в присутствии магнезия с последующими операциями сорбции РЗЭ из раствора выщелачивания, десорбции насыщенной смолы и декомпозиции алюминатного раствора десорбатом с получением Al-Sc концентрата, пригодного для дальнейшей реализации.

2. На основании предварительной оценки затрат на одновременную покупку оборудования и калькуляцию себестоимости при переработке 28 600 т/год пыли электрофильтров для получения Al-Sc концентрата показана обоснованность внедрения данной технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Известные способы переработки красных шламов с получением макрокомпонентов и индивидуальных редкоземельных концентратов глиноземного производства в настоящий момент практически не реализованы в промышленности и требуют поиска новых эффективных способов обработки отходов с целью повышения комплексности переработки низкокачественного бокситового сырья и отходов, а также снижения затрат на строительство, содержание шламохранилищ и их негативного влияния на окружающую среду.

2. Изучение физико-химических особенностей пыли ЭФ и возможности ее удаления наряду с переработкой маггемитовых красных шламов (МКШ) показало, что красный шлам, полученный методом щелочного спекания – водного выщелачивания, как и пыль ЭФ по сравнению с промышленным красным шламом является более перспективным сырьем для извлечения РЗЭ и Sc из-за концентрирования РЗЭ при низких концентрациях Na, Ca, Al и других нежелательных элементов, повышающих потребление кислоты, необходимой при последующем кислотном выщелачивании. Показана необходимость водного выщелачивания, которое позволяет повысить содержание ценных компонентов в твердом остатке в несколько раз.

3. Согласно результатам электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) скандий в МКШ и пыли в основном ассоциирован с минералами железа, и в меньшей степени – с соединениями кремния. Процесс спекания приводит к фазовому превращению минералов железа и высвобождению РЗЭ из твердой матрицы данных минералов, что повышает эффективность извлечения РЗЭ. Скандий в пыли ЭФ и в твердом остатке после выщелачивания ПЭФ водой связан в большей степени с гематитом из-за недостаточного превращения последнего в феррит натрия в процессе спекания. В МКШ основной фазой железа является маггемит.

4. Исследования кинетики и механизма выщелачивания Sc из маггемитового красного шлама показали, что процесс ограничен межфазной диффузией и диффузией через слой продукта, который может быть образован минералами железа (маггемитом и гематитом). Кажущаяся энергия активации для МКШ составила $E_a = 19,5$ кДж/моль. Для преодоления диффузионных затруднений и повышения степени извлечения Sc необходимо полностью растворить железо, однако при этом невозможно добиться селективности и исключить присутствие макрокомпонентов в растворе.

5. Выявлена линейная зависимость извлечения Sc от извлечения Mg. Согласно анализу ЭЗМА, Sc в необработанном красном шламе связан с Fe, а не с Mg. Это позволяет сделать вывод о том, что Mg действует как выщелачивающий агент для извлечения Sc, представленного в МКШ в ионообменной фазе.

6. Выщелачивание МКШ при pH выше 3 в присутствии катионов магния позволяет селективно извлечь скандий (8 мг/дм³ при pH = 3,5) и большое количество других РЗЭ в раствор при минимальном соизвлечении Fe, Al и Ti. Однако извлечение Ce, Nd и Nb было низким, что можно объяснить образованием нерастворимых соединений при высоких значениях pH и Eh.

7. Благодаря высокой удельной площади поверхности (> 50 м²/г), большому содержанию оксида железа (> 75 мас. %) и магнитным свойствам, содержащий маггемит твердый остаток, полученный после выщелачивания Sc, может быть использован для получения товарного продукта, например в качестве пигмента.

7. Выведены полуэмпирические уравнения кинетики исследуемых новых процессов взаимодействия различных компонентов глиноземсодержащего сырья с выщелачивающими реагентами, позволившие определить, что лимитирующей стадией является диффузия, а значения кажущейся энергии активации для процесса серноокислого выщелачивания скандия из пыли электрофильтров в присутствии катионов магния после водного и водно-щелочного выщелачивания – $24,98$ кДж/моль и $33,19$ кДж/моль, соответственно.

8. Предложена технологическая схема выщелачивания пыли ЭФ. методом водно-щелочного выщелачивания, позволяющая концентрировать железо и редкоземельные металлы в твердом полупродукте, а алюминиевый раствор отправлять обратно в производство. Однако дальнейшая переработка полупродукта кислотным выщелачиванием незначительно повышает извлечение РЗЭ и требует поиска других эффективных подходов.

9. Установлено, что применение ионообменной смолы Puromet MTS9580 позволяет провести селективное разделение РЗЭ от макрокомпонентов, определен преимущественный механизм сорбции, который описывается уравнением Ленгмюра, что говорит об образовании мономолекулярного слоя Sc на поверхности смолы MTS9580, а все активные центры обладают одинаковой энергией и энтальпией. Высокие значения коэффициентов корреляции R^2 для уравнений моделей проскока свидетельствуют о применимости модели Томаса для описания сорбции ионов Sc из модельных магнийсодержащих растворов с использованием смолы MTS9580. По Ленгмюру максимальная расчетная емкость составляет $8,5763 \text{ г/дм}^3$, тогда как теоретическая максимальная емкость по модели Томаса составляет $7,013 \text{ мг/см}^3$. На смоле сорбируется Ti, поэтому необходимо контролировать содержание Ti в растворе сорбции.

10. Установлено, что Sc может быть эффективно десорбирован (~98 %) раствором гидрокарбоната натрия из реальных и модельных растворов за 1,5 ч. Концентрация Sc в десорбционном растворе составила 562 мг/дм^3 после 1,5 ч десорбции, в то время как концентрация Mg была ниже 190 мг/дм^3 . Это указывает на очень высокую селективность смолы, поскольку концентрация Mg в исходном растворе была в 1000 раз выше. Десорбция скандия из реального раствора в 3 раза выше десорбции титана.

11. Изучено применение скандийсодержащего содового раствора при декомпозиции щелочно-алюминатных растворов в глиноземном производстве. Применение содового раствора в процессе разложения приводит к образованию гидроксида алюминия, содержащего скандий или Sc-Al концентрата, при этом скандий полностью осаждается из раствора в твердую фазу. Разложение раствора

достигается при концентрации каустической щелочи 150 г/дм^3 и температуре $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом возможно дальнейшее получение глинозема и первичного алюминия, который легируется непосредственно в процессе электролиза без дополнительных операций шихтовки, легирования и расплавления.

12. Предложена принципиальная технологическая схема удаления пыли ЭФ из цикла и ее дальнейшей переработки. Извлечение дополнительных компонентов из пыли ЭФ позволит повысить эффективность переработки бокситового сырья в целом и позволит снизить воздействие на загрязнение окружающей среды.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

По итогам исследований предложены и экспериментально обоснованы новые способы обработки красных шламов, полученных методами спекание-водное выщелачивание на основе бокситов месторождения Среднего Тимана и пыли электрофильтров печей спекания Уральского Алюминиевого завода с целью извлечения ценных компонентов; подобраны оптимальные параметры выщелачивания РЗЭ из пыли электрофильтров и сорбции на селективной ионообменной смоле Puromet MTS9580.

Необходимо провести укрупненные испытания предложенного способа и разработать аппаратно-технологическую схему комплексной переработки красных шламов; подобрать основное и вспомогательное оборудование. Продолжение исследований на маггемитовом красном шламе в будущем поможет завершить разработку комплексной технологии переработки бокситов с использованием низкотемпературного спекания глиноземсодержащего сырья с получением концентратов скандия и РЗЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ мирового рынка глинозема в 2018–2022 гг, прогноз на 2023–2027 гг [Электронный ресурс]. – 2022. – Режим доступа: (https://businessstat.ru/images/demo/alumina_world_demo_businessstat.pdf)
2. Countries with the largest smelter production of aluminum in 2022 [Электронный ресурс]. – 2022. – Режим доступа: (<https://www.statista.com/statistics/264624/global-production-of-aluminum-by-country/>)
3. Kumar, S. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries / S. Kumar, R. Kumar, A. Bandopadhyay // Resources, Conservation and Recycling. – 2006. – Vol. 48(4). – P. 301-314.
4. 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. – Vol. 26(1). – P. 1–29.
5. Power, G. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices / G. Power, Gräfe, M., Klauber, C. // Hydrometallurgy. – 2011. – Vol. 108(1-2). – P. 33–45.
6. Archambo, M. Red Mud: Fundamentals and New Avenues for Utilization / M. Archambo, S. Kawatra // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2020. – P. 1–24.
7. Kauben, F.M. Methods for Alkaline Recovery of Aluminum from Bauxite Residue / F.M. Kauben, B.J. Friedrich // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2016. – Vol. 2(4). – P. 353–364.
8. Liu, Z. Metallurgical Process for Valuable Elements Recovery from Red Mud – A Review / Z. Liu, H. Li // Hydrometallurgy. – 2015. – Vol. 155. – P.29–43.
9. Liu, X. Utilization of red mud in cement production: a review / X. Liu, N. Zhang // Waste Management & Research. – 2011. – Vol. 29(10). – P. 1053–1063.
10. Winkler, D. Long–Term Ecological Effects of the Red Mud Disaster in Hungary: Regeneration of Red Mud Flooded Areas in a Contaminated Industrial Region / D. Winkler, A. Bidló, B. Bolodár-Varga, A. Erdő, A. Horváth // Sci. Total Environ. – 2018. – Vol. 644. – P. 1292–1303.

11. Ruyters, S. The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Plant Toxicity and Trace Metal Bioavailability in Red Mud Contaminated Soil / J. Mertens, E. Vassilieva, B. Dehandschutter, A. Poffijn, E. Smolders // *Environ. Sci. Technol.* – 2011, – Vol. 45. – P. 1616–1622.
12. Disaster in the ajka red sludge reservoir on 04 October 2010. – Sixth Meeting of the Conference of the Parties to the Convention on the Transboundary Effects of Industrial Accidents [Электронный ресурс]. – 2010. – Режим доступа: (https://unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2010/teia/presentations/5-1Conference_UNECE_Hungary_red_mud_disaster_CD.pdf)
13. China's giant landslide feared to have killed 76 people was caused by the enormous pile of mud and construction waste dumped on hills [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа: (<https://www.dailymail.co.uk/news/peoplesdaily/article-3370350/China-s-giant-landslide-feared-killed-76-people-caused-enormous-pile-mud-construction-waste-dumped-hills-Chinese-authority-reveals.html>)
14. Guo, Y. Novel glass ceramic foams materials based on red mud / Y. Guo, Y. Zhang, H. Huang, K. Meng, K. Hu, P. Hu, X. Meng // *Ceramics International.* – 2014. – Vol. 40(5). – P. 6677–6683.
15. Pérez-Villarejo, L. Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry / L. Pérez-Villarejo, F. A. Corpas-Iglesias, S. Martínez-Martínez, R. Artiaga, J. Pascual-Cosp // *Construction and Building Materials.* – 2012. – Vol. 35. – P. 656– 665.
16. Liu, W. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China / W. Liu, J. Yang, B. Xiao // *International Journal of Mineral Processing.* – 2009. – Vol. 93(3–4). – P. 220–231.
17. Zhang, T. Comprehensive Utilization of Red Mud: Current Research Status and a Possible Way Forward for Non-hazardous Treatment / T. Zhang, Y. Wang, G. Lu, Y. Liu, W. Zhang, Q. Zhao // *Light Metals.* – 2018. – P. 135–141.

18. Poulin, É. Transformation of red mud from aluminium industry into a coagulant for wastewater treatment / E. Poulin, J.-F. Blais, G. Mercier // *Hydrometallurgy*. – 2008. – Vol. 92(1–2). – P. 16–25.
19. Rai, S. Feasibility of red mud neutralization with seawater using Taguchi's methodology / S. Rai, K. L. Wasewar, D. H. Lataye, J. Mukhopadhyay, C. K. Yoo // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2012. – Vol. 10(2). – P. 305–314.
20. Ahmed, M. J. K. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions / M. J. K. Ahmed, M. Ahmaruzzaman // *Journal of Water Process Engineering*. – 2016. – Vol. 10. – P. 39–47.
21. Liu, W. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues / W. Liu, J. Yang, B. Xiao // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 161(1). – P. 474–478.
22. Dimas, D. D. Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials / D. D. Dimas, I. P. Giannopoulou, D. Papias // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2009. – Vol. 30(3). – P. 211–239.
23. Valeev D. Reductive Smelting of Neutralized Red Mud for Iron Recovery and Produced Pig Iron for Heat-Resistant Castings / D. Valeev, D. Zinoveev, A. Kondratiev, D. Lubyanoi, D. Pankratov // *Metals*. – 2019. – Vol. 10(1). – P. 32.
24. Zinoveev, D. Influence of Na₂CO₃ and K₂CO₃ Addition on Iron Grain Growth during Carbothermic Reduction of Red Mud / D. Zinoveev, P. Grudinsky, A. Zakunov, A. Semenov, M. Panova, D. Valeev, A. Petelin // *Metals*. – 2019. – Vol. 9(12). – P. 1313.
25. Senff, L. Effect of red mud addition on the rheological behaviour and on hardened state characteristics of cement mortars / L. Senff, D. Hotza, J. A. Labrincha // *Construction and Building Materials*. – 2011. – Vol. 25(1). – P. 163–170.
26. Tsakiridis, P. E. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker / P. E. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – Vol. 116(1–2). – P. 103–110.
27. Carneiro, J. Red mud as a substitute coloring agent for the hematite pigment / J. Carneiro, D. M. Tobaldi, W. Hajjaji, M. N. Capela, R. M. Novais, M. P. Seabra, J. A. Labrincha // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44(4). – P. 4211–4219.

- 28.FAN, H.–L. Testing of Iron Oxide Sorbent for High–Temperature Coal Gas Desulfurization / H.–L. FAN, C.–H. LI, C.–H. LI // *Energy Sources*. – 2005. – Vol. 27(3). – P. 245–250.
- 29.SANTONA, L. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals / L. SANTONA, P. CASTALDI, P. MELIS // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – Vol. 136(2). – P. 324–329.
- 30.Klauber, C. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization / C. Klauber, M. Gräfe, G. Power // *Hydrometallurgy*. – 2011. – Vol. 108. – P. 11–32.
- 31.Meyer, F.M. Availability of Bauxite Reserves / F.M. Meyer // *Natural Resources Research*. – 2004. – Vol. 13(3). – P. 161–172.
- 32.Ma, S. An environmentally friendly design for low–grade diasporic–bauxite processing / S. Ma, Z. Wen, J. Chen, S. Zheng // *Minerals Engineering*. – 2009. – Vol. 22(9–10). – P. 793–798.
- 33.Иванов, В.В, Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам / В. В. Иванов, О. Е. Юшко–Захарова, Л. Ф. Борисенко, Л. Н. Овчинников. – Москва : Недра, 1989. – 462 с.
- 34.Suss, A. Specific Features of Scandium Behavior During Sodium Bicarbonate Digestion of Red Mud / A. Suss, A. Panov, A. Kozyrev, N. Kuznetsova, S. Gorbachev // *Light Metals*. – 2018. – P. 165–173.
- 35.Логинова, И.В. Изучение вопроса комплексной переработки бокситов среднетиманского месторождения / И. В. Логинова, А. В. Кырчиков, В. А. Лебедев, С. Ф. Ордон // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2013. – № 1. – С. 27–32.
- 36.Ни, Л.П. Переработка высокожелезистых бокситов. (Физико–химия и технология) / Л. П. Ни, М. М. Гольдман, Т. В. Соленко – Москва : Металлургия, 1979. – 247 с.
- 37.Лавренчук, В.Н. Скандий в бокситах и глинах / В.Н. Лавренчук, А.В. Стряпков, Е.Н. Коковин. – Каменск-Уральский: Каменск-Уральская типография, 2004. – 291 с.
- 38.Shiryaeva, E. V. Effects of adding low–alkali red mud to the sintering batch at ОАО Ural’skaya Stal’ / E.V. Shiryaeva, G.S. Podgorodetskii, T.Y. Malysheva, V.B. Gorbunov,

- A.V. Zavodyanyi, A.N. Shapovalov // *Steel in Translation*. – 2014. – Vol. 44(1). – P. 6–10.
- 39.Trushko, V.L. Topicality and possibilities for complete processing of red mud of aluminous production / V.L Trushko, V.A. Utkov, V.Y. Bazhin // *Journal of Mining Institute*. – 2017. – Vol. 227. – P. 547–553.
- 40.Zhang, N. Recovery of scandium from bauxite residue—red mud: a review / N. Zhang, H.–X. Li, X.–M. Liu // *Rare Metals*. – 2016. – Vol. 35(12). – P. 887–900.
- 41.Vind, J. Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue / J. Vind, A. Malfliet, C. Bonomi, P. Paiste, I.E. Sajó, B. Blanpain, D. Panias // *Minerals Engineering*. – 2018. – Vol. 123. – P. 35–48.
- 42.Jiang, T. Mineral transition of desilication products precipitated in synthetic sodium aluminate solution under atmospheric pressure / T. Jiang, X. Pan, Y. Wu, H. Yu, G. Tu // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2018. – Vol. 28(2). – P. 367–375.
- 43.Fu, Y. Red Mud Based Geopolymer and its Forming Mechanism / Y. Fu, Z.Q. Xiong // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 538. – P. 28–31.
- 44.Liu, S. Sintering red mud based imitative ceramic bricks with CO₂ emissions below zero / S. Liu, X. Guan, S. Zhang, C. Xu, H. Li, J. Zhang // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 191. – P. 222–224.
- 45.Логинова, И. В. Производство глинозема / И. В. Логинова, А. В. Кырчиков. – Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2010. – 186 с.
- 46.Див, В.Н. Способ извлечения скандия из переработки бокситов для производства глинозема / В.Н. Див, Н.А. Сабирзянов, Л.М. Скрябнева, С.П. Яценко, В.С. Анашкин // Патент РФ, № 2201988. Опубликовано: 10.04.2003.
- 47.Loginova I. V. Effect of Adding Sintering Furnace Electrostatic Precipitator Dust on Combined Leaching of Bauxites and Cakes / I.V. Loginova, A.A. Shoppert, L.I. Chaikin // *Metallurgist*. – 2015. – Vol. 59(7–8). – P. 698–704.
- 48.Букин, В.И. О возможности извлечения некоторых редких металлов при комплексной переработке алюминиевого сырья / В.И. Букин, Е.И. Лысакова, А.О. Резник // *Национальная металлургия*. – 2003. – №1. – С. 61–65.

- 49.Газалеева, В.И. Выбор схемы обогащения красных шламов / В.И. Газалеева, А.А. Мушкетов, Н.А. Сопина, И.А. Власов, С.А. Упоров // Цветные металлы. – 2013. – №7. – С. 46–49.
- 50.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. – Москва : ФГУП ВИМС, 2007. – 43 с.
- 51.Massari, S. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies / S. Massari, M. Ruberti // Resources Policy. – 2013. – Vol. 38(1). – P. 36–43.
- 52.Samson, I. M. Scandium / I.M. Samson, M. Chassé // Encyclopedia of Geochemistry. – 2016. – P. 1–5.
- 53.Akcil, A. Overview on Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium / A. Akcil, N. Akhmediyeva, R. Abdulvaliyev, Abhilash, P. Meshram // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2018. – Vol. 39. – P. 145–151.
- 54.Rivera, R.M. Selective rare earth element extraction using high–pressure acid leaching of slags arising from the smelting of bauxite residue / R.M. Rivera, B. Hakalache, G. Ounoughene, K. Binnemans, B. Friedrich, T. Van Gerven // Hydrometallurgy. – 2019. – Vol. 184. – P. 162–174.
- 55.Qi, D. Extraction of Rare Earths From RE Concentrates / D. Qi // Hydrometallurgy of Rare Earths. – 2018. – P. 1–185.
- 56.Зиновеев Д.В. Обзор мировой практики переработки красных шламов. Часть 1. Пирометаллургические способы / Д.В. Зиновеев, П.И. Грудинский, В.Г. Дюбанов, Л.В. Коваленко, Л.И. Леонтьев // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. – 2018. – № 61(11). – С. 843–858.
- 57.Gao, F. Comprehensive Recovery of Iron and Aluminum from Ordinary Bayer Red Mud by Reductive Sintering–Magnetic Separation–Digesting Process / F. Gao, J. Zhang, X. Deng, K. Wang, C. He, X. Li, Y. Wei // JOM. – 2019. – Vol. 71. – P. 2936–2943.

- 58.Li, G. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts / G. Li, M. Liu, M. Rao, T. Jiang, J. Zhuang, Y. Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – Vol. 280. – P. 774–780.
- 59.Wei, D. Extraction of Scandium and Iron from Red Mud / D. Wei, X. Jun–Hui, P. Yang, S. Si –Yue, C. Tao, Z. Kai, W. Zhen // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2020. – Vol. 43(1). – P. 1–8.
- 60.Khanna, R. Red Mud as a Secondary Resource of Low–Grade Iron / R. Khanna, Y. Konyukhov, D. Zinoveev, K. Jayasankar, I. Burmistrov, M. Kravchenko, P.S. Mukherjee // *Sustainability*. – 2022. – Vol. 14(3). – P. 1258.
- 61.Borra, C. R. Recovery of Rare Earths and Major Metals from Bauxite Residue (Red Mud) by Alkali Roasting, Smelting, and Leaching / C.R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans, T. Van Gerven // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2016. – Vol. 3(2). – P. 393–404.
- 62.Reid, S. Technospheric Mining of Rare Earth Elements from Bauxite Residue (Red Mud): Process Optimization, Kinetic Investigation, and Microwave Pretreatment / S. Reid, J. Tam, M. Yang, G. Azimi // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7(1). – P. 15252
- 63.Ochsenkühn–Petropulu, M. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching / M. Ochsenkühn–Petropulu, T. Lyberopulu, K.M. Ochsenkühn, G. Parissakis // *Analytica Chimica Acta*. – 1996. – Vol. 319(1–2). – P. 249–254.
- 64.Borra, C. R. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) / C.R. Borra, Y. Pontikes, K. Binnemans, T. Van Gerven // *Minerals Engineering*. – 2015. – Vol. 76. – P. 20–27.
- 65.Wang, W. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA / W. Wang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng // *Separation and Purification Technology*. – 2013. – Vol. 108. – P. 96–102.
- 66.Abhilash. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud / Abhilash, S. Sinha, M. K. Sinha, B. D. Pandey // *International Journal of Mineral Processing*. – 2014. – Vol. 127. – P. 70–73.
- 67.Tang, X. Research on leaching kinetics of scandium from red mud / X. Tang, X. Chen, A. Xue // *Hydrometallurgy*. – 2010. – Vol. 29(3). – P. 155.

68. Boudreault, R. Processes for treating red mud / R. Boudreault, J. Fournier, D. Primeau, M.–M. Labrecque–Gilbert // US Patent. – 2015. US20150275330.
69. Rivera, R. M. Neutralisation of bauxite residue by carbon dioxide prior to acidic leaching for metal recovery / R. M. Rivera, G. Ounoughene, C. R. Borra, K. K. Binnemans, T. Van Gerven // Minerals Engineering. – 2017. – Vol. 112. – P. 92–102.
70. Ochsenkuehn–Petropoulou, M. Efficiency of Sulfuric Acid on Selective Scandium Leachability from Bauxite Residue / M. Ochsenkuehn–Petropoulou, L.–A. Tsakanika, T. Lymperopoulou, K.–M. Ochsenkuehn, K. Hatzilyberis, P. Georgiou, C. Stergiopoulos, O. Serifi, F. Tsopelas // Metals. – 2018. – Vol. 8. – P. 915.
71. Zhou, K. Enhanced Selective Leaching of Scandium from Red Mud / K. Zhou, C. Teng, X. Zhang, C. Peng, W. Chen // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 182. – P. 57–63.
72. Anawati, J. Recovery of Scandium from Canadian Bauxite Residue Utilizing Acid Baking Followed by Water Leaching / J. Anawati, G. Azimi // Waste Management. – 2019. – Vol. 95. – P. 549–559.
73. Narayanan, R. P. Process Steps for the Recovery of Scandium from Jamaican Bauxite Residue (Red Mud) / R. P. Narayanan, N. K. Kazantzis, M. H. Emmert // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 6(1). – P. 1478–1488.
74. Zhang, W. Comprehensive Review of Rare Earth Elements Recovery from Coal–Related Materials / W. Zhang, A. Noble, X. Yang, R. A. Honaker // Minerals. – 2020. – Vol. 10. – P. 451.
75. Lin, R. Application of sequential extraction and hydrothermal treatment for characterization and enrichment of rare earth elements from coal fly ash / R. Lin, M. Stuckman, B. H. Howard, T. L. Bank, E. A. Roth, M. K. Macala, C. Lopano, Y. Soong, E. J. Granite // Fuel. – 2018. – Vol. 232. – P. 124–133.
76. Ma, Z. Novel Extraction of Valuable Metals from Circulating Fluidized Bed–Derived High–Alumina Fly Ash by Acid–Alkali–Based Alternate Method / Z. Ma, S. Zhang, H. Zhang, F. Cheng // Journal of Cleaner Production. – 2019. – Vol. 230. – P. 302–313.
77. Li, Q. Alkali Pretreatment Effects on Acid Leaching Recovery of Rare Earth Elements from Coal Waste of the Western Kentucky No. 13 and Fire Clay Seams / Q. Li, B. Ji, Z. Xiao, W. Zhang // Minerals and Mineral Materials. – 2022. – Vol. 1. – P. 7.

78. Ochsenkühn–Petropoulou, M. T. Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud / M. T. Ochsenkühn–Petropoulou, K. S. Hatzilyberis, L. N. Mendrinos, C. E. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Vol. 41(23). – P. 5794–5801.
79. Пягай, И. Н. Карбонизационный способ переработки отходов глиноземного производства — альтернативная технология извлечения редких металлов / И. Н. Пягай, Э. А. Кремчеев, Л. А. Пасечник, С. П. Яценко // *Цветные металлы*. – 2020. – Vol. 10. – P. 56–43.
80. Yatsenko, S.P.; Pyagai, I.N. Red mud pulp carbonization with scandium extraction during alumina production / S. P. Yatsenko, I. N. Pyagai // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2010. – Vol. 44. – P. 563–568.
81. Petrakova, O. V. Improved Technology of Scandium Recovery from Solutions of Bauxite Residue Carbonation Leaching / O. V. Petrakova, A. B. Kozyrev, A. G. Suss, S. N. Gorbachev, A. V. Panov // *In Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations*. – 2019. – P. 1407–1413.
82. Логинова, И. В. Физико–химические основы технологии комплексной переработки бокситового сырья в концентрированных щелочных средах : дис. ... д–ра тех. наук : 05.16.02 / Логинова Ирина Викторовна. – Екатеринбург, 2016. – 325 с.
83. Кырчиков А. В. Исследование твердофазных взаимодействий компонентов боксита со щелочью при получении глинозема по способу низкотемпературного спекания : дис. ... канд. тех. наук : 2.6.2 / Кырчиков Алексей Владимирович. – Екатеринбург, 2022. – 126 с.
84. Gentzmann, M. C. Investigation of scandium in bauxite residues of different origin / M. C. Gentzmann, K. Schraut, C. Vogel, H.–E. Gäbler, T. Huthwelker, C. Adam // *Applied Geochemistry*. – 2021. – Vol. 126, – P. 104898.
85. Loginova, I.V. Investigation into the question of complex processing of bauxites of the srednetimanskoe deposit / I. V. Loginova, A. V. Kyrchikov, V. A. Lebedev, S. F. Ordon // *Russian Journal of Non–Ferrous Metals*. – 2013. – Vol. 54(2). – P. 143–147.

86. Loginova, I.V. Extraction of Rare–Earth Metals during the Systematic Processing of Diaspore–Boehmite Bauxites / I. V. Loginova, A. A. Shoppert, L. I. Chaikin // *Metallurgist*. – 2016. – Vol. 60. – P. 198–203.
87. M Tóth, T. Mineralogical and Geochemical Constraints of the REE Accumulation in the Almásfüzitő Red Mud Depository in Northwest Hungary / T. Tóth, F. Schubert, B. Raucsik, K. Fintor // *Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 9. – P. 3654.
88. Pasechnik, L.A. Complexing Properties of Scandium(III) in Alkaline Medium / L. A. Pasechnik, A. G. Shirokova, O. V. Koryakova, N.A. Sabirzyanov, S. P. Yatsenko. *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2004. – Vol. 77. – P. 1070–1073.
89. Petrakova, O. V. Improved Efficiency of Red Mud Processing through Scandium Oxide Recovery / O. V. Petrakova, A. V. Panov, S. N. Gorbachev, G. N. Klimentenok, A. V. Perestoronin, S. E. Vishnyakov, V. S. Anashkin, // *Light Metals*. – 2015. – P. 91–96.
90. Levenspiel, O. *Chemical reaction engineering* / O. Levenspiel. – New York : John Wiley & sons. – 1998. – 684 p.
91. Shoppert, A. Selective Scandium (Sc) Extraction from Bauxite Residue (Red Mud) Obtained by Alkali Fusion–Leaching Method / A. Shoppert, I. Loginova, J. Napol'Skikh, A. Kyrchikov, L. Chaikin, D. Rogozhnikov, D. Valeev // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – P. 433.
92. Rogozhnikov, D.A. Leaching Kinetics of Sulfides from Refractory Gold Concentrates by Nitric Acid / D. A. Rogozhnikov, A. A. Shoppert, O. A. Dizer, K. A. Karimov, R. E. Rusalev // *Metals*. – 2019. – Vol. 9. – P. 465.
93. He, Q. Leaching Behaviors of Calcium and Aluminum from an Ionic Type Rare Earth Ore Using MgSO₄ as Leaching Agent / Q. He, J. Qiu, M. Rao, Y. Xiao // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11. – P. 716.
94. Xiao, Y. Recovery of rare earths from weathered crust elution deposited rare earth ore without ammonia–nitrogen pollution: I. leaching with magnesium sulfate / Y. Xiao, Z. Feng, X. Huang, L. Huang, Y. Chen, L. Wang, Z. Long // *Hydrometallurgy*. – 2015. – Vol. 153. – P. 58–65.
95. Xiao, Y. Leaching characteristics of ion–adsorption type rare earths ore with magnesium sulfate / Y. Xiao, Y.–Y. Chen, Z.–Y. Feng, X.–W. Huang, L. Huang, Z.–Q. Long,

- D.–L. Cui // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – Vol. 25. – P. 3784–3790.
96. Shoppert, A. Increased As Adsorption on Maghemite–Containing Red Mud Prepared by the Alkali Fusion–Leaching Method / A. Shoppert, I. Loginova, D. Rogozhnikov, K. Karimov, L. Chaikin // Minerals. – 2019. – Vol. 9. – P. 60.
97. Lin, P. Application of Eh–pH Diagrams on Acid Leaching Systems for the Recovery of REEs from Bastnaesite, Monazite and Xenotime / P. Lin, X. Yang, J. M. Werner, R. Q. Honaker // Metals. – 2021. – Vol. 11. – P. 734.
98. Alex, T.C. Towards ambient pressure leaching of boehmite through mechanical activation / T. C. Alex, R. Kumar, S. K. Roy, S. P. Mehrotra // Hydrometallurgy. – 2014. – Vol. 144–145. – P. 99–106.
99. Wang, Y. Effects of Si–bearing minerals on the conversion of hematite into magnetite during reductive Bayer digestion / Y. Wang, X. Li, Q. Zhou, T. Qi, G. Liu, Z. Peng, K. Zhou // Hydrometallurgy. – 2019. – Vol. 189. – P. 105126.
100. Angelopoulos, P. Preliminary Characterization of Three Metallurgical Bauxite Residue Samples / P. Angelopoulos, M. Georgiou, P. Oustadakis, M. Taxiarchou, H. Karadağ, Y. Eker, G. Dobra, A. Boiangiu, G. Demir, S. Arslan, et al. Materials Proceedings. – 2021. – Vol. 5. – P. 66.
101. Loginova, I.V. Kinetics investigation and optimal parameters of alumina extraction during the Middle Timan bauxites leaching / I. V. Loginova, A. A. Shoppert, E. Y. Kryuchkov // Tsvetnye Metally. – 2018. – P. 63–68.
102. Boyarintsev, A.V. Evaluation of Main Factors for Improvement of the Scandium Leaching Process from Russian Bauxite Residue (Red Mud) in Carbonate Media / A. V. Boyarintsev, H. Y. Aung, S. I. Stepanov, A. A. Shoustikov, P. I. Ivanov, V. G. Giganov // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7. – P. 259–273.
103. Zinoveev, D. Extraction of Valuable Elements from Red Mud with a Focus on Using Liquid Media—A Review / D. Zinoveev, L. Pasechnik, M. Fedotov, V. Dyubanov, P. Grudinsky, A. Alpatov // Recycling. – 2021. – Vol. 6(2). – P. 38.

104. Liu, Z. Recovery of Scandium from Leachate of Sulfation–Roasted Bayer Red Mud by Liquid–Liquid Extraction / Z. Liu, H. Li, Q. Jing, M. Zhang // *The journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. – 2021. – Vol. 69(11). – P. 2373–2378.
105. Torkaman, R. Solvent extraction of samarium from aqueous nitrate solution by Cyanex 301 and D2EHPA / R. Torkaman, M. A. Moosavian, M. Torab–Mostaedi, J. Safdari // *Hydrometallurgy*. – 2013. – Vol. 137. – P. 101–107.
106. Фаворская, Л.В. Химическая технология скандия // Л.В. Фаворская. – Алма–Ата : Изд. Казахского института минерального сырья, 1969. – 231 с.
107. Ouardi, Y. E. The recent progress of ion exchange for the separation of rare earths from secondary resources – A review // Y. E. Ouardi, S. Virolainen, E. S. Mouele, M. Laatikainen, E. Repo, K. Laatikainen // *Hydrometallurgy*. – 2023. – Vol. 218. – P. 218.
108. Kuroda, R. The separation of scandium by cation exchange in acid ammonium sulfate media / R. Kuroda, Y. Nakagomi, K. Ishida // *Journal of Chromatography A*. – 1966. – Vol. 22. – P. 143–148.
109. Rychkov, V. N. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum / V. N. Rychkov, E. V. Kirillov, S. V. Kirillov, V. S. Semenishchev, G. M. Bunkov, M. S. Botalov, A. S. Malyshev // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 196. – P. 674–681.
110. Bao, S. Scandium Loading on Chelating and Solvent Impregnated Resin from Sulfate Solution / S. Bao, W. Hawker, J. Vaughan // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2017. – Vol. 36(1). – P. 100–113.
111. Cui, H. High–performance polymer–supported extractants with phosphonate ligands for scandium (III) separation / H. Cui, J. Chen, H. Li, D. Zou, Y. Liu, Y. Deng // *AIChE Journal*. – 2016. – Vol. 62(7). – P. 2479–2489.
112. Smirnov, D. I. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production / D. I. Smirnov, T. V. Molchanova // *Hydrometallurgy*. – 1997. – Vol. 45(3). – P. 249–259.
113. Пироженко, К. Ю. Сорбционное извлечение скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана : дис. ... д–ра тех. наук : 05.16.02 / Пироженко Кирилл Юрьевич. – Москва, 2016. – 131 с.

114. Rychkov, V. N. Kinetics of scandium sorption by phosphorus-containing ion exchanger purolite D5041 from hydrolysis sulfuric acid from titanium dioxide production / V. N. Rychkov, A. L. Smirnov, K. A. Nalivayko, S. M. Titova, E. V. Kirillov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174. – P. 20–54.
115. Yan, G. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column / G. Yan, T. Viraraghavan, M. Chen // Adsorption Science and Technology. – 2001. – Vol. 19. – P. 25–43.
116. Thomas, H.C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System / H. C. Thomas // Journal of the American Chemical Society. – 1944. – Vol. 66. – P. 1664–1666.
117. Aksu, Z. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves / Z. Aksu, F. Gönen // Process Biochemistry. – 2004. – Vol. 39(5). – P. 599–613.
118. Николаев А. Ю. Получение лигатур алюминий–скандий в расплавах $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$: дис. ... д-ра хим. наук : 2.6.9. / Андрей Юрьевич Николаев. – Екатеринбург, 2021. – 116 с.
119. 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.
120. Яценко, С.П. Цикл производства алюмоскандиевой лигатуры и сплавов / С. П. Яценко, В. М. Скачков, Л. А. Пасечник, Б. В. Овсянников // Цветные металлы. – 2020. – № 3. – С. 68–73.