

Российский химико–технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Маунг Маунг Аунг

**Извлечение скандия из красных шламов
алюминиевого производства**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
Степанов Сергей Илларионович
доктор химических наук, профессор

Москва 2019

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|--|------|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| Глава 1. Литературный обзор..... | 9 |
| 1.1 Общие сведения о красных шламах..... | 9 |
| 1.2 Комплексная переработка красных шламов..... | 11 |
| 1.3 Пирометаллургическая переработка красных шламов..... | 22 |
| 1.4 Гидрометаллургическая переработка красных шламов..... | 24 |
| 1.5 Сепарация красных шламов..... | 25 |
| 1.6 Выщелачивание скандия из красных шламов..... | 28 |
| 1.6.1 Серноокислотное выщелачивание скандия из красных шламов..... | 32 |
| 1.6.2 Солянокислотное выщелачивание скандия из красных шламов..... | 36 |
| 1.6.3 Карбонатное выщелачивание скандия из красных шламов..... | 37 |
| 1.7 Извлечение скандия из водных растворов..... | 41 |
| 1.7.1 Осадительные методы извлечения скандия из водных растворов... | 41 |
| 1.7.2 Сорбционное извлечение скандия из водных растворов..... | 43 |
| 1.7.3 Экстракционное извлечение скандия из водных растворов..... | 46 |
| Глава 2. Методическая часть..... | 50 |
| 2.1 Исходные вещества и реагенты..... | 50 |
| 2.2 Методика выщелачивания скандия из красных шламов..... | 50 |
| 2.3 Характеристики ультразвуковой установки..... | 51 |
| 2.4 Методика определения CO_3^{2-} – ионов в водных растворах..... | 51 |
| 2.5 Методика определения скандия в водных растворах..... | 52 |
| 2.6 Методика проведения выщелачивания скандия из красного шлама..... | 52 |
| 2.7 Методика фильтрация осадков..... | 53 |
| 2.8 Методика осаждения черного скандиевого концентрата из карбонатных растворов выщелачивания красного шлама..... | 53 |
| 2.9 Фотометрический метод определения концентрации скандия в | |

| | |
|---|----|
| водных растворах..... | 54 |
| 2.10 Комплексонометрический метод определения концентрации алюминия в водных растворах..... | 55 |
| Глава 3. Карбонатное выщелачивание скандия из красного шлама..... | 57 |
| 3.1 Химия карбонатного выщелачивания скандия из красного шлама. | 58 |
| 3.2 Выщелачивание скандия из красного шлама растворами Na_2CO_3 под давлением газообразного CO_2 | 68 |
| 3.3 Карбонатное выщелачивание скандия из красного шлама при ультразвуковом воздействии на пульпу..... | 69 |
| 3.4 Влияние состава исходного карбонатного раствора на извлечение скандия из красного шлама..... | 74 |
| 3.5 Противоточное многоступенчатое выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами Na_2CO_3 при сатурации газообразного CO_2 | 77 |
| 3.6 Противоточное многоступенчатое выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами Na_2CO_3 при сатурации газообразным CO_2 и ультразвуковой обработке..... | 81 |
| 3.7 Карбонатное выщелачивание скандия из красного шлама в кавитаторе с соплом специальной конфигурации..... | 83 |
| 3.8 Выделение скандия из карбонатных растворов в черновой концентрат..... | 87 |
| 3.9 Заключение..... | 90 |
| Глава 4. Извлечение алюминия из красного шлама..... | 92 |
| 4.1 Зависимость извлечения алюминия из красного шлама от концентрации NaOH | 93 |
| 4.2 Зависимость степени извлечения алюминия из красного шлама от числа ступеней выщелачивания..... | 95 |
| 4.3 Влияние кремния на образование вторичных осадков алюминия... | 98 |
| 4.4 Влияние ультразвуковой обработки на щелочное | |

| | |
|---|-----|
| выщелачивание алюминия из красного шлама..... | 102 |
| 4.5 Щелочное извлечение алюминия из спеков красного шлама с гидроксидом натрия..... | 104 |
| 4.6 Щелочное извлечение алюминия из спеков красного шлама с карбонатом натрия..... | 108 |
| 4.7 Выделение алюминия из растворов выщелачивания..... | 109 |
| 4.8 Поведение скандия при щелочном выщелачивании алюминия из красного шлама..... | 113 |
| 4.9 Заключение..... | 115 |
| Глава 5. Разработка технологической схемы комплексной переработки красного шлама..... | 117 |
| 5.1 Карбонатное выщелачивание скандия из красного шлама после выделения алюминия..... | 118 |
| 5.2 Химическое обогащение красного шлама по железу в процессах выщелачивания алюминия и скандия..... | 120 |
| 5.3 Разработка начальных стадий технологической схемы комплексной переработки красного шлама..... | 124 |
| 5.4 Укрупненные лабораторные испытания начальных стадий технологической схемы комплексной переработки красного шлама..... | 127 |
| ВЫВОДЫ..... | 134 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 136 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Красные шламы (КШ) являются многотоннажным отходом 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 (РЗЭ), 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 некоторых 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 и превращение их в ликвидные продукты, потребляемые в различных отраслях промышленности и техники, и позволяющая одновременно решать проблемы охраны окружающей среды, является насущной и актуальной задачей, стоящей перед технологическим сообществом. Два фактора определяют актуальность работ, направленных на комплексную переработку КШ. Первый из них связан с экономической эффективностью и полнотой извлечения наиболее ценных микрокомпонентов 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.

Целью настоящей работы является 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 Na₂CO₃, 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 CO₂.

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 CO₂, 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 CO₂, 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 CO₂.
2. Разработка и оптимизация карбонатного выщелачивания до 60% скандия из КШ при сатурации пульпы CO₂, 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, экспериментальную часть, пять глав, в которых представлены основные результаты и их обсуждение, выводы и список литературы. Работа содержит 20 рисунков и 42 таблицы. Список литературы включает 146 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Общие сведения о красных шламах

Красные шламы являются многотоннажным отходом переработки бокситов по способу Байера, образование которого достигает 1,1–1,2 т на 1 т получаемого из бокситов глинозема. 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 [1, 2]. Суммарно, в мире накопилось порядка 1,5 млрд т шламов производства глинозема и это количество растет с каждым годом. Большая площадь земель оказывается выведенной из сельскохозяйственного оборота, и еще большие площади подвергаются загрязнению в результате пылеуноса, просачивания компонентов КШ в водоемы и попадания их в воздух. Существующие способы хранения КШ не позволяют в полной мере решать возникающие проблемы охраны окружающей среды от токсичных загрязнений КШ.

Текущие расходы на содержание шламохранилищ исчисляются миллионами рублей, при том, что КШ сами по себе являются ценным химическим сырьем, источником редких металлов (РМ), таких как титан (содержание в КШ TiO_2 – 2,65%), ванадий (V_2O_5 – 0,15%), ниобий (0,002%), цирконий (ZrO_2 – 0,12%), галлий (0,005%), скандий (0,010%), иттрий (0,030%), лантаноиды (Ln_2O_3 – 0,14%). Извлечение этих металлов представляется очень важным для развития редкометальной промышленности, поэтому переработка КШ поможет решить проблему обеспечения РМ отечественной промышленности [3, 4].

Одним из важных компонентов КШ является скандий, извлечение которого из КШ представляет собой сложную технологическую задачу. Потребление скандия во всем мире растет, что обуславливает необходимость реализации его производства из КШ в виде различных соединений, например, в форме оксида или фторида.

Применение скандия в алюминиевых сплавах в качестве модификатора является достаточно перспективным, поскольку его добавление улучшает

пластические и прочностные характеристики [5, 6]. Введение ~0,1–0,3% Sc способно повысить прочность алюминиевых сплавов в три раза. Такие сплавы обладают значительной радиационной стойкостью и могут использоваться для конструирования термоядерных реакторов. Помимо этого легкие скандиевые сплавы могут использоваться в авиа– и ракетостроении, автомобильной промышленности, значительно снижая вес машин.

Перспективным является использование скандия в новых лазерах на основе Ge–Gd–Sc–гранатов. Скандий при добавлении в карбид титана значительно повышает его твердость [7, 8]. По прогнозам специалистов потребность в скандии будет возрастать, и использование промышленных технологий для его извлечения представляется перспективным.

Некоторые технологические решения и схемы извлечения скандия из КШ уже были запатентованы [9], но комплексная переработка КШ требует дополнительных исследований и оптимизации.

Среднее содержания скандия в КШ может достигать 80–120 г/т и в некоторых случаях составляет 150 г/т. Ежегодно в мировом эквиваленте в отвалы направляется 740–1420 т скандия [4]. Примерно 70–80% мировых запасов скандия сконцентрированы в КШ, но его содержание в них существенно зависит от месторождений. Помимо всего, содержание скандия может существенно различаться от года добычи. Очень перспективны с точки зрения извлечения скандия бокситы, которые добывают на Средне–Тиманском бокситовом руднике (СТБР) и Средне–Уральском бокситовом руднике (СУБР), табл. 1 [10].

Средний химический состав КШ, полученных при переработке бокситов СТБР и СУБР может быть представлен следующим образом, в масс. %: Fe_2O_3 – 45,1, Al_2O_3 – 13,3, CaO – 11,0, SiO_2 – 9,3, Na_2O – 3,6, TiO_2 – 4,6, MgO – 1,1, P_2O_5 – 0,7, плотность – 3,3 г/см³. В последние годы содержание оксида железа в КШ возрастает в связи с увеличением доли бокситов СТБР, которые отличаются повышенным содержанием Fe_2O_3 (27,5%) по сравнению с бокситами СУБР (21,4%), включая оксид двухвалентного железа FeO, соответственно 4,5 и 2,5%.

Таблица 1

Содержание скандия в некоторых бокситах и КШ, в г/т [10]

| Продукт | 2006 | | 2008 | | 2010 | | 2012 | | 2014 | |
|-----------------------|-----------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|
| | Полугодие | | | | | | | | | |
| | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II |
| Боксит СТБР | 60 | 70 | 70 | 60 | 60 | 60 | 65 | 65 | 60 | 65 |
| Боксит СУБР | 65 | 60 | 60 | 60 | 55 | 55 | 60 | 65 | 60 | 60 |
| КШ спекательный | 80 | 80 | 120 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| КШ гидрохимический | 120 | 110 | 110 | 110 | 100 | 100 | 110 | 115 | 110 | 112 |

Основным минералом железа в бокситах является шамозит - сложный Fe^{3+} , Fe^{2+} – алюмосиликат состава $(3Fe, Mg)O \cdot Al_2O_3 \cdot x2SiO_2 \cdot nH_2O$. КШ от переработки боксита Верхне–Щугорского месторождения имеют следующий состав, в масс. %: FeO – 55–58; Al_2O_3 – 11÷12; SiO_2 – 10÷11; TiO_2 – 5,0÷5,5; CaO – 4,5÷5,0; Na_2O – 4÷5; Nb_2O_5 – 0,002; ZrO – 0,2; V_2O_5 – 0,1; Sc_2O_3 – 0,013; п.п.п. 5÷6 [11]. Средний минеральный состав этих КШ, в масс. %: магнетит (Fe_3O_4) 3,5÷5,0, гематит (Fe_2O_3) 35,0÷38,0, диаспор 2,5÷3,0, шамозит 6,0÷7,0, перовскит ($CaO-TiO_2$) 2,5÷3,5, кальцит ($CaCO_3$) 2,5÷3,5, псевдорутил ($Fe_2Ti_3O_9$) 2,5÷3,5, рутил (TiO_2) 1,5÷3,0, каолинит ($Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$) 1,0÷2,0, гидрогранаты (Ca-содержащие алюможелезистые 4,0÷6,0, алюмосиликатные 10,0÷13,0 и бескальциевый гранат–бертирин $(Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al)_3(Si, Al)_2O_3(OH)_4$), канкринит или Na–цеолит– $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot 0,5Na_2SiO_3 \cdot H_2O$) 13,0÷14,0, п.п.п. 6,0÷7,0. Отношение Т:Ж в откачиваемой пульпе КШ равно 1,0:3,5–0,5. Жидкая фаза шламовой пульпы – слабощелочной раствор, содержащий, г/дм³: $Na_2O_{общ}$ 3,8–4,0; $Na_2O_{кауст}$ 3,2–3,3; Al_2O_3 2,0–2,5, $pH \leq 12,0$.

1.2 Комплексная переработка красных шламов

В настоящее время предложено значительное число технологических схем, позволяющих проводить как комплексную переработку КШ, так и их частичную переработку с получением отдельных ликвидных продуктов из компонентов КШ. Комплексная переработка КШ в основном базируется на

сочетании пиromеталлургических и гидromеталлургических методов, что вызывает трудности в реализации таких схем на базе одной технологической площадки.

При рассмотрении наиболее разработанных направлений переработки КШ, можно выделить комплексную переработку с получением глинозема, железа (литейного чугуна) и цемента на площадках глиноземных заводов, а также получение только транспортабельного КШ для отгрузки и переработки новой товарной продукции на других действующих предприятиях [11].

В качестве основных областей использования КШ согласно работам [12, 13], можно выделить: черную металлургию: добавка при агломерации, окомковании, доменной плавки железных руд, сырье для получения железа, шлакообразующий реагент для рафинирования чугуна и стали, частичный заменитель глины при изготовлении литейных форм, изготовление наполнителей для керамических изделий, бетонов, цементов и строительных материалов, огнеупоров, производство краски, производство удобрений, производство сорбентов, коагулянтов и катализаторов и т.д.

В патентах [14, 15] предложены способы, согласно которым КШ смешивают с битумами или битуминозными массами, а также с каменноугольными смолами, спеками, маслами и т.д. с целью получения однородной эмульсии, которую используют в качестве покрытия, например, дорожного или в производстве вяжущих.

В патенте [16] предложено использование КШ для производства керамических изделий.

В работе Мальц Н.С. и Зайцева М.И. [17] предложен способ производства силикатного кирпича с содержанием от 5 до 30% спекательного КШ и ячеистого бетона с использованием КШ взамен 15% вяжущего.

Необходимо отметить, что КШ может быть пригоден для применения в качестве заменителя боксита и плавикового шпата при выплавке стали в мартеновских печах и конвертерах [11].

В работах Уткова В.А. и сотр. [18–20], показано, что КШ может выступать и как интенсификатор процессов спекания и как стабилизатор

двухкальциевого силиката в структуре спека. Применение КШ позволяет заметно улучшать окомкование агломерационной шихты, приводит к увеличению производительности агломерационных машин на 8–20%, повышает «холодную» и «горячую» прочность агломератов и окатышей на 3–5% и 20–40%, соответственно, повышает производительность доменных печей на 1,5–2,5% с одновременной экономией дорогостоящего доменного кокса.

С целью получения товарных продуктов из КШ (преимущественно железосодержащего компонента) предлагаются как пиро– так и гидрометаллургические способы его переработки, рис. 1 [21].

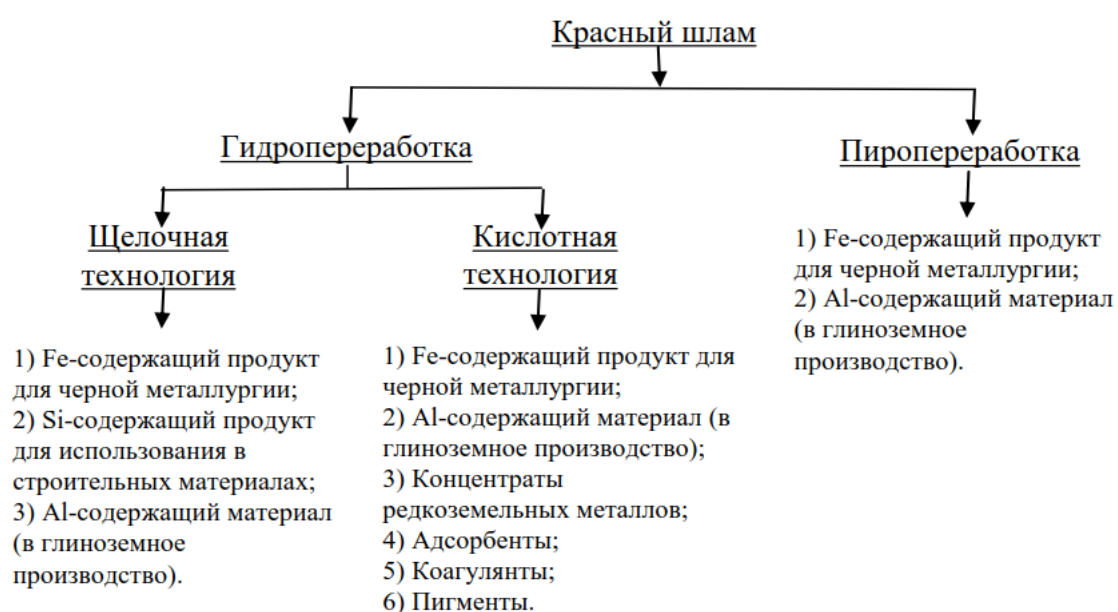


Рис. 1. Возможные схемы переработки КШ [21].

В работах Колесника Н.Ф. и сотр. [22, 23] исследовалась возможность использования сухого КШ для получения сажистого железа и металлоуглеродных композиций.

В работе Логиновой И.В. и сотр. [24] предложено получать легированный чугун, а также богатый титаном и редкоземельными металлами (РЗМ) шлак при доменной плавке обогащенных по железу и титану КШ, полученных при переработке бокситов Среднего Тимана (Республика Коми) с использованием активной щелочи.

В работах Павлова М.В. и сотр. [25, 26] предлагается метод глубокой переработки КШ Уральского алюминиевого завода (УАЗ), (г. Каменск–

Уральский, Свердловская обл.) и Ново–Николаевского (НАЗ), Украина с получением чугуна и пористого рентгеноаморфного алюмосиликатного материала стабильного химического состава, концентрирующего редкоземельные окислы.

На рис. 2 представлены варианты переработки КШ, разработанные специалистами Горного университета и отраженные в работах [27–31].

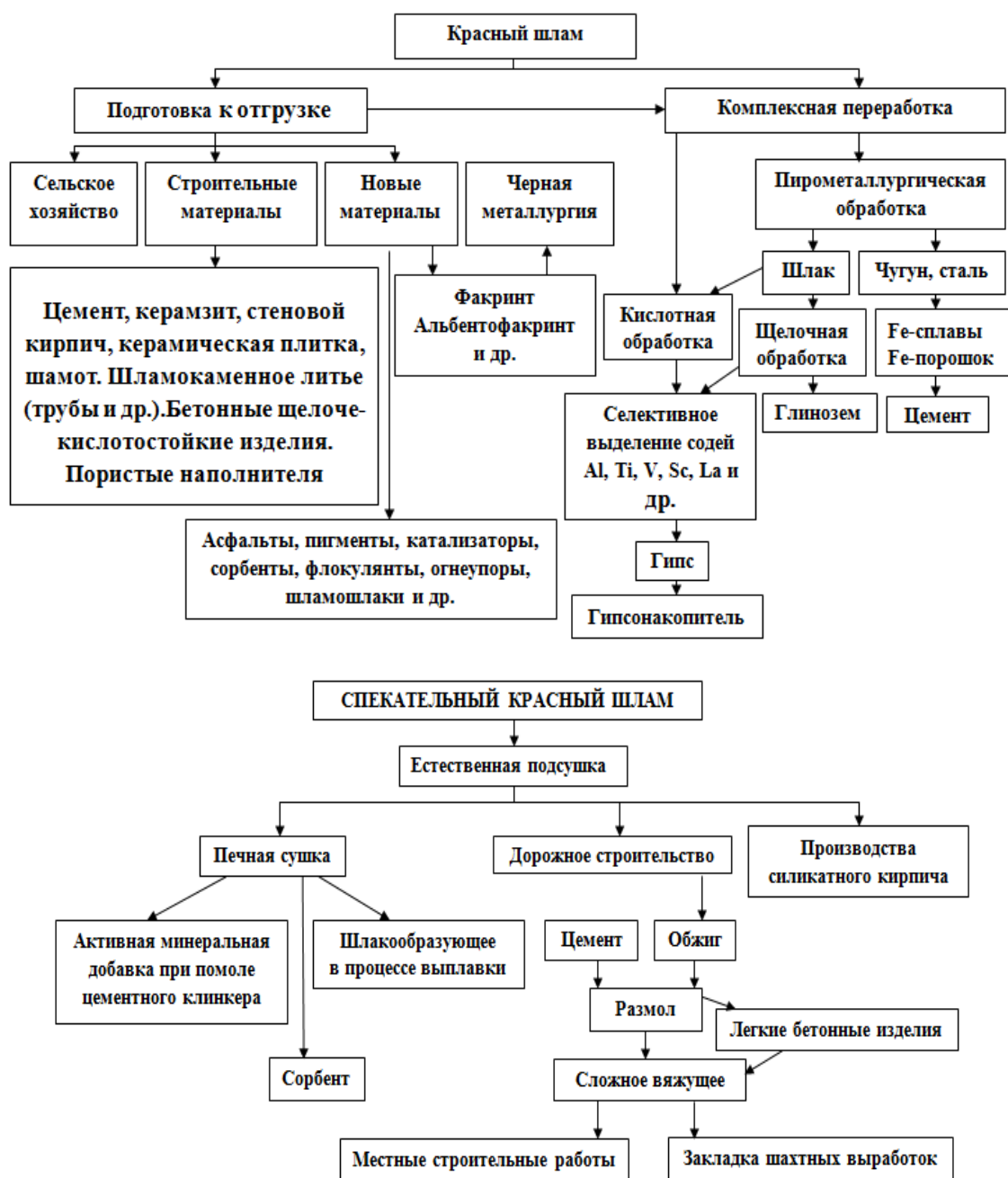


Рис. 2. Перспективные и проверенные способы переработки КШ [27]

Большое число работ [27–39] посвящены использованию минеральных кислот в том числе и для комплексной переработки КШ. При использовании

водных растворов азотной и других минеральных кислот предложены варианты селективного извлечения лантаноидов и иттрия из КШ [40–41].

В работе Толстокулаковой А.В. [42] предложена схема комплексной переработки КШ УАЗ следующего химического состава, масс. %: Fe_2O_3 –45,8; Al_2O_3 –13,0; SiO_2 –10,1; CaO –10,8; TiO_2 –4,8; Na_2O –4,1; п.п.п. ~11,4 методом хлорирования, которое предложено проводить обработкой КШ тетрахлоридом кремния SiCl_4 в автоклавах в интервале температур от 180–280°C. Окраска КШ при этом изменяется от кирпично–красной до коричневой, поэтому хлорированный КШ называется «коричневым» шламом.

Такой шлам содержит FeCl_2 , хлорит $\text{Fe}_6\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, галит NaCl , шамозит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$, железистый хлорит $(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6$, гиббсит, а также рутил и кальцит.

При температурах 200–280°C в присутствии SiCl_4 гематит, входящий в состав КШ, полностью превращается в FeCl_2 . Взамен гидроалюмосиликата натрия – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ (ГАСН) образуется галит – NaCl . Для извлечения из «коричневого» шлама FeCl_2 предложено использовать комплексообразующие реагенты, содержащие циано– или карбонильную группу. После удаления железа из «коричневого» шлама, получается кремнеземный порошок (аэросил), который востребован в современном производстве. Совместно с железом из «коричневого» шлама извлекают стронций и медь, а остаточный шлам обогащается цирконием.

Щелочные методы переработки КШ заключаются в основном в извлечении глинозема и щелочи. Известно, что значительная часть щелочи теряется с КШ в виде ГАСН и адсорбированного алюмината натрия. Для регенерации щелочи могут быть реализованы различные варианты, основным из которых является обработка КШ известковым молоком. С целью снижения потерь глинозема с гидрогранатами совместно с известью вводят небольшое количество Na_2CO_3 [43–46].

В соответствии с предложенным в работе [47] методом отвальный КШ обрабатывают водой с добавлением извести при 100°C, при этом щелочь переходит в раствор. После отделения раствора к твердому остатку добавляют

соду или поташ, а пульпу вновь перемешивают при температуре 100°C для извлечения глинозема.

В патенте фирмы Tatabanyusei Szenbanyak [48] предложен способ переработки КШ с предварительным удалением из него щелочи путем каустификации известью в присутствии гуминовых соединений. При этом образуются гуматы щелочного металла, которые легко отделяются от КШ.

В работе Лайнера А.И. и сотр. [49] было установлено, что при помоле извести <0,15 мм дозировка ее в количестве 3,0 моль СаО на 1 моль Na₂O, температуре 90°C и Т:Ж=1:2–5 за два часа обработки КШ известковым молоком при активном перемешивании степень извлечения NaOH из КШ в раствор составляла 70–75%, при этом концентрация NaOH в конечном растворе достигала 5–10 г/дм³.

В последнее время получил развитие принципиально новый метод переработки КШ без использования минеральных кислот – содощелочной, научные основы которого разрабатываются в ИХТТ УрО РАН [50, 51]. Данный способ заключается в карбонизационном выщелачивании скандия и циркония из КШ с использованием отходящих газов печей спекания, последующего концентрирования и разделения металлов осадительными методами. В настоящее время отработаны в опытно–промышленном масштабе условия получения скандиевого и титан–циркониевого концентратов [52, 53]. В результате многократной карбонатно–гидрокарбонатной обработки (как углекислым газом, так и реактивным NaHCO₃) новых порций КШ помимо Sc в раствор переходят Ti, Zr, U, Th, а также мелкодисперсная взвесь гидроксидов Al, Fe, Si, Са и др. Достигаемая в результате накопления концентрация Sc составляет не менее 20–50 мг/дм³. В работе [54] представлена принципиальная технологическая схема содощелочного извлечения Sc, Ti и Zr из КШ, рис. 3, в соответствии с которой пульпа КШ помещается в карбонизатор, заполненный содовым раствором Na₂CO₃, через который барботируют отходящие газы печей спекания, содержащие 10% CO₂. Углекислота, которая образуется при карбонизации, нейтрализует NaOH и расходуется также на синтез в растворах гидрокарбонатов:

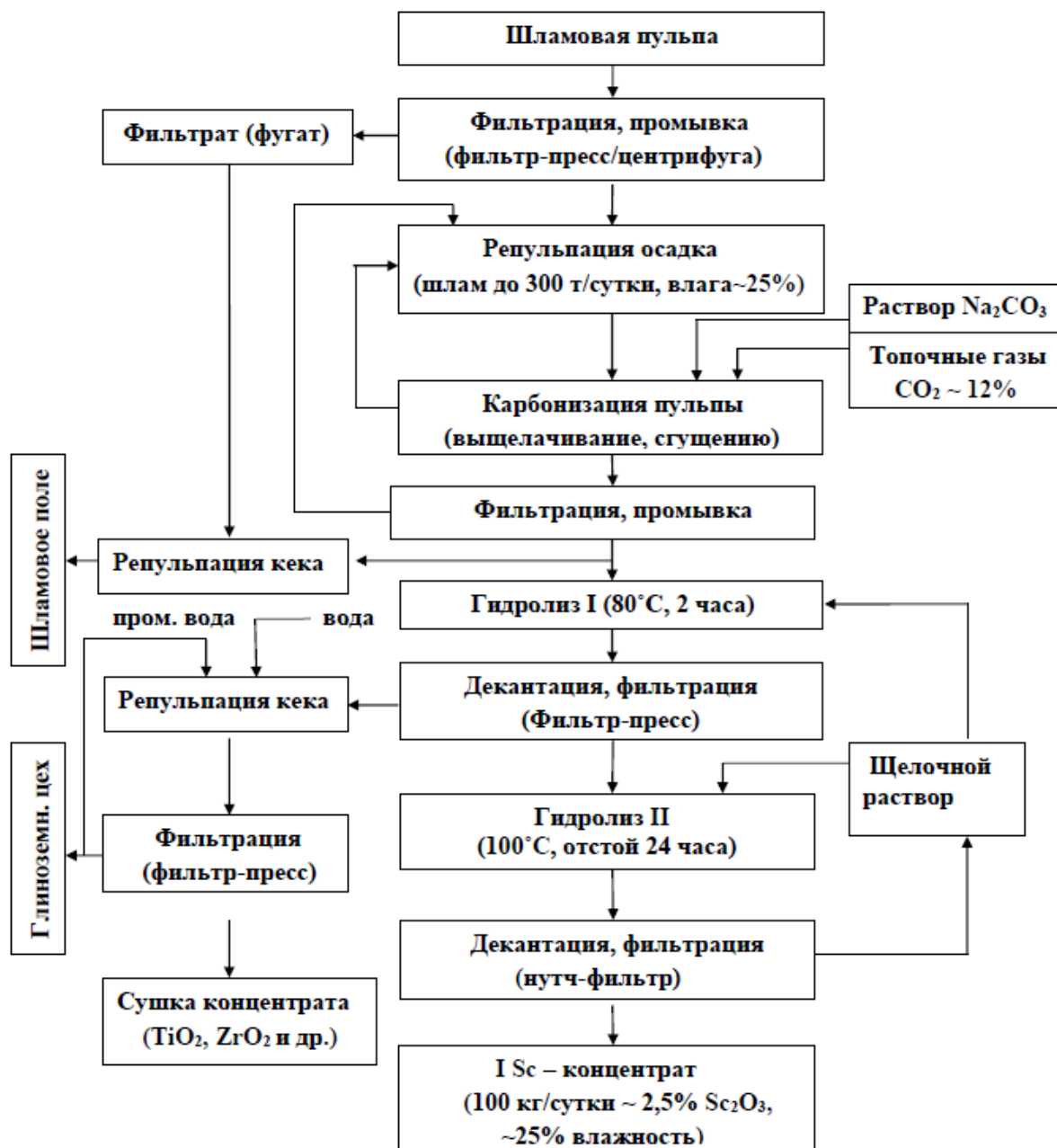
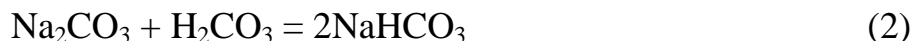
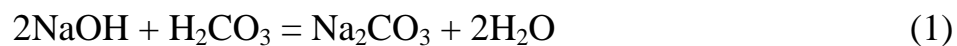
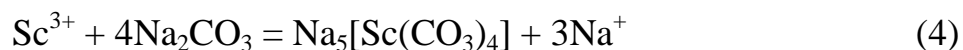
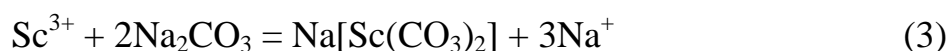


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема содощелочного извлечения концентрата Sc, Ti и Zr из КШ [54]

Карбонизация создает благоприятные условия для образования растворимых карбонатных комплексов Sc:



которые более растворимы в карбонатных растворах по сравнению со щелочными средами [3]. В дальнейшем, по мнению авторов, гидроксид-ионы полностью замещают карбонат-ионы в комплексе и соединении, включающее Sc, образует вторичный осадок.

Использование дымовых газов печей спекания глиноземного производства при температуре не более 30°C через подшламовую воду, которая обогащена Na₂CO₃, позволяет достигнуть коэффициента поглощения 20–40% по CO₂. По данным авторов [54] извлечение Sc за один цикл достигало 14,9%. Из карбонатных растворов скандий соосаждают с цинком в щелочной среде. После удаления цинка с помощью щелочи или электролиза получают скандиевый концентрат с содержанием Sc₂O₃ до 5–7%. Таким образом, помимо снижения выбросов CO₂ в окружающую среду, достигается извлечение Sc из КШ, что решает проблему его частичной переработки.

Пягай И.Н. и сотр. [10] был детально рассмотрен механизм карбонизации пульпы КШ и установлено, что в карбонизации участвуют лишь определенные элементы, такие как Zr, Ti, Fe, U, Sc, Ca, Th. После карбонизации проводили двухстадийный гидролиз, где первая стадия при температуре 80°C, время – 1 ч приводила к осаждению металлов в форме гидроксидов. Этот осадок авторы обозначили, как титаносодержащий продукт.

Скандий, растворенный в осветленном растворе гидролизовали на второй стадии при 100°C, в течении 2 ч. Осадок от второй стадии являлся первичным скандиевым концентратом. При проведении гидролиза и осаждении скандия в качестве осадителя использовали цинкат натрия, который образуется при введении в щелочной раствор ZnO. Состав скандиевого концентрата приведен в табл. 2.

Авторы [10] установили, что Sc можно сконцентрировать в режиме свободного осаждения, что снижает количество дополнительных операций, расход реагентов и является более выгодным с технологической точки зрения.

Разработанная схема, рис. 3, была апробирована на установке ОАО «БАЗ» [4]. При этом авторы получали ЧСК с содержанием 1–5% Sc₂O₃ и содержащий более 10% примесей Ti, Fe, Zr, Si, Na в пересчете на прокаленный

продукт. Растворение этого концентрата в щелочном растворе и отделение Sc_2O_3 от щелочного цинкатного раствора приводило к повышению содержания Sc_2O_3 в прокаленном продукте до 20% [55].

Таблица 2

Состав компонентов осадков после гидролиза с использованием соосадителя ZnO и при свободном осаждении, в масс. % [10]

| Эл-т | Соосаждение с ZnO | | Свободное осаждение | |
|------|-------------------|----------------|---------------------|----------------|
| | Гидролиз 1 ст. | Гидролиз 2 ст. | Гидролиз 1 ст. | Гидролиз 2 ст. |
| Ca | 2,3 | 0,82 | 3,9 | 1,5 |
| Sc | 0,02 | 0,6 (2,26)* | 0,01 | 1,96 |
| Ti | 32,6 | 0,98 | 32,05 | 1,72 |
| Fe | 28,86 | 1,2 | 26,14 | 1,6 |
| Si | 2,7 | 0,6 | – | 3,1 |
| Zn | 0,02 | 30,1 | 0,01 | 0,03 |
| Zr | 0,19 | 16,8 | 0,18 | 20,2 |
| Th | 0,0029 | 0,014 | 0,005 | 0,002 |
| U | 0,0006 | 0,007 | 0,0007 | 0,008 |
| Na | 0,5 | 1,6 | 3,23 | 9,87 |

* – содержание скандия после удаления соосадителя из осадка показано в скобках.

При двухстадийном гидролизе карбонатных растворов удается отделить основные примеси от Sc и сразу получить скандиевый концентрат с содержанием Sc_2O_3 в несколько процентов. В зависимости от требуемой чистоты конечного продукта (Sc_2O_3), полученный гидроксидный осадок может быть подвергнут высаливанию из концентрированного сернокислого раствора или может быть дополнительно проведена сорбция (экстракция) с выделением из элюата оксалата или фторида Sc. Прямое извлечение Sc в конечный продукт из первого скандиевого концентрата достигает 93%.

Принципиальная схема оптимизированной содощелочной переработки КШ глиноземного производства с получением 99% Sc_2O_3 приведена на рис. 4 [56]. В соответствии с предложенной схемой пульпа КШ обрабатывается содовым раствором с барботажем отходящих газов производства глинозема. В раствор переходят те соединения Sc, которые при 240°C были извлечены при обработке боксита щелочным раствором и адсорбировались на поверхности

шламового остатка в виде $M_x[Sc(OH)_6]$ ($M_x=Ca, Al, Fe, Ti$). [55]. На первой стадии гидролиза удаляется основная взвесь, которая прошла через фильтр (гидроксиды Fe, Ca, Ti и кремний). На второй стадии производится выделение первого скандиевого концентрата, который содержит более 2% Sc_2O_3 , Zr, Ti, Fe и другие металлы [57]. Далее производят обработку черного концентрата сернокислым раствором. Повышение концентрации H_2SO_4 до 600 г/дм^3 приводит к насыщению такого раствора по скандию, а одновременное введение хлорида аммония приводит к более полному извлечению скандия с очисткой от других примесей.



Рис. 4. Схема содощелочной переработки КШ с получением 99% Sc_2O_3 [56]

Для выделения Sc из сернокислого раствора предложено использовать жидкостную экстракцию Д2ЭГФК или смесью Д2ЭГФК–ТБФ в керосине. При этом Sc экстрагируется более чем на 95%. После твердофазной рекстракции при осаждении оксалата скандия и его прокаливании при температурах до 1000°C удается получить готовый продукт.

Черновой Sc_2O_3 могут перерастворять в H_2SO_4 с последующей нейтрализацией щелочью и получением более обогащенного скандиевого осадка, который промывают HF после фильтрации и сушки. Применение фторидов Sc при шихтовке технологического порошка значительно увеличивает выход Sc из шихты в сплав [58].

Стоит отметить, что целесообразность предлагаемой технологии с использованием карбонизации пульпы КШ отходящими газами производства глинозема определяется ее повышенной безопасностью для окружающей среды. Например, в расчете на производительность алюминиевого завода 1 млн. т глинозема в год, выбросы CO_2 составят 600 тыс. т. Помимо этого неполная обработка КШ по данному способу приведет к трансформации NaOH , содержащегося в пульпе, в NaHCO_3 .

В работе [58] авторы также использовали газы печей спекания КШ для карбонатно–бикарбонатного выщелачивания скандия. Установлено, что оптимальным режимом являются температура 62°C , Т:Ж=1,0:2,5. Состав жидкой фазы: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}} - 4,64 \text{ г/дм}^3$, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}} - 0,53 \text{ г/дм}^3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3,34 \text{ г/дм}^3$. Установлено также, что возможно проводить выщелачивание скандия карбонатно–бикарбонатным раствором без применения предварительной газации пульпы, если раствор содержит $20 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ и $40 \text{ г/дм}^3 \text{ NaHCO}_3$.

Отдельно следует отметить исследования по химии комплексообразования скандия в карбонатно–бикарбонатных и содощелочных растворах. Данные по растворимости Sc_2O_3 в карбонатных растворах очень сильно разнятся от одной работы к другой, что предположительно можно связать с присутствием $\text{Sc}(\text{OH})_3$ в коллоидной форме в таких растворах.

В монографии Сабирзянова Н.А. и Яценко С.П. [4] установлено, что переход от карбонатных к бикарбонатным растворам приводит к росту растворимости Sc_2O_3 до 16,7 г/л при 118 г/л NaHCO_3 . В этой же работе рассматривается возможность соосаждения карбонатного комплекса скандия с основными карбонатами Zn или Al, которые хорошо растворимы в щелочных растворах, но плохо осаждаются с ростом pH раствора в результате реактивной карбонизации (т.е. с применением реактивных соединений). Для достижения

полного осаждения Sc необходимо вводить в раствор NaOH так, чтобы NaHCO_3 полностью переходил в Na_2CO_3 и образовывался некоторый избыток NaOH. Было установлено, что гидролиз Sc начинается при $\text{pH} \sim 10$ [59].

1.3 Пирометаллургическая переработка красных шламов

Пирометаллургический способ используется, главным образом, для извлечения определенных компонентов, которые составляют основу КШ: Fe, Al, Ti, Si. Основным компонентом КШ является оксид железа, который можно удалить восстановительной плавкой при этом в качестве восстановителя обычно используют уголь. Для этого проводят восстановительную плавку и восстановительный обжиг КШ в печах кипящего слоя или в печах шахтного типа. После данного процесса получают продукт, содержащий концентрат железа, титан и глинозем [13, 60–62].

Смирнов Л.А. и сотр. [62], предлагают перерабатывать КШ для получения передельного или литейного чугуна и саморассыпающегося шлака с последующим извлечением из него глинозема, а остаток после выщелачивания шлака направлять на изготовление цемента. В институте металлургии УрО РАН выполнены эксперименты по восстановительному обжигу КШ во вращающейся трубчатой печи при температуре $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ [13]. Полученный огарок с содержанием металлического железа 90–95% смешивается с углеродистым материалом и флюсом и направляется в электрическую дуговую печь, где кремний восстанавливается из оксидной части огарка и растворяется в железе, образуя феррокремний. Остальные оксиды переходят в шлак состава, масс. %: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 46\div 50$, $\text{CaO} - 25\div 35$, $\text{SiO}_2 - 5\div 6$, $\text{TiO}_2 - 3\div 4$ и Sc – $250\div 270$ г/т. Далее шлак измельчают, обрабатывают содощелочным раствором при $70\text{--}80^\circ\text{C}$ и переводят Al в растворимый алюминат натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

В работе [63] приведены результаты исследования совместной переработки бокситов Среднего Тимана и КШ УАЗ с целью разработки технологической схемы, которая включает восстановительную плавку с получением чугуна и шлака на основе алюминатов кальция, содержащего 0,288% PЗМ, а также последовательное извлечение оксидов алюминия, титана и

концентрата с 9,18% оксидов РЗМ. Извлечение указанных оксидов из боксита и КШ составляет более 90%.

В работе [64] представлены результаты фторидной переработки КШ с использованием гидрофторида аммония при температурах не более 550°C с образованием фторида алюминия, глинозема и наночастиц аморфного кремнезема. Предложенная авторами схема представлена на рис. 5.

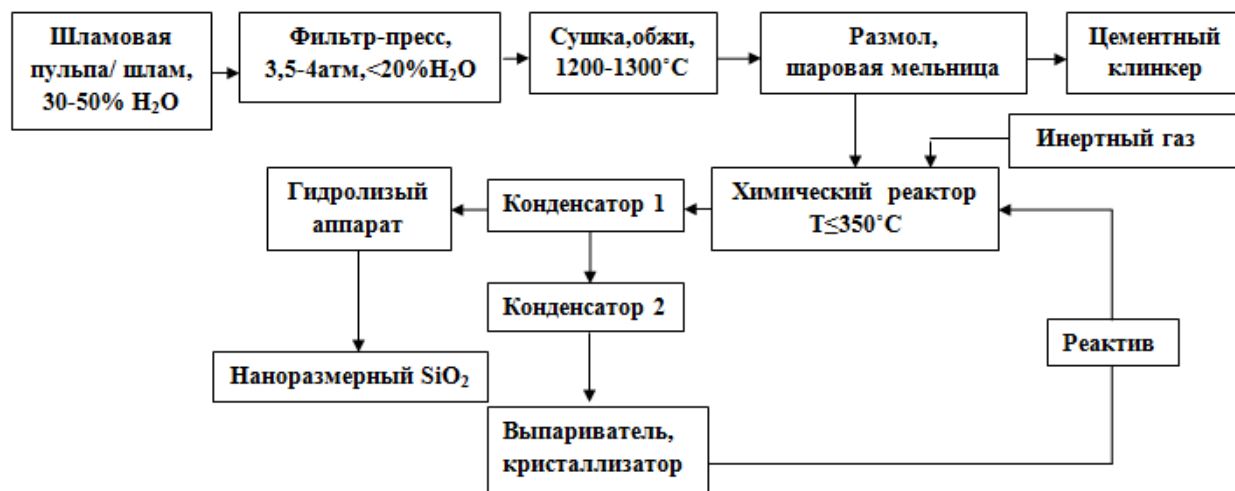


Рис. 5. Схема пирометаллургического способа переработки шлама с получением наноразмерного аморфного кремнезема [64]

Согласно способу [28] пирометаллургическая переработка КШ включает подготовку шихты, содержащей КШ и углеродистый восстановитель, нагрев шихты в плавильном агрегате до температуры твердофазного восстановления оксидов железа, последующее восстановление оксидов железа в шихте углеродистым восстановителем и насыщение железа углеродом, плавку восстановленной шихты с получением металлической фазы в виде чугуна и шлаковой фазы в виде первичного шлака, отделение чугуна от первичного шлака, восстановление Si и Ti из содержащихся в первичном шлаке оксидов алюминия, удаление чугуна и первичного шлака из плавильного агрегата, перевод чугуна в сталь с получением вторичного шлака, основную часть стали удаляют из плавильного агрегата, вторичный шлак добавляют к первичному шлаку, из которых кремний и титан переводят в остаток стали в плавильном агрегате восстановлением алюминием с получением насыщенного алюминием

конечного шлака и лигатуры, содержащей железо, титан и кремний, основную часть лигатуры удаляют из плавильного агрегата, после удаления конечного шлака для перевода остатка лигатуры в сталь в плавильном агрегате переводят в шлаковую фазу титан и кремний остатка лигатуры путем окисления и следующую порцию восстановленной шихты подают в шлаковую фазу, образованную после перевода остатка лигатуры в сталь.

В результате предложенного способа удается повысить эффективность переработки КШ за счет производства стали без промежуточного переплава, производства из вторичного шлака железотитанкремнистой лигатуры в виде самостоятельного продукта, а также производства из высокоглиноземистого конечного шлака глинозема или высокоглиноземистого цемента и концентрата РЗМ.

Полученный на последней стадии пирометаллургической обработки шлак содержащий РЗМ, подвергают содовому выщелачиванию с выделением из него в жидкую фазу оксида алюминия, при этом в нерастворимом остатке остаются оксид кальция и оксиды РЗМ. Такой остаток перерабатывают в водных растворах соляной кислоты с последующим выделением концентрата РЗМ содержащего 2400 г/т церия, 2500 г/т лантана, и 410 г/т скандия. Так же происходит обогащение по самарию, торию, итербию, гафнию, европию и лютецию.

1.4 Гидрометаллургическая переработка красных шламов

Гидрометаллургические методы переработки КШ предполагают использование водных растворов минеральных и органических кислот, солей и оснований, для извлечения из КШ практически всех его компонентов. Из предложенных на данный момент в литературе гидрометаллургических методов переработки КШ предпочтение отдается щелочно-карбонатным (рассмотрены в разделе 1.2), которые в отличие от кислотных позволяют снизить расход исходных реагентов на переработку КШ и являются наиболее безопасными для окружающей среды. Следует так же отметить, что проблему накопления КШ можно частично решить за счет усовершенствования

технологического процесса переработки бокситового сырья в целом, с целью снижения образования отходов.

1.5 Сепарация красных шламов

Для более эффективного извлечения скандия из КШ перед дальнейшей переработкой необходимо проведение его сепарации на отдельные фракции. Наиболее важная роль в этом принадлежит методу мокрой магнитной сепарации.

Схема получения различных фракций в процессе сепарации КШ Богословского алюминиевого завода (БАЗ) [65], состоит из следующих операций: 1) классификация гидроциклонной сепарацией по классу частиц крупностью более 0,1 мм; 2) удаление намолотого железа с использованием слабоинтенсивной мокрой магнитной сепарации (напряженность 32–48 кА/м); 3) выделение чернового магнитного продукта основной мокрой магнитной сепарацией (800–1000 кА/м); 4) перечистка немагнитного продукта с той же напряженностью поля, что и указано выше (800–1000 кА/м); 5) выделение РЗМ концентрата в среднеинтенсивном магнитном поле (180–200 кА/м). Химический состав фракций, полученных при разделении КШ, представлен в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав фракции КШ БАЗ, при сепарации [65]

| № | Промежуточный продукт | Выход, масс. % | Содержание компонентов, масс. % | | | | | |
|---|------------------------------------|----------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------|-----|-------------------|---------|
| | | | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Na ₂ O | Sc, г/т |
| 1 | Fe-содержащий магн. концентрат | 17,5 | 68 | 8 | 6,5 | 8 | 1 | – |
| 2 | РЗМ концентрат | 7,5 | 55 | 5 | 5 | 6 | 0,6 | 400 |
| 3 | «Тяжелая» фракция | 22,5 | 52 | 6 | 6 | 9 | 1 | – |
| 4 | «Тонкая» фракция | 80 | 48,5 | 9 | 8 | 8,2 | 3,8 | 165 |
| 5 | «Крупная» фракция | 20 | 31,5 | 30,5 | 13,5 | 22 | 2,9 | – |
| 6 | «Легкая» (алюмосиликатная фракция) | 32,5 | 31 | 13,5 | 12 | 7,5 | 5 | – |
| 7 | Исходный шлам | 100 | 45,1 | 13,3 | 9,3 | 11 | 3,6 | 115 |

В патенте [66] предложен способ включающий получение пульпы КШ и магнитную сепарацию с получением магнитного концентрата, содержащего железо, РЗМ, скандий и иттрий. Перед магнитной сепарацией КШ подвергают разделению по плотности на тяжелую и легкую фракции, а магнитной сепарации подвергают тяжелую фракцию при напряженности магнитного поля 40–160 кА/м. Состав фракций приведен в табл. 4.

Таблица 4

Состав фракций КШ [66]

| № | Продукт | Al | Si | Ca | Sc | Y | Fe |
|---|----------------------|-----|------|------|-------|-------|------|
| 1 | КШ | 8,6 | 13,2 | 10,2 | 0,012 | 0,024 | 30,7 |
| 2 | Тяжелая фракция КШ | 8,0 | 8,9 | 21,2 | 0,08 | 0,013 | 21,8 |
| 3 | Магнитный концентрат | 4,7 | 4,1 | 7,0 | 0,018 | 0,031 | 66,1 |

Согласно предложенному методу пульпу КШ с содержанием до 50% твердой фазы подают в центробежный аппарат (концентратор), где разделение шлама происходит по плотности при центробежном ускорении до 100 м/с. Полученная тяжелая (по плотности) фракция шлама сепарируется в магнитном поле 40–160 кА/м. Из магнитного концентрата скандий, иттрий и другие РЗМ предполагается извлекать любым из известных способов, например кислотным выщелачиванием. Данные по влиянию напряженности магнитного поля на извлечение РЗМ приведены в табл. 5 [66].

Таблица 5

Влияния напряженности магнитного поля на извлечение РЗМ [66]

| Напряженность магнитного поля, кА/м | Извлечение РЗМ Sc и Y, % | Содержание в концентрате, масс. % | | |
|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------|
| | | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaCO ₃ |
| Менее 40 | 49 | 3 | 3,1 | 6 |
| 40 | 61 | 3,4 | 3,3 | 6,6 |
| 100 | 65 | 3,7 | 3,8 | 7 |
| 160 | 74 | 4 | 4,5 | 7,5 |
| Более 160 | 78 | 6 | 8 | 10 |

В работах [67–69] предлагается способ магнитно–гравитационной обработки (обогащения) КШ. Согласно работе [67] КШ подвергают диспергации в присутствии гексаметафосфата натрия после чего осуществляют низкоградиентную мокрую магнитную сепарацию в магнитном поле напряженностью 0,1–0,15 Тл с получением магнетитового и коллективного концентрата. Коллективный концентрат подвергают высокоградиентной магнитной сепарации за две стадии в поле напряженностью не менее 1,2 Тл с извлечением магнитной и немагнитной фракций. Магнитную фракцию подвергают гравитационному обогащению на концентрационном столе с получением гематитового концентрата и хвостов, а немагнитную фракцию объединяют с хвостами гравитационного обогащения и подвергают двухстадийной селективной флокуляции для отделения оксидов алюминия и кремния от железосодержащего продукта, который обогащают высокоградиентной магнитной сепарацией при напряженности поля 0,5–0,7 Тл. Полученный железосодержащий продукт объединяют с гематитовым концентратом с получением железосодержащего концентрата и остаточных алюмосиликатов, которые объединяют с компонентом, состоящим главным образом из оксидов алюминия и кремния.

В работе [68] проводили классификацию КШ по гранулометрическому составу с получением глинистой фракции и песков, высокоградиентную магнитную сепарацию песков с разделением на магнитную (железный концентрат) и немагнитную фракции, последующее гравитационное обогащение немагнитной фракции в центробежном поле или на концентрационном столе с получением тяжелой фракции, представляющей соединения железа, циркона, рутила и золота, и легкой фракции, содержащей алюмосиликаты. Выход коллективного железного концентрата составляет 15–18%, содержание в нем $Fe_{\text{общ}}$ – 51%.

В соответствии с работой [70] пульпу КШ подают на магнитно–осадительный сепаратор в котором проводят отделение ферромагнитных составляющих (железосодержащий продукт) от пульпы. Затем проводят активацию пульпы и электрофоретическое разделение отрицательно

заряженных частиц, главным образом состоящих из оксида кремния, и положительно заряженных частиц, основную массу которых составляют оксиды алюминия и титана, с переводом последних в пульпу и последующим электрофоретическим разделением оксидов алюминия и титана.

Согласно схеме комплексной переработки, предложенной в работе [71], шламовую пульпу классифицируют в гидроциклоне при Т:Ж=1:4,3–5. Магнитной сепарации подвергают пульпу при Т:Ж=1:3,5–5. После 3 стадии магнитного обогащения при различных режимах при температуре 85°C, получают РЗМ концентрат со степенью извлечения до 10% и степенью концентрирования 3,2, содержание Sc₂O₃ в котором составляет 0,035%.

Далее проводят вскрытие магнитного концентрата серной кислотой при 90–100°C и Т:Ж=1:5–6. Перед вскрытием проводят химическую активацию шлама раствором 40 г/л соляной кислоты при 60–70°C и Т:Ж=1:3–4. Затем из полученного водного раствора скандий экстрагируют алкилфосфорной кислотой и реэкстрагируют содовым раствором.

Химическая активация КШ серной кислотой перед мокрой магнитной сепарацией, позволяет повысить эффективность дальнейшей гидрометаллургической переработки. При этом необходимо избегать загипсовывания пульпы, которое катастрофически ухудшает её фильтруемость [72]. Перед сепарацией можно использовать классификацию пульпы в гидроциклоне и, также сочетание магнитной и жидкостной сепарации. В результате сепарации КШ разделяется на ряд промежуточных концентратов, для переработки которых требуются различные подходы [72]. Кроме того в работе [71] для комплексной переработки КШ предложена комбинация методов классификации и магнитной сепарации с виброкавитационной обработкой.

1.6 Выщелачивание скандия из красных шламов

Традиционный подход к гидрометаллургической переработке КШ и извлечения из него скандия основан на использовании минеральных кислот. Высокое содержание оксидов Fe, Al, Ca и Ti обеспечивает относительно лёгкую вскрываемость КШ минеральными кислотами при этом продукты растворения

могут быть использованы для массового производства недорогих алюмо-железистых коагулянтов [73]. Многочисленные исследования в области кислотной переработки КШ показали возможность извлечения из них Sc, Y, PЗЭ и радиоактивных элементов [74, 75]. В работе [74], было показано что для этих целей также могут быть использованы отработанные кислотные травильные растворы, являющиеся отходами ряда металлургических производств.

При выборе выщелачивающего реагента КШ необходимо учитывать, что HNO_3 имеет достаточно высокую стоимость, кроме того за счет высокой растворимости многих нитратов возникает сложность с очисткой от них сточных вод. Азотная и соляная кислоты являются высококоррозионными веществами, в результате чего к материалам оборудования предъявляются требования по повышенной химической стойкости, что в свою очередь приводит к увеличению капитальных и эксплуатационных расходов при переработке КШ. Следует также отметить, что при использовании соляной кислоты практически все железо из КШ переходит в раствор, что усложняет дальнейшую переработку растворов.

В работах Ochsenkuhn–Petropulu и сотр. [40, 76] было показано, что при выщелачивании КШ 0,5М HNO_3 при 25°C в течение 24 ч и Т:Ж=1:50, степень извлечения скандия составила 80%, иттрия – 90%, тяжелых лантаноидов (Dy, Er, Yb) 70%, средних лантаноидов (Nd, Sm, Eu, Gd) – 50% и легких лантаноидов (La, Ce, Pr) – 30%. Аналогичный результат по извлечению скандия из КШ был получен при использовании серной кислоты в условиях: 90°C и Т:Ж=1:3 [77] и за 60 мин с использованием 6М HCl при 50°C, Т:Ж=1:4 [78]. В работе Wang K.Q. и сотр. [79] при использовании 4,0М HCl в условиях: Т:Ж=1:5 и 60°C степень извлечения скандия из КШ за 60 мин составила 95%.

В работе [80] авторы проводили извлечение Sc из КШ, полученных при переработке Австралийских бокситов и 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 54 мг/л. Наибольшая степень извлечения скандия была достигнута при использовании 1,0М раствора серной кислоты, табл. 6.

Таблица 6

Выщелачивание КШ водными растворами H_2SO_4 , HNO_3 и HCl ($\tau_B=120$ мин) и величины степеней извлечения некоторых основных элементов [80]

| Кислота | С, М | Т:Ж | t, °С | α , % | | | | | |
|-----------|------|------|-------|--------------|-----|-----|------|------|------|
| | | | | Al | Fe | Ti | Ca | Si | Sc |
| H_2SO_4 | 0,5 | 1:20 | 23 | 49,1 | 2,2 | 4,6 | 75,5 | 83,8 | 32 |
| H_2SO_4 | 1,0 | 1:10 | 50 | 58,7 | 7,4 | 6,8 | 36 | 77,2 | 47,6 |
| HCl | 0,5 | 1:20 | 23 | 52 | 0,9 | 0,4 | 100 | 80,2 | 18,3 |
| HNO_3 | 0,5 | 1:20 | 23 | 46,2 | 1,1 | 1,8 | 100 | 80,7 | 21,8 |

Reid и сотр. [81] изучали выщелачивание Sc и Ln из КШ, содержащего в масс. %: Fe_2O_3 – 44,0, Al_2O_3 – 18,2, SiO_2 – 14,3, TiO_2 – 9,29, Na_2O – 6,25, K_2O – 0,3, CaO – 4,45, SO_3 – 1,2, ZrO_2 – 0,5, Cl – 0,43, Cr_2O_3 – 0,3, MgO – 0,27 водными растворами 0,5–3,0М растворами HCl , HNO_3 и H_2SO_4 в области температур 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. При использовании HNO_3 в качестве выщелачивающего реагента, степень извлечения Sc, Nd, Ce, La и Sm повышалась с увеличением концентрации кислоты, достигая 49, 79, 90, 100 и 40%, соответственно. При использовании HCl и H_2SO_4 степень извлечения Sc и Ln возрастала с увеличением концентрации кислоты с 0,5М до 1,5М, а далее снижалась при концентрации 3М, что связано по мнению авторов с высаливающим эффектом. Максимальная эффективность выщелачивания Sc, Nd, Ce, La и Sm в случае использования 1,5М HCl 46, 64, 80, 85 и 66%, а в случае использования 1,5М H_2SO_4 – 40, 54, 70, 76, 55 и 52% соответственно. Показано, что оптимальным Т:Ж для извлечения Sc и Ln 1,5М H_2SO_4 при 90°С является 1:15.

Borra и сотр. [82] исследовали выщелачивание КШ (полученных при переработке Греческих бокситов) водными растворами HCl , HNO_3 и H_2SO_4 . Помимо использования минеральных кислот для извлечения скандия из КШ,

так же использовали уксусную, метилсульфатную и лимонную кислоты. Установлено, что извлечение скандия и лантаноидов увеличивается с ростом концентрации кислоты, времени процесса и снижением Т:Ж. Эффективность выщелачивания скандия и лантаноидов органическими кислотами значительно ниже, чем с минеральными кислотами за исключением лимонной кислоты, выщелачивание с которой при 90°C сопоставимо с минеральными кислотами при 25°C. Максимальное извлечение скандия и лантаноидов (70–80%) было получено при использовании 6М HCl при 25°C в течение 24 ч. При этом степень извлечения железа составила 60%.

В патенте [83] для выщелачивания РМ из КШ, имеющего состав в масс. %: SiO₂ – 9,3, Al₂O₃ – 12,4, Fe₂O₃ – 44,3, TiO₂ – 4,4, P₂O₅ – 0,75, CaO – 13,6, MgO – 0,93, Na₂O – 2,9, K₂O < 0,15, V₂O₅ – 0,09, Cr₂O₃ – 0,05, MnO – 0,52, РЗМ (сумма) – 0,14; Sc – 9,0·10⁻³ использовали водные растворы уксусной, муравьиной кислоты и их комбинацию. При использовании муравьиной кислоты, максимально достигнутая степень извлечения Sc составила 70,2%, уксусной кислоты – 67,7%, смеси муравьиной и уксусной кислот в объемной пропорции 1:1 – 70,3%.

Как видно, pH оказывает значительное влияние на процесс. Оптимальный диапазон находится в интервале pH=2,3–3,8 при практически любой комбинации уксусной и муравьиной кислоты.

В работе [84] для извлечения алюминия, кальция и редкоземельных металлов из КШ выщелачивание предложено проводить 3–25% водными растворами муравьиной и уксусной кислот при Т:Ж=1:4–18 температуре 30–80°C в течение 0,5–3 ч. Степень извлечения скандия при использовании муравьиной кислоты в зависимости от условий составляла 30–62%, а при выщелачивании уксусной кислотой – 20%.

В работе Хайруллиной Р.Т. и сотр. [85] рассматривается вскрытие КШ Николаевского глиноземного завода органическими кислотами и культуральными жидкостями, содержащими уксусную, щавелевую, яблочную, глюконовую, лимонную кислоты. В работе установлено, что наилучшую вскрываемость КШ дает лимонная кислота и культуральная жидкость Ja.

Lipolytica, также, содержащая лимонную кислоту, при этом извлечение скандия в раствор достигает 11–14%. Авторами также установлено, что добавление небольшого количества азотной кислоты способствует увеличению извлечения скандия и иттрия.

1.6.1 Сернокислотное выщелачивание скандия из красных шламов

Использование H_2SO_4 позволяет перерабатывать практически любые КШ с высокой степенью извлечения редких металлов в раствор. По сравнению с HCl она менее коррозионно активна по отношению к материалам технологического оборудования и не требует специальной футеровки. В ряде работ [67, 86, 87] для извлечения Sc из КШ предлагается использование водных растворов H_2SO_4 .

На БАЗ проводились исследования сернокислотного вскрытия КШ в укрупнённом масштабе [67, 72]. Выщелачивание скандия и иттрия из КШ, содержащих в масс. %: Fe_2O_3 – 44,7; Al_2O_3 – 15,0; CaO – 11,2; Na_2O – 3,4; SiO_2 – 7,2; SO_3 – 5,7; TiO_2 – 4,28; Y – 0,03; Sc – 0,009, проводили 74–100 г/дм³ H_2SO_4 в течение 1,5–2 ч при перемешивании и температуре не ниже 64°C. Общее извлечение скандия и иттрия в раствор составляло 30,2–86,9% и 75–100% соответственно. В раствор также переходят 1,4% Fe_2O_3 и 45,6% Al_2O_3 . Авторами установлено, что при снижении температуры и исходной концентрации серной кислоты наблюдается существенное снижение степени извлечения скандия. Повышение концентрации серной кислоты при низкой температуре приводит к загипсованию пульпы, что затрудняет проведение процесса в промышленных условиях. Увеличение исходной концентрации серной кислоты выше заявленного предела при одновременном повышении температуры проведения процесса также вызывает загипсование пульпы или приводит к тому, что значительное количество примесей переходит в раствор, что затрудняет его дальнейшую переработку.

В работах Пасечник Л.А. и сотр. [88–90] показано, что превышение концентрации H_2SO_4 более чем на 150–200 г/дм³ при вскрытии КШ никак не влияет на выход Al и Sc в раствор, несмотря на повышение извлечения

Y, Ti и Fe. Авторами отмечено, что использование серной кислоты приводит к образованию тонкодисперсных осадков частиц сульфата кальция, проходящих через фильтры. Поэтому предложено перед использованием H_2SO_4 удалять кальций из КШ 5–7% раствором HCl при 85–95°C и Т:Ж=1:3–5.

Известен способ [91] сернокислотного выщелачивания скандия из нележалого КШ УАЗ, содержащего в масс. %: Sc – 0,0073, Al – 7,7, Ca – 5,2, Fe – 29,7, Mg – 0,48, Na – 3,2, Ti – 2,24, V – 0,039, Zr – 0,08, Y – 0,014, 3,3М водным раствором H_2SO_4 в присутствии 5–40 г/л NaF при Т:Ж=1:7,5 в течение 2 ч и температуре не ниже 80°C. Степень извлечения скандия в раствор составила 94–97%. В отсутствие фторида натрия при прочих равных условиях степень извлечения скандия составляла 92,9%. При этом снижение концентрации H_2SO_4 с 3,3М до 2,2М приводило к снижению степени извлечения скандия до 53,1%, а снижение температуры с 80°C до 60°C до 77,9%.

В патенте [92] выщелачивание скандия из КШ проводили серной кислотой с концентрацией не менее 100 г/дм³. Сквозное извлечение скандия из исходного КШ составило 72,3%.

В работе [93] предложен способ извлечения скандия и РЗЭ из КШ, включающий распульговку КШ в растворе H_2SO_4 при рН=1,3–1,7 и Т:Ж=1:2–4. Извлечение скандия из КШ составляло 28,6%.

Согласно способу [94] выщелачивание скандия из КШ содержащего в масс. %: Fe_2O_3 –46,0, Al_2O_3 –10,5, SiO_2 –9,0, CaO–7,5, TiO_2 –4,5, Na_2O –4,0, Sc–0,011, ZrO_2 –0,035, Y_2O_3 –0,05, CeO_2 –0,03, La_2O_3 –0,03, ThO_2 –0,005 предложено проводить 10,0–13,5% H_2SO_4 при 90–95°C, Т:Ж=1:5 в течении 90 мин. Перед выщелачиванием проводили виброкавитационную обработку пульпы при значениях окружной скорости ротора перемешивающего устройства 35–60 м/сек и продолжительности 15–35 мин. Извлечение скандия составило 80%. В отсутствии виброкавитационной обработки извлечение скандия при тех же условиях составило 75%. Снижение концентрации H_2SO_4 менее 10% приводит к снижению извлечения скандия до 63,0%. Уменьшение времени виброкавитационной обработки до 10 мин и снижение окружной скорости

ротора перемешивающего устройства при виброкавитационной обработке до 25 м/сек также приводит к уменьшению степени извлечения скандия до 65,5–66,0%.

Для интенсификации выщелачивания и извлечения скандия из КШ в работе [95] пульпу КШ подвергали механоактивации в бисерной лабораторной мельнице в течение 10 мин. Перед механообработкой проводили распульповку КШ с применением H_2SO_4 при $pH=0,5-1$, $T:Ж=1:3$, $20^\circ C$ в течении 6 ч. Выщелачивание скандия и лантаноидов проводят в присутствии органического сорбента, в поры которого импрегнирован эфир фосфорной кислоты. Без механообработки степень извлечения скандия и лантаноидов из КШ составляла 47% и 44% соответственно. При механообработке КШ перед выщелачиванием степень извлечения скандия и лантаноидов повышалась до 57% и 51% соответственно.

Reid и сотр. [81] для интенсификации выщелачивания скандия из КШ предложили проводить предварительную микроволновую термообработку КШ при мощности излучения 1000 Вт в течении 10 мин. Выщелачивание скандия из обработанных образцов КШ проводили 0,5М HCl , HNO_3 и H_2SO_4 при $65^\circ C$, 3М HNO_3 при $90^\circ C$ и 1,5М H_2SO_4 при $65^\circ C$ и $90^\circ C$. Авторы установили, что применение микроволновой обработки увеличивало эффективность выщелачивания скандия, церия, лантана и неодима из обработанных образцов КШ на 2–25%. Наибольшая степень извлечения равная 59,7% для скандия, 81,8% для Ce, 92,6% для La, 76,2% для Nd была достигнута при использовании 1,5М H_2SO_4 при $90^\circ C$ в течении 30 мин. Так же установлено, что предварительная обработка КШ приводит к повышению извлечения Al, Fe и Ti примерно на 5% при использовании 0,5М HCl и 0,5М H_2SO_4 при $65^\circ C$ и 3М HNO_3 при $90^\circ C$ и на 12% при использовании 1,5М H_2SO_4 при $65^\circ C$ и $90^\circ C$.

В работе [96] с целью интенсификации извлечения железа, алюминия и титана из КШ, содержащего в масс. %: $Fe_2O_3 - 42,52$, $Al_2O_3 - 18,34$, $TiO_2 - 7,05$, $SiO_2 - 6,04$, $CaO - 9,13$, $Na_2O - 7,07$, выщелачивание проводили при УЗ обработке пульпы. Целевые компоненты из КШ выщелачивали 1–3М растворами H_2SO_4 при $T:Ж=1:2$, температуре $70^\circ C$ в течении 120 мин.

Мощность УЗ обработки составляла 150 Вт. Установлено, что степень извлечения Fe, Al и Ti из КШ повышается с ростом концентрации H_2SO_4 , температуры и мощности УЗ обработки с 27,6 до 72,9% для железа, с 57,0% до 76,3% для алюминия и с 73,5% до 88,95% для титана. К сожалению в работе не представлены результаты по извлечению скандия.

Для решения проблемы гелеобразования, обусловленного выщелачиванием кремния из КШ водными растворами серной кислоты, в работах [97, 98] предложено снижать содержание твердого КШ в жидкости (проведение выщелачивания при Т:Ж=1:50), повышать концентрацию серной кислоты и температуру процесса, а также применять H_2O_2 и $HClO_4$ [99].

В работе [100] предложен способ извлечения из КШ скандия и РЗЭ, согласно которому перед выщелачиванием, проводят сульфатизацию КШ концентрированной 95–97% H_2SO_4 при массовом соотношении КШ : H_2SO_4 =1 и температуре 120°C, после чего проводят сушку и обжиг сульфатизированного КШ при 700°C в течении 1 ч. Выщелачивание огарка после спекания проводили водой при Т:Ж=1:4, температуре 50°C. Степень извлечения скандия за 7 дней выщелачивания (без перемешивания) составила 60,0%, а степень извлечения РЗЭ – 80÷90%.

В работе [101] предложен метод извлечения скандия и лантаноидов, включающий предварительную обработку КШ 20% серной или 37% соляной кислотами в течении 24 ч при перемешивании и последующее выщелачивание пульпы при добавлении воды. Извлечение скандия и лантаноидов после добавления воды к пульпе КШ проводили при 25°C, Т:Ж=1:5 в течении 24 ч. Степень извлечения скандия при использовании H_2SO_4 составила 25%, а иттрия, лантана и неодима 20–25%. При использовании HCl извлечение скандия достигало 40%, а иттрия, лантана и неодима 40–45%.

В работе [99] предложено проводить выщелачивание Sc и Ti из КШ, содержащего в масс. %: Fe – 29,6, Al – 8,6, Ca – 8,3, Si – 3,3, Ti – 2,6, Na – 2,8, La – 0,011, Ce – 0,038, Sc – 0,012, Nd – 0,01, Y – 0,008 смесью 2,5М H_2SO_4 – 2,5М H_2O_2 при 90°C. Т:Ж=1:10 в течение 30 мин. Степень извлечения скандия и титана составила 68% и 91% соответственно. Показано, что в присутствии H_2O_2

происходит существенное снижение извлечения кремния в раствор и связанных с этим негативных процессов гелеобразования. Кроме того, в присутствии H_2O_2 происходит образование растворимого пероксосульфата титана $[TiO-O]SO_4$, в результате чего степень извлечения титана в раствор увеличивается. Повышение концентрации H_2O_2 приводит к снижению извлечения скандия и РЗЭ в среднем на 2–8%.

1.6.2 Солянокислотное выщелачивание скандия из красных шламов

В работах Николаева и сотр. [71, 74] было изучено выщелачивание скандия из КШ Днепровского алюминиевого завода (ДАЗ) содержащего, масс. %: Al_2O_3 – 16,33, SiO_2 – 9,53, Fe_2O_3 – 44,16, CaO – 6,0, TiO_2 – 5,4; Na_2O – 7,0 при использовании 20% HCl при 95–100°C. Степень извлечения скандия достигаемая за 1,5–2 ч (предельное извлечение в изученных условиях) составила 87%. Авторами установлено, что в раствор также переходят Al , Fe и Ti , степень извлечения которых в пересчете на оксиды Al_2O_3 , Fe_2O_3 и TiO_2 составила 86%, 83–100% и 71%, соответственно [71].

В работе [98] представлены результаты по выщелачиванию КШ водными растворами соляной, азотной, серной, уксусной и лимонными кислотами. Авторами было установлено, что при использовании 6М HCl при комнатной температуре за 24 ч, в раствор извлекалось 70–80% скандия и лантаноидов. При использовании 25% HCl при температуре 100°C, степень извлечения скандия и лантаноидов составляла 90%. В раствор помимо скандия и лантаноидов также переходит практически все железо, алюминий и титан, концентрация которых в 500–3000 раз превышает содержание скандия.

Согласно разработанному фирмой Orbite Technology Inc. процессу [102] КШ выщелачивают 18–33% раствором HCl в автоклаве при температуре 140–170°C. При этом все компоненты (кроме титана и диоксида кремния) КШ переходят в раствор. Скандий и лантаноиды предложено выделять из раствора методом жидкостной экстракции.

1.6.3 Карбонатное выщелачивание скандия из красных шламов

В п. 1.2 настоящего обзора представлен обзор публикаций относящихся к карбонатно–щелочному способу переработки КШ. Для карбонатно–бикарбонатного выщелачивания Sc используют как реактивную карбонизацию с использованием бикарбоната натрия NaHCO_3 , так и газовую карбонизацию при насыщении водного раствора Na_2CO_3 газообразным CO_2 как в составе отходящих газов печей спекания, так и баллонного газа. В процессе карбонатно–бикарбонатного выщелачивания КШ происходит разложение гидрограната кальция – $3\text{CaO} \cdot 2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot n(\text{Si,Ti})\text{O}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$ (далее ГГК) или трёхкальциевого гидроалюмината – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (далее ТКГА). Гидрогранат кальция при взаимодействии с Na_2CO_3 и NaHCO_3 разлагается на кальцит (CaCO_3) и его низкотемпературные формы – арагонит и ватерит. Также происходит образование гидрокарбонатов натрия и алюминия типа давсонита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидросиликата натрия. В результате протекания химических превращений при выщелачивании КШ водными растворами Na_2CO_3 и NaHCO_3 , потери скандия переведенного в карбонатно–бикарбонатный раствор могут достигать 50% из–за связывания в виде нерастворимых соединений с давсонитом, кальцитом, арагонитом и ватеритом. Для минимизации таких потерь скандия в работе [103] предложено проводить сорбцию из пульп с применением ионообменных смол. При добавлении ионообменника в пульпу скандий переходит в фазу смолы и не участвует в реакциях с образованием малорастворимых форм. В работе [104] в процессе выщелачивания КШ 20 г/л водным раствором NaHCO_3 проводили сорбцию из пульп сорбентами с фосфониевыми функциональными группами и матрицей из сополимера стирола или полиакрилата. Степень извлечения скандия за 6 ч составляла 20–23%.

В процессе выщелачивания скандия КШ методом карбонизации с использованием баллонного CO_2 при Т:Ж=1:3,0–4,0, температуре 35–40°C с одновременной сорбцией фосфорнокислыми ионитами (КФП–12 и/или АНКФ–80) при соотношении ионит : КШ, равном 1:50–80 в течение 6–10 ч, степень извлечения скандия составила 15–20% [4].

При многократном оборачивании раствора $30\text{--}100\text{ г/дм}^3\text{ Na}_2\text{CO}_3 + 50\text{--}100\text{ г/дм}^3\text{ NaHCO}_3$ на стадию выщелачивания КШ (с целью получения концентрации Sc_2O_3 в растворе не менее 50 мг/л), степень извлечения скандия из отвального КШ, содержащего в масс. %: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}39\div 40$, $\text{FeO--}6\div 7$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}12\div 14$, $\text{SiO}_2\text{--}8\div 9$, $\text{CaO--}12\div 13$, $\text{TiO}_2\text{--}3,5\div 4,0$, $\text{Na}_2\text{O--}3\div 3,5$, $\text{ZrO}_2\text{--}0,16$, $\text{Cu--}0,08$, $\text{Pb--}0,05$, $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--}0,0125$, ппп $14,0$ за ступень в среднем составляла $12,8\%$ [50]. Выщелачивание проводили при пропускании газовой смеси, содержащей $10\text{--}17\text{ об.}\% \text{ CO}_2$, Т:Ж= $1:2\text{--}5$, $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Одну порцию карбонатно-бикарбонатного раствора оборачивали до 10 раз.

Согласно способу [105] раствор, содержащий $5\text{--}12\%$ карбоната или гидрокарбоната натрия или их смесь, обрачивают не менее 3 раз на выщелачивание свежей порции сухого КШ, содержащего в масс. %: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}42,4$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}14,0$; $\text{CaO--}14,1$; $\text{SiO}_2\text{--}7,6$; $\text{TiO}_2\text{--}4,0$; $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--}0,012$. Выщелачивание проводят при температуре не выше 50°C в течение не менее 2-х часов при соотношении Т:Ж= $1:2,5\text{--}5,0$. Извлечение скандия из КШ составляло $5,9\text{--}12,3\%$.

При карбонизации пульпы КШ происходит также нейтрализация NaOH , содержащегося в КШ, перевод его в Na_2CO_3 , а затем в NaHCO_3 . В результате такого изменения среды наблюдается значительное увеличение растворимости Sc_2O_3 , связанное с образованием устойчивых комплексных карбонатных соединений скандия состав которых может быть выражен общей формулой $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_n]^{(2n-3)-}$ ($n \geq 2$) [106]. В раствор при карбонизации переходят Ti , Zr , U , Th и др. металлы, которые также склонны к образованию растворимых карбонатных соединений.

При повышении температуры выщелачивания КШ водными растворами NaHCO_3 более 70°C происходит снижение степени извлечения скандия из-за разрушения растворимых карбонатных комплексов $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_n]^{(2n-3)-}$ с образованием малорастворимого основного карбоната скандия – $\text{Sc}(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$. Так в работе [106] максимальное извлечение скандия в раствор при выщелачивании КШ водным раствором NaHCO_3 в автоклаве под избыточным давлением газообразного CO_2 наблюдается при 50°C . Повышение температуры процесса с 50°C до 70°C приводит к снижению степени извлечения скандия с

17,8% до 15% (при $p(\text{CO}_3)_{\text{изб}}=1$ атм), с 22,2% до 17% (при $p(\text{CO}_3)_{\text{изб}}=4$ атм) и с 26,2% до 22% (при $p(\text{CO}_3)_{\text{изб}}=6$ атм). В тоже время повышение концентрации NaHCO_3 в растворе с 40 г/л до 120 г/л (для 50°C) приводило к росту степени извлечения скандия с 6% до 22% (при $p(\text{CO}_3)_{\text{изб}}=4$ атм) и с 10% до 26,2%.

В табл. 7 представлены результаты по извлечению Sc, Zr и Ti из КШ при выщелачивании водным раствором NaHCO_3 в условиях 50°C , Т:Ж=1:1–4 в зависимости от избыточного давления газообразного CO_2 .

Таблица 7

Влияние избыточного давления газообразного CO_2 на степень извлечения скандия, циркония и титана при выщелачивании КШ [106]

| $p(\text{CO}_3)_{\text{изб}}$, атм | Степень извлечения | | |
|-------------------------------------|--------------------|------|-----|
| | Sc | Zr | Ti |
| 1 | 17,0 | 50,0 | 2,4 |
| 2 | 21,7 | 57,6 | 3,0 |
| 4 | 23,6 | 63,0 | 4,3 |
| 6 | 25,8 | 68,0 | 6,0 |

Рентгенофазовый анализ КШ, подвергнутого карбонизации (просушенного при 150°C в течение 24 ч), показал следующий фазовый состав, в масс. %: гематит Fe_2O_3 + рутил TiO_2 – 46; кальцит CaCO_3 – 25; бемит/гиббсит $\gamma\text{-AlOOH}/\gamma\text{-Al(OH)}_3$ – 5; канкринит $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 13; ломонит $[\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{18}][\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$ – 4. При этом карбонизация приводит к некоторому увеличению содержания в твердой фазе канкринита $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10]. Образующийся при автоклавной обработке боксита псевдобемит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=1,8-2,0$) при карбонизации взаимодействует с бикарбонатом натрия и превращается алюмокарбонат натрия [10].

По результатам химического анализа установлено уменьшение содержания в КШ после карбонизации натрия (до 1,5%), Ti, Zr, U, Th, при незначительном изменении концентрации глинозема. Галлат натрия, гидроксиды Ti, Zr, U и Th, внесенные в раствор с пульпой КШ, взаимодействуя с бикарбонатом, образуют двойные основные карбонаты $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al,Ga})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также растворимые комплексы $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ и

$\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Для Ti в щелочной среде известно образование гидратированных титанатов $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Переход циркония в раствор при карбонизации пульпы КШ в большей степени связан с изоморфным замещением Ti в растворимых комплексах типа $\text{Na}_4[(\text{Zr},\text{Ti})(\text{CO}_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

С целью повышения извлечения скандия в раствор в процессах карбонизационного выщелачивания КШ предложены методы виброкавитационной [107, 108] и ультразвуковой обработки [109] шламовой пульпы перед выщелачиванием или в процессе выщелачивания.

Разработан способ [107] который включает карбонизационное выщелачивание скандия из производственной пульпы КШ, содержащей в составе твердой фазы в масс. %: $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$ –45,0; Al_2O_3 –13,0; CaO –9,0; SiO_2 –8,5; TiO_2 –4,50; Na_2O –4,5; Sc_2O_3 –0,0125; ZrO_2 –0,16; в составе жидкой фазы в г/дм³: $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ –5,0; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ –4,0; Al_2O_3 –3,0; значение pH 12,5 с использованием 100–150 г/дм³ растворов NaHCO_3 при температуре 55–65°C в течении 4–6 ч и пропускании через шламовую пульпу газовой смеси, содержащей 10–17 об.% CO_2 . Перед выщелачиванием проводят виброкавитационную обработку шламовой пульпы с линейной скоростью перемешивания 20–40 м/с (4600–9200 об/мин) и продолжительностью 45–60 мин. Извлечение скандия на стадии выщелачивания составило 12–24%. Применение виброкавитационной обработки также позволило повысить степень извлечения скандия при карбонизационном выщелачивании с 13,6% до 20% [108].

Согласно способу [109] выщелачивание КШ, содержащего в масс. %: $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$ –46,5, Al_2O_3 –12,0, CaO –8,0, SiO_2 –10,0, TiO_2 –4,50, Sc_2O_3 –0,0135, ZrO_2 –0,10 проводят 100–120 г/дм³ раствором NaHCO_3 при Т:Ж=1:4 и газации шламовой пульпы газовой смесью, содержащей 8–17% CO_2 . В процессе выщелачивания проводят сорбцию из пульп фосфорнокислыми ионитами (катионит марки КФП–12, амфолит АНКФ–80) при соотношении ионит : КШ=1:20–50 и при температуре 55–60°C в течение 3–5 ч. Перед выщелачиванием пульпу подвергают УЗ обработке при интенсивности 25–35 Вт/см², температуре 25–40°C (разогрев пульпы при УЗ обработке) и

продолжительности 2–4 мин с использованием индустриального звукового процессора «Hielscher Ultrasound Technology UP» марки UIP 1000hd погружного типа.

При продолжительности УЗ обработки шламовой пульпы 2 мин с последующим выщелачиванием $100 \text{ г/дм}^3 \text{ NaHCO}_3$ при $55\text{--}60^\circ\text{C}$ в течении 5 ч и одновременной сорбцией степень извлечения скандия составила 51%. Увеличение продолжительности УЗ обработки до 4 мин с последующим выщелачиванием $120 \text{ г/дм}^3 \text{ NaHCO}_3$ в течении 3 ч при прочих равных условиях приводило к увеличению степени извлечения скандия до 54%.

Как правило, разработанные варианты карбонизации КШ с использованием карбонатов натрия и углекислого газа имеют такие недостатки, как высокий расход соли, накопление щелочных металлов в основной производственной схеме, а также высокая стоимость карбонизации углекислым газом.

1.7 Извлечение скандия из водных растворов

1.7.1 Осадительные методы извлечения скандия из водных растворов

Для выделения скандия из растворов кислотного выщелачивания минерального и техногенного сырья в виде черного концентрата используют криолит ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), фторид алюминия, фториды и кремнефториды натрия и калия, плавиковую кислоту, кремнефтористоводородную кислоту [110], щавелевую кислоту [3], пирофосфат натрия [111]. При этом вместе со Sc в черновой концентрат могут переходить Th, U, Zr, некоторые РЗМ, Y, Ti, Al, Fe, Mg и Ca.

Осаждение скандия в виде тартрата позволяет очистить скандий от Fe, Ti, Zr, Hf Al, Th и цериевой группы лантаноидов. Применение фосфорсодержащих реагентов позволяет проводить очистку скандия от циркония.

Для выделения скандия из карбонатных и бикарбонатных растворов, проводят кипчение растворов [4, 112] в результате которого происходит разложение карбонатных комплексов скандия в результате гидролиза с образованием малорастворимого карбоната скандия. Для осаждения гидроксида

скандия прододят повышение рН карбонатного раствора аммиаком [113]. Различие в поведении Sc, Ti и V при осаждении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ лежит в основе методики последовательного разделения их малых количеств [114]. При $\text{pH} > 13,8$ скандий и титан соосаждаются с метагидроксидом железа, а ванадий остается в растворе. Благодаря различной устойчивости карбонатных комплексов скандия и примесей Ti, Fe, Zr и др. при регулировании рН раствора и температуры гидролиза возможна очистка от PЗМ, Fe, Mn, Ti, Zr, Ca и Si.

В работе [115] для интенсификации гидролитического осаждения скандия из карбонатно–бикарбонатных растворов выщелачиванием КШ УАЗ использовали известь. Даже небольшие количества CaO переводили 90% Sc в твердую фазу, причем селективно, оставляя до 95% Zr в растворе. Полученный осадок состоял в основном из кальцита с содержанием до 0,3 масс. % Sc_2O_3 .

В работе [50] для выделения скандия из карбонатно–бикарбонатного раствора его подщелачивали NaOH до 2–3,5 г/дм³ по Na_2O при 80°C в течение не менее 2 ч. Образующийся осадок оксидов Ti, Fe, Zr и Si является богатым титановым концентратом, так как содержит 56% TiO_2 и 3,5% ZrO_2 . После отделения осадка раствор подвергают электролизу при плотности тока 2–4 А/дм², 50–75°C в течение 1–2 ч. В результате происходит очистка от Fe, Cu, Pb, Ti и Si, выпадающих в осадок. После отделения осадка в раствор вводили раствор цинка в NaOH, исходя из дозировки $\text{ZnO}:\text{Sc}_2\text{O}_3=10-25:1$ и флокулянт (2–3 г/м³ раствор «Налко» №7864), после чего раствор перемешивали при 100–102°C в течение 4–8 ч. Содержание скандия в твердом остатке составляло 3,5% Sc_2O_3 .

Согласно способу [105] для выделения скандия в карбонатно–бикарбонатный раствор вводили раствор алюмината или цинката натрия (получали растворением оксида алюминия или оксида цинка в NaOH) после чего проводили выдержку при температуре не ниже 80°C в течение не менее 2 ч. Полученный осадок скандиевого концентрата содержал 2–5% Sc_2O_3 , оксиды титана, циркония, алюминия, железа, цинка.

Согласно способу [108] проводят двухстадийную выдержку карбонатно–бикарбонатного Sc–содержащего раствора при 90°C и рН 9,0–9,5 в течение 3 ч с

осаждением примесей Ti, Zr, Fe. На второй стадии осаждают скандий при 100–110°C в течение 3 ч с добавлением раствора NaOH до $\text{pH} \geq 12,5$. Содержание Sc_2O_3 в концентрате, получаемом на второй стадии, достигало 6,5%.

Согласно способу [51] осуществляют трехступенчатую выдержку карбонатно–бикарбонатного раствора после выщелачивания КШ. На первой ступени раствор нагревают до температуры не выше 80°C и выдерживают не менее 1 ч, затем отстаивают в течение не менее 2 ч при естественном охлаждении. На второй ступени раствор доводят до кипения и выдерживают при кипячении и перемешивании не менее 2 ч. На третьей ступени фильтрат упаривают при кипячении до уменьшения объема на 50%, после чего добавляют 46% раствор NaOH до концентрации Na_2O 1,5–2,0 кг/м³, выдерживают при кипячении в течение не менее 2 ч и затем отстаивают осадок, содержащий оксид скандия, в течение 10–16 ч при естественном охлаждении. Содержание Sc_2O_3 в скандиевом концентрате составляло 5,2%.

1.7.2 Сорбционное извлечение скандия из водных растворов

Сорбционное извлечение скандия в технологии переработки КШ используют непосредственно при сорбции из пульп [93, 116] на стадии выщелачивания и после отделения и осветления раствора от шлама.

Наилучшей селективностью и сорбируемостью скандия из серноокислых растворов обладают смолы КРФ–5, КРФ–8 и КРФ–12 [117], представляющие собой продукт фосфорирования сополимеров стирола и дивинилбензола.

Специалистами ВНИИ химической технологии была разработана сорбционная схема комплексного извлечения наиболее ценных компонентов из КШ [93, 118], которая в полупромышленном масштабе апробирована на ГНЗ. Согласно разработанной схеме вначале проводят сорбционное разделение Sc и РЗЭ с применением азотфосфорсодержащих амфолитов АФИ. В результате чего скандий переходит в фазу сорбента, а 96% суммы оксидов РЗЭ остаются в растворе. При этом высокую емкость по Sc проявляют катиониты СФ–4 и СФ–5 и амфолиты АФИ–21 и АФИ–22 в области $\text{pH}=1-3$. Извлечение скандия из шламовой пульпы составило 50%. Для извлечения и разделения РЗЭ

предусмотрено использование карбоксильных катионитов марок КМ2п, СГ–1м и КМД, сульфокислотного катионита КУ–2–8н и его пористой модификации – КУ–23, а также фосфорнокислых катионитов СФ–4 и СФ–5.

В работе [119] была изучена сорбция скандия из сернокислого раствора после выщелачивания КШ УАЗ, содержащего, мг/дм³: Fe – 14090, Al – 7064,6, Ca – 626,4, Mg – 593,5, Sc – 9,6 различными видами сорбентов. Авторами было показано, что в статических условиях при соотношении ионит : раствор=1 : 500 в течении 36 ч наибольшей емкостью по Sc обладают Lewatit TP–260 (0,010 мг/см³) и Purolite D–5041 (0,074 мг/см³). Иониты марок Purolite S950 и S930 не сорбировали Sc. В динамических условиях насыщение сорбента по Sc наступало за 15–20 колоночных объемов, а по основным солеобразующим элементам насыщение наступало за 5 колоночных объемов. Степень концентрирования по Sc для Lewatit TP–260 составила 1,21, а для Purolite D–5041 – 0,98.

Согласно разработанному методу [120] после сернокислого выщелачивания КШ из полученного раствора проводят сорбцию титана на слабоосновном анионите (предварительно обработанном H₂SO₄) на основе полиэтиленполиаминов (3–хлор–1,2–эпоксипропана и аммиака), затем фосфорсодержащим ионитом проводят сорбцию скандия. Степень извлечения скандия в указанных в работе примерах 96–99%. Степень извлечения титана составляет больше 99,9%.

В работе [121] для извлечения скандия из солянокислого раствора после выщелачивания КШ предложено использовать сульфокатионит Dowex 50W–X. Извлечение скандия, иттрия и иттербия в фазу сорбента составило 80%, 96% и 70% соответственно.

В работе [122] для сорбции Sc из кислых сульфатно–хлоридных растворов использовали импрегнаты, содержащие Д2ЭГФК и этилгексилфосфорную кислоту (ЭГФК) в сверхсшитом полистироле (MN–202). Максимальная емкость импрегната, определенная на базе изотермы Ленгмюра составила 0,25 ммоль/г и 0,25 ммоль/г для И–Д2ЭГФК и И–ЭГФК, соответственно. Скорость сорбции вышеуказанными материалами оказалась

выше по сравнению с Lewatit TP260 и Purolite S957 и сопоставима со скоростью сорбции Sc ТВЭКСами, которые содержат фосфорорганические экстрагенты (ТБФ, диизооктилметилфосфоната).

Помимо органических ионитов для сорбции Sc также применяют неорганические сорбенты. Например кремнеземы, модифицированные моноаминами, пиридиновыми, четвертичными аммониевыми и сульфогруппами в присутствии хелатообразующих реагентов, типа салицилгидроксамовой, салициловой или сульфасалициловой кислот, могут быть использованы для выделения Sc из солянокислых растворов [123]. Сорбция Sc на цеолитах (морденит, вермикулит, неорганические фосфаты Zr, Ti, Sn, Cr и др.) из слабокислых растворов достигает 0,15–0,77 моль/г [124].

В работе [125] авторы для сорбции Sc из сернокислого раствора сложного солевого состава (содержащего в г/дм³: 0,007–0,18 Sc; 0,7 Al; 0,3 Fe; 1,0 K; 0,3 Mg; 0,2 Ca; 0,01 Y; pH 1,6–1,8) использовали гранулированный фосфат титана (фракция 1–2 мм) с различным соотношением P:Ti (0,8–1,8) в H⁺-форме. Было установлено, что эффективность извлечения Sc повышается с ростом содержания фосфора в сорбенте. Наиболее эффективным сорбентом фосфата титана является образец с соотношением P:Ti=1,8, табл. 8. Данное соединение является аморфным и обладает удельной поверхностью 211–294 м²/г, радиусом пор 5,6–6,7 нм и суммарный объемом пор 0,5–0,7 см³/г.

Таблица 8

Показатели процесса сорбции скандия из сернокислого раствора на фосфате титана ($C_{Sc}=170$ мг/дм³, $V:m=100$ см³/г) [125]

| Ионит | Степень сорбции, % | Коэффициент распределения |
|---------|--------------------|---------------------------|
| ФТ 0,8 | 17 | 205 |
| ФТ 1,0 | 23 | 300,5 |
| ФТ 1,25 | 29 | 408,5 |
| ФТ 1,8 | 35 | 538,4 |

В карбонизационной технологии извлечения скандия из КШ применяют сорбцию из пульп с применением ионитов в HCO₃⁻ и CO₃²⁻ форме [103],

фосфорсодержащим сорбентам [126] в том числе фосфорнокислых ионитов марок КФП-12 и АНКФ-80 [4].

Использование ионитов в технологии переработки КШ имеет недостатки связанные с недостаточно высокой селективностью по отношению к скандию, достаточно низким концентрированием скандия и его потерями, а также большими потерями сорбирующего материала особенно при использовании мелкозернистых фракций ионитов.

1.7.3 Экстракционное извлечение скандия из водных растворов

Метод жидкостной экстракции в технологии переработки скандийсодержащих технологических растворов является достаточно перспективным благодаря возможности организации замкнутых циклов, большой производительности и достаточно хорошей селективности по отношению к скандию.

Для извлечения Sc из кислотных растворов вскрытия сепарационных фракций КШ предложено использовать жидкостную экстракцию фосфорорганическими или карбоновыми кислотами, аминами и другими видами экстрагентов [127]. В работах [82, 101, 128, 129] для селективного извлечения Sc из сернокислых растворов после выщелачивания КШ предложено использовать Д2ЭГФК, ТБФ, ТВЭКС, Ionquest 801 (ди(2-этилгексил) фосфорную кислоту моно-2-этилгексилового эфира) и Cyanex 272 (ди-2,4,4-триметилпентилфосфиновую кислоту).

В работе [82] было изучена экстракция скандия из сернокислых растворов 3% растворами различных экстрагентов в растворителе Shellsol D70. Авторы установили, что при использовании Д2ЭГФК, Cyanex 272 и Ionquest 801 при $pH=1,5$ порядок экстракции является следующим $Sc(III) > Fe(III) > Al(III)$, а степень извлечения Sc составила 99,1–99,5%. При использовании амина Primene JMT (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилдециламин) степень извлечения Sc составила 99,5% при $pH=2,0$. В случае использования 3% растворов Versatic 10, LIX 984N (смесь 50% коммерческих LIX 860 и LIX 84N) и LIX54-100 (β -

дикетоны) Shellsol D70 степень ивлечения Sc составила 1–2% извлечения Sc, табл. 9.

Таблица 9

Эффективность экстракции Sc, Al и Fe различными экстрагентами в растворителе Shellsol D70 [82]

| Система | pH | Степень извлечения элементов, % | | |
|-----------------|------|---------------------------------|------|--------|
| | | Al | Fe | Sc |
| 3% Cyanex 272 | 1,48 | 1,13 | 7,74 | 99,1 |
| 3% Ionquest 801 | 1,54 | 0,73 | 54,6 | > 99,5 |
| 3% Д2ЭГФК | 1,51 | 0,66 | 54,1 | > 99,5 |
| 3% Versatic 10 | 1,5 | 0,68 | 2,91 | 1,72 |
| 3% Primene JMT | 2,0 | 0,88 | 55,1 | > 99,5 |
| 3% LIX 984N | 1,5 | 0 | 1,98 | 2,09 |
| 3% LIX 54–100 | 1,52 | 0 | 4,64 | 2,21 |

В работе [130] для извлечения Sc из сернокислых растворов в качестве экстрагента использовали технический сульфат метилтриоктиламмония (МТООА) или триоктиламин (ТООА) в смеси с Д2ЭГФК. Было установлено, что, несмотря на использование эквимолярной смеси 0,1М Д2ЭГФК – 0,1М сульфат МТООА, перехода всего Sc в органическую фазу не происходило, и также наблюдалась соэкстракция минеральных компонентов. Наличие большого количества Fe и Al в растворах выщелачивания вносит значительный вклад в снижение емкости экстрагента по скандию. Степень извлечения Sc составляла 99,7%.

При использовании смеси Д2ЭГФК–ТБФ степень извлечения Sc составила 97% при pH<1, что хорошо согласуется с опубликованными данными для экстракционной системы с Д2ЭГФК [121].

В работе [131] для концентрирования и извлечения Sc из кислых растворов использовали экстракцию/сорбцию на фосфорсодержащих экстрагентах/ионитах с дальнейшим элюированием скандия карбонатом аммония с последующим осаждением черного концентрата при добавлении алюминатного раствора. Извлечение Sc из элюата в концентрат, содержащий в масс. %: Al₂O₃ – 40,85, Fe₂O₃ – 8,15, TiO₂ – 7,02, Sc – 6,40, SiO₂ – 0,02, Na₂O –

0,48, ZrO_2 – 8,54, ThO_2 – 0,03 превышает 97%. Последующую переработку черного концентрата предлагалось проводить с использованием экстракции ТБФ и выделением $Sc_2(C_2O_4)_3$ и получением Sc_2O_3 чистотой 99–99,9% [132].

В работе [133] показана принципиальная возможность селективного извлечения Sc из сернокислых растворов (содержание Sc~0,0045 г/л) после выщелачивания боксита. Извлечение Sc проводили с применением твердых экстрагентов на основе высших карбоновых кислот фракции C_{17} – C_{20} с добавками Д2ЭГФК и парафина в качестве связующего. Степень извлечения Sc составила >99%.

В работе [134] для очистки соединений Sc от примесей предложено использовать микрокапсулированные экстрагенты (получены введением экстрагента в полимерную матрицу в процессе ее синтеза) представляющие собой сополимеры стирола и дивинилбензола, содержащие краун-эфиры, фосфорорганические соединения и их смеси.

Заключение

Рассмотренные литературные данные показали, что разработано множество вариантов комплексной переработки красных шламов с получением из них широкого ассортимента ликвидных продуктов. Однако до настоящего времени комплексная переработка КШ с утилизацией всех компонентов не внедрена ни на одном предприятии, производящем этот отход. Основной причиной этого является, на наш взгляд, сложность объединения гидрометаллургических процессов извлечения из КШ остатков алюминия и редких металлов, и пирометаллургии, необходимой для восстановительной плавки железа, составляющего более 40% красных шламов.

Поэтому в настоящее время основное внимание исследователей уделено извлечению из КШ наиболее ценных компонентов, таких как скандий, РЗЭ, цирконий, галлий, остаточный алюминий, гидрометаллургическими методами, оставляя железосодержащую часть в качестве нового отхода.

Гидрометаллургическая переработка привлекает возможностью извлекать из КШ основную часть содержащихся в них ценных компонентов. В тоже

время, серьезные недостатки, связанные с применением минеральных кислот препятствует их реализации в промышленных масштабах. Отходы кислотной переработки КШ являются более токсичными, чем исходный щелочной КШ и не могут складироваться совместно с ним, что обуславливает потребность в дополнительных шламохранилищах.

Щелочно–карбонатные методы переработки КШ позволяют извлекать отдельные компоненты, такие как скандий, галлий, цирконий, которые содержатся в КШ в незначительных количествах. Извлечение этих элементов не приводит к решению проблемы переработки КШ как многотоннажного отхода. В то же время по содержанию, например скандия, КШ могут рассматриваться как техногенное месторождение этого редкого элемента.

Также использование карбонатных и бикарбонатных сред при комплексной переработке КШ позволяет устранить недостатки кислотных методов.

Пирогидрометаллургическая технология сочетающая как пиро– так и гидрометаллургические процессы позволяет нацело отделять от КШ железо, независимо от минералогии бокситов в то время как обычному обогащению это не удастся, позволяет сократить объемы перерабатываемых растворов, получать товарные продукты достаточно высокого качества, имеющего реальный спрос.

В то же время, только комплексная переработка КШ, позволяющая утилизировать все компоненты, содержащиеся в этом отходе, в том числе и железосодержащую часть, может рассматриваться как главное направление в обращении с красными шламами, позволяющее решить проблему красных шламов и превратить этот токсичный отход в потребляемые ликвидные продукты.

Глава 2. Методическая часть

2.1 Исходные вещества и реагенты

В работе использовали неорганические соли: Na_2CO_3 , $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, квалификации «х.ч.». Кислоты: H_2SO_4 , HCl квалификации «х.ч.». Углекислота жидкая в баллоне 40 л (99,8%) по ГОСТ 8050–85.

Химический состав КШ в пересчете на сухой продукт представлен в табл. 10.

Таблица 10

Содержание химических элементов в КШ, в масс.%

| | | | | | | | | | |
|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Al | Fe | Zr | Ti | Sc | Y | Ce | Pr | Nd | Sm |
| 8,889 | 39,865 | 0,217 | 1,116 | 0,024 | 0,056 | 0,067 | 0,016 | 0,041 | 0,013 |
| Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | – |
| 0,024 | 0,056 | 0,019 | 0,022 | 0,017 | 0,018 | 0,014 | 0,015 | 0,012 | – |

Фракционный анализ КШ, представлен в табл. 11.

Таблица 11

Фракционный анализ КШ

| | | | | | | |
|--------------|------|---------|--------|-------|-------|-----|
| Фракция, мкм | >180 | 125–180 | 90–125 | 63–90 | 45–63 | <45 |
| масс.% | 36,6 | 29,2 | 17,0 | 14,5 | 2,6 | 0,2 |

2.2 Методика выщелачивания скандия из красных шламов

Карбонатное выщелачивание скандия из КШ проводили в стеклянной термостатированной ячейке при механическом перемешивании либо при ультразвуковой обработке пульпы. Стандартная загрузка: воздушносухого КШ – 30 г и 150 мл выщелачивающего раствора (Т:Ж=1:5), 1,0 М водный раствор карбоната натрия, гидрокарбоната натрия или их смесь. Углекислый газ барботировали в пульпу через пластиковую трубку в течение 10–20 мин. для достижения величины $\text{pH}=10$, средний расход CO_2 составлял 1,5 л/мин.

2.3 Характеристики ультразвуковой установки

Для интенсификации процессов выщелачивания в работе использовали ультразвуковой проточный аппарат Булава-П, модель УЗАП-3/22-ОП производства ОАО «Центр ультразвуковых технологии» г. Бийск, рис. 6, основные технические характеристики которого представлены в табл. 12.



Рис. 6. Ультразвуковой проточный аппарат Булава-П модель УЗАП-3/22-ОП

Таблица 12

Основные технические характеристики ультразвукового проточного аппарата Булава-П модель УЗАП-3/22-ОП

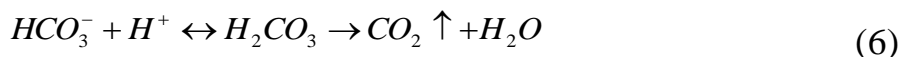
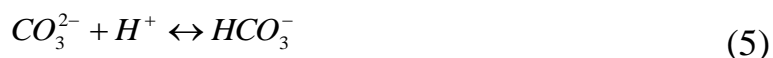
| | |
|--|---------|
| Мощность, Вт | 3000 |
| Частота ультразвуковых колебаний, кГц | 22±1,65 |
| Питание от сети переменного тока напряжением, В | 220±22 |
| Интенсивность ультразвукового воздействия, Вт/см ² , не менее | 10 |
| Время непрерывной работы, ч | 8 |
| Диаметр рабочего инструмента (max/min), мм | 50/30 |
| Длина излучателя, мм, не менее | 500 |
| Производительность, л/мин | 5-25 |

2.4 Методика определения CO_3^{2-} – ионов в водных растворах

Концентрацию CO_3^{2-} – ионов в водных карбонатных растворах анализировали потенциометрическим титрованием со стеклянным электродом. Аликвоту 0,1–2 мл разбавляли 50 мл воды и титровали 0,1 М водным раствором

HCl со стеклянным электродом. Равновесные значения pH регистрировали на pH-метре марки Elit 3320.

Титрование карбонат-аниона протекает в 2 стадии:



Карбонат-ион титруется в интервале pH=9–7, а HCO₃⁻ соответственно в интервале 5–3. Следовательно, на кривой титрования имеются 2 скачка pH.

Формула расчета концентрации CO₃²⁻ групп:

$$N_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{аликвота}}} \cdot 2 \left[\frac{e - \text{экв}}{l} \right] \quad (7)$$

где V_{HCl} – объем раствора HCl, пошедший на титрование;

N_{HCl} – концентрация HCl в [г-экв/л];

$V_{\text{аликвота}}$ – объем аликвоты органической фазы.

2.5 Методика определения скандия в водных растворах

Скандий в жидких образцах определяли с помощью метода эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной плазмой на приборе Jobni Yvon Emission-JY 38 (Франция) в аналитической лаборатории ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ».

Твердые образцы предварительно вскрывали смесью плавиковой азотной и серной кислот.

2.6 Методика проведения выщелачивания скандия из красного шлама

Выщелачивание красного шлама в растворе Na₂CO₃, проводили следующим образом. Навеску красного шлама помещали в термостатируемую ячейку, температура которой была задана условиями эксперимента. Затем в ячейку приливали определенное количество раствора Na₂CO₃ в зависимости от условий эксперимента. После чего в ячейку помещали ультразвуковой излучатель и трубочку для барботажа CO₂. Для определения содержания

скандия в растворе при заданном времени выщелачивания проводили отбор пульпы, ее фильтрование и отправляли на анализ в аналитическую лабораторию ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ».

2.7 Методика фильтрация осадков

Фильтрование проводилось под вакуумом с помощью водоструйного насоса на фильтре «синяя лента». Объем полученного фильтра измерялся цилиндром, а осадок высушивался в сушильном шкафу и взвешивался на аналитических весах.

2.8 Методика осаждения черного скандиевого концентрата из карбонатных растворов выщелачивания красного шлама

Осаждение скандия из карбонатных растворов проводили щелочным раствором цинка. В качестве соединений цинка брали оксид цинка – ZnO и основной карбонат цинка – $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O$.

Методика осаждения скандия из карбонатного раствора.

В трехгорлую колбу емкостью 4 л наливали 3 л карбонатного раствора скандия после выщелачивания КШ. Колбу нагревали на глицериновой бане до $100^\circ C$. При интенсивном перемешивании в колбу помещали определенное количество твердого гидроксида натрия для создания $pH=12$. Величину pH раствора контролировали при помощи pH -метра. Через определенные промежутки времени аликвотную часть раствора отбирали из колбы при помощи пипетки, охлаждали до комнатной температуры и измеряли величину pH . После того, как pH раствора достигал 12, в колбу приливали щелочной раствор цинка. Количество цинка, взятого на осаждение, рассчитывали исходя из содержания скандия в растворе и мольного соотношения ZnO/Sc_2O_3 , равного 50. После добавления цинка раствор выдерживали при перемешивании и температуре $100^\circ C$ в течение 1 часа. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры, фильтровали под вакуумом на фильтре Шотта. Полученный

осадок черного скандиевого концентрата промывали на фильтре дистиллированной водой, сушили.

2.9 Фотометрический метод определения концентрации скандия в водных растворах

Алюминий, железо, цинк, магний, литий определению не мешают.

Ход анализа:

Аликвоту раствора скандия переносили в мерную колбу на 50 мл, приливали 15 мл 0,6 М раствора азотной кислоты, 10 мл раствора молибденовокислого натрия, 1 каплю индикатора метилового оранжевого, нейтрализуют соляной кислотой 1:4 до оранжево-розового окрашивания, в случае передозировки кислоты при появлении яркой малиновой окраски добавляли по каплям 2 М раствор NaOH до оранжево-розовой окраски, при этом рН раствора равен 3,5–3,6. К раствору приливали 2 мл раствора арсеназо III, доливали буферным раствором с рН 3,5 до метки и перемешивали.

Оптическую плотность раствора измеряют через 15 мин при длине волны 675 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. При измерений оптической плотности раствором сравнения служит раствор, содержащий все реагенты, кроме стандартного раствора скандия.

В пять из шести мерных колб на 50 мл отмеряли 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл стандартного раствора, содержащего 0,01 г/л скандия (готовят разбавлением 1 мл солянокислого раствора скандия 1 г/л в мерной колбе на 100 мл и доводят 0,1 М раствором HCl до метки), что соответствует 0,000005; 0,00001; 0,000015; 0,00002; 0,000025 г скандия, и далее добавляли все реагенты, как описано выше.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам скандия строили градуировочный график.

Массовую долю скандия (X) в процентах вычисляли по формуле:
 $X = m/m_1 \cdot 100,$

где m – масса скандия в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

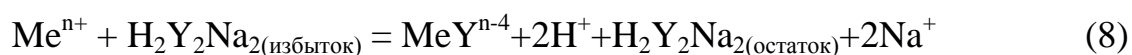
m_1 – масса навески пробы в аликвотной части раствора, г.

2.10 Комплексонометрический метод определения концентрации алюминия в водных растворах

Метод основан на образовании комплексного соединения алюминия с Трилоном Б, последующем его разрушении фтористым натрием и титровании Трилона Б, эквивалентного количеству алюминия, раствором ацетата цинка [135].

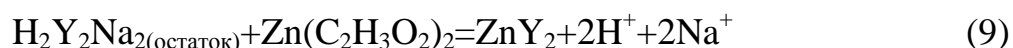
Одновременно образующиеся комплексные соединения магния, кальция, титана и железа с Трилона Б не разрушаются фторидом натрия и не мешают определению.

Аликвоту анализируемого раствора ($V_{ал}=2-5$ мл) помещали в коническую колбу вместимостью 100 мл и добавляют от 5 до 20 мл Трилона Б (избыток). Раствор кипятят 1–2 мин, охлаждают

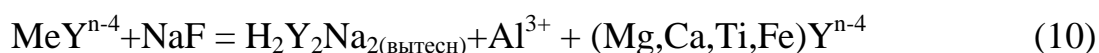


где Me—Al, Mg, Ca, Ti и Fe.

Затем прибавляли 1–2 капли раствора ксиленолового оранжевого - раствор становится желтым. Затем по каплям добавляли раствор гидроксида аммония до перехода окраски раствора из желтой в фиолетовую (если раствор после добавления ксиленолового оранжевого становится сразу фиолетовым, добавления NH_4OH не требуется). Далее прибавляли по каплям раствор соляной кислоты до перехода окраски из фиолетовой в желтую (рН раствора становится равным 5,8). К раствору приливали 5 мл буферного раствора, кипятят 2–3 мин, быстро охлаждали в проточной воде и избыток Трилона Б титровали раствором ацетата цинка до перехода окраски раствора из желтой в фиолетовую (ярко–красную):



К раствору приливали 10–30 мл раствора NaF, кипятят 2–3 мин, быстро охлаждали в проточной воде. Окраска опять становится желтой:



Вытесненный из комплексного соединения Трилон Б, эквивалентный количеству алюминия, титровали раствором ацетата цинка до перехода окраски раствора из желтой в фиолетовую (ярко–красную):



Формула для расчета концентрации алюминия:

$$C(\text{Al}) = (C(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2) \cdot V(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)) / V_{\text{Al}} \quad (12)$$

где $C(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ – концентрации ацетата цинка (0,5 М);

$V(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$ – объём ацетата цинка, ушедший на титрование вытесненного Трилона Б, после добавления NaF), мл.

Глава 3. Карбонатное выщелачивание скандия из красного шлама

Процесс карбонатного выщелачивания скандия из КШ был разработан в ИХТТ УрО РАН [4, 54]. В его основе лежит извлечение скандия в растворы бикарбоната натрия при непрерывной сатурации пульпы углекислым газом, основным источником которого являются отходящие топочные газы с содержанием CO_2 не менее 90%. Для повышения содержания скандия в растворах выщелачивания необходимо проводить обработку нескольких порций КШ одним и тем же карбонатным раствором, что позволяет накапливать в нем скандий и сопутствующие примеси. Дальнейшее выделение скандия из таких растворов в ЧСК проводят осадительным способом в щелочной среде с применением цинката натрия в качестве соосадителя.

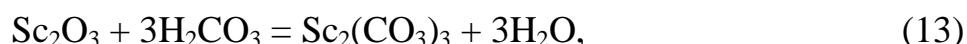
Использование остаточной щелочи, содержание которой в КШ до 5% в виде преимущественно NaOH , углекислого газа из отходящих топочных газов, попутное извлечение в карбонатные растворы со скандием до 50% циркония и до 30% титана, содержащихся в КШ, позволяют рассматривать этот способ карбонатного выщелачивания как ресурсосберегающий и перспективный для комплексной переработки КШ. Однако, низкий выход скандия в карбонатные растворы, не более 20–25%, снижает общую эффективность этого процесса, что отражается, в первую очередь, на экономической составляющей всей комплексной переработки КШ.

Известно [106, 136], что скандий в водных карбонатных растворах образует анионные комплексы общей формулы $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_n]^{(2n-3)-}$, среди которых в литературе описаны комплексы состава: $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2]^-$, $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ и $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$ с катионами натрия, калия, рубидия, цезия и аммония [3, стр. 5–70]. Растворимость натрийсодержащих комплексов скандия в карбонатных растворах достигает 5 г/л, а в гидрокарбонатных – 10–12 г/л [4, стр. 228–230], что позволяет теоретически достигать степени извлечения скандия из КШ более 99%. Однако на практике, как показано в работах [50–57], степень извлечения не превышает 17–20%. Очевидно, что низкое извлечение скандия из

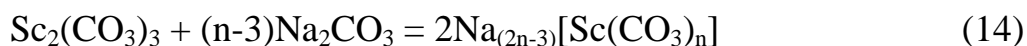
КШ в карбонатные растворы обусловлено химическими процессами, протекающими в таких системах.

3.1 Химия карбонатного выщелачивания скандия из красного шлама

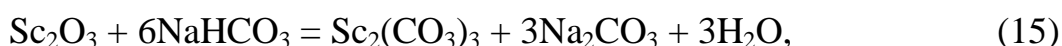
Данные РФА [10] указывают на нахождение скандия в КШ в форме оксида Sc_2O_3 . Для его перевода в водорастворимые анионные карбонатные комплексы необходимо сначала провести реакцию образования карбоната скандия, которая может быть записана следующим образом:



а затем реакцию образовавшегося карбоната скандия с карбонатом щелочного металла, например, с Na_2CO_3 :



Результатом протекания этих двух реакций и будет образование растворимых в карбонатных средах комплексов скандия. Прямая реакция между оксидом скандия и карбонатом натрия в карбонатно-щелочных растворах не протекает [4]. Для проведения реакции (13) необходим небольшой избыток угольной кислоты в системе, который может быть обеспечен при сатурации пульпы CO_2 или при растворении CO_2 в карбонатно-щелочном растворе под избыточным давлением. Очевидно, что в обоих случаях введения CO_2 в систему будет протекать реакция нейтрализации избытка щелочи с образованием карбоната и далее бикарбоната щелочного металла. При проведении процесса с КШ, в котором избыток щелочи обусловлен, в основном, гидроксидом натрия, сатурация приводит к образованию карбоната и бикарбоната натрия. В такой системе реакция образования карбоната скандия может быть записан следующим образом:



Рассмотренные реакции указывают на отсутствие термодинамических запретов на выщелачивание скандия в карбонатные растворы при сатурации пульпы.

В табл. 13 представлены результаты по извлечению скандия из КШ в растворы карбоната натрия различной концентрации без корректировки растворов углекислым газом.

Таблица 13

Зависимость степени извлечения скандия (P_{Sc}) в водные карбонатные растворы от концентрации Na_2CO_3 . Условия выщелачивания: время – 4 часа, $t=50\pm 5^\circ C$;

Исходная концентрация скандия в КШ – 100 г/т

| № п/п | m(КШ), г | V(Na_2CO_3), мл | C(Na_2CO_3), М | C _{Sc} , мг/л | P _{Sc} , % |
|-------|----------|---------------------|--------------------|------------------------|---------------------|
| 1 | 20,0483 | 100 | 0,25 | 0,14 | 0,77 |
| 2 | 20,0720 | 100 | 0,40 | 0,34 | 2,04 |
| 3 | 20,0234 | 100 | 0,75 | 0,62 | 3,41 |
| 4 | 20,0330 | 100 | 1,10 | 0,97 | 6,06 |
| 5 | 20,0000 | 100 | 1,50 | 0,96 | 6,05 |
| 6 | 100,0000 | 500 | 2,10 | 0,081 | 0,04 |

С ростом концентрации Na_2CO_3 степень извлечения скандия в выщелачивающий раствор проходит через максимум при $C(Na_2CO_3) \sim 1$ М. Наличие максимума может быть объяснено повышением растворимости карбонатных комплексов скандия с ростом карбонатности раствора, с одной стороны, и вторичным осадкообразованием скандия в виде его оксикарбонатов с ростом рН исходного карбонатного раствора, обусловленного повышением концентрации карбоната натрия. В то же время степень извлечения скандия в растворы карбоната натрия не превышает 6–6,5%, что обусловлено, по-видимому, низким содержанием HCO_3^- групп, необходимых для протекания реакций 13 или 15.

Необходимо отметить, что гидролитическое осаждение скандия из карбонатных растворов в присутствии избытка гидроксида натрия, т.е. в щелочно-карбонатных растворах с $pH > 10$, обусловлено образованием как гидроксида скандия $Sc(OH)_3$, растворимость которого в воде при $25^\circ C$ равна $7 \cdot 10^{-5}$ г/л [3, стр. 77], а в 1,14 М NaOH – $2,3 \cdot 10^{-2}$ г/л Sc_2O_3 [4, стр. 227], так и

различных гидролизированных форм карбоната скандия общей формулы $Sc_4(OH)_m(CO_3)_p \cdot nH_2O$. Основной оксикарбонат скандия представлен гидратированным соединением $Sc(OH)CO_3 \cdot nH_2O$, содержащим от 2 до 5 молекул воды [136, стр. 20].

При введении углекислого газа в процесс выщелачивания путем его барботажа через пульпу степень извлечения скандия в карбонатно-бикарбонатный раствор закономерно возрастает до 17,5% за 10 мин, что почти в три раза выше, чем при выщелачивании без барботажа CO_2 , табл. 14.

Таблица 14

Зависимость P_{Sc} от времени при выщелачивании из КШ водным 1,0 М раствором Na_2CO_3 и барботаже CO_2 . Условия выщелачивания: Т:Ж=1:5, расход CO_2 – 1,5 л/мин, $t = 70 \pm 5^\circ C$, исходная концентрация скандия в КШ – 100 г/т

| № п/п | Время, мин | C_{Sc} , мг/л | P_{Sc} , % | Примечание |
|-------|------------|-----------------|--------------|--------------------------------|
| 1 | 1 | 0,76 | 3,8 | Вторичного осадка нет |
| 2 | 2 | 0,76 | 3,8 | Появление вторичного осадка |
| 3 | 3 | 0,76 | 3,8 | Значительное количество осадка |
| 4 | 4 | 1,1 | 5,5 | Значительное количество осадка |
| 5 | 5 | 1,4 | 7,0 | Снижение объема осадка |
| 6 | 7 | 1,9 | 9,5 | Снижение объема осадка |
| 7 | 10 | 3,5 | 17,5 | Вторичного осадка очень мало |

С другой стороны, в отобранных для анализа пробах при стоянии наблюдали образование вторичного осадка, что отражено в примечании в табл. 15. Как показали дальнейшие исследования, содержание скандия в образующихся осадках не превышало 0,2%, а сам осадок по преимуществу содержал соединения алюминия. Условия малых времен выщелачивания скандия из КШ при одновременной сатурации пульпы CO_2 были исследованы более подробно. Выщелачивание проводили в течение более длительного периода времени, а одну и ту же порцию шлама после промежуточной отмывки

на фильтре от маточного раствора двумя порциями дистиллированной воды при Т:Ж=1:1 и комнатной температуре выщелачивали дважды.

В табл. 15 представлены полученные результаты, которые, с одной стороны, подтверждают данные табл. 14 по повышению извлечения скандия в карбонатные растворы при сатурации пульпы, а с другой стороны также показывают наличие максимумов на кинетических кривых выщелачивания в области 20–35 мин проведения процесса на каждой ступени.

Таблица 15

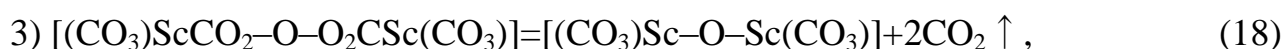
Зависимость P_{Sc} от времени при выщелачивании из КШ 1,2 М раствором Na_2CO_3 и барботаже CO_2 . Условия выщелачивания: Т:Ж=1:5, расход CO_2 – 1,5 л/мин, $t = 70 \pm 5^\circ C$, исходная концентрация скандия в КШ – 100 г/т

| № 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 |

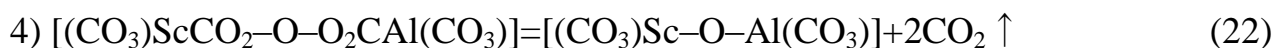
Снижение концентрации скандия в растворе в процессе выщелачивания при сатурации пульпы обусловлено, по-видимому, вторичным осадкообразованием, которое уже не может быть причиной щелочного гидролиза, как это наблюдается в случае с концентрированными растворами карбоната натрия.

Для объяснения наблюдаемого эффекта было высказано предположение о протекании процесса гидролитической полимеризации соединений скандия в карбонатных растворах в присутствии протона угольной кислоты. Учитывая низкую концентрацию скандия в растворах при выщелачивании из КШ в описанных выше условиях трудно предполагать гомополимеризацию скандия. Однако данные табл. 14, указывающие на переход в растворы наряду со скандием алюминия в значительно больших количествах, позволяют предположить образование смешанных гидролитических полимеров между алюминием и скандием в процессе более длительного выщелачивания при сатурации пульпы КШ.

Реакцию гидролитической полимеризации скандия в карбонатных растворах в присутствии протона угольной кислоты можно представить следующей упрощенной схемой:



а реакцию образования смешанных полимеров скандия и алюминия следующим образом:



Необходимо отметить, что это одна из возможных схем полимеризационных превращений в которой в ходе поликонденсации выделяются как молекулы воды, так и молекулы углекислого газа. В пользу такой схемы свидетельствует описанное в литературе [3, стр. 80] соединение основного карбоната скандия состава $\text{Sc}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$. В то же время, эта схема достаточно наглядно демонстрирует как может осуществляться в карбонатных растворах переход от растворимого карбонатного комплекса к нерастворимому

полиядерному соединению в присутствии CO_2 или, если быть точнее, в присутствии протона угольной кислоты H_2CO_3 .

Для подтверждения высказанных предположений были проведены исследования по устойчивости щелочных и карбонатных растворов алюминия, скандия и их смешанных растворов. На рис. 7 представлены зависимости осаждения алюминия из раствора, полученного при выщелачивании КШ 4,0 М водным раствором NaOH , содержащего 0,61 г/л Al , при барботаже через него CO_2 .

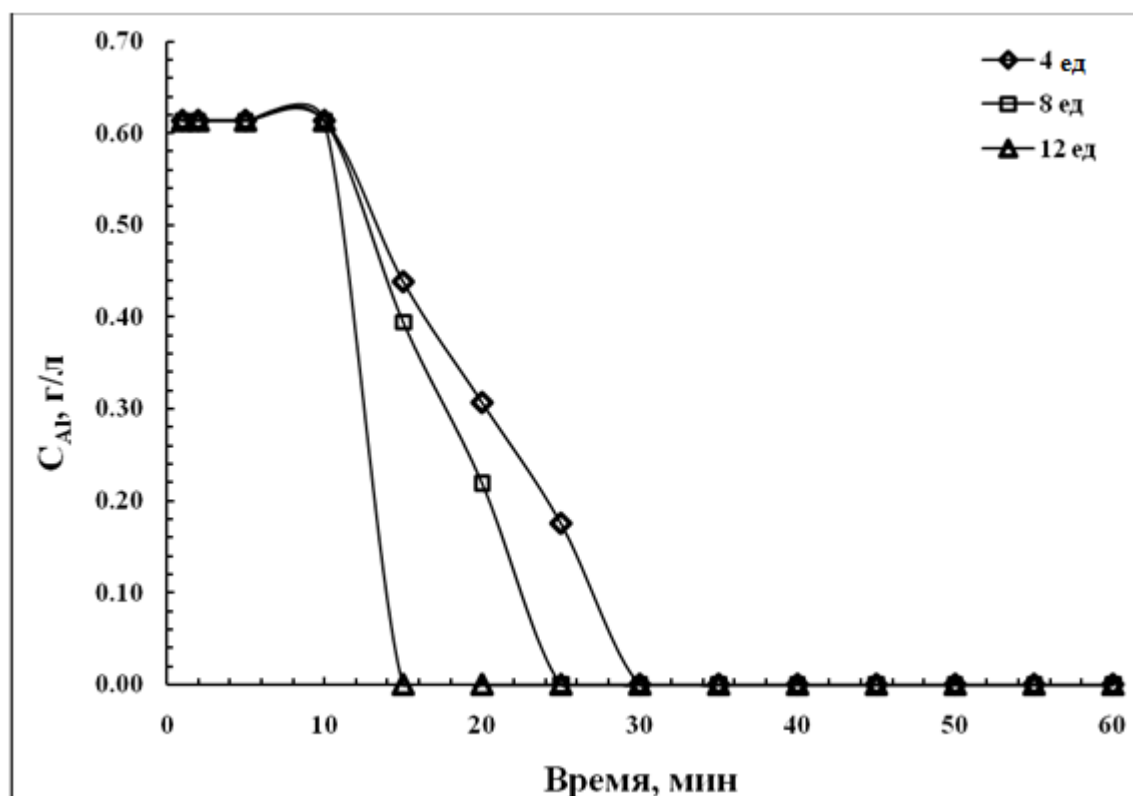


Рис. 7. Кинетика осадкообразования Al при барботаже CO_2 через раствор выщелачивания КШ 4,0 М водным раствором NaOH , содержащий 0,61 г/л Al , при расходе CO_2 , л/мин: 0,5 – 4 ед; 1,0 – 8 ед.; 1,5– 12 ед.

При расходе CO_2 1,5 л/мин уже через 10 минут алюминий в равновесном водном растворе не обнаружен. На всех представленных кинетических зависимостях выделяется начальный участок, на котором в течение 10 минут не наблюдается никакого изменения концентрации Al в растворе. Этот период связан с нейтрализацией избытка щелочи угольной кислотой. В табл. 16

представлены данные по изменению концентрации гидроксида, карбоната и бикарбоната натрия во времени для кривой 12 ед. на рис. 7.

Таблица 16

Изменение концентрации NaOH, Na₂CO₃ и NaHCO₃ при барботаже 1,5 л/мин CO₂ через алюминий содержащий раствор выщелачивания КШ

| № п/п | Время, мин | Концентрация, М | | |
|----------|------------|-----------------|---------------------------------|--------------------|
| | | NaOH | Na ₂ CO ₃ | NaHCO ₃ |
| 1 | 0 | 2,6 | 0,5 | 0 |
| 2 | 1 | 1,4 | 1,1 | 0 |
| 3 | 2 | 1,2 | 1,2 | 0 |
| 4 | 5 | 0,8 | 1,2 | 0,4 |
| 5 | 10 | 0 | 1,4 | 0,8 |
| 6 | 15 | 0 | 1,2 | 1,2 |
| 7 | 20 | 0 | 1,0 | 1,6 |

После нейтрализации щелочи и появления избытка протонов угольной кислоты начинает протекать процесс гидролитической полимеризации с выделением осадка алюминия. Полученный осадок был отфильтрован, высушен при 100°C на воздухе и проанализирован методом РФА, который показал, что осадок представлен гидроалюмокарбонатом натрия – NaAlCO₃(OH)₂, или давсонитом (карта № 45–1359 кристаллографической базы JCPDS). Определение состава образующихся осадков алюминия более подробно рассмотрено далее, в разделе 4.7, посвященном выделению алюминия из КШ.

На втором этапе исследований был приготовлен водный карбонатный раствор, содержащий 1,43 г/л скандия в 0,5 М Na₂CO₃. Раствор готовили растворением свежесажженного гидроксида скандия в 0,5 М водном растворе Na₂CO₃. Для барботажа CO₂ отобрали пробу карбонатного раствора скандия объемом 250 мл и пропускали углекислый газ со скоростью 1,5 л/мин в течение

2-х часов. Конечный рН после прекращения барботажа составил 10,0. Образования осадка скандия в процессе барботажа не наблюдали. После фильтрации раствора через бумажный фильтр «белая лента» спектрофотометрическим методом была определена концентрация скандия в растворе, которая составила 1,43 г/л. Таким образом, из индивидуального карбонатного раствора с концентрацией ~1–1,5 г/л скандий не осаждается при барботаже углекислого газа. Эти данные указывают на достаточно высокую растворимость карбонатных анионных комплексов скандия в карбонатно–бикарбонатном растворе, а также об их высокой устойчивости к процессам гидролиза в выбранных условиях.

На третьем этапе исследований был приготовлен смешанный щелочно–карбонатный раствор, содержащий алюминий и скандий. Этот раствор готовили смешением 250 мл водного раствора, содержащего 1,1 г/л Al в 0,25 М NaOH с 250 мл водного карбонатно–бикарбонатного раствора, содержащего 1,43 г/л Sc после двухчасового барботажа через него CO₂. Полученный раствор содержал 0,55 г/л алюминия и 0,71 г/л Sc. Через такой раствор барботировали CO₂ при скоростях пропускания 0,125 (1 ед.), 0,25 (2 ед.) и 0,5 (4 ед.) л/мин. На рис. 8 и 9 представлены зависимости изменения концентрации Al и Sc от времени барботажа, соответственно.

Остаточная концентрация алюминия после 60 мин сатурации смешанного раствора составила 0,22 г/л при барботаже 0,125 л/мин CO₂ и 0,09 г/л – при 0,25 и 0,5 л/мин CO₂. Остаточная концентрация скандия при тех же условиях составила 0,10–0,11 г/л. В смешанный осадок было переведено 83,6% алюминия и 85,9% скандия из присутствовавших в исходном щелочно–карбонатном растворе. Полученные данные показали, что скандий соосаждается из карбонатных растворов только в присутствии алюминия в рассмотренной области концентраций, что подтверждает высказанные предположения о гидролитической полимеризации скандия в присутствии макроколичеств алюминия.

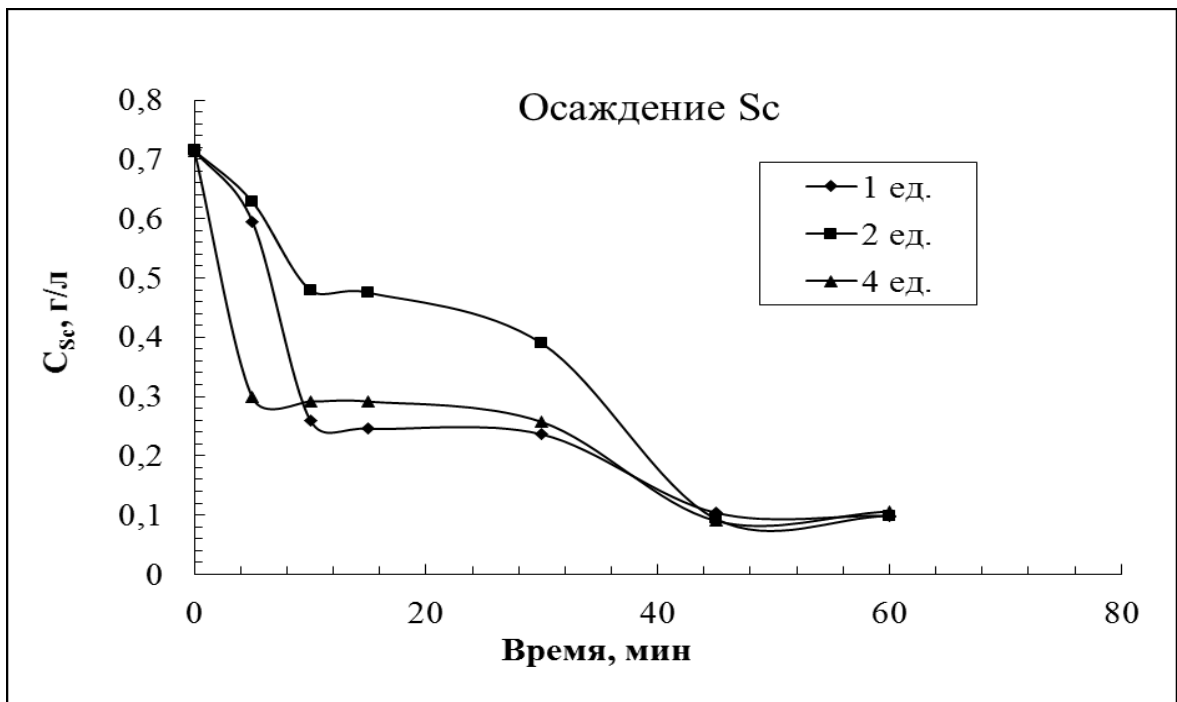


Рис. 8. Кинетика осаждения алюминия при барботаже CO_2 через смешанный щелочно-карбонатный раствор, содержащий 0,55 г/л Al и 0,71 г/л Sc при расходе CO_2 , л/мин: 0,125 – 1 ед.; 0,25 – 2 ед.; 0,5– 4 ед.

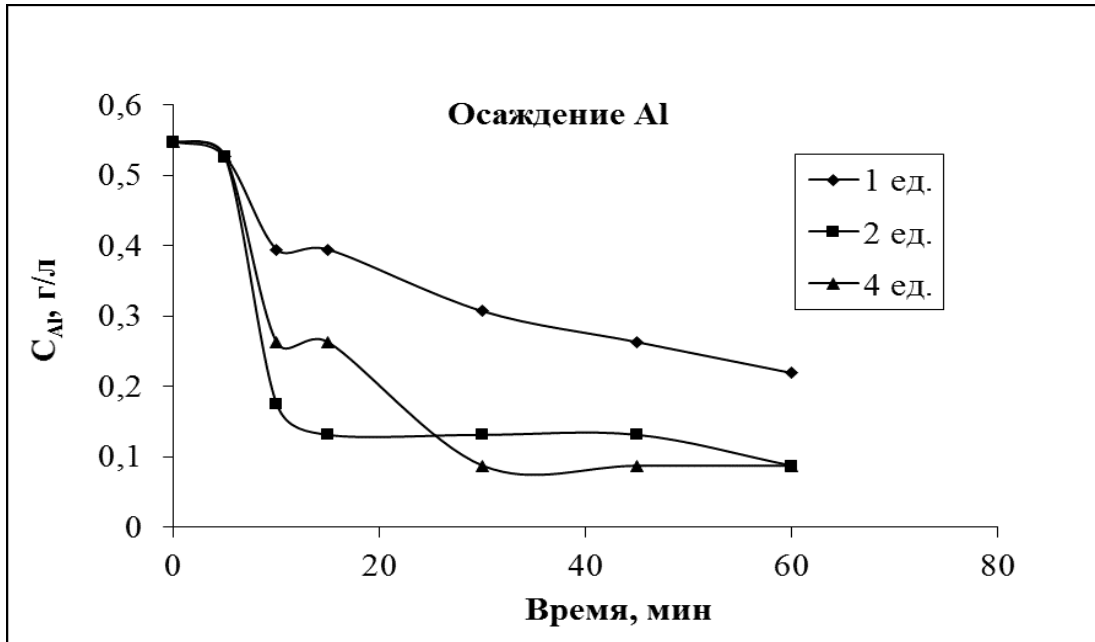


Рис. 9. Кинетика осаждения скандия при барботаже CO_2 через смешанный щелочно-карбонатный раствор, содержащий 0,55 г/л Al и 0,71 г/л Sc при расходе CO_2 , л/мин: 0,125 – 1 ед.; 0,25 – 2 ед.; 0,5– 4 ед.

Для определения состава осаждаемых соединений алюминия и скандия был получен спектр РФА, выделенного и высушенного на воздухе осадка, представленный на рис. 10. Анализ полученного спектра РФА по кристаллографической базе JCPDS позволил выявить следующие кристаллические фазы: $\text{AlO}(\text{OH})$ (карта № 83–1505), ScOOH (карта № 72–0360), $\text{Al}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (карта № 42–0588) и $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ (карта 45–1359). Кроме того, остались неидентифицированными фазы при величине угла $2\Theta=23^\circ$.

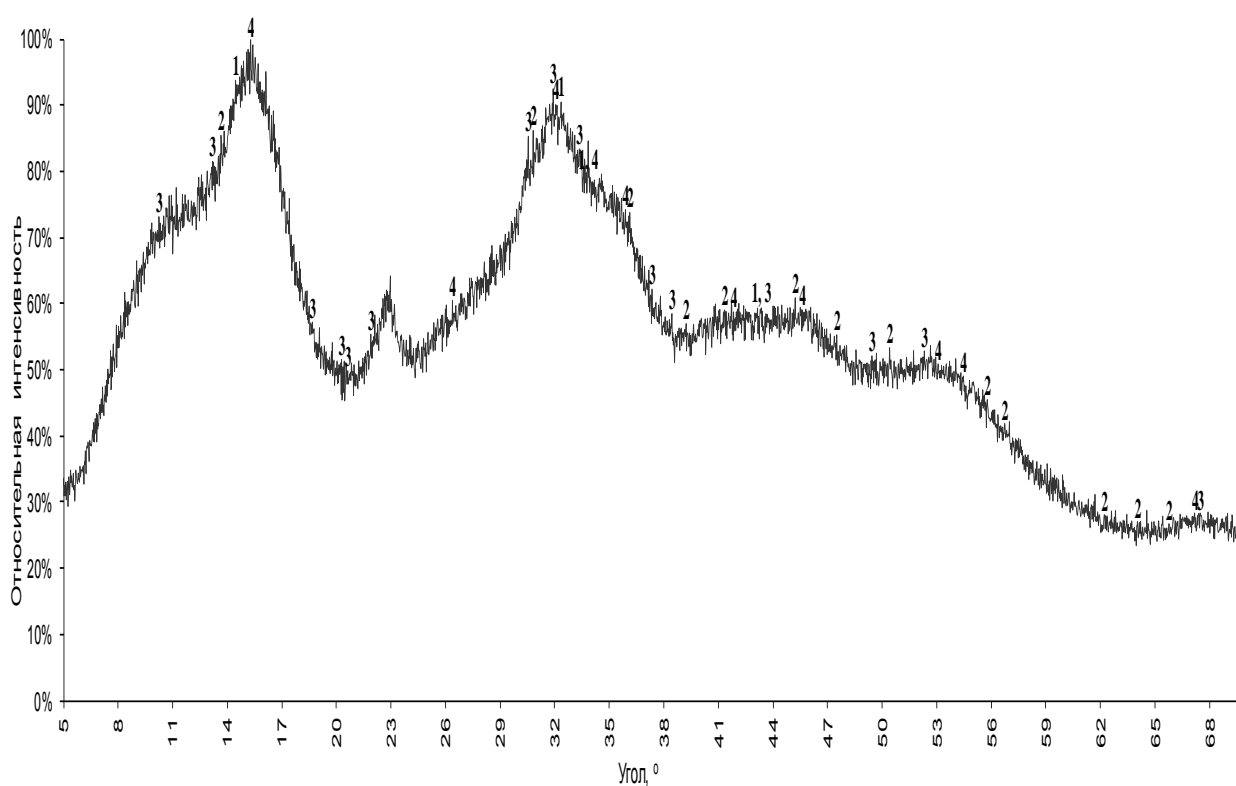


Рис. 10. РФА спектр смешанного осадка алюминия и скандия, полученного при барботаже 0,5 л/мин CO_2 в течение 60 мин через щелочно-карбонатный раствор, содержащий 0,55 г/л Al и 0,71 г/л Sc

Отсутствие в базе данных по смешанным полимерным гидроксо-карбонатным соединениям алюминия и скандия не позволяет однозначно провести интерпретацию полученного спектра РФА. Тем не менее, наличие в идентифицированных соединениях гидроксидных групп, принимающих

участие в полимеризационных процессах в соответствии с уравнениями (16–22), рассмотренными выше, позволяют предполагать протекание таких превращений во времени. Очевидно, что химия смешанных гидролизационных полимеров алюминия и скандия, а также других поливалентных редких элементов, требует более подробного и пристального исследования различными современными физико–химическими методами с целью более точного определения состава образующихся соединений.

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают высказанные предположения о протекании гидролитической полимеризации алюминия, а в присутствии скандия и алюминия со скандием, при барботаже CO_2 через пульпу КШ и карбонатного раствора выщелачивания.

Эти данные объясняют также наличие на кинетических кривых выщелачивания скандия из КШ карбонатными растворами в присутствии избытка углекислого газа максимумов, и указывают на необходимость учитывать влияние CO_2 на степень извлечения скандия из КШ.

3.2 Выщелачивание скандия из красного шлама растворами Na_2CO_3 под давлением газообразного CO_2

Наряду с барботажем CO_2 через карбонатную пульпу КШ были проведены исследования по выщелачиванию скандия растворами Na_2CO_3 под давлением CO_2 в автоклаве. Полагали, что повышение концентрации CO_2 в системе позволит увеличить выход скандия в карбонатно-бикарбонатный раствор.

Условия выщелачивания: температура от 25 до 90°C, содержание Sc в исходном КШ – 0,01% (100 г Sc/т КШ), Т:Ж=1:5 (16 г КШ + 80 мл 0,75 М Na_2CO_3), Избыточное давление CO_2 – 5–10 ати, время выщелачивания 2 часа; Полученные результаты представлены в табл. 17.

Зависимость P_{Sc} от давления CO_2 при выщелачивании Sc из КШ
водными растворами Na_2CO_3

| № п/п. | Давление, ати | t, °С | m(КШ), г | C_{Sc} , мг/л | P_{Sc} , % |
|--------|---------------|-------|----------|-----------------|--------------|
| 1 | 5 | 25-30 | 16,11 | 0,29 | 1,44 |
| 2 | 5 | 90 | 16,11 | 2,00 | 9,93 |
| 3* | 10 | 25-30 | 16,00 | 0,73 | 3,65 |
| 4** | 10 | 25-30 | 16,00 | 0,31 | 1,55 |

*Исходная концентрация $Na_2CO_3=1,1$ М;

**Исходная концентрация $Na_2CO_3=1,1$ М, время выщелачивания 1 час;

Данные табл. 17. свидетельствуют о невысоком извлечении скандия в растворы, что, по-видимому, связано с вторичным осадкообразованием, однако проследить за выделением вторичного осадка при проведении данного эксперимента не представлялось возможным. В то же время, повышение давления и температуры выщелачивания скандия из КШ приводит к росту степени извлечения последнего в бикарбонатные растворы. Эти данные свидетельствуют о необходимости проведения выщелачивания в автоклаве при температурах $\sim 100^\circ C$, что нецелесообразно из-за высоких энергетических затрат и повышенного давления.

3.3 Карбонатное выщелачивание скандия из красного шлама при ультразвуковом воздействии на пульпу

Для повышения степени извлечения скандия в карбонатные растворы при выщелачивании из КШ было предложено проводить интенсификацию процесса путем воздействия на пульпу УЗ. Для этих целей выщелачивание проводили в специальной ячейке, в которую помещали пульпу КШ и ультразвуковой излучатель, соединенный с УЗ генератором. В ячейку также помещали барботер CO_2 для периодической сатурации пульпы.

При проведении выщелачивания в условиях воздействия УЗ возможны два варианта озвучивания: непрерывное – в течение всего процесса выщелачивания и периодическое – с различными периодами озвучивания и выщелачивания без УЗ воздействия.

На первом этапе были проведены кинетические исследования при малом времени выщелачивания скандия из КШ при барботаже CO_2 и непрерывном озвучивании пульпы при следующих условиях: температура $70 \pm 1^\circ\text{C}$, содержание Sc в исходном КШ – 0,01% (100 г Sc/т КШ); Т:Ж=1:5 (100 г КШ + 500 мл 1,0 М Na_2CO_3); расход CO_2 – 1,5 л/мин. Полученные результаты представлены в табл. 18.

Таблица 18

Зависимость P_{Sc} от времени при выщелачивании из КШ водным 1,0 М раствором Na_2CO_3 , барботаже CO_2 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 |

УЗ воздействие на карбонатную пульпу приводит к повышению степени извлечения скандия в раствор по сравнению с выщелачиванием без озвучивания. Уже за 1 минуту проведения такого процесса степень извлечения скандия составила ~ 50%, однако при дальнейшем протекании УЗ воздействия – снизилась до 8%. Как было показано выше, снижение содержания скандия в растворе связано с выделением вторичных осадков. Быстрое снижение концентрации Sc в растворе при УЗ воздействии на пульпу позволяет

предполагать, что УЗ не только интенсифицирует процесс выщелачивания Sc из КШ, но и ускоряет процесс вторичного осадкообразования, который, как было показано выше, обусловлен гидролитической полимеризацией в присутствии протона угольной кислоты.

Очевидно, что скорость выщелачивания при озвучивании пульпы и скорость вторичного осадкообразования высоки, что не позволяет в таком варианте эффективно извлекать скандий в растворы, особенно при организации промышленного процесса. Поэтому на следующем этапе были проведены исследования при периодической УЗ обработке пульпы при тех же условиях, но в следующем режиме УЗ обработки: 20 мин – перемешивание без ультразвука, затем 10 мин УЗ обработка. Для устранения влияния CO₂ на осадкообразование его барботаж через пульпу не проводили. Полученные данные представлены в табл. 19.

Таблица 19

Зависимость P_{Sc} от времени при выщелачивании из КШ водным 1,0 М раствором Na₂CO₃, 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 | | |

Уже в первом цикле перемешивание – воздействие УЗ степень извлечения скандия в раствор составила 36,5%. Эти данные подтверждают возможность интенсификации процесса выщелачивания (снижение времени выщелачивания более чем в 2–3 раза), а также указывают на повышение

степени извлечения под воздействием УЗ. В то же время, длительная обработка УЗ с попеременным перемешиванием (циклы 2 и последующие) приводят к вторичному осаждению скандия из раствора и постепенному снижению его извлечения до 13%.

Таким образом, карбонатное выщелачивание скандия из КШ требует подбора таких условий, при которых бы не протекало вторичное осадкообразование с выделением скандия из растворов, т.е. необходимо устойчивое удержание скандия в карбонатном растворе.

Одним из вариантов снижения вторичного осадкообразования скандия из карбонатных растворов при выщелачивании в присутствии УЗ является снижение времени озвучивания и общего времени цикла. В этом случае возможно удержание большей части перешедшего в раствор скандия. С этой целью было проведено извлечения скандия из КШ при условиях, описанных выше, но при следующем режиме выщелачивания: перемешивание 5 мин, УЗ обработка – 5 мин без барботажа CO_2 . Результаты представлены в табл. 20.

Таблица 20

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 | 5 | 5 | 0,55 | 2,7 |
| УЗ обработка | 5 | 10 | 5,4 | 27,0 |
| Перемешивание | 5 | 15 | 3,2 | 16,0 |
| УЗ обработка | 5 | 20 | 3,5 | 17,5 |
| Перемешивание | 5 | 25 | 3,4 | 17,0 |
| УЗ обработка | 5 | 30 | 2,9 | 14,5 |
| Перемешивание | 5 | 35 | 2,7 | 13,5 |
| УЗ обработка | 5 | 40 | 2,5 | 12,5 |
| Перемешивание | 5 | 45 | 2,2 | 11,0 |
| УЗ обработка | 5 | 50 | 2,1 | 10,5 |

По сравнению с предыдущим экспериментом, табл. 19, снижение времени перемешивания и УЗ обработки привело к понижению выхода скандия в карбонатный раствор уже в первом цикле. В последующих циклах предотвратить выделение скандия из раствора выщелачивания во вторичный осадок не удалось, в результате чего максимальное извлечение Sc снизилось с 27% до 10,5% за весь период выщелачивания. С учетом данных табл. 19 и 20, было проведено последовательное выщелачивание скандия из одной и той же порции КШ свежими 1,0 М растворами Na_2CO_3 при периодическом перемешивании 20 мин + барботажа CO_2 и озвучивании пульпы УЗ – 10 мин без барботажа CO_2 . Между циклами твердую фазу отфильтровывали и без промывки направляли в следующий цикл выщелачивания. Данные представлены в табл. 21.

Таблица 21

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

| № п/п. | Время цикла, мин | C_{Sc} , мг/л | $V_{ф-та}$, мл | P_{Sc} , % |
|--------|------------------|-----------------|-----------------|--------------|
| 1 цикл | 30 | 3,4 | 360 | 17,0 |
| 2 цикл | 30 | 2,7 | 360 | 13,5 |
| 3 цикл | 30 | 2,4 | 370 | 12,0 |
| ИТОГО: | | | | 42,5 |

Рассмотренный режим выщелачивания позволил за три цикла извлечь в карбонатные растворы более 42% скандия от его исходного содержания в КШ, что более чем в два раза превысило извлечение, достигнутое в работах [50, 57].

Для дальнейшей оптимизации было проведено последовательное выщелачивание скандия из КШ свежими порциями карбонатного раствора в сокращенном временном режиме: перемешивание – 5 мин, УЗ обработка – 5 мин, без барботажа CO_2 , табл. 22.

Зависимость P_{Sc} от времени при выщелачивании из КШ водным 0,9 М раствором Na_2CO_3 , и периодической обработкой УЗ

| № цикла | Обработка | Общее время, мин | C_{Sc} , мг/л | P_{Sc} , % |
|---------|---------------|------------------|-----------------|--------------|
| 1 | Перемешивание | 5 | 1,7 | 8,5 |
| | УЗ обработка | 10 | | |
| 2 | Перемешивание | 15 | 1,8 | 9,0 |
| | УЗ обработка | 20 | | |
| 3 | Перемешивание | 25 | 1,7 | 8,5 |
| | УЗ обработка | 30 | | |
| 4 | Перемешивание | 35 | 1,3 | 6,5 |
| | УЗ обработка | 40 | | |
| 5 | Перемешивание | 45 | 1,3 | 6,5 |
| | УЗ обработка | 50 | | |
| ИТОГО: | | | | 39,0 |

Достигнутая суммарная степень извлечения скандия в растворы составила 39%, что приблизительно соответствует данным табл. 21. Таким образом, последовательное проведение циклов: выщелачивание при перемешивании – ультразвуковая обработка пульпы позволяет извлекать в карбонатные растворы до 40% скандия, находящегося в исходном КШ. Дальнейшие исследования были направлены на оптимизацию состава исходного выщелачивающего раствора по содержанию в нем карбоната и бикарбоната натрия.

3.4 Влияние состава исходного карбонатного раствора на извлечение скандия из красного шлама

На первом этапе было изучено выщелачивание скандия из КШ водным раствором, содержащим 0,75 М $NaHCO_3$.

Условия эксперимента:

Масса влажного красного шлама – 200,98 г;

Объем 0,75 М водного раствора NaHCO_3 – 1000 мл, Т:Ж=1:5;

Температура – 60–90°C;

Расход CO_2 при барботаже 1,5 л/мин;

Режим выщелачивания: 3 цикла по 10 мин УЗ и по 30 мин перемешивания при охлаждении установки.

Содержание Sc в сухом исходном КШ – 0,009%.

Концентрация Sc в растворе после 3-х циклов выщелачивания составила 0,2 мг/л, что соответствует 1,1% извлечения Sc из КШ.

Для повышения степени извлечения условия выщелачивания были несколько изменены. Масса влажного красного шлама – 200 г; объем 0,75 М водного раствора NaHCO_3 – 1000 мл; температура – $50 \pm 5^\circ\text{C}$; расход CO_2 при барботаже 1,5 л/мин; режим выщелачивания: 6 циклов по 5 мин УЗ и 30 мин перемешивания. Содержание Sc в сухом исходном КШ – 0,009%. Конечная концентрация Sc в растворе после такого процесса составила 0,07 мг/л, что соответствует менее 0,4% извлечения.

Как следует из полученных экспериментальных данных, изменение режима выщелачивания водным раствором бикарбоната натрия при барботаже CO_2 и периодическом озвучивании пульпы КШ не привело к извлечению скандия в растворы.

Для повышения степени извлечения скандия из КШ (исходное содержание Sc в сухом КШ – 0,009%) были изучены смешанные растворы карбоната и бикарбоната натрия. При использовании для выщелачивания исходного водного раствора, содержащего 1,0 М $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,6$ М NaHCO_3 , в режиме 5 циклов 5 мин УЗ – 30 мин перемешивание, при $50 \pm 5^\circ\text{C}$, Т:Ж=1:5, расходе CO_2 при барботаже 1,5 л/мин, степень извлечения скандия в карбонатный раствор составила 24,4%. Введение в исходный раствор карбоната натрия позволило повысить извлечение скандия из КШ по сравнению с водным раствором NaHCO_3 , и, по-видимому, снизить скорость вторичного

осадкообразования. В этой связи было изучено влияние более высоких концентраций карбоната натрия на степень извлечения скандия из КШ. Выщелачивание исходными водными растворами, содержащими от 0,5 до 3,0 М Na_2CO_3 , проводили при $70 \pm 2^\circ\text{C}$, Т:Ж=1:5, времени выщелачивания 2 часа, расходе CO_2 0,2 л/мин и без озвучивания пульпы УЗ. Полученные данные представлены в табл. 23.

Таблица 23

Влияние исходной концентрации Na_2CO_3 в выщелачивающем растворе на извлечение Sc из КШ

| | Концентрация Na_2CO_3 , М | | | |
|--------------------------------------|---|--------|--------|--------|
| | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 |
| Степень извлечения Sc по раствору, % | 2,1 | 16,0 | 37,7 | 33,2 |
| Содержание скандия в кеке, % | – | 0,0088 | 0,0067 | 0,0065 |
| Степень извлечения Sc по кеку, % | – | 26,7 | 44,2 | 45,8 |

Как следует из данных табл. 23, степень извлечения скандия из КШ, рассчитанная по водной фазе и по твердому кеку, различаются приблизительно на 10%. Эти различия обусловлены, по-видимому, ошибкой в измерении объема жидкой фазы после фильтрации, т.к. не может быть точно учтен объем фазы, удерживаемый осадком. Поэтому более точными следует считать данные, рассчитанные по твердой фазе – остаточному кеку. Исходя из данных табл. 23, при использовании концентрированных растворов карбоната натрия, содержащих 2–3 М Na_2CO_3 , и одновременной умеренной сатурации пульпы, степень извлечения превышает 40%, достигая значений 45–46% за одну ступень выщелачивания.

Для повышения извлечения скандия из КШ было предложено проводить двухступенчатое выщелачивание. Для этого кек КШ после первой ступени без промывки от маточного раствора выщелачивали свежей порцией исходного 2,0 М водного раствора Na_2CO_3 , после чего анализировали фазы на содержание скандия. Условия эксперимента: исходный водный раствор – 2,0 М Na_2CO_3 , температура – $70 \pm 2^\circ\text{C}$, Т:Ж=1:5; расход CO_2 при барботаже 0,2 л/мин. Полученные данные представлены в табл. 24.

Таблица 24

Результаты двухстадийного выщелачивания скандия из КШ
водным 2,0 М раствором Na_2CO_3

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

Данные табл. 24 показали, что более двух ступеней последовательного выщелачивания скандия из КШ проводить нецелесообразно, т.к. уже на второй ступени степень извлечения не превышает 4–5%. Суммарная степень извлечения скандия за две ступени составила около 50% по данным анализа твердой фазы и около 40% по данным анализа водной фазы. Различия в показаниях, как было указано выше, обусловлены ошибкой при измерении объема жидкой фазы после фильтрации пульпы.

3.5 Противоточное многоступенчатое выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами Na_2CO_3 при сатурации газообразного CO_2

Для получения более полной картины выщелачивания скандия из КШ на нескольких ступенях был смоделирован трехступенчатый противоточный каскад выщелачивания, операционная схема которого представлена на рис. 11. Выщелачивание проводили водным 2,0 М раствором Na_2CO_3 , при температуре

70°C, Т:Ж=1:5 (30 г сухих КШ + 150 мл раствора выщелачивания) и сатурации пульпы CO₂ – 0,5 л/мин. Время на одной ступени выщелачивания составляло 2 часа. Полученные результаты (разрез по каскаду) представлены в табл. 25.

Таблица 25

Результаты выщелачивания скандия из КШ 2,0 М раствором Na₂CO₃ в модельном трехступенчатом противоточном каскаде

| № кека | Содержание скандия, % | P _{Sc} , % |
|-----------------|-----------------------|---------------------|
| T ₄ | 0,00605 | 49,6 |
| T ₁₀ | 0,0064 | 46,7 |
| T ₁₁ | 0,0078 | 35,0 |
| T ₁₂ | 0,0082 | 31,7 |

Данные, полученные при проведении процесса в противоточном трехступенчатом каскаде выщелачивания, показали, что достигаемая степень извлечения составляет около 50%. Это позволяет рассматривать процесс выщелачивания скандия из КШ водными концентрированными растворами карбоната натрия при одновременной умеренной сатурации пульпы углекислым газом как более эффективный по сравнению с известными процессами [50, 57]. Можно полагать, что при извлечении в карбонатные растворы ~ 50% скандия из КШ могут быть достигнуты положительные экономические показатели всего процесса переработки КШ при извлечении из них только одного скандия.

На заключительном этапе моделирования противоточного трехступенчатого каскада был получен фильтрат в объеме 326 мл с содержанием скандия 5 мг/л, который является исходным раствором для выделения ЧСК.

С учетом двойственного влияния CO₂ на процесс извлечения скандия из КШ: протекание реакции (13) образования карбоната скандия с одной стороны и гидролитической полимеризации, реакции (16–22) – с другой стороны, было

проведено изменение в режиме барботажа CO_2 при моделировании трехступенчатого противоточного каскада выщелачивания.

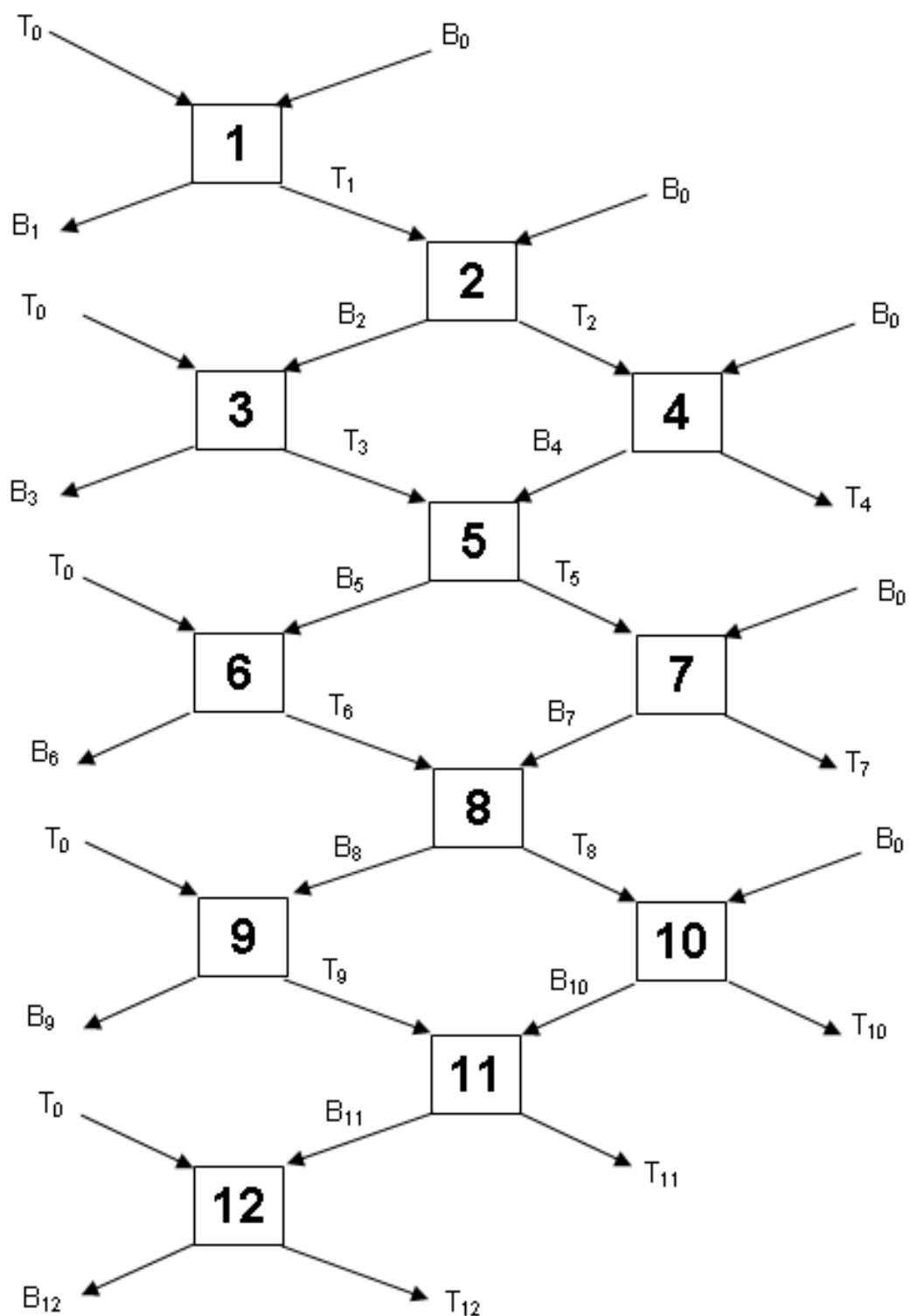


Рис. 11. Операционная схема трехступенчатого противоточного каскада выщелачивания скандия из КШ водным 2,0 М раствором карбоната натрия при сатурации пульпы CO_2 .

T_0 – 30 г с/в КШ, B_0 – 150 мл 2 М Na_2CO_3

Условия выщелачивания скандия из КШ, содержащего 120 г/т Sc, были выбраны следующие: концентрация Na_2CO_3 в исходном растворе выщелачивания – 2,0 М, Т:Ж=1:5, температура – 70°C, время выщелачивания – 120 мин. При этом барботаж углекислого газа проводили в начале каждой стадии выщелачивания в течение 20 мин. За это время рН карбонатного раствора снижался с 11,5 до 10–10,5, после чего проводили дальнейшее выщелачивание еще в течение 100 мин. Таким образом, суммарное время одного цикла выщелачивания составляло 120 мин.

В табл. 25 представлены данные по содержанию скандия в твердых остатках в соответствии с обозначениями, принятыми на схеме рис. 11. Как видно из данных табл. 25, при перекрестном токе (обработка КШ свежими порциями исходного 2,0 М раствора Na_2CO_3 на трех ступенях) остаточное содержание Sc в кеке составило 0,0052% или 52 гSc/т КШ. С учетом исходного содержания 120 гSc/т извлечение скандия в раствор составило 56,7%. На трех ступенях противоточного каскада извлечение составило 51,5% (конечное содержание скандия в кеке 0,0058% или 58 гSc/т), что несколько ниже, чем при перекрестном токе, но выше, чем на предыдущем двухступенчатом каскаде, табл. 24. Повышение выхода скандия в карбонатный раствор выщелачивания может быть связано и с более высоким содержанием скандия в исходном КШ и с изменением условий выщелачивания, в частности, с изменением режима сатурации пульпы. С нашей точки зрения, именно подбор условий карбонатного выщелачивания скандия из КШ при барботаже CO_2 , позволил достичь его извлечения более 50%, что в 2–3 раза выше, чем в известных работах [50, 57]. В результате проведения выщелачивания скандия из КШ, содержащего 120 гSc/т, были получены растворы с содержанием скандия 16–17 мг/л. Такие растворы позволяют получать более концентрированный по Sc ЧСК, что улучшает последующий этап его переработки с получением чистого оксида скандия. Эти данные также подтверждают двойственную роль углекислого газа в процессах карбонатного выщелачивания и указывают на

необходимость дальнейшей оптимизации всего процесса при подборе условий его проведения и состава исходной водной фазы.

3.6 Противоточное многоступенчатое выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами Na_2CO_3 при сатурации газообразным CO_2 и ультразвуковой обработке

Наряду с проведенными исследованиями трехступенчатых противоточных каскадов карбонатного выщелачивания Sc из КШ при сатурации CO_2 , был изучен процесс четырехступенчатого полупротивоточного выщелачивания при периодическом озвучивании пульпы УЗ с целью интенсификации всего процесса и снижения времени его проведения. Каждый цикл выщелачивания при обработке пульпы УЗ проводили в режиме: 10 мин обработки пульпы УЗ без сатурации, затем 20 мин перемешивания при барботаже CO_2 , без обработки УЗ при $85 \pm 2^\circ\text{C}$ и Т:Ж=1:10. Противоточную схему каскада осуществляли следующим образом: на первой ступени КШ выщелачивали свежим раствором 2,0 М карбоната натрия, твердую фазу отделяли от жидкой фильтрацией, промывали на фильтре 2,0 М раствором Na_2CO_3 . Фильтрат с промывными водами направляли на выщелачивание скандия из свежей порции КШ. В таком варианте проводили 4 последовательные ступени «насыщения» карбонатного раствора скандием, стадии 1–1, 2–1, 3–1, 4–1 в табл. 26. 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 в табл. 26. Исходные КШ содержали 0,012% скандия или 120 гSc/т. Обобщённые данные по выщелачиванию скандия из КШ при периодическом озвучивании пульпы УЗ представлены в табл. 26. Остаточное содержание скандия в кеке после 4–й ступени первого цикла выщелачивания составило 0,0037%, что соответствует степени извлечения Sc 59,1%. Степень извлечения, рассчитанная по сумме концентраций скандия в водной фазе после прохождения всех четырех ступеней, составила 54,1%.

Карбонатное выщелачивание скандия из КШ при сатурации и периодической обработке пульпы УЗ

| Стадия выщелач. | Объем р-ра Na ₂ CO ₃ мл | Масса влажного кека, г | Объем р-ра на промывку кека, мл | C _{Sc} , мг/л | P _{Sc} , по водн. фазе, % | C _{Sc} в кеке, % | P _{Sc} , по тв. фазе, % |
|--------------------|---|------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|--|---------------------------------|--|
| 1-1 | 150 | 34,53 | 20 | 6,50 | 53(54,1) | – | – |
| 1-2 | (130+20) | 29,84 | – | – | – | 0,0049 | 59,1 |
| 2-1 | (130+20) | 29,84 | 20 | 10,75 | 36(44,7) | – | – |
| 2-2 | (130+20) | 25,64 | – | – | – | 0,0053 | 55,8 |
| 3-1 | (130+20) | 27,28 | 20 | 15,00 | 35 | – | – |
| 3-2 | (130+20) | 28,56 | – | – | – | 0,0060 | 50,0 |
| 4-1 | (125+25) | 29,09 | 25 | 16,00 | 8 | – | – |
| 4-2 | (125+25) | 26,71 | – | – | – | 0,0076 | 36,7 |

Различие в этих двух расчетных величинах обусловлены неточностью учета объемов растворов, выделяемых на каждом этапе разделения твердой и жидкой фаз и промывки твердой фазы на фильтре. Концентрация скандия в насыщенном карбонатном растворе после четырех ступеней выщелачивания достигла 16 мг/л, что позволяет прогнозировать получение из такого раствора ЧСК с высоким содержанием скандия.

Таким образом, использование на стадии выщелачивания ультразвуковой интенсификации процесса позволяет повысить степень извлечения скандия из КШ до ~ 60%, т.е. на 10% по сравнению с выщелачиванием без УЗ интенсификации, хотя и несколько усложняет общую схему выщелачивания. Кроме того, проведенные исследования показали возможность повышения извлечения скандия при карбонатном выщелачивании КШ и сатурации пульпы с 17–20% до 60% от его содержания в исходных КШ при оптимизации условий выщелачивания, состава водной фазы и режима сатурации и УЗ обработки пульпы.

3.7 Карбонатное выщелачивание скандия из красного шлама в кавитаторе с соплом специальной конфигурации

Одним из вариантов интенсификации выщелачивания является использование кавитации при проведении процесса в специальных аппаратах, называемых кавитаторами, в которых создаются условия для образования интенсивной кавитации при прохождении через кавитатор жидкого потока пульпы. В качестве кавитатора в таких аппаратах используют сопла специальной конфигурации, при прохождении через которые потока пульпы создаются условия для протекания интенсивной кавитации [137]. За счет образования полостей в потоке жидкости и их схлопывания, повышения температуры в схлопывающихся полостях (локальных точках) до сотен градусов Цельсия, интенсивного перемешивания, приводящего к значительному обновлению поверхности твердых частиц пульпы, наблюдается интенсификация выщелачивания

целевого компонента в выщелачивающий раствор и повышение степени его извлечения из твердой фазы.

В качестве такого аппарата–кавитатора, рис. 12, был использован реактор с мешалкой и электронагревом пульпы, соединенный с насосом, перекачивающим поток пульпы, и трубой с вмонтированным в нее соплом специальной конфигурации, через которое протекающая пульпа возвращается в реактор. При прохождении потока пульпы через сопло–кавитатор в ней создаются высокой плотности кавитационные эффекты, которые и приводят, в конечном итоге, к интенсификации всего процесса выщелачивания целевого компонента.



Рис. 12. Аппарат–кавитатор с соплом специальной конфигурации для интенсификации процесса выщелачивания скандия из КШ

В настоящей работе описанный выше аппарат–кавитатор был использован для интенсификации процессов карбонатного выщелачивания

скандия из КШ при оптимальных условиях, разработанных в предыдущих разделах. С учетом объема реактора, составляющего 90 л, необходимости заполнения реактора не менее, чем на 50%, исследования процесса выщелачивания в таком реакторе проводили на партиях КШ, составлявших 2–10 кг.

Выщелачивание скандия из 1,6 кг воздушно–сухого, размолотого и просеянного через сито КШ, содержащего 120 гSc/т, проводили 24 л водного 200 г/л (1,9 М) раствора Na_2CO_3 при Т:Ж=1:15 при температуре выщелачивания 65–70°C. Процесс выщелачивания осуществляли следующим образом: в реактор загружали 20 л дистиллированной воды, включали перемешивание и нагрев и доводили температуру воды до 65°C за 55 мин. Средняя скорость подъема температуры при выводе аппарата-кавитатора на температурный режим выщелачивания составила 0,8°C/мин. Затем при работающей мешалке в реактор загружали порционно 4,8 кг Na_2CO_3 , квалификации «хч» и продолжали перемешивание до полного растворения карбоната натрия и нагрев для поддержания температуры в реакторе на уровне 65–70°C. С учетом инерционности нагревательного блока аппарата-кавитатора температура во время всего процесса изменялась в пределах 5°C от 65 до 70°C. После полного растворения карбоната натрия включали барботаж CO_2 , который осуществляли в течение 20 мин. Расход CO_2 составлял 40 л/час. Затем, не выключая перемешивание механической мешалкой и барботаж CO_2 , включали насос для перекачки пульпы из реактора через кавитационное сопло в реактор и небольшими порциями загружали 1,6 кг КШ. Поскольку в КШ есть некоторое количество натриевой щелочи, для избежания увеличения величины рН карбонатного раствора барботаж CO_2 проводили еще в течении 15 минут после загрузки с дополнительным контролем рН пульпы. Время проведения выщелачивания при температуре 65–70°C и непрерывной прокачки пульпы через сопло составило 120 мин, после чего прокачка через сопло была остановлена, нагрев отключен, а аппарат–кавитатор выведен в режим слива пульпы в

промежуточную емкость. За время слива пульпы (5–10 мин) произошло охлаждение пульпы до ~50–55°C. Из промежуточной емкости пульпу направляли на фильтрование на воронке Бюхнера. Сразу же после начала слива пульпы была отобрана проба в объеме ~ 300 мл, твердая фаза отфильтрована на воронке Бюхнера, промыта 100 мл горячего 1,9 М раствора Na₂CO₃, 100 мл горячей дистиллированной воды и высушена на воздухе в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 4–х часов. Высушенный кек был направлен на анализ на содержание скандия. Фильтрат после отделения от твердой фазы был охлажден до комнатной температуры. При охлаждении из него выпал белый кристаллический осадок бикарбоната натрия. Для предотвращения выпадения осадка фильтрат был снова нагрет до 70°C, разбавлен в 3 раза дистиллированной водой и охлажден до комнатной температуры. Выделения бикарбоната натрия из разбавленного фильтрата при охлаждении не наблюдали. Полученный таким образом фильтрат был проанализирован на содержание в нем скандия. По данным анализов фильтрата и воздушно–сухого кека были рассчитаны степени извлечения скандия в раствор выщелачивания из КШ. Результаты расчетов представлены в табл. 27.

Таблица 27

Степень извлечения скандия из КШ при выщелачивании
1,9 М раствором Na₂CO₃ и периодической сатурации пульпы в
аппарате–кавитаторе при 65–70°C

| 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 |

Основная масса пульпы в горячем состоянии была отфильтрована на воронке Бюхнера, а полученный кек промыт на фильтре 2 л горячей воды и высушен на воздухе при комнатной температуре. Суммарная масса кека

составила 1,56 кг. Фильтрат был объединен с промывными водами и разбавлен 10 л горячей дистиллированной воды для предотвращения выпадения осадка NaHCO_3 после охлаждения до комнатной температуры. Объем полученного таким образом карбонатного раствора скандия (концентрация 3,7 мг/л) составил 36 л.

Полученные результаты показали, что степень извлечения скандия из КШ при карбонатном выщелачивании в аппарате–кавитаторе сравнима с извлечением при УЗ воздействии на пульпу и лежит в пределах 60%. В то же время, такое извлечение в аппарате-кавитаторе достигается за одну ступень выщелачивания, а при УЗ интенсификации – за 3–4 ступени полупротивотока. Выбранное время обработки пульпы в кавитаторе составило 120 минут. При таком времени обработки пульпы в реакторе с УЗ озвучиванием степень извлечения скандия из КШ снижается на 10–30% из-за вторичного осадкообразования. Этого, по–видимому, не происходит в аппарате-кавитаторе, или скорость вторичного осадкообразования в нем мала. Исходя из наблюдаемых результатов, можно сделать вывод о том, что, в отличие от УЗ обработки, кавитационная обработка не ускоряет процесс гидролитической полимеризации, приводящий к выделению скандия из карбонатного раствора в осадок.

3.8 Выделение скандия из карбонатных растворов в черновой концентрат

Осаждение ЧСК из растворов карбонатного выщелачивания КШ подробно описано в [4, с. 245–250]. Для осаждения скандия проводят гидролиз его карбонатных соединений в присутствии избытка щелочи NaOH при повышенной температуре (95–100°C) и при добавлении в раствор цинката натрия как соосадителя. Для полноты выделения скандия в ЧСК необходимо оптимизировать как подачу щелочи, так и цинката натрия. Лучшие результаты достигаются при кипячении исходного раствора для более эффективного удаления карбонатных/бикарбонатных групп.

Эта методика была апробирована для получения ЧСК из растворов, полученных нами при карбонатном выщелачивании скандия из образцов КШ в различных условиях, в том числе при выщелачивании скандия в кавитаторе.

Для приготовления водного щелочного раствора цинката натрия к 50 мл 5 М водного раствора NaOH добавляли при перемешивании 1,296 г кристаллической соли $Zn_5CO_3(OH)_2 \cdot H_2O$ и выдерживали смесь до полного растворения твердой фазы в водном растворе щелочи. Навеску соли цинка, равную 1,296 г, рассчитывали исходя из 50 кратного мольного избытка цинка по отношению к скандию, содержащемуся в 1800 мл раствора. После выщелачивания исходная концентрация скандия в растворе составляла 10 мг/л.

Осаждение скандия в ЧСК проводили по следующей методике. Отфильтрованный карбонатный раствор помещали в трехгорлую круглодонную колбу емкостью 4,0 л, нагревали содержимое до температуры кипения $\sim 120^\circ\text{C}$, выдерживали при кипячении и медленном перемешивании в течение 1 часа. После выдержки скорость перемешивания увеличивали и добавляли около 10 г твердого гидроксида натрия до $\text{pH} \sim 13$, затем в колбу добавляли 50 мл раствора цинка в 5 М NaOH и выдерживали при перемешивании еще 60 мин, после чего нагрев отключали, а колбу и её содержимое охлаждали до комнатной температуры. При охлаждении наблюдали образование осадка ЧСК, который отделяли от маточника центрифугированием при 1500 об/мин. в течение 10 мин, после чего его высушивали при 100°C в течение 2-х часов и анализировали на содержание скандия и некоторых других примесей. Маточный раствор после центрифугирования также анализировали на содержание в нем скандия, которое составило 0,14 мг/л.

Количественный расход реагентов:

Объем карбонатного раствора на осаждение ЧСК – 1800 мл

Содержание скандия в растворе – 10 мг/л

Масса твердого NaOH для создания pH~13 – 10 г

Объем раствора цинка на осаждение – 50 мл.

Масса сухого ЧСК полученного из 1800 мл раствора – 2,232 г.

Содержание скандия и некоторых других компонентов в ЧСК представлено в табл. 28.

Таблица 28

Содержание скандия и примесей в ЧСК

| № п/п | Компонент | Содержание, % |
|-------|------------------|---------------|
| 1 | Sc | 0,8 |
| 2 | Zn | 14,3 |
| 3 | Zr | 2,7 |
| 4 | Ti | 2,3 |
| 5 | Al | 1,8 |
| 6 | Fe | 1,1 |
| 7 | Ca | 0,32 |
| 8 | Mg | 0,09 |
| 9 | SiO ₂ | 6,0 |

Полученные результаты по осаждению ЧСК подтверждают данные работы [4] и полноту выделения скандия в осадок. Поэтому в дальнейшем методика, описанная в [4], может быть использована для получения ЧСК из растворов карбонатного выщелачивания скандия из КШ.

Полученный ЧСК обрабатывали 1,0 М водным раствором NaOH для отмывки от цинка, алюминия и других растворимых в щелочах примесей. Обработку проводили при массовом соотношении Т:Ж=1:10, при комнатной температуре в фторопластовом стакане при постоянном перемешивании в течении 60 мин. После 2-х ступенчатой щелочной промывки, твердый остаток содержал 2,2% скандия.

Наряду с апробацией известной методики, были проведены опыты по осаждению скандия в ЧСК обычным кипячением раствора, содержащего 13 мг/л Sc, после добавления в него NaOH до pH~13 в течение 2-х часов. Остаточная концентрация Sc составила 7 мг/л. Эти данные свидетельствуют о необходимости введения в исходный раствор соосадителя, каковым является цинкат натрия. В работе [4] в качестве соосадителя рекомендуется также использование соединений алюминия. Однако их применение требует дополнительной проверки.

Таким образом, полное осаждение скандия из карбонатных растворов в ЧСК может быть проведено только в присутствии соосадителя при повышении pH раствора до ~ 13 и кипячении для более полного разложения карбонатных групп и удаления CO₂.

3.9. Заключение

Проведенные исследования по карбонатному выщелачиванию скандия из КШ позволили сделать ряд практических выводов, необходимых для эффективного осуществления этого процесса в промышленном масштабе. Извлечение скандия из КШ в карбонатные растворы не протекает в отсутствие протона угольной кислоты или в отсутствие сатурации карбонатной пульпы углекислым газом. Однако значительный избыток CO₂ при его барботаже через пульпу приводит к протеканию гидролитической полимеризации поливалентных элементов, таких как алюминий или скандий, в присутствии протона угольной кислоты и к выделению этих элементов во вторичные осадки. Вторичное осадкообразование приводит к снижению извлечения скандия в раствор, что в значительной степени снижает эффективность всего процесса. Управление условиями, приводящими к повышению выхода скандия из КШ, заключается в оптимизации состава выщелачивающего раствора по содержанию в нем карбоната и бикарбоната натрия и оптимизации режима сатурации пульпы углекислым газом. Эти условия не исключают вторичного осадкообразования, но позволяют

минимизировать переход скандия из карбонатного раствора в осадок. Для повышения извлечения скандия из КШ необходимо организовать 2–3–х ступенчатое противоточное выщелачивание в оптимальные по составу карбонатные растворы при выбранных условиях сатурации пульпы.

Процесс карбонатного выщелачивания скандия из КШ может быть интенсифицирован за счет периодического УЗ воздействия на пульпу или проведения выщелачивания в аппаратах–кавитаторах за счет кавитационного воздействия на пульпу. УЗ воздействие на пульпу приводит к ускорению выщелачивания скандия из твердой фазы, а также к ускорению гидролитической полимеризации скандия с алюминием и сосаждению во вторичные осадки. Для повышения эффективности выщелачивания скандия в присутствии УЗ необходимо отработать режимы озвучивания и агитационного перемешивания пульпы при сатурации CO_2 .

Выщелачивание в кавитаторах сопровождается интенсификацией непосредственно процесса карбонатного выщелачивания скандия из КШ, но не ускоряет гидролитическую полимеризацию и вторичное осадкообразование. Достигнутое в настоящей работе извлечение скандия из КШ при карбонатном выщелачивании составляет ~ 60%, что в 3–4 раза больше, чем в работах [50–57]. Очевидно, что дальнейшее повышение извлечения скандия из КШ может быть достигнуто при оптимизации процесса кавитационного выщелачивания в режимах противоточного проведения процесса на нескольких ступенях, а также нахождения условий удержания поливалентных элементов – алюминия и скандия в карбонатном растворе в течение всего необходимого времени выщелачивания.

Глава 4. Извлечение алюминия из красного шлама

Одним из подходов к комплексной переработке КШ, сформулированных в [10], является извлечение остаточного алюминия, содержание которого может достигать 14–16%. В работах Пягая [4, 10] изучено доизвлечение алюминия из КШ в щелочные растворы в присутствии оксида кальция при повышенном давлении и температуре 280°C. Показана возможность извлечения более 70% алюминия из КШ, но только в условиях автоклавного процесса и при температуре, на 30°C выше, чем в промышленных автоклавах по способу Байера [138]. Возможно, что при таких жестких условиях обработки КШ извлечение из них алюминия может оказаться экономически нерентабельным. В то же время, подход, основанный на комплексности переработки КШ, диктует необходимость выделения из них алюминия как целевого продукта.

С другой стороны, рассмотренные в главе 3 результаты по карбонатному выщелачиванию скандия, показали, что алюминий частично извлекается в карбонатные растворы совместно со скандием, но при сатурации пульпы CO_2 подвергается гидролитической полимеризации с образованием вторичного осадка, включающего в себя скандий. Этот процесс приводит к уменьшению извлечения скандия в карбонатные растворы, что снижает эффективность переработки КШ. Очевидно, что предварительное удаление алюминия из КШ способствовало бы более полному извлечению скандия при карбонатном выщелачивании КШ. Данные по составу КШ, приведенные в разделе 2, показывают, что в них содержится до 5% щелочи, преимущественно в форме NaOH , которая переходит в карбонатные соли при извлечении скандия в присутствии углекислого газа. В то же время остаточная щелочь может быть использована в качестве реагента при щелочном выщелачивании алюминия из КШ перед карбонатным извлечением скандия.

Исходя из этих соображений были проведены исследования по щелочному извлечению алюминия водными растворами NaOH в условиях

безавтоклавной обработки КШ при температурах, близких к температурам кипения исходных водных растворов. Эти исследования составили содержание настоящей главы.

4.1 Зависимость извлечения алюминия из красного шлама от концентрации NaOH

На первом этапе было изучено влияние концентрации гидроксида натрия в исходных водных растворах на степень извлечения алюминия из КШ. На рис. 13 представлены зависимости степени извлечения P_{Al} от времени проведения процесса при температуре 85°C для различных исходных концентраций NaOH в интервале 0,5 – 7,0 М.

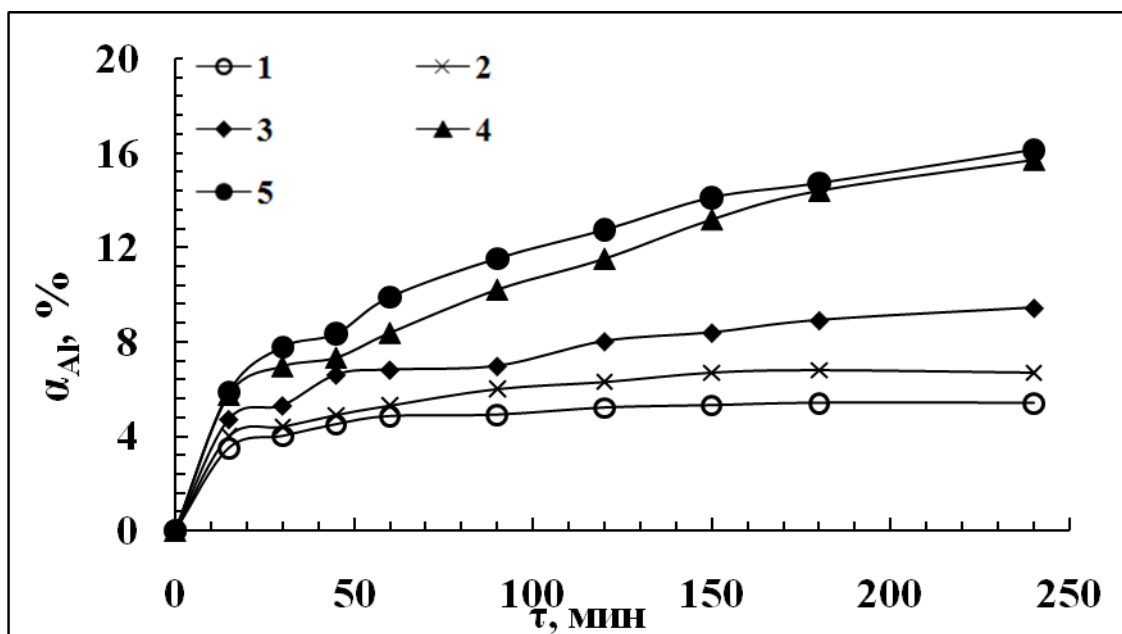


Рис. 13. Зависимости P_{Al} от времени при выщелачивании алюминия из КШ водными растворами NaOH при $85 \pm 2^{\circ}\text{C}$ и Т:Ж=1:5
1 – 0,5 М NaOH, 2 – 1,0 М NaOH, 3 – 2,0 М NaOH, 4 – 4,0 М NaOH,
5 – 7,0 М NaOH.

Полученные зависимости носят традиционный вид кривых с насыщением. Извлечение Al увеличивается от ~5 до ~16% с ростом исходной концентрации NaOH от 0,5 до 7,0 М. Невысокий выход алюминия в щелочные растворы может быть связан с относительно низкой температурой

выщелачивания. Поэтому на следующем этапе температура была повышена до 100°C.

На рис. 14. представлены зависимости извлечения Al из КШ от времени при 100-120°C для исходных концентраций гидроксида натрия 2,0-10,0 М. Повышение температуры приводит к росту степени извлечения алюминия в раствор за тот же период времени на ~ 4-7%, однако максимальное извлечение не превышает 17-18%, даже для 10,0 М растворов NaOH при 120°C.

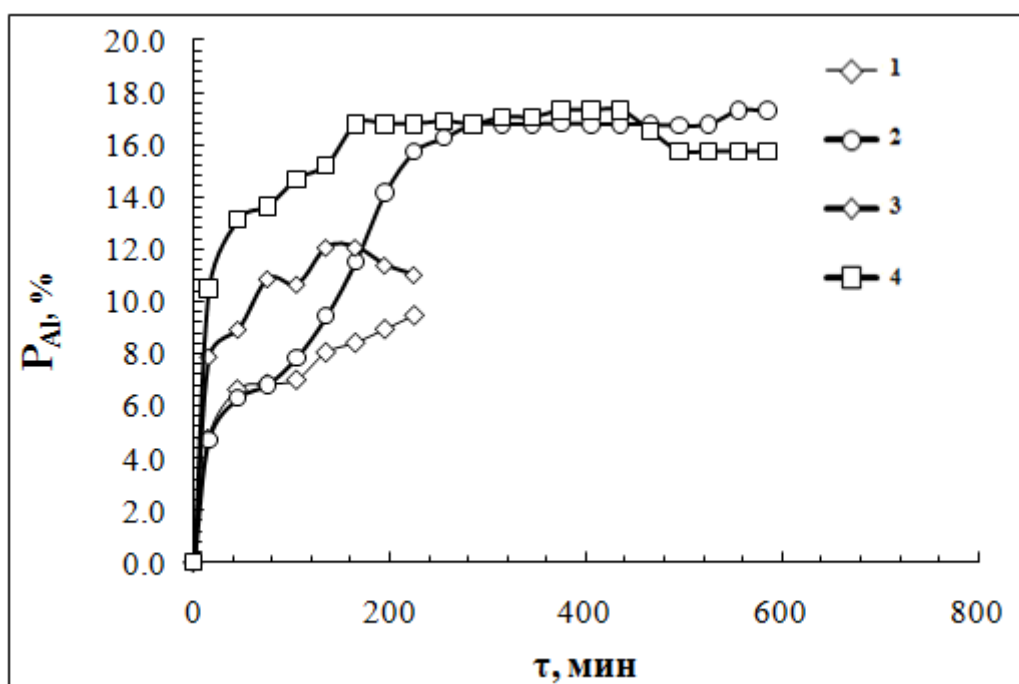


Рис. 14. Зависимости P_{Al} от времени при выщелачивании алюминия из КШ

водными растворами 2,0–7,0 М NaOH при 100±2°C,

1 – 2,0 М NaOH при 100±2°C,

2 – 7,0 М NaOH при 100±2°C,

3 – 4,0 М NaOH при 100±2°C,

4 – 10,0 М NaOH при 120±2°C и Т:Ж=1:5.

В то же время повышение концентрации щелочи до 7,0–10,0 М и температуры до 100–120°C приводит к появлению на кинетических кривых максимумов, которые указывают на выделение алюминия из растворов выщелачивания через некоторое время после начала процесса. Такое

поведение алюминия в данных системах может быть связано с вторичным осадкообразованием, протекающим при щелочном выщелачивании и приводящим к снижению концентрации алюминия в конечном растворе. Растворы с исходным содержанием 2,0–4,0 М NaOH устойчивы в течение всего процесса выщелачивания. В них не наблюдается снижение концентрации алюминия во времени за весь наблюдаемый период. Извлечение Al в 4,0 М раствор NaOH достигает тех же значений, что и в 10,0 М NaOH. Однако устойчивость его во времени выше, чем более концентрированного по щелочи раствора: за промежуток времени более 10 часов концентрация алюминия в 4,0 М растворе NaOH только возрастала до 17,3%, а для 10,0 М NaOH за промежуток времени от 6 до 10 часов снизилась с 17,3% до 15,7%.

4.2 Зависимость степени извлечения алюминия из красного шлама от числа ступеней выщелачивания

Достигнутое максимальное извлечение алюминия в зависимости от концентрации щелочи в исходном растворе и температуры выщелачивания составило ~17% от его исходного содержания в КШ. Для повышения извлечения было изучено двухстадийное выщелачивание с использованием 4,0 М растворов NaOH. На рис. 15 представлены две кинетические кривые извлечения алюминия из КШ, соответствующие первой стадии выщелачивания 10,0 М раствором NaOH при 120°C, а на второй стадии – 4,0 М раствором NaOH при 100°C. Проведение второй стадии в более мягких условиях обусловлено, как было показано выше, большей устойчивостью щелочных растворов выщелачивания алюминия из КШ во времени. Однако, как следует из рис. 15, кривая выщелачивания второй стадии также проходит через максимум, который наблюдается при еще меньшем времени протекания процесса.

Максимально достигаемое извлечение алюминия составило 4,5%. В результате двухстадийного выщелачивания алюминия из КШ при описанных

выше условиях максимальное извлечение при его суммировании в точках максимумов составило бы 21,8%. С учетом снижения концентрации алюминия в растворах, полученных на время окончания проведения процесса, извлечение составило 16,8%. Таким образом, 5% переведенного в щелочные растворы алюминия были потеряны в результате вторичного осадкообразования.

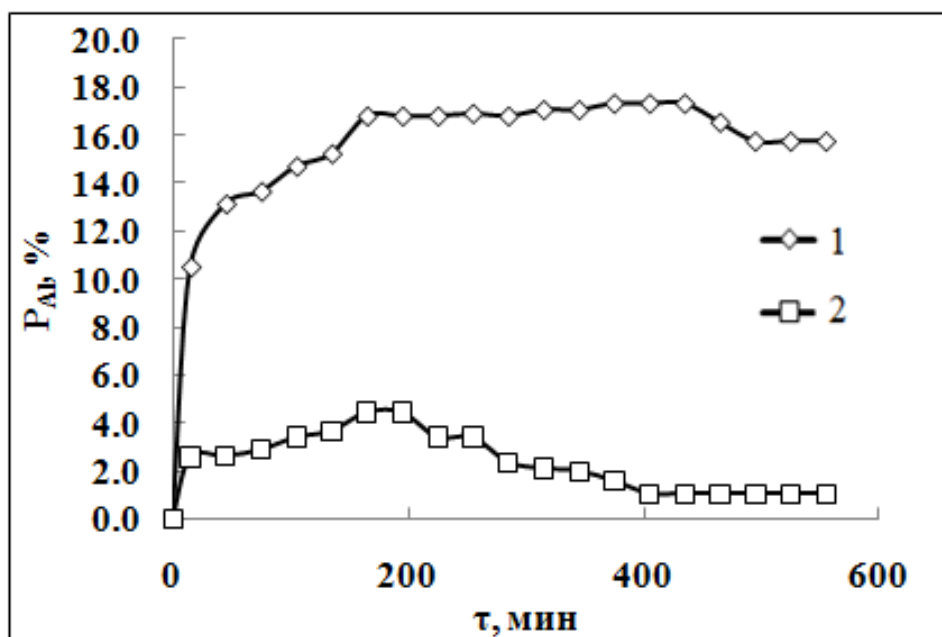


Рис. 15. Зависимости P_{Al} от времени при двухстадийном выщелачивании алюминия из КШ водными растворами NaOH при Т:Ж=1:5
1 – 10,0 М NaOH, $120 \pm 2^\circ\text{C}$; 2 – 4,0 М NaOH, $100 \pm 2^\circ\text{C}$,

Для снижения потерь алюминия за счет вторичного осадкообразования было проведено двухстадийное выщелачивание 3,5 М NaOH при 100°C , т.е. в условиях большей устойчивости алюминийсодержащих растворов. Кинетические кривые для каждой стадии представлены на рис. 16.

На первой стадии не наблюдается максимума в течение всего времени проведения процесса. Снижение концентрации щелочи до 3,5 М привело к снижению извлечения алюминия в раствор за тот же промежуток времени. Для второй стадии наблюдается образование максимума и последующее снижение содержания алюминия в щелочном растворе. Максимальное

извлечение Al в раствор по сумме двух стадий составило бы 15,7%, а извлечение, рассчитанное на время окончания проведения каждой из стадий – 12,8%.

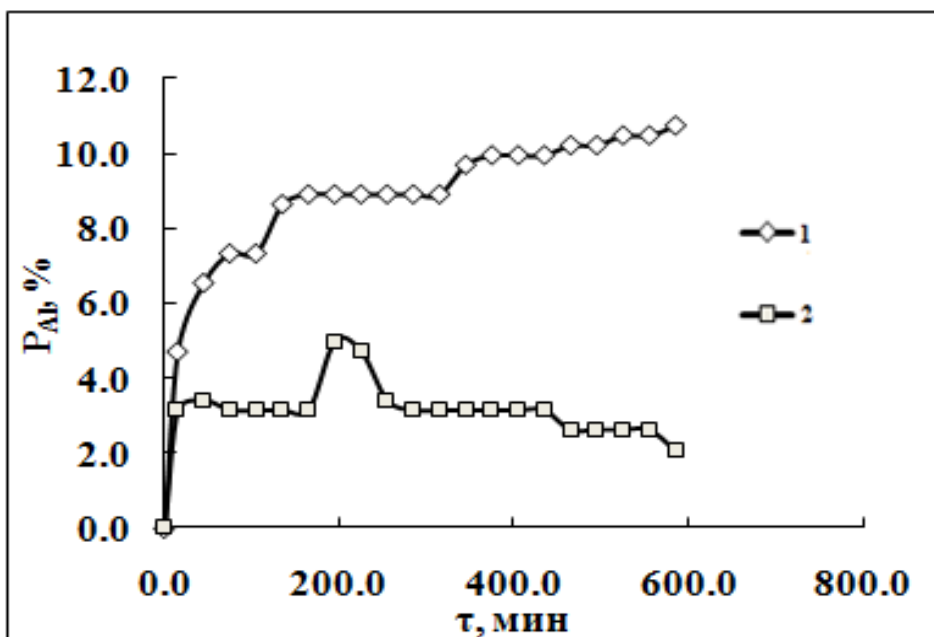


Рис. 16. Зависимости P_{Al} от времени при двухстадийном выщелачивании алюминия из КШ водными 3,5 М растворами NaOH при $100\pm 2^\circ\text{C}$, Т:Ж=1:5
1 – первая стадия; 2 – вторая стадия

Потери алюминия за счет вторичного осадкообразования достигли в этом случае 2,9%. Таким образом, в более мягких условиях выщелачивания алюминия из КШ достигаются меньшие его потери с вторичными осадками, но и общее суммарное извлечение также ниже, чем в более концентрированные растворы NaOH.

Полученные экспериментальные данные показали, что на второй стадии выщелачивания алюминия из КШ извлечение в щелочные растворы не превышает 5% от его исходного содержания, поэтому дальнейшее наращивание числа ступеней нецелесообразно. За две ступени извлечение Al в растворы достигает 20–22% при выбранных условиях проведения процесса. Однако протекание вторичного осадкообразования алюминия во времени снижает и этот, достаточно низкий показатель.

4.3 Влияние кремния на образование вторичных осадков алюминия

В главе 3 было рассмотрено осадкообразование скандия в присутствии макроколичеств алюминия за счет процесса гидролитической полимеризации, катализируемого протоном угольной кислоты.

При щелочном выщелачивании алюминия такой процесс не может быть реализован из-за отсутствия сатурации углекислым газом. Это вызывает необходимость поиска других причин образования вторичных осадков алюминия в щелочных растворах с КШ.

Одним из компонентов КШ, который также может переходить в щелочные растворы, является кремний, содержание которого может достигать 10–11% в пересчете на SiO_2 . Основное количество кремния в КШ связано в алюмосиликаты различного состава. В первую очередь это шамозит: сложный Fe^{3+} , Fe^{2+} – алюмосиликатный минерал состава $(3\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Его содержание может составлять 6,0–7,0% от общего кремния в КШ. Кремний в КШ также представлен каолинитом $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, содержание до 1,0–2,0%; гидрогранатами: Са–содержащие алюможелезистые, 4,0–6,0%, алюмосиликатные, 10,0–13,0 и бескальциевый гранат - бертирин $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3 (\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_3(\text{OH})_4$, канкринитом или На–цеолитом – $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot 0,5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 13,0–14,0%. Часть кремния может находиться в форме SiO_2 . Перечисленные алюмосиликаты не растворимы в воде и трудно поддаются выщелачиванию водными растворами щелочей. По-видимому, и алюминий, входящий в состав этих минералов, не поддается выщелачиванию в безавтоклавных условиях. Этим можно объяснить невысокое, не более 22% извлечение алюминия в щелочные растворы, достигнутое в рассмотренных выше условиях.

В то же время, определенная часть кремния может переходить в щелочные алюминатные растворы. В условиях температур, близких к температурам кипения водных растворов NaOH различной концентрации, перешедшие в растворы соединения кремния способны взаимодействовать с соединениями алюминия, образуя алюмосиликаты различного состава, в том

числе нерастворимые в щелочных водных растворах, например, состава $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [139]. Образование таких алюмосиликатов может являться причиной вторичного осадкообразования алюминия и выделения его из растворов выщелачивания.

Для подтверждения такой возможности было изучено поведение кремния при щелочном выщелачивании алюминия из КШ. Переход кремния в растворы при щелочном извлечении алюминия из КШ изучали на примере второй стадии выщелачивания 4,0 М водным раствором NaOH, соответствующей эксперименту, представленному на рис. 15. На рис. 17 приведены кинетические кривые извлечения кремния и, для сравнения, алюминия, в щелочные растворы при их совместном выщелачивании. Для обеих кривых наблюдаются максимумы, положение которых во времени совпадает.

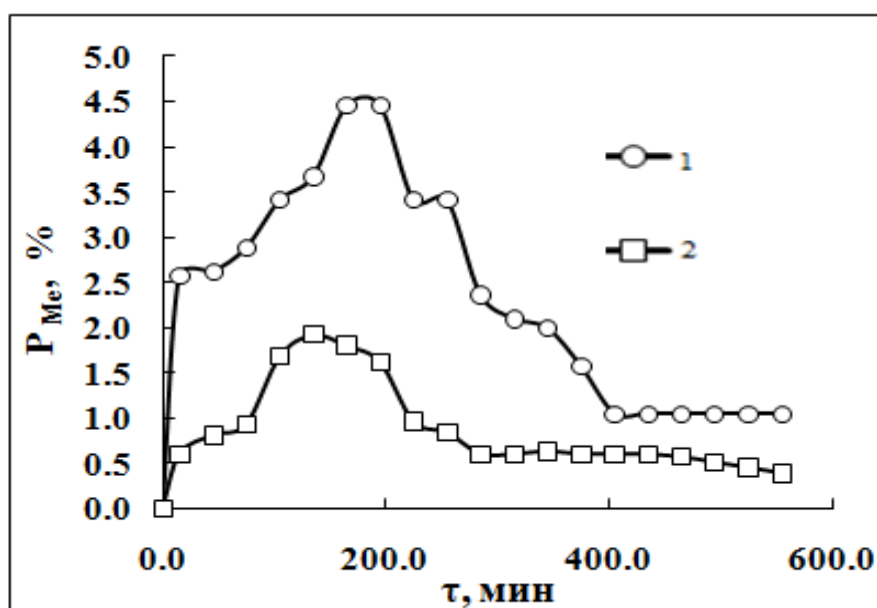


Рис. 17. Зависимости степеней извлечения Al (1) и Si (2) в 4,0 М раствор NaOH от времени при совместном выщелачивании из КШ при 100°C, Т:Ж=1:5

Кривые имеют симбатный ход, что указывает на процессы, в которых одновременно участвуют оба наблюдаемых элемента. Наиболее вероятная причина такого поведения кремния и алюминия при щелочном

выщелачивании, как уже было высказано выше, их химическое взаимодействие с образованием труднорастворимых в водных средах алюмосиликатов, которое приводит к вторичному осадкообразованию и снижению содержания обоих элементов в щелочном растворе.

Аналогичные результаты были получены и для других условий щелочного выщелачивания алюминия из КШ. В табл. 29 представлены данные по содержанию кремния в растворах выщелачивания алюминия 3,5 М растворами NaOH при 100°C на первой и второй ступенях.

Таблица 29

Зависимость C_{Si} от времени при выщелачивании из КШ
3,5 М водным раствором NaOH при 100±2°C, Т:Ж=1:5

| Время, мин | 15 | 45 | 105 | 165 | 255 | 315 | 345 | 375 | 405 |
|----------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| Первая ступень | | | | | | | | | |
| C_{Si} , г/л | 0,41 | 0,29 | 0,20 | 0,39 | 0,38 | 0,31 | 0,32 | 0,29 | 0,34 |
| Вторая ступень | | | | | | | | | |
| C_{Si} , г/л | 0,45 | 0,42 | 0,42 | 0,49 | 0,043 | 0,38 | 0,36 | 0,34 | 0,31 |

Более высокое содержание кремния на второй ступени от 0,38 до 0,49 г/л по Si подтверждает предположение об усилении вторичного осадкообразования в этом случае, что отражается в появлении характерного максимума на зависимости P_{Al} от времени для второй ступени, рис. 17.

Еще одним подтверждением высказанных предположений об образовании нерастворимых алюмосиликатов в процессах щелочного выщелачивания алюминия из КШ являются данные по распределению алюминия и кремния, представленные на рис. 18. В этом случае выщелачивание алюминия 7,0 М раствором NaOH проводили из КШ, прошедших предварительную механоактивацию в механоактиваторе Pulverisette 5 при отношении масс шары : проба = 10 : 1 в течение 30 мин. Предварительная механоактивация должна способствовать повышению выхода алюминия в раствор в процессе выщелачивания.

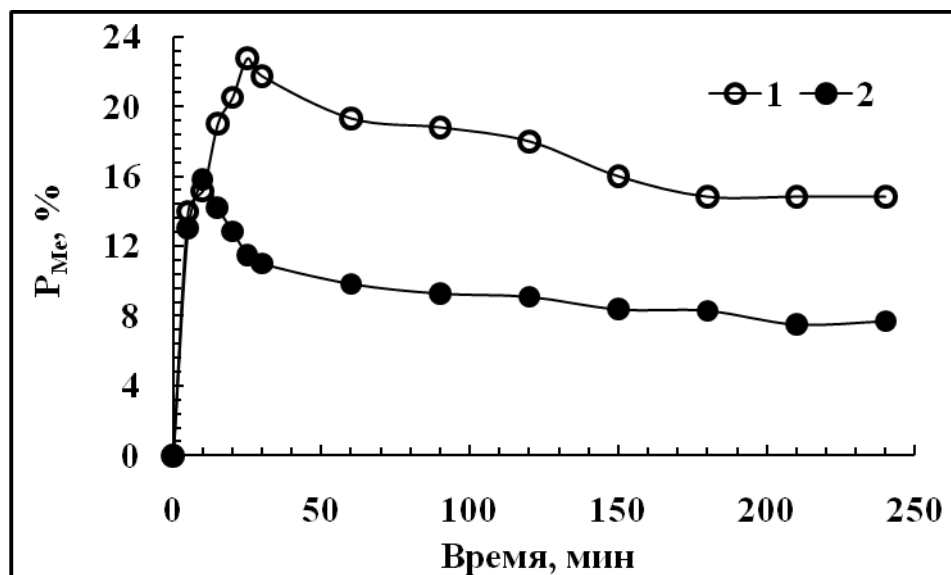


Рис. 18. Зависимость степеней извлечения Al (1) и Si (2) в 7,0 М NaOH от времени при выщелачивании механоактивированных КШ, 85°C, Т:Ж=1:5

Как и следовало ожидать, предварительная механоактивация КШ позволила значительно ускорить процесс выщелачивания алюминия по сравнению с таковым для неактивированных шламов, рис. 15. Степень извлечения Al более 22% была достигнута уже за 25 мин. Для неактивированных КШ за это время было достигнуто извлечение ~ 7,5%. В то же время, на кинетических кривых выщелачивания и алюминия, и кремния наблюдаются максимумы, положение которых различается во времени на 15 мин. После достижения максимального извлечения сначала кремния, а затем и алюминия, наблюдается симбатное снижение их содержания в растворе, обусловленное, по-видимому, образованием вторичных смешанных осадков, предположительно нерастворимых алюмосиликатов. Сложность отделения вторичных осадков от КШ, обусловленная перемешиванием пульпы в процессе выщелачивания, не позволила выделить их для проведения химического анализа для определения состава вторичных осадков. В то же время, рассмотренное поведение кремния и алюминия при их совместном щелочном выщелачивании подтверждает высказанные выше предположения о причинах вторичного осадкообразования.

4.4 Влияние ультразвуковой обработки на щелочное выщелачивание алюминия из красного шлама

Рассмотренное в разделе 4.3 щелочное выщелачивание из механоактивированных образцов КШ показало возможность интенсификации этого процесса. Как было показано выше, механический размол КШ в Pulverisette 5 стальными шарами, позволил снизить время выщелачивания алюминия с нескольких часов до 25–30 мин и достигнуть максимального извлечения в ~ 22%. Можно полагать, что одним из факторов, приводящих к снижению времени выщелачивания алюминия в раствор является дополнительный размол КШ и повышение поверхности порошка, что ускоряет процесс в целом.

Наряду с механоактивированием КШ были изучены и другие методы интенсификации выщелачивания алюминия, в частности, озвучивание пульпы УЗ. Как было показано в главе 3, использование УЗ для извлечения скандия при карбонатном выщелачивании оказывает значительный положительный эффект. Однако, как оказалось, УЗ воздействие на пульпу ускоряет не только извлечение скандия в раствор, но и его гидролитическую полимеризацию и вторичное осадкообразование.

В табл. 30 представлены данные по извлечению алюминия и кремния из КШ в 4,0 М водный раствор NaOH при 100°C при озвучивании пульпы УЗ в течение 5 мин. При длительности выщелачивания в течение 6 часов в водный раствор перешло всего 8,9% алюминия и 0,04% кремния. По сравнению с извлечением в предыдущих экспериментах, особенно из механоактивированных КШ, извлечение при озвучивании пульпы УЗ чрезвычайно низкое. Объяснение наблюдаемому поведению и алюминия, и кремния может быть дано только в предположении ускорения в присутствии УЗ реакции взаимодействия кремния и алюминия с образованием нерастворимых алюмосиликатов. Действительно, содержание кремния через 30 мин проведения процесса в растворах составляет 0,06%. В последующие 450 мин оно уменьшается в пределах от 0,06 до 0,04%. За это же время

извлечение алюминия в раствор повышается с 3,1% до 8,9%, что также значительно меньше, чем в отсутствие УЗ, рис. 16.

Таблица 30

Зависимость извлечения Al и Si из КШ в 4,0 М раствор NaOH от времени при УЗ воздействии в течение 5 мин, 100°C, Т:Ж=1:5

| № п/п | Время, мин | P _{Si} , % | P _{Al} , % |
|-------|------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 30 | 0,06 | 3,15 |
| 3 | 60 | 0,05 | 3,15 |
| 4 | 90 | 0,05 | 3,93 |
| 5 | 120 | 0,04 | 4,72 |
| 6 | 150 | 0,08 | 4,72 |
| 7 | 180 | 0,04 | 5,24 |
| 8 | 210 | 0,06 | 5,24 |
| 9 | 240 | 0,04 | 5,24 |
| 10 | 270 | 0,03 | 5,24 |
| 11 | 300 | 0,04 | 5,24 |
| 12 | 330 | 0,05 | 5,77 |
| 13 | 360 | 0,04 | 6,55 |
| 14 | 390 | 0,05 | 8,13 |
| 15 | 420 | 0,05 | 8,91 |
| 16 | 450 | 0,05 | 8,91 |
| 17 | 480 | 0,04 | 8,91 |

Можно полагать, что в первые минуты под воздействием УЗ в раствор переходит большая часть кремния и алюминия, которые взаимодействуют между собой с образованием нерастворимых алюмосиликатов и выводятся из раствора в виде вторичных осадков. Дальнейшее проведение процесса выщелачивания приводит к переходу в раствор только оставшейся части

растворимого алюминия. Кремний не переходит в раствор, т.к. его остаточное содержание в щелочном растворе практически не изменяется, а величина P_{Si} составляет 0,04–0,05%. Все это подтверждает ускорение реакций вторичного осадкообразования алюминия и кремния при обработке пульпы УЗ, которое приводит к потерям алюминия при щелочном выщелачивании из КШ в форме нерастворимых в водном растворе алюмосиликатов.

Таким образом, как и в случае с карбонатным выщелачиванием скандия из КШ, ультразвуковое воздействие на пульпу при щелочном выщелачивании алюминия интенсифицирует не только процессы перевода алюминия и кремния в раствор, но и реакции вторичного осадкообразования, выводящие алюминий и кремний из раствора.

4.5 Щелочное извлечение алюминия из спеков красного шлама с гидроксидом натрия

Для повышения извлечения алюминия из КШ при щелочном выщелачивании было предложено проводить предварительное спекание КШ с твердым гидроксидом или карбонатом натрия. Такое спекание может приводить к протеканию твердофазных реакций разложения прочных алюмосиликатных минералов с образованием соединений алюминия, легко растворимых в щелочных водных растворах.

На первом этапе исследований проводили спекание с NaOH в интервале температур от 350 до 550°C в течение 1 часа при расходе щелочи 25% от исходного количества КШ. После окончания спекания пробы охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры и выщелачивали алюминий водой при 100°C и Т:Ж=1:10. В табл. 31 представлены обобщенные данные по извлечению алюминия в водные щелочные растворы в зависимости от времени выщелачивания.

Анализ данных табл. 31 показал, что степень извлечения алюминия из спеков с гидроксидом натрия при выщелачивании водой не превышает

17,3%, что соответствует извлечению в 4,0 М растворы NaOH при 100°C и Т:Ж=1:5, но за более длительное время, порядка 5 часов.

Таблица 31

Извлечение Al из спеков КШ с 25% NaOH при выщелачивании водой
при 100°C и Т:Ж=1:10

| Время, мин | Температура спекания, °С | | | | |
|---------------|--|-------|-------|-------|-------|
| | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 |
| | Степень извлечения алюминия, P _{Al} , % | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 7,86 | 6,82 | 13,63 | 16,78 | 14,16 |
| 30 | 8,39 | 11,01 | 13,63 | 17,30 | 16,78 |
| 60 | 6,82 | 11,54 | 13,11 | 11,54 | 14,16 |
| 120 | 9,44 | 7,86 | 16,78 | 15,21 | 13,11 |

Все полученные зависимости степени извлечения алюминия от времени проходят через максимум в районе 30 мин, после которого содержание алюминия в водном растворе падает. С учетом высказанных выше предположений, это падение обусловлено, по-видимому, образованием нерастворимых алюмосиликатов с кремнием и выводом алюминия во вторичные осадки. С ростом температуры спекания от 350 до 500°C наблюдается рост степени извлечения алюминия на восходящей к максимуму ветви кинетической кривой. Дальнейшее увеличение температуры спекания до 550°C приводит к снижению выхода алюминия в раствор при выщелачивании.

Таким образом, спекание КШ с твердым NaOH и последующим выщелачиванием спека водой при 100°C не приводит к увеличению извлечения алюминия из КШ, но снижает время максимального перевода алюминия в раствор до ~ 30 мин. При выщелачивании алюминия водой из

спеков наблюдается характерное образование вторичных осадков, снижающее извлечение алюминия в раствор.

На втором этапе исследований было проведено выщелачивание алюминия из спеков КШ с 25% твердого NaOH при различных температурах спекания водным 4,0 М раствором NaOH при тех же условиях. Обобщенные данные по извлечению алюминия в водные растворы NaOH представлены в табл. 32.

Таблица 32

Извлечение Al из спеков КШ с 25% NaOH при выщелачивании
4,0 М водным раствором NaOH при 100°C и Т:Ж=1:10

| Время, мин | Температура спекания, °С | | | | |
|---------------|--|-------|-------|-------|-------|
| | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 |
| | Степень извлечения алюминия, P _{Al} , % | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 8,39 | 16,78 | 22,55 | 20,45 | 23,59 |
| 30 | 12,06 | 18,88 | 24,64 | 23,59 | 24,64 |
| 60 | 11,01 | 18,88 | 25,17 | 24,12 | 14,68 |
| 120 | 12,58 | 20,45 | 24,12 | 24,12 | 8,39 |

Выщелачивание алюминия из спеков КШ с NaOH водным раствором 4,0 М NaOH повышает его извлечение до более 25% по сравнению с использованием воды. Не наблюдается также четких максимумов на зависимостях степени извлечения Al от времени для спеков, полученных при температурах от 350 до 500°C. Выраженный максимум на 30 мин выщелачивания наблюдается только для спека, полученного при 550°C. В этом случае потери от вторичного осадкообразования составили 15,2%, что свидетельствует о наиболее высоком одновременном извлечении кремния в такой раствор и образовании нерастворимых алюмосиликатов в большем количестве. В целом можно констатировать, что спекание КШ с NaOH в

интервале температур 400–550°C и последующим выщелачиванием водными растворами NaOH способствует росту извлечения алюминия из КШ до 25%. Эти данные подтверждают протекание реакций разложения алюмосиликатных минералов, входящих в состав КШ, в процессе твердофазного спекания с щелочами.

Данные табл. 32 показали, что с ростом температуры спекания степень извлечения алюминия увеличивается до ~ 24% за первые 30 мин выщелачивания. В этой связи было изучено извлечение алюминия водой из спеков КШ с различным количеством твердого NaOH, полученных при температуре спекания 900°C и времени спекания 1 час. Данные по выщелачиванию алюминия из таких спеков водой представлены в табл. 33.

Таблица 33

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 |

Повышение температуры спекания до 900°C привело к еще большему росту извлечения алюминия в раствор даже при выщелачивании водой, табл. 33. Извлечение алюминия увеличивается также с ростом количества NaOH, взятого на спекание с КШ. Максимальное достигнутое извлечение составило ~ 30%. В то же время, на кривых выщелачивания наблюдаются выраженные максимумы, что указывает на протекание во всех

рассмотренных случаях процессов вторичного осадкообразования. Потери алюминия за 120 мин выщелачивания для двух последних спеков с 20% и 25% NaOH составили 3,14% и 4,2%, соответственно. Эти потери значительно ниже, чем в случае выщелачивания спеков, полученных спеканием при 550°C, водным раствором NaOH, табл. 32, что свидетельствует о большей интенсивности образования вторичных осадков в более щелочных растворах. По-видимому, это связано с увеличением извлечения кремния в более концентрированные растворы NaOH.

Таким образом, спекание КШ с твердыми щелочами способствует увеличению извлечения алюминия из КШ как водой, так и, в большей степени, водными растворами NaOH. Спекание КШ при 400–550°C приводит к повышению извлечения алюминия до 30% в водные растворы NaOH, а при 900°C до той же величины – в воду. Выщелачивание алюминия из спеков водой при прочих равных условиях сопровождается меньшими потерями алюминия с вторичными осадками, чем выщелачивание водными растворами NaOH.

4.6 Щелочное извлечение алюминия из спеков красного шлама с карбонатом натрия

Наряду со спеканием КШ с твердым гидроксидом натрия было фрагментарно изучено спекание с карбонатом натрия, который образуется в значительных количествах при карбонатном выщелачивании скандия из КШ. Спекание КШ с твердым Na_2CO_3 проводили при 900°C в течение 1 часа, после чего выщелачивали алюминий из полученных спеков водой при 100°C, Т:Ж=1:10 в течение 120 мин. Полученные данные представлены в табл. 34. Как следует из этих данных, эффективность выщелачивания алюминия из спеков КШ с карбонатом натрия, полученных при 900°C, несколько ниже, чем из спеков с гидроксидом натрия в тех же условиях. Максимальное извлечение алюминия из спеков с Na_2CO_3 составило 25,7% (из спека с NaOH в тех же условиях 30,4%). Потери алюминия с вторичными осадками для

этой серии составили 3,7%, по сравнению с 4,2% для спеков с NaOH. Это свидетельствует о том, что спекание с Na₂CO₃ протекает с меньшим воздействием на разложение алюмосиликатов, присутствующих в КШ, что приводит к меньшему извлечению кремния в раствор и снижению вторичного осадкообразования за счет нерастворимых алюмосиликатов, образующихся в растворах выщелачивания.

Таблица 34

Извлечение Al из спеков КШ с Na₂CO₃, полученных при 900°С при выщелачивании водой при 100°С и Т:Ж=1:10

| Время, мин | Количество Na ₂ CO ₃ , взятое на спекание, % | | |
|------------|--|-------|-------|
| | 15 | 20 | 25 |
| | Степень извлечения алюминия, P _{Al} , % | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 5,77 | 13,63 | 15,73 |
| 30 | 14,68 | 22,02 | 25,69 |
| 60 | 18,35 | 23,07 | 23,07 |
| 120 | 17,83 | 19,92 | 22,02 |

В общем случае, спекание с карбонатом натрия, также как и спекание с гидроксидом натрия приводит к росту извлечения алюминия в растворы при последующем выщелачивании водой или щелочными растворами. Для оптимизации извлечения алюминия из КШ после спекания с карбонатом или бикарбонатом натрия необходимо проведение дополнительных исследований в этом направлении.

4.7 Выделение алюминия из растворов выщелачивания

При извлечении алюминия из КШ или спеков КШ с гидроксидом или карбонатом натрия образуются щелочные растворы, содержащие 0,5–3,0 г/л Al в зависимости от условий выщелачивания. Учитывая значительный объем

таких растворов (обычное значение Т:Ж при выщелачивании составляло 1:5), возникает проблема их переработки с выделением из них алюминия для последующего использования в виде каких-либо кондиционных соединений, либо возврата в основной цикл Байеровского процесса.

С учетом результатов, полученных в разделе 3.6, для выделения алюминия из щелочных растворов было предложено проводить их сатурацию CO_2 , способствующую гидролитической полимеризации карбонатных соединений алюминия и выделению их в осадок. Образующиеся после осаждения алюминия карбонатные растворы могут быть использованы на последующей стадии карбонатного выщелачивания скандия или регенерированы в щелочные растворы обработкой гидроксидом кальция с выделением в осадок карбоната кальция.

В разделе 3.1 на рис. 7 представлены экспериментальные данные по осаждению алюминия из водного 4,0 М NaOH раствора выщелачивания алюминия из КШ, содержащего 0,61 г/л Al. Как было показано в этом разделе, кривые осаждения алюминия при барботаже через растворы CO_2 , характеризуются начальным участком, на котором не происходит изменение концентрации алюминия во времени, и который связан с нейтрализацией гидроксида натрия угольной кислотой с образованием карбоната и/или бикарбоната натрия. После этого начинается осаждение алюминия, причем, чем выше расход углекислого газа, тем меньше время необходимо затратить на полное его осаждение. Необходимо отметить, что предложенный вариант осаждения алюминия из щелочных, а фактически из карбонатных растворов, позволяет практически полностью выделять его в осадок. Остаточная концентрация Al при осаждении в условиях описанного выше эксперимента, была ниже уровня обнаружения его использованным в работе аналитическим методом [140].

Значительный интерес представляет определение состава и химической формы образующегося осадка алюминия. В соответствии с уравнениями 16–22 гидролитической полимеризации, раздел 3.1, алюминий может находиться

в форме оксикарбоната состава $\text{Al}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$. Возможны и другие формы нахождения алюминия, например, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$, AlOOH , $\text{AlOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ [141–144].

Для определения химической формы нахождения алюминия в осадках был получен спектр РФА гидrolитического осадка, представленный на рис 19. Значительное уширение всех сигналов спектра свидетельствует о высокой степени аморфизации осадка.

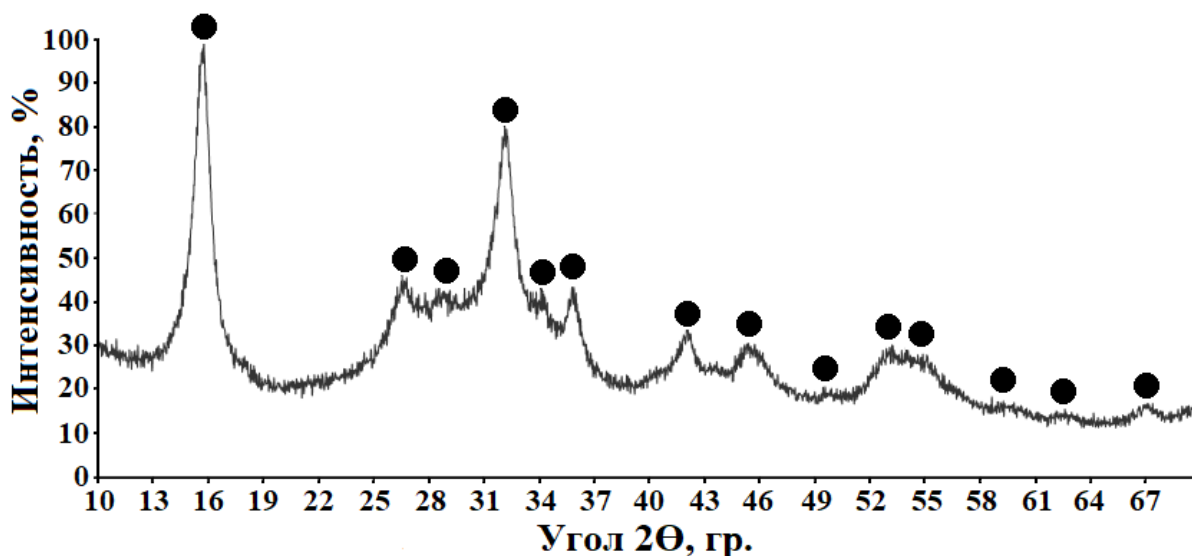


Рис. 19. Спектр РФА осадка, полученного при осаждении Al из водного раствора, содержащего 0,61 г/л Al и 4,0 М NaOH при барботаже CO_2 ; расход CO_2 – 1,5 л/мин.

● - Давсонит (Dawsonite) $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$, JCPDS карта № 45–1359.

Результаты РФА указывают о наличии только одной рентгеноаморфной фазы в составе осадка, соответствующей, согласно данным кристаллографической базы JCPDS, карта № 45–1359, гидроалюмокарбонату натрия – $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$. В тоже время фазы, относящиеся к $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH , $\text{AlOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ не обнаружены.

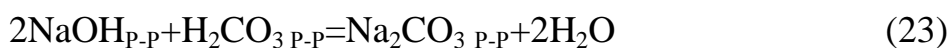
Известно [141], что $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ образуется при карбонизации алюминатных растворов и взаимодействии гидроксидов алюминия с бикарбонатными растворами. При гидrolитическом разложении $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ получается псевдобемит ($\text{AlOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) и аморфный $\text{Al}(\text{OH})_3$.

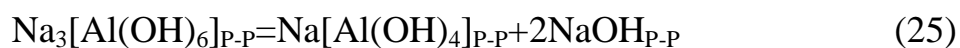
Продуктом взаимодействия гидраргиллита ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) с водными растворами NaHCO_3 в автоклаве при $100\text{--}200^\circ\text{C}$ в течение $1\text{--}2$ ч является $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$, причем полнота взаимодействия достигается только при избытке NaHCO_3 [142].

В работе [143] было установлено, что образование Al(OH)_3 при карбонизации алюминатных растворов проходит через стадию образования $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ являющегося первичным продуктом, который взаимодействует с NaOH и $\text{Na[Al(OH)}_4\text{]}$ в растворе с образованием твердого Al(OH)_3 . Выход $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ и Al(OH)_3 в составе твердых продуктов зависит от условий карбонизации. При этом с повышением температуры выход $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ существенно возрастает. С увеличением скорости пропускания газообразного CO_2 , выход $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ может значительно превышать количество Al(OH)_3 . Уменьшение скорости подачи газообразного CO_2 позволяет выделять из алюминатного раствора преимущественно Al(OH)_3 даже при высокой температуре.

Таким образом, насыщение системы газообразным CO_2 в условиях высоких скоростей и длительности пропускания газообразного CO_2 приводит к образованию $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$, в то время как Al(OH)_3 в таких условиях практически не образуется, что подтверждается результатами РФА продуктов карбонизации, рис. 19.

Процесс выделения алюминия из растворов после обработки КШ растворами NaOH включает следующие основные стадии: 1-я стадия или начальный период карбонизации – нейтрализация свободного NaOH (преодоление буферной ёмкости раствора или индукционный период), в результате чего происходит образование Na_2CO_3 , NaHCO_3 и увеличение их концентрации в растворе. На этой стадии не происходит образования твердых продуктов Al(OH)_3 и $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$. На данной стадии происходит химическое взаимодействие газообразного CO_2 в растворе с NaOH :



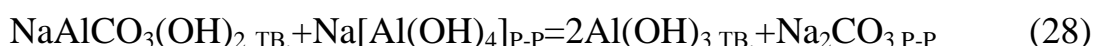


2-я стадия связана с формированием рентгеноаморфной твердой фазы. В результате связывания NaOH, равновесие в растворе, в соответствии с реакцией (25), смещается в сторону образования Na[Al(OH)₄] и начинается его карбонизация с образованием гидроалюмокарбоната натрия:



В работе [144] было установлено, что при pH водной фазы ниже 10 и увеличения в ней концентрации ионов HCO₃⁻ происходит образование алюмокарбонатов щелочных металлов состава (Na⁺, K⁺)₂·Al₂O₃·2CO₂·2H₂O.

В условиях низкой скорости подачи газообразного CO₂ твердый NaAlCO₃(OH)₂ может взаимодействовать с раствором Na[Al(OH)₄] с образованием твердого Al(OH)₃:



Таким образом, полученные в данном разделе экспериментальные данные подтверждают образование гидроалюмокарбоната натрия при сатурации щелочных алюминатных растворов газообразным CO₂, сопровождающееся выделением алюминия из раствора в осадок. Этот способ может быть использован для переработки алюминийсодержащих щелочных растворов с целью выделения из них алюминия и использования его соединений для дальнейшей переработки.

4.8 Поведение скандия при щелочном выщелачивании алюминия из красного шлама

Известно [4], что при высоких концентрациях щелочи в водном растворе скандий может образовывать комплексные соединения состава Me_n[Sc(OH)_{3+n}], которые достаточно хорошо растворимы в воде. В табл. 35 представлены рассчитанные на основании данных, приведенных в [4, стр. 227], растворимости Sc в водных растворах NaOH, которые были использованы для выщелачивания алюминия в данной работе.

Растворимость скандия в водных растворах NaOH, рассчитанная
по данным [4]

| № п/п | C NaOH, М | C Sc ₂ O ₃ , г/л | C Sc(OH) ₃ , М | C Sc, мг/л |
|-------|-----------|--|---------------------------|------------|
| 1 | 2,0 | 0,0135 | 0,000196 | 8,8 |
| 2 | 4,0 | 0,0605 | 0,00090 | 39,5 |
| 3 | 7,0 | 0,1175 | 0,00170 | 76,6 |
| 4 | 10,0 | 1,0367 | 0,0150 | 67,6 |

Как видно из табл. 35, уже в 2,0 М водном растворе NaOH растворимость скандия составляет ~ 9 мг/л, а в 4,0 М растворе NaOH ~ 40 мг/л. Такая растворимость позволяет полностью перевести весь скандий, содержащийся в КШ, в раствор при создании необходимых условий выщелачивания.

В этой связи было экспериментально изучено распределение скандия при щелочном выщелачивании алюминия из КШ при различных условиях, описанных выше. С этой целью проводили аналитическое определение содержания скандия в щелочных растворах и в твердых кеках после выщелачивания алюминия из КШ. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 36.

Согласно данным табл. 36, потери скандия при щелочном выщелачивании алюминия из КШ составили от 0,09 до 0,315% от его исходного содержания в КШ (0,009% или 90 г/т) при выщелачивании алюминия 4,0 и 5,0 М водными растворами NaOH в двухстадийном процессе. Переход скандия в щелочной раствор увеличивается с ростом исходной концентрации NaOH и времени выщелачивания алюминия при прочих равных условиях. Наблюдаемый рост содержания скандия в кеках, полученных после выщелачивания алюминия, связан с уменьшением веса твердой фазы за счет перехода алюминия и кремния в раствор.

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 |

В то же время, потери скандия при выщелачивании алюминия малы и могут быть еще снижены при уменьшении концентрации щелочи в исходном выщелачивающем растворе. Это позволяет рекомендовать проведение предварительного щелочного выщелачивания алюминия из КШ перед стадией карбонатного выщелачивания скандия не опасаясь каких либо существенных потерь последнего.

4.9 Заключение

Таким образом, предварительное выщелачивание алюминия из КШ водными растворами гидроксида натрия в безавтоклавных условиях при температурах, близких к температурам кипения щелочных растворов, позволяет извлекать не более 25–30% Al от его исходного содержания в КШ. В процесс выщелачивания вовлекается остаточная щелочь, находящаяся в КШ преимущественно в виде NaOH, содержание которой в КШ достигает 5%. Это позволяет в небольшой степени снизить расход гидроксида натрия на стадии извлечения алюминия. Повышению степени извлечения алюминия в щелочные растворы способствует предварительное механоактивирование КШ, а также их спекание с твердым NaOH при высоких температурах.

Последующая сатурация алюминатных водных растворов CO_2 позволяет выделять весь алюминий в твердую фазу с получением гидроалюмокарбоната натрия, который может быть использован для производства других соединений алюминия или возвращен в цикл Байеровского процесса. Щелочное извлечение алюминия представляет собой первую стадию комплексной переработки КШ с получением ликвидных продуктов. Эта же стадия может рассматриваться и как стадия химического обогащения КШ по железу, что будет рассмотрено ниже.

Глава 5. Разработка технологической схемы комплексной переработки красного шлама

Предложенная в [145] схема комплексной переработки КШ включает стадии извлечения из них алюминия, скандия, выделения железосодержащей фракции магнитной сепарацией, с последующим восстановлением из нее железа, получения немагнитной фракции КШ и ее переработку кислотными методами. Необходимость обогащения КШ по железу магнитной сепарацией обусловлена требованием к обогащенным продуктам, содержание железа в которых не должно быть ниже 50%, и которые может использовать черная металлургия в производстве сталей и чугуна. Следует отметить, что процесс магнитной сепарации КШ является достаточно сложным и не всегда приводит к достижению нужного эффекта [72], а получаемые в этом процессе «немагнитные» фракции содержат достаточно большое количество железа. Переработка таких фракций кислотными методами без сомнения будет сопровождаться потерями кислоты на растворение железа, что конечно повысит затраты на выделение других ценных компонентов, таких как, например, РЗЭ. С этой точки зрения более эффективными являлись бы методы химического обогащения КШ по железу.

Рассмотренные в главах 3 и 4 методы выделения из КШ алюминия и скандия позволяют рассматривать их и как методы химического обогащения красных шламов по железу. В этом случае, в зависимости от степени обогащения, кеки после щелочного и карбонатного выщелачивания ценных компонентов могут быть непосредственно направлены на восстановительную плавку с получением двух продуктов: металлического железа и металлургического шлака, содержащего все оставшиеся невыделенные компоненты КШ. К ним относятся недовыщелоченные алюминий, скандий, цирконий, титан и неизвлекаемые на первых стадиях переработки КШ РЗЭ. Количество шлака, полученного в результате восстановительной плавки железа, не превысит 30–40% от общего количества взятого на переработку КШ. В этом случае использование кислотных методов гидрометаллургии для

выделения из шлака перешедших в него ценных компонентов будет более эффективным и менее реагентно затратным. При использовании кислотных методов переработки таких шлаков из них могут быть с большей эффективностью доизвлечены не только остатки алюминия, скандия, циркония, титана, но и вся сумма РЗЭ, которые не извлекаются в щелочных и карбонатных средах.

5.1 Карбонатное выщелачивание скандия из красного шлама после выделения алюминия

Проведенные в главе 4 исследования по щелочному выделению алюминия показали, что при определенных условиях может быть извлечено до 25–30% алюминия от его исходного содержания в КШ. На стадии щелочного извлечения алюминия возможные потери скандия не превышают 0,3–0,4% и могут быть снижены до менее 0,1%, что практически не скажется на общем выходе скандия в товарный продукт. В соответствии с необходимостью утилизации остаточного содержания щелочи, преимущественно в форме NaOH, достигающего 5% в КШ, щелочное извлечение алюминия необходимо проводить перед карбонатным выщелачиванием скандия, т.е. на первой стадии комплексной переработки КШ. Затем кеки после щелочного выделения алюминия могут быть направлены на карбонатное выщелачивание скандия без какой-либо дополнительной отмывки их от маточного щелочного раствора. При последующей сатурации пульпы CO₂ оставшийся во влажных кеках гидроксид натрия перейдет в карбонат или бикарбонат натрия. Таким образом, при осуществлении перехода от первой стадии выделения алюминия ко второй стадии карбонатному выщелачиванию скандия не потребуется дополнительное водопотребление на отмывки.

В соответствии с такой последовательностью переработки КШ необходимо было экспериментально подтвердить возможность эффективного извлечения скандия в карбонатные растворы после стадии щелочного

выщелачивания алюминия. Для этого проводили последовательное выщелачивание алюминия из КШ 4,0 М водным раствором NaOH на двух ступенях (длительность первой ступени составляла 600 мин, второй – 60 мин) при 100°C и Т:Ж=1:5. Полученный после выщелачивания алюминия кек отфильтровывали, промывали на фильтре водой и направляли на карбонатное выщелачивание скандия, которое также проводили на 2-х ступенях свежим 1,0 М водным раствором Na₂CO₃ при сатурации пульпы CO₂ в первые 30 мин, при 70°C и Т:Ж=1:5. Полученные результаты представлены в табл. 37.

Таблица 37

Карбонатное выщелачивание Sc из кеков КШ, после щелочного извлечения Al 1,0 М водным раствором Na₂CO₃ при 70°C, Т:Ж=1:5 и барботаже CO₂

| Стадия | Время, мин | P _{Sc} , ТВ. Ф., % | P _{Sc} , ВОДН. В., мг/л | Извлечение Sc, % | |
|------------------------------|---------------|--------------------------------|-------------------------------------|------------------|-------------|
| | | | | по ТВ. Ф. | по ВОДН. Ф. |
| Выщелачивание Sc из кеков КШ | | | | | |
| P _{Sc} , ИСХ., % | 0 | 0,0095 | – | – | – |
| 1–я стадия | 60 | 0,0068 | 4,6 | 28,4 | 27,6 |
| 2–я стадия | 60 | 0,0055 | 2,0 | 19,1 | 15,8 |
| Итого: | | | | 47,5 | 43,4 |

Как и следовало ожидать, извлечение скандия в карбонатные растворы при сатурации пульпы CO₂ достигает ~ 45% за два контакта для выбранных условий. Эта величина несколько ниже, чем при условиях, описанных в разделе 3.7, табл. 27. Расхождение может быть объяснено разницей в концентрации карбоната натрия, которая в этом случае была в два раза ниже, чем в выбранных ранее условиях. Тем не менее, проведение предварительной стадии щелочного выщелачивания алюминия из КШ не повлияло на карбонатное выщелачивание скандия. Очевидно, что отработка оптимальных условий проведения карбонатного выщелачивания скандия из кеков,

полученных после щелочного извлечения алюминия, позволит повысить выход скандия в товарный продукт.

Таким образом, предложенная последовательность операций по извлечению алюминия и скандия из КШ может быть использована на начальной стадии его комплексной переработки, а также, по-видимому, и как стадия химического обогащения КШ по железу.

5.2 Химическое обогащение красного шлама по железу в процессах выщелачивания алюминия и скандия

Для подтверждения этого положения были проведены анализы по содержанию железа в кеках, полученных после выщелачивания алюминия из КШ в различных условиях. Учитывая значительную разницу в содержаниях скандия (0,009–0,012%) и алюминия (12–14%) в КШ, основной вклад в химическое обогащение вносит именно стадия щелочного извлечения алюминия. На этой же стадии дополнительно удаляется остаточная щелочь, находящаяся преимущественно в форме NaOH, содержание которой достигает 5%. Для определения степени обогащения КШ по железу проводили одну или две стадии выщелачивания алюминия, в условиях, описанных в главе 4, полученный кек отмывали от маточного щелочного раствора водой, высушивали на воздухе и определяли в нем содержание железа. Как было показано в разделе 4.5, наибольшее извлечение алюминия из КШ щелочными растворами достигается после его предварительного спекания с NaOH или Na₂CO₃. Поэтому определение степени химического обогащения КШ по железу было проведено для серий экспериментов, представленных в табл. 30–32. Для определения железа в КШ и кеках после выщелачивания использовали методику, описанную в [146]. В табл. 38 представлены результаты определения содержания железа по этой методике в исходном КШ.

Таблица 38

Определение содержания железа в исходном КШ по методике [146]

| № п/п | *C _{Fe} , М | Содержание в пробе, г | | Содержание в КШ, % | |
|------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|
| | | Fe | Fe ₂ O ₃ | Fe | Fe ₂ O ₃ |
| 1 | 0,025 | 0,3490 | 0,4990 | 34,9 | 49,9 |
| 2 | 0,025 | 0,3490 | 0,4990 | 34,9 | 49,9 |
| 3 | 0,024 | 0,3351 | 0,4791 | 33,5 | 47,9 |
| Среднее значение | | 0,3444 | 0,4924 | 34,4 | 49,2 |

*Концентрация Fe в растворе после растворения пробы в HCl

Экспериментально определенную величину содержания железа, равную 34,4% или Fe₂O₃ – 49,2% использовали для сравнения с содержаниями Fe и Fe₂O₃ в кеках после спекания и щелочного извлечения алюминия. При проведении спекания с NaOH или Na₂CO₃ могут протекать различные реакции, в том числе сопровождающиеся выделением низкомолекулярных летучих продуктов, например, H₂O или CO₂, что также может приводить к изменению обогащения спека по железу. Для определения эффекта спекания КШ с гидроксидом или карбонатом натрия на обогащение по железу были проведены анализы продукта, полученного спеканием КШ с 25% NaOH при 900°C в течение 1 часа, табл. 39.

Таблица 39

Определение содержания железа в спеке КШ с NaOH по методике [3]

| № п/п | *C _{Fe} , М | Содержание в пробе, г | | Содержание в КШ, % | |
|------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------------|
| | | Fe | Fe ₂ O ₃ | Fe | Fe ₂ O ₃ |
| 1 | 0,027 | 0,3770 | 0,5390 | 37,7 | 53,9 |
| 2 | 0,028 | 0,3909 | 0,5589 | 39,1 | 55,9 |
| 3 | 0,026 | 0,3630 | 0,5190 | 36,3 | 51,9 |
| Среднее значение | | 0,3770 | 0,5390 | 37,7 | 53,9 |

Как следует из данных табл. 39, спекание КШ с NaOH сопровождается потерей в весе, что также приводит к некоторому увеличению содержания железа в получаемом спеке. Разница в содержаниях в этом случае составила 3,3%, что соответствует обогащению в 1,1 раза. Повышение обогащения по железу при спекании с NaOH обусловлено, по-видимому, выделением воды и отгонкой ее при высокой температуре. В этом процессе также удаляется вода, содержащаяся в воздушно-сухом КШ.

В табл. 40 представлены данные по содержанию железа в кеках, полученных при спекании КШ с 25% NaOH при температурах 350–550°C с последующим выщелачиванием из них алюминия водой или 4,0 М водным раствором NaOH при 100°C, Т:Ж=1:10 и времени выщелачивания 120 мин. В этой же таблице приведены значения степеней извлечения алюминия из спеков при выщелачивании.

Как следует из табл. 40, степень химического обогащения КШ по железу повышается от 1,1 до 1,6 раза в зависимости от условий извлечения алюминия из КШ. Полученные экспериментальные данные по извлечению алюминия из КШ в общем случае не коррелируют с повышением содержания железа или Fe₂O₃ в конечном продукте. Несколько факторов могут являться причинами отсутствия строгой корреляции между извлечением алюминия и обогащением КШ по железу. Одним из них может служить отсутствие полного химического анализа водных растворов выщелачивания, в которые могут переходить не только алюминий, но и кремний, избыточная щелочь, а также некоторые не установленные компоненты. Другой причиной может быть различное содержание воды в кеках после сушки на воздухе при температурах 80–100°C в сушильном шкафу. В то же время, проведение стадии спекания и извлечения алюминия из полученных спеков позволяет рассматривать их как одну общую стадию химического обогащения КШ по железу.

Таблица 40

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 _{Fe₂O₃} , % | Обогащение |
|--|---------------------|---------------------|--|------------|
| Спекание с 25% NaOH, выщелачивание H ₂ O, 100°С, Т:Ж=1:10 | | | | |
| 350 | 9,44 | 38,4 | 57,9 | 1,12 |
| 400 | 7,86 | 40,5 | 62,9 | 1,18 |
| 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°С, Т:Ж=1:10 | | | | |
| 350 | 12,58 | 40,5 | 54,9 | 1,18 |
| 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°С, 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°С, Т:Ж=1:5, время 1 час | | | | |
| 900 | – | 55,8 | 79,7 | 1,62 |

В то же время, проведение стадии спекания и извлечения алюминия из полученных спеков позволяет рассматривать их как одну общую стадию химического обогащения КШ по железу. Необходимо также отметить, что лучшие результаты по обогащению в пределах 1,44–1,62 раза были достигнуты при спекании КШ с 25% NaOH при 550°С и выщелачивании алюминия как водой, так и 4,0 М раствором NaOH, а также при спекании с

15% Na_2CO_3 при 900°C и двухстадийном выщелачивании алюминия 6,5 М раствором NaOH . Для таких условий проведения первой стадии комплексной переработки КШ уже достигается повышение содержания Fe в конечном продукте до 50% (Fe_2O_3 до ~80%) и более, что позволяет рассматривать такой железосодержащий концентрат, как пригодный для промышленного использования в процессах восстановительной плавки железа.

Таким образом, рассмотренные экспериментальные данные подтверждают возможность использования начальной стадии извлечения алюминия из КШ для химического обогащения по железу до его содержания, позволяющего применять полученный железосодержащий продукт в восстановительной выплавке металлического железа. Это позволяет отказаться от обогащения методом магнитной сепарации, что, по нашему мнению, упростит комплексную переработку КШ.

5.3 Разработка начальных стадий технологической схемы комплексной переработки красного шлама

С учетом полученных экспериментальных данных, описанных в предыдущих разделах, была разработана модернизированная технологическая схема комплексной переработки КШ с использованием на начальной стадии процессов извлечения алюминия и скандия, за счет которых происходит химическое обогащение КШ по железу, рис. 20. Технологическая схема включающая следующие операции:

- предварительную подготовку КШ к щелочному извлечению (механоактивация с твердым NaOH , спекание с NaOH или Na_2CO_3 , мокрый помол в растворах NaOH);
- щелочное извлечение алюминия водой (растворами NaOH) при $100\text{--}110^\circ\text{C}$, две ступени;
- разделение твердой и жидкой фаз декантацией и фильтрацией;

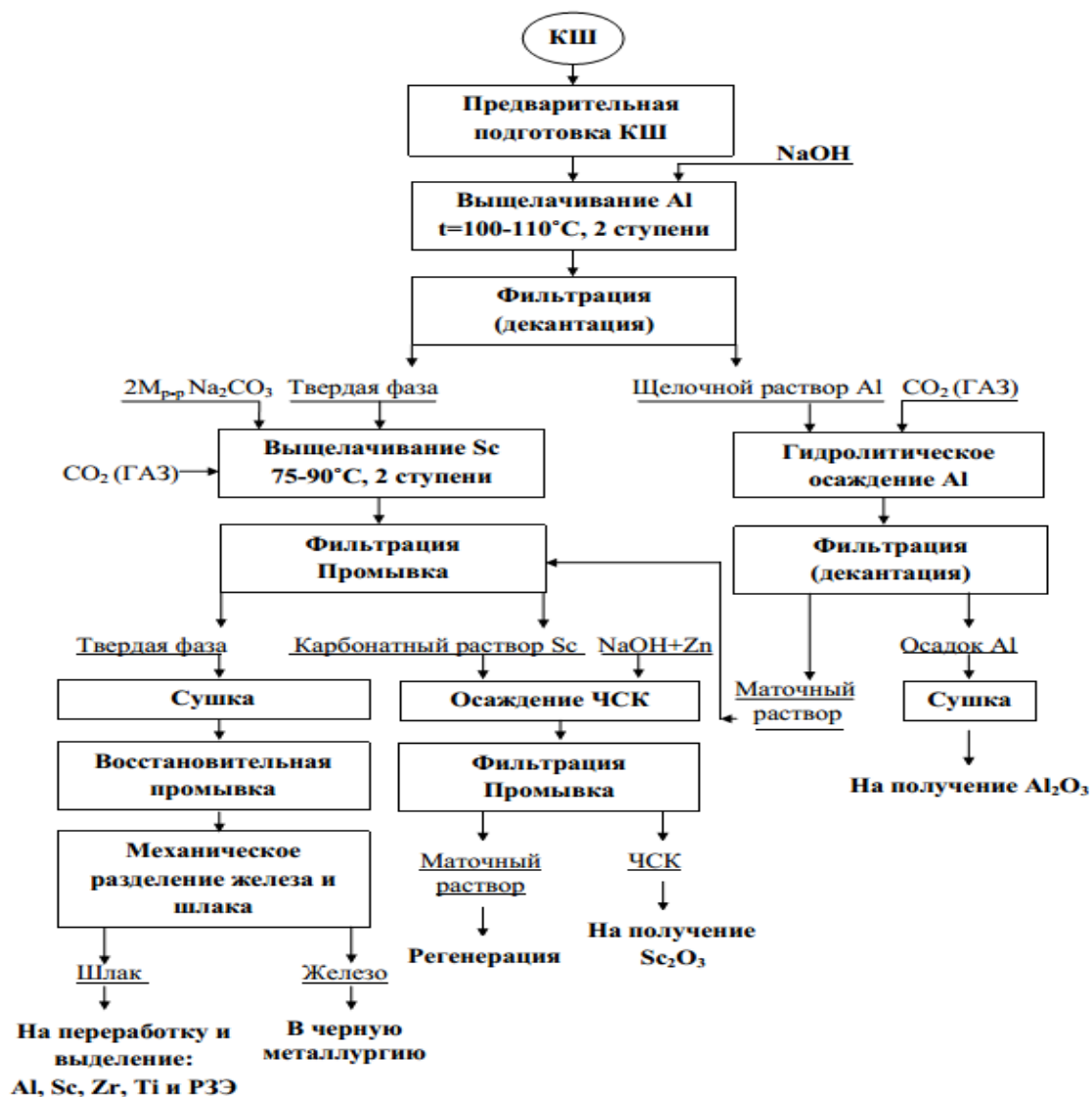


Рис. 20. Технологическая схема начальных стадий комплексной переработки КШ.

- выделение из жидкой фазы (из щелочных растворов) алюминия гидролитической полимеризацией в присутствии CO_2 ;
- отделение осадка гидроалюмокарбоната натрия от карбонатного раствора декантацией и фильтрацией;
- сушку оксикарбонатов алюминия и использование их для получения других соединений алюминия;
- направление твердой фазы, полученной после щелочного выщелачивания алюминия, и карбонатного раствора, полученного после осаждения оксикарбонатов алюминия, на карбонатное выщелачивание скандия;
- карбонатное выщелачивание скандия при сатурации пульпы CO_2 в аппаратах кавитаторах при $75\text{--}90^\circ\text{C}$, две–три ступени;
- разделение твердой и жидкой фаз декантацией и фильтрацией;
- промывка твердой фазы от маточного карбонатного раствора на фильтре;
- сушка твердого остатка с последующим направлением на восстановительное выделение железа:
- осаждение скандия из карбонатного раствора (жидкой фазы) с получением ЧСК;
- направление ЧСК на получение оксида скандия высокой чистоты;
- восстановительная плавка с получением металлического железа и металлургического шлака;
- механическое разделение железа и шлака;
- направление металлического железа на дальнейшую переработку;
- направление шлака на кислотную переработку с выделением остатков алюминия, скандия, циркония, титана и РЗЭ;
- регенерация щелочных и карбонатных растворов в циклах осаждения карбоната кальция или гидрокарбоната натрия;
- возврат регенерированных растворов в цикл переработки КШ.

В настоящей работе были апробированы только начальные стадии предложенной схемы в укрупненном лабораторном масштабе, а именно,

выщелачивание алюминия в безавтоклавных условиях, выделение из щелочных растворов алюминия, карбонатное выщелачивание скандия, получение из карбонатных скандийсодержащих растворов ЧСК, восстановительная плавка кека, полученного после извлечения из КШ скандия и алюминия.

5.4 Укрупненные лабораторные испытания начальных стадий технологической схемы комплексной переработки красного шлама

Укрупненные лабораторные испытания начальных стадий технологической схемы комплексной переработки КШ проводили в соответствии с технологической схемой, представленной на рис. 20. Щелочное выщелачивание алюминия и карбонатное выщелачивание скандия проводили в аппарате–кавитаторе, фотография которого представлена на рис. 12 в соответствии с описанными выше методиками.

На начальном этапе проводили две последовательные ступени выщелачивания алюминия 4,0 М водным раствором NaOH. При этом 5 кг воздушно–сухого измельченного КШ загружали в аппарат–кавитатор, в который предварительно было загружено 50 л 4,0 М водного раствора NaOH. Процесс выщелачивания проводили при 90–95°C. Время выщелачивания первой ступени составляло 510 мин., а второй ступени 300 мин. Для каждой ступени выщелачивания была получена кинетическая кривая, на основании которых было установлено, что для 1–й и 2–й ступени выход на равновесие составлял 150 мин. При этом степень извлечения алюминия составила 8,3% ($C_{Al}=0,7$ г/л) и 6,8% ($C_{Al}=0,57$ г/л) соответственно. Суммарная степень извлечения алюминия за 2 ступени составила 15,1%.

При увеличении времени выщелачивания Al с 150 мин до 510 мин (1–я ступень) и 300 мин (2–я ступень) концентрация алюминия в щелочных растворах практически не изменялась.

После каждой ступени выщелачивания пульпу отстаивали в течении 12 часов. Осветленный раствор декантировали, а твердую фазу направляли на

2-ю ступень выщелачивания свежим 4,0 М раствором NaOH. Равновесная концентрация NaOH в растворе 1-й ступени составляла 3,2 М, а в растворе 2-й ступени – 3,4 М. Объем осветленного раствора после каждой ступени составлял 47 л.

На основании анализа исходного КШ и твердой фазы после 2-й ступени выщелачивания Al, табл. 41, установлено, что в щелочной раствор переходят Al и Si. Величина α_{Me} рассчитанная на основании содержания Al и Si в исходном КШ и твердой фазе 2-й ступени выщелачивания составила 5,8% и 3,1% соответственно для Al и Si.

В тоже время можно говорить, что в результате растворения части Al и Si в составе КШ при щелочной обработке, происходит концентрирование Sc, PЗЭ, Zr, In, Ti, V, Fe и др. компонентов в твердой фазе. Содержание PЗЭ в твердой фазе возрастает на 12–30%, Sc на 20%, Zr на 12%, In на 12%, Ti на 16%, V на 4%, Fe на 1%, табл. 41.

Осветленные щелочные алюминатные растворы после отстаивания пульпы 1-й и 2-й ступени направляли на карбонизацию в присутствии газообразного CO₂. Карбонизацию алюминатного раствора проводили при барботаже газообразного CO₂ в течении 18 ч при скорости подачи газа 10 л/ч. Полученные при карбонизации гидролитические осадки отделяли фильтрацией от маточного раствора и промывали дистиллированной водой до pH промывных вод 7–8. Промытые осадки оставляли сушиться на воздухе. Масса воздушно-сухого осадка после карбонизации 47 л щелочного алюминатного раствора 1-й ступени выщелачивания Al составила – 160,6 г, а 2-й ступени выщелачивания Al – 97 г.

Гидролитический осадок полученный при карбонизации алюминатного раствора 1-й ступени выщелачивания содержал, в % : 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, табл. 41.

Твердую фазу после 2-й ступени выщелачивания алюминия направляли на карбонатное выщелачивание скандия. В качестве выщелачивающего раствора для 1-й ступени карбонатного выщелачивания

Sc использовали раствор после карбонизации щелочного раствора 1-й ступени выщелачивания Al, содержащий 1,0 М Na_2CO_3 , который доукрепляли до 2 М по Na_2CO_3 . К 50 л раствора добавляли 5,3 кг кристаллического Na_2CO_3 квалификации «хч». Для 2-й ступени выщелачивания использовали раствор после карбонизации щелочного раствора 2-й ступени выщелачивания Al, содержащий 1,4 М Na_2CO_3 , который также доукрепляли до 2,0 М по Na_2CO_3 . К 50 л раствора добавляли 4,0 кг кристаллического Na_2CO_3 . Концентрация Na_2CO_3 , определенная потенциометрическим титрованием в присутствии стеклянного электрода для 1-го и 2-го раствора составила 2,0 М. Карбонатное выщелачивание Sc проводили за 2 последовательные ступени при Т:Ж=1:10 и температуре 70–75°C. Время каждой ступени выщелачивания Sc составляло 60 мин. Барботаж газообразного CO_2 проводили только в течении первых 20 мин до pH раствора выщелачивания ~10. Расход газообразного CO_2 составлял 10 л/ч.

После каждой ступени выщелачивания пульпу отстаивали в течении 12 часов. Осветленный раствор декантировали, а твердую фазу направляли на 2-ю ступень выщелачивания 2,0 М водным раствором Na_2CO_3 . Равновесная концентрация Na_2CO_3 в растворе 1-й ступени составляла 1,6 М, а в растворе 2-й ступени – 1,4 М. Объем каждого раствора составлял 47 л.

Твердые фазы после 1-й и 2-й ступени карбонатного выщелачивания Sc анализировали на содержание основных компонентов.

Величина α_{Sc} за 2 ступени карбонатного выщелачивания, рассчитанная по содержанию металла в твердой фазе составила: 25%, сопутствующих элементов, в %: 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.

Более низкая величина α_{Sc} достигаемая в условиях данного эксперимента по сравнению с описанными выше результатами связана с проведением процесса карбонатного выщелачивания без интенсификации в кавитационной ячейке аппарата-кавитатора.

Концентрация Sc в растворе 1–й ступени карбонатного выщелачивания составила 3,7 мг/л, табл. 42, что соответствует степени извлечения 45%. Величина α_{Sc} рассчитанная по содержанию Sc в твердой фазе почти в 2 раза ниже по сравнению с величиной, рассчитанной по концентрации Sc в карбонатном растворе. Причиной этому служит методология расчета величины α_{Sc} которая не учитывает уменьшение массы твердой фазы за счет частичного её растворения при выщелачивании. Величины α_{Me} , рассчитанные по их содержанию в карбонатном растворе составили, в %: 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.

Значения α_{Me} рассчитанные на основании концентрации металлов в карбонатном растворе 1–й ступени выщелачивания для всех металлов выше, по сравнению с таковыми рассчитанными по содержанию в твердой фазе. В тоже время для РЗЭ они практически совпадают (расхождение в несколько процентов).

Таким образом при карбонатном выщелачивании происходит извлечение в раствор не только Sc но и РЗЭ, Zr, V, Ti, Ga.

Из полученных на 1–й и 2–й стадиях карбонатного выщелачивания растворов проводили осаждение ЧСК из единичного объема 3л карбонатного раствора. Процесс осаждения ЧСК проводили при температуре 120°C. Перед добавлением осадителя, раствор нагревали до температуры 120°C, после чего pH раствора повышали с 10 до 12,5–13 добавлением кристаллического NaOH (10–20 г на каждые 3 л раствора). В полученный раствор при перемешивании добавляли 50 мл 16 г/л раствора цинка в 5 М NaOH (1 г ZnO в 50 мл 5М NaOH). После добавления щелочного раствора цинка перемешивание проводили в течении 60 мин. поддерживая температуру на уровне 120°C. Осадок ЧСК (аморфный, коричневого цвета) отделяли от маточного раствора фильтрацией на бумажном фильтре «белая лента». Масса осадка ЧСК составляла 1,4 г при осаждении из 12 л раствора 1–й ступени карбонатного

выщелачивания Sc и 1,1 г при осаждении из 12 л раствора 2-й ступени карбонатного выщелачивания Sc. Концентрация Na_2CO_3 в маточных растворах составляла 1,6 М.

Содержание Sc в ЧСК составило 2,6%, других примесей, в %: 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, табл. 44.

Общая масса ЧСК наработанного при переработке 24 л карбонатного раствора Sc составила 2,5 г.

Содержание элементов в твердых образцах исходного КШ и продуктов, образующихся на различных этапах переработки КШ в соответствии с технологической схемой, рис. 20.

| № п.п. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---------------|-------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Содержание, % | | | | | | | | | | | | | |
| Элемент | K | Al | Mg | Si | Ca | Sc | Ti | V | Fe | Ga | Y | Zr | In |
| 1 проба | 0,28 | 6,9 | 0,54 | 5,4 | 6,3 | 0,008 | 2,4 | 0,036 | 31,2 | 0,0043 | 0,014 | 0,068 | 0,00007 |
| 2 проба | 0,13 | 6,5 | 0,61 | 5,3 | 6,4 | 0,010 | 2,8 | 0,037 | 31,4 | 0,0049 | 0,016 | 0,076 | 0,00008 |
| 3 проба | 0,20 | 7,3 | 0,74 | 4,4 | 7,8 | 0,010 | 2,9 | 0,033 | 31,9 | 0,0042 | 0,013 | 0,061 | 0,00009 |
| 4 проба | 0,21 | 7,2 | 0,72 | 4,3 | 7,4 | 0,008 | 2,6 | 0,028 | 31,9 | 0,0035 | 0,010 | 0,048 | 0,00006 |
| 5 проба | 0,04 | 6,3 | 0,07 | 2,5 | 0,5 | 0,001 | 0,0 | 0,000 | 0,1 | 0,0063 | 0,000 | 0,0008 | 0,00000 |
| 6 проба | 0,00 | 22,0 | 0,54 | 5,4 | 6,3 | 2,58 | 0,0 | 0,014 | 1,1 | 0,28 | 1,50 | 0 | 0,02 |
| № п.п. | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| Содержание, % | | | | | | | | | | | | | |
| Элемент | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| 1 проба | 0,062 | 0,005 | 0,023 | 0,004 | 0,0008 | 0,0054 | 0,0005 | 0,003 | 0,0005 | 0,002 | 0,0002 | 0,002 | 0,0002 |
| 2 проба | 0,059 | 0,007 | 0,026 | 0,005 | 0,0010 | 0,0068 | 0,0006 | 0,003 | 0,0006 | 0,002 | 0,0003 | 0,002 | 0,0003 |
| 3 проба | 0,061 | 0,008 | 0,029 | 0,005 | 0,0010 | 0,0061 | 0,0006 | 0,003 | 0,0005 | 0,001 | 0,0002 | 0,001 | 0,0002 |
| 4 проба | 0,049 | 0,007 | 0,025 | 0,004 | 0,0008 | 0,0059 | 0,0005 | 0,002 | 0,0004 | 0,001 | 0,0002 | 0,001 | 0,0002 |
| 5 проба | 0,000 | 0,00001 | 0,0001 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,000 | 0,0000 | 0,000 | 0,0000 | 0,000 | 0,0000 |
| 6 проба | 2,1 | 0,28 | 1,4 | 0,4 | 0,09 | 1,7 | 0,09 | 0,44 | 0,07 | 0,20 | 0,03 | 0,18 | 0,02 |

1 проба – Исходный воздушно–сухой красный шлам.

2 проба – Твердая фаза после 2–й степени выщелачивания алюминия.

3 проба – Твердая фаза после 1–й степени выщелачивания скандия.

4 проба – Твердая фаза после 2–й степени выщелачивания скандия.

5 проба – Твердый воздушно–сухой продукт карбонизации щелочного раствора 1–й степени выщелачивания алюминия.

6 проба – Воздушно–сухой черновой концентрат скандия, полученный при осаждении из карбонатного раствора 1–й степени выщелачивания скандия.

Содержание компонентов в карбонатном растворе после 1-й ступени
выщелачивания скандия из КШ

| | | | | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| № п.п. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Элемент | Mg | Al | Si | Ca | Sc | Ti | V | Fe | Ga |
| Конц-я, мг/л | 0,35 | 5,8 | 9,7 | 18,2 | 3,7 | 105,5 | 11,5 | 26,3 | 0,21 |
| № п.п. | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| Элемент | Y | Zr | In | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd |
| Конц-я, мг/л | 5,8 | 28,1 | 0,0 | 11,3 | 0,18 | 1,2 | 0,42 | 0,10 | 0,65 |
| № п.п. | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | – | – |
| Элемент | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | – | – |
| Конц-я, мг/л | 0,12 | 0,94 | 0,22 | 0,69 | 0,11 | 0,77 | 0,12 | – | – |

ВЫВОДЫ

1. Изучена химия карбонатного выщелачивания скандия из КШ в трехфазных системах жидкость–твердое–газ CO_2 . 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 $\text{Me}_n[\text{Sc}(\text{CO}_3)_{3+n}]$, 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 Na₂CO₃, в водные растворы NaOH с последующим выделением алюминия из щелочных растворов гидролитической полимеризацией при сатурации пульпы CO₂ 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 комплексной переработки КШ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deelwal K. Evaluation of characteristic properties of red mud for possible use as a geotechnical material in civil construction // International Journal of Advances in Engineering & Technology. 2014. V. 7. № 3. P. 1053-1059.
2. Raghavan P.K.N. Recovery of metal values from red mud // Light metals. 2011. С. 23-26.
3. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал, 2001. 512 с.
4. Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 386 с.
5. Илларионов Э.И. Колобнев Н.И., Горбунов П.З. Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике. М.: Наука, 2001. 192 с.
6. Полмеар Я. Мир материалов и технологии. Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов. М.: Техносфера, 2008. 464 с.
7. Костиков А.С. Сырьевые источники и области применения скандия. Редкие элементы. Сырье и экономика // В сб. научных трудов ИМГРЭ. 1986. № 19. С. 66-104.
8. Яценко С.П., Пасечник Л.А., Скачков В.М. Скандий: получение и применение // Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. № 3(15). С. 32-37.
9. Патент RU 61288 РФ, МПК C22B34/12, C22B59/00, C22B60/00. Технологический участок для переработки и дезактивации отходов производства и избирательным извлечением скандия / Кудрявский Ю.П., Погудин О.В. Заявитель и патентообладатель ООО Научно-Производственная экологическая фирма "ЭКО-технология". Заявка № 2006137591/22; заявл. 24.10.2006; опубл. 27.02.2007.
10. Пягай И.Н., Кожевников В.Л., Пасечник Л.А., Скачков В.М. Переработка отвального шлама глиноземного производства с извлечением скандиевого концентрата // Записки горного института. 2016. Т. 218. С. 225-232.

11. Утков В.А., Сизяков В.М. Современные вопросы металлургической переработки красных шламов // Записки Горного института. 2013. Т. 202. С. 39-43.
12. Утков В.А., Пацей А.В., Казаков Е.И. Перспективы развития способов переработки и использования красных шламов в СССР и за рубежом. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1983. 32 с.
13. Иванов А.И., Кожевников Г.Н., Ситдинов Ф.Г., Иванова Л.П. Комплексная переработка бокситов. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 180 с.
14. Patent 2174272 FR. Red mud utilisation - as dispersions with bitumen tars, pitch, oils, and dehydration of dispersions / Vaw Ver Aluminium Werke AG. Priority date 1972.03.02; publication date 1973.10.12.
15. Patent 1805829 DE. Verfahren zur Herstellung eines als Fuellstoff in bituminoesen Massen geeigneten Bauxitruueckstandes / Wargalla Gerhard. Priority date 1968.10.29; publication date 1970.06.04.
16. Patent 1574731 FR. Procede de preparation de substances ceramiques poreuses a partir des residue bauxite se formant dans l'aluminium / Vereinigte aluminiumwerke Actiengesellschaft. Publication date 1969.07.18.
17. Мальц Н.С., Зайцев М.И. Повышение эффективности получения глинозема из бокситов. М.: Металлургия, 1978. 112 с.
18. Utkov V.A., Leontiev L.I. Increasing the strength of the agglomerates and pellets using bauxite red mud // Steel. 1995. № 9.
19. Utkov V.A. Status, problems and trends in the economy of red mud // Coll. of science reports. JSC «Nykolaev Alumina Plant». Nikolaev, 1999.
20. Utkov V.A., Tatsienko P.A. On the joint use of sludge dumping of ferrous and nonferrous metallurgy // Metallurg. № 11.
21. Липин В.А. О повышении комплексности использования бокситового сырья при переработке на глинозем // Цветные металлы, 2006. № 6. С. 42-45.
22. Колесник Н.Ф., Приходько Э.В., Ахматов Ю.С. и др. Особенности процесса получения сажистого железа с использованием колошниковых

газов металлургических агрегатов // Металлургическая и горнорудная промышленность. 1988. № 2(148). С. 8-11.

23. Колесник Н.Ф., Соркин Л.П., Прилуцкий О.В. Получение дисперсных металлоуглеродных композиций с использованием колошниковых газов закрытых ферросплавных печей // Известия вузов. Черная металлургия. 1990. № 5. С. 39-41.

24. Логинова И.В., Лебедев В.А., Ордон С.Ф., Кырчиков А.В. Повышение комплексности переработки среднетиманских бокситов // Цветные металлы. 2010. № 7. С. 45-48.

25. Павлов М.В., Павлов И.В., Павлов В.Ф., Шабанова О.В., Шабанов В.Ф. Глубокая переработка красных шламов в материалы алюмосиликатной системы, концентрирующие РЗЭ // Сборник трудов Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «РЗМ-2013», 19-21 ноября 2013, г. Томск. С. 47.

26. Павлов М.В., Павлов И.В., Павлов В.Ф., Шабанова О.В., Шабанов В.Ф. Глубокая переработка красных шламов в теплоизоляционные материалы и чугун // Сборник трудов Международного совещания Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья «Плаксинские чтения 2013», 16-19 сентября 2013, г. Томск Россия. С. 358-359.

27. Трушко В.Л., Утков В.А., Бажин В.Ю. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства // Записки Горного института. 2017. Т. 227. С. 547-553.

28. Патент RU 2245371 РФ. МПК C21B3/04, 13/00, C22B34/12, 59/00. Способ переработки красного шлама глиноземного производства / Коршунов Е.А., Буркин С.П., Логинов Ю.Н., Логинова И.В., Андрюкова Е.А., Третьяков В.С. Патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью фирма «ДАТА-ЦЕНТР». Заявка № 2003103262/02; заявл. 27.08.2004; опубл.12.01.2005. Бюл. № 3.

29. Кожевников Г.Н., Водопьянов А.Г., Паньков В.А., Кузьмин Б.К. Совместная комплексная переработка бокситов и красных шламов // Цветные металлы. 2013. № 12. С. 36-38.
30. Утков В.А. Переработка отвальных шламов в качестве элемента высокотехнологичной малоотходной технологии производства глинозема из бокситов и нефелинов // Технико-экономический вестник РУСАЛа. 2007. Вып. 18. С. 51-56.
31. 20 лет НГЗ // Научно-техническая конференция: В сб. научных докладов. Николаевский глиноземный завод. Николаев, 2000. 177 с.
32. Atasoy A. The comparison of the Bayer process wastes on the base of chemical and physical properties // J. Therm. Anal. Calor. 2007. V. 90. № 1. P. 153-158.
33. Ercag E., Apak R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: Recovery of TiO_2 , Al_2O_3 and pig iron // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997. V. 70. № 3. P. 241-246.
34. Horvath G. Red Mud Smelting Experiments // Acta Technica Academiae Scientiarum Hungaricae. 1974. V. 79. № 3-4. P. 413-449.
35. Jamieson E., Jones A., Cooling D. et al. Magnetic separation of Red Sand to produce value // Min. Eng. 2006. V. 19. № 15. P. 1603-1607.
36. Mishra B., Staley A., Kirkpatrick D. Recovery of value-added products from red mud // Min. Metallurg. Process. 2002. V.19. № 2. P. 87-94.
37. Piga L., Pochetti F., Stoppa L. Recovering metals from red mud generated during alumina production // J. Metals. 1993. V. 45. № 11. P. 54-59.
38. Paradis R.D. Application of Alcan's deep thickener technology // Travaux ICSOBA. Milan, 1997. V. 24. P. 82-89.
39. Paramguru R., Rath P., Misra V. Trends in red mud utilization. A review // Min. Process. Extract. Metall. Rev. 2005. V. 26. № 1. P. 1-29.
40. Ochsenkuhn-Petropulu M., Lyberopulu T., Ochsenkuhn K.M. et al. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching // Analytica Chimica Acta. 1996. V. 319. № 1-2. P. 249-254.

41. Hausberg J., Happel U., Meyer F.M. et al. Global red mud reduction potential through optimised technologies and ore selection // Mineral Resources Engineering. 2000. V. 9. № 4. P. 407-420.
42. Толстокулакова А.В. Исследование и разработка процессов извлечения железа из бокситовых руд и красных шламов: диссертация на соиск. уч. степени канд. техн. наук: 25.00.13. Иркут. гос. техн. ун-т. Иркутск, 2009. 123 с.
43. Миллер В.Я., Иванов А.И. Комплексное использование красных шламов // Цветные металлы. 1963. № 2. С. 145-148.
44. Компаниец М.Ф. Кристаллооптический анализ в глиноземном производстве. М.: Metallurgizdat, 1954. 115 с.
45. Solyman K., Steiner J., Huszar L. Washing and caustification of natrolites and red mud // Femip. Kat. Int. Kozlemen. 1964. Vol. 7. P. 47-64.
46. Байкенов Х.И., Балмаева Л.М., Пелюкпашиди Р.И. Переработка вскрышной породы из красного шлама на глинозем // Известия вузов. Цветная металлургия. 1978. № 24. С. 19-20.
47. Takahashi T. Sodium hydroxide and alumina recovery from a residue from alumina manufacture from bauxite. Showa Electric Industry Co. Inc. Japan 4867-(60), May 10, 1960.
48. Патент US 3776717 (A). МПК C01F7/06; C04B7/02; C04B7/32; C21B13/00; C21B3/04. Kapoly L., Dzsida L., Vamos G., Lazar F., Galauner B.; Warner L., Pogany A. A method for processing of red mud / Заявитель: Tatabanyai szenbanyak. Номер заявки: USD3776717 19711202. Дата публикации: 1973-12-04.
49. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А. и др. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1978. 112 с.
50. Патент RU 2247788 РФ, МПК C22B59/00, 3/04, 3/20, C01F17/00. Способ получения оксида скандия из красного шлама / Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Пасечник Л.А. и др. Заявка № 2003119050/02; заявл. 24.06.2013; опубл. 10.03.2005. Бюл. № 7.

51. Патент RU 2483131 РФ, МПК C22B59/00, C22B3/04, C22B3/20, C01F17/00. Способ получения оксида скандия из красного шлама / Пягай И.Н., Яценко С.П., Пасечник Л.А. Заявка № 2011153456/02; заявл. 26.12.2011; опубл. 27.05.2013. Бюл. № 15.
52. Пасечник Л.А., Широкова А.Г., Яценко С.П., Медянкина И.С. Концентрирование и очистка редких металлов при переработке техногенных отходов. С. 186-189.
53. Пягай И.Н., Яценко С.П., Скачков В.М. Опытное-промышленное производство для извлечения скандия из шлама глиноземного производства // Цветные металлы. 2011. № 12. С. 75-79.
54. Яценко С.П., Пягай И.Н. Карбонизация пульпы красного шлама глиноземного производства с извлечением скандия // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 4. С. 231-237.
55. Скачков В.М., Пасечник Л.А., Пягай И.Н., Яценко С.П. Линия по утилизации шлама глиноземного производства // Труды Кольского научного центра РАН. С. 579-584.
56. Пягай И.Н., Яценко С.П., Скачков В.М. Опытное-промышленное производство для извлечения скандия из шлама глиноземного производства // Цветные металлы. 2011. № 12. С. 75-79.
57. Пасечник Л.А., Пягай И.Н., Скачков В.М., Яценко С.П. Извлечение редких элементов из отвального шлама глиноземного производства с использованием отходящих газов печей спекания // Экология и промышленность России. 2013. С. 36-38.
58. Медянкина И.С., Пасечник Л.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А., Яценко С.П., Пягай И.Н. Получение чистых соединений скандия для создания материалов нового поколения // В сборнике: Междисциплинарный молодежный научный форум «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015». Сборник материалов. 2015. С. 35-38.

59. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Жаров В.А. Поведение скандия в растворах, содержащих карбонат ион // Журнал неорганической химии. 1971. Т. 16. Вып. 10. С. 2347-2351.
60. Gmelin Handbuch. Der Anorganischen Chemie. 8 Auflage. Seltenerd Elemente. Teil B1. Sc, Y, La und Lanthanide Elemente. Springer. Verlag. Berlin Heidelberg. NewYork. 1976. P. 97-103.
61. Патент Франции 1336621. Процесс извлечения железа, титана и алюминия из красного шлама. Оpubл. 22.07.1963.
62. Смирнов Л.А., Сорокин Ю.В., Снятиновская Н.М. и др. Переработка техногенных отходов. Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. 670 с.
63. Ватолин Н.А. Переработка некоторых отходов цветной металлургии // Химия в интересах устойчивого развития. 1993. Т. 1. С. 337-346.
64. Пасечник Л.А., Медянкина И.С., Скачков В.М., Яценко С.П., Сабирзянов Н.А. Комплексная переработка красного шлама фторидным методом // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. С. 89-91.
65. Кашеев И.Д., Земляной К.Г., Доронин А.В., Козловских Е.Ю. Новые возможности кислотного способа получения оксида алюминия // Новые огнеупоры. 2014. № 4. С. 6-12.
66. Авторское свидетельство СССР 1715874, МПК С22В59/00. Способ комплексной переработки красных шламов / Газалеева Г.И., Мушкетов А.А., Сопина Н.А., Шешуков О.Ю., Дмитриев А.Н., Орлов С.Л. Заявка № 4120629; заявл. 19.09.1986; опубл. 28.02.1992.
67. Патент РФ 2140998, МПК С22В7/00, С22В59/00. Способ переработки красного шлама / Линников О.Д., Яценко С.П., Сабирзянов Н.А. Заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. Заявка № 98122283/02; заявл. 07.12.1998; опубл. 10.11.1999. 5 с.
68. Авторское свидетельство СССР 1715874, МПК С22В59/00. Способ комплексной переработки красных шламов / Газалеева Г.И., Мушкетов А.А., Сопина Н.А., Шешуков О.Ю., Дмитриев А.Н., Орлов С.Л. Заявка № 4120629; заявл. 19.09.1986; опубл. 28.02.1992.

69. Брагин Ю.Н., Добровольская Т.И., Борисов В.В. и др. Новая технология получения товарных продуктов из красных шламов. «Состояние проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама» // Сборник научных докладов, Николаев, 1998. С. 23-30.
70. Патент РФ 2198943, МПК С22В7/00, С22В34/12. Способ комплексной переработки красного шлама и технологическая линия для его реализации / Чертов В.И. Патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Экотех». Заявл. 09.04.2001; опубл. 20.02.2003.
71. Николаев И.В., Захарова В.И., Хайруллина Р.Т. Кислотные способы переработки красных шламов. Проблемы и перспективы // Известия вузов. Цветная металлургия. 2000. № 2. С.19-26.
72. Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Пасечник Л.А., Пягай И.Н. и др. Гидрохимическая переработка шламов глиноземного производства // Экология и промышленность России. 2012. Ноябрь. С. 2-5.
73. Патент РФ 2480412, МПК С01F7/02, С22D59/00, В03С1/00, В03В7/00. Способ переработки красных шламов глиноземного производства / Анашкин В.С., Бухаров А.Н., Гиршин Г.Л., Ефимов А.Ю., Сиваков Д.А. Патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственная компания «Скантех» (RU). Заявка № 2012104844/02; заявл. 10.02.2012; опубл. 27.04.2013. Бюл. № 12.
74. Николаев И.В., Захарова В.И., Ильинков Д.В. Комплексная переработка красного шлама на алюможелезистый коагулянт и сиштоф // Цветные металлы. 1985. № 5. С. 65-66.
75. Кудрявский Ю.П. Сорбционное концентрирование тория из растворов при комплексной переработке и дезактивации скандийсодержащего техногенного сырья // Известия вузов. Цветная металлургия. М: 2011. № 6. С. 30-35.
76. Ochsenkuhn-Petropoulou M., Hatzilyberis K., Mendrinou L., Salmas C. Pilot- plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. № 41(23). С. 5794-5801.

77. Xue A., Chen X., Tang X. The technological study and leaching kinetics of scandium from red mud // *Nonferrous Metals Extractive Metallurgy*. 2010. P. 51-53.
78. Zhang J., Deng Z., Xu T. Experimental investigation on leaching metals from red mud // *Light Metals*. 2005. P. 13-15.
79. Wang K.Q., Yu Y.B., Wang H., Chen C. Study of hydrochloric acid leaching scandium from red mud // *Chin. Rare Earths*. 2010. P. 95-98.
80. Wang W., Pranolo Y., Cheng C.Y. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA // *Separation and Purification Technology*. 2013. V. 108. P. 96-102.
81. Reid S, Tam J, Yang M, Azimi G. Technospheric Mining of Rare Earth Elements from Bauxite Residue (Red Mud): Process Optimization, Kinetic Investigation, and Microwave Pretreatment // *Sci. Rep.* 2017. № 7(1).
82. Borra C.R., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K., Van Gerven T. Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review // *J. Sustain. Metall.* 2016. С. 365-386.
83. Патент РФ 2544725, МПК C22B7/00, C22B21/00, C22B59/00, C01F7/20, C22B3/16. Способ кислотной переработки красных шламов / Богомазов В.А., Сенюта А.С. Заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр" (RU). Заявка № 2013151918/02; заявл. 20.07.2017; опубл. 20.03.2015.
84. Патент РФ 2048556, МПК C22B21/00, C22B26/20, C22B59/00, C01F7/00. Способ извлечения алюминия, кальция и редкоземельных металлов из красных шламов / Комаров П.В., Поляков М.С., Шильников А.Ю. Патентообладатель Производственно-коммерческая фирма «ТНП-Индастри». Заявл. 01.12.1992; опубл. 20.11.1995.
85. Хайруллина Р.Т., Захарова В.И., Каравайко Г.И. Кислотное вскрытие красного шлама продуктами микробного происхождения с извлечением скандия и иттрия // *Цветные металлы*. 2005. № 11. С.67-70.

86. Борожникова Т.П., Кочерова Е.К. Извлечение скандия и лантана сульфатизацией шламов // Известия вузов. Цветная металлургия. 1982. С. 111.
87. Патент РФ 2040587, МПК С22В59/00. Способ извлечения скандия из красного шлама глиноземного производства / Диев В.Н., Яценко С.П., Анашкин В.С., Сабирзянов Н.А. Патентообладатель Диев В.Н., Яценко С.П., Анашкин В.С., Сабирзянов Н.А. Заявл. 03.02.1993; опубл. 25.07.1995. Бюл. № 10.
88. Пасечник Л.А., Яценко С.П., Скачков В.М., Медянкина И.С., Сабирзянов Н.А. Активация сорбционной способности красных шламов обработкой диоксидом углерода и минеральными кислотами // Проблемы недропользования. 2015. № 4(7). С. 85-93.
89. Пасечник Л.А. и др. Селективное извлечение иттрия из шламов глиноземного производства // Цветные металлы. 2013. № 12. С. 39-44.
90. Патент РФ 2057196, МПК С22В59/00. Способ извлечения иттрия / Диев В.Н., Сабирзянов Н.А., Анашкин В.С., Скрыбнева Л.М., Яценко С.П. Заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. Заявл. 03.08.1993; опубл. 27.03.1996.
91. Патент РФ 2581327, МПК С22В59/00, С22В3/08. Способ извлечения скандия из красного шлама производства глинозема / Соколова Ю.В., Богатырева Е.В. Патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (RU). Заявка № 2015101338/02; заявл. 19.01.2015; опубл. 20.04.2016. Бюл. № 11.
92. Патент СССР № 1711499, МПК С22В 59/00. Способ получения скандийсодержащего концентрата из красных шламов глиноземного производства / Диев В.Н., Анашкин В.С., Яценко С.П. и др. Заявка № 4803867/02; заявл. 19.12.1989; опубл. 10.05.2000.

93. Смирнов Д.И., Молчанова Т.В., Водолазов Л.И., Пеганов В.А. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов, иттрия и алюминия из красных шламов // Цветные металлы. 2002. № 8. С. 64-69.
94. Патент РФ 2484164, МПК С22В59/00, С22В3/08, С22В3/24. Способ получения скандийсодержащего концентрата из красных шламов / Анашкин В.С., Бухаров А.Н., Гиршин Г.Л., Ефимов А.Ю., Сиваков Д.А. Патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственная компания «Скантех» (RU). Заявка № 2011153732/02; заявл. 27.12.2011; опубл. 10.06.2013.
95. Патент РФ 2603418, МПК С22В59/00, С22В3/24. Способ извлечения скандия и редкоземельных элементов из красных шламов / Рычков В.Н., Кириллов С.В., Кириллов Е.В., Буньков Г.М. и др. Патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр» (RU). Заявка № 2015130987/02; заявл. 24.07.2015; опубл. 27.11.2016. Бюл. № 33.
96. Lim K, Shon B. Metal components (Fe, Al, and Ti) recovery from red mud by sulfuric acid leaching assisted with ultrasonic waves // Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng. 2015. № 5. С. 25-32.
97. Alkan G., Hakalashе B., Yagmurlu B., Kaussen F., Friedrich B. Conditioning of red mud for subsequent titanium and scandium recovery – a conceptual design study // World of Metall.–ERZMETALL. 2017. № 70. С. 5-12.
98. Borra C.R., Pontikes Y, Binnemans K, Van Gerven T. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) // Min. Eng. 2015. № 76. С. 20-27.
99. Alkan G., Yagmurlu B., Cakmakoglu S., Hertel T., Kaya S., Gronen L., Stopic S., Friedrich B. Novel Approach for Enhanced Scandium and Titanium Leaching Efficiency from Bauxite Residue with Suppressed Silica Gel Formation // Sci Rep. 2018. № 8. С. 5676-5687.

100. Borra C.R., Mermans J., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K., Gerven T.V. Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching // *Minerals Engineering*. 2016. № 92. С.151-159.
101. Rivera R.M., Ulenaers B., Ounoughene G., Binnemans K., Gerven T.V. Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching // *Minerals Engineering*. 2018. № 119. С. 82-92.
102. Patent US 2015/0275330, Int. Cl. C22B34/12, C22B7/00. Processes for treating red mud / Boudreault R., Fournier J., Primeau D., Labrecque-Gilbert M.-M. Pub. Date: 01.10.2015.
103. Suss A., Kuznetsova N.V., Kozyrev A., Panov A., Gorbachev S. Specific Features of Scandium Behavior during Sodium Bicarbonate Digestion of Red Mud // *Travaux 46, Proceedings of 35th International ICSOBA Conference, Hamburg, Germany, 2-5 October. 2017. P. 491-504.*
104. Rychkov V.N., Kirillov E.V., Kirillov S.V., Bunkov G.M., Titova S.M. Scandium Recovery from Red Mud by Carbonate Assist // *International Conference with Elements of School for Young Scientists on Recycling and Utilization of Technogenic Formations, KnE Materials Science, 2017. С. 163–167.*
105. Патент РФ 2201988, МПК C22B59/00, C22B3/04, C22B3/20. Способ извлечения скандия при переработке бокситов на глинозем / Диев В.Н., Сабирзянов Н.А., Скрыбнева Л.М., Яценко С.П., Анашкин В.С., Аминов С.Н., Завадский К.Ф., Сысоев А.В., Устич Е.П. Заявка № 2001105366/02; заявл. 26.02.2001; опубл. 10.04.2003.
106. Olga V.P., Andrey V.P., Sergey N.G., Gennadiy N.K., Aleksey V.P., Sergey E.V., Vyacheslav S.A. Improved Efficiency of Red Mud Processing through Scandium Oxide Recovery // *Light Metals*. 2015. P. 93-96.
107. Патент РФ 2536714, МПК C22B59/00, C22B3/12, C22B3/24. Способ получения скандийсодержащего концентрата из красных шламов / Климентенок Г.Н., Анашкин В.С., Вишняков С.Е., Панов А.В. Патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью

- «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр».
Заявка № 2013137031/02; заявл. 06.08.2013; опубл. 27.12.2014. Бюл. № 36.
108. Патент РФ 2562183, МПК C22B59/00, C22B3/12, C22B3/20, C01F17/00. Способ получения скандиевого концентрата из красного шлама / Анашкин В.С., Вишняков С.Е., Панов А.В., Петракова О.В., Горбачев С.Н. Патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр».
Заявка № 2014121942/02; заявл. 29.05.2014; опубл. 10.09.2015. Бюл. № 25.
109. Патент РФ 2630183, МПК C22B59/00, C22B3/24, C22B3/12. Способ извлечения скандия из красных шламов / Бобоев И.Р., Александров П.В., Имидеев В.А. Патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (RU).
110. Курдюмов Г.М. Физико-химические исследования получения скандийсодержащего материала для изготовления лигатур / Г.М. Курдюмов, А.В. Куликова, В.С. Цесарский и др. // Отчет о НИР. М.: 1990г. ВНИИЦ, 1992г. № 20077.
111. Комиссарова Л.Н. Состояние ионов скандия в водных растворах // Журнал неорганической химии. 1980. Т. 25. № 1. С. 143-151.
112. Пасечник Л.А., Пягай И.Н., Яценко С.П. Карбонизационная технология извлечения скандия из шлама глиноземного производства // Цветная металлургия. 2009. № 1. С. 2-46.
113. Иванов-Эмин Б.Н., Егорова А.М., Романюк В.И., Сифорова Е.Н. Константы образования анионных гидроксокомплексов некоторых элементов III группы периодической системы // Журнал неорг. химии. 1970. № 5. С. 1224-1228.
114. Cox M. Liquid-Liquid Extraction and Liquid Membranes in the Perspective of the Twenty-First Century. In book: Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials: научное издание

/ ed. by M. Aguilar, J. L. Corina. - Boca Raton [et al.]: CRC Press: Taylor & Francis, 2008. - XVIII, 344 с.

115. Киров С.С., Хайруллина Р.Т., Александров П.В., Сусс А.Г. Осаждение Sc-концентрата из растворов карбонатно-бикарбонатного выщелачивания известковым молоком с последующей сернокислотной перераскиской Ca-Sc-осадков // Цветные металлы. 2017. № 1. С. 46-52.

116. Smirnov D.I., Molchanova T.V. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production // Hydrometallurgy. 1997. V. 45. № 3. С. 249-259.

117. Авторское свидетельство СССР 1341914. Способ рекстракции скандия из алкилфосфорных кислот. / Чибисов В.Н., Эгерт А.В., Комиссарова. Л.Н. Опубликовано БИ.№ 22. 1985г.

118. Смирнов Д.И., Молчанова Т.В., Водолазов Л.И. Сорбционное выщелачивание скандия из красных шламов // Цветные металлы. 1995. № 10. С. 44-46.

119. Рычков В.Н. Исследования по выбору ионита для селективного извлечения скандия из кислых и карбонатных растворов. Екатеринбург: Отчет ООО «Уральский научно-технологический центр» Шифр: № 14-1, 2011. 22с.

120. Патент РФ 2196184, МПК С22В59/00, 3/24. Способ переработки скандийсодержащих растворов / Кудрявский Ю.П.; Анашкин В.С.; Казанцев В.П.; Трапезников Ю.Ф.; Смирнов А.Л.; Стрелков В.В. Заявка № 2001104250/02; заявл. 13.02.2001; опубл. 10.01.2003.

121. Ochsenkühn-Petropulu M., Lyberopulu Th., Parissakis G. Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange / solvent extraction method // Anal. Chim Acta. 1995. V. 315. P. 231-237.

122. Пьяе П.А., Трошкина И.Д., Веселова О.А., Давидович Ю.А., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Сорбция скандия сверхштитыми полистирольными

- импрегнатами, содержащими фосфорорганические кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 1. С. 45-53.
123. Наумов А.В. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2008. № 1. С. 22-31.
124. Соколова Ю.В. Некоторые закономерности извлечения Sc(III) фосфорсодержащими ионитами // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 4. С. 583-588.
125. Пироженко К.Ю., Соколова Ю.В., Тесёлкина А.Э., Глинская И.В. Сорбционное извлечение скандия из серноокислых растворов сферическигранулированным фосфатом титана // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 3. С. 306-312.
126. Патент РФ 2176680, МПК C22B59/00, C22B3/24, C22B3/26. Способ извлечения скандия из растворов переработки техногенного сырья / Анашкин В.С., Кудрявский Ю.П., Казенцев В.П., Трапезников Ю.Ф., Яценко С.П., Диев В.Н. Патентообладатель ЗАО «Экология и комплексная технология редких элементов и металлургических производств» - ЗАО «ЭКО ТРЭМП». Заявл. 25.05.2000; опубл. 10.12.2001.
127. Яценко С.П., Сабирзянов Н.А. Функциональные материалы новой техники из отходов переработки бокситов // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 121-127.
128. Wang C., Li D.Q. Extraction mechanism of Sc(III) and separation from Th(IV), Fe(III), and Lu(III) with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid in n-hexane from sulphuric acid solutions // Solvent Extr. Ion Exch. 1994. № 12. P. 615-631.
129. Wang C., Li D.Q. Solvent extraction of Sc(III), Zr(IV), Th(IV), Fe(III), and Lu(III) with thiosubstituted organophosphinic acid extractants // Solvent Extr. Ion Exch. 1995. V. 13. P. 503-523.
130. Варламова Д.О., Хейн Пьей, Маунг Маунг Аунг, Чжо Съва, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Извлечение скандия из серноокислых растворов смесями

Д2ЭГФК+сульфат МТОВА(ТОВА) // Успехи в химии и химической технологии. Том XXVII. 2013. № 6. С. 7-11.

131. Авторское свидетельство СССР 171499. Способ получения скандий содержащего концентрата из красных шламов глиноземного производства / Анашкин В.С., Калужский Н.А., Диев В.Н., Яценко С.П. и др. Опубл. 19.12.1989. Бюл. № 24.

132. Патент РФ 2196184. МПК С22В59/00, 3/24. Способ переработки скандийсодержащих растворов / Кудрявский Ю. П., Анашкин В. С., Казанцев В. П. и др. Заявитель и патентообладатель ООО Научно-производственная экологическая фирма «ЭКО-технология». Заявка № 2001104250/02; заявл. 13.02.2001; опубл. 10.01.2003. Бюл. № 1.

133. Телеш А.Д. Исследование сернокислотного разложения Краснооктябрьских бокситов с получением коагулянтов и их использование для водоочистки: автореф. дис. канд. техн. наук. 02.00.01. Алматы, 1995. 26 с.

134. Широкова А.Г., Пасечник Л.А., Яценко С.П. Перспективы применения микрокапсулированных экстрагентов для извлечения РЗЭ // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 44-48.

135. ГОСТ 10538–87. Топливо твердое. Методы определения химического состава золы. с. 5.

136. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты / Л.Н. Комиссарова, В.М. Шацкий, Г.Я Пушкина и др. – М.: Наука. 1984. – 235 с.

137. Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н. и Эскин Г.И. Основы физики и техники ультразвука. М.: «Высшая школа». – 1987. – 352 с.

138. Вайлерт А.В., Пягай И.Н., Кожевников В.Л., Пасечник Л.А., Яценко С.П. Автоклавно-гидрометаллургическая переработка красного шлама глиноземного производства // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 31–35.

139. Патент RU 2440296 РФ, МПК С01F 7/20. Щелочно-кислотный способ получения глинозема из высококремнистых алюминиевых руд / Выдревич

Е.З., Выдревич Д.Е. Заявитель и патентобладатель Санкт-Петербург, ул. Белградская, 24, кв.100, Е.З.Выдревичу. Заявка № 2009138606/05; заявл. 19.10.2009; опубл. 20.01.2012.

140. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. - М.: Наука, 1971. - 266 с.

141. Письмак В.Н. Изменение структуры гидроксида алюминия в процессе получения псевдобемита / В.Н. Письмак, И.В. Логинова, Ю.В. Киндсфатер // Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Металлургия легких и тугоплавких металлов». Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГГУ-УПИ». 2008. с 68-70.

142. Смирнов М.Н. Образование гидроалюмокарбоната натрия в гидротермальных условиях при взаимодействии гидраргиллита с бикарбонатом натрия / М.Н. Смирнов, Е.В. Лобанова. Л.: Химия, 1976. 69бс.

143. Клименко А.А., Шаповалов В.В., Колесник Т.В., Шаповалова Т.В., Осовская А.А. К вопросу о механизме выделения гидроксида алюминия из растворов алюмината натрия // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер. : Хімія і хімічна технологія. - 2013. - Вип. 1. - С. 158-166.

144. Томилов Н.П., Бергер А.С., Бойкова А.И. Об условиях образования гидроалюмокарбонатов при взаимодействии алюминия с растворами карбонатов щелочных металлов // Ж. неорганической химии. - 1969. Т. 14, № 3. С. 674-680.

145. 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.

146. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. "Химия" 4-е изд. М., 1971.