

На правах рукописи

Маунг Маунг Аунг

**Извлечение скандия из красных
шламов алюминиевого производства**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2019

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Степанов Сергей Илларионович, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Дьяченко Александр Николаевич, генеральный директор Общества с ограниченной ответственностью «Институт легких материалов и технологий» (ООО «ИЛМИТ»)

кандидат технических наук
Галиева Жанетта Николаевна, заместитель генерального директора по науке Общества с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий» группы компаний «Скайград» (ООО «ЛИТ»)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)

Защита диссертации состоится 16 апреля 2019 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, корп. 1) в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и на официальном сайте <http://diss.muctr.ru/author/276/>

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.09, кандидат технических наук

Растунова И.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Красные шламы (КШ) представляют собой многотоннажные отходы переработки бокситов по способу Байера. На 1 т получаемого из бокситов глинозема образуется 1,1–1,2 т шлама. КШ содержат недоизвлеченные количества алюминия, входящего в щелочные гидроалюмосиликаты, неизвлекаемые оксиды и гидроксиды железа, соединения редких металлов – титана, циркония, скандия, редкоземельных элементов, соединения кремния, кальция, магния, остаточную свободную щелочь и ряд других компонентов. В отсутствие комплексной переработки КШ до настоящего времени сбрасываются на шламовые пруды, занимая большие площади земельных угодий и создавая значительные проблемы по охране окружающей среды от загрязнений токсичными компонентами шламов. В то же время по объему накопленных КШ и по содержанию в них ценных компонентов, например, скандия – 90÷120 г/т, они могут рассматриваться как техногенные месторождения этого редкого и рассеянного элемента. В этой связи комплексная переработка КШ с извлечением из них всех ценных компонентов с превращением их в ликвидные продукты, позволяющая одновременно решать проблемы охраны окружающей среды, является актуальной и практически важной задачей. Два фактора определяют актуальность работ, направленных на комплексную переработку КШ. Первый связан с экономической эффективностью и полнотой извлечения ценных компонентов КШ, преимущественно соединений редких металлов, и перевод макрокомпонентов, таких как алюминий, железо, кремний, кальций, магний в ликвидные продукты. Второй – с сокращением сбросов КШ в окружающую среду, удалением из неё исторически накопленных запасов, и решением экологических проблем, связанных с размещением КШ в шламонакопителях. Таким образом, комплексность переработки КШ с превращением всех его составляющих в ликвидные потребляемые продукты и удаление КШ из окружающей среды составляют актуальное и практически важное направление исследований настоящей работы.

Цель работы.

Разработка начальных стадий технологической схемы комплексной переработки красных шламов с оптимизацией процессов щелочного извлечения алюминия и карбонатного выщелачивания скандия с получением ликвидных продуктов алюминия, скандия и кеков, обогащенных по железу, для дальнейшей переработки.

Научная новизна.

Изучена химия карбонатного выщелачивания скандия из КШ в трехфазных системах жидкость–твердое–газ CO_2 . Показано, что выщелачивание скандия в карбонатные растворы сопровождается гидролитической полимеризацией анионных

карбонатных комплексов скандия и алюминия в присутствии протона угольной кислоты с их переводом во вторичные осадки, преимущественно полимерных оксикарбонатов.

Установлено, что гидролитическая полимеризация карбонатных комплексов скандия и алюминия является основной причиной низкого извлечения скандия в карбонатные растворы при непрерывной сатурации пульпы.

Установлено, что ультразвуковое (УЗ) воздействие на пульпу при карбонатном выщелачивании скандия из КШ ускоряет не только его извлечение в раствор, но и гидролитическую полимеризацию скандия и алюминия с выводом их из раствора во вторичные осадки.

Установлено что, в отличие от УЗ воздействия, гидродинамическая кавитация интенсифицирует извлечение скандия в карбонатные растворы, но не ускоряет процесс вторичного осадкообразования.

Разработаны физико–химические основы извлечения из КШ до 60% скандия при карбонатном выщелачивании в трехфазных системах жидкость–твердое–газ CO_2 .

Разработаны физико–химические основы извлечения алюминия из КШ, в том числе из механоактивированных или спеченых с NaOH или Na_2CO_3 , выщелачиванием водными растворами NaOH или водой при атмосферном давлении и температурах, близких к температуре кипения щелочных растворов, позволившие доизвлекать из КШ до 30% алюминия.

Разработаны физико–химические основы извлечения алюминия из щелочных растворов выщелачивания гидролитической полимеризацией в трехфазных системах жидкость–твердое–газ CO_2 .

Разработаны условия химического обогащения КШ по железу в 1,1–1,6 раз на стадиях извлечения из них алюминия и скандия, с получением железосодержащих кеков, пригодных для восстановительной выплавки железа.

Практическая значимость.

Разработаны и оптимизированы начальные стадии технологической схемы комплексной переработки красных шламов с получением полиоксикарбонатов алюминия, чернового скандиевого концентрата (ЧСК) для последующего получения оксида скандия высокой чистоты и обогащенных по железу кеков, пригодных для восстановительной выплавки железа.

Разработан способ карбонатного выщелачивания скандия из КШ в аппарате-кавитаторе при сатурации пульпы CO_2 , позволяющий извлекать до 60% скандия за один цикл выщелачивания.

Разработан способ щелочного извлечения до 30% алюминия из КШ и последующего его выделения из щелочных растворов в трехфазных системах

жидкость–твердое–газ CO_2 , с одновременным обогащением КШ по железу в 1,1–1,6 раза, позволяющий получать полиоксикарбонаты алюминия и кеки, пригодные для восстановительной выплавки железа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка химии карбонатного выщелачивания скандия из КШ в трехфазных системах жидкость–твердое–газ CO_2 .
2. Разработка и оптимизация карбонатного выщелачивания до 60% скандия из КШ при сатурации пульпы CO_2 , УЗ воздействии на пульпу или в аппарате– кавитаторе.
3. Разработка и оптимизация процесса щелочного извлечения алюминия из КШ с выделением его полиоксикарбонатов из растворов выщелачивания в трехфазных системах жидкость–твердое–газ CO_2 .
4. Разработка химического обогащения КШ по железу на начальных стадиях комплексной переработки КШ с получением кеков, пригодных для восстановительной выплавки железа.
5. Разработка и оптимизация начальных стадий технологической схемы комплексной переработки КШ, включающих щелочное выщелачивание алюминия, карбонатное выщелачивание скандия и одновременное обогащение КШ по железу, с получением полиоксикарбонатов алюминия, ЧСК и железосодержащих кеков, пригодных для восстановительной выплавки железа.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на XXVII и XXXII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ–2013» и «МКХТ–2018», а также на Международной научно–практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ–2017» в 2017 году.

Публикации.

По результатам диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией.

Структура и объем работы.

Диссертация изложена на 152 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, 5 глав, в которых представлены основные результаты работы и их обсуждение, выводы, список литературы. Работа содержит 20 рисунков и 42 таблицы. Список литературы включает 146 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре (глава 1) представлен анализ литературных данных, отражающих современное состояние работ по комплексной переработке КШ с извлечением из них как редких элементов, в том числе скандия, так и превращение

макрокомпонентов, таких как алюминий, железо и др. в ликвидные продукты. Особое внимание уделено гидрометаллургии скандия. Рассмотрены кислотные и карбонатно-щелочные методы выщелачивания скандия в водные растворы, осадительные, сорбционные и экстракционные способы извлечения скандия из растворов выщелачивания, а также некоторые методы сепарации КШ для обогащения различных фракций по железу и скандию.

В методической части (глава 2) представлены основные характеристики КШ, методики выщелачивания из них алюминия и скандия, а также аналитика, применявшаяся для определения компонентов в твердых и жидких фазах.

В качестве исходных КШ использовали шламы «Богословского алюминиевого завода» следующего состава, в % масс.: Al_2O_3 – 14,2, Fe_2O_3 – 41,5, CaO – 12,14, MgO – 1,6, SiO_2 – 9,75, Na_2O – 4,52, K_2O – 0,19, TiO_2 – 3,78, P_2O_5 – 0,76, S – 1,45, ZrO_2 – 1,11, Sc – 0,0090-0,012, $\sum \text{Ln}$ – 0,122. Фракционный состав красного шлама следующий, в % масс.: >180 мкм – 36,6; 125–180 мкм – 29,2; 90–125 мкм – 17,0; 63–90 мкм – 14,5; 45–63 мкм – 2,6; <45 мкм – 0,2.

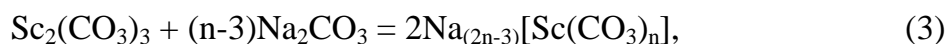
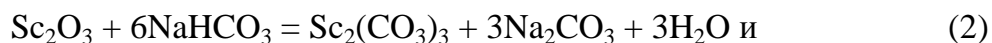
Карбонатное выщелачивание Sc проводили в стеклянных реакторах с нагревом и механическим перемешиванием, а также в ультразвуковом проточном аппарате Булава–II модель УЗАП–3/22–ОП и аппарате-кавитаторе с проточным соплом специальной конфигурации, создающем гидродинамическую кавитацию в пульпе. Объем камеры для загрузки, механического перемешивания и нагревания пульпы аппарата-кавитатора составлял 90 литров.

Выщелачивание Al проводили в стальном реакторе, снабженном обратным холодильником и механической мешалкой, при атмосферном давлении и температурах, близких к температуре кипения исходных растворов щелочи. Спекание КШ с твердым NaOH проводили в тиглях в муфельной печи с регулируемой температурой спекания. Перед спеканием навеску КШ ~100 г. растирали в ступке с навеской 25–50 г. NaOH , переносили в тигель и помещали в предварительно нагретую до заданной температуры печь. После выдержки в течение 1 часа тигель со спеком помещали в эксикатор с осушителем (гранулами CaCl_2) и охлаждали до комнатной температуры, после чего алюминий выщелачивали из спека водой или водными растворами NaOH .

Sc , Zr , Ti , Ln , Fe и Al в твердых образцах после вскрытия и в растворах карбонатного выщелачивания определяли методом ICP на приборе Jobin Yvon Emission-JY 38 в аналитической лаборатории ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ». Ca и Mg определяли атомной абсорбцией на спектрометре Perkin Elmer марки 4110ZL. Al в щелочных растворах определяли обратным комплексонометрическим титрованием, Si - спектрофотометрически с аммонием молибденовокислым, железо в обогащенных

кеках после растворения точной навески в 1,0 моль/л HCl – титрованием Трилоном Б в присутствии сульфосалициловой кислоты.

Третья глава посвящена карбонатному выщелачиванию скандия из КШ. Скандий в водных карбонатных растворах образует анионные комплексы общей формулы $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_n]^{(2n-3)-}$, среди которых описаны $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2]^-$, $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ и $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$ с катионами натрия, калия, рубидия, цезия и аммония. Растворимость натрийсодержащих комплексов Sc в карбонатных растворах достигает 5 г/л, а в гидрокарбонатных – 10–12 г/л, что позволяет теоретически достигать степени извлечения Sc из КШ более 99%. Однако на практике степень извлечения не превышает 17–20%. При нахождении скандия в КШ в форме оксида Sc_2O_3 для его перевода в карбонатный раствор необходимо провести следующие реакции:



показывающие, что для образования $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$ необходимо присутствие в растворе протона угольной кислоты. Действительно, при выщелачивании Sc водными 1,0-1,5 М растворами Na_2CO_3 его извлечение не превышает 6% и снижается до 0,04% в 2,1 М растворы Na_2CO_3 . При введении CO_2 в процесс выщелачивания путем его барботажа через пульпу извлечение Sc в карбонатно-бикарбонатный раствор возрастает до 17,5% за 10 мин, что в три раза выше, чем при выщелачивании без барботажа CO_2 . Однако, при дальнейшем проведении процесса во времени наблюдается вторичное осадкообразование, а кинетическая кривая выщелачивания проходит через максимум, обусловленным выделением вторичных осадков, табл. 1.

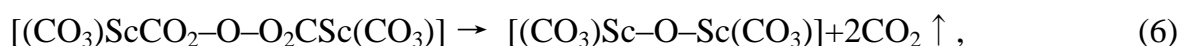
Таблица 1

Зависимость P_{Sc} от времени при выщелачивании из КШ 1,2 М раствором Na_2CO_3 и барботаже CO_2 . Т:Ж=1:5, расход CO_2 –1,5 л/мин, $t = 70 \pm 5^\circ\text{C}$,

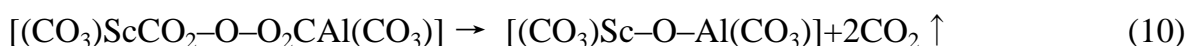
С исх. Sc в КШ – 100 г/т

№ п/п.	1-я ступень			2-я ступень		
	τ , мин	C_{Sc} , мг/л	P_{Sc} , %	τ , мин	C_{Sc} , мг/л	P_{Sc} , %
1	3	0,56	2,8	3	1,20	6,0
2	5	0,74	3,7	5	0,72	3,6
3	15	2,4	12,0	10	0,92	4,6
4	20	2,7	13,5	15	1,40	7,0
5	25	3,3	16,5	20	1,30	6,5
6	30	3,4	17,0	25	1,20	6,0
7	35	3,4	17,0	30	0,90	4,5
8	50	2,0	10,0	45	1,10	5,5
9	65	0,75	3,75	60	1,40	7,0

Для объяснения наблюдаемого эффекта было высказано предположение о протекании процесса гидролитической полимеризации соединений скандия в карбонатных растворах в присутствии протона угольной кислоты. Реакцию гидролитической полимеризации скандия в карбонатных растворах в присутствии протона угольной кислоты можно представить следующей упрощенной схемой:



а реакцию образования смешанных полимеров Sc и Al следующим образом:



Для подтверждения высказанных предположений были проведены исследования по устойчивости щелочных и карбонатных растворов Al, Sc и их смешанных растворов. На рис. 1 представлены зависимости осаждения Al из раствора, полученного при выщелачивании КШ 4,0 М водным раствором NaOH, содержащего 0,61 г/л Al, при барботаже через него CO₂.

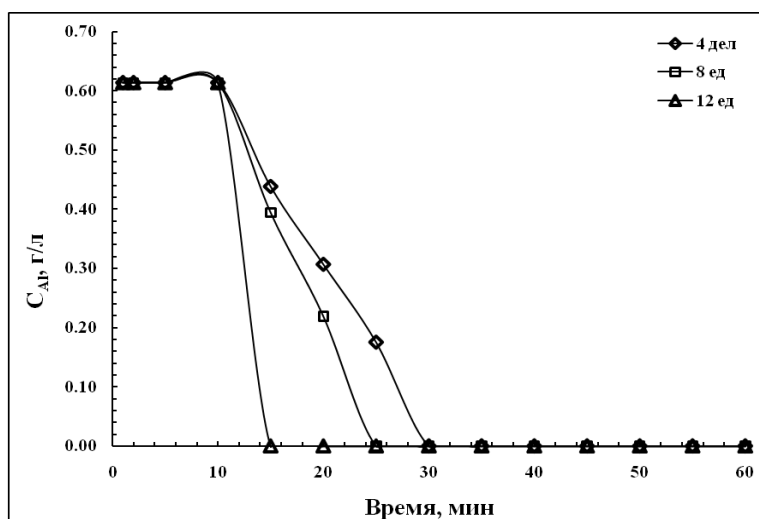


Рис. 1. Кинетика осаждения Al при барботаже CO₂ через раствор выщелачивания КШ 4,0 М водным раствором NaOH, содержащий 0,61 г/л Al, при расходе CO₂, л/мин: 0,5 – 4 ед; 1,0 – 8 ед.; 1,5– 12 ед.

При расходе CO₂ 1,5 л/мин уже через 10 минут алюминий в равновесном водном растворе не обнаружен. На зависимостях

выделяется начальный участок постоянной концентрации Al в растворе. Этот период связан с нейтрализацией избытка щелочи H₂CO₃. РФА полученного осадка показал, что он представлен гидроалюмокарбонатом натрия – NaAlCO₃(OH)₂, или давсонитом (карта № 45–1359 кристаллографической базы JCPDS).

При барботаже CO₂ через раствор, содержащий 1,43 г/л Sc в 0,5 М Na₂CO₃ в течение 4-х часов не наблюдали образование вторичных осадков. Однако из смешанного

щелочно-карбонатного раствора, содержащего 0,55 г/л Al и 0,71 г/л Sc в 0,12 М NaOH + 0,25 М Na₂CO₃, наблюдали образование смешанного алюминий-скандиевого осадка. Кинетические кривые осаждения Sc представлены на рис.2.

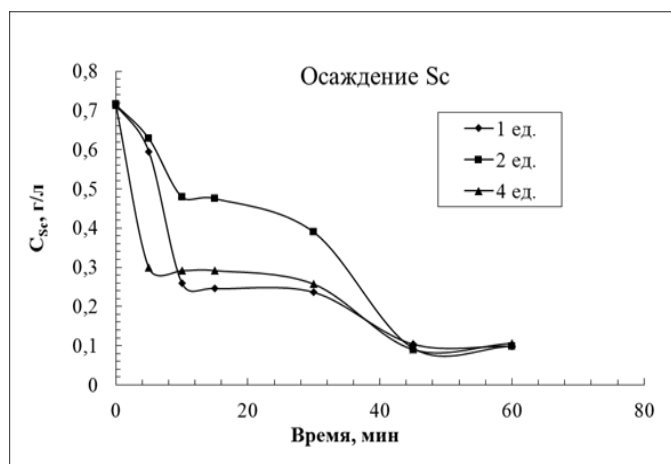


Рис. 2. Кинетика осаждения Sc при барботаже CO₂ через смешанный щелочно-карбонатный раствор, содержащий 0,55 г/л Al и 0,71 г/л Sc при расходе CO₂, л/мин: 0,125 – 1 ед; 0,25 – 2 ед.; 0,5 – 4 ед.

В смешанный осадок было переведено 83,6% Al и 85,9% Sc. Полученные данные показали, что Sc соосаждается из карбонатных растворов только в

присутствии Al в рассмотренной области концентраций, что подтверждает высказанные предположения о гидролитической полимеризации скандия в присутствии макроколичеств алюминия. РФА по кристаллографической базе JCPDS позволил выявить следующие фазы в осадке: ScOOH (карта № 72–0360), Al₅(CO₃)₃(OH)₁₃·xH₂O (карта № 42–0588), AlO(OH) (карта № 83–1505) и NaAlCO₃(OH)₂ (карта 45–1359). Не идентифицированы фазы при величине угла 2θ=23°. Полученные экспериментальные данные подтверждают высказанные предположения о протекании гидролитической полимеризации Sc и Al при барботаже CO₂ через пульпу КШ при карбонатном выщелачивании и объясняют наличие максимумов на кинетических кривых.

Для повышения степени извлечения Sc в карбонатные растворы из КШ было предложено проводить интенсификацию процесса путем воздействия на пульпу ультразвука. При непрерывном УЗ озвучивании извлечение Sc возрастает до 50%, но быстро снижается за счет вторичного осадкообразования, табл.2.

Таблица 2

Зависимость P_{Sc} от времени при выщелачивании из КШ водным 1,0 М раствором Na₂CO₃, барботаже CO₂ и воздействии УЗ

№ п/п	Время, мин	C _{Sc} , мг/л	P _{Sc} , %
1	1	10,1	50,5
2	2	7,0	35,0
3	3	3,8	19,0
4	4	2,0	10,0
5	5	0,71	3,55
6	6	0,75	3,75
7	7	1,6	8,0

При периодической УЗ обработке пульпы извлечение S_c снижается медленнее, табл.3.

Это указывает на УЗ интенсификацию как реакций выщелачивания, так и гидролитического осаждения.

Таблица 3

Зависимость P_{Sc} от времени при выщелачивании из КШ водным 1,0 М раствором Na_2CO_3 , и периодической обработкой УЗ

№ п.п.	Время, мин	Общее время, мин	C_{Sc} , мг/л	P_{Sc} , %
Перемешивание	20	20	7,3	36,5
УЗ обработка	10	30		
Перемешивание	20	50	5,8	29,0
УЗ обработка	10	60		
Перемешивание	20	80	3,3	16,5
УЗ обработка	10	90		
Перемешивание	20	110	2,6	13,0
УЗ обработка	10	120		

Оптимизация УЗ режима карбонатного выщелачивания S_c по времени проведения отдельных стадий, общего времени цикла и числа циклов позволили достигнуть извлечения S_c более 45%. Для дальнейшего повышения извлечения скандия была проведена оптимизация состава исходного карбонатно-бикарбонатного раствора с минимизацией времени сатурации пульпы для предотвращения образования вторичных осадков. Это позволило поднять извлечение S_c за две ступени выщелачивания в режиме полупротивотока до ~49,2%, табл.4, а при противоточном режиме до 49,6%.

Таблица 4

Результаты двухстадийного выщелачивания S_c из КШ водным 2,0 М раствором Na_2CO_3 , Т:Ж=1:5, $t=70\pm 2^\circ C$, расход CO_2 при барботаже 0,2 л/мин.

№ ступени	P_{Sc} (по раствору), %	C_{Sc} в кеке, %	P_{Sc} (по кеке), %
1	37,7	0,0067	44,2
2	3,5	0,0061	5,0
Сумма	41,2	–	49,2

При проведении полупротивотока в четырехстадийном процессе в режиме: 10 мин обработки пульпы УЗ без сатурации, 20 мин перемешивания при барботаже CO_2 , без обработки УЗ при $85\pm 2^\circ C$ и Т:Ж=1:10 2,0 М раствором Na_2CO_3 была достигнута степень извлечения 59,1%, табл. 5. Противоточную схему осуществляли следующим образом: на первой ступени S_c выщелачивали свежим раствором 2,0 М Na_2CO_3 , твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием, промывали на фильтре 2,0 М

раствором Na_2CO_3 . Фильтрат с промывными водами направляли на выщелачивание Sc из новой порции КШ. В таком варианте проводили 4 последовательные ступени «насыщения» карбонатного раствора скандием, стадии 1–1, 2–1, 3–1, 4–1. Твердые кеки после каждой из этих стадий направляли на выщелачивание свежей порцией 1,0 М раствора Na_2CO_3 , стадии 1–2, 2–2, 3–2, 4–2. Исходные КШ содержали 0,012% скандия или 120 гSc/т.

Таблица 5

Карбонатное выщелачивание Sc из КШ при сатурации и обработке пульпы УЗ

Стадия выщелач.	Объем р-ра Na_2CO_3 , мл	C_{Sc} , мг/л	P_{Sc} , по водн. фазе, %	C_{Sc} в кеке, %	P_{Sc} , по тв. фазе, %
1–1	150	6,50	53(54,1)	–	–
1–2	(130+20)	–	–	0,0049	59,1
2–1	(130+20)	10,75	36(44,7)	–	–
2–2	(130+20)	–	–	0,0053	55,8
3–1	(130+20)	15,00	35	–	–
3–2	(130+20)	–	–	0,0060	50,0
4–1	(125+25)	16,00	8	–	–
4–2	(125+25)	–	–	0,0076	36,7

Другим вариантом интенсификации карбонатного выщелачивания Sc является проведение процесса в аппарате-кавитаторе при интенсивном воздействии гидродинамической кавитации на пульпу. Этот вариант был осуществлен с использованием аппарата с кавитатором в виде сопла сложной конфигурации через которое прокачивали пульпу. Выщелачивание проводили из 1,6 кг КШ, содержащего 120 гSc/т 24 л 200 г/л раствором Na_2CO_3 при Т:Ж=1:15 и $65\div 70^\circ\text{C}$. В течение первых 20 мин проводили сатурацию пульпы CO_2 (расход 40 л/час). Общее время выщелачивания при непрерывной прокачке пульпы через сопло-кавитатор составило 120 мин. Извлечение Sc из КШ составило ~ 58%, табл.6.

Таблица 6

Степень извлечения Sc из КШ в аппарате–кавитаторе

Объем раствора, л / вес исходного КШ, кг	Содержание Sc в конечном растворе, мг/л	Содержание Sc в кеке, %	P_{Sc} , %
24	8,8	–	45,7
1,6	–	0,0050	58,3

Извлечение Sc из КШ при карбонатном выщелачивании в аппарате–кавитаторе сравнимо с извлечением при УЗ воздействии на пульпу и лежит в пределах 60%. Такое извлечение в аппарате-кавитаторе достигается за одну ступень выщелачивания, а при УЗ интенсификации – за 3–4 ступени полупротока. При времени обработки 120 мин в реакторе с УЗ озвучиванием извлечение Sc из КШ снижается на 10–30% из-за вторичного осадкообразования. Этого не происходит в аппарате-кавитаторе, или скорость вторичного осадкообразования в нем мала. Был сделан вывод о том, что

гидродинамическая кавитация, в отличие от ультразвуковой не ускоряет процесс гидролитической полимеризации, приводящий к выделению Sc из карбонатного раствора в осадок. Таким образом, разработанные варианты карбонатного выщелачивания Sc из КШ позволили поднять его извлечение с 17-20% до 60%.

Для выделения скандия из растворов выщелачивания, содержащих 10-13 мг/л Sc, использовали осаждение раствором NaOH в присутствии цинката натрия. Полученный ЧСК имел следующий состав, в масс. %: Sc-0,8, Zn-14,3, Zr-2,7, Ti-2,3, Al-1,8, Fe-1,1, Ca-0,32, Mg-0,09, SiO₂-6,0. После отмывки ЧСК от избытка цинка 1,0 М водным раствором NaOH при 22±2°С, Т:Ж=1:10, на 2-х ступенях по 60 мин содержание Sc повысилось до 2,2%.

Четвертая глава посвящена щелочному выщелачиванию Al из КШ в безавтоклавном режиме при температурах, близких к температурам кипения водных растворов NaOH. При таких условиях удается перевести в щелочной раствор ~ 5-16% остаточного Al, рис.3.

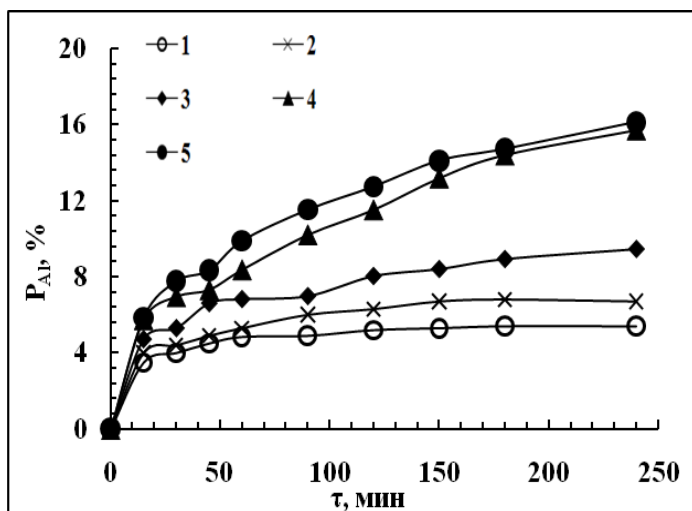


Рис. 3. Зависимости P_{Al} от времени при выщелачивании Al из КШ водными растворами NaOH при 85±2°С и Т:Ж=1:5. 1 – 0,5 М NaOH, 2 – 1,0 М NaOH, 3 – 2,0 М NaOH, 4 – 4,0 М NaOH, 5 – 7,0 М NaOH.

Низкое извлечение Al в растворы в таких условиях связывали с низкой температурой процесса. При повышении температуры до 100-120°С извлечение Al увеличивается на 4-7%, но не превышает 17-18%, а кинетические кривые проходят через максимум, рис.4. Процесс сопровождается вторичным осадкообразованием.

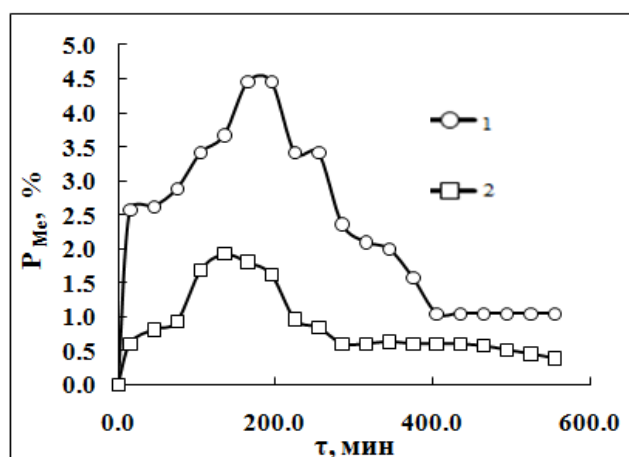


Рис.4. Зависимости P_{Al} (1) и P_{Si} (2) в 4,0 М раствор NaOH от времени при совместном выщелачивании из КШ при 100°С, Т:Ж=1:5.

Анализ протекающих процессов при щелочном выщелачивании Al, позволил выявить симбатное распределение кремния рис.4, из чего был сделан вывод о причинах выделения вторичных осадков –

образование смешанных нерастворимых в водных щелочных растворах алюмосиликатов. УЗ воздействие на пульпу не приводило к повышению извлечения Al, т.к. ускорились и процессы выщелачивания, и вторичное осадкообразование.

Для повышения перевода Al в щелочные растворы проводили предварительное спекание КШ с твердыми NaOH и Na₂CO₃ при различных соотношениях и температурах. Предварительное спекание позволило повысить извлечение Al в растворы до ~ 30% от его исходного содержания в КШ, табл.7.

Таблица 7

Извлечение Al из спеков КШ с NaOH, полученных при 900°C при выщелачивании водой при 100°C и Т:Ж=1:10

Время, мин	Количество NaOH, взятое на спекание, %				
	5	10	15	20	25
Степень извлечения алюминия, P _{Al} , %					
0	0	0	0	0	0
10	3,15	11,54	13,11	20,45	20,97
30	3,67	14,16	17,83	27,26	30,41
60	7,34	15,73	19,40	25,69	29,36
120	5,24	12,58	22,55	24,12	26,22

Для выделения Al из щелочных растворов был использован барботаж CO₂, позволяющий осадить практически весь алюминий в виде гидрокарбоната состава NaAlCO₃(OH)₂, подтвержденного методом РФА (JCPDS карта № 45–1359).

При высоких концентрациях щелочи в водном растворе скандий может образовывать комплексные соединения состава Me_n[Sc(OH)_{3+n}], которые растворимы в щелочных растворах, что может приводить к его потерям при извлечении алюминия. Определение потерь Sc при выщелачивании Al, как из КШ, так из спеков КШ с NaOH или Na₂CO₃ показали, что их величина не превышает 0,3–0,4% и может быть снижена до менее 0,1%, табл.8.

Таблица 8

Потери скандия при щелочном выщелачивании алюминия из КШ

Стадия	Время, мин	P _{Al} , %	P _{Sc} , тв. ф., %	P _{Sc} , водн. ф., мг/л	Потери Sc, %
Выщелачивание алюминия из КШ 4,0 М NaOH, 100°C, Т:Ж=1:5					
1-я стадия	600	12,58	0,092	0,016	0,090
2-я стадия	60	3,67	0,095	0,016	0,075
Выщелачивание алюминия из КШ 5,0 М NaOH, 100°C, Т:Ж=1:5					
1-я стадия	600	13,37	0,010	0,063	0,175
2-я стадия	60	3,41	0,011	0,063	0,315

Таким образом, проведенные исследования показали, что щелочное выщелачивание Al перед карбонатным извлечением Sc позволяет не только

доизвлекать до 30% Al, но и приводить к обогащению получаемого при этом кека КШ по железу, что может способствовать получению железосодержащего продукта, пригодного для восстановительной выплавки железа. Кроме того, щелочное извлечение Al и карбонатное – Sc из КШ могут рассматриваться как начальные стадии комплексной переработки КШ с получением ликвидных продуктов различного назначения.

Пятая глава посвящена вопросам химического обогащения КШ по железу и разработке начальных стадий комплексной переработки КШ. Был проведен химический анализ на содержание железа в кеках КШ после выщелачивания Al и рассчитаны степени обогащения по железу, табл. 9. Как было установлено, обогащение протекает не только на стадии выщелачивания, но и на стадии предварительного спекания КШ с NaOH или Na₂CO₃. Лучшие результаты по обогащению в пределах 1,44–1,62 раза были достигнуты при спекании КШ с 25% NaOH при 550°C и выщелачивании алюминия как водой, так и 4,0 М раствором NaOH, а также при спекании с 15% Na₂CO₃ при 900°C и двухстадийном выщелачивании алюминия 6,5 М раствором NaOH.

Таблица 9

Химическое обогащение КШ по железу после спекания с NaOH или Na₂CO₃ и выщелачивания алюминия водой или водными растворами NaOH

Т спекания, °С	P _{Al} , %	P Fe, %	P Fe ₂ O ₃ , %	Обогащение
Спекание с 25% NaOH, выщелачивание H ₂ O, 100°C, Т:Ж=1:10				
450	16,78	37,0	64,3	1,08
500	15,21	37,7	56,9	1,10
550	13,11	49,6	71,9	1,44
Спекание с 25% NaOH, выщелачивание 4,0 М NaOH, 100°C, Т:Ж=1:10				
400	20,45	44,0	57,9	1,28
450	24,12	45,0	52,9	1,31
500	24,12	39,8	53,9	1,16
550	8,39	50,3	70,9	1,46
Спекание с 15% Na ₂ CO ₃ , выщелачивание 1–я ступень, 6,5 М NaOH, 100°C, Т:Ж=1:5, время 10 час				
900	–	55,1	78,7	1,60
Спекание с 15% Na ₂ CO ₃ , выщелачивание 2–я ступень, 6,5 М NaOH, 100°C, Т:Ж=1:5, время 1 час				
900	–	55,8	79,7	1,62

С учетом полученных экспериментальных данных была разработана технологическая схема комплексной переработки КШ с использованием на начальной стадии процессов извлечения Al и Sc, за счет которых происходит химическое обогащение КШ по железу, рис. 5.

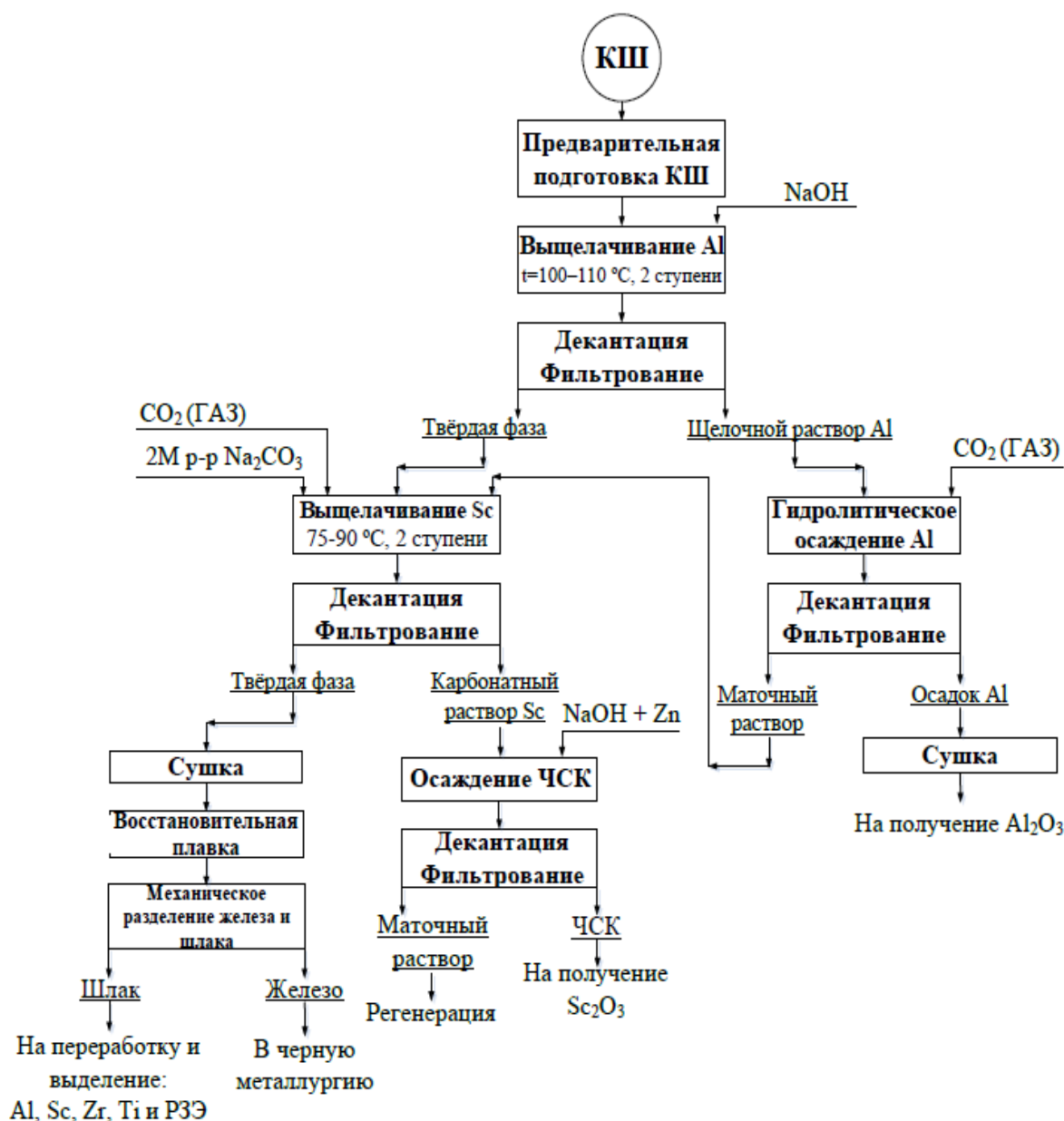


Рис.5. Технологическая схема начальных стадий комплексной переработки КШ

В соответствии с представленной схемой были проведены укрупненные лабораторные испытания выщелачивания Al и Sc с получением обогащенного по железу кека КШ. Извлечение Al из 5 кг воздушно-сухого измельченного КШ проводили на двух ступенях выщелачивания 4,0 М водным раствором NaOH. в аппарате-кавитаторе при Т:Ж=1:10, температуре 90–95°C. Время процесса на первой ступени составляло 510 мин., на второй – 300 мин. Извлечение Al за 2 ступени составило 15,1%, Si – 3,1%. В результате растворения части Al и Si в твердой фазе КШ происходит концентрирование Sc на 20%, P3Э на 12–30%, Zr на 12%, In на 12%, Ti на 16%, V на 4%, Fe на 1%.

Осветленные алюминатные растворы после отстаивания пульпы направляли на карбонизацию, которую проводили при барботаже CO₂ в течении 18 ч при скорости подачи газа 10 л/ч. Осадки Al отделяли фильтрацией от маточного раствора,

промывали водой до pH промывных вод 7–8 и сушили на воздухе при комнатной температуре. Состав осадка 1-й ступени, в масс. %: Al–6,3, Si–2,5, Ca–0,5, Fe–0,13, Mg–0,07, Ga–0,006, Sc–0,0013 и Zr–0,001. Твердую фазу после 2-й ступени выщелачивания Al направляли на карбонатное выщелачивание Sc 2,0 М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж=1:10 и 70–75°C. Время выщелачивания Sc на каждой ступени - 60 мин. Барботажа с расходом 10 л/ч CO₂ проводили первые 20 мин до pH раствора ~10.

После выщелачивания пульпу отстаивали 12 часов, осветленный раствор декантировали, а твердую фазу отфильтровывали от остатков раствора. Извлечение Sc за 2 ступени, рассчитанное по твердой фазе, составило 25%, сопутствующих элементов, в масс. %: Si–19, Ti–6,2, V–24, Zr–37, Fe–1, Ga–29, Y–37, In–17, Ce–17, Nd–4,5, Sm–12, Eu–12, Gd–13, Tb–15, Dy–28, Ho–28, Er–35, Tm–38, Yb–45, Lu–49. Извлечение Sc, рассчитанное по жидкой фазе ($C_{Sc} = 3,7$ мг/л), составило 45%, а сопутствующих элементов, в масс. %: Si–0,2, Ti–4,4, V–32, Zr–41, Fe–0,1, Ga–5,0, Y–43, In–менее 0,0001, Ce–18, Pr–3,3, Nd–5,1, Sm–11, Eu–13,4, Gd–12, Tb–23, Dy–32, Ho–40,5, Er–43, Tm–43, Yb–47, Lu–50. Полученные данные показали, что при карбонатном выщелачивании Sc происходит извлечение в раствор РЗЭ более чем на 30-50%, а также Zr, V, Ti, Ga. Повышение извлечения РЗЭ и других редких элементов может быть связано с предварительным удалением алюминия на стадии щелочного выщелачивания, что предотвратило их соосаждение с Al при сатурации пульпы.

Из полученных карбонатных растворов проводили осаждение ЧСК при 120°C добавлением NaOH и раствора, содержащего 16 г/л Zn в 5 М NaOH. Осадок ЧСК отделяли от маточного раствора фильтрованием. Содержание Sc в ЧСК составило 2,6 масс. %, других примесей: в масс. %: Al–22, Ca–6,3, Si–5,4, Ti–менее 0,0001, V–0,01, Zr–менее 0,0001, Fe–17,1, Ga–0,3, Y–1,5, In–менее 0,0001, Ce–2,1, Pr–0,3, Nd–1,4, Sm–0,4, Eu–0,1, Gd–1,7, Tb–0,1, Dy–0,4, Ho–0,07, Er–0,2, Tm–0,03, Yb–0,2, Lu–0,02.

Проведенные лабораторные испытания подтвердили эффективность предложенных начальных стадий комплексной переработки КШ при карбонатном извлечении скандия и других редких элементов из КШ, доизвлечении алюминия и химического обогащения КШ по железу.

Выводы

1. Изучена химия карбонатного выщелачивания скандия из КШ в трехфазных системах жидкость–твердое–газ CO₂. Показано, что химию карбонатного выщелачивания скандия в таких системах определяют два процесса: растворение оксида скандия в присутствии протона угольной кислоты с образованием анионных комплексов состава $Me_n[Sc(CO_3)_{(3+n)/2}]$, где: Me – щелочной металл или аммоний, и гидролитическая полимеризация, катализируемая протоном угольной кислоты, приводящая к образованию вторичных осадков преимущественно нерастворимых

смешанных полиоксикарбонатов скандия с другими поливалентными металлами, например, алюминием, присутствующими в растворе.

2. Установлено, что основной причиной низкого извлечения скандия из КШ в карбонатные растворы при непрерывной сатурации пульпы является образование вторичных осадков скандия и алюминия, обусловленное гидролитической полимеризацией, катализируемой протоном угольной кислоты. Показано, что УЗ воздействие на пульпу при карбонатном выщелачивании скандия из КШ в трехфазных системах жидкость–твердое–газ CO_2 ускоряет как растворение скандия в карбонатном растворе, так и вторичное осадкообразование. Установлено, что гидродинамическая кавитация в аппарате–кавитаторе интенсифицирует процесс растворения скандия при карбонатном выщелачивании в трехфазных системах, но не ускоряет процесс гидролитической полимеризации.

3. На основании проведенных исследований по химии карбонатного выщелачивания скандия из КШ в трехфазных системах жидкость–твердое–газ CO_2 разработан и оптимизирован процесс, позволяющий извлекать до 60% скандия из КШ в карбонатные растворы при проведении выщелачивания в аппарате-кавитаторе, с последующим выделением скандия в черновой скандиевый концентрат, пригодный для получения оксида скандия высокой степени чистоты. Изучены и определены условия УЗ интенсификации карбонатного выщелачивания скандия из КШ при извлечении более 40% скандия в конечные растворы выщелачивания.

4. Разработан и оптимизирован процесс щелочного извлечения до 30% алюминия из КШ, в том числе механоактивированных или спеченых с NaOH или Na_2CO_3 , в водные растворы NaOH с последующим выделением алюминия из щелочных растворов гидролитической полимеризацией при сатурации пульпы CO_2 и получением гидроалюмокарбоната натрия, пригодного для дальнейшей переработки в ликвидные продукты. Показано, что стадия щелочного извлечения алюминия из КШ сопровождается их химическим обогащением по железу в 1,1–1,6 раза, что позволяет получать железосодержащие кеки, пригодные для последующей восстановительной выплавки металлического железа.

5. Проведенные исследования по карбонатному выщелачиванию скандия и щелочному извлечению алюминия из КШ позволили разработать и оптимизировать начальные стадии технологической схемы комплексной переработки КШ с получением промежуточных продуктов алюминия (гидроалюмокарбонат натрия) и полиоксикарбонат скандия (ЧСК), пригодных для дальнейшей переработки в ликвидные дорогостоящие продукты, а также за счет химического обогащения на этих стадиях – железосодержащие кеки, пригодные для последующей

восстановительной выплавки металлического железа. Проведены укрупненные лабораторные испытания разработанных начальных стадий технологической схемы.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Бояринцев А.В., Маунг Аунг Маунг, Йе Аунг Хтет, Степанов С.И. Извлечение алюминия при комплексной переработке красных шламов // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2018. Т. 80. № 3. С. 317–322. (Перечень ВАК, 05.17.00 – химическая технология).
2. Бояринцев А.В., Маунг Аунг Маунг, Йе Аунг Хтет, Степанов С.И. Гиганов В.Г., Чекмарев А.М. Химические аспекты карбонатного выщелачивания скандия из красных шламов // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2018. Т. 80. № 4. С. 301–309. (Перечень ВАК, 05.17.00 – химическая технология).
3. Степанов С.И., Хейн Пьей, Бояринцев А.В., Гиганов В.Г., Маунг Маунг А., Чекмарев А.М. Экстракция скандия из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК и сульфата МТАА в толуоле // Химическая технология. 2016. № 10. С. 466–470. (Stepanov S.I., Khein P'ei, Boyarintsev A.V., Giganov V.G., Maung Maung Aung, Chekmarev A.M. Scandium extraction from sulfuric acid solutions by mixtures of D2EHPA and MTAА sulfate in toluene. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. Т. 51. № 5. P. 846–849.). (Chemical Abstracts, Scopus, Web of Science).
4. Хтет Йе Аунг, Маунг Маунг Аунг, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Безавтоклавное щелочное выщелачивание алюминия из красных шламов // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 9. С. 45–47.
5. Маунг Маунг Аунг, Хтет Йе Аунг, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Извлечение скандия при карбонатной переработке красных шламов // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. XXXII. № 9. С. 42–44.
6. Степанов С.И., Маунг Маунг Аунг, Бояринцев А.В., Гозиян А.В., Чекмарев А.М. О комплексной переработке красных шламов // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ-2017: Сборник материалов международной научно-практической конференции 21–22 июня 2017 г. М., ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2017. С. 278–281.
7. Варламова Д.О., Хейн Пьей, Маунг Маунг Аунг, Чжо Сьва, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Извлечение скандия из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК+ сульфат МТОА(ТОА) // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. XXVII. С. 7-12.