

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Кафедра металлургии цветных металлов

Допустить к защите

Зав.кафедрой д.т.н., проф. С.С. Набойченко

« 04 » 06 2017 г.

**«Исследование возможности получения титановых
концентратов из красных шламов»**

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Пояснительная записка

22.04.02 178110 026 ПЗ

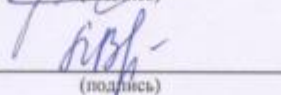
Руководитель
Проф., д.х.н.

Нормоконтролер
Ст.преп., к.т.н.

Студент
НМТМ-252205


(подпись)


(подпись)


(подпись)

Лебедев В.А.

(расшифровка подписи)

Письмак В.Н.

(расшифровка подписи)

Порошина В.А.

(расшифровка подписи)

Екатеринбург 2017

РЕФЕРАТ

В состав диссертации входит:

– Пояснительная записка:

КРАСНЫЙ ШЛАМ, ГЛИНОЗЕМНОЕ ПРОИЗВОДСТВО, ТИТАНОВЫЙ КОНЦЕНТРАТ, СЕРНАЯ КИСЛОТА, ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ, ЯРОЗИТ, РАСТВОРИМОСТЬ.

На сегодняшний день красные шламы - отходы алюминиевой промышленности представляют собой не утилизируемые отходы, образующиеся после переработки бокситов, занимающие огромные пространства земли, в тоже время в красном шламе содержится большое количество ценных компонентов. Наибольший интерес из них представляют редкоземельные металлы, железо и титан.

В диссертации проанализированы существующие технологии переработки красного шлама и эффективность существующих методов извлечения ценных компонентов из красных шламов. Целью работы являлось исследование выщелачивания красного шлама в серной кислоте с целью извлечения железа в раствор и концентрирования титана в нерастворимом остатке.

В результате проведенной работы были установлены оптимальные условия выщелачивания, обеспечивающие извлечение из красного шлама железа на 80% и коцентрирование 70 % титана в нерастворимом остатке.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Мировое производство алюминия достигает 50 миллионов тонн в год. Исходное сырье для этого — бокситы, в ходе металлургической переработки которых (способами Байера и спекания) выделяют глинозем, а затем электролизом — «крылатый» металл. Россия выпускает его свыше 3 миллионов тонн в год на заводах Сибири, Урала и других регионов. Среди предприятий, выпускающих алюминий, только уральские обеспечены собственным отечественным сырьем. В этом есть свои преимущества и недостатки. Заводы не зависят от внешних источников сырья, но в ходе переработки бокситов образуется от одной до полутора тонн красного шлама на каждую тонну глинозема. На уральских предприятиях «производится» 1,5 миллиона тонн красного шлама ежегодно.

Красные шламы весьма опасны из-за их высокой дисперсности и остаточной щелочности. Это едкая пульпа, которую трудно высушить и невозможно перевезти. Поэтому ее направляют в шламохранилища, которые занимают огромные территории и быстро заполняются, ведь особенности технологического процесса извлечения алюминия таковы, что на выходе получается гораздо больше красного шлама, чем цветного металла. Мало того, что из хозяйственного оборота выводятся большие площади плодородных земель, проникая в почву и водные стоки, шламы загрязняют их соединениями щелочных металлов, а постепенно высыхая, начинают пылить. Аварии на шламохранилищах приводят к настоящим техногенным катастрофам.

В шламах довольно много оксида железа — до 35%, больше, чем в некоторых видах железных руд, и этим, кстати, объясняется их красный цвет. Есть оксиды редких металлов — титана, ванадия, скандия. Остаточная щелочность, большое количество оксида алюминия и кремния, а также примеси серы, фосфора, присутствие которых затрудняет использование красных шламов в черной металлургии. На сегодняшний день известны варианты частичного использования

шламов для изготовления красок и коагулянтов. Но объемы таких производств не идут ни в какое сравнение с масштабами отходов — на эти цели можно использовать лишь 1%. Выход один — организовать крупномасштабную промышленную переработку красного шлама.

1 УТИЛИЗАЦИЯ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

1.1 Характеристика красных шламов

При переработке бокситов разных месторождений по способу Байера образуются красные шламы, которые выводятся из процесса в виде пульпы и складываются в шламохранилищах. Химический и минералогический состав таких шламов достаточно сложен. Он зависит от состава исходного боксита, а также от способа и условий переработки. На 1 т получаемого глинозема образуется 0,8-1,2 т красного шлама. Химический состав байеровских красных шламов изменяется в следующих пределах, %: 10-20 Al_2O_3 , 4-10 SiO_2 , 40-60 Fe_2O_3 , 5-15 CaO , 3-10 TiO_2 , 2-5 Na_2O , 5-15 п.п.п.

Красный шлам является техногенным отходом. На шламохранилищах его накопилось огромное количество (свыше 40 млн.т). С красным шламом потеряно более 6 млн.т оксида алюминия, существенное количество железа, оксидов натрия и титана, а также редких металлов.

Шламохранилища занимают большие земельные площади и являются источником щелочных шламовых вод. В сухую и ветреную погоду пыль от шламохранилищ распространяется на большие расстояния, ухудшая экологическую среду.

Постоянное увеличение объемов производства глинозема автоматически усиливает проблемы утилизации отходов - красного шлама. Для решения данной проблемы имеются ряд предложений научно-исследовательского характера [1,2]. Условно все разработки можно разделить на два направления. Простейший, достаточно универсальный и широко распространённый способ – это организация складирования в различных вариантах. Между тем, увеличение объёма отходов глинозёмного производства достигло опасных пределов и влечёт заметные негативные изменения природноклиматических и гидрогеологических условий,

прилегающих к шламохранилищам территорий. Так, в Венгрии в 2010 г. случился прорыв дамбы хранилища отходов глиноземного завода AJKAITimfoldgyar компании MagyarAluminium, что явилось экологическим бедствием национального масштаба. Вытекло всего лишь 1,7 млн. м³ КШ, которых хватило, однако, для уничтожения семи поселков. Было затоплено 400 домов, глубина токсичной грязи достигала двух метров. Общая площадь загрязнения составила 40 км². Погибли десять человек, около 150 получили травмы и химические ожоги. Для ликвидации последствий аварии потребовалось более года восстановительных работ и сотни млн. долларов [3]. Вероятность подобных катастроф нарастает в странах со значительными объёмами переработки бокситов. Например, на Николаевском глинозёмном заводе (Украина) действует расположенное в 100 м от Днепро-Бугского лимана шламохранилище площадью 188 га, где хранится более 25 млн.т КШ. С него уже несколько раз происходил значительный пылевой унос шлама в сторону близлежащих населённых пунктов. Еще большие объёмы КШ хранятся на шламовых полях уральских заводов (БАЗ и УАЗ) и более десятка других предприятий России, занимающихся производством глинозема. Рекультивация шламовых отвалов лишь частично решает проблему, поскольку покрытие их слоем инертных отходов и почвы снимает только проблемы пылеуноса, но не предотвращает загрязнение грунтовых вод. В настоящее время рекультивировано не более 5% всей площади шламовых отвалов. Бурение рекультивированного шламового отвала УАЗ показывает, что внутри «захоронения» сохраняется подвижная пульпа, которая продолжает проникать в нижележащие водоносные слои. Проведённое при участии Greenpeace исследование проб воды в окрестностях шламохранилища завода AJKAИ показало наличие загрязнения мышьяком с превышением ПДК в 25 раз. В КШ также содержатся значительные количества хрома, ванадия, ртути, урана, тория и радиоактивных продуктов их распада. Укрытие, предлагаемое с целью уменьшения затрат на рекультивацию, поверхности шламохранилищ гидроизоляционными материалами типа кольматант (разработка «Гиредмет») [4], является лишь временным решением, поскольку не может обеспечить долговременную безопасность шламовых полей. Со временем возможны

местные подвижки грунта, поступление отходов в водоносные горизонты, негативные изменения микробиологического и радиационного фона. Таким образом, повышение надёжности хранения не является эффективным методом решения проблемы КШ.

Второе направление основано на применении различных методов для переработки КШ и получении из него полезных материалов. Здесь можно выделить пирометаллургические способы, направленные на восстановление оксида железа до металла в составе чугуна или ферросплава. Остальные компоненты КШ переходят в шлак, и их дальнейшее извлечение представляется весьма проблематичным. Известен ряд попыток наладить более совершенные пирометаллургические переработки КШ. Например, недавно предложен новый способ утилизации КШ путём его смешения с первичным бокситом и последующим карботермическим восстановлением до чугуна [5]. Предполагается, что далее шлак вскрывается азотной кислотой и из полученного раствора извлекается глинозём, оксиды титана и РЗМ. В целом, все пирометаллургические методы характеризуются большими капитальными затратами и высокой стоимостью переработки. Кроме того, большое содержание щелочи не позволяет непосредственно использовать КШ в пирометаллургическом процессе. Поэтому, такая переработка неизбежно должна сопровождаться стадией удаления щелочи, что приводит к её дальнейшему удорожанию. По этим причинам ни одна из разработок пирометаллургического направления не была внедрена в промышленность, как самостоятельно обособленная технология переработки КШ.

Альтернативные подходы к переработке КШ базируются на применении методов гидрометаллургии. Так, хорошая вскрываемость КШ минеральными кислотами и высокое содержание в них железа, алюминия и титана были использованы для налаживания производства алюможелезистых коагулянтов [6,7]. Известны гидрометаллургические исследования по извлечению отдельных ценных компонентов, например, РЗМ [8]. Важно заметить, что все предложенные к настоящему времени гидрохимические способы основаны на использовании концентрированных минеральных кислот. Это создаёт большие проблемы при

организации процесса переработки образующихся сложных солевых составов, которые дополнительно обременяются сложностью процессов кристаллизации и выделения твёрдых фаз в широких диапазонах изменения кислотности. Более того, после кислотной обработки возникают нерастворимые остатки КШ. Таким образом, задача создания технологии безотходной переработки КШ остаётся нерешённой, и одновременно образуются новые, ещё более токсичные отходы.

Известен ряд способов утилизации КШ, аналогично белитовым, в процессах производства цемента, кирпича, керамики, коагулянтов, сорбентов, катализаторов и т.д. [9]. Их характерной особенностью является полная потеря особо ценных компонентов шлама. Красный шлам здесь используется в качестве небольших добавок к шихте для придания дополнительных свойств конкретному изделию. Заявленная потребность по переработке упомянутым способом настолько незначительна, что не приходится говорить о каких-то масштабах применения.

В целом, следует отметить возрастание интереса к развитию методов комплексной переработки красных шламов, оптимизации способов извлечения из него ценных компонентов, получения материалов для промышленного использования, и полной ликвидации шламовых полей. В ряде случаев даже приводятся оценки рентабельности комплексной переработки для различных спектров получаемой продукции [10,8]. Однако на сегодняшний день не существует ни одной практически реализованной схемы комплексной переработки отвального красного шлама глинозёмного производства.

2 КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КРАСНЫХ ШЛАМОВ

2.1 Красный шлам-источник редкоземельных элементов

2.1.1 Извлечение скандия

В последнее время наблюдается нарастание объёмов производства/потребления редких и редкоземельных металлов, которые остро необходимы современной промышленности [11]. Одним из важнейших металлов постиндустриального развития является скандий. В настоящее время цена на отдельные марки оксида скандия достигает 5000\$/кг, т.к. имеющиеся технологические и ресурсные возможности уже не способны достаточно полно удовлетворить существенно возросший спрос.

Повышенный интерес к скандию связан с возможностью его применения. В середине 20 столетия началось бурное развитие скандиевой промышленности, направленное в основном на получение металлического скандия для производства металлических сплавов. Ежегодное производство скандия было доведено до 10 тонн. Однако с 90-х годов производство скандия практически прекратилось, хотя исследования по поиску перспективных сырьевых ресурсов были продолжены в ряде научных и технологических центров [12-15].

Количество скандия, ежегодно извлекаемого с бокситами во всем мире, оценивается величиной от 740 до 1420 тонн. Практически весь этот объем концентрируется в красном шламе. Это существенно больше, чем объёмы скандия, извлекаемые вместе с урановыми рудами (50 – 500 т/г.), ильменитами (20 – 40 т/год), касситеритами (20 – 25 т/год) и цирконами (5-12 т/год) [16]. Согласно имеющимся оценкам мировые запасы скандия в промышленных отходах составляют от 1 до 3 млн. т., причем 70-80 % содержится в отходах переработки бокситов [17]. В бокситах скандий преимущественно связан, как изоморфная примесь, в соединениях железа и титана. Рассмотрим несколько способов переработки красных шламов с извлечением скандия.

Традиционный подход к гидрохимической переработке красного шлама основан на использовании кислот на начальном этапе утилизации. Высокое содержание оксидов железа, алюминия, кальция и титана обеспечивает относительно лёгкую вскрываемость шлама минеральными кислотами. Продукты растворения могут быть использованы для массового производства недорогих алюмо-железистых коагулянтов [18]. Для целей вскрытия также можно применять отработанные кислотные травильные растворы, являющиеся отходами ряда металлургических производств [19]. В работе [19] также изучаются аспекты кислотного вскрытия, связанные с извлечением из КШ редких и рассеянных элементов. Исследовались шламы Днепровского алюминиевого завода (ДАЗ) состава, мас. %: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 16,33$; $\text{SiO}_2 = 9,53$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 44,16$; $\text{CaO} = 6,0$; $\text{TiO}_2 = 5,4$; $\text{Na}_2\text{O} = 7,0$ с ппп (потеря веса при прокаливании) $= 11,19$. Установлено, что растворение в 20% соляной кислоты при $95 - 100^\circ\text{C}$ приводит к извлечению (%): $\text{Al}_2\text{O}_3 = 86$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 83$; $\text{TiO}_2 = 71$. Предельное извлечение достигается за $1,5 - 2$ часа. При использовании соляной, серной и азотной кислот извлечение скандия в раствор уменьшается с 87, до 70 и, далее, до 60%, соответственно. Поведение других компонентов КШ показано на примере железа, которое наиболее полно извлекается соляной кислотой (100% извлечение). При использовании серной кислоты извлечение железа уменьшается до 57,3 %, а азотной – до 7,2%. Следует также заметить, что при вскрытии азотной кислотой наблюдается уменьшение солевого фона в 5,0 – 5,5 раз по сравнению со вскрытием соляной кислотой. При этом, однако, одновременно происходит и уменьшение извлечения скандия на 20% [18].

Интенсивные исследования кислотного вскрытия в укрупнённом масштабе проводились на Богословском алюминиевом заводе, где из КШ была получена партия коагулянта, представляющая смесь сульфатов алюминия и железа с содержанием, мас. %: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 11-15$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2.04.0$ при содержании серной кислоты менее 4% и влажности 15-30% [20]. Выщелачивание осуществляется серной кислотой с концентрацией $74 - 100 \text{ г/дм}^3$ при температуре не ниже 64°C . При этом достигается высокое извлечение из шлама одновременно и скандия, и иттрия, и значительно уменьшается количество железа, переводимого в обогащенный

ценными компонентами раствор, что облегчает его дальнейшую переработку. Однако использование концентрированных растворов кислоты приводит к образованию сложного солевого состава.

Важной стадией переработки КШ является активация шлама кислотой перед мокрой магнитной сепарацией, что позволяет повысить эффективность дальнейшей гидрометаллургической переработки. Активация может быть проведена дешёвой серной кислотой. При этом необходимо избегать загипсовывания пульпы, которое катастрофически ухудшает её фильтруемость [20]. Обогащённый железом продукт магнитной сепарации может быть использован в металлургической промышленности. Перед сепарацией можно использовать классификацию пульпы в гидроциклоне и, также, использовать сочетание магнитной и жидкостной сепарации [20]. В результате сепарации красный шлам разделяется на ряд промежуточных концентратов, для переработки которых требуются различные подходы.

Для извлечения скандия из кислотных растворов вскрытия сепарационных фракций можно использовать экстракцию фосфорорганическими или карбоновыми кислотами, аминами и другими экстрагентами, широко используемыми в лабораторной практике и промышленности [21]. Известно значительное количество работ [22-24], посвящённых отработке приёмов сернокислотного вскрытия КШ и селективного извлечения скандия с помощью специализированных экстрагентов (Д2ЭГФК, ТБФ, ТВЭКС и др.). Авторы [25] интенсивно исследовали технологию получения скандиевого концентрата по нитратной схеме, с параллельным производством нитратных удобрений в виде соответствующих отходов. Все исследованные подходы, однако, не получили промышленного применения из-за сложностей технологического характера и низкой экономической эффективности.

Рабочей средой сорбционного процесса, как правило, являются растворы минеральных кислот, используемых для вскрытия веществ, из которых в дальнейшем предполагается извлекать необходимые компоненты. Изначально методы сорбционного извлечения скандия разрабатывались лишь в аналитических целях [25] и только позднее создавались специально функционализированные сорбенты для извлечения скандия из отработанных продуктивных растворов.

Наибольшее практическое применение получили сорбционные методы извлечения скандия из урансодержащих серноокислотных растворов. Более того, авторы [26] считают, что выделение скандия из продуктивных растворов уранового производства позволит наиболее полно удовлетворить растущие потребности рынка. В работе [27] изучено извлечение скандия из серноокислых растворов (содержание Sc составляет 20 – 25 мг/л при $pH = 2,4$) вскрытия беллитового шлама серной кислотой. Установлено, что сорбируемость скандия на катионообменных фосфорнокислых смолах КРФ-5 и КРФ-8 достигает 1,02 мг-экв/г. В работе [28] извлечение из аналогичного раствора проводится с помощью катионита КПФ-12 и экстрагента ПАФНК. После выделения Sc сульфатный раствор предлагается направлять на выпарку и кристаллизацию для получения твёрдого сульфат аммонийного коагулянта.

Крупномасштабные эксперименты были проведены специалистами ВНИИ химической технологии на Николаевском глинозёмном заводе [22,23]. По их результатам была разработана сорбционная схема комплексного извлечения наиболее ценных компонентов из красного шлама. Процесс, включает серноокислотную обработку КШ, фильтрация и получение осветленной части продуктивного раствора и сорбцию скандия из этого раствора с использованием азотно-фосфорного амфолита АФИ. Кроме того, было показано, что с использованием катионитов (КУ-2-8н, КУ-23) можно извлекать и другие РЗЭ, иттрий и даже алюминий, который далее можно вернуть в основное производство. Серьёзным недостатком исследований [22,23] является отсутствие сведений о последствиях сопряжения кислотной схемы переработки КШ с основным производством, который, как известно, имеет щелочную среду, а также отсутствие оценок экономической эффективности предполагаемого способа.

В работе [24] изучена комплексная гидрохимическая переработка КШ с Уральского алюминиевого завода. На первом этапе проводится нейтрализация пульпы красного шлама хлоридом аммония, а затем следует обработка соляной кислотой. Для сорбции скандия из полученных растворов использовали сополимеризованный карбоксильный катионит типа КБ-4. Установлено, что

извлечение суммы РЗЭ составляет 86.4 %, а кальций не мешает процессу проведению сорбционных процессов [24].

В работе [29] рассматривается вскрытие КШ с Николаевского глиноземного завода. Для выщелачивания использовали органические кислоты и культуральные жидкости, содержащие уксусную, щавелевую, яблочную, глюконовую, лимонную кислоты и слизи. В результате исследования установлено, что наилучшую вскрываемость дает лимонная кислота и культуральная жидкость Ja. Lipolytica, также, содержащая лимонную кислоту. Извлечение скандия в раствор достигает 11-14%.

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

Авторы [30] для концентрирования и извлечения скандия из кислых растворов предлагают использовать экстракцию/сорбцию на фосфорсодержащих экстрагентах/ионитах с дальнейшим элюированием скандия карбонатом аммония. Для осаждения концентрата предлагается введение алюминатного раствора глиноземного производства. При этом, после сушки и прокалки концентрат имеет состав, %: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 40.85$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 8.15$; $\text{TiO}_2 = 7.02$; $\text{Sc} = 6.40$; $\text{SiO}_2 = 0.02$; $\text{Na}_2\text{O} = 0.48$; $\text{ZrO}_2 = 8.54$; $\text{ThO}_2 = 0.03$, остальное = 27,95. Извлечение скандия из элюиата в концентрат превышает 97 %. Очистку концентрата предлагается проводить экстракцией с использованием трибутилфосфата с дальнейшим осаждением в виде оксалата. Промытый оксалат скандия прокаливают при 700°C и растворяют в азотной кислоте. Раствор обрабатывают йодатом калия. Образовавшуюся в осадке смесь йодатов тория, циркония и других примесей отделяют фильтрованием. После чего, из раствора аммиаком осаждают гидроксид скандия, который затем растворяют в соляной кислоте. Полученный раствор повторно обрабатывают щавелевой кислотой. Выделившийся осадок оксалата скандия отфильтровывают, промывают, сушат и прокаливают при 700°C . В результате, проведенных операций, получают оксид скандия чистотой 99,0 – 99,9 %. Выход оксида скандия из концентрата в товарный продукт составляет 70–80 % [31]. Способ запатентован в

1996 г., но до настоящего времени не получил широкого признания и не используется в промышленных условиях.

В последнее время получил развитие принципиально новый метод переработки КШ без использования кислот- содовый [32]. При этом резко сокращается спектр солевых продуктов, затрудняющих процессы разделения и селективного извлечения ценных компонентов, и предотвращается образование кислых шламов, являющийся даже более опасным видом отходов, чем первоначальная пульпа красного шлама. Данный подход использует особые свойства скандия, который, в отличие от других редкоземельных элементов, способен образовывать довольно прочные карбонатно-щелочные комплексы $Sc_4(OH)_m(CO_3)_p \cdot nH_2O$ в области $pH < 10$. Это подтверждается результатами работ [33-35], где достаточно подробно описаны проведенные исследования. Кроме того, в [33] приводятся данные о том, что авторам удалось не только установить точную формулу карбонатного комплекса, но и выделить стабильный состав, который образуется в процессе сушки, а также установить точные температурные характеристики удаления воды и углекислоты.

Сопоставление результатов извлечения Sc из твердой фазы шлама в раствор путём обработки пульпы содовым раствором (реактивная карбонизация) и отходящими газами печей спекания (газовая карбонизация) при одинаковых условиях (отношение Т: Ж, перемешивание, время выдержки и др.) показывает, что более высокой скорости и полноты выхода скандия удаётся достичь при обработке КШ содовым раствором [32]. Этот факт, однако, требует дополнительных подтверждений. По аналогичной схеме, как и в случае с красным шламом, содовый способ был опробован на пыли, аккумулирующихся в электрофильтрах печей спекания, где содержания Sc_2O_3 достигает 300г/т [36]. Предлагаемая схема включает этапы выщелачивания исходных материалов, извлечение и концентрирование скандия из раствора с последующим отделением раствора от осадка. Дополнительно в полученный раствор вводят раствор амфотерного металлоколлектора, затем осадок отфильтровывается, промывается, сушится и прокаливается [36]. Для сравнения приводятся данные по извлечению скандия из КШ Николаевского глиноземного завода [29] с использованием органических кислот и культуральных жидкостей, где

за счет действия щавелевой или глюконовой кислот можно извлекать от 0,43 до 0,57% скандия, а действием яблочной и лимонной кислот, извлечение доводится до 11,4 и 14,1%, соответственно. Использование же культуральных жидкостей позволяет извлечь более 19 % скандия из шлама. Несмотря на использование этих довольно сложных приемов, степень извлечения скандия из красного шлама остается не высокой.

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

Концентраты, полученные в содово-гидрокарбонатном способе, могут быть использованы в качестве первичного концентрата, на первых порах с невысоким содержанием скандия, для дальнейшей переработки с получением более богатых по скандию технических солей, а также для получения товарного оксида скандия [36]. Однако вплоть до настоящего времени этот метод не был доведен до завершающей стадии исследований, поэтому не удавалось внедрить в промышленное производство. Все предложенные способы по содощелочному выщелачиванию КШ имели ряд существенных недоработок, которые были выявлены автором и устранены в результате проведения дополнительных исследований [37].

2.1.2 Извлечение циркония

Оксид циркония используется в качестве легирующей добавки в материалы, которые подвергаются воздействию агрессивных агентов, например, в хирургической технике. Диоксид циркония используется в лабораторных тиглях, металлургических печах, так как он – огнеупорный материал. Циркон ($ZrSiO_4$) разрезается на драгоценные камни и используется в ювелирных изделиях. Карбонат

циркония используется в автомобильных катализаторах. 90% всего произведенного циркония применяется в ядерных реакторах из-за его мелкого сечения захвата нейтронов и устойчивости к коррозии. Оксид циркония применяется в некоторых частях космических аппаратов, благодаря его устойчивости к высоким температурам – важному качеству, необходимому при приземлении аппаратов на Землю. Цирконий также является компонентом некоторых абразивов, таких как шлифовальные круги и наждачная бумага.

В ИХТТ УрО РАН разрабатываются научные основы способов карбонизационного выщелачивания скандия и циркония из красных шламов с использованием отходящих газов печей спекания, последующего концентрирования и разделения металлов экстракционными и осадительными методами. В настоящее время отработаны в опытнопромышленном масштабе условия получения скандиевого и титан-циркониевого концентратов.

Выщелачивание редких металлов из шлама, направляемого из гидрохимической ветви глиноземного производства в шламохранилище, заключается в обработке отходящими газами печей спекания шламовой пульпы [38]. Принципиальная схема оптимизированной содощелочной технологии переработки красных шламов глиноземного производства приведена. В результате многократной карбонатно-гидрокарбонатной обработки (как углекислым газом, так и реактивным гидрокарбонатом натрия) новых порций шлама в раствор переходят титан, цирконий, уран, торий, а также мелкодисперсная взвесь ряда гидроксидов (алюминия, железа, кремния, кальция и др.). Достигаемая в результате накопления концентрация скандия составляет не менее 20-50 г/м³, это в сотни раз превышает его содержание в растворах подземного выщелачивания урановых руд-сырьевого источника ранее действовавшей технологии получения скандия в России. Двухстадийным гидролизом карбонатных растворов удастся отделить основные примеси от скандия и сразу получить скандиевый концентрат с содержанием оксида скандия в несколько процентов. В зависимости от требуемой чистоты конечного продукта (оксида скандия), 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 скандия. Прямое извлечение скандия в конечный продукт из первого скандиевого концентрата достигало 93%. На опытно-промышленном участке отрабатываются оборудования и условия извлечения технического оксида или фторида скандия из красного шлама глиноземного производства.

Для получения солей скандия технической чистоты нами исследуются возможности использования более простого в аппаратном оформлении кристаллизационного способа их выделения из сернокислых растворов. Изучение поведения и взаимного влияния на растворимость компонентов сернокислых растворов (алюминия, железа, скандия) позволило выявить условия избирательного снижения растворимости с ростом концентрации серной кислоты и взаимного высаливания компонентов. Так, введение FeSO_4 (при молярных отношениях $\text{FeO} / \text{Sc}_2\text{O}_3 = 4$ и 8) в трехкомпонентную систему $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ понижает растворимость сульфата скандия наиболее сильно в интервале 39-58 мас. % H_2SO_4 . Дальнейшее повышение содержания железа [39] оказывает еще больший эффект высаливания, что более отчетливо проявляется в значительном понижении растворимости скандиевой компоненты при низких концентрациях серной кислоты до 38 мас. % H_2SO_4 , а также и в более кислых растворах при 45-60 мас. % H_2SO_4 .

В качестве высаливающего агента предлагается использовать дополнительное введение неорганических ионов, образующих вокруг отрицательно (или положительно) заряженного ядра «шубу» противоионов. Образующийся при этом диффузный слой притягивает молекулы растворителя (воды), понижая растворимость других элементов. В качестве высаливателей исследовались хлориды NH_4Cl , NaCl , KCl и LiCl в широком кислотном интервале 350-710 г/дм³ H_2SO_4 . В результате исследований обнаружено, что при увеличении кислотности раствора до 6 моль/дм³ H_2SO_4 достигается предел насыщения по растворимости скандия, а введение реагента-высаливателя, содержащего одновременно ионы Cl^- и NH_4^+ , приводит к более полному осаждению скандия с одновременным отделением от многих примесей. Таким образом, удалось найти условия отделения скандия от примесей с максимальным выходом скандия в осадок. При достаточно небольшом

исходном содержании скандия 1-1.5 г/дм³ достигнуто остаточное содержание Sc 10-100 мг/дм³ [40].

Дальнейшая очистка соединений скандия разрабатывается авторами с применением наиболее перспективных, по-нашему мнению, экстракционных систем в микрокапсулированном состоянии. В настоящее время микрокапсулированные экстрагенты (МК) зарекомендовали себя как дешевые, удобные и экологичные материалы, способные извлекать металлы из сложных по химическому составу растворов, трудноочищаемых от взвесей и склонных к эмульгированию [41]. От жидких экстрагентов и ионообменных смол их отличает пожаробезопасность, морозостойкость, удобство при перевозке и хранении, простота аппаратного оформления процессов извлечения и концентрирования. С помощью метода непосредственного введения экстрагента в полимерную матрицу в процессе ее синтеза нами были получены сополимеры стирола и дивинилбензола, содержащие краун-эфиры, фосфорорганические соединения и их смеси.

Экстракционная способность синтезированных материалов оценена по степени извлечения скандия и других редких металлов из сернокислых растворов в статическом режиме. Оптимальные условия экстракции отрабатывались, варьируя концентрацию кислоты, время экстракции и солевые добавки. Синтезированные МК были испытаны на экстракционную активность относительно ряда редких рассеянных элементов. Методом ИК-спектроскопии были изучены особенности взаимодействия экстрагентов, заключенных в полимерную матрицу, с ионами металлов. Обнаружено, что при использовании смесей экстрагентов происходит блокирование активных центров обоих экстрагентов с возникновением антисинергетного эффекта, а степень извлечения металла снижается. Но, например, взаимодействие иттрия с ТБФ препятствует образованию тройного комплекса ТБФ·ДБ18К6, а с ДБ18К6, наоборот, создает возможность реализации катионной экстракции скандия Д2ЭГФК [41].

Концентрирование циркония в растворах после извлечения скандия происходит на нескольких этапах очистки скандийсодержащих растворов. Первое основное содержание выводится в виде титанциркониевого концентрата на стадии первой

гидролитической очистки скандийсодержащих растворов. Такой концентрат уже содержит практически 15-20% ZrO_2 , а также титан в виде гидроксидов.

Последующее накопление циркония происходит при обороте растворов сернокислого вскрытия и осаждения скандийсодержащих концентратов при их очистке методом осаждения - высаливания. Концентрация циркония в оборотных сернокислых растворах достигает 20-40 г/дм³, что является вполне приемлемым для осаждения фторидных солей. Условия ведения процессов извлечения и концентрирования циркония и особенности влияния компонентного состава в таких системах требуют детальной проработки. В настоящее время уже выявлены направления для получения фторидных солей циркония с содержанием примесей менее 10%. Введением раствора, содержащего KF и HF (или $NaHF_2$), получен комплексный фторид циркония $K_2[ZrF_6]$. Основными примесями такого продукта являются ионы натрия и сульфат-ион как остатки маточного раствора, которые после тщательной отмывки легко удаляются. Такой фторидный циркониевый концентрат уже может найти своего потребителя.

При значительном остаточном содержании скандия в сернокислом растворе после выделения скандия циркониевый концентрат может содержать до 2-5% Sc_2O_3 . В то же время сернокислый раствор после повторной очистки скандия высаливанием (для получения в прокаленном оксиде содержания 98-99% Sc_2O_3) также содержит остаточное количество циркония - более 2-3 г/дм³. Но удовлетворительных результатов по концентрированию циркония из обедненного цирконийсодержащего раствора нами не получено. По-видимому, не достигается предельного насыщения раствора ионами приводящего к избирательному выделению комплексных фторидов циркония даже в присутствии ионов-осадителей.

2.1.3 Извлечение иттрия

В настоящее время, известен ряд кислотных способов перевода иттрия из концентрата в растворимую форму для последующей переработки с целью

получения металлического иттрия и его соединений. Как правило, в раствор переходит более 90% иттрия, содержащегося в исходном сырье.

Известен способ, в котором руду, содержащую РЗЭ, разлагают серной кислотой, а фильтрат экстрагируют водным раствором сульфата, нитрида, хлорида, карбоната и/или гидроокиси натрия и калия. Редкоземельные элементы избирательно извлекают водным раствором.

Известен способ выделения соединений иттрия, в котором редкоземельный минерал разлагают действием серной кислоты и экстрагируют при 10-40°C водным раствором сульфата и/или хлорида натрия, который берут в 0,5-5-кратном количестве относительно редкоземельных элементов. Жидкую фазу отделяют от твердой, в нее при температуре выше 60°C вводят сульфат и /или хлорид натрия в 4-7-кратном количестве относительно редкоземельных элементов и выделяют образовавшую твердую фазу. Недостатками способов с использованием сернокислотного вскрытия являются проведение процесса при повышенной температуре (200°C) и высокая трудоемкость и энергоемкость процесса, связанные с необходимостью дальнейшей сушки, обжига, выщелачивания материала.

Известен способ, в котором концентрат после обжига в многоподовых печах выщелачивают 30% -ной соляной кислотой в чанах диаметром 2,7м, высотой 3м при перемешивании турбинными мешалками. Для удаления газообразного хлора чаны-агитаторы оборудованы вытяжными колпаками. Иттрий, таким образом, переводят в раствор. Недостатками этого способа являются необходимость предварительного обогащения сырья, его обжига в многоподовых печах и выделение больших количеств газообразного хлора в процессе реакции.

Исходным сырьем во всех описанных способах являются минералы -ксенотим, эвксенит и гадолинит, содержащие 30-50%(мас.), монацит, апатит, содержащие до 4%(мас.) и бастнезит, содержащий 0,2% (мас.). Эти богатые по содержанию иттрия минералы относительно мало распространены, и их годовая добыча исчисляется сотнями (ксенотим, эвксенит) и тысячами (бастнезит, монацит) тонн. Разведанные запасы их также весьма невелики. В то же время иттрий содержится и в другом минеральном сырье, в частности в бокситах (примерно 0,001% мас.), годовая добыча

которых составляет миллионы тонн. Бокситы в настоящее время главным образом перерабатываются на глинозем с последующим получением алюминия. При получении из бокситов глинозема до 90% исходно содержащегося в нем иттрия переходит в отвальный красный шлам. Вследствие этого содержание в красном шламе иттрия составляет 0,003 массы, что ставит его на уровень промышленно значимых природных источников. Однако в настоящее время красный шлам практически не утилизируется и уходит в отвалы, где запасы его составляют десятки миллионов тонн.

Таким образом, все известные способы извлечения иттрия ориентированы на богатые целевым компонентом минералы и концентраты и не пригодны применительно к относительно бедному сырью, макрокомпонентами которого являются алюминий и железо, активно переходящие в концентрированные растворы.

В данной работе мы рассмотрим способ, разработанный сотрудниками «Института химии твердого тела Уральского отделения РАН», который предлагает технологию переработки красного шлама с получением оксида иттрия, коагулянта и гипса.

Иттрий не комплектуется в содовых растворах в отличие от скандия, а также титана, циркония, урана, тория и некоторых других металлов. Поэтому авторами был изучен блок технологии, предусматривающий кислотное вскрытие красного шлама с проведением операции таким образом, чтобы иметь минимальное извлечение в раствор сопутствующих элементов (железо, алюминий, титан).

Растворение красного шлама в соляной кислоте при концентрации до 160 г/ приводит к превалирующему растворению кальция и иттрия при следующих условиях эксперимента: Ж:Т=5:1, температура 90°C, время обработки 1 час. Для растворов серной кислоты установлена меньшая селективность разделения компонентов красного шлама и худшая вскрываемость при сопоставимых концентрациях кислот. Повышение исходной концентрации более 150-200 г/ увеличивает извлечение иттрия, титана, железа и мало влияет на переход в раствор скандия и алюминия. Осадки с фильтра имели состав, % (мас.): 24-28; 20-24; 18-22;

3,0-3,5; 2,0-2,5; 0,4-0,6; 0,2; 0,2; ППП 17-20. Доизвлечение титана, циркония и ниобия можно осуществить обработкой остатка концентрированной серной кислотой (85-95%) при Ж:Т=4:1, температуре 180-190°C в течение 1 часа. Недостатками сернокислого вскрытия являются образование тонкодисперсных осадков сульфата кальция, которые проходят сквозь обычные фильтры, а при высоких концентрациях серной кислоты происходит загипсовывание пульпы. Выщелачивание красного шлама серной кислотой лучше проводить с концентрацией 74-100 г/ при температуре не ниже 64°C.

При сопоставлении результатов сернокислотного и солянокислотного вскрытия красного шлама сделан вывод, что для удовлетворительного извлечения иттрия с минимальным содержанием макрокомпонентов лучшим является использование 5%-ного раствора соляной кислоты.

Порядка 70% иттрия из отвального красного шлама извлекается обработкой 6%-ным раствором соляной кислоты (Ж:Т=1:4-5) в течении 1 часа при 95°C. Содержание компонентов в фильтрате составило, г/: 9,9; 2,75; 30,0; 0,07. Для увеличения концентрации иттрия в растворе предложена повторная обработка красного шлама подкисленным фильтратом, что повышает эффективность последующего выделения иттрия из этого раствора. При этом используют одно- или двукратную циркуляцию раствора для обработки красного шлама. На последней стадии обработки новой порции красного шлама из раствора осаждают основную массу кальция путем введения рассчитанного количества серной кислоты. В результате содержание в растворе снижается с 66-70 г/ до нескольких единиц, а концентрация возрастает до 0,16-0,18 г/.

Сорбционное извлечение иттрия из освобожденного от кальция фильтрата проводят при pH=2-5 на катионите КУ-28 в Н-форме. Этот катионит с обменной емкостью 0,43 г/ применяют для процессов водоподготовки ТЭЦ. Известно, что повышенный солевой фон уменьшает емкость сорбента. Поэтому после отделения гипса рекомендуется проведение нейтрализация раствора аммиаком и удаление гидроксидов алюминия, железа, титана. Для десорбции использовали смесь серной

кислоты с сульфатом натрия. В десорбат переходит более 90% иттрия. Для повышения концентрации иттрия десорбат используют в обороте.

Дальнейшая переработка полученного раствора заключается в осаждении гидроксидов раствором с получением богатых по иттрию концентратов. Черновой концентрат имеет состав, %(мас.): 20-32; 25-38; 3-6; 3-7; 1-2; 1-2; 1-3; ППП 8-12. Постепенным растворением этого черного концентрата достигается значительное отделение гидроксидов алюминия и железа с переводом в раствор более 90% иттрия и лантанидов. Из полученного раствора экстракцией фосфорорганическими соединениями (ТБФ, Д2ЭГФК) и последующей реэкстракцией, осаждением оксалатов и их прокалкой получаем оксид иттрия (99%).

Более тонкая очистка исследована с применением экстракционных микрокапсулированных систем, содержащих смеси фосфорорганических соединений с краунэфирами. Использование твердых экстрагентов позволяет избавиться от плохого деления фаз при жидкостной экстракции, так как расход реэкстракта в последнем случае снижается за счет механического загрязнения из эмульсии. Хорошие результаты по отделению элементов цариевой подгруппы, являющихся основной примесью в черновом оксиде иттрия, получены в диапазоне $\text{pH} = 1,0-1,5$. В то же время при высокой кислотности раствора иттрий и легкие лантаниды не экстрагируются, а скандий переходит в органическую фазу практически полностью. Завершающее оксалатное осаждение иттрия проводят из достаточно чистых от примесей растворов. Конечный товарный оксид иттрия получали после прокалки кристаллического. Суммарное прямое извлечение иттрия (99.0%) составляло не менее 51%. Недоизвлеченное количество иттрия (~30%) находится в обороте в промежуточных продуктах переработки концентрата и не является потерянным.

Выполненные исследования позволили предложить следующую технологическую схему переработку красного шлама по кислотному варианту с получением оксида иттрия или иттриевого концентрата с последующей передачей его специализированному предприятию для переработки.

Так же из полученного раствора введением серной кислоты выделяли гипс. Выход его с 1 кг красного шлама составил 150 г. Это белый качественный гипс пригодный для производства стройматериалов. В зависимости от требований потребителя может быть получен гипс двухводный (- 46,94%), полуводный (- 52,60%) или ангидрит (- 57,88%).

Масштаб опытного производства определялся объемом используемого коагулянта для нейтрализации щелочных стоков, включая аварийные выбросы. Для БАЗ-СУАЛ с этой целью ежегодно расходуется 735 тонн 75% серной кислоты. Применение коагулянта взамен существующего способа очистки сточных вод показало преимущество его использования. Например, содержание взвешенных частиц после очистки коагулянтом 29-32, а по существующему способу 218-273 мг/, рН раствора 7,0 - 7,6 и 7,6 - 8,3 соответственно.

Потребное количество коагулянта для БАЗ-СУАЛ в год определено из адекватной дозировки используемой технологии, по которой указанный расход серной кислоты примерно соответствует получаемому 12% коагулянту в объеме 1270 т/год. Это количество коагулянта позволит извлекать из красного шлама 3000 кг оксида иттрия (в ~5% концентрате).

Остаток шлама после извлечения в основном кальция и иттрия при кислотной обработке может быть подвергнут мокрой магнитной сепарации с выделением до 20 тыс. тонн концентрата оксида железа, в магнитной фракции, и более 6 тыс. тонн глиноземистого продукта, в немагнитной фракции. [42-46]

2.2 Переработка красных шламов по технологии института химии твердого тела УрО РАН

Существенный вклад в экономику глиноземного производства может внести также доизвлечение глинозема и получение таких продуктов, как пигменты разной цветовой гаммы, железорудные концентраты (окатыши для доменного процесса), коагулянтов для очистки вод и других продуктов [47].

Для комплексной блочной переработки был подвергнут ситовому, гравитационному и магнитному обогащению красный шлам (КШ) с последующей химической переработкой фракций на опытных установках. Для фракции + 0.05, имеющей выход до 15 %, содержание компонентов, масс. %: Al_2O_3 – 30,5; Fe_2O_3 – 33,5; CaO – 22,1 и SiO_2 – 13,0. В случае использования заводом трехкомпонентной шихты для спекания этот концентрат может пойти на подшихтовку как низкокачественный боксит с высоким содержанием извести. Магнитной сепарации подвергалась пульпа с Т: Ж = 1: (3,5 – 5,0). Полученный концентрат содержит Fe_2O_3 69,8 %. В результате двухстадийного магнитного обогащения был получен магнитный концентрат с извлечением скандия до 31,0%, степенью концентрирования 3.2 (содержание Sc_2O_3 – 0,036 %) и химической активации, после чего содержание Sc_2O_3 достигает 0,04 мас. %.

Растворение магнитного концентрата в кислотах (серной или соляной) позволяет получать растворы с содержанием, г/дм³: Al_2O_3 – 44,0÷52,5; Fe_2O_3 – 40÷78; SiO_2 – 0,1÷7,5; TiO_2 до 8,6; Sc_2O_3 – 0,09÷0,10, при этом в раствор переходит Al_2O_3 не менее и Sc_2O_3 более 70%. Установлены условия исключения «загипсовывания» осадка при работе с серной кислотой [48] – отходом предприятий органического синтеза. Метод позволяет извлекать до 75% иттрия и более 50 % скандия с незначительным извлечением железа. Коагулянт из КШ [49] позволяет в два раза повысить производительность очистных сооружений и получить более низкие содержания компонентов (Al , Fe , SO_4^{2-}) и цветности, чем показатели, для питьевой воды по ГОСТ 2874-82.

Промежуточный продукт предварительной магнитной сепарации шлама подвергают гидролитическому осаждению оксигидроксидов железа различной цветовой гаммы. Готовый пигмент получается после фильтрации, промывки и сушки.

При использовании химического осаждения из растворов магнитного концентрата может быть получен первый скандиевый концентрат, содержащий 0,2 % Sc_2O_3 . Дальнейшая переработка скандий и иттрий содержащих растворов осуществляется на ионообменных колонках либо экстракцией. Последнее можно

осуществить как жидкостной экстракцией (растворы Д2ЭГФК или ТБФ), так и ТВЭКС.

В результате работы в Институте были получены конечные продукты: Sc_2O_3 – 99,0 % и Y_2O_3 – 99,0 %.

Соответствующие цены на мировых биржах металлов для оксида скандия (99,0 %) 1800 \$/кг и Al-2% Sc лигатуры – 250 \$/кг. Таким образом, имеющиеся в Институте разработки подтверждают экономическую целесообразность комплексной переработки боксита и необходимость создания производства солей и лигатуры редких металлов, а также коагулянта, глиноземистого концентрата, окатышей, железистоокисных пигментов и других продуктов.

2.3 Красные шламы-источники титана

Красные шламы, содержащие ряд полезных компонентов, включающих в себя и соединения титана. Отдельно от алюминиевой отрасли на Урале, существует отрасль производства титана, опирающаяся в настоящий момент, на привозное сырье из Украины и Казахстана. Вместе с тем, если бы удалось объединить технологии этих двух отраслей к привязке к Российскому титановому сырью, то возник бы синергетический эффект, заключающийся в комплексной переработке полезных ископаемых и техногенных отходов. Такое объединение тем более важно, поскольку и алюминий, и титан относятся к группе легких металлов, активно применяемых в одной и той же машиностроительной отрасли – авиастроении.

В настоящее время созданы предпосылки такого подхода вследствие создания методов, предполагающих совместную переработку рудного и нерудного сырья, включающего соединения этих легких металлов.

Так, техническим решением [50] предполагается вести подготовку шихты в следующем порядке: спекание шихты, выщелачивание полученного спека с получением алюминатного раствора, содержащего кремнезем, и красного шлама, обескремнивание алюминатного раствора с получением белого шлама и обескремненного алюминатного раствора, подачу его в ветвь Байера на

декомпозицию, переработку белого шлама ветви спекания. Шихту, направляемую на спекание, приготавливают смешиванием красного шлама, боксита и оборотного раствора с дозировкой свободной щелочи в оборотном растворе для достижения молярного отношения $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2) = 1-1,2$ и достижения молярного отношения

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,33-0,5$, а спекание осуществляют при температуре 350–450 °С. Переработка белого шлама ветви спекания осуществляется смешиванием его с известняком, спеканием при температуре 1200–1350 °С, выщелачиванием спека с получением двухкальциевого силиката и оборотного раствора с подачей последнего на обескремнивание. Красный шлак, полученный после выщелачивания спека, направляют на извлечение железа, титана и РЗМ.

Также была изучена возможность переработки по новой технологии бокситов Среднего Тимана, содержащего в исходном сырье повышенное содержание титана. Благодаря технологическим приемам [51], удалось резко сократить количество отходов – красных шламов, с автоматическим увеличением в них содержания оксидов железа и титана. В дальнейшем, данный высокожелезистый концентрат можно отправлять на получение из него чугуна и высокотитанистого шлака. Содержание оксида титана в данном шлаке может достигать 50 %.

В пирометаллургическом варианте процесса предложен способ переработки красного шлама глиноземного производства [52], включающий подготовку порции шихты, содержащей красный шлак и углеродистый восстановитель, нагрев шихты в плавильном агрегате до температуры твердофазного восстановления железа, твердофазное восстановление оксидов железа в шихте углеродистым восстановителем и насыщение железа в подготовленной шихте углеродом, плавку восстановленной шихты с получением металлической фазы в виде чугуна и шлаковой фазы в виде первичного шлака, отделение чугуна от первичного шлака в полученном расплаве, нагретом до 1400 °С, восстановление кремния и титана из содержащихся в первичном шлаке оксидов алюминием, удаление чугуна и первичного шлака из плавильного агрегата, при этом при подготовке порции шихты к красному шламу добавляют концентрат из титаномагнетитовой руды, содержащей

оксид титана от 1 до 15 %, дополнительное количество углеродистого восстановителя и добавки, после отделения в плавильном агрегате отделенного от чугуна первичного шлака чугун нагревают до 1500–1550 °С, добавляют в него содержащий оксид железа продукт, из которого восстанавливают железо углеродом чугуна для перевода 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. Технический результат – повышение эффективности переработки красных шламов 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.

Таким образом, с применением новых технологий переработки бокситового сырья и красных шламов, намечается устойчивая тенденция получения собственных концентратов для титановой промышленности, создавая возможность импортозамещения данного вида продукции.

2.4 Красные шламы-источники железа

В области утилизации красного шлама первую группу изобретений составляют предложения, относящиеся к переработки его методом восстановительной плавки на чугун и глиноземистый шлак. По А.с. № 416993 СССР [53] предложен способ переработки красного шлама со следующей патентной формулировкой: способ

комплексной переработки железистого шлама путем восстановительной плавки в присутствии извести с получением чугуна или стали с последующей переработкой шлама на огнеупорный цемент либо на цемент и глинозем, отличающийся тем, что с целью понижения содержания щелочи в шламе и дальнейшего ее полезного использования, шлам перед плавкой суспензируют водой, добавляя гуминовую кислоту. Разработан ряд технологических схем переработки красных шламов, в частности, мокрую шихту из красного шлама, известняка и угля одновременно окомковывают во вращающейся печи при температуре 900 – 1100 °С, с получением клинкера [54]. Горячий спек из вращающейся обжиговой печи поступает непосредственно в электропечь. В этом случае электропечь используется как агрегат для завершения процесса восстановления оксидов железа и разделения чугуна и шлама. Полученный металл переплавляют для рафинирования и доведения состава чугуна до требуемого качества [55]. Саморассыпающийся шлак выщелачивают содовым раствором, получая алюминатный раствор, перерабатываемый на глинозем и щелочь вместе с основным алюминатным раствором по способу Байера и белитовый шлак, который пригоден для производства цемента. Проведенные опытно-промышленные испытания показали возможность осуществления двухстадийной схемы переработки красных шламов на чугун, глинозем и цемент, высокую производительность применяемых на пирометаллургическом переделе агрегатов и удовлетворительные технологические показатели процесса. Однако, на наш взгляд, данные технологические схемы, включающие полную комплексную переработку красного шлама на чугун и цемент с извлечением глинозема и щелочи, не будут реализованы в ближайшем будущем, так как фактически предусматривают строительство рядом с алюминиевым заводом еще одного завода. Это сопряжено с большими капитальными затратами и большими проблемами также в области экологии, кроме того, повышенное содержание щелочи в шламе создает определенные проблемы.

Выполнены исследования о влиянии красного шлама на показатели агломерации известьесодержащей шихты, богатой железом [56,57]. Результаты расчетов и лабораторных опытов показали, что применение красного шлама при

агломерации богатых железом известьсодержащих шихт обеспечивает существенное снижение удельного расхода сырых материалов, но при этом ухудшаются некоторые показатели агломерационного и доменного производства. Подробный анализ эффективности данного применения красного шлама можно сделать после проведения длительных, представительных промышленных испытаний. Может оказаться, что накопление красного шлама для его комплексной переработки в будущем предпочтительнее, чем использование в современных условиях при производстве агломерата. Выполнены исследования институтом металлургии УРО РАН по использованию шлама высокожелезистых бокситов в качестве окомковывающей и стабилизирующей добавки в количестве до 2% при получении железорудных окатышей и агломерата доменного производства чугуна [58].

Горным бюро США в опытном масштабе опробован способ извлечения титана из красного шлама [59]. Влажную шихту нагревают в сушильном барабане для частичного обезвоживания и грануляции. Затем спекают с углем и известняком в шахтной печи, обогреваемой газом при температуре 1100-1200°C. Спек выщелачивают водой в течение одного часа при температуре 65 °C. Отфильтрованный раствор отправляют на карбонизацию. Из шлама после выщелачивания спека мокрой магнитной сепарацией выделяют железо. В магнитную фракцию переходит 75 – 90 % металла, и она содержит от 50 до 70% железа. В немагнитной фракции содержится 20 % титана, который практически полностью извлекается при обработке серной кислотой.

Очень широко рассматриваются предложения, относящиеся к кислотной и щелочной обработке красного шлама с целью извлечения из него полезных компонентов [60].

Эти разработки выполнены в основном японскими и немецкими компаниями. Сложный способ запатентован в Японии [61]. Он отличается тем, что к красному шламу добавляют магнитный железняк, хлорид натрия, соду и фторид. Смесь обжигают при температуре выше 1000 °C, а обжиговые газы улавливают и используют для извлечения хлорида алюминия. Продукт обжига выщелачивают

разбавленным раствором кислоты, из которого регенерируют соль алюминия, а шлам используют в качестве сырья для извлечения железа.

Предложен способ выщелачивания шлама серной кислотой [62], взятой в количестве 60 – 96 % по отношению к содержанию оксидов металлов и с введением добавок для повышения качества получаемого удобрения.

В ФРГ разработан способ переработки красных шламов [63], заключающийся в обработке их при $T = 250 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ концентрированной серной кислотой в течение одного часа до образования сульфатов алюминия, железа, титана и натрия. Затем выщелачивают их водой с последующей фильтрацией. При $\text{pH} = 1$ и при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит осаждение из раствора диоксида титана. После фильтрации и выпарки из растворов выпадают сульфаты железа, алюминия и натрия. Выпавшие сульфаты нагревают до $900 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с разложением на оксиды алюминия и натрия, а также газы SO_2 и SO_3 . После этого производят отмывку сульфата натрия и разделение оксидов алюминия и железа.

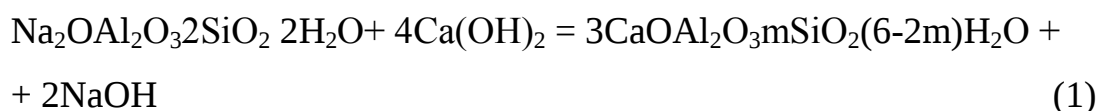
Японская фирма запатентовала способ [64], отличающийся тем, что через пульпу красного шлама пропускают сернистый газ до $\text{pH} = 3,5$. При этом происходит растворение соды, оксида алюминия и кремнезема, а в нерастворимый осадок переходят оксиды титана и железа.

Солянокислотный способ переработки красного шлама [65] отличается тем, что выщелачивание соляной кислотой осуществляют при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при $\text{pH} = 2,4 - 2,8$. После отделения твердого осадка от раствора при $\text{pH} = 1$, осаждают фторид натрия и алюминия путем добавки фтористоводородной кислоты. Остаток солянокислотного выщелачивания в виде фильтровального кека продолжают обрабатывать соляной кислотой. Из полученного фильтрата, железо и алюминий выделяют совместно или отдельно.

В Японии предложена схема выщелачивание красного шлама раствором сернокислого аммония для извлечения из него щелочи, сульфатизирующий обжиг остатка с последующим выщелачиванием продукта сульфатизации для извлечения глинозема в раствор, очистки раствора от железа и осаждение гидроксида алюминия [66, 67].

Патент [68] предусматривает сернокислотную обработку красного шлама с целью получения алюминиевого коагулянта или удобрений. Многочисленные исследования в области кислотной переработки красных шламов показали возможность извлечения из них скандия, иттрия, редкоземельных и радиоактивных элементов [69, 70].

Применение различных щелочных способов обработки красных шламов сводится в основном к извлечению из них глинозема и щелочи. Работами многих исследователей показано, что значительная часть щелочи теряется с красным шламом в виде гидроалюмосиликата натрия и адсорбированного алюмината натрия. Процесс регенерации щелочи может быть реализован различными способами [71-74], но в основном путем обработки шлама известковым молоком, согласно реакции:



Для снижения потерь глинозема с гидрогранатами рекомендуется вместе с известью вводить небольшое количество соды. По одному из патентов Японии [75] отвалный шлак обрабатывают водой с добавлением извести при 100 °С, при этом щелочь переходит в раствор. После отделения раствора к твердому остатку добавляют соду или поташ, а пульпу вновь перемешивают при температуре 100 °С для извлечения глинозема.

Фирма Tatabanyei Szenbanyak запатентовала во многих странах способ переработки красного шлама [76], в котором осуществляют предварительное удаление из шлама щелочи путем каустификации известью, отличающийся тем, что с целью повышения очистки от щелочных соединений, каустификацию производят в присутствии гуминовых соединений. При этом образуются гуматы щелочного металла, которые легко отделяются от красного шлама.

Лабораторными исследованиями, проведенными в ВАМИ [77], установлено, что при помоле извести <0,15мм (дозировка ее в количестве 3,0 моля СаО на 1моль

Na₂O), температуре 90 °С и Ж: Т = 2 – 5 за два часа обработки красного шлама уральских заводов известковым молоком при активном перемешивании степень извлечения каустической щелочи из шлама в раствор составляет 70 – 75 %, при этом концентрация щелочи в конечном растворе достигает 5 – 10 г/дм³.

Присутствие в красном шламе двухкальциевого силиката и других кремнийсодержащих соединений привлекает внимание исследователей для использования его в производстве строительных материалов. Однако для строителей предлагаемый продукт должен быть с минимальным содержанием влаги, а вопрос обезвоживания красных шламов до сих пор представляет определенные трудности.

Интересный способ использования красных шламов, разработанный западногерманской компанией [78], позволяет избежать операции сушки шлама. Способ отличается тем, что красный шлак смешивают при температуре ниже температуры точки кипения, зависящей от давления, с битумами, каменноугольными смолами, пеками, маслами и т.д. с целью получения однородной эмульсии, которую используют в качестве покрытия, например, дорожного или вяжущего. Предложен такой вариант: из приготовленной эмульсии отгоняют часть воды, содержащейся в красных шлаках, добавляя при диспергировании небольшое количество поверхностно-активных веществ. При этом водная масса путем перемешивания или прессования может быть освобождена от дополнительного количества воды. Полное остаточное обезвоживание может осуществляться при нагреве полученной массы. По патенту ФРГ [79] красный шлак используется в качестве наполнителя битуминозных масс. Патент Франции [80] предусматривает использование красного шлама для производства керамических изделий.

Проведены разработки по использованию бокситового шлама в качестве комплексной корректирующей добавки при производстве портландцементного клинкера рационального химико-минералогического состава.

Институтом ВНИИстрой разработана в опытно-заводском масштабе технология производства глиняного кирпича на основе красного шлама Днепровского алюминиевого завода при содержании красного шлама в кирпиче до 70 %. Основные требования к шламу: ограниченное содержание общей щелочи и

влажность не выше 25 %. Нашел применение красный шлам и в технологии производства шлакокаменного литья. Существует возможность использования высокожелезистого красного шлама с содержанием более 40% оксида железа в производстве строительной керамики, плитки, глазури с использованием до 25 % красного шлама вместо используемого для этого красителя-редоксайда.

Институтами УНИпромедь и ВНИИЦветмет и Лениногорским полиметаллическим комбинатом разработаны и опробованы в опытно-промышленном масштабе для закладки горных выработок различные составы смешанных низкосортных вяжущих на основе спекательного шлама. Основные требования к шламу: содержание щелочи не более 2,0 – 2,3%, влажность менее 6 %. Разработана технология производства силикатного кирпича с содержанием от 5 до 30 % спекательного шлама, производство ячеистого бетона с использованием шлама взамен 15 % вяжущего [81].

Таким образом, несмотря на большое количество разработок по использованию красного шлама в различных отраслях промышленности, все они не вышли на рельсы промышленного применения, сведений о их промышленном внедрении в настоящий момент нет. До настоящего времени десятки миллионов тонн красных шламов глиноземных заводов страны складировются на шламовых полях, нанося вред окружающей среде.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

3.1 Материалы, используемые в наших экспериментах

В исследовании использовалось два вида красных шламов:

- 1) Красный шлам–полученный в процессе выщелачивания спека Тиманского боксита с последующим извлечением щелочно-земельных металлов и РЗМ. Состав спека, использованного в экспериментах, приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав спека

Компонент	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SiO ₂
Содержание, %	34,8	16,6	33,0	3,2	1,79	4,76	0,8	3,99

- 2) Отвальный красный шлам Богословского алюминиевого завода 2011 г. Его состав приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Состав отвального шлама

ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Sc
7,2	8,0	15,1	44,4	12,4	1,0	2,6	3,9	3,9	0,01

Химически чистая серная кислота (H₂SO₄)–представляет собой бесцветную вязкую маслянистую жидкость ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). Она обладает большой термической устойчивостью и не разлагается на SO₃ и H₂O вплоть до температуры кипения ($\approx 340^\circ\text{C}$). С водой серная кислота смешивается в любых соотношениях. При её растворении в H₂O выделяется большое количество энергии за счет образования прочных гидратов H₂SO₄ · nH₂O ($n \leq 4$).

Дистиллированная вода–очищенная вода, не содержащая примесей и посторонних включений.

3.2 Подготовка материалов

Процесс выщелачивания спека Тиманского боксита проводили в две стадии:

1) выщелачивание спека в алюминатном растворе для извлечения глинозема, кремнезема и щелочи в раствор;

2) двухстадийная кислотная обработка для извлечения РЗМ (по Патенту США № US 5030424):

– соляной кислотой (pH=3) для извлечения кальция, который осаждается в виде гипса добавлением серной кислоты;

– шлам обрабатывается серной кислотой при pH=1,6 при этом РЗМ, ГАСН, Na извлекаются в раствор;

В эксперименте было использовано 321 гр. спека, после его выщелачивания и двухстадийной обработки нерастворимого остатка, получилось 93,3 гр. красного шлама. Рассчитаем состав красного шлама:

$$\frac{16,6 * 321}{93,3} = 57,1 \% \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\frac{1,79 * 321}{93,3} = 6,15 \% \text{TiO}_2$$

Таблица 5–Состав красного шлама

Компонент	Fe_2O_3	TiO_2	H_2O	Примеси
Содержание, %	57,1	6,15	19,3	17,45

3.3 Выщелачивание красного шлама

На первом этапе проводились исследования по выщелачиванию отвального красного шлама Богословского алюминиевого завода в серной кислоте с целью извлечения железа в раствор и концентрирования титана в нерастворимом остатке.

Способ переработки отвального шлама глиноземного производства включал его выщелачивание серной кислотой с переводом ценных компонентов в раствор,

при этом выщелачивание осуществляли серной кислотой с концентрацией 60-100 г/л при температуре 50-90 °С, при этом достигается достаточно высокое извлечение из шлама железа, значительно увеличивается количество титана, переводимого в обогащенный ценными компонентами нерастворимый остаток, что облегчает его дальнейшую переработку.

Фильтрация пульпы красного шлама осуществлялась под вакуумом на лабораторной установке, состоящей из фарфоровой воронки Бюхнера и стеклянной колбы Бунзена. В качестве фильтрующего материала использовали химически стойкую фильтровальную бумагу.

Полученный твердый остаток подвергали рентгенофлуоресцентному анализу, а железистый раствор отправлялся на осаждение.

Выщелачивание красных шламов проводилось с использованием лабораторной установки.

Лабораторная установка состоит:

- 1) Термостойкий стакан: стеклянный стакан общим объемом 700 мл, выполненный из термостойкого стекла для работы с высокими температурами;
- 2) Верхнеприводная мешалка: скорость вращения мешалки устанавливается в диапазоне от 50 до 700 об/мин;
- 3) Водный термостат: температура устанавливается в диапазоне от 20 до 120°C;

Навеска отвального красного шлама во всех опытах составила 10 г., объем раствора 200 мл.

Научное исследование проводилось при варьировании трех параметров: - температура процесса; - концентрация кислоты; - продолжительность выщелачивания; (см. таблицу 6)

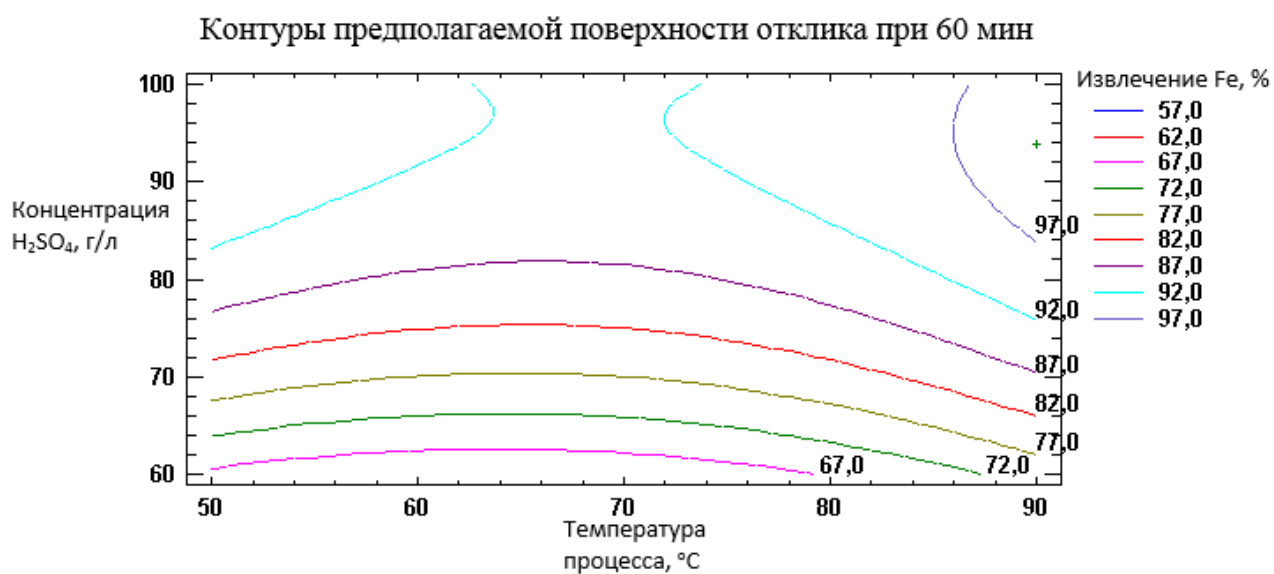
Таблица 6 -Условия проведения трехфакторного эксперимента

п.№	Температура процесса, С ⁰ (x1)	Концентрация кислоты, г/л (x2)	Продолжительность выщелачивания, мин (x3)
1	50	80	30
2	70	60	30
3	70	100	90
4	70	100	30
5	50	80	90
6	70	60	90
7	70	80	60
8	90	60	60
9	50	100	60
10	50	60	60
11	90	100	60
12	90	80	30

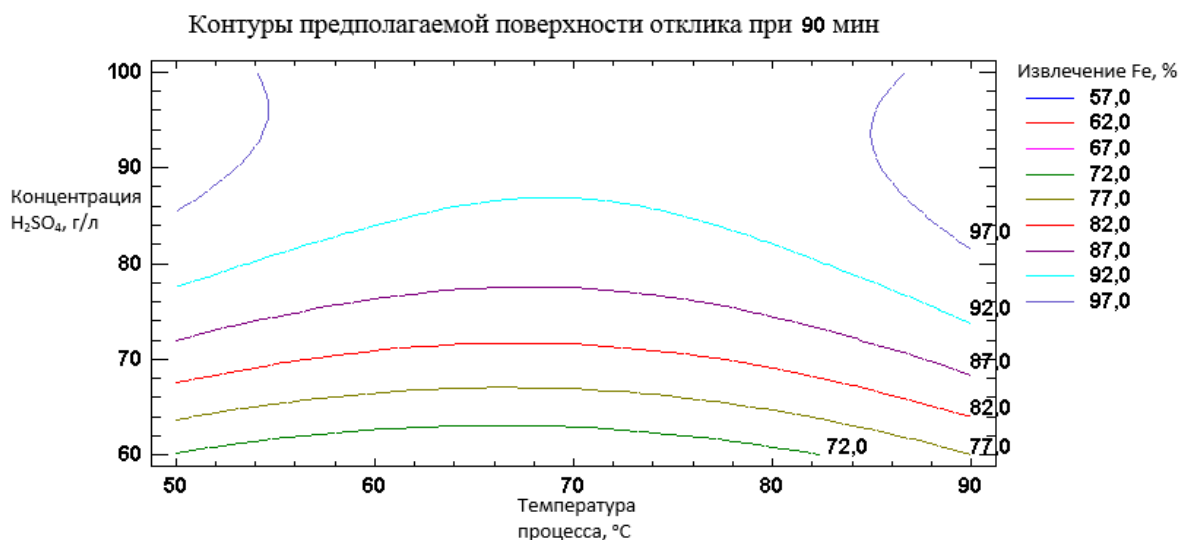
Таблица 7-Результаты анализа

П.№	Масса нерастворенного остатка, г	Содержание Fe в концентрате, %	Содержание Ti в концентрате, %
1	4,4	1,8	8,9
2	6,0	2	6,5
3	3,8	3	10,3
4	3,7	3,2	10,5
5	3,5	2,5	11,2
6	5,5	2,6	7,1
7	3,4	2,8	11,5
8	4,9	4,5	8,0

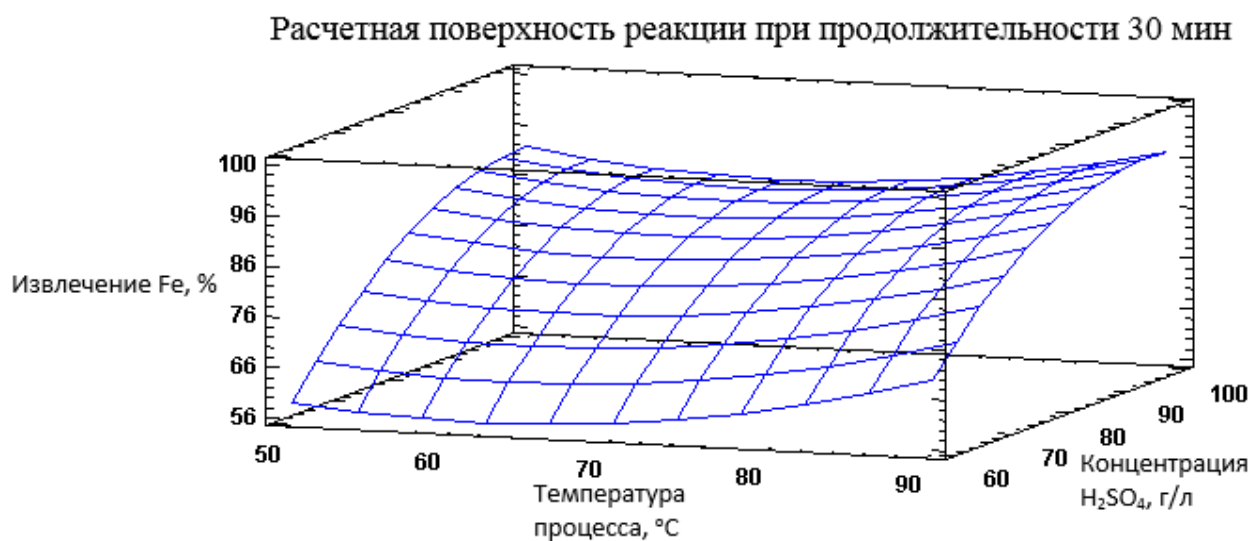
9	4,9	2,6	8,0
10	3,4	1,6	11,5
11	5,4	4,9	7,2
12	3,2	4,7	12,2



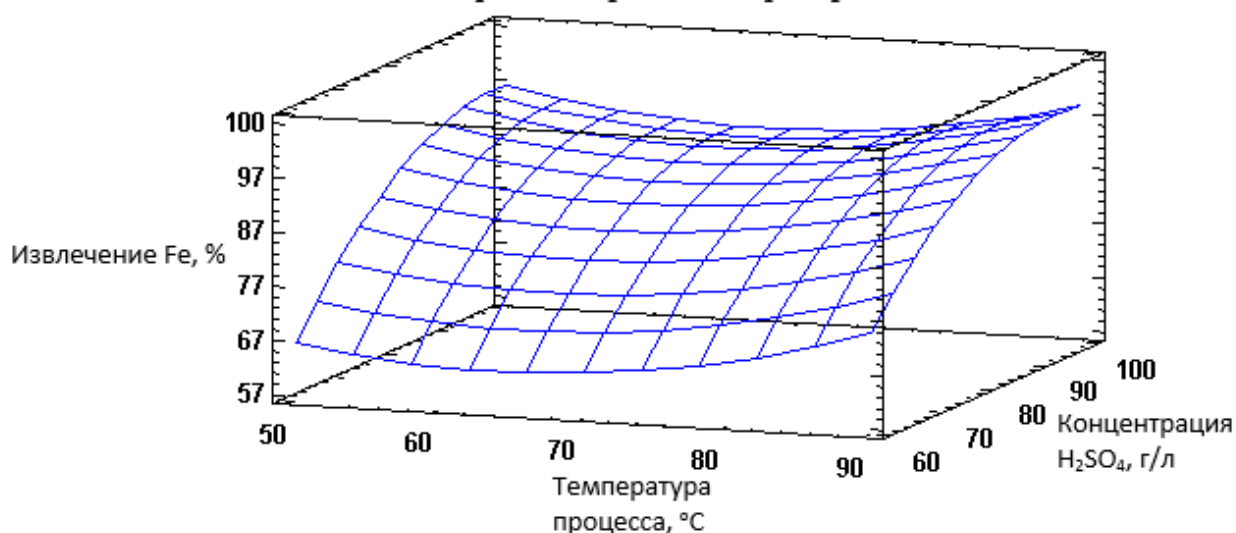
На представленном графике показано извлечение железа в раствор при продолжительности выщелачивания 60 минут. Мы видим, что при 90°C и концентрации $H_2SO_4=80$ г/л можно выделить до 92% железа, однако, и при 50°C можно добиться такого же извлечения. Стоит заметить, что при низких значениях концентрации, данного эффекта не наблюдается.



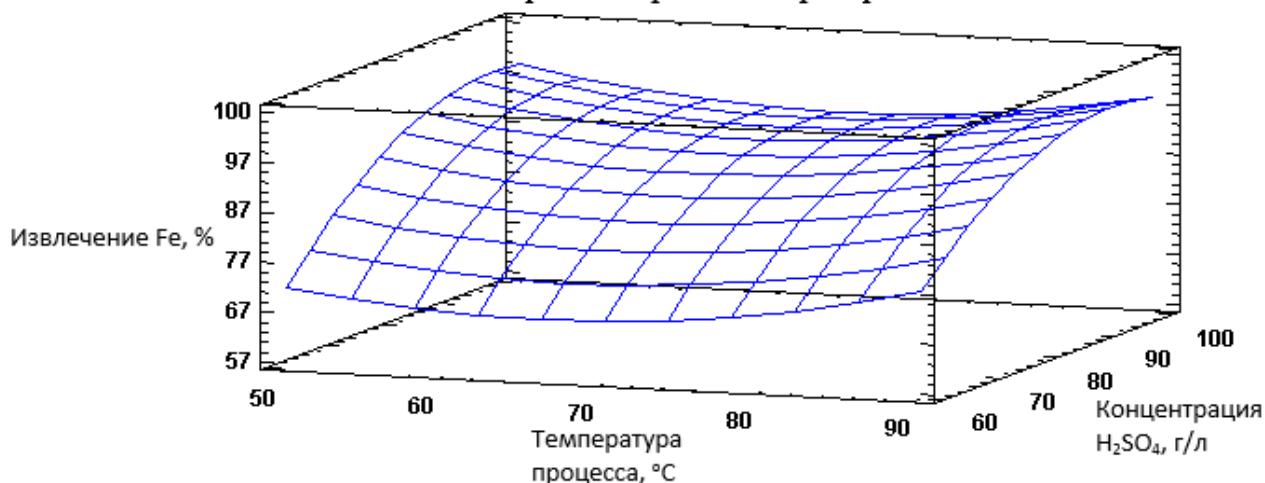
На данном графике также показано извлечение железа в раствор при продолжительности выщелачивания 90 минут. Мы видим, что при 90°C и концентрации $H_2SO_4=100$ г/л можно выделить до 97% железа.



Расчетная поверхность реакции при продолжительности 60 мин



Расчетная поверхность реакции при продолжительности 90 мин



Получив данные анализа, мы выбрали оптимальные условия для проведения укрупненных опытов (50°C, 80 г/л H_2SO_4 , 90 мин).

При выщелачивании отвального шлама (в укрупненных опытах: 2 л раствора, 100 гр. отвального шлама и оптимальных параметрах, полученных ранее) выход твердого остатка составил 65 гр., который в основном представлял собой гипс, поэтому далее были проведены исследования по выщелачиванию красного шлама, полученного после двухстадийного выщелачивания РЗМ.

Таблица 7–Состав твердого осадка, %

Компоненты	TiO ₂	TiO ₂
КШ после двухстадийного выщелачивания		
Отвальный красный шлам 1 полугодие 2011 г.		

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ОСАЖДЕНИЮ ЖЕЛЕЗА В ВИДЕ ЯРОЗИТА

4.1 Материалы, используемые в наших экспериментах

Красный шлам—полученный в процессе выщелачивания спека Тиманского боксита с последующим извлечением щелочноземельных металлов и РЗМ. Состав спека, использованного в экспериментах, приведен в таблице 3.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ —жёлтые гексагональные кристаллы, хорошо растворяются в воде.

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —неорганическое бинарное соединение, аммонийная соль серной кислоты. Это бесцветные прозрачные кристаллы (или белый порошок) без запаха. Получают сульфат аммония действием серной кислоты на раствор аммиака и обменными реакциями с другими солями.

Аммиак NH_3 —соединение, образующиеся при взаимодействии аммиака с водой и диссоциирующее в воде с образованием катионов аммония и гидроксид-анионов.

Дистилляционная вода—очищенная вода, не содержащая примесей и посторонних включений.

4.2 Осаждение ярозита

Осаждение ярозита проводилось с использованием лабораторной установки.

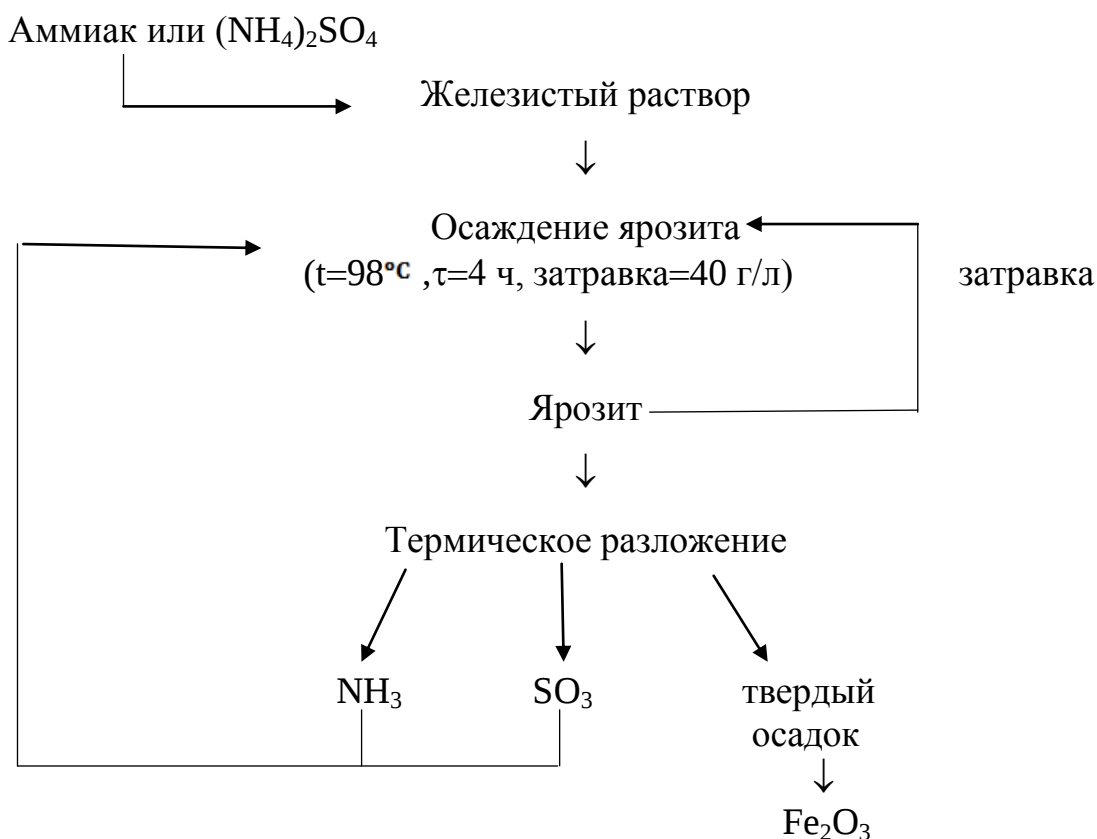
Лабораторная установка состоит из:

- Вертикальная роторная мешалка: скорость перемешивания от 80 до 1500 об/мин;
- Контроллер: цифровой;

- Датчик температуры: нагрев до 380°C;
- Датчик pH: pH-электрод с диапазоном измерений от 0 до 15;

Железистый раствор после двухстадийного выщелачивания красного шлама отправляют на осаждение ярозита.

В раствор добавляли аммиак или сульфат аммония для восполнения потерь во время процесса. Его нагревали до 98°C с добавлением затравки в химическом стакане на горячей пластине и перемешивали при 500 об/мин 4 часа. Полученный твердый осадок фильтровали, и отправляли на термическое разложение. Образовавшиеся NH_3 и SO_3 улавливали и возвращали на начальную стадию процесса, а твердый осадок промывали водой и получали Fe_2O_3 .



СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Диев В. Техногенная реальность – беда или надежда / В. Диев, Н. Сабирзянов, С. Яценко // Металлы Евразии. 2003. № 6. С. 74-76.
2. Злоказов Б.Г. Основные проблемы утилизации красных шламов/Б.Г. Злоказов, Н.С. Шморгуnenко, В.А. Утков // Цветные металлы. 1982. №3. С.39-40.
3. Экологическая катастрофа в Венгрии: Токсичные отходы (красный шлам) затопили город. [http:// yandex.ru /loveopium.ru/evropa/katastrofa-vvengriihtml/](http://yandex.ru/loveopium.ru/evropa/katastrofa-vvengriihtml/)
4. Лайнер Ю.А. Физико-химические и технологические основы ресурсосберегающих и экологически чистых технологий комплексной переработки алюминийсодержащего сырья / Ю.А. Лайнер, В.А. Резниченко, А.С. Тужилин и др. // Технология металлов. 2007. №6. С. 2-12.
5. Леонтьев Л.И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. - М.: Металлургия, 1997. -432с.
6. Николаев И.В. Кислотные способы переработки красных шламов. Проблемы и перспективы / И.В. Николаев, В.И. Захарова, Р.Т. Хайруллина //Известия вузов. Цветная металлургия.2000. №2. С.19-26.
7. Николаев И.В. Комплексная переработка красного шлама на алюможелезистый коагулянт и сиштоф /И.В. Николаев, В.И. Захарова, Д.В. Ильинков // Цветные металлы. 1985. № 5. С. 65-66.
8. Яценко С.П. Переработка бокситового шлама с получением глиноземистого и редкометального концентратов, скандиевой соли и лигатуры /С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов, Л.А. Пасечник// Химическая технология. 2004. № 12. С.28-34.

9. Ни Л.П. Переработка высокожелезистых бокситов/Л.П. Ни, М.М. Гольдман, Т.В. Соленко. - М.: Металлургия, 1979. -247с.
- 10.Сабирзянов Н.А. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов/ Н.А. Сабирзянов, С.П. Яценко. - Екатеринбург: УрО РАН, 2006.386с.
- 11.Кулифеев В.К. Перспектива производства и использования РЗМ в промышленности Российской Федерации /В.К. Кулифеев, В.Д. Косынкин, В.В. Шаталов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2000. №2. С.31-36.
- 12.Менделеев Д.И. Периодический закон / Д.И. Менделеев. М.:Издательство АН СССР, 1958. С. 69-101.
- 13.Борисенко Л.Ф. Генетические типы месторождений скандия // Литология и полезные ископаемые. 1988. №4. С.82-90.
- 14.Борисенко Л.Ф. Минерально-сырьевые источники скандия и технологии его извлечения / Л.Ф. Борисенко, Л.Н. Комисарова. - М.: ВИЭМС, 1989. - 60с.
- 15.Борисенко Л.Ф. Скандий. Минеральное сырье /Л.Ф. Борисенко, Л.Н. Комисарова, Н.С. Поликашина. - М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999. -42с.
- 16.Быховский Л.З. Скандий России: перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства/ Л.З. Быховский, В.В. Архангельская, Л.П. Тигунов, С.И. Ануфриева Минеральное сырье» серия геолого-экономическая. № 22. - М.: ФГУП ВИМС, 2007. -43с.
- 17.Теняков В.А. Скандий в месторождениях бокситов /В.А. Теняков, М.Г. Эдлин, О.А. Милославкая // Докл. АН СССР. 1990. Т.311. № 5. С. 12201233.
- 18.Николаев И.В. Кислотные способы переработки красных шламов. Проблемы и перспективы / И.В. Николаев, В.И. Захарова, Р.Т. Хайруллина //Известия вузов. Цветная металлургия.2000. №2. С.19-26.
- 19.Николаев И.В. Комплексная переработка красного шлама на алюможелезистый коагулянт и сиштоф /И.В. Николаев, В.И. Захарова, Д.В. Ильинков // Цветные металлы. 1985. № 5. С. 65-66.

- 20.Яценко С.П. Гидрохимическая переработка шламов глиноземного производства /С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов, Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, и др. // Экология и промышленность России. 2012. Ноябрь. С.2-5.
- 21.Яценко С.П. Функциональные материалы новой техники из отходов переработки бокситов /С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С.121-127.
- 22.Смирнов Д.И. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов, иттрия и алюминия из красных шламов /Д.И. Смирнов, Т.В. Молчанова, Л.И. Водолазов, В.А. Пеганов // Цветные металлы. 2002. №8. С. 64-69.
- 23.Смирнов Д.И. Сорбционное выщелачивание скандия из красных шламов /Д.И. Смирнов, Т.В. Молчанова, Л.И. Водолазов // Цветные металлы. 1995. № 10. С.44-46.
- 24.Суркова Т.Ю. Извлечение редкоземельных элементов из растворов подземного выщелачивания урановых руд /Т.Ю. Суркова, А.С. Мукушева, С.Б. Юлусов и др. // Комплексное использование минерального сырья. 2011. №2. С. 86-91.
- 25.Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе /Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросакова. - М.: Наука, 2007. -320с.
- 26.Шаталов В.В. Производство соединений скандия при комплексной переработке различных руд: Юбилейный сборник трудов. ВНИИХТ – 50 лет. / В.В. Шаталов, В.И. Никонов, Л.Г. Соловьева, А.П. Паршин. - М.: ЦНИИАтоминформ, 2001. С. 307-311.
- 27.Казанцев В.П. Перспективы извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания минерального сырья /В.П. Казанцев, А.Р. Бекетов, Ю.П. Кудрявский, В.Н. Рычков, и др. // Цветная металлургия. 2009. № 1. с.37-41.
- 28.Авт. свидетельство СССР № 1068386. Способ переработки красного шлама / Николаев И.В., Захарова В.И., Мескина Т.Н. и др. 1984. Бюл. №3.

- 29.Хайруллина Р.Т. Кислотное вскрытие красного шлама продуктами микробного происхождения с извлечением скандия и иттрия /Р.Т. Хайруллина, В.И. Захарова, Г.И. Каравайко// Цветные металлы. 2005. № 11. С.67-70.
- 30.Авт. свидетельство СССР № 171499. Способ получения скандий содержащего концентрата из красных шламов глиноземного производства / Анашкин В.С., Калужский Н.А., Диев В.Н., Яценко С.П. и др. Оpubл. 19.12.1989. Бюл. № 24.
- 31.Патент РФ № 2196184. Способ переработки скандийсодержащих растворов / Кудрявский Ю.П., Анашкин В.С., Казанцев В.П., и др. Оpubл. 2003. Бюл. № 1.
- 32.Патент РФ № 2247788. Способ получения оксида скандия из красного шлама / Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Пасечник Л.А., и др. Оpubл.2005. Бюл. № 7.
- 33.Комиссарова Л.Н. Поведение скандия в растворах, содержащих карбонат ион / Л.Н. Комиссарова, В.М. Шацкий, В.А. Жаров // Журнал неорг. химии. 1971. Т.16. Вып. 10. С. 2347-2351.
- 34.Пасечник Л.А. Комплексообразующая способность скандия в щелочной среде /Л.А. Пасечник, А.Г. Широкова, О.В. Корякова и др. // Журн. прикл. химии. 2004. т.77. № 7. с.1086-1089.
- 35.Иванов–Эмин Б.Н. Исследование растворимости гидроксида скандия в растворах едкого натра /Б.Н. Иванов–Эмин, Л.А. Нисельсон, А.Т. Иволгина// Журн. неорг. Химии. 1960. Т.5. Вып. 12. С. 2841-2842.
- 36.Патент РФ № 2201988. Способ извлечения скандия при переработке бокситов на глинозем / Диев В.Н, Сабирзянов Н.А., Скрябнева Л.М., Яценко С.П., и др. Оpubл.2003. Бюл. № 10.
- 37.Пягай И.Н. Переработка отвального шлама глиноземного производства с извлечением скандиевого концентрата / И.Н. Пягай, В.Л. Кожевников, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков// Записки горного института. 2016. Т.218. С.225-232.

- 38.Пягай И.Н., Яценко С.П., Скачков В.М. Опытнo-промышленное производство для извлечения скандия из шлама глиноземного производства // Цветные металлы. 2011. № 12. С. 75-79.
- 39.Петров И.М. Перспективы развития мирового рынка РЗМ // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015: сб. материалов междунар. науч.-практич. конф. М.: ОАО «ИНСТИТУТ ГИНЦВЕТМЕТ», 2015. с. 13-15.
- 40.Пат. 2478725 Рос. Федерация, С22В59/00, С01F17/00, С22В3/06(2006.01). Способ получения оксида скандия / Пасечник Л.А., Яценко С.П., Пягай И.Н.; Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. № 2011137733/02; заявл. 13.09.2011; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10.
- 41.Широкова А.Г., Пасечник Л.А., Яценко С.П. Перспективы применения микрокапсулированных экстрагентов для извлечения РЗЭ // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 44-48.
- 42.Селективное извлечение иттрия из шламов глиноземного производства. Пасечник Л.А., Яценко А.С., Яценко С.П., Скрябнева Л.М. / «Цветные металлы». 2013. №12. стр. 39-43.
- 43.Иттрий. /Популярная библиотека химических элементов. n-t.ru электронная библиотека «Наука и техника».
- 44.Пат. 2057196 РФ. Способ извлечения иттрия / Диев В. Н., Сабирзянов Н. А., Анашкин В. С., Скрёбнева Л. М., Яценко С. П.; опубл. 27.03.1996.
- 45.Технологические расчеты в производстве глинозема. Самарянова Л.Б. Лайнер А.И./ изд. «Металлургия», Москва, 1988г.
- 46.Избирательное извлечение иттрия из красного шлама глиноземного производства. Яценко С.П., Скачков В.М., Пасечник Л.А./ Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. IV Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева: тезисы докладов. / Москва. 2012 г.

- 47.Сабирзянов, Н.А. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита / Н. А. Сабирзянов, С. П. Яценко. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. - 386 с.
- 48.Пат. 2140998 РФ Способ переработки красного шлама / Линников О.Д., Яценко С.П., Сабирзянов Н.А. Оpubл. 10.10.1999
- 49.Пат. 2085509 РФ. Способ очистки щелочных сточных вод, неорганических коагулянт для очистки щелочных сточных вод и способ его получения / Диев В.Н., Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. и [др]; Оpubл. 27.07.1997.
- 50.Способ переработки бокситов на глинозем. Логинова И. В., Логинов Ю. Н., Ордон С. Ф., Лебедев В. А.: патент на изобретение rus 2232716, 05.05.2003.
- 51.Способ переработки бокситов на глинозем. Логинова И. В., Логинов Ю. Н., Кырчиков В. В., патент на изобретение rus 2494965, 01.03.2012. 3.
- 52.Способ переработки красного шлама глиноземного производства. Коршунов Е. А., Буркин С. П., Логинов Ю. Н., Логинова И. В., Андрюкова Е. А., Третьяков В. С., патент на изобретение rus 2245371, 03.02.2003.
53. А.с. 416993 СССР. Способ комплексной переработки железистого шлама /Ласло Канаш. Оpubл. 1974. БИ. №7.
- 54.Еремин, Н.И. Разработка технологии комплексной переработки бокситов / Н.И. Еремин, Г.Д. Григорьева, В.М. Колов // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1975. - № 6. - С.166-168.
- 55.Другалев, СМ. Красные шламы -ценное промышленное сырье для выплавки чугуна / С.М. Другалев, Б.З. Кудинов, Л.И. Леонтьев // В сб. трудов института металлургии УФ АН СССР. вып. 22. - 1970. - С.56 - 62.
- 56.Хлапонин, М.С. Влияние красного шлама на показатели агломерации известьсодержащей шихты / М.С. Хлапонин, И.М. Мищенко, П.П. Коваль // Металлургическая и горная промышленность. - 1981. - №1(119).- С. 3-4.

- 57.Миллер, В.Я., Иванов А.И., Утков В.А. Поведение серы и щелочей при агломерации красных шламов / В.Я. Миллер, А.И. Иванов, В.А. Утков // Журнал прикладной химии. - 1965. - т.38. - №11. - С. 2407-2410.
- 58.Утков, В.А. Упрочнение агломерата красным шламом / Утков В.А., Ватолин Н.А., Кашин В.В. и [др.] // Сталь. - 1974. - №5. - С.397-400.
- 59.Смирнов, М.Н. О разложении двухкальциевого силиката и переходе в раствор кремнезема при выщелачивании тонкоизмельченных алюминатных спеков / М.Н. Смирнов // Цветные металлы. - 1966. - № 1. - С. 52-60.
- 60.Zhang, Y., Qu, Y., Wu, Sh. Engineering geological properties and comprehensive utilization of the solid waste (red mud) in aluminium industry / Y. Zhang, Y. Qu, Sh. Wu // Environmental Geology. - 2001. - V. 41. - № 3-4. - P. 249-256.
- 61.Патент Японии № 20170/65 от 19.09.62.
- 62.Пат. Японии № 49-25118. Способ извлечения полезных компонентов из красного шлама / Сумитокмо кагаку когё К.К. Оpubл. 27.06.1974.
- 63.Pat. 2653762DE Verfahren Zur Aufarbeitung Von Rotschlamm / Nafissi Ahmad; Winkhaus Guenter; Zimmer Erich (1978-06-08).
- 64.ПатентЯпонии №25118/74 от 29.12.70.
- 65.Pat. 2117930FR Processing of red mud - comprising recovery of cryolite, iron, alumin and titanium/ Vaw Ver Aluminium Werke Ag (1974-08-23).
- 66.Tatsuhiko, E., Kazuyoshi, Sh., Masaycahi, H - J Jap Inst. Light Metals, 1978.V.28, N9. P.443-449.
- 67.Tatsuhiko, E., Kazuyoshi, Sh., Masaycahi, H. - J Jap Inst. Light Metals, 1977.V.27, N1. P 34-41.
- 68.Pat. 1592101DE Removal of iron from concentrated barium hydroxide solutions / Leroy Benning Bennie (1972-08-17).
- 69.Николаев И.В. Кислотные способы переработки красных шламов / И.В. Николаев, В.И. Захарова, Р.Т. Хайруллина // Известия вузов. Цветная металлургия. - 2000. - №2. - С.19-26.

70. Кудрявский, Ю.П. Сорбционное концентрирование тория из растворов при комплексной переработке и дезактивации скандийсодержащего техногенного сырья / Ю. П. Кудрявский // Известия вузов. Цветная металлургия. - М. - 2011. - № 6. - С.30-35.
71. Миллер, В.Я. Комплексное использование красных шламов / В.Я. Миллер, А.И. Иванов // Цветные металлы. - 1963. - № 2. - С. 145-148.
72. Компаниец, М.Ф. Кристаллооптический анализ в глиноземном производстве / М.Ф. Компаниец. - М.: Металлургиздат, 1954. - 115с.
73. Solymar, K. Femipari Kutato int Kozl. Budapest, 1964, bst 7.
74. Байкенов, Х.И. Переработка вскрышной породы из красного шлама на глинозем / Х.И. Байкенов, Л.М. Балмаева, Р.И. Пелюкпашиди // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1978. - №24. - С.19-20.
75. Патент Японии № 4867, 1960.
76. Патент ВНР № 161777 от 04.12.70
77. Лайнер, А.И. Производство глинозема / Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А. и [др.]. - М: Металлургия, 1978. - 112с.
78. Pat. 2174272 FR Red mud utilisation - as dispersions with bitumen tars, pitch, oils, and dehydration of dispersions / Vaw Ver Aluminium Werke AG (1973-10-12).
79. Pat. 1805829 DE Verfahren zur Herstellung eines als Fuellstoff in bituminoesen Massen geeigneten Bauxitruueckstandes / Wargalla Gerhard (1970-06-04)
80. Pat. 1574731 FRProcede de preparation de substances ceramiques poreuses a partir des residue bauxite se formant dans l'aluminium/ Vereinigte aluminiumwerke Actiengesellschaft (1969-07-18)
81. Мальц, Н.С. Повышение эффективности получения глинозема из бокситов / Н.С. Мальц, М.И. Зайцев. - М. Металлургия, 1978. - 112с.