

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
ИМ. А. А. БАЙКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



ЗИНОВЕЕВ ДМИТРИЙ ВИКТОРОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ
КРАСНЫХ ШЛАМОВ ПО СХЕМЕ ТВЕРДОФАЗНОЕ
ВОССТАНОВЛЕНИЕ – СОЛЯНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ**

Специальность 2.6.2. (05.16.02) – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук,
Дюбанов Валерий Григорьевич

Москва 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ	12
1.1 Характеристика красных шламов	14
1.2. Пирометаллургические способы извлечения железа из красных шламов	15
1.2.1 Низкотемпературное восстановление железа из красных	17
шламов.....	17
1.2.2 Высокотемпературное восстановление железа из красных шламов.....	20
1.3 Гидрометаллургические способы переработки красных шламов	24
Выводы по главе 1:	49
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	50
2.1. Исходные материалы	50
2.2 Восстановительный обжиг и магнитная сепарация.....	50
2.3 Солянокислотное выщелачивание.....	53
2.4 Кристаллизация гексагидрата хлорида алюминия.....	54
2.5 Получение белой сажи и титанового концентрата	55
2.6 Получение концентрата скандия.....	56
2.7 Термодинамическое моделирование	59
2.8 Методы анализа	59
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА	62
3.1 Вещественный состав красного шлама Богословского алюминиевого завода.....	62
3.2 Термодинамическое моделирование	63
3.3 Исследование кинетики карботермического восстановления в присутствии сульфата натрия.....	66

3.4 Изучение влияния температуры и количества добавок на микроструктуру красных шламов после карботермического восстановления.....	70
3.5 Исследование кинетики роста зерен восстановленного железа в процессе карботермического восстановления красного шлама	73
3.6 Исследование процесса магнитной сепарации восстановленного красного шлама	76
Выводы по главе 3:	83
ГЛАВА 4 ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ХВОСТОВ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ	85
4.1 Исследование химико-минералогического состава хвостов магнитной сепарации.....	85
4.2 Термодинамическое моделирование выщелачивания хвостов магнитной сепарации соляной кислотой.....	87
4.3 Экспериментальное исследование солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации	88
Выводы по главе 4:	104
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ	105
5.1 Исследование процессов селективного извлечения титана и кремния из твердого остатка, полученного после солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации	105
5.2 Исследование процесса получения аморфного кремнезема	110
5.3 Исследование процесса осаждения гексагидрата хлорида алюминия из солянокислых растворов после выщелачивания немагнитной фракции... ..	112
5.4 Оценка селективного извлечения редкоземельных элементов из растворов автоклавного солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации.....	117
Выводы по главе 5:	121

ГЛАВА 6 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЦИКЛИНГА КРАСНОГО ШЛАМА ПО СХЕМЕ ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ – АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ	123
Вывод по главе 6:	128
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Российская Федерация производит более 8 млн тонн глинозема в год, что составляет свыше 6% от мирового производства. Получение глинозема из бокситов методом Байера приводит к образованию большого количества высокощелочных отходов, называемых красными шламами. В мире складировано более 4,6 млрд тонн красных шламов, в России – более 600 млн тонн. Накопление красных шламов требует больших земельных площадей и специальной защиты, а также связано с рисками загрязнения окружающей среды, поскольку шлам имеет высокую дисперсность и щелочность pH (10-12). Ранее уже случались катастрофы, вызванные выбросами шлама, например, в Венгрии и Китае, которые привели к смерти людей и загрязнению огромных площадей. Для снижения экологических рисков красные шламы необходимо перерабатывать. Возможно их использование в качестве полиметаллического сырья для извлечения ценных металлов. Содержание железа в красных шламах достаточно высоко и сравнимо с содержанием его в некоторых железных рудах России. Также шламы содержат другие ценные металлы, такие как титан, алюминий и редкоземельные элементы (РЗЭ). Это делает их потенциально важным сырьевым источником этих металлов. Однако, чтобы использовать красные шламы в качестве полезного сырья, необходимо разработать соответствующие методы их переработки. Такие технологии должны учитывать специфический химический и минералогический состав красных шламов, а также утилизировать максимальное количество шламов.

Таким образом, рециклинг красных шламов может быть важным шагом в направлении устойчивого развития алюминиевой промышленности и расширения сырьевой базы металлургической промышленности. Это позволит сократить объемы складирования опасных отходов, сохранить земельные ресурсы и получить новые источники ценных металлов.

В России разработка различных методов рециклинга красных шламов ведется с середины прошлого столетия в ведущих университетах и научно-исследовательских институтах – ИМЕТ РАН, ИМЕТ УроРАН, ИХТТ УроРАН, НИТУ МИСиС, Урфу, СПГУ, РХТУ им. Менделеева и других. Разработаны различные способы извлечения из них железа, алюминия, титана, скандия и других элементов пирометаллургическими, гидрометаллургическими, химическими и комплексными методами. В последние годы интенсифицировались исследования по переработке красных шламов в Европейском Союзе, Китае, Индии, Южной Корее и других странах. При этом до сих пор не существует экономически рентабельного и экологически приемлемого способа рециклинга красных шламов без образования дополнительных отходов. В большинстве методов предлагается извлечение из шлама только некоторых элементов, а оставшееся количество снова выбрасывается в отвал. При этом такой остаток потенциально может представлять большую угрозу для окружающей среды, чем исходный отход, поэтому использование чисто гидрометаллургических подходов, направленных, в частности, на извлечение скандия, алюминия и титана или пирометаллургических методов, направленных в основном на извлечение железа, не позволяет эффективно перерабатывать красные шламы.

Исходя из вышесказанного для решения этой проблемы в ИМЕТ РАН проводились работы по комплексной переработке красных шламов с получением продукции для черной и цветной металлургии. Исследования показали, что наиболее перспективными являются комплексные способы позволяющие на первом этапе извлекать из этих отходов железо с последующим извлечением из обезжелезенного шлама ценных компонентов гидрометаллургическими методами.

Исследования выполнены в рамках государственного задания, а также при финансовой поддержке:

1. Программы Президиума РАН №39 («Обзор перспективных направлений рециклинга красных шламов глиноземного производства по способу Байера»).

2. Гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-29-24186-мк – «Изучение процессов роста зерен железа при твердофазном карботермическом восстановлении в высокодисперсных многокомпонентных железосодержащих системах на примере красного шлама»).

Цель работы:

Разработка физико-химических основ технологии комплексной переработки красных шламов, включающей получение концентрата железа методами прямого восстановления и магнитной сепарации, извлечение Al и Sc из полученных хвостов соляно-кислотным выщелачиванием и переработку продуктов выщелачивания.

Исходя из поставленной цели сформулированы следующие задачи исследования:

- провести термодинамическое моделирование поведения различных компонентов красных шламов в процессе твердофазного карботермического восстановления в присутствии сульфата натрия;

- изучить кинетику восстановления железа и роста его зерен в процессе восстановительного обжига красных шламов в присутствии сульфата натрия.

Определить оптимальные условия процесса и его механизм;

- определить оптимальные условия магнитной сепарации восстановленных шламов с получением железного концентрата и обогащенных алюминием, титаном и скандием хвостов;

- изучить процесс солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации с целью перевода алюминия и редкоземельных металлов в раствор и получения обогащенных титаном остатков. Установить оптимальные параметры процесса;

- исследовать процессы высаливания гексагидрата хлорида алюминия из солянокислого раствора и его термогидролиз. Определить оптимальные параметры получения черного глинозема;

- изучить процесс экстракции скандия из насыщенного солянокислого раствора после высаливания гексагидрата хлорида алюминия. Определить оптимальные параметры получения концентрата скандия.

Научная новизна:

1. Получены новые закономерности карботермического восстановления красных шламов. Установлено, что процесс восстановления железа в ходе твердофазного карботермического восстановления красного шлама протекает в кинетической области ($E_a=65,06$ кДж/моль) при восстановлении красного шлама без добавок и смешанной диффузионно-кинетической области ($E_a=39,46$ кДж/моль) в присутствии сульфата натрия.

2. Впервые определен механизм роста зерен восстановленного железа в ходе карботермического восстановления красного шлама и влияние на этот процесс сульфата натрия. Установлено, что при восстановлении красного шлама без добавок энергия активации роста частиц восстановленного железа составляет 143 кДж/моль, а добавки сульфата натрия приводят к снижению энергии активации процесса до 90 кДж/моль и ускоряют агломерацию частиц железа.

3. Получены новые закономерности процессов протекающих при солянокислотном автоклавном выщелачивании хвостов магнитной сепарации красного шлама и показано, что изменение концентрации кислоты (10%-20%), соотношения Т:Ж (1:3-1:11) и температуры (50-210°C) позволяет регулировать растворимость титана и циркония, концентрируя их в растворе или твердом остатке. Показано, что часть алюминия не может быть переведена в солянокислый раствор из-за образования в процессе восстановления труднорастворимой магниевой шпинели.

Практическая значимость:

1. Разработана принципиальная схема комплексной переработки красных шламов включающая низкотемпературную (1150-1300°C) пирометаллургическую стадию прямого восстановления железа с получением железного концентрата магнитной сепарацией и стадию автоклавного солянокислотного выщелачивания хвостов с извлечением в раствор Al и Sc с дальнейшим получением из полупродуктов выщелачивания черного глинозема, концентратов титана и скандия, а также белой сажи

2. Проведена экономическая оценка переработки 100 т красного шлама по разработанной технологии, которая показала, что выручка составит 1,3 млн рублей.

3. Реализация предложенной схемы позволит снизить загрязнение окружающей среды за счет исключения складирования опасных отходов производства глинозема и получить ряд востребованных на рынке продуктов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Кинетика и механизм восстановления и роста зерен железа в ходе карботермического твердофазного восстановления красного шлама в присутствии сульфата натрия.

2. Физико-химические закономерности процесса автоклавного солянокислотного выщелачивания обезжелезенного красного шлама.

3. Оптимальные параметры получения черного глинозема, белой сажи, скандиевого и титанового концентратов из продуктов солянокислотного выщелачивания.

4. Новая принципиальная технологическая схема эффективной комплексной переработки красных шламов с получением металлического железного концентрата, черного глинозема, белой сажи, концентратов титана и скандия.

Методы исследования:

Достоверность полученных результатов подтверждена использованием современных экспериментальных и аналитических методов, таких как: рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, оптическая и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с локальным микрорентгеноспектральным анализом, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектрометрия, метод инфракрасной абсорбции газов, а также использованием современного программного обеспечения для термодинамических расчетов HSC Chemistry 9.9, FactSage 8.0 с базой данных FTOxide и большим объемом проведенных исследований. Для визуализации данных был использован язык программирования Python 3.6 с прикладными пакетами Pandas, Matplotlib и Seaborn, а также программа OriginPro 2015 v9.2. Достоверность полученных результатов также подтверждена их публикацией в международных рецензируемых журналах.

Апробация работы:

Результаты работы докладывались на российских и международных конференциях:

- III междисциплинарном молодежном научном форуме с международным участием "Новые материалы" (г. Москва, 2017);
- XVI, XVII, XVIII Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2020-2022 гг.);
- IV и V конгрессах с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Техноген) (г. Екатеринбург 2019, 2021 гг.);
- VI научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Проблемы и перспективы развития

металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2020 гг.);

– XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г);

– 3rd and 4rd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conferences (2020 and 2022, virtual event).

Публикации:

Материалы диссертации отражены в 22 публикациях, в том числе: 10 статей в рецензируемых журналах входящих в БД WoS или Scopus, 2 патентах и 10 тезисах докладов.

Объем и структура диссертации:

Диссертация изложена на 146 страницах машинописного текста, состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы, содержит 65 рисунков и 22 таблицы. Список литературы включает 143 наименования.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

Российская федерация является крупным производителем глинозема, производство которого в 2020 г составило более 6,1 млн т (более 2% от мирового [1]). При этом получение глинозема из бокситов методом Байера сопровождается образованием большого количества высокощелочных отходов – красных шламов (КШ). В зависимости от состава руды и нюансов технологии в процессе производства 1 т глинозема образуется примерно 0,9–1,5 т этих отходов [2,3]. Во всем мире красные шламы в основном складированы в специальные шламохранилища, а перерабатывают не больше 10% от их количества. На рисунке 1 представлен вид шламохранилищ в разных странах.

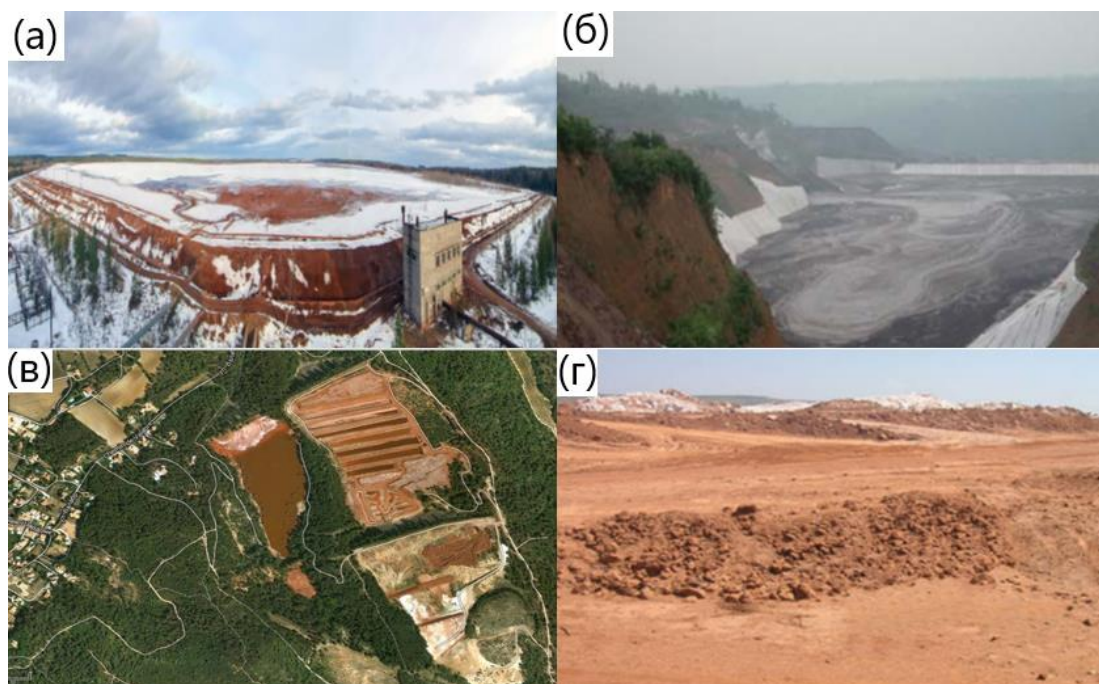


Рисунок 1 – Шламохранилища красных шламов (а – Россия, б – Китай, в – Франция, г – Индия)

В настоящее время во всем мире складировано более 4,6 млрд. т красных шламов [4], в России более 600 млн. т. [5] Хранение основной части этих отходов в отвалах приводит к отчуждению больших земельных площадей, которые можно использовать для хозяйственных нужд, а также требует их специальной защиты и обслуживания. Кроме этого, складирование красного шлама связано с большими рисками из-за

возможности попадания в окружающую среду высокощелочного шлама (рН=10-12) с высокой дисперсностью [6]. Известны случаи техногенных катастроф, связанные с выбросами шламовой пульпы. Так в 2010 году в Венгрии произошла катастрофа с утечкой более 1 млн м³ данного отхода. Это привело к фактическому уничтожению близлежащих населённых пунктов, смерти нескольких человек и загрязнению огромных площадей [7]. На рисунке 2 показаны фотографии прорыва дамбы с красным шламом случившегося в Венгрии 4 октября 2010 года, а также затопление шламом поселка Колонтар. Похожее происшествие произошло в 2016 году в Китае, когда прорыв плотины привел к затоплению нескольких деревень 2 млн м³ красного шлама [8]. В 2018 году плотины норвежской металлургической компании Hydro в Бразилии, переполнились после сильного тропического дождя, что стало причиной загрязнения почвы и воды в городе Баркарена [9]. Ликвидация последствий этих аварий связана со значительными финансовыми издержками для компаний и государств, а последствия для окружающей среды могут быть необратимыми.

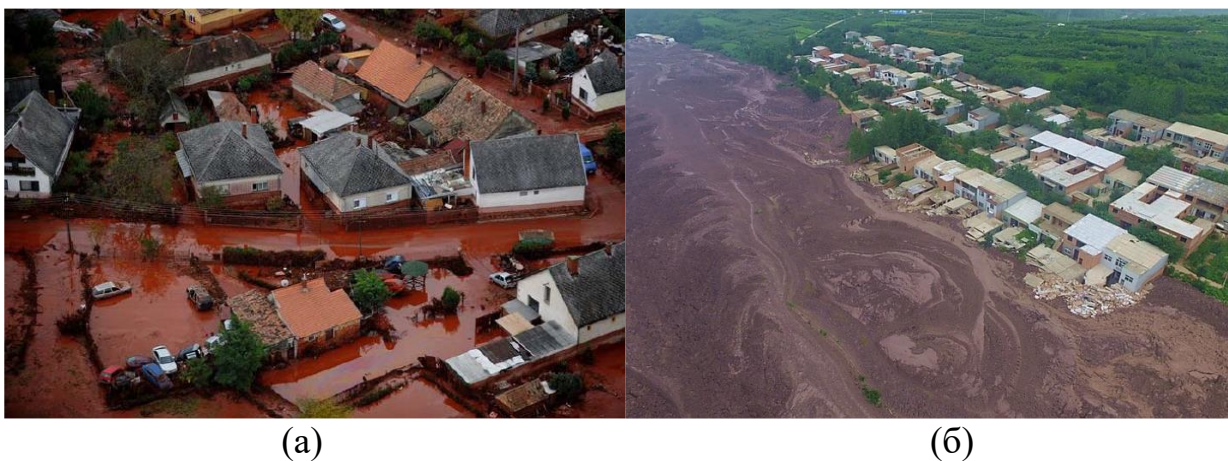


Рисунок – 2 Выброс красного шлама в Венгрии (а) и Китае (б) [8, 10]

Сложный химико-минералогический состав этих отходов определяет большое количество направлений их возможного применения, в частности извлечение ценных элементов, получение строительных материалов, катализаторов, сорбентов, пропантов и т. д. Основные направления использования красных шламов приведены на рисунке 3.



Рисунок – 3 Основные направления использования красных шламов

Несмотря на большое количество направлений возможного использования красных шламов наибольшей целесообразностью с точки зрения утилизации больших масс шлама и экономической эффективности является их переработка металлургическими методами с извлечением ценных элементов. Например, содержание железа в красном шламе Богословского алюминиевого завода составляет около 35%, что сравнимо с его содержанием в сидеритовых, кварцитовых и магнетитовых железных рудах месторождений России. Также шламы содержат значительные количества алюминия, титана, галия и РЗЭ.

1.1 Характеристика красных шламов

Красные шламы представляют собой остаток выщелачивания бокситов раствором NaOH, поэтому содержание в них Na_2O может достигать до 12,36%.

Размер частиц этих отходов очень мал и в среднем составляет от 100 нм до 200 мкм [11]. Химический состав шламов значительно колеблется в зависимости от состава исходных бокситов и параметров их обработки. Содержание основных компонентов шламов разных заводов следующее, %: 6,8-65,7 Fe₂O₃; 2,12-3 Al₂O₃; 0,6-23,8 SiO₂; 0,19-46 CaO; 2,5-22,6 TiO₂; 0-12,36 Na₂O, 1-30 – влага, летучие, редкоземельные металлы [12]. По фазовому составу КШ также сильно различаются. Наиболее типичными минералами являются гематит (присутствует в количестве от 7% до 29% практически во всех шламах), гётит, бемит, гиббсит, анатаз, рутил, ильменит, перовскит, кварц, а также сложные алюмосиликаты типа содалита, канкринита и каолинита. Кроме того, в красных шламах содержатся значительные количества Sc, а также других РЗМ с суммарным содержанием, достигающим до 2500 г/т [13]. Скандий и остальные РЗЭ встречаются в составе красных шламов в различных минеральных формах. Скандий, в основном, присутствует в виде примесей гематита и гетита, замещая Fe³⁺ и Al³⁺[14], но также может быть ассоциирован с Ti [15]. Часть скандия присутствует в богатых кремнием минералах, таких как кварц и цеолит. В отличие от остальных РЗЭ, скандий не встречается в отдельных минеральных частицах. Частицы, содержащие РЗЭ, состоят также из титана и железа, поэтому они называются ферротитанатами РЗЭ [16]. Распределение РЗЭ сильно варьируется в зависимости от происхождения красных шламов. Так, например, в греческом красном шламе 65% скандия присутствует в легко экстрагируемой форме на поверхности частиц КШ, а в красном шламе с уральских заводов скандий в меньших количествах содержится в шамозите

1.2. Пирометаллургические способы извлечения железа из красных шламов

Пирометаллургические методы извлечения железа можно разделить на способы твердофазного восстановления при низких температурах с последующим отделением магнитного концентрата методами магнитной

сепарации в твердом виде и высокотемпературные, включающие восстановительную плавку при высоких температурах с получением чугуна. В свою очередь железосодержащие фазы можно восстанавливать до магнетита или металлического железа. Из-за высокой дисперсности и наличия большого количества влаги необходимы дополнительные стадии подготовки шламов к пиromеталлургическому переделу, а именно сушка и окускование.

Для сушки КШ предложено несколько способов, представленных на рисунке 4.

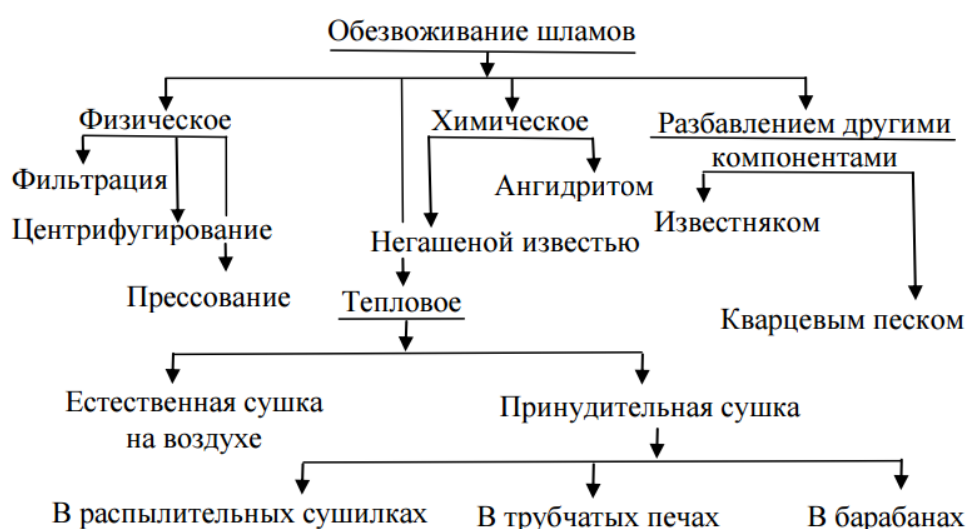


Рисунок 4 – Способы сушки красных шламов [17]

Опыт эксплуатации комплекса сушки красных шламов фильтр-прессами производительностью 500–700 тыс. т/год, показал, что на сегодняшний день такой способ является оптимальным [18,19].

Наиболее распространенными способами окускования КШ или восстановленных концентратов является агломерация или получение из них окатышей.

В работах [20,21] сообщается, что после агломерации 450 т красных шламов Североуральских бокситов на машине площадью 30 м² было получено 240 т агломерата состава, %: 34,4 Fe; 10,76 SiO₂; 19,01 Al₂O₃; 4,30

TiO₂; 10,80 CaO; 0,28 S; 0,30 P. Установлено, что значительная часть щелочи и 70% серы удаляется в этом процессе.

Установлена возможность получения из КШ качественных по прочности и пористости частично металлизированных окатышей [22–24]. Получены окатыши из смеси замасленной прокатной окалины с 75% - 100% красного шлама, которые при обжиге в интервале температур 1050-1150 °С, имели предел прочности на сжатие от 464 до 548 Н/окатыш и от 496 до 510 Н/окатыш, предел прочности на удар – от 10 до 30 и от 10 до 20, содержание Fe – от 51,9 до 54,2% и от 50,8 до 51,5%.

1.2.1 Низкотемпературное восстановление железа из красных шламов

В обзоре [25] рассмотрены различные способы извлечения железа из красных шламов включая методы физического и обжиг-магнитного обогащения, твердофазного восстановления твердым углеродом, биомассой и газообразными восстановителями. Показано, что при восстановлении КШ до магнетита всеми видами восстановителей с последующей магнитной сепарацией содержание железа в концентрате не превышает 57%, что не оправдывает затраты на процесс. Более привлекательными являются методы восстановления до металлического железа.

В работе [26] приведен обзор исследований по извлечению железа из различных труднообогатимых и огнеупорных руд, а также техногенных материалов. Анализ литературы показал, что низкотемпературное карботермическое восстановление при температурах 1050-1300°С с последующей магнитной сепарацией позволяет снизить затраты электроэнергии на извлечение железа, а также получать высококачественные железные концентраты. Однако отделение металлических частиц после восстановительного обжига затруднено, так как частицы имеют слишком маленький размер и трудно отделяются от пустой породы. Для укрупнения частиц железа в ходе восстановления предложено использовать различные

добавки, которые положительно влияют на рост железных зерен. Ниже приведены результаты исследований по твердофазному восстановлению красных шламов с получением металлических железных концентратов.

Авторы работы [27] смешивали красный шлам с углеродом и добавками Na_2SO_4 и CaO , после чего проводили карботермическое восстановление смеси с последующей магнитной сепарацией. Ими были определены оптимальные количества добавок к красному шламу – 9% Na_2SO_4 , 9,46% CaO и 16% угля. Смесь восстанавливали в течение 80 мин при температуре 1150 °С, а затем подвергали магнитной сепарации в поле со значением магнитной индукции 0,08 Тл. Конечный продукт (металлический порошок железа) содержал 90,28% Fe со степенью металлизации железа 94,87%. Изучение микроструктуры восстановленных образцов показало, что в образцах, полученных без добавок Na_2SO_4 , размер зерен железа не превышает 50 мкм, а с добавками Na_2SO_4 их размер превышает 100 мкм.

В другой работе [28] авторы исследовали влияние добавок Na_2CO_3 на процесс карботермического восстановления красного шлама и последующего отделения железа методом магнитной сепарации. При карботермическом восстановлении образца с содержанием 8% Na_2CO_3 в смеси с КШ и углеродом при температуре 1050 °С в течение 80 мин авторы получили наилучшие результаты. После магнитной сепарации полученного обожжённого образца в поле со значением магнитной индукции 0,08 Тл конечный продукт содержал 90,87% Fe, степень его металлизации составила 94,28%, а степень извлечения железа в концентрат была равна 95,76%.

Исследована [29,30] эффективность влияния добавок Na_2SO_4 и Na_2CO_3 на процесс роста зерен железа при карботермическом восстановлении красного шлама. В процессе восстановления в течение 60 мин при температуре 1050 °С в присутствии 6% Na_2SO_4 и 6% Na_2CO_3 параметры отделения железа были наилучшими. После магнитной сепарации полученного обожжённого образца в поле 0,1 Тл конечный продукт содержал 90,12% Fe. Степень извлечения железа в концентрат составила 94,95%. Как

показало исследование микроструктуры, в образцах, полученных без добавок, размер зерен железа не превышает 1-5 мкм, а с добавками 6% Na_2SO_4 и 6% Na_2CO_3 их размер был выше 100 мкм.

В работе [31] сообщают, что добавки Na_2CO_3 и CaF_2 также улучшают эффективность магнитной сепарации восстановленного карботермическим способом железа из красного шлама. Было проведено восстановление образца красного шлама без добавок в течение 180 мин при температуре 1150 °С. Опыты показали, что степень металлизации железа была ниже 90%. При обжиге смеси с добавками 3% Na_2CO_3 и 3% CaF_2 при тех же условиях эффективность магнитной сепарации возросла, а содержание железа в магнитном концентрате увеличилось до 92,79%, степень извлечения железа в концентрат составила 89,57- 91,15%.

В работе [32] исследовали зависимость параметров отделения железа методом магнитной сепарации восстановленного красного шлама от количества добавок CaCO_3 или MgCO_3 , температуры и времени выдержки. В процессе восстановления смеси в течение 110 мин с соотношениями красный шлам : углерод = 100:18 и красный шлам : добавки CaCO_3 или MgCO_3 = 100:6 при температуре восстановления 1300 °С результаты оказались наилучшими. После магнитной сепарации содержание железа в магнитном концентрате составило 88,77%, его степень металлизации – 97,69% при степени извлечения железа в концентрат 81,40%.

Оптимальные результаты магнитной сепарации были получены после карботермического восстановления красного шлама с добавками Na_2SO_4 и Na_2CO_3 в интервале температур 1050-1150 °С, при этом установлено определяющее влияние этих добавок на процесс роста зёрен магнитной фазы.

Таким образом, путем низкотемпературного восстановления железа с дальнейшей магнитной сепарацией возможно получение полупродуктов с высоким содержанием железа, которые можно использовать в качестве компонента шихты при производстве чугуна, стали или получения порошков железа, что подтверждается использованием этой технологии для

переработки высоко железистых красных шламов в Китае компанией Guangxi Pingguo Aluminum plant, которая с 2008 ежегодно перерабатывает 350 тыс. т сухого красного шлама с получением 83,4 тыс. т губчатого железа.

1.2.2 Высокотемпературное восстановление железа из красных шламов

Основной целью восстановительной плавки красных шламов является перевод железа в отдельную фазу и получение шлака пригодного для извлечения ценных компонентов, например глинозема, титана, РЗЭ или применение его в строительстве, сельском хозяйстве, в качестве десульфуратора стали и т.д. В зависимости от концентрации различных элементов в исходном шламе и цели дальнейшего использования шлака ведут плавку с получением чугуна или ферросилиция [33], железотитанкремнистой лигатуры [34], с добавками различных флюсов в большинстве случаев извести, а также кварцевого песка [35,36], глинозёма [37], CaSiO_3 [38].

Показано, что добавки извести в процессе восстановительной плавки красного шлама, способствуют снижению вязкости шлака и улучшают разделения фаз, при этом по данным авторов [39] оптимальное соотношение CaO/SiO_2 равно 0,5. По другим данным [37] оптимальной следует считать основность равную 1 при которой температура плавления шлака составляет 1400°C , а степень извлечения железа 97,6%. При основности 0,9 и температуре плавки $1750-1800^\circ\text{C}$ кремний может быть восстановлен в металл алюминием [40]. Добавки глинозема также приводят к получению шлаков с низкой температурой плавления и вязкостью [37]. Для восстановления содержащихся в шламе оксидов железа обычно используют кокс или уголь, а наиболее полное отделение железа достигается при температурах в интервале $1400-1700^\circ\text{C}$.

По способу [41] предложено плавить смесь красного шлама, с колошниковой пылью и бокситовой рудой. При этом компоненты подают в количестве, обеспечивающем получение силикатного модуля ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), равного 0,08-0,35. Компоненты подают в количестве, обеспечивающем

получение гидравлического модуля ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$), равного 0,55-0,80. Поддержание нужного состава шлака осуществляют добавками оксида или фторида кальция, кальция или алюминия. В результате такой переработки получают чугун и шлак, который можно использовать для производства глиноземистого цемента.

Разработана технология [42] совместной переработки красных шламов и замасленной прокатной окалины путем пирометаллургической переработки в интервале температур 1520-1620°C. В результате плавки, получен чугун и два состава шлаков: с соотношением $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, равными 1,25 и 1,56 соответственно, а также 1,23 и 1,02. Первый состав шлака пригоден для получения глиноземистого цемента, а второй - для извлечения глинозема и редких металлов. Пирометаллургическая переработка на чугун и шлак, позволяет сконцентрировать Fe, P и Ga в металле, а Al_2O_3 , CaO, TiO_2 , Sc_2O_3 в шлаке. Совместная плавка замасленной прокатной окалины и КШ позволяет вдвое повысить выход чугуна или ферросилиция, снизить энергозатраты на плавку, также в 2 раза уменьшить содержание фосфора в чугуне.

Авторы работы [40] путем восстановительной плавки красного шлама с добавками алюминиевых шлаков (с содержанием более 65% соединений алюминия) и извести получали глиноземистый цемент и ферросилиций. КШ смешивали с отходами и плавил в графитовом тигле в индукционной печи, при температуре 1750-1800 °C. Восстановителем служил алюминий, находящийся в составе алюминиевых шлаков. Исследовали влияние основности, времени плавки и количества алюминиевых шлаков на состав металла и шлака. Оптимальные параметры плавки определили как 20% алюминиевого шлака, основность 0,9 и время плавки 40 минут. При этом полученный шлак имел состав, %: 14,25 CaO; 74,94 Al_2O_3 ; 4,02 SiO_2 ; 0,17 Fe_2O_3 ; 4,21 MgO; 0,20 TiO_2 , а металл в основном содержал FeSi. По китайскому национальному стандарту полученный шлак соответствует марке

алюминатного цемента СА-60, также такой шлак может быть использован для десульфурации стали.

В статье [43] изложены результаты экспериментов по получению из красного шлама и латеритной никелевой руды легированного Ni и Cr чугуна. Чугун получали путем восстановительной плавки смеси в электродуговой лабораторной печи при температуре около 1600°C в течение 35 минут с добавками 29% угля и 3% извести. Полученный чугун содержал 1,5-2% Ni и 0,7-0,8% Cr при соотношении красного шлама и латеритной никелевой руды от 80:20 до 70:30, соответственно. При этом была достигнута степень восстановления 93,7% для Fe и 99,83% для Ni.

В настоящее время для переработки красных шламов предложено использовать новые жидкофазные процессы, такие как РОМЕЛТ, МАГМА, плавка в плазменных печах

В работе [44] показано, что красные шламы с добавками извести и обожённого доломита могут быть переработаны в жидкофазном плавильном агрегате РОМЕЛТ с получением чугуна и шлака, который пригоден для использования в цементной промышленности. При этом получают приемлемые по вязкости шлаки, которые имеют температуру плавления около 1450°C при соотношении CaO/SiO₂ 1,5. Получаемый в результате плавки чугун содержит 0,051% S и 0,12% P. Основными недостатками этого процесса является высокий расход энергоносителей и низкое качество получаемого металла, что приводит к невысокой экономической эффективности технологии.

Описана пирометаллургическая технология переработки красного шлама путем плавления в топливно-кислородном гарнисажном агрегате МАГМА. Агрегат представляет собой печь, охлаждаемую жидко-металлическим теплоносителем с подачей материалов сверху печи, нагрев осуществляется сжиганием смеси природного газа с кислородом. Схема переработки КШ в этом агрегате представлена на рисунке 5.

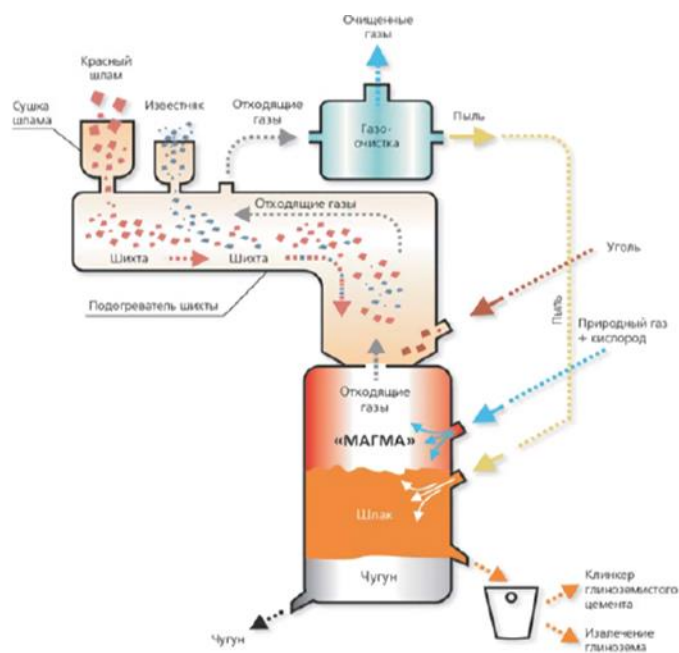


Рисунок 5 – Схема переработки красных шламов процессом МАГМА [45].

Процесс заключается в проплавлении высушенного отходящими газами и нагретого до температуры 900 — 950°С красного шлама с добавками извести и восстановителя, выпуске чугуна и шлака, который представляет собой клинкер глиноземистого цемента [46].

Производительность такого агрегата по проплавляемому осушенному шламу составляет 300-320 тыс. т в год. Процесс переработки красного шлама полностью безотходный. На 1 т переплавленного шлама производится 320 – 350 кг чугуна и 500 – 550 кг клинкера глиноземистого цемента. При переработке 1 т осушенного до влажности 10% шлама расходуется: 170 – 200 кг энергетического угля, 50 – 100 кг известняка, 50 нм³ природного газа и 100 нм³ кислорода [47].

Компанией NALCO разработан процесс получения чугуна из красных шламов в плазменной печи [48]. Смесь из КШ, извести, кварца и графита плавил в плазменной печи при температуре 1600°С в течение 20-30 минут. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон. Наилучшее извлечение железа составило 70% при основности 0,3, выдержке 25 минут и мощности 12,5 кВт. В результате экспериментов был получен чугун состава,

%, 4,1 С; 0,051 S; 0,198 P; 0,07 Si и шлак состава, %: 13,49 SiO₂; 41,82 Al₂O₃; 20,29 CaO; 3,94 Na₂O; 5,03 FeO; 5,8 MgO. Полученный шлак предложено использовать в строительстве.

В дальнейшем работа была продолжена [49] и разработана экологически чистая технология переработки красных шламов с получением “зеленой стали”, включающая стадии: магнетизирующего обжига, магнитной сепарации восстановленного железа и плавку концентрата в водородном плазменном плавильном реакторе. Магнитную фракцию выделяли мокрой сепарацией в низко-интенсивном магнитном сепараторе при 2000 Гаусс. Полученный концентрат плавил в плазменной печи при температуре 2000°С с продувкой водородом. В результате плавки получили качественный металл содержащий, %: 0,02 P; 0,07 S; 0,02 С.

Извлечение железа из КШ методом восстановительной плавки является наиболее изученным и распространенным методом, который имеет такие преимущества как высокая степень извлечения железа в товарный продукт – чугун и возможность корректировки свойств получаемых шлаков ходе плавки за счет изменения их состава и скорости охлаждения. Однако высокие затраты электроэнергии на процесс, необходимость добавления флюсов и наличие в шламе щелочи приводят к его низкой экономической эффективности.

1.3 Гидрометаллургические способы переработки красных шламов

Наряду с железом красные шламы содержат до 20% оксидов алюминия, до 12% оксидов титана, а также до 120 г/т скандия, 80 г/т галлия, 150 г/т иттрия, 350 г/т циркония [50]. Для извлечения из шламов этих элементов разработано большое количество гидрометаллургических методов с использованием щелочных или кислотных растворов, ионных жидкостей, бактериальных культур и микроорганизмов. На рисунке 6 представлены основные направления переработки КШ гидрометаллургическими методами.



Рисунок 6 – Методы переработки красных шламов с использованием щелочных растворов.

1.3.1 Щелочные методы

Красные шламы могут содержать достаточно высокое количество недоизвлеченного глинозема, который частично находится в форме, растворимой в щелочных растворах, а частично – в виде сложных алюмосиликатов натрия типа содалита и канкринита [15]. Обработка шлама щелочными растворами позволяет извлечь часть такого глинозема, а также натрия и может быть сравнительно легко интегрирована в основной технологический цикл глиноземных производств.

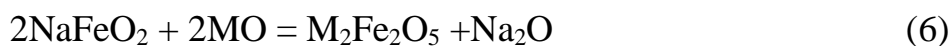
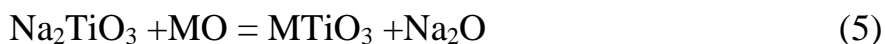
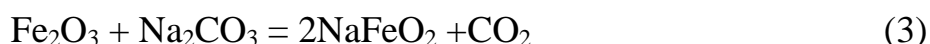
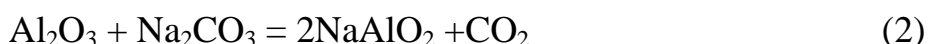
В работе [52] изучали влияние параметров выщелачивания на растворимость соединений алюминия красного шлама в растворах NaOH при атмосферном давлении. Путем статистической обработки (метод Тагучи) было доказано, что наиболее важными являются соотношение твердое/жидкое (Т:Ж) в выщелачиваемой пульпе и температура взаимодействия. Вторым по значимости набором факторов, влияющих на извлечение алюминия, являются концентрация NaOH, продолжительность выщелачивания и температура. В качестве оптимальных для извлечения 67,3% алюминия установлены следующие параметры выщелачивания –

концентрация щелочи 10 М (400 г/л), температура 80°C, продолжительность 4 часа и скорость перемешивания 800 об/мин.

Для перевода алюминия из нерастворимой формы в растворимую можно использовать автоклавное выщелачивание с добавлением оксида кальция при более жестких условиях по сравнению с процессом Байера.

Эксперименты по автоклавному вскрытию красного шлама 40-60%-ным раствором NaOH в интервале температур 170–210 °С в течение 3,5 часов с добавлением известкового молока показали, что таким способом можно извлечь 87,5% Al₂O₃ и 96,4% Na₂O [53]. Лучшие результаты были получены при выщелачивании в течение 3,5 часов с соотношением красного шлама и оксида кальция 100:25 в 45%-ом растворе NaOH при температуре 200 °С и давлении 0,8 МПа. Повышение температуры до 250 °С привело к сокращению времени обработки шлама до 1 часа при дозировке CaO/SiO₂ = 0,3 с извлечением >70% глинозема в раствор и получением остатка с содержанием <1% Na₂O [54].

Для повышения степени извлечения алюминия предложено спекать красный шлам с Na₂CO₃ и материалами, содержащими двухвалентные щелочноземельные металлы (CaO, MgO, BaO), с целью перевода алюминия из нерастворимых в щелочных растворах натриевых алюмосиликатов в водорастворимый алюминат натрия (NaAlO₂), а кремния – в нерастворимые силикаты щелочноземельных металлов (M₂SiO₄, где М-двухвалентный щелочноземельный металл). Процессы протекающие в ходе спекания можно описать следующими реакциями (1)-(6): [55-56]



Этот способ может быть совмещен с одновременным карботермическим восстановлением железа для получения чугуна при температурах 1300-1450 °С [57] или железосодержащего концентрата при температурах 1000-1200°С [58].

Авторы работы [59] исследовали кинетику образования моноалюмината натрия в процессе спекания красного шлама с содой и карбонатом кальция при температуре 1000°С. Наибольшее количество моноалюмината натрия образовалось уже после 5 минут спекания, а при увеличении времени спекания его содержание в образце снизилось. Выщелачивание полученного спека в растворе, содержащем 5 г/л NaOH и 5 г/л Na₂CO₃, при температуре 80°С в течение 30 минут позволило перевести в раствор 64% натрия и 55% алюминия.

Влияние добавок CaO, MgO и BaO на процесс извлечения алюминия и натрия из красного шлама после его спекания с Na₂CO₃ исследовали в работе [60]. Исходный КШ спекали с 25% соды и различными добавками в количестве 20% при 900°С в течение 2-х часов, а затем растворяли в 0,1 М растворе NaOH. Выявлено, что оксид бария оказывает наибольший эффект на растворение алюминия и натрия, а их максимальное извлечение достигло 75,2% и 94%, соответственно. Увеличение температуры содового спекания красного шлама в присутствии оксида бария (до 1000°С) и продолжительности (до 4 часов) позволило добиться 99,5% извлечения алюминия в раствор [61].

В целом использование щелочных методов позволяет селективно извлекать из красных шламов глинозем и натрий без растворения железа. Применение метода спекания с одновременным восстановлением железа позволяет получать два вида продукции, однако такой метод имеет свои недостатки, в частности, низкую степень извлечения алюминия в раствор из-за неполного перехода алюминия в водорастворимые алюминаты при использовании в качестве добавок оксидов кальция и магния, а использование оксидов бария значительно повышает затраты на процесс.

1.3.2 Кислотные методы

Основным преимуществом использования кислот для выщелачивания ценных элементов из красных шламов является возможность извлечения практически любых элементов шламов, а также невысокая стоимость реагентов и простота процесса. Широкий выбор органических и неорганических кислот, а также методы интенсификации процессов, например путем автоклавного выщелачивания, ультразвукового воздействия, микроволнового обжига позволяют значительно повысить селективность и эффективность выщелачивания.

Эффективность растворения красного шлама в соляной, азотной, серной, плавиковой и фосфорной кислотах, а также в их смесях исследовали в работе [62]. Опыты проводили при температуре 85 °С, времени перемешивания 120 минут с отношением Т:Ж 20 г/мл. Эффективность растворения всей массы шлама при концентрации кислот 3 М составила для HCl 79,35%, для H₂SO₄ 46,21%, для HNO₃ 79,70% и для H₃PO₄ 41,33%. Наибольшее количество шлама перешло в раствор при его растворении в смеси HCl:HNO₃ (1:1) в присутствии 3% масс. HF – 80,37%.

В работе [63] исследовано кислотное выщелачивание РЗЭ из канадских красных шламов. Для выщелачивания использовали HCl, HNO₃ и H₂SO₄ с различными концентрациями от 0,5 до 3 М при температурах от 25 до 90°С с оптимальной продолжительностью 30 минут. Эксперименты показали, что концентрированная азотная кислота является наиболее эффективной для извлечения РЗЭ. Однако, учитывая стоимость, практические соображения процесса при использовании легко летучего реагента и эффективность, в качестве выщелачивающего агента была выбрана серная кислота с концентрацией 1,5 М. Соотношение Т:Ж, при котором наблюдали максимальную степень извлечения Ce, La, Nd и Sc, составило 1:15. В работе также был опробован процесс предварительной обработки красных шламов в микроволновой печи с целью повышения степени извлечения РЗЭ. Показано,

что такая обработка приводит к образованию трещин и каналов в частицах, позволяя выщелачивающему агенту диффундировать вглубь частицы, способствуя растворению РЗЭ. В результате выход скандия был увеличен с 40,0% до 64,2%, а неодима – с 54,3% до 78,7%.

Применение ультразвукового воздействия при сернокислотном выщелачивании титана из красного шлама исследовано в работе [64]. Эффективность извлечения железа, алюминия и титана возрастала с увеличением мощности ультразвука, а также температуры выщелачивания и кислотности растворов, но снижалась при увеличении соотношения твердого вещества и жидкости. Степени извлечения железа, алюминия и титана составили 48,22%, 72,94% и 88,95%, соответственно, при следующих оптимальных условиях: мощность ультразвука – 150 Вт, концентрация H_2SO_4 – 6 М при 70°C и 2 ч выщелачивания с соотношением Т:Ж 2:100. Высокое отношение Т:Ж использовали для предотвращения образования силикагеля.

Авторы работы [65] также пришли к выводу о целесообразности использования серной кислоты для селективного извлечения скандия по сравнению с соляной и азотной кислотами, а также царской водкой. В результате экспериментов были выбраны следующие оптимальные условия выщелачивания: концентрация кислоты – 2 М, время обработки 60 минут, Т:Ж 1:20, температура 80°C. При этих условиях извлечение скандия составило около 50%. Использование автоклава при 220°C, также, как и увеличение концентрации кислоты, привели к значительному повышению степени перехода железа в раствор.

Статистическая обработка экспериментальных данных при выщелачивании титана из красного шлама показала [66], что наибольшее влияние на эффективность его извлечения оказывают кислотность используемого раствора серной кислоты, а затем температура процесса. При этом концентрация кислоты и температура или концентрация кислоты и отношение Т:Ж также были статистически значимыми. Поэтому эффективность выщелачивания не может рассматриваться как зависимость

от одного из параметров процесса. Показано, что при оптимальных условиях: концентрации 6 N H_2SO_4 , температуре 60 °С и отношении Т:Ж 5% и продолжительности 4 ч извлечение титана составило 64,5%. В достаточно концентрированный сернокислый раствор одновременно с титаном переходило 46% железа и 37% алюминия.

Процесс выщелачивания железа и скандия из красного шлама серной кислотой с последующим статистическим анализом полученных данных исследован в работе [67]. Варьировали следующие экспериментальные параметры: кислотность (1-6 М), отношение Т:Ж (10-30%), температуру (25-85 °С) и время (1-7 часов) выщелачивания. Обработка результатов показала, что факторами, наиболее сильно влияющими на извлечение скандия, являются соотношение Т:Ж и температура, а на извлечение железа – преимущественно температура. Оптимизированные для извлечения Sc условия были следующие – 6М H_2SO_4 , 85 °С, Т:Ж 30%, 4 ч, а для извлечения Fe – 2М H_2SO_4 , 25 °С, Т:Ж - 10%, 1 ч.

Исследовано применение кислотного выщелачивания совместно с физическими методами обогащения исходного сырья, например, при обработке в гидроциклоне с последующей сушкой [68]. Такое воздействие позволило увеличить содержание в отделяемой фракции La на 19%, Ce – на 23 %, Sc – на 7% при снижении содержания железа на 22%. Такая обработка способствует минимизации совместного извлечения железа и повышает эффективность выщелачивания РЗЭ. За счет снижения размеров частиц КШ при его обработке в гидроциклоне была повышена эффективность последующего выщелачивания раствором 2 М H_2SO_4 при температуре 95-100°С и рН = 4 (отношение Т:Ж 1:10, 2 ч) для Sc на 15%, La на 16% и Ce на 9 %. Содержание оксида железа в растворе уменьшилось с 4,9% до 2,2%.

Сернокислотный способ переработки красных шламов с использованием в качестве выщелачивающего агента сульфата аммония предложен авторами работы [69]. Сравнительная оценка выщелачивающей способности сульфата аммония и серной кислоты показала, что первый не уступает по

эффективности растворения таких элементов как натрий, кальций, железо и алюминий. Раствором 8,45%-ного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при Т:Ж 1:14 и температуре кипения в течение 30 минут на первой стадии извлекали 95% натрия. На второй стадии с повышением концентрации реагента до 58,7% при Т:Ж=1:30 и кипячении в течение 60 мин в раствор переходило 77,2% алюминия, 78,6% кальция и 60,25% железа. Дробной нейтрализацией продуктивного раствора последовательно осаждали гидроксиды алюминия, железа и щелочно-земельных металлов с примесью редкоземельных металлов с получением раствора сульфатов аммония и щелочных металлов. В конечном остатке концентрировали соединения титана и кремния, а также сульфат кальция. По мнению авторов, преимуществами этой технологи являются меньшая стоимость сульфата аммония по сравнению с серной кислотой и нейтрализующего реагента – аммиака, получаемого при регенерации гидросульфата аммония, а также экологичность и производительность (за счет лучшей фильтруемости растворов) и другие.

В работе [70] предложен метод последовательной обработки красного шлама разбавленными растворами соляной и серной кислот для получения титансодержащего концентрата. На первом этапе Ca, Na, Al, Si и K были удалены из КШ путем его обработки раствором HCl с pH = 3 при 25 °C в течение 1 ч. На втором этапе остаток, обогащенный титаном и железом, выщелачивали раствором H_2SO_4 . Оптимальными условиями извлечения титана при которых растворилось не более 6% железа были – выщелачивание H_2SO_4 с концентрацией 80 г/л при соотношении Т:Ж 1:20 и температуре 50 °C в течение 90 мин. Нерастворимый остаток содержал 46,7% титана в виде перовскита.

Процесс солянокислотного выщелачивания, разработанный компанией Orbite aluminate Inc. (Канада) [71] позволяет извлекать из красного шлама более 90% ценных элементов, включая РЗЭ. Процесс состоит из нескольких стадий. На первой стадии – проводят автоклавное солянокислотное выщелачивание КШ при 150-170 °C с растворением почти всех элементов,

кроме Si и Ti, с последующим высаливанием гексагидрата хлорида алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) парами соляной кислоты из раствора HCl. Обжиг полученного $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 900-950 °C позволяет получить Al_2O_3 , а отходящий газ может быть возвращен на стадию осаждения. После удаления Al раствор нагревается до 180 °C при высоком pH для осаждения Fe_2O_3 . Извлечение РЗЭ из раствора проводят путем жидкостной экстракции. Стоит отметить, что РУСАЛ также рассматривает соляно-кислотную технологию, как наиболее перспективную для переработки каолинового сырья и планирует строительство участка в г. Ачинск с проектной мощностью 5 т/сут черного глинозема [72]. Также по данным [73] соляно-кислые растворы наиболее удобны для последующего осаждения редкоземельных металлов.

Скандий является самым ценным редкоземельным элементом в составе красного шлама, его стоимость составляет около 90% от стоимости всех РЗЭ, содержащихся в шламе. Одним из наиболее широко исследованных и простых кислотных методов извлечения редкоземельных металлов и в первую очередь скандия из КШ является метод сульфатизации, который заключается в нагреве шлама в смеси с концентрированной серной кислотой при Т:Ж близких к единице для перевода скандия в водорастворимые сульфаты с последующим водным выщелачиванием. Преимуществами метода является селективность извлечения скандия без образования силикогеля и возможность переработки и повторного использования в качестве сырья для регенерации серной кислоты таких продуктов как SO_2 , SO_3 , $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$, образующихся при термическом разложении самой кислоты, а также при обжиге комплексных сульфатов скандия [74].

В работе [75] исследован процесс сульфатизации красного шлама концентрированной H_2SO_4 при соотношении Т:Ж 2:1 с выдержкой в течение 30 минут в муфельной печи. После обжига при температуре 750 °C в течение 60 мин степень извлечения скандия при водном выщелачивании составила 96,5%. Увеличение температуры обжига до 850 °C приводило к снижению растворимости сульфата скандия вследствие его разложения до

нерастворимого оксида с извлечением около 90%, но способствовало лучшему отделению от растворимых сульфатов титана, железа (III) и алюминия, также диссоциирующих при прокатке до оксидов, но при более низких температурах 544 °С, 683 °С и 716,6 °С, соответственно.

Обжиг смеси китайского красного шлама и серной кислоты с соотношением 1 г/мл при температуре 750 °С в течение 40 минут и последующее выщелачивание водой при 50 °С в течение 30 минут позволили извлечь около 53% Sc, 30,3% Ca, 8,9% Al, а также менее 1,0% Fe и 0,3% Si [51]. Увеличение температуры обжига до 760 °С привело к снижению степени извлечения скандия до 49,5%, железа до 0,1%, кремния до 0,2%, кальция до 27,0%, а алюминия до 1,6%. Скандий после обжига, по мнению авторов, присутствовал в шламе виде комплексного сульфата $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$.

Показано [76], что скандий и РЗЭ могут быть легко выделены из сульфатного раствора от выщелачивания красного шлама при осаждении. Сульфатизацию проводили обработкой шлама 80% H_2SO_4 при 120 °С в течение 14 часов с последующим прокаливанием при 700 °С в течение 1 часа. Из выщелоченного сульфатного раствора введением гидроксида натрия последовательно осаждали смеси оксидов РЗЭ при pH 8, а скандий – добавлением щавелевой кислоты в виде оксалата скандия с последующей прокаткой при 800 °С в течение 1 часа до чистого оксида. Степень извлечения скандия указанным способом составила 75%.

Данный способ является достаточно эффективным для извлечения скандия, особенно при использовании отходящих серосодержащих газов других производств, однако он не решает вопроса массовой переработки шлама.

Смесь щавелевой и серной кислот использовали для селективного извлечения железа из красного шлама в работе [77]. С целью снижения потерь более дорогостоящей щавелевой кислоты перед выщелачиванием красный шлам нейтрализовали разбавленной (3 моль/л) соляной кислотой при Т:Ж 1:2 мл/г в течение 1 часа при комнатной температуре. В результате

обработки в выщелоченных остатках потери $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ уменьшились примерно с 17% до менее чем 1%. Выщелачивание железа из промытого красного шлама проводили смесью при массовом соотношении: промытый красный шлам/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{SO}_4$ равном 3/3/2 при Т:Ж 1:16. После обработки при 95 °С в течение 1,5 часов коэффициент извлечения железа составил 94,15%, алюминия – 21,12%, при остаточном содержании железа в остатке не более 0,69%. Введение в раствор в качестве восстановителя железного скрапа при 50 °С в течение 60 минут привело к осаждению оксалата железа ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который обрабатывали 9 М раствором H_2SO_4 с отношением Т:Ж 1:5 г/мл при 50 °С в течение 20 мин для получения сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и регенерации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

В работе [78] после выщелачивания красного шлама щавелевой кислотой селективное осаждение гидроксида железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) проводили нейтрализацией раствора до pH 3,5 при введении карбоната кальция (CaCO_3). После перевода осадка при комнатной температуре в водный раствор, содержащий 1 М HCl и 200 г/л хлорида кальция (CaCl_2), при соотношении Т:Ж 1:4 г/мл и повторного осаждения при pH = 3,52 осадок гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ прокаливали при 750 °С в течение 3 часов с получением гематита (Fe_2O_3) чистотой 98,44%. Щавелевую кислоту и частично раствор $\text{HCl}-\text{CaCl}_2$ регенерировали, а кальций концентрировался в остатке в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с чистотой 99,31%.

Без введения реагентов из раствора оксалата железа (III), полученного выщелачиванием красного шлама 1М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ при 75 °С в течение 2 часов, воздействием УФ-облучения осаждали железо в виде малорастворимого (β - $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [79]. В результате остаточное содержание железа в растворе снизилось до 1 г/л, а оксалатный раствор после удаления осадка повторно направляли на выщелачивание КШ.

В работе [80] было исследовано селективное извлечение Ga при выщелачивании красного шлама с использованием минеральных кислот – 1-2М растворы HCl , HNO_3 и H_2SO_4 и органической среды – 1М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Эффективность извлечения Ga из суспензии 100 г КШ в 1 литре раствора при 60 °С в течение 24 часов варьировалась в зависимости от состава кислоты: для HCl – 34,8%, HNO₃ – 27,9%, H₂SO₄ – 28,6% и была наибольшей для C₂H₂O₄ – 42,0%. Выщелачивания Ga щавелевой кислотой изучали варьируя концентрацию (от 0,05 М до 3 М), продолжительность контакта (от 1 часа до 24 часов), температуру (от 22 °С до 80 °С) и концентрацию суспензии (от 10 г/л до 200 г/л). Наибольшая эффективность с извлечением около 80% Ga была выявлена при использовании 2,5 М щавелевой кислоты при температуре 80 °С, соотношении Т:Ж 10 г/л в течение 21,7 часа.

Растворы муравьиной и уксусной кислот и их смеси использовали для извлечения алюминия и РЗЭ из красного шлама по способу [81]. Выщелачивание проводили в реакторе с мешалкой при 80 °С с непрерывным контролем значений рН при постепенном введении сырья. Процедуру прекращали по достижении заданной кислотности суспензии (в интервале рН=1,6-4,0), но перемешивание продолжали еще в течение часа с момента подачи последней порции шлама. Анализ продуктивных растворов, отделенных после отстаивания суспензии в течение еще одного часа показал, что при использовании муравьиной кислоты при повышении рН снижается извлечение алюминия с 71,5% до 67,5% и скандия с 74,4% до 70,2%. Эффективность выщелачивания уксусной кислотой изменяется с 65% до 61,4 % для Al, а для Sc с 67,7% до 63,9%. Для смеси кислот (1:1) извлечение алюминия снизилось с 67,6% до 63,8%, а скандия с 70,3% до 66,4%.

Сравнение растворимости компонентов красного шлама (Fe, Al, Ca, Si, Na и Ti) в соляной и лимонной кислотах в зависимости от концентрации кислот, температуры, времени выдержки проведено в работе [82]. Показано, что на процесс выщелачивания соляной кислотой наибольшее влияние оказывает температура, в то время как растворимость в лимонной кислоте зависит от температуры не столь значительно. Практически полностью Ca и Fe, более 60% Ti и 80% Al переходят в раствор при выщелачивании раствором 8 М HCl в течение 5 часов при 100 °С. Использование лимонной

кислоты при тех же условиях позволяет перевести в раствор 50% Ca и 60% Al при невысоком растворении остальных элементов.

Разработаны различные схемы с использованием органических и неорганических кислот. Например, в работе [83] путем последовательной обработки красного шлама соляной, щавелевой и серной кислотами были получены глинозем, кремнезём, диоксид титана, карбонат кальция и магнетит. Согласно разработанной схеме, красный шлак выщелачивают 1 М HCl при температуре 40 °С в течении 15 мин с извлечением в раствор Al, Ca и Si и получением нейтрализованного остатка. Из раствора осаждают кремнезем при pH=3 путем полимеризации, а затем после увеличения pH до 6 - гидроксид алюминия с получением глинозема после его прокаливания. Из оставшегося раствора обработкой раствора газообразным CO₂ осаждают карбонат кальция. Нейтрализованный остаток растворяют в 2 М H₂C₂O₄ при температуре 95 °С в течении 150 мин с извлечением в раствор Fe с последующим его осаждением из раствора УФ-излучением в виде оксалата железа и получением магнетита. Оксалатный остаток сульфатизируют серной кислотой при температуре 50–400 °С в течении 120 мин и выщелачивают разбавленной серной кислотой с переводом в раствор Ti и Sc с последующим осаждением титана гидролизом. По оценке авторов переработка 1 т отходов по данной схеме позволит получить выручку от \$252.71 \$ до 969.92 \$.

В целом применение кислотных методов является достаточно перспективным подходом для переработки красных шламов, позволяющим извлечь из них практически все элементы, включая малые количества РЗЭ и скандия. К весомым недостаткам этих методов относятся необходимость использования кислотостойкого оборудования, низкая селективность процессов, приводящая к необходимости разработки многостадийных и сложных при практической реализации схем.

1.3.3 Применение ионных жидкостей

Ионные жидкости – это соли, состоящие из органического катиона и неорганического аниона, температура плавления которых ниже температуры кипения воды, которые также изучали в качестве альтернативных растворителей для извлечения ценных компонентов из минерального сырья.

В работе [84] изучен процесс выщелачивания из красного шлама редкоземельных элементов гидрофобной ионной жидкостью – (трифторметилсульфонил) имидам (NBetTf_2N). Выщелачивание проводили с добавлением воды при атмосферном давлении, а также в автоклавных условиях, после чего растворенные элементы десорбировали раствором соляной кислоты путем перемешивания при комнатной температуре в течение 30 минут. Затем очищенную органическую фазу использовали повторно. Изучаемыми факторами, влияющими на выщелачивание элементов, являлись количество воды, температура, скорость и продолжительность перемешивания, а также плотность пульпы. Были найдены оптимальные условия выщелачивания – 40% водный раствор при 150 °C с перемешиванием 400 об/мин в течение 4 часов. Максимальные извлечения при этих условиях составили для Sc – 45%, Al – 30%, Fe – менее 3% при практически полном отсутствии растворения Ti и Si. Изменение температуры оказывало наибольшее влияние на извлечение Sc.

Исследовано прямое выщелачивание красного шлама гидросульфатом 1-этил-3-метилимидазолия $[\text{Emim}][\text{HSO}_4]$ [85]. °Опыты проводили в 50 мл мини-реакторе, оборудованном мешалкой и конденсатором пара, при температурах 150 °C, 175 °C и 200 °C. Для уменьшения вязкости и облегчения процесса во время вакуумной фильтрации добавляли диметилсульфоксид, а полученные растворы обрабатывали 65% HNO_3 . Эксперименты показали, что наибольшее влияние на извлечение Sc и Ti в раствор оказывают температура и продолжительность выщелачивания. При скорости перемешивания 200 об/мин и 200 °C в течение 12 часов с Т:Ж 1:20 в

раствор переходит более 80% Sc, 90% Ti, 98% Fe, 38% Al и 42% Na. Исследования остатка после выщелачивания на электронном микроскопе показало, что нерастворенный скандий в основном связан с соединением $ZrSiO_4$.

Сравнительная оценка [86] использования различных ионных жидкостей в качестве растворителей для извлечения РЗЭ из красного шлама показала, что использование гидрофильных ионных жидкостей и, в частности, $[Emim][HSO_4]$ более предпочтительно по сравнению с использованием гидрофобных ионных жидкостей, что связано с их низкой стоимостью и высокой степенью извлечения скандия и титана. При этом из-за высокой растворимости в них железа необходимо его предварительное извлечение.

1.3.4 Биологическое выщелачивание

Существует ряд исследований по выщелачиванию различных элементов из красных шламов с использованием биологических организмов. Основными преимуществами являются низкая стоимость методов, низкое энергопотребление, а также экологичность [87].

В работе [88] исследован процесс биовыщелачивания тяжелых металлов из красного шлама с использованием гриба *Aspergillus niger*. Наибольший процент выхода компонентов был отмечен при соотношении Т:Ж 1:100 г/мл. Основным активным веществом в данном случае является лимонная кислота. Степень выщелачивания тяжелых металлов составила: 80% Pb и Zn, 67% Cu, 50% Ni, 44% As, 31% Ba, 26% Cr и около 11% Fe и Zr. Результаты другой работы [89] показали, что с помощью этого гриба можно также добиться извлечения 69,8% Al, 60% Ti и 25,4% Fe при начальной 1% концентрации КШ и выдержке его в смеси с грибом в течение 30 дней. Была установлена сильная отрицательная связь между биомассой грибов *Aspergillus niger* и значением pH [90]. При непрерывном выщелачивании система может достичь устойчивого состояния при высокой концентрации суспензии КШ (10%) со значением pH ниже 3,0. По сравнению с выщелачиванием

органическими и неорганическими кислотами такой режим оказался с экономической точки зрения наиболее эффективным на лабораторном уровне. При температуре 30 °С и времени выдержки 96 часов были достигнуты следующие степени извлечения элементов: 31% Ga, 33% Ge, 19% V, 30% Sc, 16% La, 23% Eu и 44% Yb. Использование грибов *Penicillium tricolor* для извлечения РЗЭ показало хорошую выживаемость микроорганизмов в смеси с красным шламом [91]. Основными активными веществами являлись щавелевая и лимонная кислоты. Максимальные коэффициенты выщелачивания РЗЭ были достигнуты при одностадийном процессе биологического выщелачивания и концентрации суспензии КШ 2%.

Исследовали внутриклеточное накопление лантаноидов из красных шламов в зеленых водорослях *Desmodesmus quadricauda* и *Parachlorella kessleri* [92]. Скорость концентрации лантаноидов составляла 27,3 мг/кг в сутки при концентрации КШ равной 0,1%. Увеличение концентрации красного шлама приводило к снижению скорости накопления. Концентрация Ce, La и Nd в водорослях *D. quadricauda* достигала – 22,5%, 11,9% и 10,1% соответственно. Другие водоросли оказались менее эффективными. Лантаноиды локализовались преимущественно в хлоропластах и в цитоплазме клеток водорослей. Биомасса водорослей, обогащенная лантаноидами, может быть использована в качестве удобрений, либо перерабатываться с химическим выделением абсорбированных элементов.

Извлечение основных, редкоземельных и радиоактивных элементов из красного шлама с помощью бактерий *Acetobacter* исследовали в работе [93]. Преимуществом бактерий является меньший риск загрязнения окружающей среды по сравнению с грибами и меньшее количество биомассы для эффективного процесса выщелачивания. Общее количество органических кислот, выделяемых *Acetobacter* увеличивается с увеличением плотности суспензии красного шлама. После биологического выщелачивания содержание гематита и гиббсита в КШ уменьшилось, а в твердой фазе обнаружили минерал ведделлит ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Результаты показали, что

коэффициенты выщелачивания Al, Lu, Y, Sc и Th составили 55%, 53%, 61%, 52% и 53%, соответственно при одностадийном процессе и плотности суспензии 2%.

К недостаткам данных методов стоит отнести длительность процесса культивации микроорганизмов, а также самого процесса выщелачивания. Методам биовыщелачивания также свойственна низкая селективность [94]. Исследования показали, что для благоприятного протекания процесса выщелачивания необходима концентрация красного шлама около 0,1-1%, а сам процесс протекает от нескольких суток до нескольких недель. Данные условия ограничивают масштабное применение технологий биовыщелачивания.

1.4 Комплексные способы

Из-за сложного минералогического и многокомпонентного химического состава красного шлама его комплексная утилизация с использованием только гидрометаллургических или пирометаллургических подходов неэффективна, поэтому были разработаны комбинированные пиро- и гидрометаллургические процессы. Обычно такие схемы включают удаление железа методами восстановительной плавки и прямого восстановления железа и магнитной сепарацией с дальнейшим извлечением ценных компонентов из полученных шлаков методами гидрометаллургии.

1.4.1 Пирометаллургическое извлечение железа – выщелачивание глинозема щелочными растворами

В работах [20,21,95] исследовали электроплавку шламов от переработки бокситов Североуральского месторождения с добавкой извести. В результате плавки получали передельный чугун с низким содержанием серы и высоким (около 1%) фосфора, а также геленитсодержащий шлак. Предложен томасовский передел такого чугуна с получением стали, шлака с содержанием 16 - 20% P_2O_5 и шлака с высоким содержанием железа, ванадия и титана. Фосфористый шлак может быть использован в качестве удобрения,

а титано-ванадиевый шлак для извлечения Ti и V. Геленитсодержащий шлак перерабатывали по способу спекания с получением глинозема, а остатки от выщелачивания спека после извлечения из него до 85% Al_2O_3 использовали для производства цемента. Расход электроэнергии на выплавку 1 т чугуна и 1,3-1,4 т шлака составлял 2930 кВт·ч. На 1 т красного шлама может быть получено около 0,33 т чугуна, 0,12 т глинозема и 0,44 т белитового шлама, из которого можно получить около 0,8 т цемента.

В ряде работ для переработки красных шламов перед электроплавкой предложено использовать восстановительный обжиг во вращающихся печах. Описаны опытно-промышленные эксперименты [96–98] по получению литейного чугуна и глиноземистого шлака из шламов от переработки Североуральских бокситов. Восстановительный обжиг шихты, состоящей из красного шлама угля и извести проводили во вращающейся печи при температуре 950-1050 °С. Горячий спек из вращающейся печи непосредственно поступал в электропечь (120 кВА) при силе тока 2800-3000 А и рабочем напряжении 50-75 В. Производительность вращающейся печи в опытах составляла по шихте 0,6 м³/ч, расход мазута на обжиг колебался от 25 до 50 л/ч. Дозировка компонентов в шихте соответствовала меньшему соотношению оксидов в шлаке $CaO/Al_2O_3 = 1,75-2,0$ (однако в последствии было рекомендовано 2,0-2,3); $CaO/SiO_2 = 2,0$; $CaO/TiO_2 = 1$. Уголь вводили в количестве 12-13% от массы шихты. Плавка полученного во вращающейся печи клинкера протекала при 1600-1650 °С. В результате получены хорошо саморассыпающиеся шлаки с извлечением глинозема при стандартном выщелачивании 84-88% и чугун, по структуре и свойствам соответствующий литейному. В дальнейшем исследования были продолжены и предложена более экономичная схема переработки красных шламов, с применением двухступенчатой установки из вращающихся печей, в первой из которых производили предварительное восстановление оксидов железа красных шламов углеродистым восстановителем, а во второй - плавление с извлечением железа в чугун. [99].

Авторы работы [100] плавляли красный шлак в электродуговой печи с добавлением 20% извести при температуре 1600-1700 °С, в качестве восстановителя использовали уголь. Полученный шлак выщелачивали раствором 15-50 %масс NaOH в течение 3-х часов в интервале температур 170-250 °С при этом в некоторых экспериментах в раствор добавляли Na₂CO₃ (10% с содержанием 120-140 г/л на концентрацию NaOH) и NaF (20 г/л). Отношение Т:Ж во всех экспериментах было равным 1:10. Наибольшее извлечение глинозема в раствор было достигнуто при температуре 250 °С и концентрации NaOH равной 600 г/л и составила 95%. Показано, что при добавлении NaF в раствор возможно снизить содержание в растворе Si с 200 мг/л (без добавок) до 50 мг/л. При этом снижении концентрации NaOH до менее 200 г/л и соответствующем снижении выхода глинозема в раствор до 80%.

В патенте [101] предложен способ переработки красного шлама путем плавления с предварительным удалением щелочи обработкой шлама гуминовой кислотой. Суспензия из смеси красного шлама и обожжённой извести интенсивно перемешивали при температуре 80-100°С в течение 1-6 часов в результате чего большая часть щелочи переходила в раствор, а остаточное содержание щелочи в шламе не превышала 1-1,5% Na₂O. Остаток подвергали восстановлению во вращающейся печи при температуре 700-1200 °С с добавлением углерода, а затем плавляли в печи с добавлением извести из расчета образования в шлаке двухкалициевого силиката. Из получаемого саморассыпающегося шлага извлекали глинозем обработкой раствором Na₂CO₃ с последующим осаждением гидроксида алюминия с помощью CO₂. Оставшийся после удаления глинозема шлак смешивали с известняком и подвергали обжигу во вращающейся печи с получением портландцемента.

Переработка красных шламов данными методами позволяет получать два товарных продукта – чугуны и глинозем, однако при использовании щелочных методов обработки получаемых шлаков невозможно извлечь другие ценные продукты, содержащиеся в шлаке – титан и скандий.

1.4.2 Восстановительная плавка - кислотное выщелачивание

В работе [38] исследовали извлечение РЗМ из шлака восстановительной плавки красного шлама HCL, HNO₃, и H₂SO₄. Восстановительную плавку проводили в интервале температур 1500-1600°C с добавками волластонита для снижения температуры плавления и вязкости шлака. Наилучшие показатели извлечения РЗЭ были достигнуты при температуре плавки 1500°C с добавкой 20% CaSiO₃ и 5% графита. Извлечение железа составило 85%. Концентрация РЗЭ в шлаке была в 1,4 раза выше, чем в исходном КШ. Показано, что РЗЭ, а также Al и Ti могут быть извлечены путем обработки шлака HCl и HNO₃, извлечение Sc возможно путем обработки шлака H₂SO₄. При температуре растворения 90 °C было достигнуто извлечение в раствор более 95% Sc, 70% Ti и более 70% остальных РЗЭ.

Красный шлам с содержанием, %: 4,86 TiO₂; 37,33 Fe₂O₃; 18,07 Al₂O₃ в смеси с доломитом и углем обжигали при температуре 1100°C с последующей плавкой в электродуговой печи при температуре 1550°C в течение 1 часа [102]. В результате такой обработки получили шлак с содержанием 1,25% оксида титана и чугуна с содержанием титана 1,1%. Полученный шлак обрабатывали 30% раствором H₂SO₄ при температуре 90°C в течение 1 часа при этом в раствор перешло более 85% Ti, полученный раствор разбавляли дистиллированной водой, продували газообразным SO₂ для перевода Fe в трехвалентную форму и экстрагировали 5% раствором D2ЕНРА в керосине. К органической фазе добавляли 10% Na₂CO₃ в результате Ti(OH)₄ выпадал в осадок. После фильтрации твердый осадок обжигали при температуре 1000°C и получали пигмент TiO₂ с содержанием 5 ppm Fe.

В работах [103,104] провели восстановительную плавку красных шламов двух заводов landfill Lunen и Aluminium of Greece (AoG). Первый шлак плавил без добавок флюсов, а второй с добавками извести в количестве от 10% до 50%. В обоих случаях плавку проводили при

температуре 1500 °С в графитовых тиглях в лабораторной электродуговой печи в течение 1 часа, в качестве восстановителя использовали буроугольный кокс. При этом после расплавления шихты тигель извлекали из печи для быстрого охлаждения на воздухе.

После восстановительной плавки красного шлама завода Landfill Lunen был получен шлак состава, %: 57,6 CaO; 31,7 Al₂O₃; 8,92 SiO₂; 0,45 FeO; 5,87 TiO₂; 0,047 V₂O₅ и чугун состава, %: 4,5 C; 0,04 S; 0,4 P; 0,04 Si; 0,4 Cr; 0,07 Ti. При этом извлечение железа в чугун составило 94,1%. Из полученного шлака извлекали Ti и Sc путем выщелачивания HCl, HNO₃ и H₂SO₄. Серной кислотой из шлака удалось удалить 50% Cr, 58% Sc и 38% Ti. Соляной и азотной кислотами удалялось соответственно только 28% и 35% Cr, 11% и 6% Sc, 3% и 2% Ti. Наилучшие показатели извлечения Sc были достигнуты при использовании серной кислоты.

С целью снижения образования в процессе выщелачивания силикогеля были проведены дополнительные восстановительные плавки красного шлама для перевода SiO₂ в шлаке в фазу CaO·SiO₂. При добавке 20% извести был получен шлак состава, %: 43,8,6 CaO; 38,8 Al₂O₃; 7,6 SiO₂; 1,6 FeO; 7,6 TiO₂; 0,047 Na₂O; 0,1 Cr₂O₃ и чугун состава, %: 4,5 C; 0,04 S; 0,4 P; 0,04 Si; 0,4 Cr; 0,07 Ti. Авторы статьи указывают, что кристаллический состав шлака может быть изменен путем регулируемого охлаждения шлака, что также может повлиять на последующее извлечения из него Ti и Sc.

В работе [105] исследовали извлечение Ti и Sc из шлака восстановительной плавки красного шлама путем его обработки H₂SO₄ и смесью H₂SO₄ и H₂O₂. Плавку проводили в лабораторной электродуговой печи при температуре 1500-1550°С в течении 1 часа с добавками 10% буроугольного кокса и 20% извести в графитовых тиглях. Содержание Fe₂O₃ в полученном шлаке составило 1,8%, концентрации Al₂O₃, TiO₂, Sc, Y и Nd выросли в 1,59, 1,54, 1,85 и 1,64 раза соответственно. Полученный шлак выщелачивали 2,5 M H₂SO₄ и смесью 2,5 M H₂SO₄ и 2,5 M H₂O₂ с отношением Т:Ж 1:10 при 100 °С в течение 30 минут. Наибольшее извлечение Sc было

достигнуто выщелачиванием смесью H_2SO_4 и H_2O_2 . Изучали осаждение Sc путем обработки раствора добавлением аммиака в диапазоне pH между 3,3-3,8 с двухступенчатым шагом для удаления Fe и осаждением Sc раствором $((NH_4)_2HPO_4)$ в виде $ScPO_4$.

Использование кислот для выщелачивания ценных элементов из полученных шлаков позволяет извлекать из них все ценные элементы, однако необходимо применение большого количества стадий из-за низкой селективности атмосферного выщелачивания. При этом необходимо использовать высокие Т:Ж для улучшения фильтрации растворов из-за образования трудно фильтруемого геля кремневой кислоты.

1.4.3 Пирометаллургическое извлечение железа с последующей щелочной и кислотной переработкой шлаков или хвостов

Использование последовательных стадий карботермического извлечения железа, щелочной и кислотной обработки позволяет селективно разделять железо, алюминий, титан и кремний, поэтому в настоящее время предложены методы переработки шламов включающие эти способы в одной технологической схеме. На рисунке 7 представлен вариант такой схемы с предварительным выщелачиванием алюминия, предложенный в работе [106].

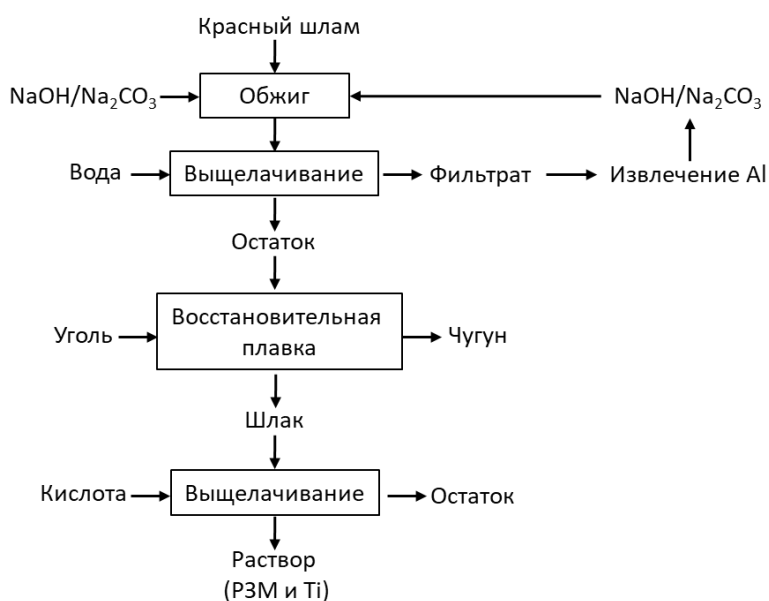


Рисунок – 7 Комплексная схема переработки красного шлама с извлечением алюминия на первой стадии

В работе [107] исследовали возможность совместной восстановительной плавки бокситов и красных шламов с извлечением железа и производством алюмокальциевого шлака пригодного для выщелачивания глинозема. Для получения чугуна и шлака шихту, содержащую, %: 36,5 боксита Среднего Тимана; 36,5 красного шлама Уральского алюминиевого завода; 19,2 извести и 7,8 нефтяного кокса плавил в электрической печи сопротивления в графитовых тиглях при температуре 1500 °С.

В результате восстановительной плавки были получены чугун с содержанием 0,65% Si и шлак содержащий, %: 0,9 FeO; 33,1 Al₂O₃; 5,96 SiO₂; 2,16 TiO₂; 9,3 Na₂O; 45,56 CaO; ∑РЗЭ 0,228. Полученный шлак выщелачивали в растворе Na₂CO₃ с добавкой NaOH при Ж:Т = 8:1 в интервале температур 70–80 °С с перемешиванием пульпы в течение 40 мин. Извлечение глинозема в алюминатный раствор достигло 91,8%. Шлам на основе карбоната кальция и гидроксидов металлов содержал 0,302% РЗЭ. Для извлечения РЗЭ его обрабатывали 30%-ным раствором HNO₃ при температуре 90–95 °С с непрерывным перемешиванием в течение 30 мин, затем ступенчатой обработкой его раствором NaOH с изменением pH от 0,7 до 3,2; 4,4; 5,5 и 8,0 с промежуточным отделением образующихся осадков и обогащением получаемого осадка путем его обработки в растворе NaOH при pH = 11 и температуре 70°С. В результате получили раствор алюмината натрия и концентрат РЗЭ следующего состава, %: 9,18 РЗЭ; 43,31 Al₂O₃; 12,90 Fe₂O₃; 14,81 MgO; 5,68 SiO₂; 5,30 CaO; 3,3 MnO и 4,59 Cr₂O₃. Он может быть использован как сырье для получения отдельных редкоземельных элементов.

В работах [108,109] предложен многостадийный процесс переработки красного шлама, включающий извлечение железа путем твердофазного восстановления с добавками солей щелочных металлов и последующей магнитной сепарацией и переработку хвостов выщелачиванием сначала фосфорной кислотой, а затем автоклавным вскрытием остатка щелочным

раствором для извлечения Ti, Al и Sc. Концептуальная схема процесса представлена на рисунке 8.

Фосфорнокислородное выщелачивание хвостов образовавшихся после восстановительного обжига красного шлама с дальнейшим отделением магнитного концентрата показало, что при оптимальных условиях: температура - 30–40 °С, концентрация кислоты 1–1,5 моль/л, время обработки - 40–60 мин, соотношение жидкости и твердого вещества – 10-15 мг/л в раствор переходило, %: 78,06 SiO₂, 44,63 Fe₂O₃, 29,23 Al₂O₃ и 42,03 CaO, соответственно.

Автоклавным выщелачиванием кислотного остатка, в котором сконцентрировались Sc₂O₃ и TiO₂, 35–40% раствором NaOH при температуре 230-260 °С в соотношении Т:Ж 8–10 мг/л в течение 90-120 минут было удалено более 95% Al₂O₃, SiO₂ и P₂O₅. Обработка щелочного остатка после удаления Fe, Si и Al раствором 8М Н₃РO₄ при температуре 150 °С способствовала извлечению около 90% РЗЭ при незначительном растворении титана (не более 2%).



Рисунок – 8 Переработка красного шлама по схеме твердофазное восстановление-кислотное-щелочное выщелачивание

Комплексные методы переработки красных шламов являются наиболее перспективными для организации крупномасштабной переработки красных шламов, так позволяют утилизировать практически 100% массы шлама с получением продукции с высокой добавленной стоимостью.

1.5 Обоснование цели и задач диссертационной работы

Из проведенного обзора литературы следует, что несмотря на большое количество исследований, которые проводятся уже десятки лет проблема накопление красных шламов до сих пор не решена и они продолжают во всем мире складироваться в отвалы нанося вред окружающей среде.

Наиболее перспективным направлением рециклинга красных шламов является разработка комплексных методов их переработки включающая пирометаллургический передел для извлечения железа и гидromеталлургический передел образующихся хвостов или шлаков. Эффективность этого направления в значительной мере зависит от успешного решения вопросов низкотемпературного карботермического восстановления железосодержащих фаз красного шлама, магнитного разделения продуктов восстановления, кислотного вскрытия хвостов магнитной сепарации и получения глинозема и концентрата скандия из кислотных растворов.

Принимая во внимание, необходимость полной переработки отходов необходимо разработать схему, позволяющую выделять из красных шламов максимальное количество ценных компонентов и безопасную для окружающей среды.

Исследования по твердофазному карботермическому восстановлению КШ и получению методом магнитной сепарации железного концентрата и обогащенных по алюминию, титану и скандию хвостов с дальнейшей их обработкой соляной кислотой в автоклавных условиях представляют не только практический, но и научный интерес в области химии и технологии железа, алюминия, титана и скандия.

Решение поставленных задач позволит разработать комплексную схему переработки красных шламов и не только избавиться от опасных отходов производства алюминия в Уральском регионе, но и получать концентраты ценных металлов.

Выводы по главе 1:

1) Красные шламы являются опасными отходами алюминиевой промышленности, которых в мире уже накоплено более 4,6 млрд т и 600 млн т в России. Накопление шламов связано с вероятностью загрязнения окружающей среды и масштабными техногенными катастрофами.

2) Несмотря на значительное количество предложенных способов переработки красных шламов рециклингу подвергается не более 10% от их количества. Большинство предложенных технологий имеют значительные недостатки, такие как: низкая селективность, высокие затраты энергии и реагентов, низкая экономическая эффективность и не полная переработка всей массы шлама. Наиболее экономически привлекательными, а также позволяющими перерабатывать большое количество шламов являются комплексными методы с извлечением на первом этапе железа пирометаллургическим способом и дальнейшим извлечением Al, Ti и PЗЭ методами гидрометаллургии.

3) Способы твердофазного карботермического восстановления с дальнейшим выделением железного концентрата магнитной сепарацией более перспективны для извлечения из красных шламов железа в сравнении с технологией восстановительной плавки из-за меньших затрат энергии на этот процесс. Полученные хвосты наиболее целесообразно перерабатывать по соляно-кислотной схеме с получением чернового глинозема.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исходные материалы

Для исследований использовали красный шлам Богословского алюминиевого завода с содержанием, %масс: 49,81 Fe₂O₃, 8,71 SiO₂, 12,77 Al₂O₃, 4,67 TiO₂, 9,26 CaO, 0,65 MgO, 0,26 MnO, 3,30 Na₂O, 0,85 P₂O₅, 0,48 S, 0,04 Sc, потери при прокаливании (п.п.п.) - остальное.

В экспериментах использовали следующие реагенты: сульфат натрия марки ЧДА (Na₂SO₄), соляная кислота марки ХЧ (HCl), карбонильное железо радиотехническое, перекись водорода (H₂O₂), серная кислота марки ХЧ (H₂SO₄), ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), трибутилфосфат (ТБФ), керосин, металлический скандий, аргон высокой чистоты 99,999% (Ar), едкий натр (NaOH) марки ЧДА.

В качестве восстановителя использовали длиннопламенный уголь с содержанием золы и влаги 15% и 18%, соответственно.

2.2 Восстановительный обжиг и магнитная сепарация

Перед обжигом красный шлам и добавки (0-27% Na₂SO₄) сушили при 105 °С на воздухе в течение 2-х часов, измельчали до фракции <0,2 мм и перемешивали в V-образном смесителе в течение 4-х часов. Смешанные порошки прессовали в таблетки массой 1 г с использованием ручного гидравлического пресса Nordberg N3630A (Китай) при давлении 215 МПа. Таблетки помещали в заполненный углём корундовый тигель таким образом, чтобы предотвратить их соприкосновение друг с другом. После этого тигель переворачивали вверх дном и помещали в другой тигель, который также наполовину был заполнен углём. Схема расположения материалов в тиглях представлена на рисунке 9.

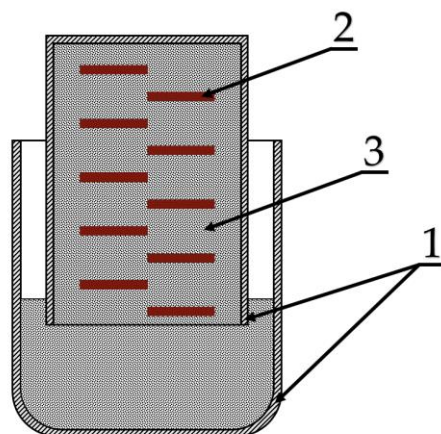


Рисунок 9 – Схема расположения таблеток в тигле: 1 – тигли; 2 – таблетки; 3 – уголь

Эксперименты по карботермическому восстановлению проводили в муфельной печи в интервале температур 1000-1350 °С. Тигли с образцами помещали в предварительно нагретую печь. После обжига восстановленные образцы вынимали и быстро охлаждали в жидком азоте для предотвращения вторичного окисления железа. Температуру устанавливали микропроцессорным автоматическим контроллером с использованием термопары ТПП (тип S). Определяли содержание общего и металлического железа в образцах и распределение зерен железа по крупности по специально разработанной методике, а также для некоторых образцов исследовали фазовый состав и микроструктуру. Степень восстановления рассчитывали по формуле:

$$\eta = \alpha / \beta \quad (7)$$

где η – степень восстановления железа; α – содержание металлического железа в восстановленном образце, %масс; β – содержание общего железа в восстановленном образце, %масс.

Магнитную сепарацию восстановленных образцов проводили сухим и мокрым методами. Для этого использовали сухой магнитный сепаратор (БСМК-200) и мокрый трубчатый магнитный сепаратор XCGS-50 (Китай) с варьированием магнитной индукции в диапазоне 0–0,35 Тл. Обожжённые образцы измельчали до крупности -0,054 мм и просеивали, после навеску 5-8

г помещали в сепаратор и проводили разделение. После разделения магнитную и немагнитную фракции взвешивали и анализировали на содержание железа, а также в некоторых образцах определяли химический, фазовый составы и микроструктуру. Выход магнитного концентрата рассчитывали следующим образом:

$$\gamma = \frac{m_c}{m_0} \cdot 100 \quad (8)$$

где γ – выход магнитного концентрата, %; m_0 – начальная масса восстановленного образца, подвергнутого магнитной сепарации, г; m_c – масса полученного магнитного концентрата, г.

Степень извлечения железа определяли следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{(m_c \cdot Fe_c)}{(m_0 \cdot Fe_0)} \cdot 100 \quad (9)$$

где ε – извлечение железа, %; Fe_c и Fe_0 – общее содержание железа в магнитном концентрате и в исходном восстановленном образце соответственно, %.

Схема проведения опытов представлена на рисунке 10.

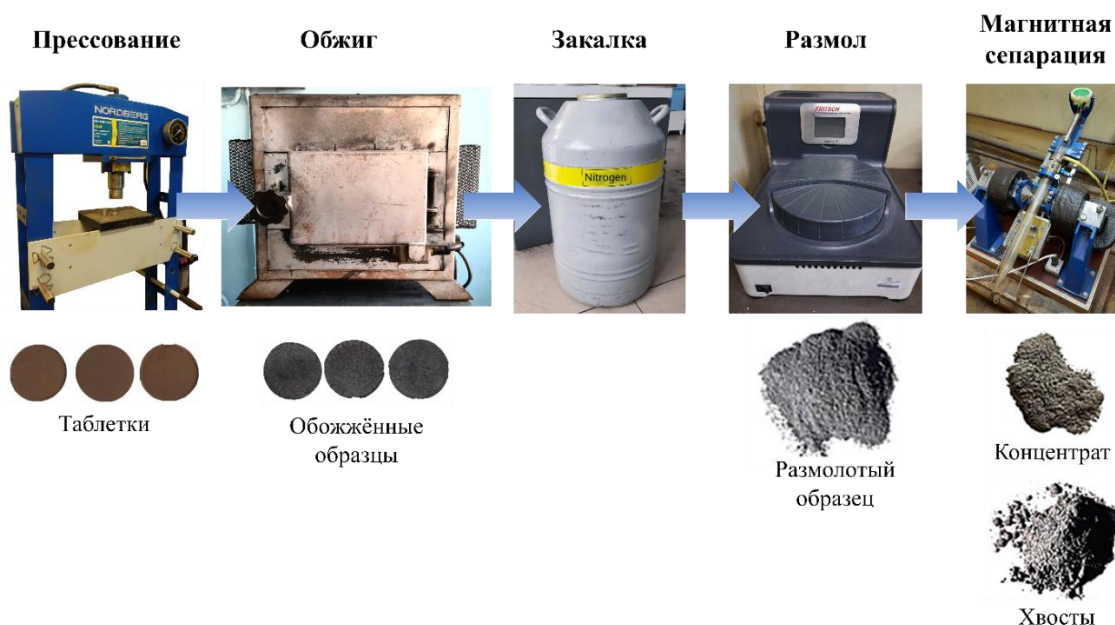


Рисунок – 10 Схема опытов по восстановительному обжигу и магнитной сепарации

2.3 Солянокислотное выщелачивание

Для опытов использовали хвосты, полученные путем восстановительного обжига и магнитной сепарации КШ. Первый образец, названный «хвосты без добавок» (ХБД), был получен восстановлением красного шлама при 1300 °С в течение 1 часа. Второй образец, получивший название «хвосты с добавлением сульфата натрия» (ХДСН), был получен восстановлением смеси 100% КШ и 18,2% Na₂SO₄ при 1150 °С в течение 60 минут. Оба восстановленных образца измельчали, просеивали через сито 0,054 мм и подвергали мокрой магнитной сепарации при магнитной индукции 0,05–0,45 Т Тл. Хвосты предварительно сушили при 110 °С в течение 2 часов, а затем выщелачивали в лабораторном автоклаве Shanghai Jieang Instrument P2004 (Китай) в сосудах из нержавеющей стали объёмом 25 мл с тефлоновыми вставками при температуре в диапазоне 50–210 °С, скорости перемешивания 350 об/мин и продолжительности 30–90 мин. Для выщелачивания использовали соляную кислоту с концентрацией в диапазоне 10–30%. Используемые отношения твёрдого к жидкому (Т:Ж) составляли 1:3; 1:5; 1:5,5; 1:7; 1:11; 1:16,5. В результате выщелачивания получали маточный раствор вакуумной фильтрацией. Твёрдый остаток, полученный после фильтрации, промывали дистиллированной водой и сушили при 110 °С в сушильном шкафу в течение 2 часов после чего исследовали химический и фазовый составы, а также микроструктуру полученных остатков. Также исследовали химический состав полученных маточных растворов и промывных вод. Экспериментальная установка представлена на рисунке 11.



Рисунок – 11 Автоклавная установка

Степень извлечения основных элементов, а также элементов малых содержаний рассчитывали соответственно по следующим уравнениям:

$$\varepsilon = 100 - (m_o \cdot E_o) / (m_x \cdot E_{ox}) \cdot 100 \quad (10)$$

$$\varepsilon = (\alpha \cdot V_m + \beta \cdot V_g) / (m_x \cdot E_{gx}) \cdot 100 \quad (11)$$

где ε – степень извлечения элемента в раствор, %; m_o – масса твёрдого остатка, г; m_x – масса хвостов, г; E_x и E_o – содержание основного элемента в хвостах и твёрдом остатке соответственно, %; E_{gx} и E_{ox} – содержание второстепенного и основного элемента в хвостах соответственно, %; α – содержание элемента в маточном растворе, г/л; V_m – объем маточного раствора, л; β – содержание элемента в промывной дистиллированной воде, г/л; V_g – объем промывной дистиллированной воды, л.

2.4 Кристаллизация гексагидрата хлорида алюминия

Гексагидрат хлорида алюминия ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, ГХА) осаждали из маточного раствора выщелачивания хвостов магнитной сепарации восстановленного красного шлама методом высаливания. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 12.

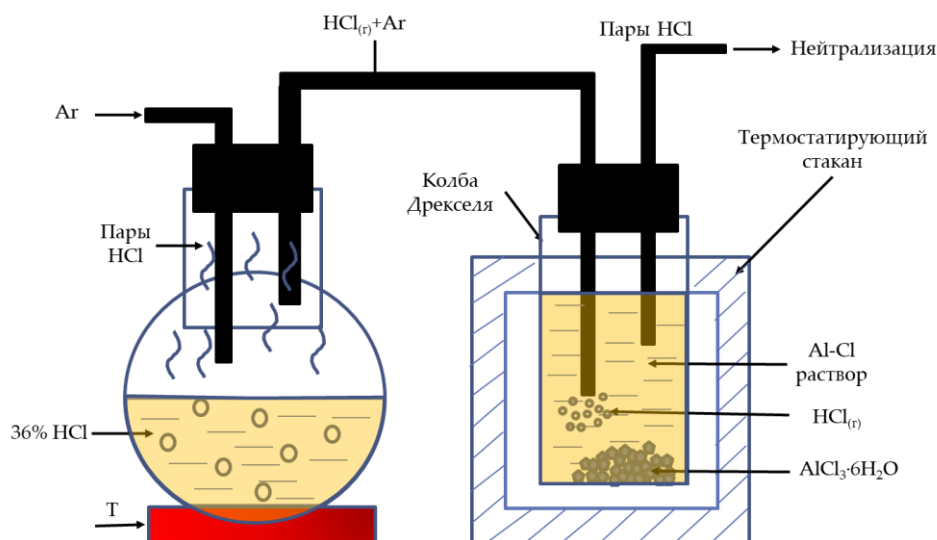


Рисунок – 12 Схема установки кристаллизации $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Для насыщения раствора использовали газообразную смесь, содержащую HCl и Ar . HCl с концентрацией 36% кипятили в конической колбе вместимостью 500 мл на лабораторной нагревательной плите, а Ar подавали с расходом 0,5 л/мин. Маточный раствор объемом 100 мл в колбе Дрекслея помещали в химический стакан с термостатирующей рубашкой для поддержания температуры раствора на уровне 10 °С. Газообразную смесь продували в течение 30 минут, осаждение $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдали визуально. Отходящий газ нейтрализовали в колбе с раствором NaOH . Полученный раствор фильтровали на воронке Шотта и промывали ацетоном с получением $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, насыщенного маточного раствора и промывных вод. Определяли химический, фазовый составы, а также микроструктуру полученного гексагидрата хлорида алюминия. Также исследовали химический состав насыщенного хлоридного раствора.

2.5 Получение белой сажи и титанового концентрата

Для получения достаточного количества твердого остатка было выполнено 30 экспериментов по автоклавному солянокислотному выщелачиванию ХБД при фиксированных условиях – температура 210 °С, выдержка 15 минут. Остатки промывали дистиллированной водой, смешивали и сушили при 105 °С в сушильном шкафу в течение 120 мин.

Выщелачивание кремния из остатка осуществляли следующим образом: 4 г твердого остатка после солянокислотного выщелачивания смешивали с 48 мл 5 М раствора NaOH в стакане на 100 мл и нагревали до 85 °С с перемешиванием при скорости 500 об/мин и выдержкой в течении 90 мин. Горячий раствор фильтровали под вакуумом с получением маточного раствора богатого кремнеземом и титанового концентрата. Полученный остаток исследовали рентгенофлюорисцентным и рентгенофазовым методами, а также исследовали его микроструктуру методом электронной микроскопии.

Из насыщенного раствора осаждали аморфный кремнезем путем регулирования pH раствора. Сначала раствор нагревали и выдерживали при 85 °С, затем к нему по каплям добавляли 20% раствор HCl и при снижении pH до 8,5 наблюдали выделение гидратированного кремнезема. Раствор выдерживали в течение 30 мин до окончания выделения из него осадка и фильтровали под вакуумом. Полученный остаток сушили при температуре 105 °С, отмывали от водорастворимых солей горячей водой при Т:Ж = 1:10, в течение 1 ч, затем прокаливали при 250 °С в течение 1 ч. Определяли его химический и фазовый состав, а также удельную поверхность.

2.6 Получение концентрата скандия

В Институте химии твердого тела (ИХТТ) РАН (г. Екатеринбург) была проведена оценка возможности извлечения Sc из раствора после осаждения гексагидрата хлорида алюминия путем экстракции смесью органических растворителей на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и трибутилфосфата (ТБФ). Для получения водной фазы насыщенный раствор, оставшийся после осаждения $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, разбавляли дистиллированной водой до концентрации 1 М HCl, чтобы оптимизировать кислотность для извлечения скандия и предотвратить образование трудно расслаиваемой эмульсии. С учетом низкого содержания скандия в разбавленном растворе в него специально добавляли раствор с содержанием 0,77 г/л Sc^{3+} для

повышения чувствительности химического анализа на следующих стадиях. Для уменьшения коэкстракции Fe^{3+} и Sc^{3+} раствор предварительно обрабатывали карбонильным железом для восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} . Для предотвращения коэкстракции титана использовали перекись водорода с целью превращения $(TiO)^{2+}$ в $[TiO(H_2O_2)]^{2+}$, который плохо растворим в органической фазе. Химический состав подготовленных растворов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав подготовленных растворов, мг/л

Элемент	Ca	Mg	Al	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Sr	Y	Zr
1 опыт	764,00	34,67	600,00	316,00	6,67	2,75	2,07	24,73	375,33	43,20	5,00	0,01
2 опыт	818,57	37,14	642,86	262,29	7,14	2,94	2,22	26,5	402,14	46,29	5,36	0,01
3 опыт	491,14	22,29	385,71	490,85	4,29	1,77	1,33	15,9	241,29	27,77	3,21	0,01

Опыты проводили следующим образом. Предварительно органическую фазу, состоящую из 10% Д2ЭГФК в качестве экстрагента, 2% ТБФ в качестве модификатора и 80% керосина в качестве растворителя, обрабатывали в течение 10 мин H_2SO_4 или HCl в делительной воронке для очистки экстрагента от мономеров и растворителя от непредельных углеводородов с удалением растворимых ароматических сульфокислот.

Эксперименты по экстракции проводили путем смешивания водной фазы, органической фазы и 3% раствора H_2O_2 в соотношении органической и водной фаз (О/В) 1:3 в течение 10 мин. Рафинат и загруженную органическую фазу готовили с помощью делительной воронки в режиме ожидания в течение 10 мин. Нагруженную органическую фазу промывали HCl , а затем водой в течение 10 минут на каждой стадии. Затем из воронки удаляли водный раствор со Sc -содержащим осадком (опыт 1–2) или отфильтровывали только Sc -содержащий осадок от органического раствора (опыт 3). Продукт на основе Sc_2O_3 получали с помощью последовательных стадий растворения и осаждения с использованием различных реагентов, а также прокаливания. Концентрацию элементов в полученных растворах и

концентрациях прокаленного скандия определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. В таблице 2 описаны условия экспериментов по извлечению скандия.

Степень извлечения ионов металлов в реактрат, промывную кислоту и раффинат рассчитывали по уравнению:

$$\varepsilon = E/E_0 \cdot 100\% \quad (12)$$

где ε – степень извлечения элемента, %; E_0 и E – содержание элемента в исходном растворе и в соответствующей полученной фазе, мг/л.

Таблица 2 – Условия экспериментов по экстракции

Стадия	Номер эксперимента		
	1	2	3
Подготовка органической фазы	5 мл 10% Д2ЭГФК + 1 мл 2% ТБФ + 45 мл керосин		
Обработка органической фазы	10 мл органической фазы		
	+10 мл 0,5 М H ₂ SO ₄		+5 мл 2,5 М HCl
Подготовка водной фазы	30 мл водной фазы	40 мл водной фазы	35 мл водной фазы
	+0,05 г Fe		
Обработка водной фазы	20 мл разбавленного раствора	30 мл разбавленного раствора	15 мл разбавленного раствора + 20 мл 0,77 г/л Sc
	+10 мл 0,77 г/л Sc		
Экстракция растворителем (10 мин)	25 мл водной фазы + 5 мл 3% H ₂ O ₂	30 мл водной фазы + 2 мл 3% H ₂ O ₂	
	+10 мл органической фазы		
Кислотная промывка загруженной органической фазы (10 мин)	10 мл загруженной органической фазы + 10 мл 1 М HCl		10 мл загруженной органической фазы + 5 мл 1 М HCl
	10 мл загруженной органической фазы + 10 мл вода		
Обратная экстракция	10 мл 2 М NaOH	5 мл 0,5 М H ₂ SO ₄ + 5 мл 25 М HF	1) 10 мл 10% H ₂ C ₂ O ₄ + 2% (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄
	t ₁ (перемешивание 5 мин) t ₂ (расслоение)	t ₁ (перемешивание 10 мин)	t ₁ (перемешивание 5 мин)

	10 мин)	t ₂ (расслоение 20 мин)	мин; 2) 8 мл 0.5 М H ₂ SO ₄ + 2 мл 25 М HF t ₁ (перемешивание 10 мин)
Растворение	5 М H ₂ SO ₄		–
Осаждение Sc(OH) ₃ / Sc ₂ (C ₂ O ₄) ₃	+10% H ₂ C ₂ O ₄	+NH ₄ OH	Фильтрация без добавления реагентов
Обжиг	Нет осадка	500 °С	1000 °С

2.7 Термодинамическое моделирование

Расчёт равновесных состояний был выполнен с помощью программного обеспечения HSC Chemistry 9,9 при 25-1300 °С в атмосфере азота при атмосферном давлении с использованием модуля Equilibrium Composition. Расчёты проводили на 100 кг красного шлама, компоненты с небольшим содержанием не учитывали. На основании результатов элементного и фазового анализов, а также мессбауэровской спектроскопии модельный состав красного шлама был принят следующим, %масс: 49,81 Fe₂O₃; 11,27 Ca₃Al₂Si₃O₁₂; 6,72 Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O; 2,10 3CaO·Al₂O₃·2H₂O; 7,95 CaTiO₃; 4,17 CaCO₃; 8,24 AlOOH; 2,04 CaSO₄; 0,65 MgO; 3,30 Na₂O; 1,07 SiO₂; 0,85 P₂O₅.

Термодинамическое моделирование фазового равновесия системы красный шлам-оксид натрия проводили методом Calphad реализованным в программе FactSage 8,0 с использованием базы данных FToxid. В основу модельной системы был положен упрощенный состав красного шлама в предположении полного восстановления железа, %масс: 28 SiO₂; 42 Al₂O₃; 30 CaO при добавке 0-20 Na₂O. В модельном составе не учитывали титан и серу из-за отсутствия оптимизированной базы данных.

2.8 Методы анализа

Для характеристики исходных образцов, а также промежуточных продуктов применяли следующие методы анализа:

Оптическая микроскопия. Для изготовления шлифов шлам после восстановления молили до крупности менее 0,2 мкм. Микроструктуру образцов изучали на полированных шлифах в отраженном свете с помощью оптического микроскопа МЕТАМ ЛВ-34 (ЛОМО-Микросистемы, Санкт-Петербург, Россия).

Расчет размеров зерен металлического железа. Для определения средних размеров зерен частиц восстановленного железа в продуктах обжига была разработана специальная методика, которая заключалась в следующем. Для каждого образца получали 16 микрофотографий при увеличении $\times 50$ – 250 , которые соединяли в одну и анализировали с помощью программного обеспечения Image Pro Plus (США). Для каждого образца рассчитывали средний размер зерен железа путем измерения среднего диаметра Фере. Зерна размером менее 0,2 мкм в расчетах не учитывали.

Химический анализ. Общий химический состав образцов определяли рентгенофлюорисцентным методом на приборе AXIOSmax Advanced (Нидерланды). Также для определения химического состава жидких и твердых продуктов использовали атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно связанной плазмой (ICP AES) Varian Vista Pro (Австралия), Elan 9000 (США) и масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) Perkin-Elmer Sciex ELAN 6100 DRC (США).

Содержание серы и углерода в образцах определяли путем измерения их содержания в газообразных CO_2 и SO_2 методом инфракрасной абсорбции газов после окислительного плавления образца на приборе Leco CS-400 (США).

Содержание металлического железа в образцах определяли методом дихроматометрического титрования по ГОСТ-23581.11-79. Химический анализ общего содержания железа проводили после надлежащего разложения пробы методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на приборе Varian AA240FS (США) или методом комплексометрического титрования в случае содержания железа более 30%. Комплексометрическое

титрование проводили 0,025 М раствором ЭДТА с использованием 20–25%-ной сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора при рН = 2–3 до изменения цвета от сине-фиолетового до лимонно-жёлтого.

Фазовый анализ. Дифрактограммы получали на приборах Дифрей (Россия) с использованием излучения Co-K α или ARL X'tra (Швейцария) с использованием излучения Cu-K α с последующей их расшифровкой в программе Match! (Германия) [44]. Распределение железа по фазам определяли методом мессбауэровской спектроскопии на спектрометре MS1104Em (Россия) при комнатной температуре. В качестве источника использовали ^{57}Co в матрице Rh. Мессбауэровские спектры обрабатывали с использованием программного обеспечения Spectr Relax 2.4 [51].

Термогравиметрический анализ. Поведение образца при нагревании изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на термоанализаторе Setaram Setsys Evolution (Франция) совместно с дифференциальным термическим анализом (ДТА) до 1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин, в качестве эталона использовали оксид алюминия.

Удельную площадь поверхности определяли методом Брунауэр-Эммета-Теллера (БЭТ) с помощью прибора Micromeritics Gemini VII 2390 (США).

Электронная микроскопия. Микроструктуру порошковых образцов исследовали на приборах Tescan VEGA 3SB (Чехия), оснащённого энергодисперсионным рентгеновским анализатором Oxford Instruments INCA SDD X-MAX (Великобритания) и JSM JEOL 6390LA (Япония), оснащенного детектором энергодисперсионных рентгеновских лучей (EDX) JEOL JED-2300 в режимах отраженных и обратных электронов.

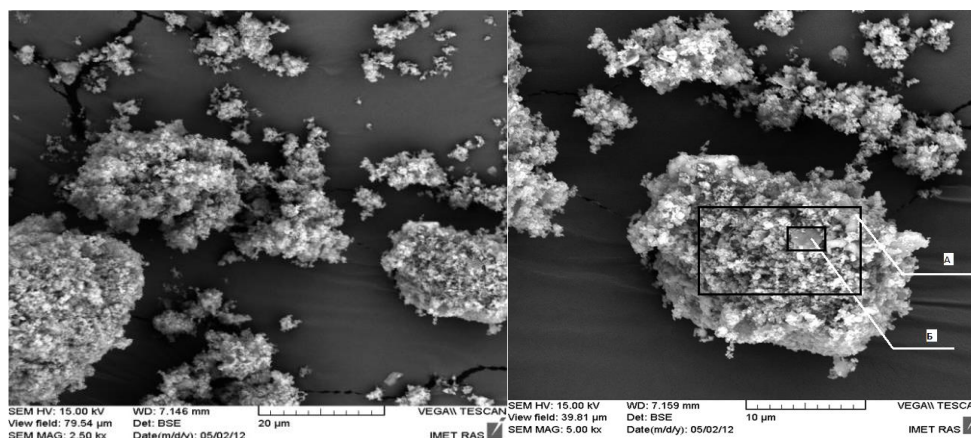


Рисунок 14 – Электронно-микроскопический снимок образца красного шлама

Таблица 3 – Элементный анализ частицы красного шлама в точках (рисунок 14)

Элемент	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	C
Обл. А, %	48,77	4,42	0,94	6,28	5,48	3,06	2,60	28,45	-
Обл. Б, %	41,63	3,21	0,42	4,25	3,44	4,14	3,04	28,92	10,95

Как видно из снимков двух полей образца, шламы состоят из набора отдельных очень малых частиц и больших агрегированных частиц шарообразной формы с размерами 10-20 мкм. Как видно из таблицы 3, распределение элементов по поверхности крупной частицы достаточно равномерно и близко к общему элементному составу шлама. Красный шлам также исследовали методом БЭТ, который показал, что значение удельной площади поверхности равно 24,6 м²/г, а средний размер частиц в предположении их одинакового состава и сферической формы составляет 60 нм.

3.2 Термодинамическое моделирование

В главе 1 было показано, что для хорошего разделения восстановленного железа и хвостов необходимо использовать добавки солей щелочных металлов, которые улучшают коагуляцию восстановленного железа и улучшают его отделение магнитной сепарацией [26]. Для расчета оптимального количества добавок были проведены расчеты равновесного

состава в системе красный шлам-оксид натрия. Результаты моделирования представлены на рисунке 15.

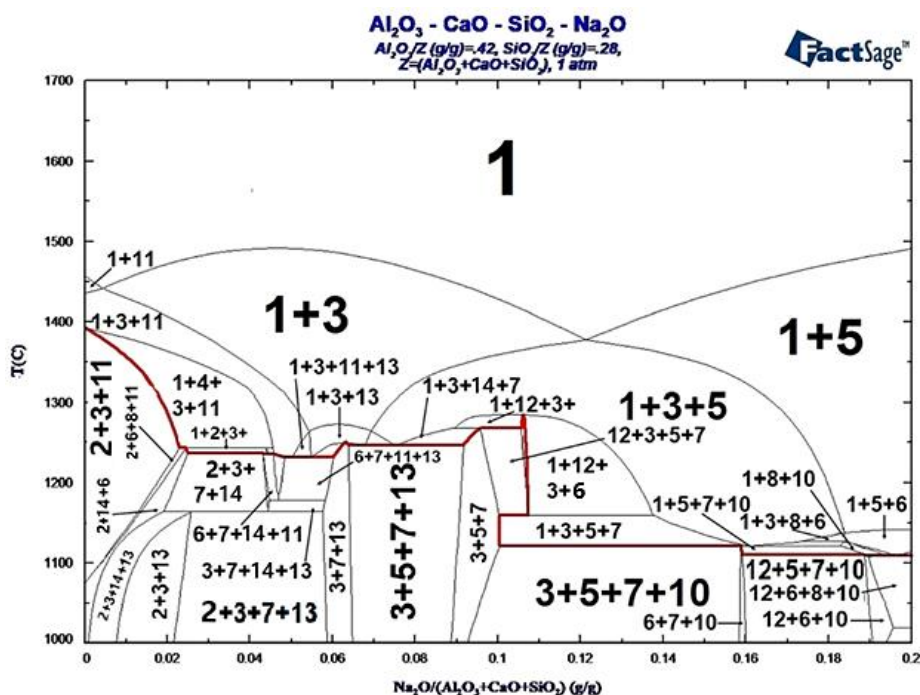
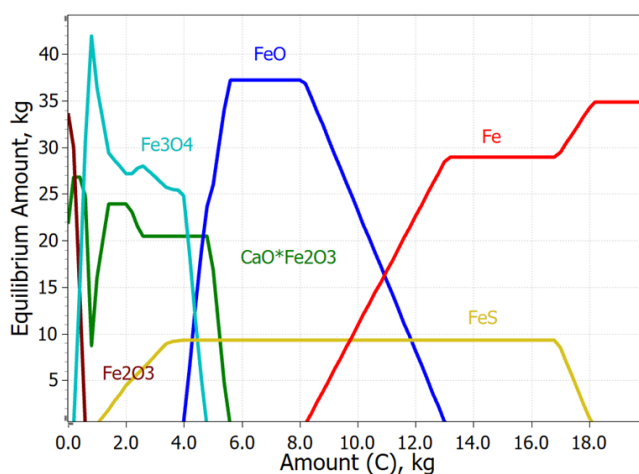
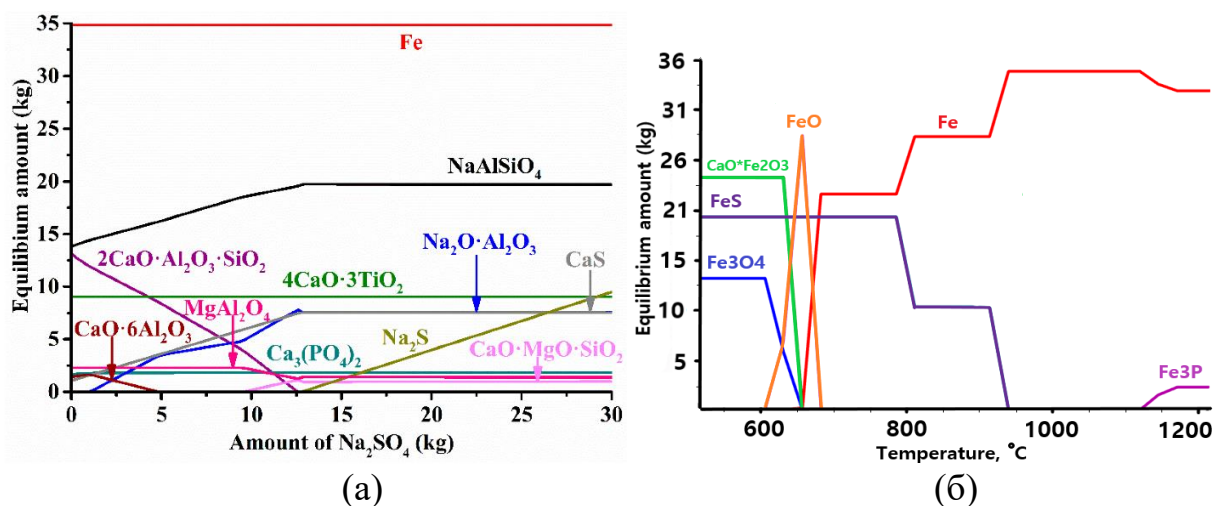


Рисунок 15 – Влияние температуры на равновесие в системе красный шлам – оксид натрия 1 – жидкая фаза; 2 – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; 3 – $(\text{Ca},\text{Na})_2\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$ (мелилит); 4 – CaO ; 5 – $\text{Na}_2\text{CaAl}_4\text{O}_8$; 6 – $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\alpha)$; 7 – NaAlSiO_4 ; 8 – Ca_3SiO_5 ; 9 – CaAl_2O_4 ; 10 – $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$; 11 – $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$; 12 – NaAlO_2 ; 13 – $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_{16}\text{O}_{28}$; 14 – Al_2O_3 ; Красным отмечена линия солидус.

Как видно из представленного рисунка с увеличением количества оксида натрия в системе снижается температура появления жидкой фазы. Учитывая, что в исходном шламе уже содержится более 3% Na_2O появление жидкой фазы при восстановлении образца без добавок возможно при температуре 1300°C , а при добавке более 10% Na_2O она появляется уже при температуре менее 1150°C . Можно предположить, что при добавке выше 12% Na_2O существенная коагуляция частиц восстановленного железа возможна при температуре 1150°C .

Предварительные эксперименты и литературный обзор показали, что лучшие результаты по разделению металлической и шлаковой фаз получаются при использовании сульфата натрия, поэтому для сокращения количества экспериментов и моделирования превращений в ходе карботермического восстановления красного шлама было проведено

термодинамическое моделирование в программе HSC Chemistry в присутствии этой добавки. Содержание углерода в системе было фиксировано в количестве 40 кг на 100 кг красного шлама. На рисунке 16 приведено влияние количества сульфата натрия на равновесное содержание различных фаз в системе при температуре 1100°C и влияние температуры на равновесное содержание железосодержащих фаз.



(в)

Рисунок 16 – Изменение равновесного количества различных фаз в ходе карботермического восстановления; влияние количества Na_2SO_4 при температуре 1100°C (а), влияние температуры (б) и количества углерода (в) при 13% Na_2SO_4 (железосодержащие фазы).

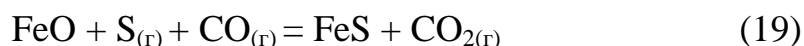
Из рисунка следует, что для восстановления оксидов железа необходима температура не менее 1000°C и более 13% углерода. В присутствии сульфата натрия вероятно протекание следующих реакций:





Реакция (13) всегда происходит в присутствии сульфата натрия и углерода в восстановительных условиях [110]. В результате реакций (14) и (15) образуются $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и NaAlSiO_4 , соответственно, что приводит к уменьшению количества геленита ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) при увеличении добавки сульфата натрия. Также из рисунка 16 (б) видно, что при добавке более 13% Na_2SO_4 содержание нефелина (NaAlSiO_4) и моноалюмината натрия ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) в системе становится максимальным.

Известно, что карботермическое восстановление гематита, который является основной фазой красного шлама, происходит последовательно по схеме Байкова (при температуре выше 570 °C): $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Кроме того, следует отметить, что сера, которая является вредной примесью для сталелитейного производства, при низких температурах образует сульфид железа вероятно по реакциям (16)-(19), который может частично разлагаться при повышении температуры более 980°C.



Также вероятно увеличение содержания фосфора в восстановленном железе в виде фосфида Fe_3P с повышением температуры. Термодинамическое моделирование показало, что температура восстановления красного шлама должна быть не ниже 1000 °C, а количество Na_2SO_4 не менее 13%.

3.3 Исследование кинетики карботермического восстановления в присутствии сульфата натрия

Для определения оптимального времени выдержки образца исследовали кинетику восстановления и роста зерен железа в процессе карботермического

восстановления красного шлама. Исходя из моделирования оптимальным количеством Na_2SO_4 выбрали 13,65%. На рисунке 17 представлено влияние условий эксперимента на степень восстановления железа.

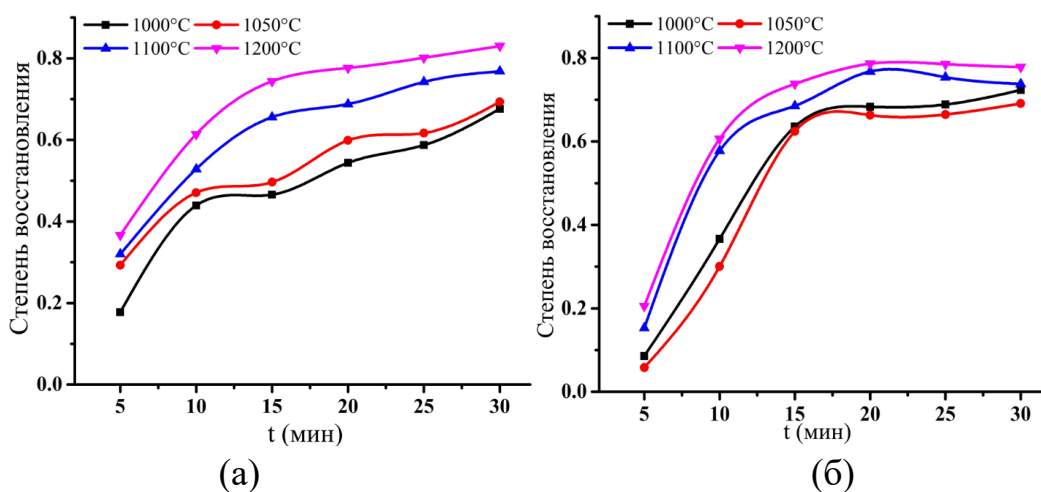


Рисунок 17 – Влияние времени и температуры на степень восстановления КШ без добавок (а) и с 13,65% Na_2SO_4 (б).

Как видно из рисунка 17, степень восстановления КШ сильно зависит от температуры и времени. При более высокой температуре требуется меньше времени для восстановления оксидов железа. Следует отметить, что после 20 мин степень восстановления железа при добавке Na_2SO_4 почти достигает плато, тогда как для образца без добавки этого не наблюдается.

В предыдущих исследованиях [111–114] было предложено несколько кинетических моделей, раскрывающих механизмы процесса восстановления железосодержащих материалов твердым углеродом. Эти модели можно разделить на 3 типа, согласно лимитирующей стадии процесса: диффузия, зарождение и рост, химическая реакция. В таблицах 4 и 5 представлены различные кинетические модели и коэффициенты корреляции для экспериментальных данных, полученных в данном исследовании, соответственно.

Таблица 4 – Кинетические модели восстановления железа

Обозначение	Интегральная форма	Стадия
Д-1	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	Диффузия
Д-2	$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$	
	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$	Зарождение и рост
ЗР-1	$n = 2$	

ЗР-2	n = 3	Химическая реакция
ЗР-3	n = 4	
ХР-1	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	
ХР-2	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	
ХР-3	$-\ln(1 - \alpha)$	
ХР-4	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$	

Таблица 5 – Коэффициенты корреляции для различных моделей кинетики восстановления

Температура, °С	Д-1	Д-2	ЗР-1	ЗР-2	ЗР-3	ХР-1	ХР-2	ХР-3	ХР-4
КШ без добавок									
1000	0,9570	0,9623	0,8873	0,8610	0,8468	0,9273	0,9175	0,9426	0,9502
1050	0,9673	0,9699	0,9381	0,9256	0,9186	0,9542	0,9485	0,9626	0,9619
1100	0,9758	0,9607	0,8981	0,8798	0,8702	0,9190	0,9052	0,9437	0,9885
1200	0,9419	0,9150	0,8550	0,8355	0,8254	0,8715	0,8526	0,9065	0,9778
КШ + 13,65% Na ₂ SO ₄									
1000	0,9482	0,9495	0,9306	0,9126	0,9019	0,9513	0,9472	0,9576	0,9628
1050	0,9166	0,9180	0,9292	0,9153	0,9060	0,9383	0,9371	0,9398	0,9373
1100	0,9933	0,9813	0,8806	0,8539	0,8402	0,9192	0,9027	0,9490	0,9952
1200	0,9787	0,9620	0,8800	0,8577	0,8462	0,9088	0,8928	0,9381	0,9923

Из таблицы 5 видно, что экспериментальные данные могут быть описаны моделью химической реакции (ХР-4) для обоих образцов. На рисунке 18 показаны графики линейризации экспериментальных данных для этой модели.

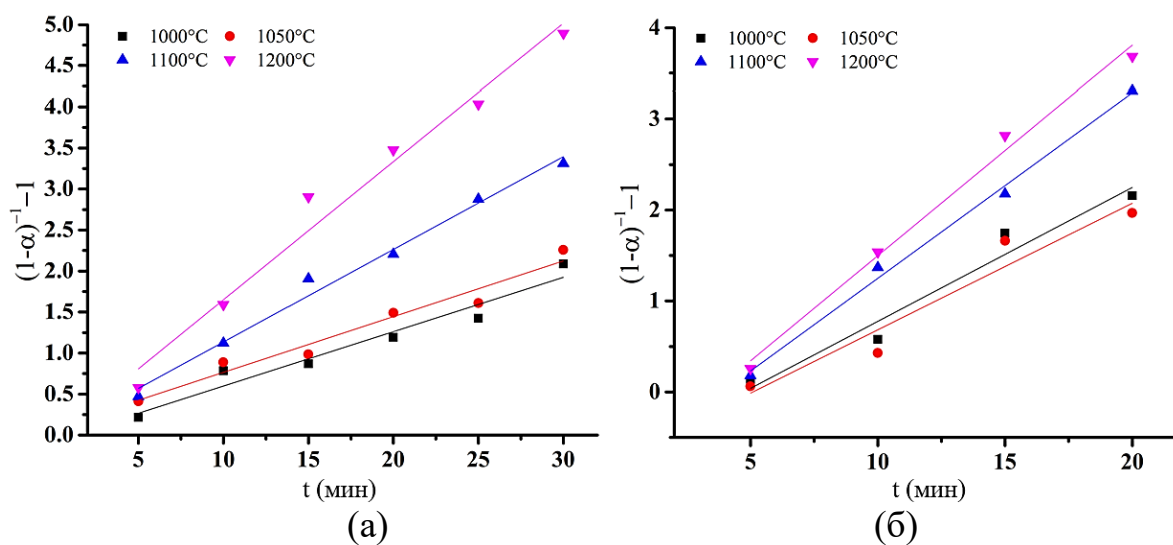


Рисунок 18 – Линейризация экспериментальных данных для модели ХР-4

Согласно уравнению Аррениуса, константа скорости химической реакции зависит от температуры следующим образом:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{Q_r}{RT} \quad (20)$$

где, K - константа скорости (безразмерная), K_0 - предэкспоненциальный множитель (безразмерный), Q_r - кажущаяся энергия активации ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$), R - универсальная газовая постоянная ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$), T - абсолютная температура (К).

Как видно из уравнения (20), Q_r и K могут быть получены из графика зависимости между $\ln K$ и $10000/T$. На рисунке 19 представлен соответствующий график для модели ХР-4. Кажущиеся энергии активации для эксперимента без добавок и с добавкой, составили $65,06 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $39,46 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, соответственно. Присутствие Na_2SO_4 привело к снижению энергии активации процесса. В работе [48] показано, что для процесса карботермического восстановления оолитовой железной руды значения энергии активации составляют для лимитирующей стадии комбинации диффузии газа и химической реакции $29\text{--}42 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $60\text{--}67 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для лимитирующей стадии химической реакции, соответственно, что близко к данным полученным в эксперименте.

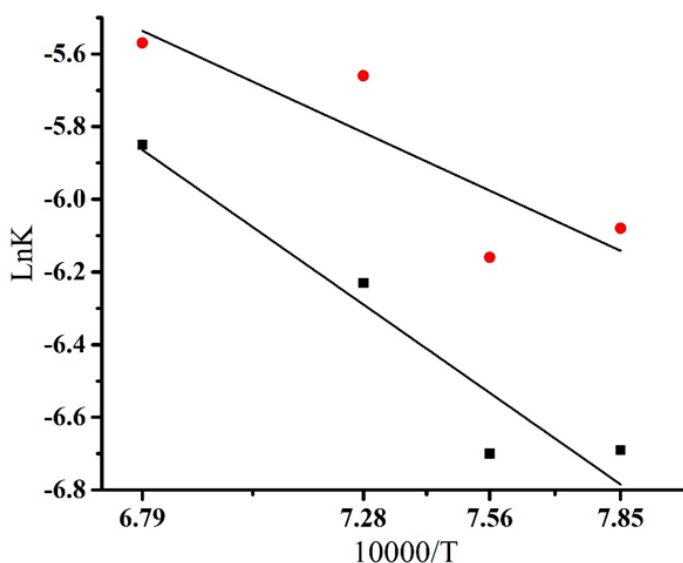


Рисунок 19 – График зависимости $\ln K$ от $10000/T$ (черные точки - без добавок, красные точки - с добавкой Na_2SO_4).

Таким образом, лимитирующей стадией восстановления железа красного шлама вероятно, является диффузия CO. Добавление Na₂SO₄ может увеличивать скорость образование CO по реакции Будуара-Белла [115] и уменьшить диффузию ионов кислорода через реакционный слой из-за образования FeS, тем самым повышая скорость процесса восстановления железа.

3.4 Изучение влияния температуры и количества добавок на микроструктуру красных шламов после карботермического восстановления

Экспериментальное определение оптимального количества добавки сульфата натрия и температуры восстановления проводили при фиксированном времени выдержки равным 3 часа. На рисунке 20 показано влияние температуры на размер зерен восстановленного железа в экспериментах без добавок.

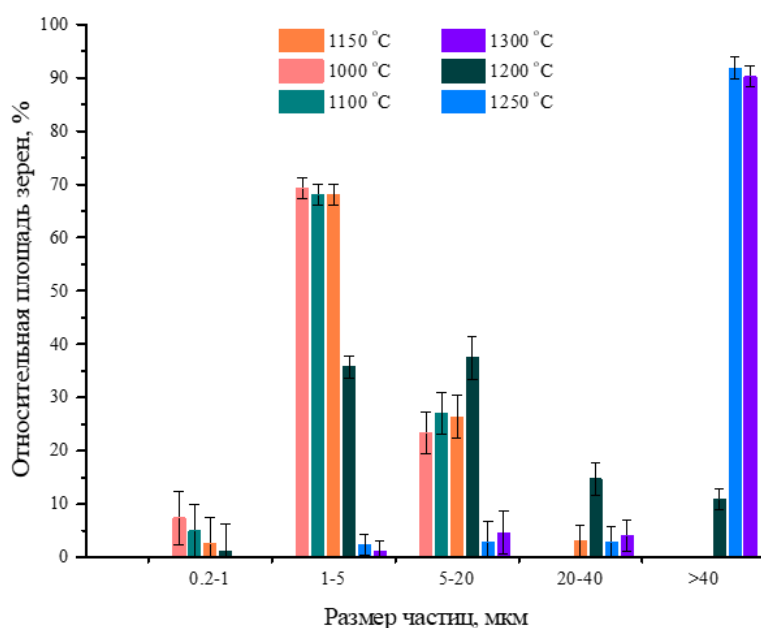


Рисунок 20 – Влияние температуры на распределение зерен восстановленного железа по крупности

Для образца без добавок увеличение температуры выдержки приводит к росту размеров зерен восстановленного железа. Так при температуре до 1200 °C зерна с размерами 1-20 мкм занимают большую часть площади от общей

площади зерен железа, а с повышением температуры до 1250 °С резко до более чем 90% возрастает площадь, которую занимают зерна с размерами более 40 мкм. Зерна с размерами более 40 мкм, как известно можно эффективно раскрыть в промышленных условиях и отделить от пустой породы [116].

На рисунках 21-22 показано влияние добавок сульфата натрия на микроструктуру обожжённых образцов и размеры зерен восстановленного железа.

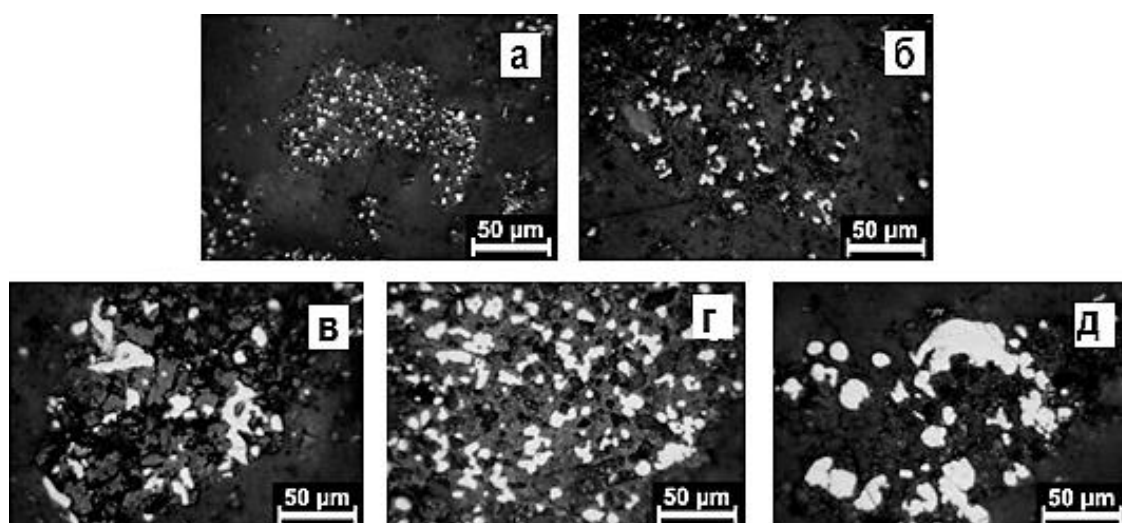


Рисунок 21 – Влияние Na_2SO_4 на распределение зерен восстановленного железа по размерам, 1150 °С (а – без добавок, б – 9,1% , в - 13,65%, г –18,2% д – 27,3%))

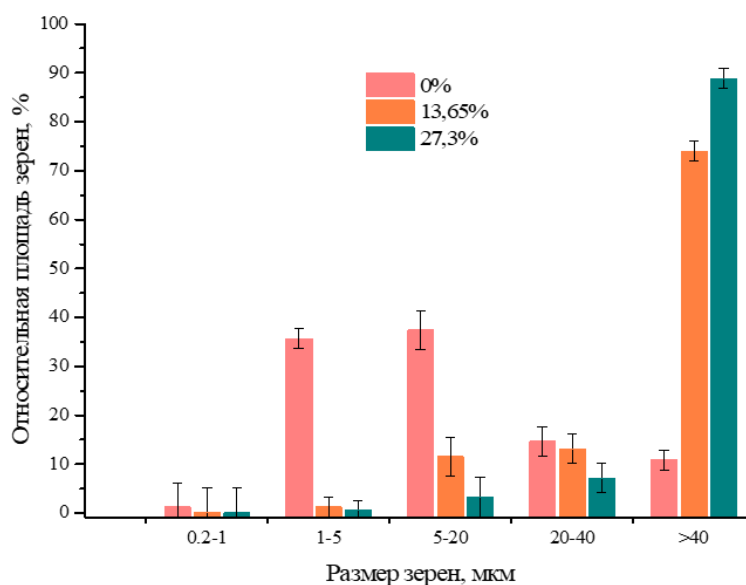


Рисунок 22 – Влияние добавок сульфата натрия на крупность зерен восстановленного железа при 1200 °С.

Рисунки 21-22 показывают, что с увеличением добавки сульфата натрия крупность частиц восстановленного железа постепенно увеличивается и при температуре 1150 °С с добавкой 13,65% Na₂SO₄ в образце в основном присутствуют частицы железа с размерами более 40 мкм. При увеличении температуры выдержки до 1200 °С в образце при тех же условиях более 70% площади образца занимают зерна с размерами свыше 40 мкм. При этом добавка сульфата натрия приводит к более плавному росту размеров зерен восстановленного железа с повышением температуры и постепенному росту площади занимаемой крупной фракцией железных зерен с более 50% до более 70% уже при температурах 1150-1200 °С, соответственно (см. рисунок 23).

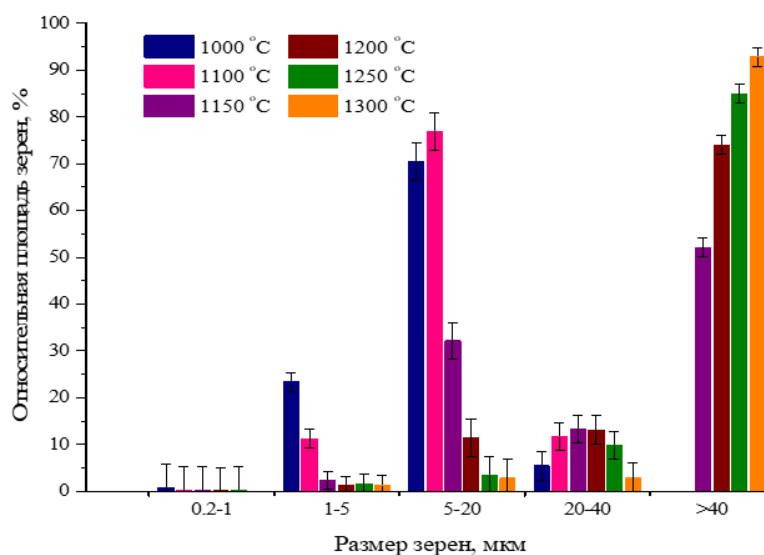


Рисунок 23 – Влияние температуры на распределение частиц железа по размерам в присутствии 13,65% Na₂SO₄

Исследования микроструктуры продуктов восстановления показали, что для образца без добавок температура восстановления должна быть не менее 1250 °С, а для образца с добавкой не менее 13,65% Na₂SO₄ она может быть снижена до 1150 °С.

3.5 Исследование кинетики роста зерен восстановленного железа в процессе карботермического восстановления красного шлама

Для описания формальной кинетики процесса роста частиц железа при твердофазном карботермическом восстановлении КШ использовали модель которая ранее применялась для описания роста металлических частиц при восстановлении различных железосодержащих материалов [117,118]:

$$D_t^{1/n} - D_0^{1/n} = K \cdot t \quad (21)$$

где D_t – средний диаметр частицы железа при времени t , мкм; D_0 – начальный диаметр частицы железа, мкм; K – константа скорости роста частицы, безразмерный; t – время выдержки, мин; n – индекс роста частицы, безразмерный.

Константу K можно вычислить через уравнение Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_p}{RT}\right) \quad (22)$$

где Q_p – энергия активации роста частиц, кДж·моль⁻¹; R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T – температура проведения эксперимента, К; K_0 – пред экспоненциальный множитель, безразмерный.

Учитывая, что в начале процесса восстановленное железо отсутствует, то подставляя уравнение (22) в уравнение (21) получим:

$$D_t^{1/n} = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_p}{RT}\right) \cdot t \quad (23)$$

Логарифмируя обе части уравнения (23), после преобразования получаем:

$$\ln D_t = n \ln K_0 + n \ln t - n \frac{Q_p}{RT} \quad (24)$$

Для расчета порядка реакции и определения пригодности модели зависимость среднего размера зерен от времени и температуры должна спрямляться в координатах $\ln D - \ln t$.

На рисунке 24 представлена зависимость среднего диаметра Фере зерен железа от температуры и времени восстановления для красного шлама, а на

рисунке 25 линейная аппроксимация этой зависимости в координатах $\ln D - \ln t$.

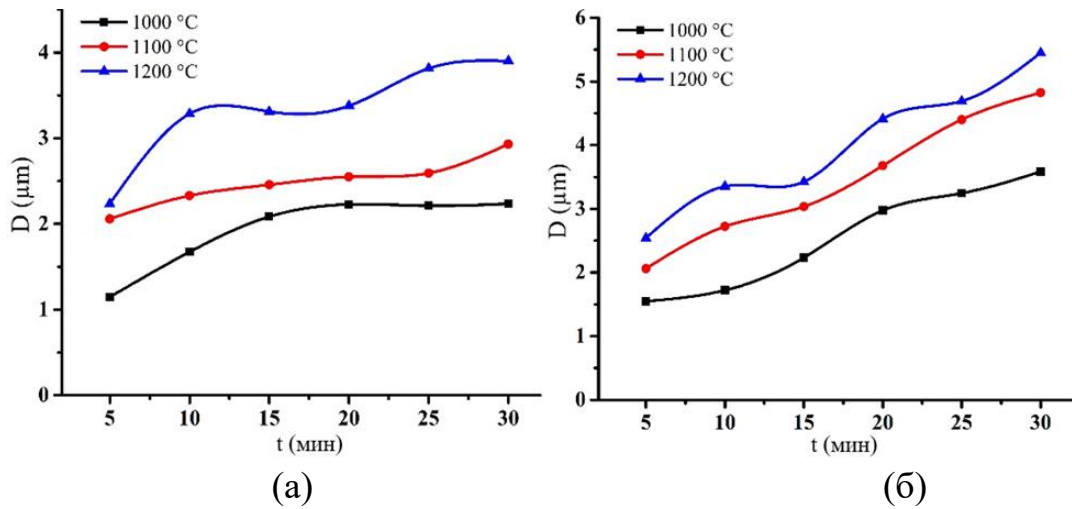


Рисунок 24 – Зависимость среднего диаметра зерен железа от температуры и времени восстановления; без добавок (а) и с добавкой 13,65% Na_2SO_4 (б)

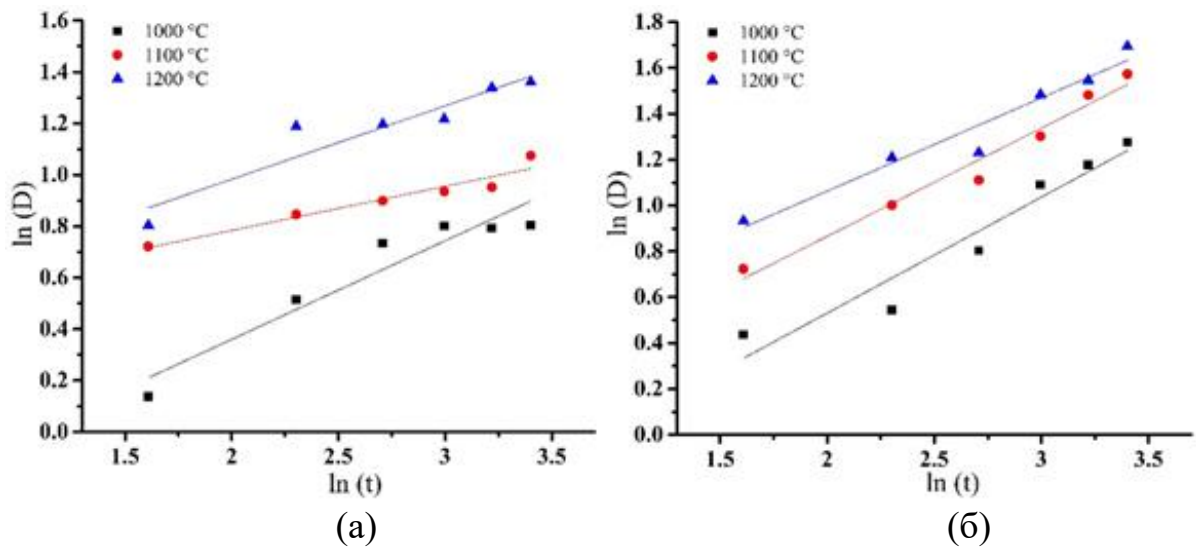


Рисунок 25 – Линеаризация зависимости среднего диаметра зерна железа от температуры в координатах $\ln D - \ln t$; без добавок (а) и с добавкой Na_2SO_4 (б).

Как видно из рисунка 25, для обоих образцов шлама зависимости спрямляются в предложенных координатах с приемлемой точностью, следовательно кинетику роста частиц железа в данных условиях можно описывать выбранной моделью. После расчета средних индексов роста

частиц графическим способом были построены графики в координатах $D^{1/n} - t$, которые представлены на рисунке 26.

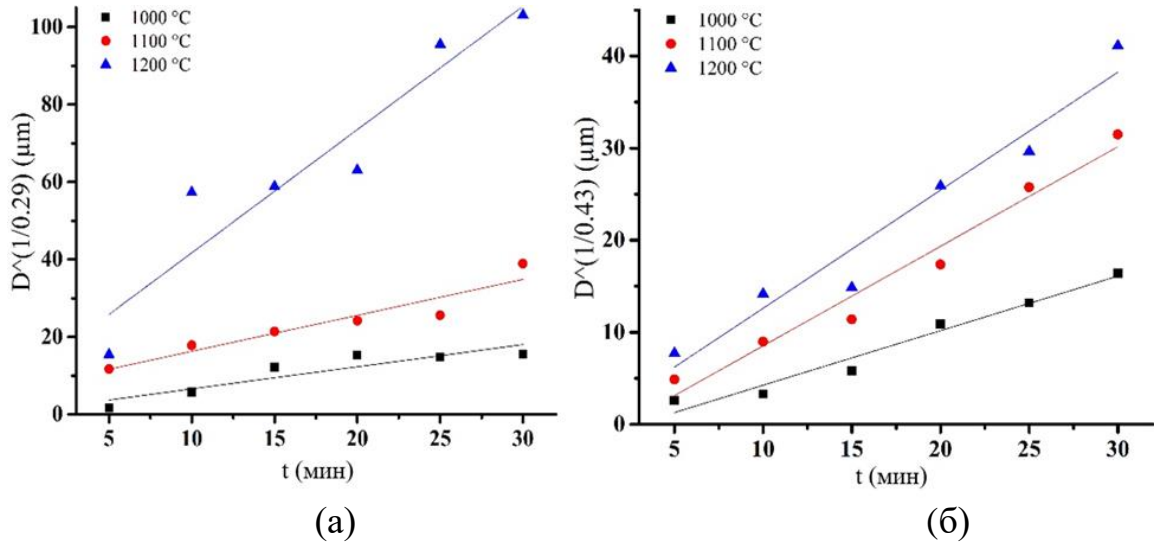


Рисунок 26 – Линеаризация зависимости среднего диаметра зерна железа от температуры в координатах $D^{1/n} - t$; без добавок (а) и с добавкой Na_2SO_4 (б).

На рисунке 27 представлены зависимости $\text{Ln}K - 1/T$ из которых были получены значения Q_p и K_0 .

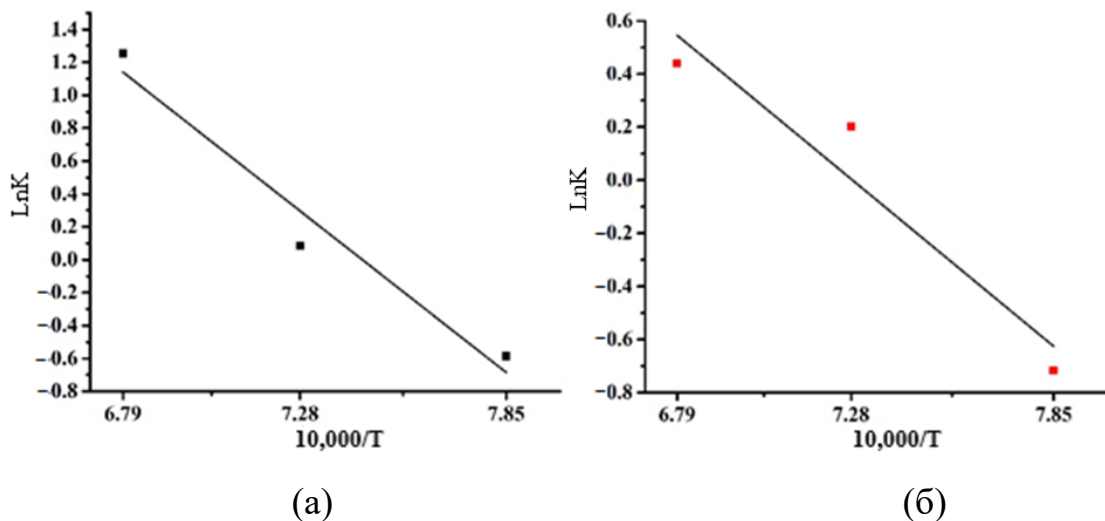


Рисунок 27 – Линеаризация зависимости среднего диаметра зерна железа от температуры в координатах $D^{1/n} - t$; без добавок (а) и с добавкой Na_2SO_4 (б).

После подстановки полученных значений в уравнение (23) получены уравнения для расчета среднего диаметра зерен железа при восстановлении КШ без добавок (25) и с добавкой 13,6% Na_2SO_4 (26):

$$D^{1/0.2936} = 3.48 \cdot 10^5 t \cdot \exp\left(-\frac{143.41 \cdot 10^3}{RT}\right) \quad (25)$$

$$D^{1/0.4399} = 2.96 \cdot 10^3 t \cdot \exp\left(-\frac{90.105 \cdot 10^3}{RT}\right) \quad (26)$$

3.6 Исследование процесса магнитной сепарации восстановленного красного шлама

Исследования кинетики карботермического восстановления железа показало, что оно может быть практически полностью восстановлено уже за 20 минут при температуре 1200 °С. При этом отделение восстановленного железа от оксидной части магнитной сепарацией не происходит из-за слишком малых размеров частиц железа. Как было показано в главе 3.4 при выдержке в течении 180 минут образца без добавок при температура 1250 °С и с добавкой не менее 13,65% Na₂SO₄ при 1150 °С размеры основного количества зерен железа превышает 40 мкм, что свидетельствует о возможности их отделения методом магнитной сепарации. В таблице 6 показаны условия, при которых наблюдали разделение образцов на магнитный концентрат и хвосты в результате мокрой магнитной сепарации.

Таблица 6 – Условия отделения металлической фазы от оксидной

Добавка Na ₂ SO ₄ , %	Температура восстановления, °С			
	1100	1150	1200	1250-1300
0	нет	нет	нет	Да, плавление образца
4,55				
9,1				
13,65		да	да	
18,2				
22,75				
27,3				

Представленные в таблице 6 данные подтверждают предположение, основанные на изучении микроструктуры восстановленных образцов изложенные в главе 3.4. На рисунке 28 представлены показатели магнитной сепарации для восстановленного без добавок шлама при разных

температурах, а на рисунке 29 влияние температуры и количества добавленного сульфата натрия на показатели магнитной сепарации.

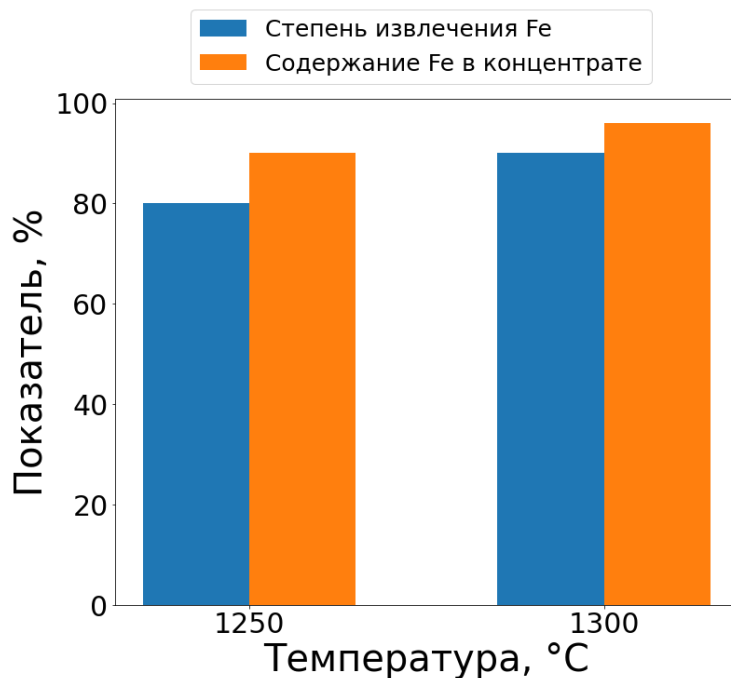


Рисунок 28 – Влияние температуры на показатели магнитной сепарации образца после восстановления без добавок

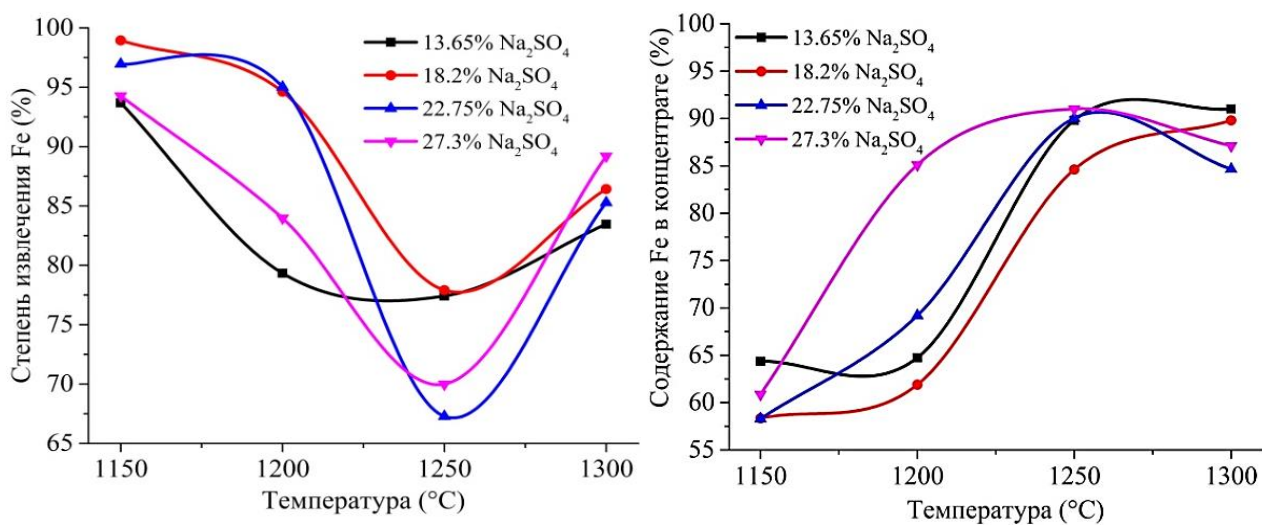


Рисунок 29 – Влияние количества сульфата натрия и температуры на показатели магнитной сепарации

После магнитной сепарации образца восстановленного без добавок можно получить концентрат с содержанием железа 80% и извлечением 90% только при температуре не ниже 1250°C, а повышение температуры до 1300°C приводит к повышению показателей до 90% и 96%, соответственно. Добавка сульфата натрия позволяет получить железный концентрат при

более низких температурах. При этом показатели магнитной сепарации зависят от температуры и количества добавки нелинейно. Основываясь на изучении микроструктуры восстановленных образцов (см. главу 3.4) и кинетики роста зерен железа (см. главу 3.5) можно объяснить полученные результаты следующим образом. При восстановлении красного шлама без добавок рост зерен железа происходит довольно медленно и равномерно до появления значительного количества жидкой фазы, что увеличивает диффузию железных частиц и приводит к резкому росту их размера, поэтому получение железного концентрата возможно только при высоких температурах. С другой стороны, после затвердевания расплава трудно отделить магнитным способом от трудноизмельчаемого полурасплавленного материала зерна мелкого и среднего размера, что приводит к относительно низкому содержанию железа в концентрате. В присутствии сульфата натрия рост зерен железа ускоряется, как за счет снижения температуры солидус (см. рисунок 15) так и за счет формирования низкоплавкой эвтектики FeS на границе зерен железа. Исследования микроструктуры, представленной на рисунке 30, восстановленного образца красного шлама с добавкой сульфата натрия подтверждает эти предположения.

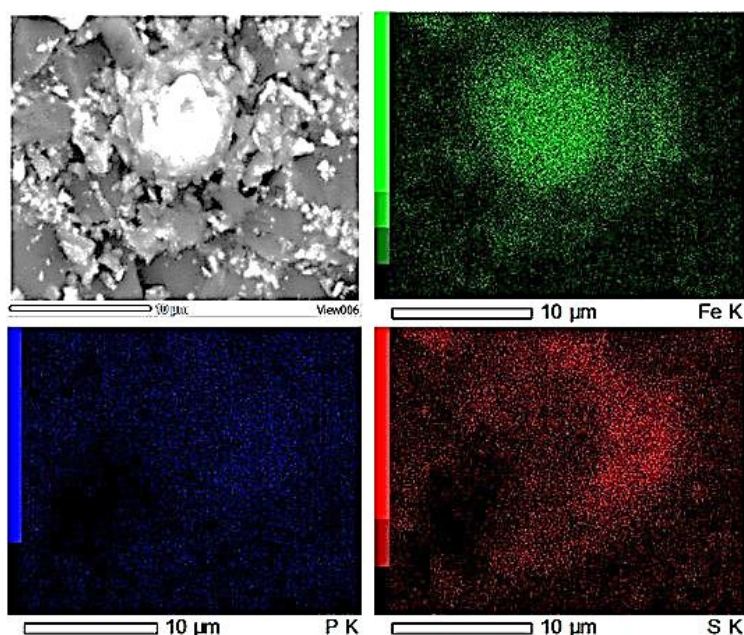


Рисунок 30 – СЭМ изображение восстановленного КШ с распределением Fe, P и S при $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ мин}$, 13,65% Na_2SO_4 .

Зерна среднего размера равномерно распределены в образце и их трудно раскрыть в процессе размола и отделить от пустой породы магнитной сепарацией, поэтому они извлекаются в концентрат с большим количеством пустой породы. В результате при высокой степени извлечения в концентрат содержание в нем железа довольно низкое. Повышение температуры и увеличение количества добавок приводит к интенсификации процессов роста зерен железа в ходе восстановления, что способствует увеличению качества концентрата при снижении степени извлечения железа. Это происходит за счет неравномерного роста зерен железа, более крупные частицы легко отделяются, а более мелкие остаются в пустой породе. Также снижение степени извлечения железа в концентрат при росте количества добавки может быть связано с увеличением количества соединения FeS в образце, которое является немагнитной фазой.

С технологической точки зрения выдержка в течении 3 часов снижает производительность процесса, поэтому были проведены исследования по влиянию времени на показатели магнитной сепарации при высоких температурах. На рисунке 31 показано влияние времени выдержки на показатели магнитной сепарации и размер зерен железа для образца восстановленного при температуре 1300 °С в присутствии 13,65% Na₂SO₄.

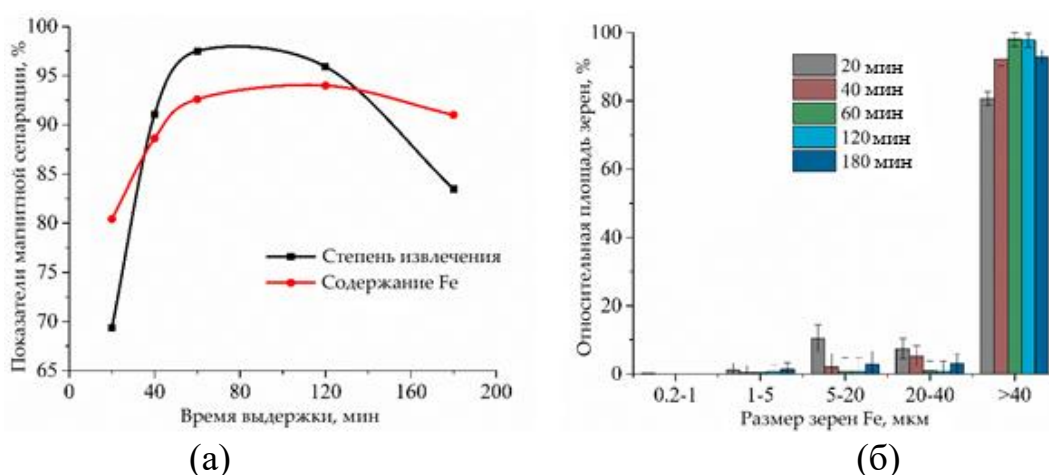


Рисунок 31 – Влияние температуры на показатели магнитной сепарации (а) и размеры зерен восстановленного железа (б) после восстановления при 1300 °С с добавкой 13,65% Na₂SO₄

Представленные данные показывают, что выдержка при температуре более 60 минут нецелесообразна, поэтому дальнейшие эксперименты проводили при выдержке 1 час.

Качество концентрата полученного при температуре 1150 °С довольно низкое, поэтому были проведены исследования по влиянию показателей магнитной сепарации на содержание железа и степень его извлечения для образца полученного при следующих условиях: добавка 18,2% Na₂SO₄, 1150 °С выдержка 1 час. На рисунке 32 представлено влияние тонкости помола на результаты магнитной сепарации обожжённого образца сухим и мокрым методами.

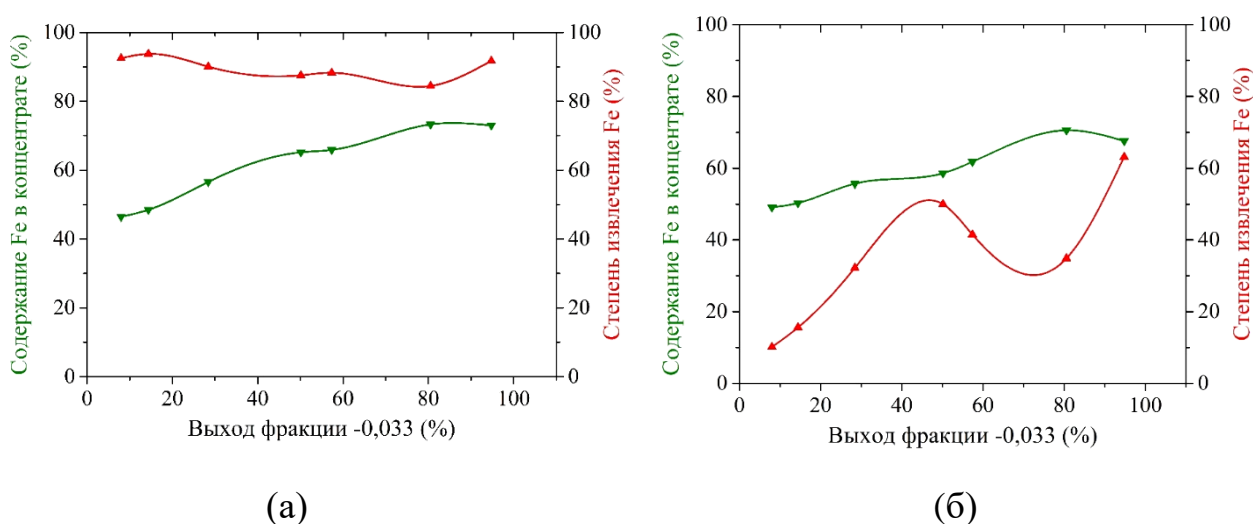


Рисунок 32 – Влияние тонкости помола -0,033 мм при 0,35 Тл на содержание железа в концентрате и степень его извлечения при мокрой (а) и сухой (б)

Как видно из рисунка 32, при мокрой магнитной сепарации содержание железа медленно увеличивается с увеличением выхода частиц -0,033 мм. Степень извлечения железа составляет более 80% во всем диапазоне тонкости помола. Содержание железа составляет 73%, а его извлечение – 92% при максимальной тонкости помола. Для сухой магнитной сепарации эти значения ниже, содержание железа при максимальной тонкости помола составляет 70%, а степень извлечения только 63%. Таким образом, мокрый способ магнитной сепарации более эффективен для извлечения железа, чем сухой.

Эксперименты по изменению величины магнитного поля в ходе сепарации были выполнены для мокрой сепарации, их результаты представлены на рисунке 33.

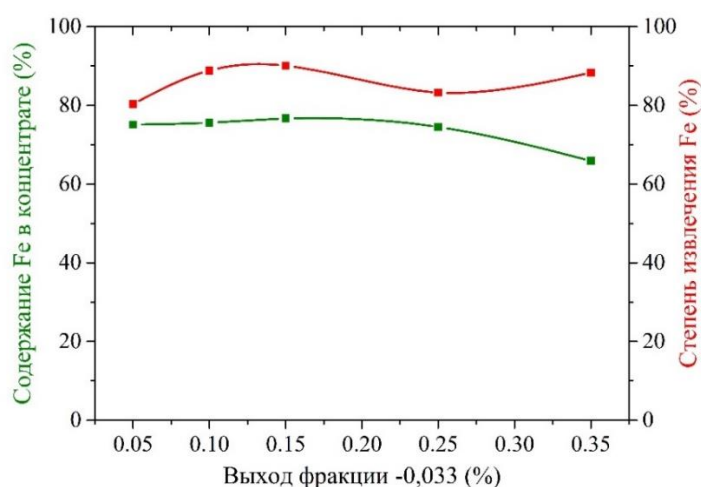


Рисунок 33 – Влияние величины индукции магнитного поля на содержание железа в концентрате и степень его извлечения (57,4% частиц - 0,033 мм)

График влияния величины индукции магнитного поля показывает, что содержание железа практически постоянно в диапазоне 0,05–0,25 Тл и затем уменьшается при 0,35 Тл, что связано с увеличением извлечения мелких частиц железа в концентрат, тесно связанных с пустой породой. Таким образом, нецелесообразно увеличивать значение магнитной индукции выше 0,25 Тл.

В таблице 7 показан химический состав магнитных концентратов, полученных при оптимальных условиях для красного шлама без добавок и с добавлением сульфата натрия.

Таблица 7 – Химический состав железных концентратов и хвостов, полученных при оптимальных условиях

Условия обжига	Образец	Fe	C	P	S
1300 °С, без добавок	Концентрат	90	0,75	0,85	0,018
	Хвосты	2,6	н/д*	0,074	0,44
1150 °С, добавка 18,2% Na ₂ SO ₄	Концентрат	74,2	1,65	0,98	0,75
	Хвосты	4,50	н/д	0,057	4,77

* – нет данных

Анализ химического состава показывает, что содержание железа в хвостах довольно низкое, поэтому последующее извлечение алюминия, титана и скандия гидрометаллургическими методами становится более выгодным по сравнению с исходными образцами красного шлама. Концентрат, полученный с использованием сульфата натрия в качестве добавки, содержит значительное количество серы и фосфора. Поэтому, он может быть использован только в качестве шихтового материала при выплавке определенных марок сталей, например автоматных, в которых может содержаться до 0,35% S и 0,15% P [119] или применяться для производства порошков железа [120]. Основная часть фосфора перешла в концентрат для обоих образцов. Интересно отметить, что содержание углерода в образце с добавкой Na_2SO_4 выше, чем в образце без добавок. Высокое содержание фосфора в образце, полученном без добавок, не позволяет использовать его в сталеплавильном производстве. Возможна его переработка путем конвертирования с получением шлаков с высоким содержанием фосфора пригодных для применения в сельском хозяйстве [121].

На рисунке 34 показаны образцы, полученные после восстановления без добавок и с добавкой сульфата натрия.



1150 °C - красный шлам+18.2% Na_2SO_4 , 1 час

Рисунок 34 – Фотографии восстановленных при различных условиях образцов шлама

Представленные фотографии показывают, что образцы, полученные без добавок, имеют явные следы плавления, что может создать негативные условия в промышленной печи. Добавление сульфата натрия позволяет снизить температуру обработки, при этом полученные после опыта таблетки деформировались, но не оплавившись, что должно способствовать лучшим технологическим условиям при их восстановлении. Более подробно вопросы промышленного применения разработанного процесса обсуждаются в главе 5.

Выводы по главе 3:

1) Исследования процессов твердофазного карботермического восстановления красного шлама показали, что железо может быть практически полностью восстановлено при температуре не менее 1200 °С после 30 минут выдержки. Сульфат натрия положительно влияет на этот процесс и при его добавке время восстановления может быть снижено до 20 минут.

2) Показано, что лимитирующей стадией процесса восстановления красного шлама является химическая реакция ($E_a=65,06$ кДж·моль⁻¹). Добавка сульфата натрия приводит к изменению лимитирующей стадии на комбинацию диффузии газа и межфазной химической реакции ($E_a=39,46$ кДж·моль⁻¹). Изучена кинетика роста зерен железа в ходе твердофазного карботермического восстановления красного шлама, получены уравнения для расчета среднего диаметра зерен железа, показано, что добавка сульфата натрия снижает энергию активации роста зерен железа со 143 кДж·моль⁻¹ до 90 кДж·моль⁻¹.

3) После карботермического восстановления красного шлама в течение 60 минут при температуре 1300 °С методом мокрой магнитной сепарации был получен железный концентрат со степенью извлечения 96% и содержанием железа 90%. Добавка сульфата натрия позволяет снизить температуру восстановления до 1150 °С с получением железного концентрата со степенью извлечения 92% и содержанием железа 76%.

4) Хвосты магнитной сепарации содержат 2,6-4,5% Fe, а также повышенные по сравнению с исходным красным шламом содержания Al, Ti и Sc и могут быть использованы для их извлечения гидрометаллургическими методами.

ГЛАВА 4 ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ХВОСТОВ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ

Экономическая эффективная комплексная переработка красных шламов возможна только при извлечении из них наряду с железом алюминия, титана и РЗМ, что можно сделать гидрометаллургическими методами. Как было показано в главе 1 применение соляной кислоты наиболее удобно для переработки хвостов после извлечения железа, поэтому в данной главе описано исследование солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации, полученных после извлечения из красных шламов железа.

4.1 Исследование химико-минералогического состава хвостов магнитной сепарации

Для исследования солянокислотного выщелачивания были выбраны хвосты, полученные после магнитной сепарации красного шлама восстановленного при 1300 °С без добавок (ХБД) и при 1150 °С с добавкой 15,4% Na₂SO₄ (ХДСН). Химический состав хвостов представлен в таблице 8 .

Таблица 8 – Химический состав образцов (% или мг/кг)

Элемент	Ед. изм.	ХБД	ХДСН
Fe	масс. %	2,60	4,50
Si		10,1	8,37
Al		16,7	13,10
Ti		6,16	5,50
Ca		18,2	10,56
Mg		1,59	1,08
Mn		0,294	0,225
Na		1,24	6,62
P		0,0742	0,0570
S		0,440	4,77
Zr	мг/кг	626	486
Sc		340	260
Y		1100	950
Nd		760	590
Pr		147	127
Ce		655	992
La		670	690

Как видно из таблицы, по содержанию основных элементов состав хвостов схож, но они значительно различаются по содержанию серы и натрия из-за добавки Na_2SO_4 в процессе восстановления ХДСН. Также образец ХДБ содержит больше Al, Ti, Zr и PЗМ. Диффрактограммы образцов представлены на рисунке 35.

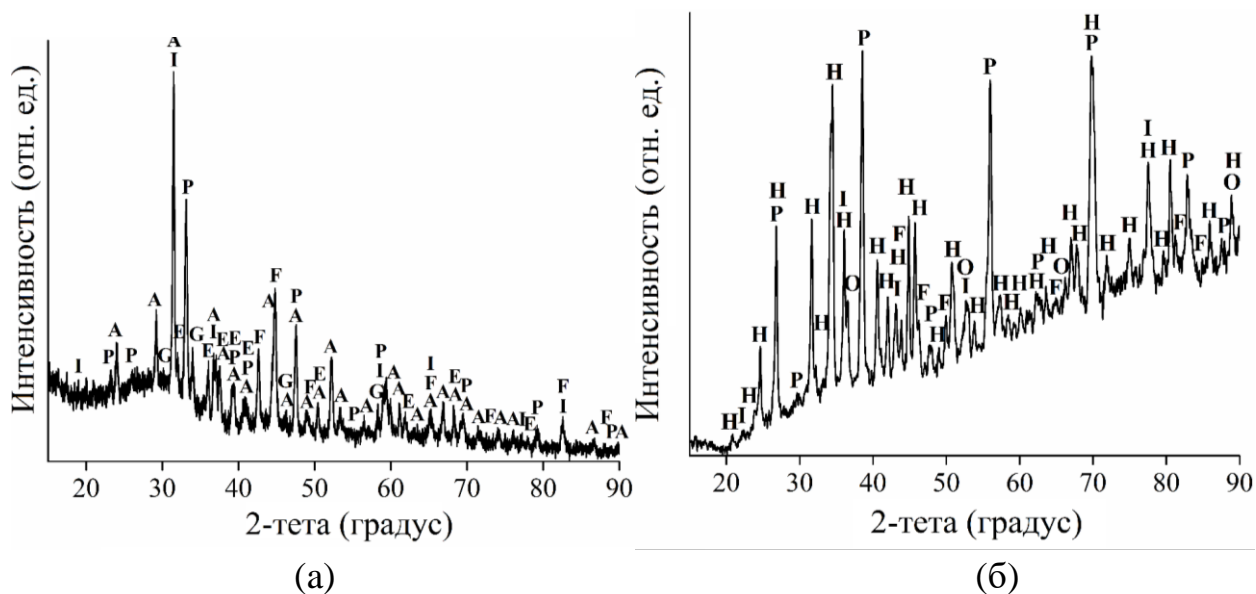


Рисунок – 35. Диффрактограммы образцов ХБД (а) и ХДСН (б), где А – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; P – CaTiO_3 ; F – Fe; G – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; E – $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; I – MgAl_2O_4 ; Н – NaAlSiO_4 ; О – CaS

Как видно из рисунка 35, минералогический состав образцов различен. Основными фазами образца ХБД являются $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (геленит), CaTiO_3 (перовскит), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (гроссуляр). Кроме того, он содержит небольшие количества $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (пироп), MgAl_2O_4 (шпинель) и Fe (железо). Основными фазами образца ХДСН являются NaAlSiO_4 (нефелин) и CaS (сульфид кальция), которые образовались в результате химических реакций между Na_2SO_4 и оксидами кальция-алюминия-кремния во время карботермического восстановления красного шлама. Следует отметить отсутствие геленита и гроссуляра в ХДСН по сравнению с ХБД.

4.2 Термодинамическое моделирование выщелачивания хвостов магнитной сепарации соляной кислотой

Термодинамическое моделирование равновесных состояний в процессе выщелачивания хвостов магнитной сепарации было выполнено в программе HSC Chemistry 9.9 (Финляндия) при 25 °С и атмосферном давлении для 1 г хвостов красного шлама. На основе элементного и фазового составов был принят следующий модельный состав для расчетов: 35,87% $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, 21,12% $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, 19,46% NaAlSiO_4 , 16,55% CaTiO_3 , 4,78% $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 2,22% Fe. Компоненты малых содержаний были исключены из моделирования. В качестве жидкости была использована 10% HCl. На рисунке 36 показан график, показывающий влияние соотношения хвостов и кислоты на равновесные количества компонентов системы.

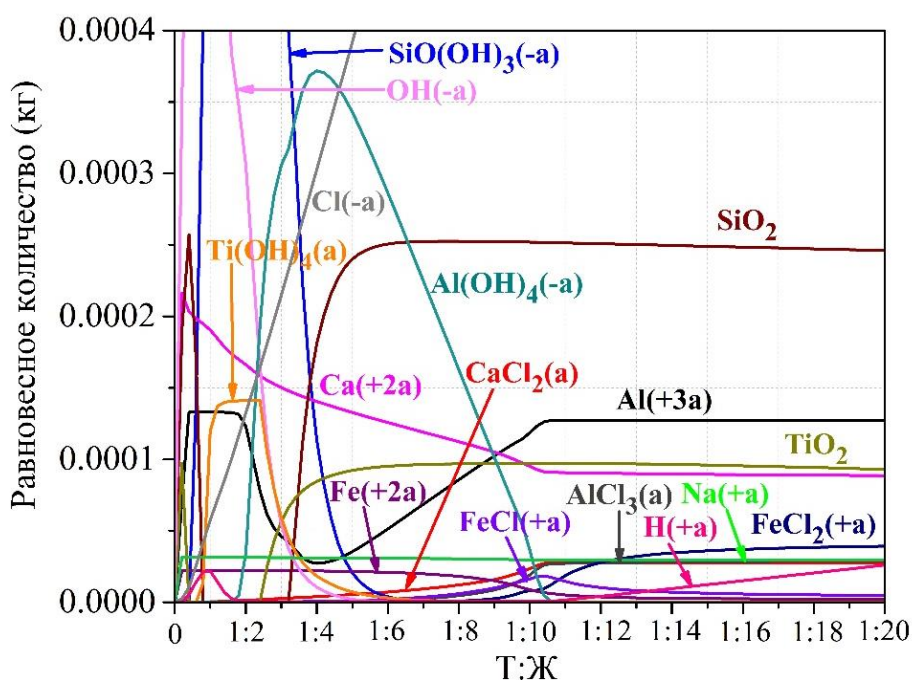


Рисунок 36 – Влияние отношения твёрдого к жидкому (Т:Ж) на равновесные количества компонентов в системе, состоящей из хвостов магнитной сепарации и 10% HCl

Как видно из графика, все соединения алюминия растворимы в соляной кислоте и следует ожидать полного перехода алюминия в

раствор. Кроме алюминия, в равновесии в растворённом состоянии находятся кальций, натрий и железо. В противоположность этому, титан и кремний находятся в виде соответствующих оксидов в конденсированном состоянии почти во всём интервале Т:Ж, что свидетельствует о термодинамической вероятности их сохранения в твёрдом остатке. Оптимальным отношением Т:Ж при такой концентрации кислоты следует считать 1:11 при котором весь алюминий переходит в раствор. Кроме этого высокие Т:Ж по данным [122] повышают растворимость РЗЭ.

4.3 Экспериментальное исследование солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации

С целью определения оптимального температурного интервала и концентрации кислоты для максимального извлечения алюминия и РЗЭ в раствор исследовали влияния этих параметров на извлечения различных элементов при фиксированном времени выщелачивания. На рисунке 37 представлено влияние температуры выщелачивания и концентрации кислоты на степень извлечения основных элементов в раствор для образца ХБД.

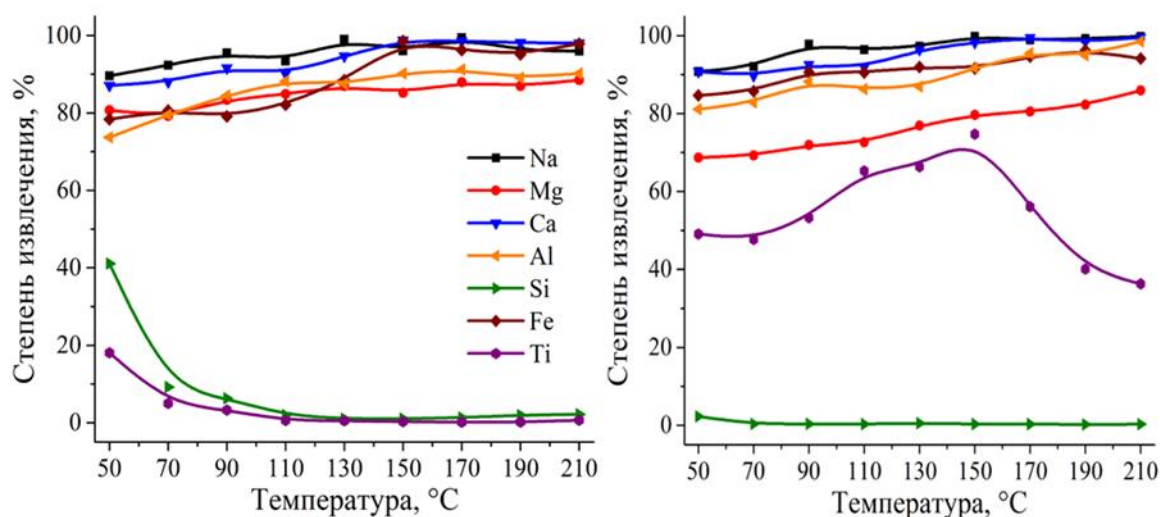
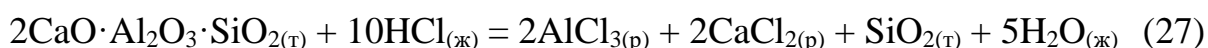


Рисунок 37 – Влияние температуры на степень извлечения основных элементов при выщелачивании образца ХБД с использованием 10% (слева) и 20% (справа) HCl при соотношении Т: Ж = 1:11 в течение 60 мин

Полученные зависимости показывают, что алюминий, железо, кальций, магний и натрий практически полностью растворяются при разных концентрациях кислоты. Повышение температуры с 70 до 170 °С привело к увеличению степени извлечения алюминия с 74% до 91% для 10% HCl, тогда как увеличение температуры с 50 до 210 °С позволило повысить степень его извлечения с 81% до 98% при 20% HCl. Процесс растворения алюминия может быть описан реакциями:



Степень извлечения кремния для разбавленной кислоты снижалась с 41% при 50 °С до менее 2% при повышении температуры выщелачивания. Увеличение концентрации кислоты не привело к повышению растворимости кремния. Эти результаты можно объяснить значительным замедлением гидратации диоксида кремния с повышением температуры выщелачивания из-за выделения воды в виде пара, поэтому частично гидратированный компонент реагирует с соляной кислотой с образованием диоксида кремния. Таким образом, использование автоклавного выщелачивания позволяет избежать образования силикагеля. Процесс можно описать следующим уравнением [123] :



Поведение титана в процессе выщелачивания сильно различается при концентрации кислоты 10% и 20%. Степень извлечения титана при выщелачивании в разбавленной кислоте составляет 18% при 50 °С, и она снижается до менее 1% при температуре выше 100 °С. Однако, для концентрированной кислоты степень растворения титана при 50 °С составляет 49%, и она увеличивается до 77% с повышением температуры выщелачивания до 150 °С, а затем снижается до 36%. Эти результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными данными [124], где показано, что перовскит хорошо растворяется в концентрированной соляной кислоте и

плохо растворяется в разбавленной кислоте. Следовательно, использование автоклавного выщелачивания разбавленной соляной кислотой позволяет селективно отделить титан и кремний от других элементов.

На рисунке 38 показано влияние температуры выщелачивания на степень извлечения элементов малых содержаний.

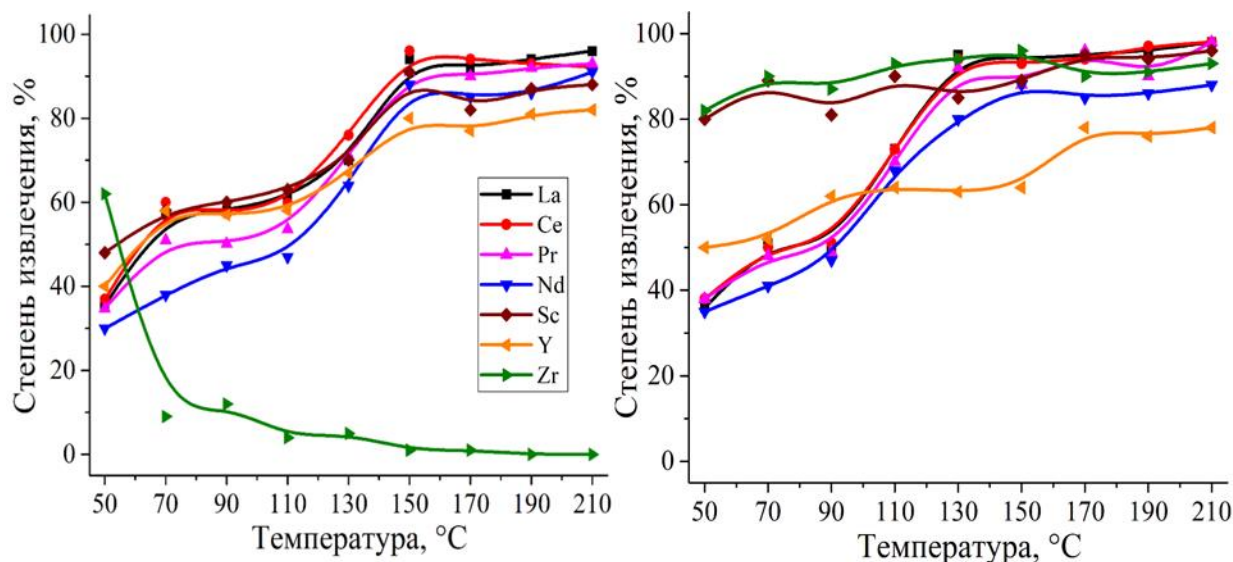


Рисунок 38 – Влияние температуры на степень извлечения элементов малых содержаний при выщелачивании образца ХБД с использованием 10% (слева) и 20% (справа) HCl при соотношении Т:Ж = 1:11 в течение 60 мин

Как видно из приведенных графиков, как для 10%, так и для 20% HCl степени извлечения La, Ce, Pr, Nd очень близки, но поведение Sc и Y существенно отличается, что согласуется с результатами других исследователей [125]. Степени извлечения всех РЗЭ составили около 40% для обеих концентраций кислоты при 50 °C. Повышение температуры способствует значительному росту степени извлечения РЗЭ при температурах выше 150 °C для 10% HCl. Эти результаты также согласуются с работой [125], где было отмечено значительное влияние температуры на выщелачивание РЗЭ из красного шлама, из которого было предварительно удалено железо. Есть некоторые различия в выщелачивании РЗЭ с использованием, разбавленной и концентрированной кислот. Степень извлечения РЗЭ для 10% HCl начинает резко возрастать при температуре выше 110 °C, а для 20% HCl такой скачок происходит выше 90 °C. Степень

растворения Sc составляет около 80–90% при низких температурах для концентрированной кислоты и 50–60% для разбавленной кислоты. Однако повышение температуры до 150 °С и выше при использовании разбавленной кислоты приводило к достижению плато на уровне 83–91%, тогда как использование концентрированной кислоты позволяло достичь наилучших степеней извлечения около 97% в диапазоне 170–210 °С.

Поведение циркония значительно отличается от РЗЭ. Использование 10% HCl в диапазоне температур 110–210 °С привело к извлечению менее 5% Zr, а применение 20% HCl в том же диапазоне привело к извлечению Zr на уровне 78–95%. Следовательно, для извлечения Zr можно рассматривать как его растворение, так и сохранение в остатке в зависимости от экономической целесообразности. Следует отметить, что поведение Zr качественно коррелирует с поведением Ti, что вероятно связано со сходством их свойств из-за присутствия в одной подгруппе таблицы Менделеева.

Выщелачивание образца ХДСН проводили при температурах выше 90 °С, чтобы избежать существенного растворения кремния при низких температурах. На рисунке 39 показано влияние температуры и концентрации кислоты на степень извлечения основных элементов из образца ХДСН.

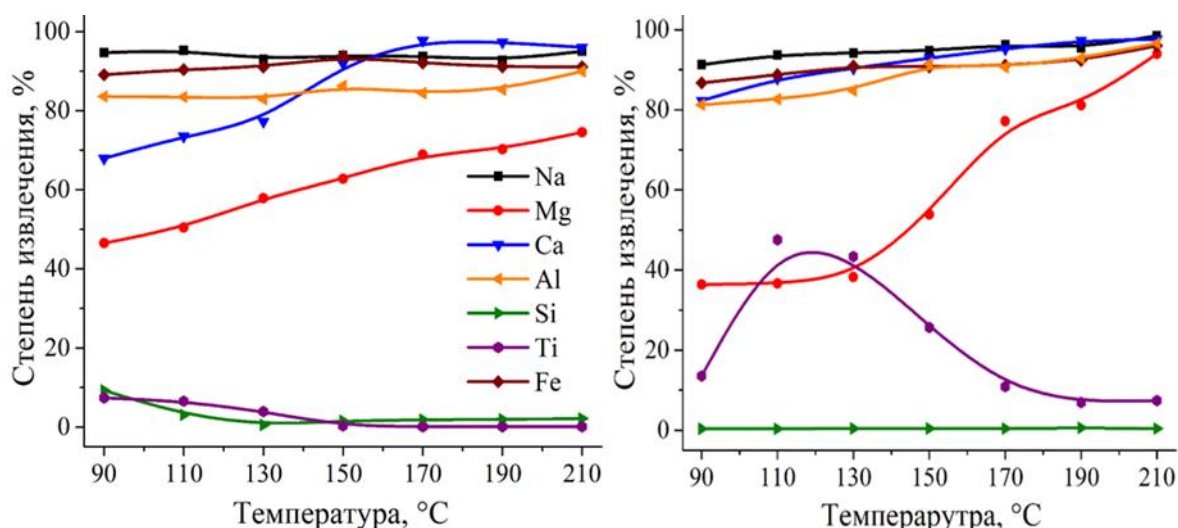


Рисунок 39 – Влияние температуры на степень извлечения основных элементов при выщелачивании образца ХДСН с использованием 10% (слева) и 20% (справа) HCl при соотношении Т:Ж = 1:11 в течение 60 мин

Кривые Fe, Al, Na, Ti и Si довольно похожи на кривые, полученные для образца ХБД, но поведение Mg и Ca сильно отличается. Степень извлечения кальция для 10% HCl составляет 68% при 90 °С, тогда как для образца ХБД при аналогичных условиях она составляет более 91%. Степень извлечения кальция растёт с повышением температуры и достигает 91% только при 150 °С как для концентрации кислоты 10%, так и для 20%. Степень извлечения магния повышается с 46% до 74% для разбавленной кислоты и с 36% до 94% для концентрированной кислоты в диапазоне 90–170 °С. Максимальная степень извлечения магния для образца ХДСН составляет 94% при 210 °С и концентрации 20% HCl.

На рисунке 40 показано влияние температуры на степень извлечения элементов малых содержаний для образца ХДСН.

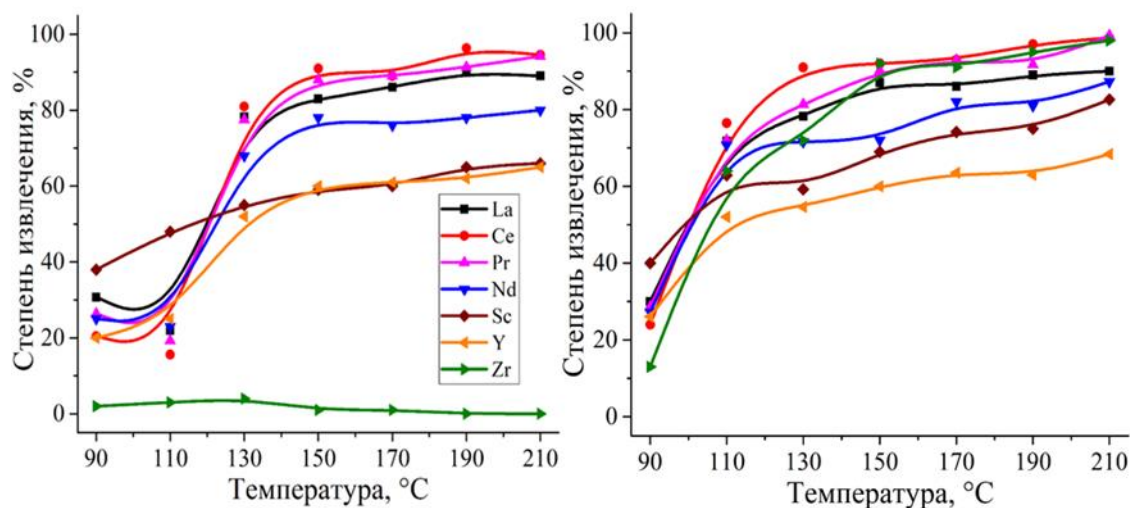


Рисунок 40 – Влияние температуры на степень извлечения элементов малых содержаний для образца ХДСН с использованием 10% (слева) и 20% (справа) HCl при соотношении Т:Ж = 1:11 в течение 60 мин

Как можно заключить из графиков, основным фактором, влияющим на извлечение РЗЭ, является температура как для образца ХБД, так и для образца ХДСН. Увеличение концентрации кислоты также приводит к увеличению степени извлечения РЗЭ при низких температурах. Степени извлечения La, Ce, Pr и Nd из ХДСН аналогичны по сравнению с образцом ХБД, но степени растворения Sc и Y оказались ниже. Максимальные степени извлечения Sc для образца ХБД составили 91% для 10% HCl и 96% для 20%

HCl, тогда как для образца ХДСН они составили только 66% и 75%, соответственно. Другие РЗЭ также имеют относительно меньшую степень растворения для образца ХДСН. Несоответствие в поведении элементов при растворении для образцов ХБД и ХДСН, вероятно, связано с различием в химическом и фазовом составах.

Для определения механизма выщелачивания были выполнены рентгенофазовый анализ и исследование на СЭМ твёрдых остатков после выщелачивания. На рисунке 41 показана карта распределения элементов одного из остатков, полученного после автоклавного выщелачивания образца ХБД. Отчётливо видно, что остаток представляет собой смесь аморфного SiO_2 и минералов, содержащих алюминий, кальций и титан.

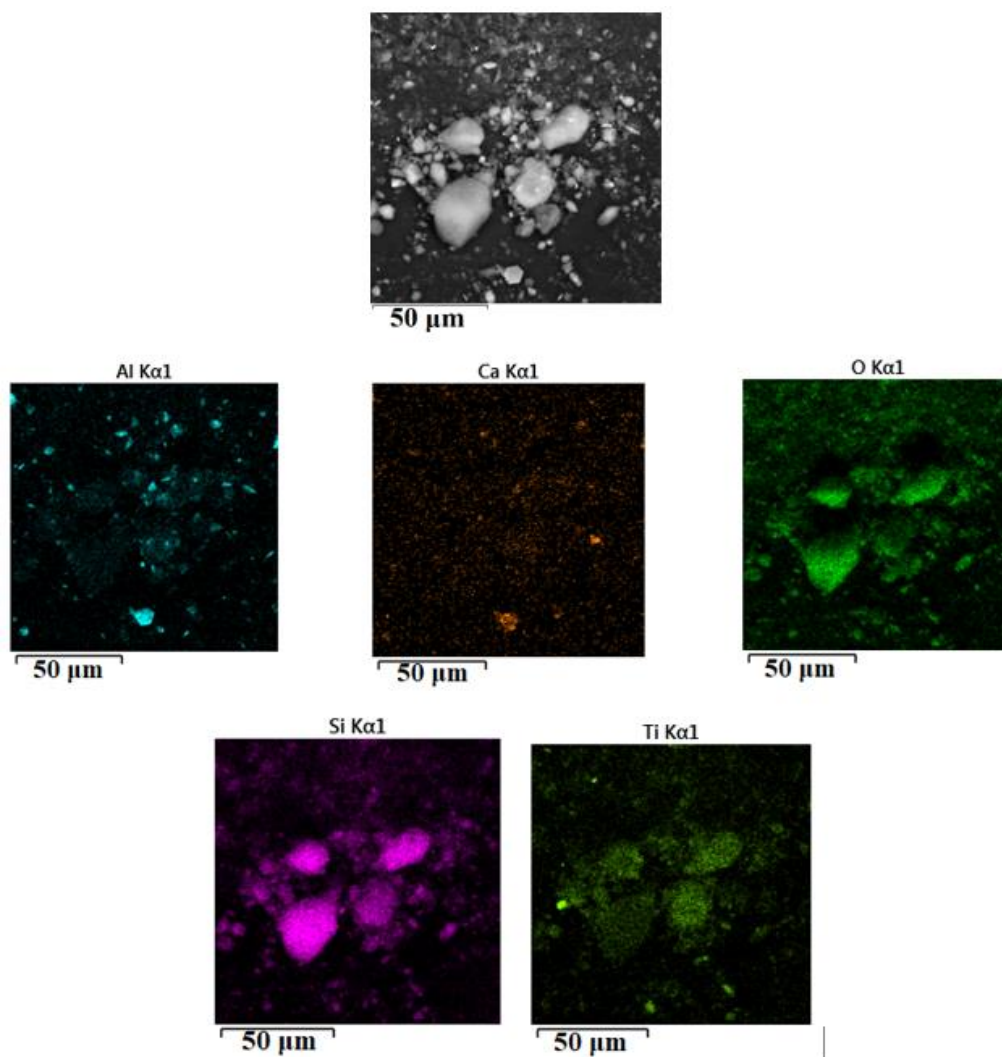


Рисунок 41 – СЭМ изображения с распределением элементов в твёрдом остатке, полученном путём выщелачивания образца ХБД с использованием 10% HCl при 150 °C и Т:Ж = 1:11 в течение 60 мин

На рисунке 42 представлены дифрактограммы остатков ХБД, полученные при различных температурах выщелачивания с использованием разных концентраций HCl.

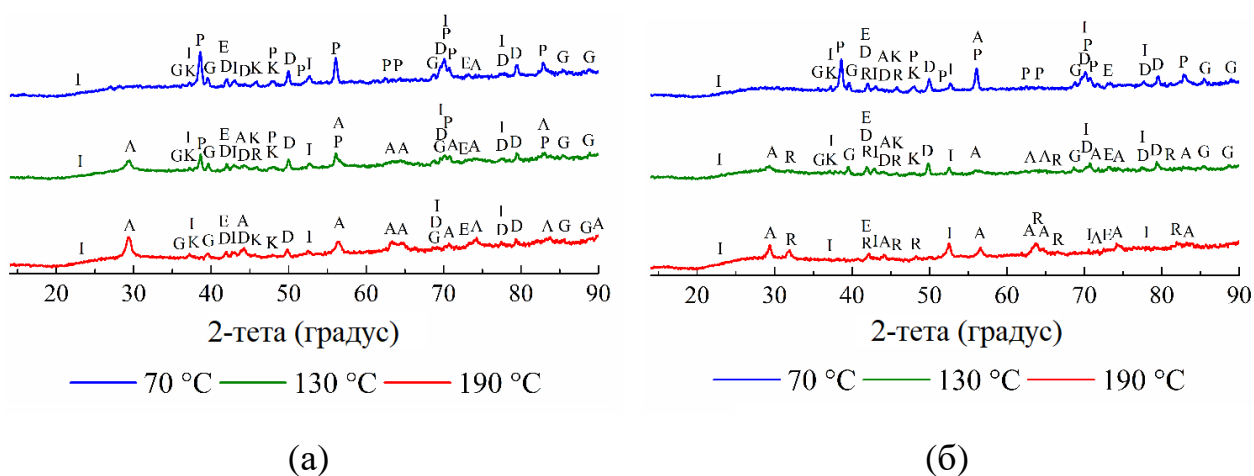


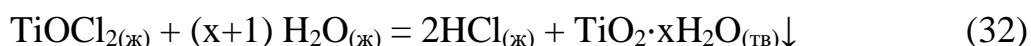
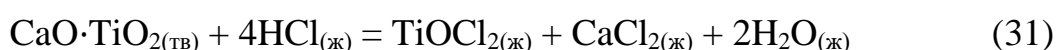
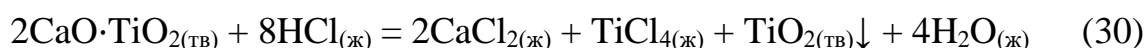
Рисунок 42 – Дифрактограммы твёрдых остатков после выщелачивания образца ХБД с использованием 10% (а) и 20% HCl (б), где P – CaTiO₃; A – TiO₂ (анатаз); R – TiO₂ (рутил); G – Ca₃Al₂Si₃O₁₂; K – Ca₃Al₂Si₃(OH)₁₂; E – Mg₃Al₂Si₃O₁₂; D – 5Al₂O₃·H₂O; I – MgAl₂O₄.

Как видно из рисунка образец ХБД содержит четыре фазы алюминия, а именно Ca₂Al₂SiO₇, Ca₃Al₂Si₃O₁₂, Mg₃Al₂Si₃O₁₂ и MgAl₂O₄, но твёрдые остатки, полученные автоклавным выщелачиванием образца ХБД с использованием 10 и 20% HCl, не содержат геленита, который полностью растворяется при низких температурах выщелачивания. Эти результаты подтверждают данные других исследователей [126], где показано, что геленит переходит в раствор при 1M HCl после трёхстадийного выщелачивания в течение 2 часов при комнатной температуре. Алюминий в твёрдых остатках находится в фазах Ca₃Al₂Si₃O₁₂, Mg₃Al₂Si₃O₁₂ и MgAl₂O₄, которые не полностью растворились в условиях эксперимента. Показано [127], что гроссуляр имеет низкую растворимость в разбавленной соляной кислоте и для его полного разложения требуется высокая концентрация кислоты и температура выше 130 °C. Оксид магния-алюминия также не растворяется даже при 190 °C в 20% HCl. MgAl₂O₄ – труднорастворимая фаза, которая сохраняется в остатке после последовательной длительной обработки с использованием 36–38% HCl и 40% HF [128]. Даже

выщелачивание под высоким давлением сильным раствором HCl при 210 °C привело к существенному, но всё же не полному растворению MgAl₂O₄ [129]. Следовательно, полное извлечение алюминия требует высокой температуры, высокой концентрации кислоты и использования автоклавного выщелачивания.

Поведение титана при растворении сильно различается для разбавленной и концентрированной кислот. На рисунке 42 (а) показано, что перовскит присутствует в твёрдых остатках после обработки образца ХБД с помощью автоклавного выщелачивания с использованием 10% HCl при температуре до 130 °C, но он не был обнаружен в остатке при 190 °C.

Как следует из рисунка 42 (б), использование 20% HCl привело к полному растворению перовскита при более низких температурах по сравнению с использованием 10% HCl, но осаждение титана было неполным. Степень извлечения титана увеличивается с повышением температуры выщелачивания (см. рисунок 37). О подобном поведении титана в растворе соляной кислоты также сообщалось ранее [129], что, вероятно, связано с процессом гидролиза титана. Процессы растворения и осаждения титана можно описать следующим образом:



Хотя основная часть алюминия переходит в раствор в ходе автоклавного выщелачивания, небольшие пики 5Al₂O₃·H₂O всё же обнаруживаются в остатках, полученных при 70–190 °C после выщелачивания 10% HCl и при 70–130 °C выщелачиванием 20% HCl. Рисунок 43 и таблица 9 полученные в ходе исследования остатков выщелачивания методом СЭМ также подтверждают наличие этой фазы. Согласно [130], 5Al₂O₃·H₂O может образовываться только в гидротермальных условиях. Образование этой фазы является неблагоприятным фактором из-за уменьшения степени извлечения алюминия.

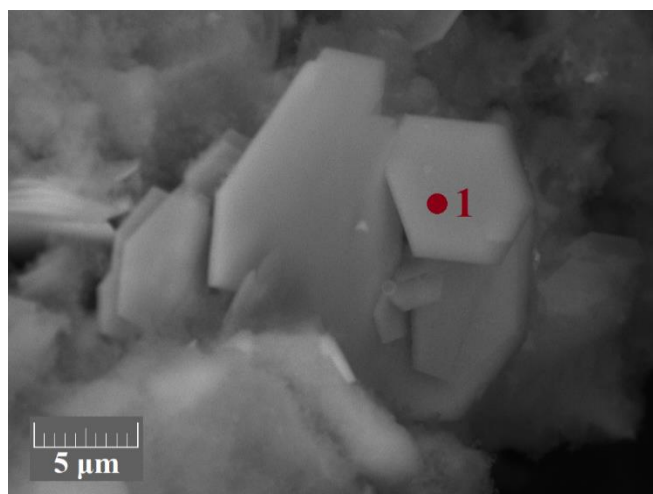


Рисунок 43 – СЭМ изображение области твёрдого остатка, полученного выщелачиванием образца ХБД с использованием 10% HCl в течение 60 мин при 150 °С и соотношении Т:Ж = 1:11

Таблица 9 – Элементный состав (ат. %) точки 1, обозначенной на рисунке 43

Элемент	Al	Si	Ti	Ca	Mg	Cl	O
Содержание	21,6	5,20	2,30	1,60	1,40	0,200	67,6

Таблица 10 показывает, что остатки, полученные с помощью автоклавного выщелачивания с использованием разбавленной и концентрированной кислот содержат разные количества Si и Ti, а также почти одинаковое количество Al. Остаток, полученный методом автоклавного выщелачивания с использованием 20% HCl при 210 °С, содержит самое маленькое количество Al и Mg по сравнению с остатками, полученными при более низких температурах и концентрациях кислоты. Эти данные подтверждают упомянутый выше механизм выщелачивания ХБД.

Таблица 10 – Химический состав твёрдых остатков, полученных выщелачиванием образца ХБД при Т:Ж = 1:11 в течение 60 мин, %

Условия эксперимента	Содержание элемента, %					
	Al	Ca	Mg	Si	Ti	S
10% HCl, 190 °С	4,95	0,928	0,826	27,6	13,5	0,155
20% HCl, 150 °С	4,48	1,02	1,05	33,5	5,78	0,244
20% HCl, 210 °С	0,68	0,23	0,61	36,0	8,73	0,253

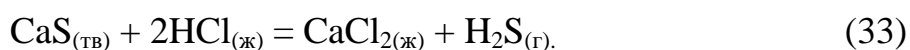
Рисунок 39 свидетельствует, что степень извлечения РЗЭ резко увеличивается для обеих концентраций кислоты при температурах выше 110 °С и 90 °С соответственно, что связано с растворением CaTiO₃ (см. рисунок

42). РЗЭ могут присутствовать в решетке перовскита в виде твёрдого раствора [131]. Показано, что скандий в шлаке, полученном после восстановительной плавки красного шлама, может быть связан с CaTiO_3 [122] и с Ti в исходном красном шлаке [15]. Следует отметить, что Sc также может частично ассоциироваться с гроссуляром [125].

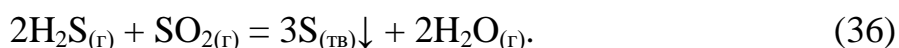
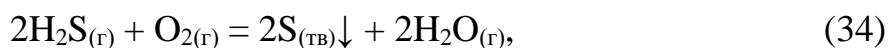
Таким образом, можно сделать вывод, что температура выщелачивания 150 °С и концентрация кислоты 10% являются оптимальными условиями для обработки ХБД, которая привела к переходу в раствор 91% Sc и более 80% других РЗЭ и сохранению TiO_2 и SiO_2 в остатке. Кроме того, следует отметить, что небольшие потери алюминия с остатком неизбежны.

На рисунке 44 показаны результаты СЭМ-анализа остатка, полученного в ходе выщелачивания образца ХДСН 10%-ым раствором HCl при 170 °С. Из приведенных данных видно, что остаток ХДСН, как и остаток ХБД состоит, в основном, из аморфного SiO_2 и соединений титана. Кроме того, в нем обнаружена сера в виде отдельных частиц. Стоит отметить, корреляцию между распределением алюминия и магния, что указывает на присутствие в образце MgAl_2O_4 .

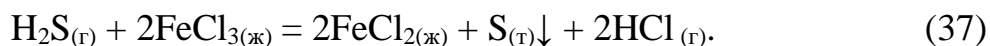
Вероятнее всего, содержащийся в хвостах сульфид кальция взаимодействует с соляной кислотой с образованием сероводорода:



Тогда сероводород может реагировать с кислородом воздуха в газовой фазе с выделением серы [132]:



Кроме того, сера также может образоваться при взаимодействии сероводорода и хлорида железа по реакции [133]:



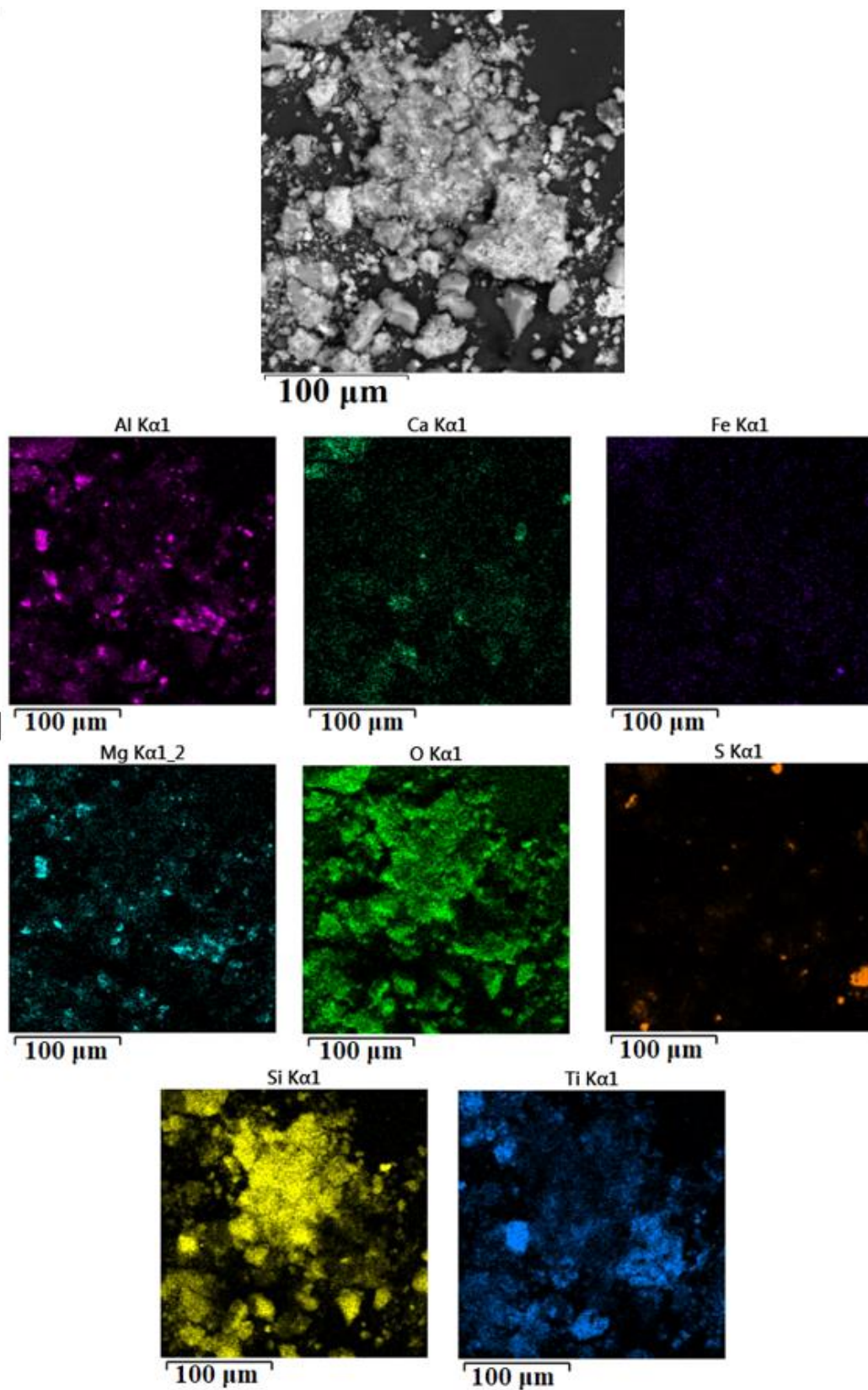


Рисунок 44 – СЭМ-изображения с распределением элементов в твёрдом остатке, полученном в ходе выщелачивания образца ХДСН 10%-ым раствором HCl при 170 °C и Т:Ж = 1:11 в течение 60 мин

На рисунке 45 показаны дифрактограммы остатков ХДСН, полученных при различных температурах выщелачивания и концентрациях кислоты.

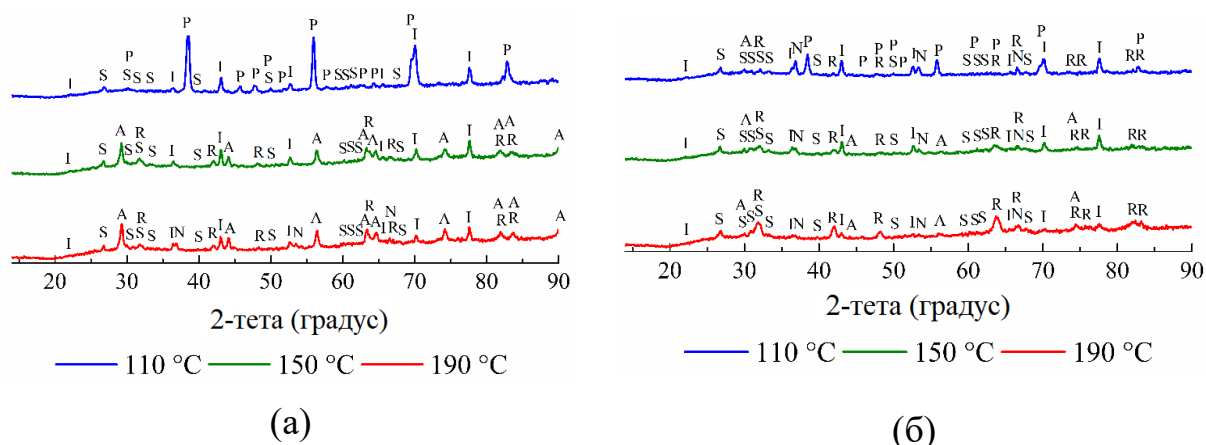


Рисунок 45 – Дифрактограммы твёрдых остатков после выщелачивания образца ХДСН с использованием 10% (а) и 20% HCl (б), где P – CaTiO₃; A – TiO₂ (анатаз); R – TiO₂ (рутил); S – сера (α-S₈); D – 5Al₂O₃·H₂O; N – NaCl; I – MgAl₂O₄

Образец ХДСН содержит только одну алюминийсодержащую фазу, а именно NaAlSiO₄, которая лучше растворима в кислых растворах по сравнению с фазами Ca₃Al₂Si₃O₁₂ и Ca₂Al₂SiO₇, что хорошо видно из дифрактограмм. Тем не менее, алюминий не полностью перешёл в раствор даже при высоких температурах и концентрациях кислоты из-за образования фаз 5Al₂O₃·H₂O и MgAl₂O₄. В таблице 11 приведен элементный состав остатков, полученных путём выщелачивания образца ХДСН, с использованием разбавленной и концентрированной кислот. В основном, они содержат SiO₂ и TiO₂, что указывает на одинаковое поведение при растворении Ti и Si во время выщелачивания образцов ХДСН и ХБД.

Таблица 11 – Химический состав твёрдых остатков, полученных выщелачиванием образца ХДСН при соотношении Т:Ж = 1:11 в течение 60 мин, %.

Условия выщелачивания	Элемент					
	Al	Ca	Mg	Si	Ti	S
10% HCl, 90 °C	4,86	7,65	1,31	18,1	8,66	7,22
10% HCl, 210 °C	3,75	1,20	0,785	23,6	12,0	4,02
20% HCl, 130 °C	5,98	2,30	1,51	21,7	3,41	8,50
20% HCl, 210 °C	1,56	0,88	0,229	24,7	9,92	8,70

Как видно из рисунков 39 и 40, степени извлечения Sc для образца ХДСН были ниже по сравнению с образцом ХБД, что, вероятно, связано с увеличением pH раствора из-за растворения натрия, содержание которого в образце ХДСН значительно (см. таблицу 8). Известно, что повышение pH раствора приводит к уменьшению извлечения Sc [109,134]. Ранее было показано [125], что значительная часть Y и Sc может быть связана в хвостах с NaAlSiO_4 , полученных после карботермического восстановления красного шлама с добавлением солей натрия, но настоящее исследование не подтвердило эти результаты. Напротив, СЭМ-анализ остатка, полученного путём выщелачивания образца ХДСН (см. рисунок 46 и таблицу 12), ясно демонстрирует, что Sc вместе с Zr преимущественно связаны с титаном. Совместное присутствие циркония и скандия и увеличение степени извлечения Sc с увеличением степени извлечения Zr при выщелачивании 20% HCl (см. рисунки 39 и 40) позволяют предположить, что небольшая часть скандия, вероятно, связана с минералами циркония. Это согласуется с результатами авторов [135], которые отметили, что 10% общего Sc связано с ZrSiO_4 в красном шламе.

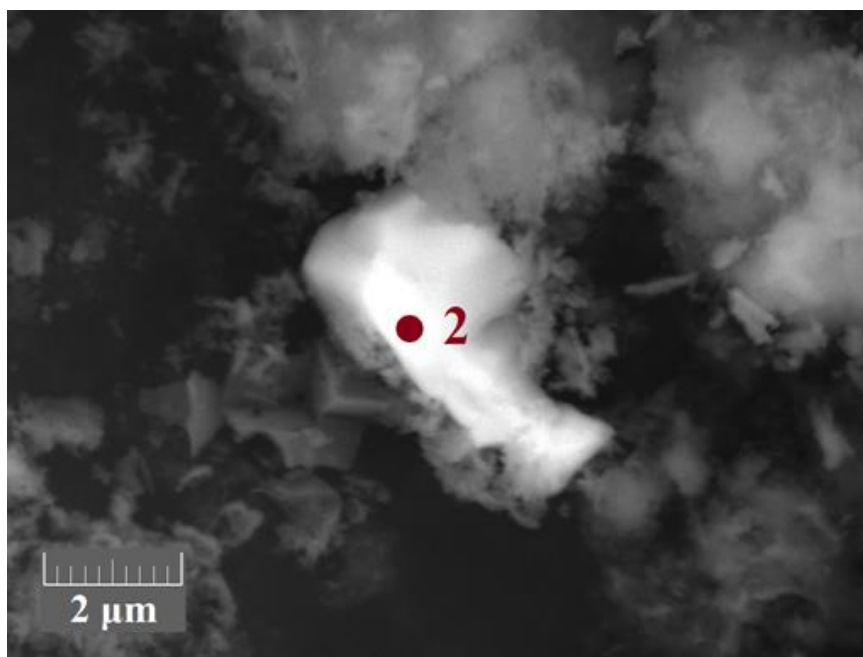


Рисунок 46 – СЭМ-изображение области твердого остатка, полученного выщелачиванием образца ХДСН с использованием 10% HCl при 170 °С и соотношении Т: Ж = 1:11 в течение 60 мин

Таблица 12 – Элементный состав (ат. %) точки 2, обозначенной на рисунке 46

Элемент	Al	Si	Ti	Ca	Mg	Zr	Sc	S	Cl	O
Содержание	2,60	5,20	20,7	5,40	0,80	3,20	1,40	0,6	0,3	59,7

Таким образом, оптимальные условия выщелачивания образца ХДСН, которые позволяют извлекать 91% Al, 75% Sc, 63% Y и более 78% других РЗЭ, – это температура 150 °С и концентрация 20% HCl. Однако, следует отметить, что около 26% Ti также переходит в раствор в этих условиях.

Проведенные эксперименты показали, что использование солянокислотного автоклавного выщелачивания для образца ХБД более предпочтительно, чем для образца ХДСН из-за более высокого извлечения из него Sc. Чтобы выяснить особенности извлечения наиболее важных элементов из образца ХБД, был проведен ряд экспериментов при оптимальной температуре с изменением различных параметров выщелачивания.

Увеличение времени выщелачивания привело к незначительному увеличению степени извлечения Sc и Al для обеих концентраций кислоты. Кроме того, уменьшение времени выщелачивания привело к увеличению степени извлечения Ti в раствор, что отрицательно сказалось на селективности процесса.

Рисунок 47 демонстрирует влияние отношения Т:Ж и концентрации кислоты на степень извлечения алюминия, титана, железа и скандия. Как показано на рисунке, степень растворения Ti резко возрастает с увеличением концентрации кислоты и отношения Т:Ж. Следует учитывать, что увеличение отношения Т:Ж привело не только к снижению степени извлечения алюминия, но и степени извлечения скандия. Снижение соотношения Т:Ж при повышении концентрации кислоты, также приводит к повышенному переходу титана в раствор. Таким образом, для эффективного отделения титана и кремния от остальных ценных элементов и повышения извлечения скандия в раствор необходимо использовать высокие Т:Ж.

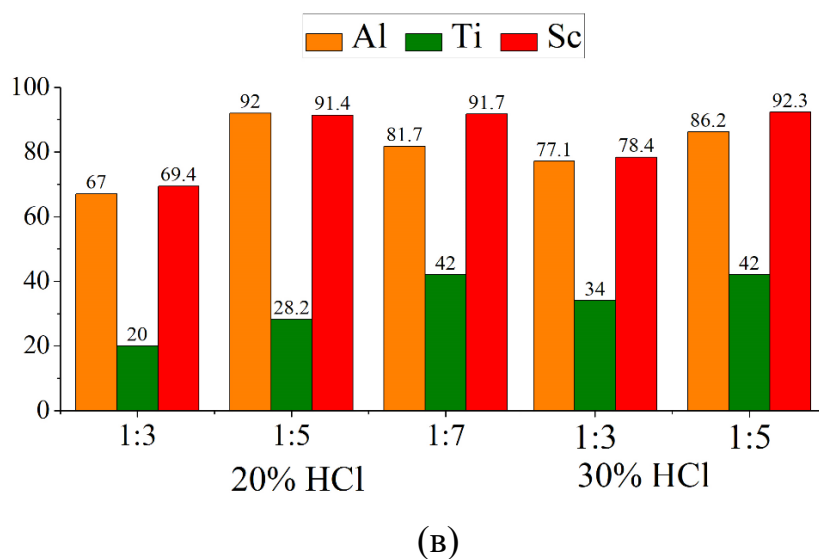
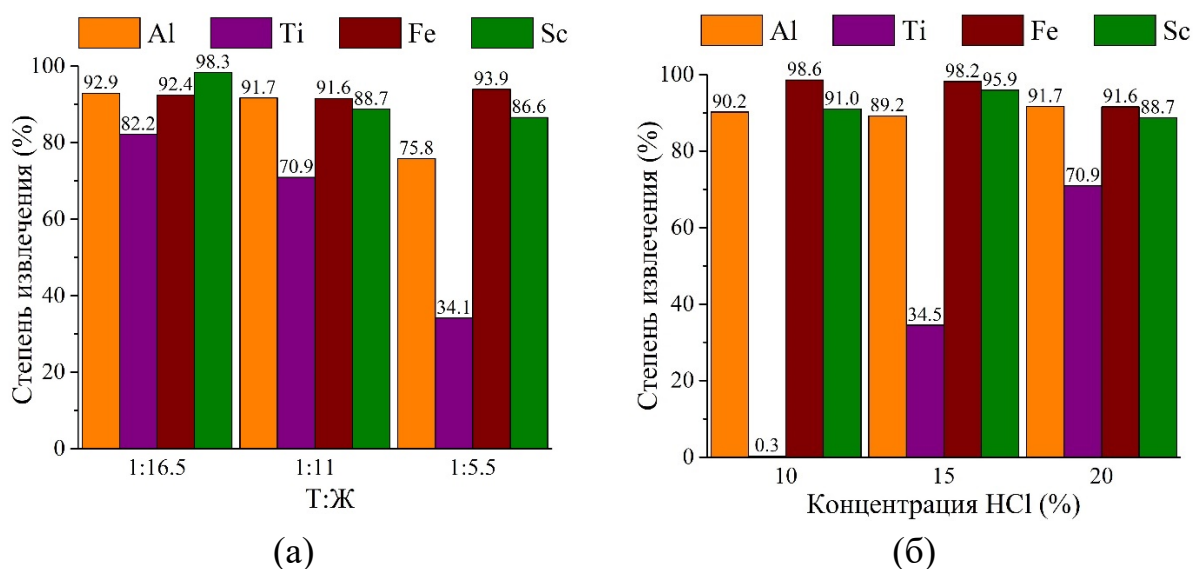


Рисунок 47 – Влияние соотношения Т:Ж на степень извлечения Al, Ti, Fe, Sc при 150 °C и 20% HCl (а) и влияние концентрации HCl на степень извлечения Al, Ti, Fe, Sc при 150 °C и Т:Ж = 1:11 (б), а также влияние Т:Ж на степень извлечения Al, Ti, Sc при 20% и 30% HCl при 180 °C

На рисунке 48 показано влияние продолжительности выщелачивания на степень извлечения алюминия, титана, железа и скандия при температуре 150 °C и Т:Ж 1:11. Увеличение времени выщелачивания привело к незначительному увеличению степени извлечения Sc и Al для обеих концентраций кислоты. Кроме того, уменьшение времени выщелачивания привело к увеличению степени извлечения Ti и снижению степени извлечения Sc в раствор, что отрицательно сказалось на селективности процесса.

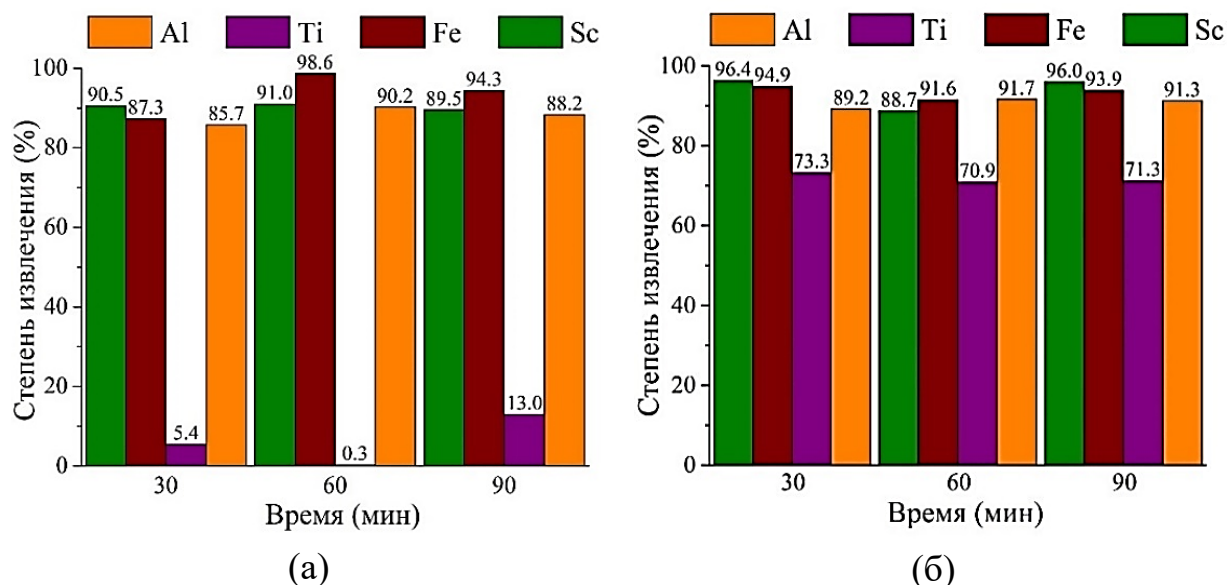


Рисунок 48 – Влияние времени выщелачивания на степень извлечения Al, Ti, Fe, Sc при 150 °С и Т:Ж = 1:11 с использованием 10% (а) и 20% (б) HCl

Исследование процессов автоклавного солянокислотного выщелачивания позволяет эффективно переводить Al в раствор для образцов ХБД и ХДСН, но обработка ХДСН привела к довольно низкому извлечению Sc и большому расходу кислоты. Кроме того, остаток, полученный при выщелачивании образца ХДСН, может иметь значительное содержание элементарной серы и хлорида натрия, поэтому требуются дополнительные технологические стадии для их удаления. Таким образом, дальнейшие исследования проводили для хвостов магнитной сепарации, полученных без добавок. Выщелачивание хвостов с использованием 10% HCl и высокими Т:Ж позволяет селективно отделить редкоземельные элементы и Al от Ti и SiO₂ с высокой эффективностью. Полученный остаток может содержать более 20% TiO₂ и более 50% SiO₂, что делает его ценным сырьём для извлечения Ti. Хвосты, полученные после восстановления железа с добавкой сульфата натрия, могут быть использованы для получения геополимерных вяжущих, так как содержат большое количество нефелина.

Выводы по главе 4:

1) Автоклавное солянокислотное выщелачивание является эффективным способом селективного отделения Al и Sc от Ti и Si при выщелачивании хвостов магнитной сепарации.

2) Оптимальными для гидрометаллургической переработки являются хвосты магнитной сепарации, полученные путем карботермического восстановления красного шлама без добавок при следующих условиях выщелачивания: температура – 180 °С, время 60 минут, Т:Ж 1:11. Обработка хвостов при этих условиях позволяет переводить в раствор до 90% Al, 91% Sc и более 80% других РЗЭ, а также получать твердые остатки с содержанием более 20% TiO₂ и 50% SiO₂.

3) Полученные твердые остатки могут быть использованы для извлечения Ti, а алюмохлоридные растворы для извлечения Al и Sc.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

После автоклавного солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации красного шлама образуется два полупродукта – алюмохлоридный раствор и кремний-титанистый остаток. Из первого полупродукта могут быть получены черновой глинозем и концентрат скандия, а из второго - белая сажа и титановый концентрат.

5.1 Исследование процессов селективного извлечения титана и кремния из твердого остатка, полученного после солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации

Получение достаточного количества твердого остатка необходимого для исследований проводили при фиксированных условиях, указанных в главе 2. Химический состав полученного образца представлен в таблице 13, дифрактограмма на рисунке 49, а изображение остатка, полученное на электронном микроскопе на рисунке 50.

Таблица 13 – Химический состав образца твердого остатка

Элемент	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Mg	Mn	Na	Cl	P
Содержание	6,31	23,8	1,91	12,18	3,72	1,24	0,27	0,57	2,37	0,41
Элемент	S	Ni	Cr	Cu	Zn	Sr	Y	Zr	Sc	
Содержание	0,25	0,10	0,34	0,07	0,12	0,10	0,03	0,57	0,014	

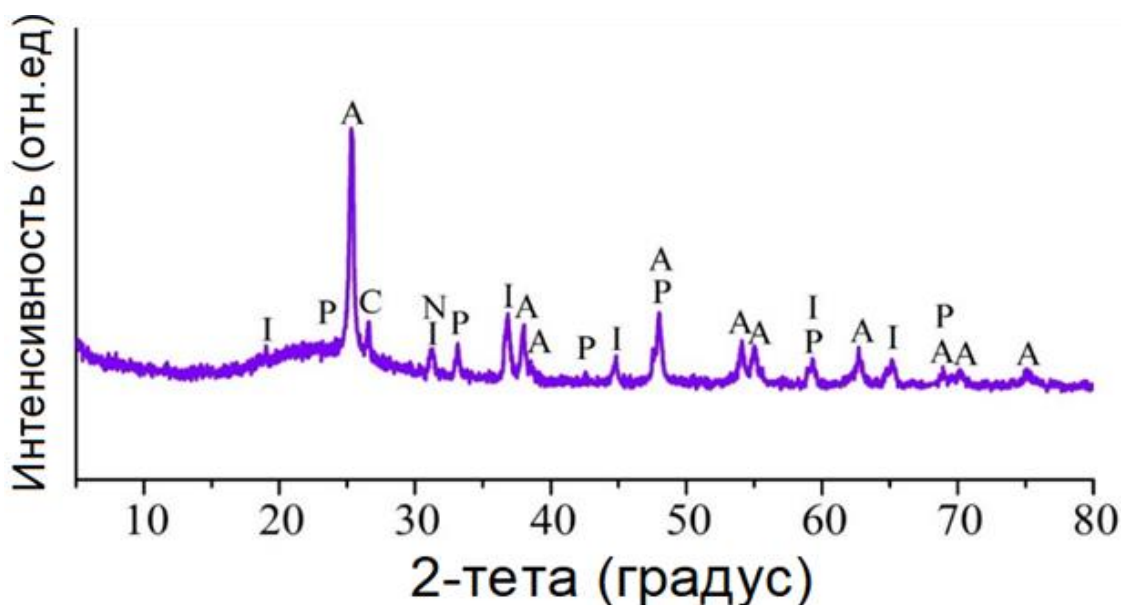


Рисунок 49 – Дифрактограмма образца твердого остатка после солянокислотного выщелачивания ХБД (А – анатаз (TiO_2); Р – перовскит (CaTiO_3); I – шпинель (MgAl_2O_4); С – графит (С); N – галит (NaCl)).

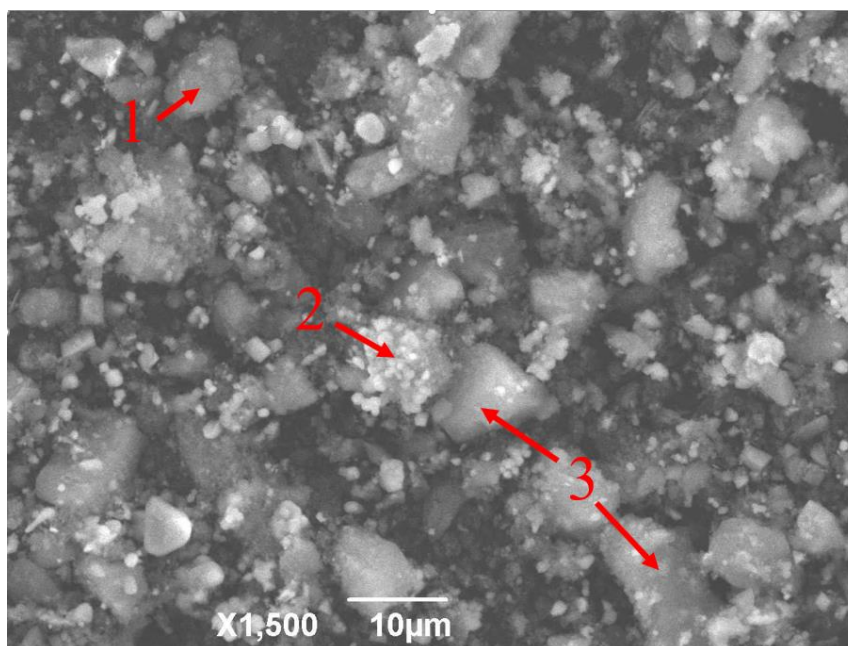


Рисунок 50 – Изображение твердого остатка, полученное на растровом электронном микроскопе, с распределением элементов (1 – аморфный SiO_2 , 2 – TiO_2)

Таблица 14 – Химический состав в точках 1-3 на рисунке 50, % ат.

Номер	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
1	0,2	1,9	8,2	48,1	14,6	22,6	2,8
2	0,2	0,6	4,1	11,5	31,5	49,8	2
3	0,3	0,4	3,3	83,8	3,3	6,2	0,9

Как следует из химического состава и рентгенограммы, в образце присутствует значительное количество кремния в виде аморфного кремнезема и титана – в виде анатаза и небольшое количества перовскита. Остаточное количество алюминия связано в нерастворимую магниевую шпинель, которая полностью переходит в твердый остаток в процессе выщелачивания. На рисунке 50 видны легко различимые частицы с высоким содержанием титана, которые представляют собой анатаз и перовскит (см. таблицу 14), расположенные на поверхности аморфного кремнезема, что указывает на вероятность легкого разделения титана и кремния в процессе щелочного выщелачивания. На рисунке также видны частицы магниевой шпинели, что подтверждает данные рентгенофазового анализа. Таким образом разделение титана и кремния может быть выполнено путем растворения аморфного кремнезема в щелочном растворе с обогащением твердого остатка по титану.

Выщелачивание аморфного кремнезема проводили крепким раствором NaOH в мешалке при условиях, указанных в главе 2.

В таблице 15 представлен химический состав титанового концентрата. Как видно из таблицы, содержание титана в полученном концентрате значительно увеличилось, а содержание кремния снизилось более чем в 5 раз.

Таблица 15 – Химический состав титанового концентрата, %

Комп.	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe	MgO	P ₂ O ₅	S	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
Сод.	15,1	4,98	1,24	4,42	4,58	0,93	0,40	9,47	41,6	2,99	1,01	0,06

На рисунке 51 представлена дифрактограмма полученного концентрата. По данным рентгенофазового анализа титан присутствует в образце в основном в форме анатаза, что позволяет сделать вывод о возможности использования этого продукта как универсального сырья для дальнейшего производства TiO₂ [136]. Шпинель присутствует в продуктах на всех стадиях процесса переработки красного шлама. Это чрезвычайно стабильное соединение, которое не переходит в раствор даже при автоклавном выщелачивании. Наличие значительного количества графита в

образце может снизить затраты на дальнейшую переработку концентрата методом хлорирования.

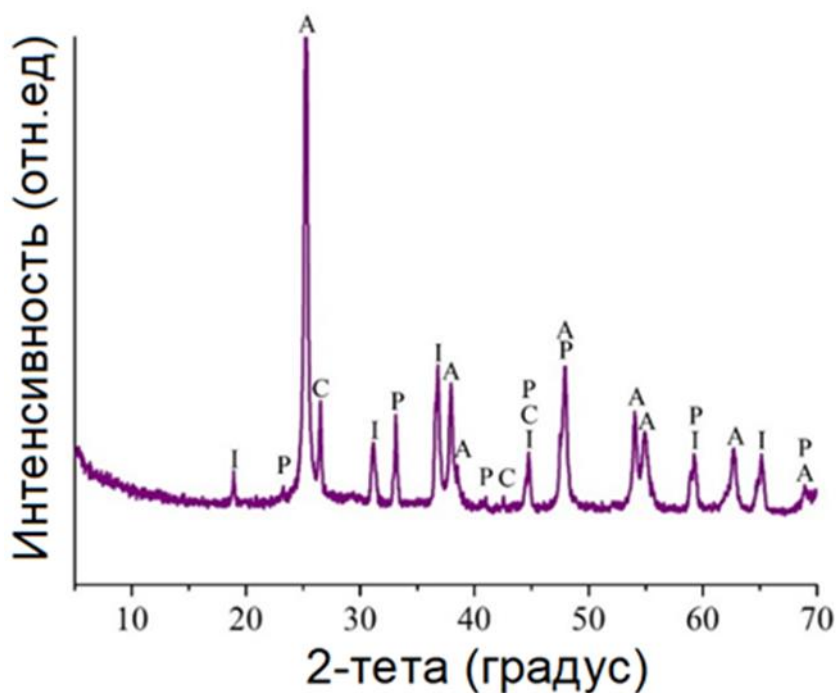


Рисунок 51 – Дифрактограмма титанового концентрата (P – перовскит (CaTiO_3); A – анатаз (TiO_2); I – шпинель (MgAl_2O_4); C – графит (C))

На рисунке 52 показаны микрофотографии титанового концентрата с распределением элементов, полученные с помощью электронного микроскопа. Из рисунка видно, что Si, Ti и Ca распределены в образце достаточно равномерно. С другой стороны, Al, Mg и Fe имеют корреляцию между собой, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Также на микрофотографии отмечена красным цветом частица Al–Mg–Fe шпинели. Следует отметить, что дополнительное обогащение концентрата титаном возможно за счет оптимизации процесса щелочного выщелачивания с повышением степени удаления кремнезема. Также в концентрате обнаружено довольно высокое содержание циркония, которое представляет интерес для его извлечения.

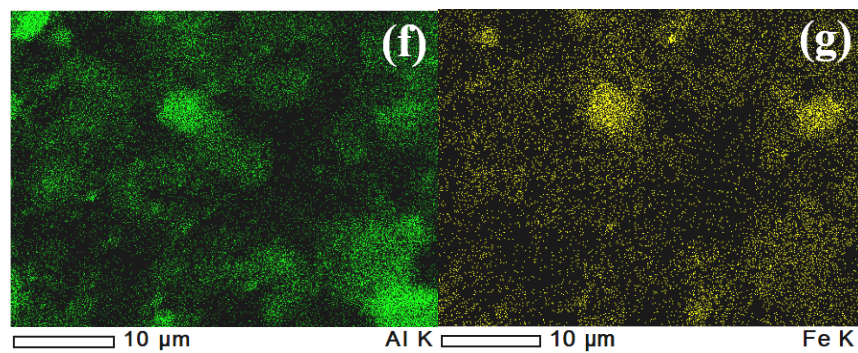
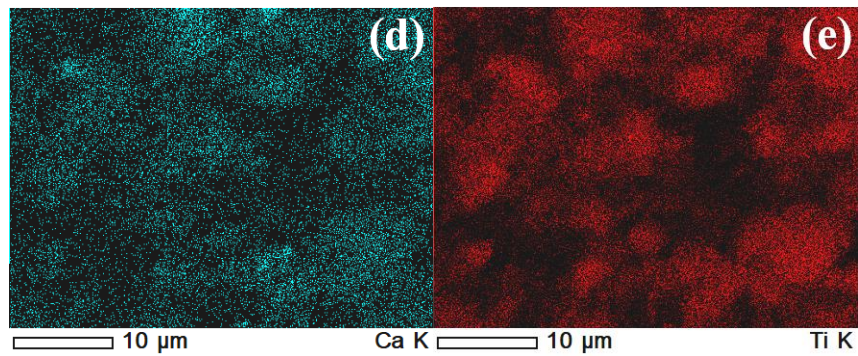
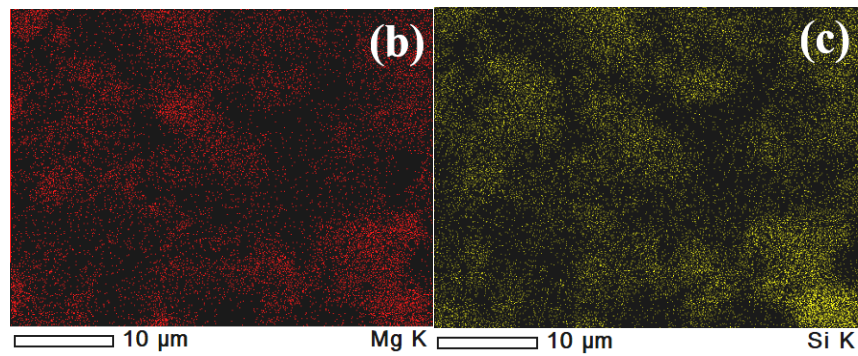
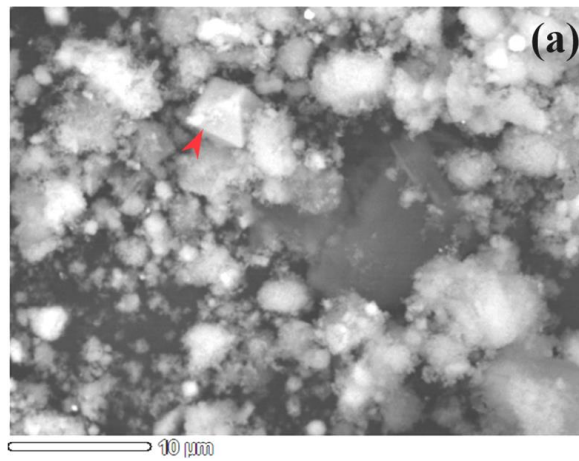
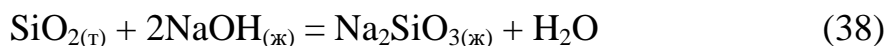


Рисунок 52 – Изображения, полученные на растровом электронном микроскопе, при увеличении $\times 5000$ (a) с распределением магния (b), кремния (c), кальция (d), титана (e), алюминия (f), железа (g) в титановом концентрате.

5.2 Исследование процесса получения аморфного кремнезема

После выщелачивания кремний-титанистого концентрата гидрооксидом натрия образуется раствор метасиликата натрия по реакции (38), из которого можно получить аморфный кремнезем (белую сажу) при взаимодействии с соляной кислотой по реакции (39):



Для получения белой сажи из полученного щелочного раствора осаждали гидратированный SiO_2 . На рисунке 53 представлены дифрактограммы полученного осадка до и после удаления из него водорастворимых солей.

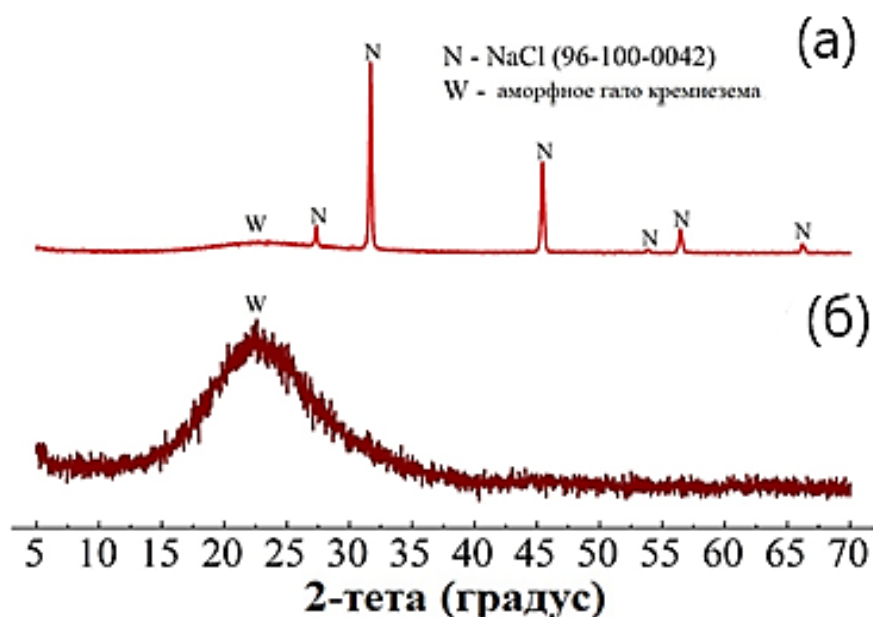


Рисунок 53 – Дифрактограммы белой сажи до (а) и после (б) удаления из нее растворимых солей

На рисунке 54 представлена микрофотография осадка, полученная на электронном микроскопе, а в таблице 16 химический состав в определенных точках.

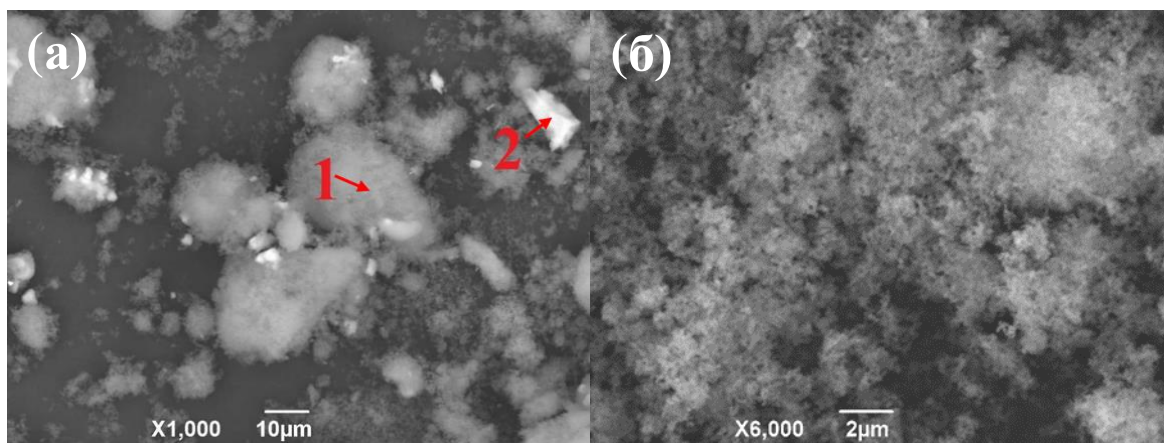


Рисунок 54 – Микрофотография осадка, полученного после осаждения из раствора Na_2SiO_3 ; 1 – аморфный SiO_2 , 2 - NaCl до (а) и после (б) удаления растворимых солей

Таблица 16 – Содержание основных элементов в точках осадка, полученного после осаждения из раствора, %

Номер	Na	Al	Si	Cl	Ca
1	6,9	3,8	36,7	2,3	0,3
2	19,6	2,1	25,3	20,3	-/-

Как видно из представленных данных образец после осаждения содержит аморфный кремнезем и частицы NaCl . Форма и микроструктура полученного кремнезёма совпадает с данными других авторов [137]. Структура осадка значительно изменилась после промывки. На рисунке 55 представлены изотермы сорбции аморфного кремнезема, полученные методом БЭТ, из которых видно, что удельная поверхность образца после промывки также возросла. В таблице 17 представлены характеристики полученной белой сажи и требуемые по ГОСТ 18307-78. Как видно из приведенных данных, по основной части свойств полученная белая сажа соответствует ГОСТу. Расхождение имеется лишь по некоторым показателям, а именно по потере при прокаливании, содержанию Al_2O_3 и Fe_2O_3 для марки БС-50, а также по содержанию SiO_2 и удельной поверхности для марки БС-30. Из-за незначительных отклонений от требований возможно получение материала удовлетворяющего всем условиям путем оптимизации процесса.

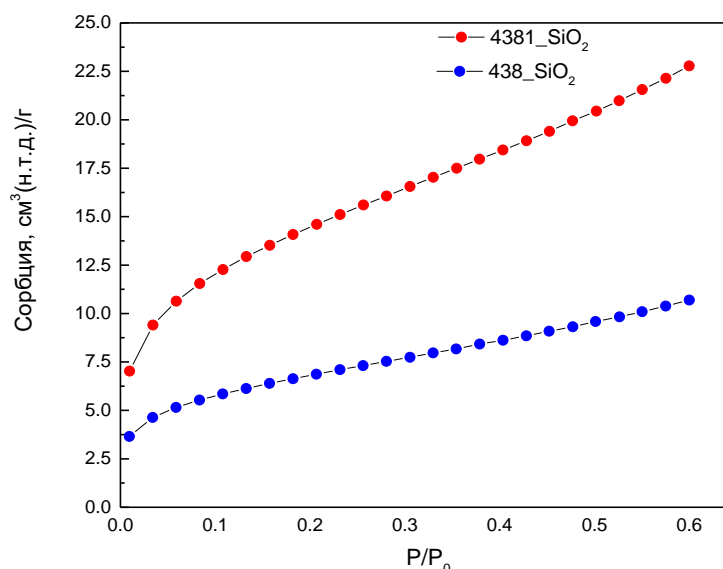


Рисунок 55 – Изотермы БЭТ белой сажи до (438) и после (4381) промывки

Таблица 17 – Сравнение с нормативными требованиями характеристик белой сажи, полученной осаждением из раствора метасиликата натрия

Компонент	Полученный образец SiO ₂	SiO ₂ согласно ГОСТ 18307–78	
		марка БС-30	марка БС-50
SiO ₂	77	>85	>76
CaO + MgO	0,18	<0,5	<7
Na ₂ O	0,04	<0,9	<1,8
Fe ₂ O ₃	0,16	не нормируется	<0,03
Al ₂ O ₃	1,51	не нормируется	<0,10
Влажность, масс. %	3,35	<6,5	<6,0
pH водной вытяжки	10	8–10	9–10,5
Потери при прокаливании, масс. %	5,06	4,5–7,5	7–10
Удельная поверхность, м ² /г	50,9	25–45	35–55

5.3 Исследование процесса осаждения гексагидрата хлорида алюминия из солянокислых растворов после выщелачивания немагнитной фракции

После выщелачивания хвостов магнитной сепарации соляной кислотой наряду с твердым остатком образуется алюмохлоридный раствор, из которого можно получить глинозем методом высаливания гексагидрата хлорида алюминия и его прокалкой, методика которой представлена в главе

2. В таблице 18 представлен химический состав полученного после автоклавного выщелачивания алюмохлоридного раствора.

Таблица 18 – Химический состав алюмохлоридного раствора, мг/л

Al	Fe	Si	Na	Ca	Ti	Sc	Zr	Cr	Mg	V	Zn	Mn
10800	2068	13,3	3920	15670	35,8	14,8	0,1	437	401	47,2	34,8	302

Как видно из таблицы основными компонентами раствора являются ионы Al, Ca и Fe, также он содержит значительное количество Sc. В таблице 19 представлен химический состав полученного осадка $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, а на рисунках 56 и 57 его дифрактограмма и фотография, соответственно.

Таблица 19 – Химический состав ГХА, %

Al	Mg	Si	Ca	Ti	Cr	V	Mn	Fe	Zn	Sr	ППП
10,7	0,04	0,9	0,12	0,04	0,29	0,007	0,01	0,1	0,004	0,004	87,88

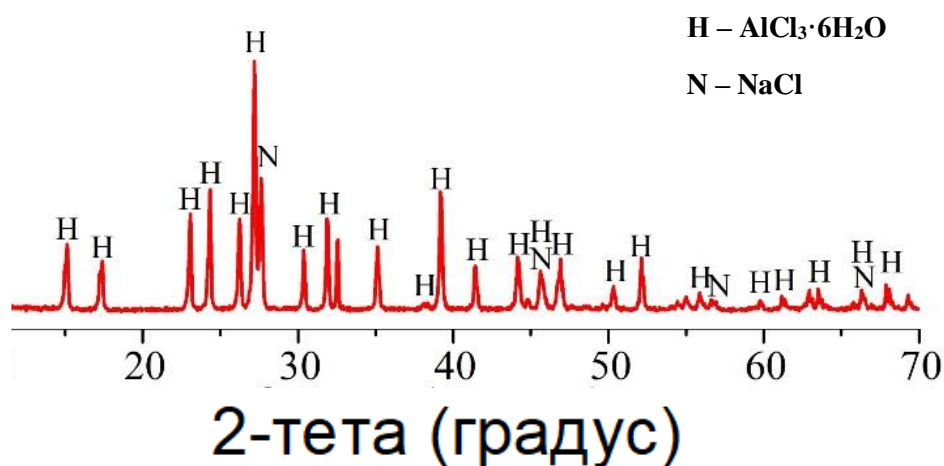


Рисунок 56 – Дифрактограмма полученного ГХА



Рисунок 57 – Фотография полученного ГХА

Как видно из представленных данных, полученный ГХА содержит некоторое количество NaCl, а также примеси Si, Ca и Sr. Для определения оптимальной температуры прокалики изучали поведения осадка в процессе нагрева. На рисунке 58 представлены ТГ-ДСК кривые гексагидрата хлорида алюминия.

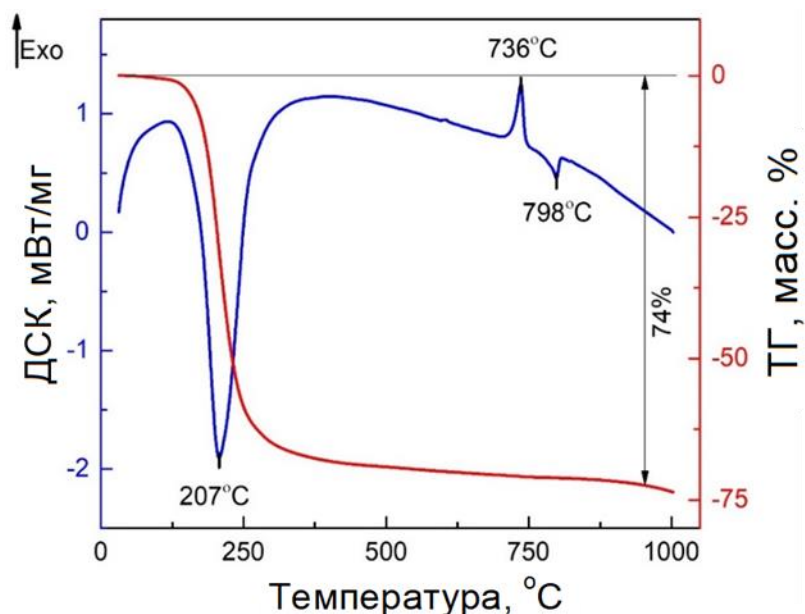


Рисунок 58 – ТГ-ДСК кривые гексагидрата хлорида алюминия

Как видно из термограммы первый эндотермический пик при 207–212 °С связан с разложением $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и образованием аморфного Al_2O_3 [138]. Экзотермические пики при 736 °С и 768 °С отражают переход аморфного Al_2O_3 в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [139], пик при 798 °С, предположительно, соответствует началу плавления NaCl [140]. Таким образом для получения кристаллического $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ необходима температура не менее 768 °С.

Для получения кристаллического глинозема осажденный ГХА после удаления водорастворимых солей прокаливали при 800 °С в течение 60 минут. На рисунке 59 представлены рентгенограмма полученного глинозема, а на рисунках 60 и 61 его микроструктура.

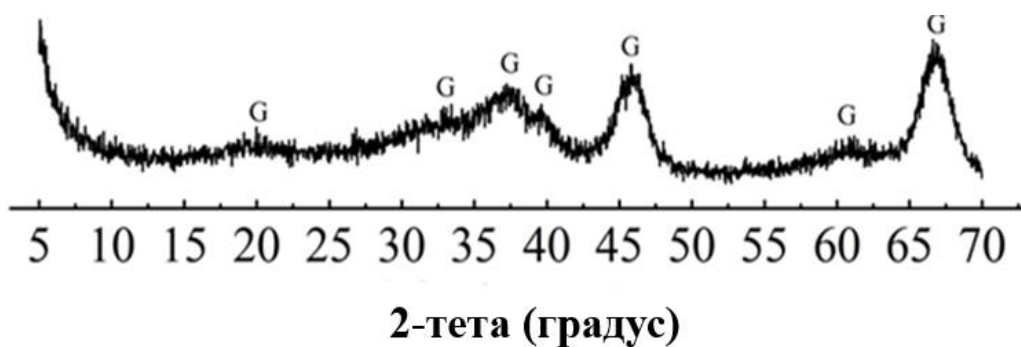


Рисунок 59 – Дифрактограмма полученного глинозема

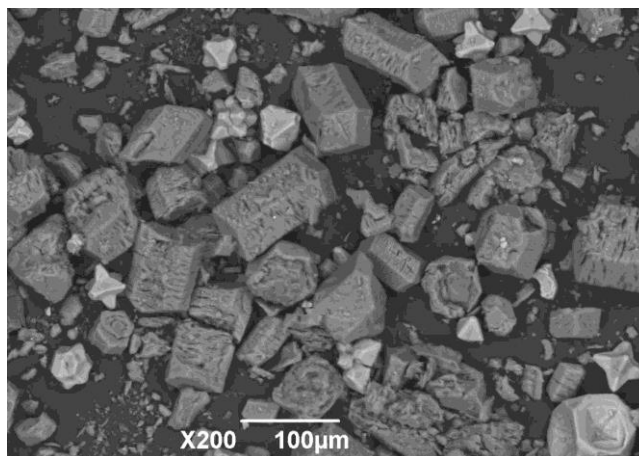


Рисунок 60 – Изображение синтезированного глинозема полученное на растровом электронном микроскопе

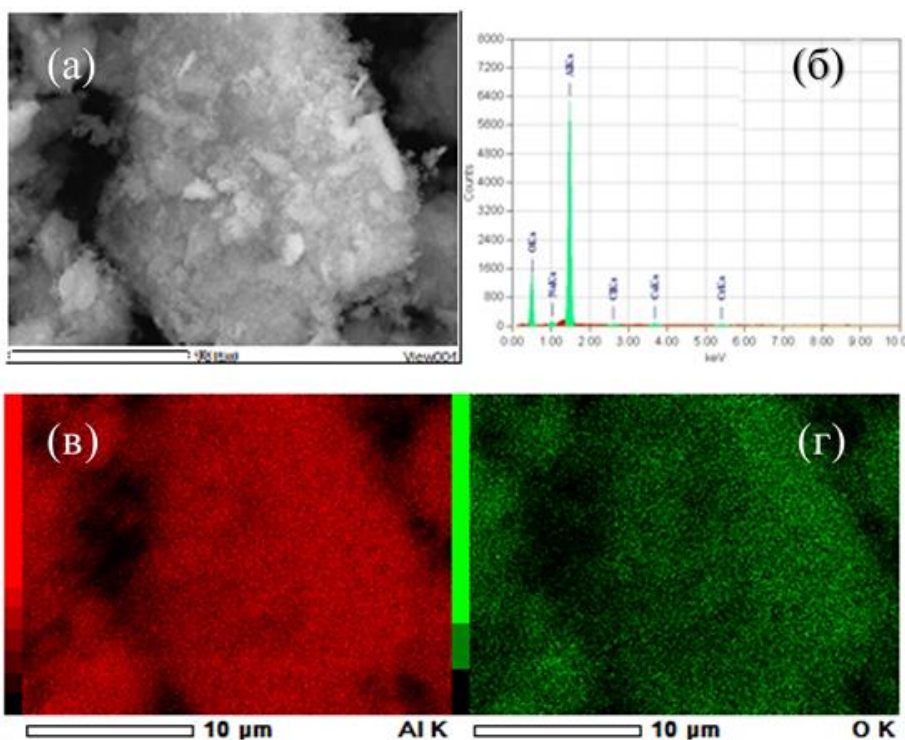


Рисунок 61 – Микроструктура полученного глинозема (а), спектр области изображения (б), распределение алюминия (в) и кислорода (г)

Из рисунков 59–61, можно сделать вывод, что после разложения ГХА образовавшийся порошок представляет собой смесь мелких частиц в основном призматической формы, а также кубической и других форм, что указывает на присутствие в образце различных форм Al_2O_3 . Кристаллы имеют рыхлую, пористую структуру, что связано с процессами удаления влаги и соляной кислоты в ходе нагрева. В таблице 20 представлены химические составы полученного глинозема и нормативные требования к его составу по стандарту РУСАЛа, а также удельная поверхность образца полученного глинозема, определенная методом БЭТ.

Таблица 20 – Химический состав полученного глинозема и требуемый состав согласно стандартам РУСАЛа, %

Элементы	Полученный Al_2O_3	Металлургический глинозем [141]	Черновой глинозем [72]
Al_2O_3	93,0	>98,5	89,37
Na_2O	0,19	<0,1–0,2	-
MgO	0,23	<0,005	1,2
SiO_2	0,86	<0,01	-
CaO	0,35	<0,05	0,48
TiO_2	0,043	<0,001	0,06
V_2O_5	0,043	<0,001	-
Cr_2O_3	1,08	<0,001	-
MnO_2	0,047	<0,001	-
Fe_2O_3	0,57	<0,01	1,69
ZnO	0,012	<0,005	-
$NaCl$	-	-	0,24
KCl	-	-	0,28
Удельная поверхность, m^2/g	50,6	70–80	

Как видно из представленной таблицы, содержание примесей в полученном оксиде алюминия и его удельная поверхность значительно отличаются от требований стандарта, поэтому требуется дополнительная очистка полученного глинозема, которую можно осуществить путем его перекристаллизации в щелочном растворе. Полученный глинозем по содержанию основных примесей можно отнести к черновому глинозему.

Таким образом, исследования показали принципиальную возможность получения глинозема из обезжелезенного красного шлама по солянокислотной технологии.

5.4 Оценка селективного извлечения редкоземельных элементов из растворов автоклавного солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации

В насыщенном растворе после осаждения ГХА содержится значительное количество Sc, поэтому с учетом его стоимости (от 100 тыс. руб. за кг) целесообразно его попутное извлечение. На рисунке 62 представлена схема экстракционного извлечения скандия из насыщенного раствора.

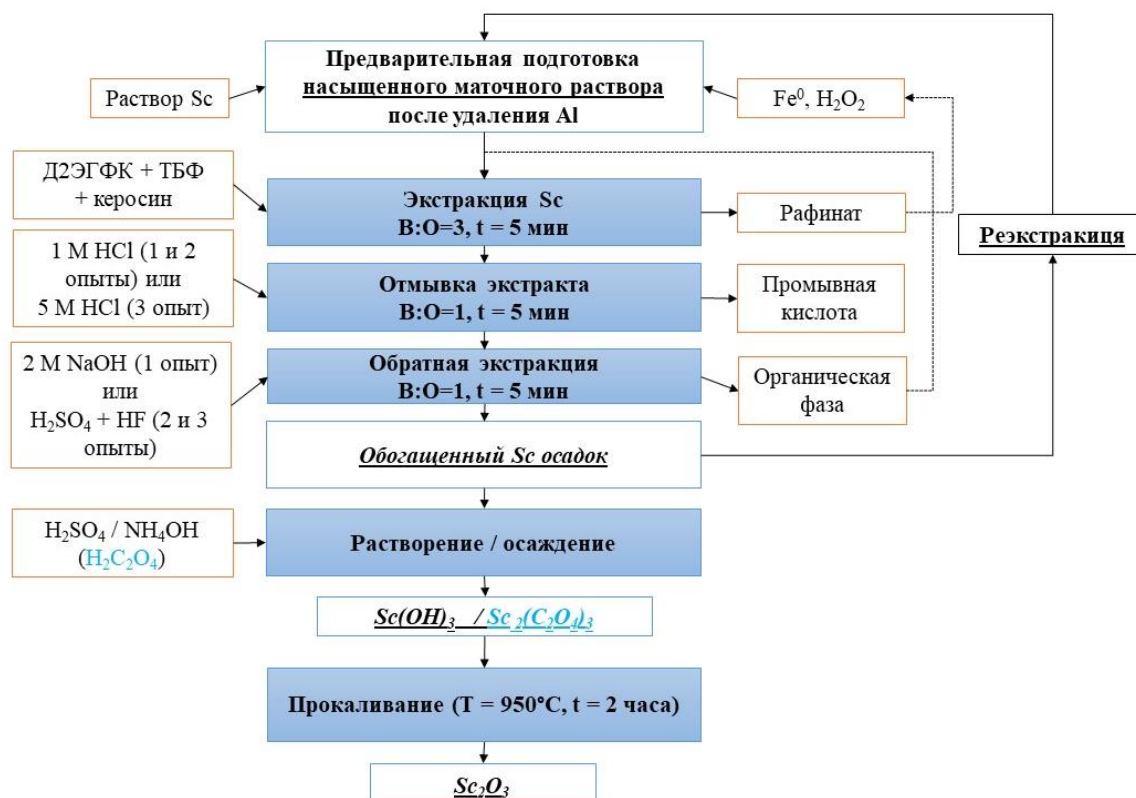


Рисунок 62 – Схема процесса экстракционного извлечения скандия из насыщенного раствора

Схема обработки растворов включала последовательные стадии экстракции смесью Д2ЭГФК+ТБФ в керосине с последующей отмывкой экстракта раствором соляной кислоты и обратной экстракцией растворами

гидроксида натрия или смесью $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HF}$. Также было исследовано влияние растворителя/осадителя на тип получаемого продукта. В результате обработки скандий может быть получен в виде гидроксида или карбоната с последующим получением оксида после прокалки. Более подробно условия экспериментов описаны в главе 2.

На рисунке 63 представлена степень извлечения элементов из насыщенных растворов в резкстракт, промывную кислоту и рафинат.

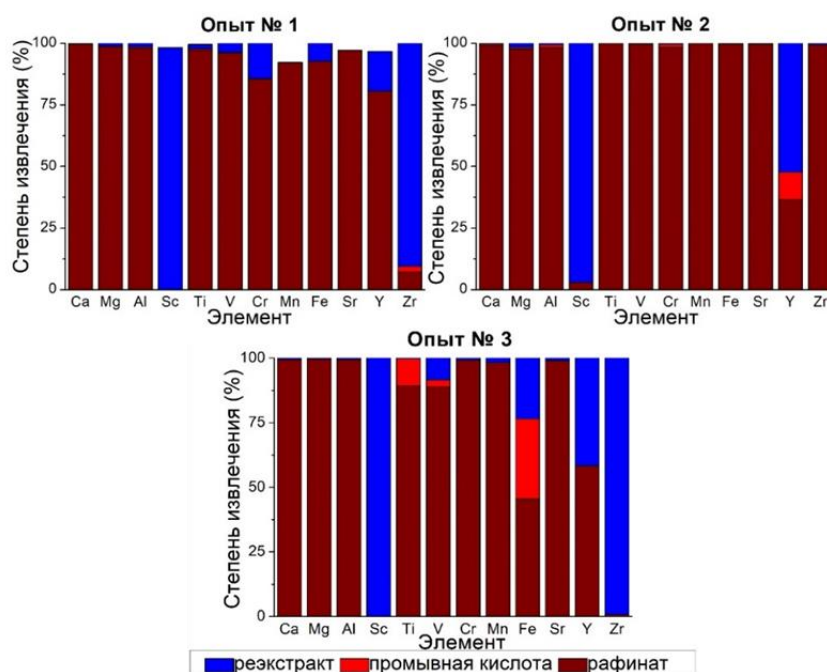


Рисунок 63 – Степень извлечения элементов из насыщенных растворов в резкстракт, промывную кислоту и рафинат

Как следует из гистограммы, практически во всех опытах наблюдали полное извлечение Sc. Наилучший результат – 99,95% Sc был получен в эксперименте 3. Установлено, что поведение иттрия и циркония аналогично скандию, но незначительные извлечения Y и Zr в резкстракт в некоторых экспериментах, вероятно, связаны с их низким содержанием в исходном растворе. Удовлетворительное разделение Fe и Ti обусловлено предварительной обработкой раствора.

В эксперименте 1 скандий резкстрагировали в виде смеси $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$ и $\text{Sc}(\text{OH})_3$ с использованием 2 М NaOH при соотношении O/B = 1. Количество полученной суспензии скандия было недостаточным для разделения

фильтрованием, поэтому его разбавляли серной кислотой. Анализ полученного сернокислотного раствора показал, что V, Cr, Fe, Y и Zr частично вымываются из органической фазы вместе с остатком Sc после щелочной обработки. К сожалению, в этом эксперименте концентрат скандия не был получен непосредственно методом реэкстракции. Следует отметить, что все выделенные металлы при нейтрализации щелочной среды могут образовывать нерастворимые гидроксиды, поэтому после последующего прокаливании может быть получен нечистый оксид скандия. Однако в данном эксперименте их присутствие в растворе, вероятно, связано с относительно высокой ошибкой анализа и их низким исходным содержанием.

В результате подтверждена высокая селективность выбранной экстракционной смеси и параметров экспериментов. Подтверждено схожее поведение иттрия (и циркония) при извлечении смесью Д2ЭГФК-ТБФ. Отделение железа достигается путем перевода его в восстановленную форму до экстракции, а титана комплексованием в присутствии перекиси водорода. Значительное содержание кальция остается в водной фазе в виде взвеси сульфата кальция, поскольку предварительно органическая фаза (ОФ) была обработана серной кислотой, остатки которой и взаимодействуют с образованием CaSO_4 и MgSO_4 . При этом в процессе обработки ОФ соляной кислотой ионы кальция в небольшом количестве вымываются в промывную кислоту, а оставшееся в ОФ количество затем обнаруживается в реэкстракте.

Стоит отметить, что при реэкстракции гидроксидом натрия происходит частичное смешивание белого хлопьевидного осадка с органической фазой. Таким образом, эффективность разделения фаз после процесса реэкстракции снижается с увеличением концентрации NaOH . Малое количество осадка в водной фазе было отделено вместе с водной фазой и переведено путем нейтрализации в сульфатный раствор, который и был проанализирован. Использование высокощелочных растворов при экстракции приводит к значительным потерям органической фазы при образовании солей натрия.

Кроме того, для повторного использования экстрагента необходимо снова проводить его нейтрализацию и сульфатизирование, что также приводит к деградации дорогостоящего Д2ЭГФК.

В опыте 2, скандий реэкстрагировали смесью 0,5 М H_2SO_4 и 25 М HF при соотношении О:В = 1. Фторид скандия в водном растворе реэкстракции получали в виде взвеси, полностью отделить которую не удалось. Для осаждения скандия в виде $\text{Sc}(\text{OH})_3$ раствор суспензии нейтрализовали аммиаком. В результате выпадал рыхлый скандийсодержащий осадок, который легко отделялся фильтрованием, затем его прокалили для получения оксида скандия.

В 3 опыте реэкстракция была начата с использованием смеси щавелевой кислоты и оксалата аммония для осаждения нерастворимого оксалата скандия. В водной фазе наблюдали небольшую опалесценцию, однако содержание скандия в отделенном реэкстракте было очень незначительное. Добавление в нагруженный экстрагент более разбавленной смеси серной и плавиковой кислот привело к образованию эмульсии. При этом между водной и органической фазами сформировалась устойчивая пленка белого осадка, который был отфильтрован через бумажный фильтр, прокален при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и проанализирован. На рисунке 64 представлены дифрактограммы полученных концентратов скандия.

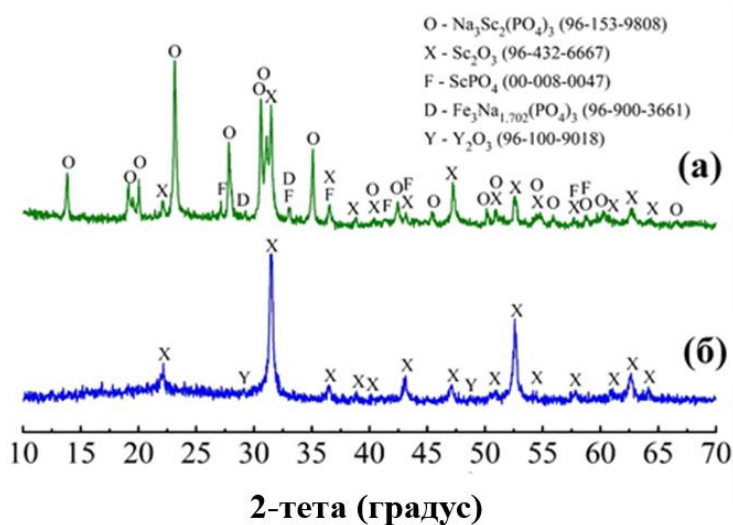


Рисунок 64 – Дифрактограммы концентратов скандия, полученные в опытах № 3 (а) и № 2 (б)

Как видно из рентгенограмм, прокаленный осадок, полученный в эксперименте 3, состоит из смеси оксида и фосфата скандия, а также термостойкого двойного фосфата скандия-натрия $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Напротив концентрат скандия, полученный в эксперименте 2, содержит лишь небольшие примеси оксида иттрия. Химический состав полученного оксида скандия представлен в таблице 21.

Таблица 21 – Химический состав концентрата оксида скандия, %масс

Комп.	Sc_2O_3	CaO	Na_2O	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O
Сод.	91,81	2,17	1,10	1,08	0,20	0,08	0,26	1,10	0,90

В результате экспериментов получен концентрат, содержащий более 91% Sc_2O_3 за счет высокой степени извлечения скандия из органической фазы при использовании смеси кислот в присутствии HF.

Выводы по главе 5:

1) Показано, что при оптимальных условиях выщелачивания хвостов магнитной сепарации полученных без добавок – температуре 180 °С, концентрации кислоты 10%, соотношении Т:Ж = 1:11 и продолжительности выщелачивания 60 мин, в раствор переходит 90% Al, 91% Sc и более 80% других РЗЭ, а TiO_2 и SiO_2 концентрируются в твёрдом остатке. Изучение остатков выщелачивания показало, что алюминий в хвостах магнитной сепарации частично находится в виде труднорастворимой магниевой шпинели, а скандий в основном ассоциирован с перовскитом.

2) Исследован процесс выщелачивания титан-кремниевого остатка 17%-ым раствором NaOH. Показано, что при оптимальных условиях – Т:Ж 1:24 при 85 °С в течение 30 минут в раствор переходит >98% Si. Химический состав полученного в результате выщелачивания остатка показал, что он представляет собой титановый концентрат с содержанием более 41% TiO_2 , в котором титан присутствует, в основном, в форме анатаза, также он содержит более 1% ZrO_2 .

3) Из раствора метасиликата натрия, образованного после выщелачивания титан-кремниевого остатка, получена белая сажа,

соответствующая по своим характеристикам ГОСТ 18307-78. Оптимальные условия процесса – температура 85 °С, pH 7–8, Т:Ж 1:12 выдержка 30 минут.

4) Изучен процесс высаливания гексагидрата хлорида алюминия из алюмохлоридного раствора с получением черного глинозема с содержанием 93% Al_2O_3 и удельной поверхностью 50,6 м²/г. Такой глинозем может быть переработан в процессе Байера с получением глинозема металлургического качества.

5) Проведена оценка селективного извлечения редкоземельных элементов из насыщенного хлоридного раствора после осаждения гексагидрата хлорида алюминия методом экстракции смесью 10% ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (ДЭГФК), 2% трибутилфосфата (ТБФ) и 80% сульфонированного керосина. При использовании последующей реэкстракции смесью $H_2C_2O_4$ и $(NH_4)_2C_2O_4$ получен концентрат оксида скандия, содержащий более 91,81% Sc_2O_3 .

ГЛАВА 6 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЦИКЛИНГА КРАСНОГО ШЛАМА ПО СХЕМЕ ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ – АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

На основе проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки красных шламов, представленная на рисунке 65.

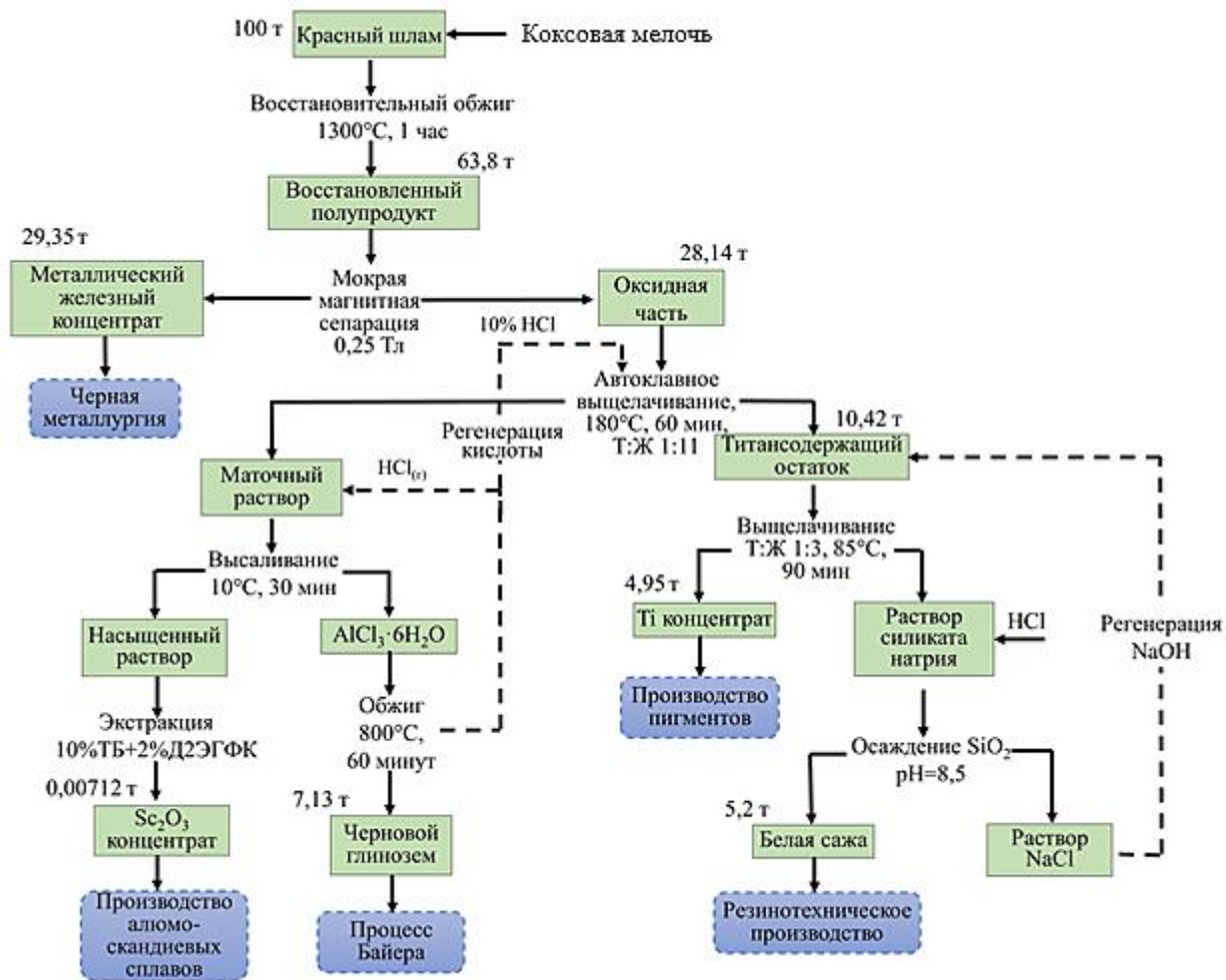


Рисунок 65 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки красных шламов

Согласно разработанной схеме на первой стадии оксиды железа красного шлама восстанавливают коксовой мелочью с получением крицы. Затем ее подвергают размолу и магнитной сепарации. В результате такого передела получают железный концентрат и немагнитные хвосты. На втором этапе хвосты магнитной сепарации выщелачивают соляной кислотой в автоклавных условиях, в результате происходит селективное отделение

алюминия и скандия от титана и кремния. В дальнейшем титан и кремний разделяют путем растворения кремния в щелочном растворе с получением концентрата титана в остатке, а из полученного раствора силиката натрия осаждают аморфный кремнезем (белая сажа) при добавлении соляной кислоты. Из алюмохлоридного раствора, полученного на стадии автоклавного выщелачивания хвостов магнитной сепарации получают ГХА путем высаливания за счет насыщения раствора парами соляной кислоты. После прокалки и промывки водой полученного ГХА получают черновой глинозем. Из насыщенного кислотного раствора полученного после осаждения ГХА путем экстракции извлекают скандий с дальнейшим получением оксида скандия.

Получение железного концентрата

Красный шлам сушат в пресс-фильтрах, затем смешивают вместе с коксовой мелочью в тарельчатых или барабанных грануляторах с получением рудо-угольных окатышей и загружают в печь. Оптимальным восстановительным агрегатом для реализации процесса восстановления является трубчатая вращающаяся печь. По данным [142] общий расход восстановителя в трубчатых печах при получении металлизированного продукта составляет 50-60% от массы загружаемого железорудного материала, при этом примерно 40-45% углерода расходуется на процесс восстановления, 25-30% сгорает, а оставшийся выгружается из печи вместе с продуктом восстановления защищая его от вторичного окисления. Таким образом, с учетом необходимости избытка восстановителя, а также выноса угля в 2% общий расход восстановителя составит 35,01 т на 100 кг красного шлама при использовании коксовой мелочи.

Процесс восстановления осуществляется следующим образом. В трубчатую вращающуюся печь загружаются окатыши красного шлама в смеси с коксовой мелочью и восстанавливаются в печи в течение 60 минут при максимальной температуре в зоне крицеобразования 1300 °С. Коксовая мелочь служит восстановителем и теплоносителем, кроме этого, печь также

обогревается горелками с возможностью использования жидкого и твердого топлива. Продукт восстановления выгружают из печи, охлаждают водой, измельчают до крупности $-0,054$ мм и подвергают мокрой магнитной сепарации при величине магнитной индукции $0,25$ Тл с получением железного концентрата содержащего около 90% Fe и извлечением более 95% и хвостов с высоким содержанием Al, Ti и Sc. Полученный железный концентрат отправляют на конвертерный передел с получением высокофосфористого шлака для использования в сельском хозяйстве.

Получение чернового глинозема

Хвосты магнитной сепарации поступают на участок выщелачивания. Кислотное выщелачивание осуществляется обратным солянокислотным раствором с концентрацией 10% HCl при температуре 180°C в течение 60 минут и Т:Ж $1:11$ в непрерывном режиме. Полученную пульпу фильтруют, раствор отправляют на стадию получения глинозема, а сухой остаток на извлечение кремнезема. При этом растворяется 90% Al и 91% Sc, соответственно, а в остаток переходит более $91,4\%$ Ti и $99,8\%$ Si. Стоит отметить, что возможно снижение отношения Т:Ж до $1:5$ при повышении концентрации кислоты до 20% , однако в этом случае в раствор переходит около 28% Ti, что снижает селективность процесса и может создать трудности при дальнейшем извлечении Sc и Al из-за накопления Ti в обратном растворе.

Алюмохлоридный раствор после солянокислотного выщелачивания насыщают парами соляной кислоты при температуре 10°C в течение 30 минут в результате чего в осадок выпадает гексагидрат хлорида алюминия с извлечением в него более 95% Al, полученный осадок прокаливают при температуре 800°C в течение 60 минут и отправляют на получение металлургического глинозема. Отходящие пары соляной кислоты направляются на стадию высаливания, а обратный раствор на стадию кислотного выщелачивания. Несмотря на использование обратных кислот

ее потери в цикле неизбежны, принимая 5% потерь при переработке 100 т шлама понадобится 6,03 л 35% HCl.

Получение концентрата оксида скандия

При накоплении в оборотном растворе достаточного количества скандия раствор отправляют на его извлечение. Насыщенный раствор доводят до концентрации 1–2 М путем разбавления дистиллированной водой, обрабатывают карбонильным железом и отфильтровывают. Полученный раствор и органическую фазу, предварительно обработанную 0,5 М HCl или H₂SO₄ и содержащую 10 об.% ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК), 2 об.% ТБФ и 88 об.% керосина, смешивают при соотношении фаз водной и органической равном 3:1 и интенсивно встряхивают с последующим отделением рафината от нагруженной органической фазы, которую перед реэкстракцией промывают разбавленной соляной кислотой. Для обратной экстракции добавляют 2 М раствор гидроксида натрия при соотношении О:В = 1:1 и встряхивают с последующим отделением смеси скандий-содержащего осадка и щелочного раствора, которую нейтрализуют 5 М серной кислотой, а затем снова осаждают скандий-содержащий осадок щавелевой кислотой, который прокаливают при температуре 350–400 °С в течение 1 ч и получают концентрат оксида скандия с содержанием более 91% Sc₂O₃. Расход Д2ЭГФК на получение 7,1 кг концентрата скандия составит 2,3 т.

Получение белой сажи и титанового концентрата

Кислотный остаток полученный после автоклавного солянокислотного выщелачивания выщелачивают 10% раствором NaOH с Т:Ж = 1:3 при 85 °С в течение 90 мин. Разделяют полученный раствор и осадок, осадок сушат до постоянной массы с получением концентрата титана содержащего более 41% TiO₂, который после дополнительного обогащения можно использовать для получения пигментного диоксида титана хлорным способом. Маточный раствор нагревают до 85 °С добавляют соляную кислоту до pH 8,5 и выдерживают в течение 30 мин до выпадения осадка аморфного кремнезема.

В дальнейшем можно повысить эффективность технологии за счет получения из раствора силиката натрия вместо белой сажи синтетического волластонита путем обработки раствора обожжённой известью с регенерацией щелочи [143].

Таким образом при переработке 100 т шлама может быть получено 29,35 т железного концентрата, 7,12 кг оксида скандия, 7,13 т черного глинозема, 5,2 т белой сажи. В таблице 22 приведена оценка себестоимости на переработку 100 кг красных шламов Богословского алюминиевого завода по схеме твердофазное восстановление-автоклавное солянокислотное выщелачивание.

Таблица 22 – Оценка возможной выручки при переработке 100 т красных шламов по схеме твердофазное восстановление-автоклавное солянокислотное выщелачивание

Материал/ Энергия	Расход/ Выход ¹	Цена, тыс. руб./ед ²	Затраты/доходы, тыс. руб.
Затраты			
Красный шлам, т	100	0,4	40
Коксовая мелочь, т	35,01	1,5	52,51
HCl (36%), т	6,03	13	78,4
NaOH (50%), т	7,42	15,1	112,04
Д2ЭГФК, т	2,34	190	444,6
Электроэнергия, кВт*час	9069,89	0,005	45,35
Неучтенные расходы, %	15		115,93
Итого, млн руб.			0,89
Доходы			
Железный концентрат (90% Fe), т	29,35	22	645,7
Концентрат оксида скандия	7,12	137,7	980,42

(91,81% Sc_2O_3), кг			
Черновой глинозем (93% Al_2O_3), т	7,13	137,7	219,46
Белая сажа (77% SiO_2), т	5,2	50	260
Снижение платы за размещение красного шлама, т	100	0,836	83,6
Итого, млн руб.			2,19
ВЫРУЧКА, млн руб.			1,3

¹средние цены по предложениям в сети интернет на 10.04.2023

²по экспериментальным данным

³из расчета 83% от цены лома

Как видно из представленной таблицы переработка красных шламов по разработанной схеме может быть экономически эффективной, а выручка при переработке 100 т красного шлама может достигать около 1,3 млн рублей.

Вывод по главе 6:

На основании проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки красных шламов с получением черного глинозема, железного, титанового и скандиевого концентратов, а также белой сажи. Экономическая оценка разработанной схемы показала, что выручка при переработке 100 т красного шлама достигает 1,3 млн рублей

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

На основании проведенных исследований разработаны физико-химические основы комплексной технологии переработки красных шламов Богословского алюминиевого завода по схеме твердофазное восстановление солянокислотное выщелачивание. Основные выводы работы заключаются в следующем:

1) Исследованы основные закономерности твердофазного карботермического восстановления красного шлама в присутствии сульфата натрия. Показано, что железо может быть практически полностью восстановлено при температуре не менее 1150 °С после 30 минут выдержки. Сульфат натрия положительно влияет на этот процесс и при его добавке время восстановления может быть снижено до 20 минут.

2) Исследована кинетика восстановления и роста зерен железа в присутствии сульфат натрия. Показано, что лимитирующей стадией процесса восстановления красного шлама является химическая реакция ($E_a=65,06$ кДж/моль). Добавка сульфата приводит к изменению лимитирующей стадии на комбинацию диффузии газа и химической реакции ($E_a=39,46$ кДж/моль).

3) Установлено положительное влияние сульфата натрия на скорость роста зерен железа в ходе карботермического восстановления и исследована кинетика этого процесса. Получены уравнения для расчета среднего диаметра зерен железа. Исследования фазового состава и микроструктуры восстановленного красного шлама показали, что добавки сульфата натрия улучшают агрегацию частиц железа за счет снижения температуры появления жидкой фазы и формирования легкоплавкого FeS.

4) Показано, что после карботермического восстановления красного шлама при температуре 1300 °С в течение 60 минут методом мокрой магнитной сепарации может быть получен железный концентрат со степенью извлечения 96% и содержанием железа 90%. Добавка сульфата натрия позволяет снизить температуру восстановления до 1150 °С с получением

железного концентрата со степенью извлечения 92% и содержанием железа 76%.

5) Исследован процесс солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации. Показано, что при оптимальных условиях выщелачивания хвостов магнитной сепарации полученных без добавок – температуре 180 °С, концентрации кислоты 10%, соотношении Т:Ж = 1:11 и продолжительности выщелачивания 60 мин, в раствор переходит 90% Al, 91% Sc и более 80% других РЗЭ, а TiO₂ и SiO₂ концентрируются в твёрдом остатке. Изучены фазовый состав и микроструктура остатков выщелачивания, показано что алюминий частично находится в нем виде труднорастворимой магнезиевой шпинели, а скандий в основном ассоциирован с перовскитом.

6) Исследован процесс выщелачивания титан-кремниевого остатка 17%-ым раствором NaOH. Показано, что при оптимальных условиях – Т:Ж 1:12 при 85 °С в течение 30 минут в раствор переходит >98% Si. Изучение химического и фазового составов полученного остатка показало, что он представляет собой титановый концентрат с содержанием более 41,6% TiO₂, в котором титан присутствует, в основном, в форме анатаза, также он содержит более 1% ZrO₂.

7) Из раствора метасиликата натрия, образованного после выщелачивания титан-кремниевого остатка, получена белая сажа, соответствующая по своим характеристикам ГОСТ 18307-78. Оптимальные условия процесса – температура 85 °С, добавка HCl до pH 7–8, выдержка 30 минут.

8) Изучен процесс высаливания гексагидрата хлорида алюминия из алюмохлоридного раствора с получением черного глинозема с содержанием 93% Al₂O₃ и удельной поверхностью 50,6 м²/г. Такой глинозем может быть переработан с получением глинозема металлургического качества.

9) Проведена оценка селективного извлечения редкоземельных элементов из насыщенного хлоридного раствора после осаждения гексагидрата хлорида алюминия методом экстракции смесью 10% ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (ДЭГФК), 2% трибутилфосфата (ТБФ) и 80% сульфонированного керосина. При использовании последующей реэкстракции смесью смесью 0,5 М H_2SO_4 и 25 М HF при соотношении О:В = 1 с последующей нейтрализацией амиаком и прокалкой был получен концентрат оксида скандия, содержащий более 91,81% Sc_2O_3 .

10) Разработана принципиальная замкнутая по соляной кислоте технологическая схема комплексной переработки красных шламов Богословского алюминиевого завода с получением черного глинозема, железного, титанового и скандиевого концентратов, а также белой сажи. Экономическая оценка разработанной схемы показала, что выручка при переработке 100 т красного шлама по этой схеме достигает 1,3 млн рублей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Healy S. Sustainable bauxite residue management guidance // International Aluminium Institute, 2022, P. 92
2. Zhang R. et al. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 189. № 3. P. 827–835.
3. Evans K. The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue // J. Sustain. Metall., 2016. Vol. 2, № 4. P. 316–331.
4. Xue S. G. et al. Industrial wastes applications for alkalinity regulation in bauxite residue: A comprehensive review // J. Cent. South Univ. 2019. Vol. 26, № 2. P. 268–288.
5. Dmitriev A. The Comprehensive Utilisation of Red Mud Utilisation in Blast Furnace // Recovery and Utilization of Metallurgical Solid Waste / Intech Open, 2019.
6. Alam S. et al. Dispersion and Sedimentation Characteristics of Red Mud // Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste. 2018. Vol. 22, № 4. P. 1–10.
7. Mayes W.M. et al. Advances in Understanding Environmental Risks of Red Mud After the Ajka Spill, Hungary // J. Sustain. Metall. 2016. Vol. 2, № 4. P. 332–343.
8. Major tailings dam failure in China's Henan Province [Electronic resource]. URL: <https://watchers.news/2016/08/16/major-tailings-dam-failure-in-china-s-henan-province/> (accessed: 03.08.2021).
9. Norwegian company poisons the Amazon Rainforest and the press keeps silent | by Anna Civolani | Medium [Electronic resource]. URL: <https://medium.com/@annacivolani/why-is-the-press-so-quiet-about-the-norwegian-company-that-consistently-poisons-the-amazon-dfa00d1ed260> (accessed: 03.08.2021).

10. Катастрофа в венгрии - 92 фото [Electronic resource]. URL: <https://bangkokbook.ru/galereya/katastrofa-v-vengrii-92-foto.html> (accessed: 13.07.2023)
11. Gräfe M., Power G., Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108, № 1–2. P. 60–79.
12. Power G., Gräfe M., Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108, № 1–2. P. 33–45.
13. Binnemans K. et al. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review // *J. Clean. Prod.*, 2015. Vol. 99, P. 17–38.
14. Liu Z. et al. Characterization of scandium and gallium in red mud with Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) and Electron Probe Micro-Analysis (EPMA) // *Miner. Eng.* 2018. Vol. 119, № March. P. 263–273.
15. Anawati J., Azimi G. Recovery of scandium from Canadian bauxite residue utilizing acid baking followed by water leaching // *Waste Manag.* 2019. Vol. 95, P. 549–559.
16. Vind J., Vassiliadou V., Panias D. Rare earth elements and scandium mineralogy in bauxite residue. In *Proceedings of the 2nd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference, Athens, Greece, 7–10 May 2018*; pp. 387–389
17. Корнеев В.И. Красные шламы. Свойства, складирование, применение / В.И. Корнеев, А.Г. Сусс, А.И. Цеховой. М.: Металлургия, 1991, 144 с.
18. Angelopoulos P.M., Balomenos E., Taxiarchou M. Thin-Layer modeling and determination of effective moisture diffusivity and activation energy for drying of red mud from filter presses // *J. Sustain. Metall.* 2016. Vol. 2, № 4. P. 344–352.

19. Утков В. А., Николаев С. А., Сизяков В. М. и др. Опыт освоения подготовки и использования отвальных шламов глиноземного производства // *Металлург*. 2008. № 11. с. 60-62.
20. Еремин Н.И., Григорьева Г.Д., Козлов В.М. Разработка технологии комплексной переработки бокситов // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. 1975. №6. с. 166 — 168.
21. Архипов О. А., Волкова П. И., Павлов Ф. Н. Переработка красных шламов на чугун, саморассыпающийся глиноземистый шлак и цемент. // *Цветная металлургия*. 1962. № 20.
22. Гагарина И.М., Мещерякова Н.И., Яковлев Л.С. Производство частично металлизированных окатышей из красных шламов // *Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация»*. 1972. № 19.
23. Утков В.А., Леонтьев Л.И., Матяш В.Г., Киселев В.А., Николаев С. А., Петров С. И. Исследование процессов восстановления окускованного красного шлама. В сб. «Исследование новых процессов и аппаратов в производстве глинозема и попутных продуктов». Ленинград, ВАМИ, 1985.
24. Танутров И.Н, Свиридова М.Н., Савеня А.Н. Новая технология совместной переработки техногенных отходов // *Металлургия цветных металлов*. 2013. № 1. с. 21 – 26
25. Liu X. et al. Characteristic, hazard and iron recovery technology of red mud - A critical review // *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 420, № June. P. 126542.
26. Zhang Q. et al. Review on coal-based reduction and magnetic separation for refractory iron-bearing resources. 2022. Vol. 29, № 12. P. 2087–2105
27. Chun T.J. et al. Preparation of metallic iron powder from red mud by sodium salt roasting and magnetic separation // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2014. Vol. 53, №. 2. P. 183 – 189.

28. Zhu D. et al. Recovery of iron from high-iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt // *Journal of Iron and Steel Research International*. 2012. Vol. 19, №. 8. P. 1 – 5.
29. Rao M. et al. Iron recovery from red mud by reduction roasting-magnetic separation // *Miner. Met. Mater. Ser.* 2016. № 210869. P. 125–130.
30. Li G. et al. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. Vol. 280, P. 774 – 780.
31. Huang Z.C. et al. Reduction of iron oxides of red mud reinforced by Na_2CO_3 and CaF_2 // *Journal of Central South University (science and technology)*. 2010. Vol. 41, №. 3. P. 838 – 844
32. Liu W., Yang J., Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 161, № 1. P. 474–478.
33. Пат. 2441927 RU. Способ переработки шламов глиноземного производства / Е.А. Анциферов, И.М. Щадов, К.С. Елкин. и др.; заявл. 15.03. 2010; опубл.10.02.2012. Бюлл. № 14.
34. Пат. 2479648 RU. Способ пирометаллургической переработки красных шламов / Голубев А.А., Гудим Ю.А.; заявл. 07.11. 2011; опубл. 20.04.2013
35. Pat. 0113925 A1 US. Method and system for processing red mud / Philippe K., Perry D. 2011.
36. Balomenos E., Kastritis D., Panias D. etc. The Enxal bauxite residue treatment process: industrial scale pilot plant results // Chapter in Book: *Light Metals*. TMS. 2014. P. 143 – 147.
37. Ning G. et al. Large-Scale Consumption and Zero-Waste Recycling Method of Red Mud in Steel Making Process // *Minerals*. 2018. Vol. 8, № 3. P. 102.

38. Borra C.R. et al. Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery // *J. Sustain. Metall.* 2016. Vol. 2, № 1. P. 28–37.
39. Kaußen F.M., Friedrich B. Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue (“red mud”) in different alkaline processes optimized for aluminum recovery // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 176, P. 49–61.
40. Hu J.B. et al. The exploration on synthesis of calcium aluminate and fe-si alloys using red mud and aluminum dross // *Adv. Mater. Res.* 2010. Vol. 97–101, P. 1104–1108.
41. Пат. 2086659 RU. Способ переработки железоглиноземистого сырья / С.П. Буркин, Ю.Н. Логинов и др., заявл. 03.09.1993; опубл. 10.08.1997. Бюл. № 22.
42. Танутров И.Н, Свиридова М.Н., Савеня А.Н. Новая технология совместной переработки техногенных отходов // *Металлургия цветных металлов*. 2013. № 1. С. 21 – 26
43. He A., Zeng J. Direct preparation of low Ni-Cr alloy cast iron from red mud and laterite nickel ore // *Mater. Des.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 115. P. 433–440.
44. В. А. Роменец, В. С. Валавин, А. Б. Усачев и другие. Процесс Ромелт, М.: МИСиС, Из-во «Руда и Металлы», 2005, с. 400.
45. Гудим Ю.А., Голубев А.А. Эффективные способы утилизации отходов металлургического производства Урала // *Экология и промышленность России*. 2008. № 12. С. 4 – 8.
46. СВАЛКЕ - железное «нет»! [Электронный ресурс]. URL: <https://up74.ru/articles/obshchestvo/25548/> (accessed: 15.06.2022)
47. Пат. 2479648 RU. Способ пирометаллургической переработки красных шламов / Голубев А.А., Гудим Ю.А.
48. Mukherjee P.S. et al. Production of pig iron from NALCO redmud by application of plasma smelting technology // Chapter in Book: *Light Metals*. TMS. 2012. P. 99 – 103.

49. Bhoi B., Behera P.R., Mishra C.R. Production of green steel from red mud: A novel concept // TMS Annu. Meet. 2015. Vol. 2015-March. P. 19–26.
50. 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. Vol. 45, № 3. P. 249–259.
51. Liu Z., Li H., Zhao Z. Selective recovery of scandium from sulfating roasting red mud by water leaching // In Rare Metal Technology. 2017. P. 255–264
52. Bayca S.U., Kisik H. Optimization of leaching parameters of aluminum hydroxide extraction from bauxite waste using the taguchi method // Environ. Prog. Sustain. Energy. 2018. Vol. 37, № 1. P. 196–202.
53. Zhong L., Zhang Y., Zhang Y. Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild hydro-chemical process // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 172, № 2–3. P. 1629–1634.
54. Vaylert A. V. et al. Autoclave hydrometallurgical processing of alumina production red mud // Tsvetnye Met. 2014. № 3. P. 27–31.
55. А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер. Производство глинозема. 2-е изд, М.: Металлургия, 1978, 344 с.
56. Meher S.N., Rout A., Padhi B.K. Extraction of alumina from red mud by divalent alkaline earth metal soda ash sinter process // Light Met. 2011. P. 231–236.
57. Anisonyan K.G. et al. An investigation of a single-stage red mud reducing roasting process with the cast iron and aluminate slag production // Non-ferrous Met. 2018. №. 1. P. 18–23
58. Gao F. et al. Comprehensive recovery of iron and aluminum from ordinary bayer red mud by reductive sintering–magnetic separation–digesting process // JOM. 2019, Vol. 71, P. 2936–2943.
59. Hodge H. et al. Bauxite residue sinter leach process – phases formation, reaction pathways and kinetics kinetics // Miner. Process. Extr. Metall. 2019. P. 1–13.

60. Wai P. et al. Sintering optimisation and recovery of aluminum and sodium from greek bauxite residue // *Minerals*. 2019, Vol. 9, P. 571.
61. Meher S.N., Padhi B. A novel method for extraction of alumina from red mud by divalent alkaline earth metal oxide and soda ash sinter process // *Int. J. Environ. Waste Manag.* 2014. Vol. 13, № 3. P. 231.
62. Karimi Z., Allahverdi A., Mahinroosta M. Treatment of Red Mud Using Mineral Acids for Metals Recovery. In *Proceedings of the Iran International Aluminium Conference (IIAC2018)*, Tehran, Iran, 24–25 April 2018.
63. Reid S. et al. Technospheric mining of rare earth elements from bauxite residue (red mud): process optimization, kinetic investigation, and microwave pretreatment // *Sci. Rep.*, 2017. Vol. 7, № 1. P. 1–9.
64. Lim K., Shon B. Metal Components (Fe , Al , and Ti) recovery from red mud by sulfuric acid leaching assisted with ultrasonic waves. 2015. Vol. 5, № 2. P. 25–32.
65. Ochsenkuehn-Petropoulou M. et al. Efficiency of sulfuric acid on selective scandium leachability from bauxite residue // *Metals (Basel)*. 2018. Vol. 8, № 11. P. 915.
66. Agatzini-Leonardou S. et al. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 157, № 2–3. P. 579–586.
67. Lymperopoulou T., Georgiou P., Tsakanika L. Optimizing conditions for scandium extraction from bauxite residue using taguchi methodology // *Minerals*. 2019, Vol. 9, P. 236.
68. Upendra S. et al. studies on beneficiation and leaching characteristics of rare earth elements in indian red mud // *Russ. J. Non-Ferrous Met.* 2019. Vol. 60, № 4. P. 335–340.
69. Kashcheev I.D. et al. New possibilities for an acid method of preparing aluminum oxide 1 // *Refract. Ind. Ceram.* 2014. Vol. 55, № 2. P. 87–92.
70. Shoppert A.A., Loginova I.V. Red mud as an additional source of titanium raw materials // *KnE Mater. Sci.* 2017. Vol. 2, № 2. P. 150.

71. Boudreault R. et al. Processes for Treating red Mud. U.S. Patent US20150275330, 1 October 2015.
72. Участок производства глинозема из каолинового сырья. Проектная документация. Пояснительная записка. № 456.00218.300.00.2.4–ПЗ / Санкт-Петербург: АО "Русал ВАМИ". 2019. Том 1. 57 с.
73. Сабирзянов Н. А., Яценко С. П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита / Н. А. Сабирзянов, С. П. Яценко. Е.: Уро РАН. 2006. 385 с.
74. Pasechnik L.A. et al. Synthesis and crystal structure of 3R and 1T' polytypes of $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 255, P. 50–60.
75. Meng F. et al. Recovery of scandium from bauxite residue by selective sulfation roasting with concentrated sulfuric acid and leaching // JOM. 2019. Vol. 72, P. 816–822
76. Narayanan R.P., Kazantzis N.K., Emmert M.H. Selective process steps for the recovery of scandium from jamaican bauxite residue (red mud) // ACS Sustain. Chem. Eng. 2018. Vol. 6, № 1. P. 1478–1488.
77. Yang Y. et al. Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 157. P. 239–245.
78. Yang Y. et al. Iron recovery from the leached solution of red mud through the application of oxalic acid // Int. J. Miner. Process., 2016. Vol. 157. P. 145–151.
79. Yu Z.L. et al. Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance // Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed). 2012, Vol. 22, P. 456–460.
80. Ujaczki É. et al. Recovery of gallium from bauxite residue using combined oxalic acid leaching with adsorption onto zeolite HY // J. Sustain. Metall. 2019. Vol. 5, № 2. P. 262–274.
81. Bogomazov, A.V. Senyuta, A.S. Method for the Acid Treatment of Red Mud. Russian Patent RU0002544725, 20 March 2015

82. Atalay Kalsen T.S. et al. Chemical composition simplification of the seydişehir (Konya, Turkey) alumina plant waste // *J. Sustain. Metall.* 2019. Vol. 5, № 4. P. 482–496.
83. Tanvar H., Mishra B. Comprehensive utilization of bauxite residue for simultaneous recovery of base metals and critical elements // *Sustain. Mater. Technol.* 2022. Vol. 33, № Sep. P. e00466.
84. Davris P. et al. Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid // *Hydrometallurgy*. Elsevier B.V., 2016. Vol. 164. P. 125–135.
85. Bonomi C. et al. Scandium and titanium recovery from bauxite residue by direct leaching with a brønsted acidic ionic liquid // *Metals (Basel)*. 2018. Vol. 8, № 10. P. 834.
86. Bonomi C. et al. Ionometallurgical leaching process of bauxite residue : a comparison between hydrophilic and hydrophobic ionic liquids // *Proc. 35th Int. ICSOBA Conf. Hamburg, Ger. 2 – 5 Oct. 2017.* № 636876. P. 1–8.
87. Sethurajan M., Van Hullebusch E.D., Nancharaiah Y. V. Biotechnology in the management and resource recovery from metal bearing solid wastes: recent advances // *J. Environ. Manage.* 2018. Vol. 211. P. 138–153.
88. Qu Y. et al. Bioleaching of heavy metals from red mud using *Aspergillus niger* // *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 136. P. 71–77.
89. Vakilchap F., Mousavi S.M., Shojaosadati S.A. Role of *Aspergillus niger* in recovery enhancement of valuable metals from produced red mud in Bayer process // *Bioresour. Technol.* 2016. Vol. 218. P. 991–998.
90. Qu Y. et al. Leaching of valuable metals from red mud via batch and continuous processes by using fungi // *Miner. Eng.* 2015. Vol. 81. P. 1–4.
91. Qu Y., Lian B. Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10 // *Bioresour. Technol.* 2013. Vol. 136. P. 16–23.
92. Čížková M. et al. Bio-mining of lanthanides from red mud by green microalgae // *Molecules*. 2019. Vol. 24, P. 1356

93. Qu Y. et al. Bioleaching of major, rare earth, and radioactive elements from red mud by using indigenous chemoheterotrophic bacterium *Acetobacter* sp. // *Minerals*. 2019. Vol. 9, № 2.

94. Pollmann K. et al. Bio-recycling of metals: recycling of technical products using biological applications // *Biotechnol. Adv.* 2018. Vol. 36, № 4. P. 1048–1062.

95. Архипов О.А. Полупромышленные испытания технологической схемы комплексной переработки красных шламов. В сб. «Комплексн. переработка пол и мет. сырья». «Металлургия», М. 1965.

96. Кудинов Б.З., Бычин А.И., Леонтьев Л.И., Киселев В. А., Фетисов В.Б. Полупромышленные испытания схемы металлургической переработки красных шламов во вращающихся печах. «Цветные металлы», 1967, № 1.46.

97. Еремин Н.И. Способы комплексной переработки красных шламов с получением металлического железа. В кн.: «Комплексное использование бокситов. Материалы совещ. специалистов ВАМИ-ФКИ в г. Будапешт 25-27 сентября 1970». Будапешт, 1972.

98. Бычин А.И., Кудинов Б.З. Перспективы комплексной металлургической переработки красных шламов // *Цветные металлы*. 1963, №2.

99. Л. И. Леонтьев, И.А. Ватолин, С.В. Шаврин, И.С. Шумаков, «Пирометаллургическая переработка комплексных руд, М.: Metallurgy, 1997. 432 с.

100. F. Kaussen, I. A. Sofras, B. Friedrich. Carbothermic reduction of red mud in an EAF and subsequent recovery of aluminium from the slag by pressure leaching in caustic solution, Bauxite Residue Valorisation and Best Practices, Belgium, Leven, 5-7.10.2015

101. Pat. 204216 US. Method for processing of red mud / L. Kapolyi, F. Lazar, B. Galauner etc. 1971.

102. Erçağ 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. Vol. 70, № 3. P. 241–246.
103. Alkan G. et al. Conditioning of red mud for subsequent titanium and scandium recovery - a conceptual design study // *World Metall. - ERZMETALL.* 2017. Vol. 70, № 2. P.5-12.
104. Kaußen F., Friedrich B. Reductive smelting of red mud for iron recovery // *Chemie-Ingenieur-Technik.* 2015. Vol. 87, № 11. P. 1535–1542.
105. Yagmurlu B. et al. Combined saf smelting and hydrometallurgical treatment of bauxite residue for enhanced valuable metal recovery. *Travaux 46, Proceedings of 35th International ICSOBA Conference, Hamburg, Germany, 2 – 5 October, 2017.* P. 587-594
106. Borra C.R. et al. Recovery of rare earths and major metals from bauxite residue (red mud) by alkali roasting, smelting, and leaching // *J. Sustain. Metall.* 2016. Vol. 3, № 2. P. 393–404.
107. Г. Н. Кожевников, А. Г. Водопьянов, В. А. Паньков, Б. П. Кузьмин. Совместная комплексная переработка бокситов и красных шламов // *Цветные металлы.* 2013, № 12, С.36-39.
108. Deng B. et al. Effects of reductive roasting with sodium salts on leaching behavior of non-ferrous elements in bauxite ore residue // *In Light Metals 2018; Martin, O., Ed.; Springer: Cham, Switzerland, 2018; pp. 157–164.*
109. Deng B. et al. Enrichment of Sc_2O_3 and TiO_2 from bauxite ore residues // *J. Hazard. Mater.* 2017. Vol. 331, № November. P. 71–80.
110. Jiang M. et al. Mechanism of sodium sulfate in promoting selective reduction of nickel laterite ore during reduction roasting process // *International Journal of Mineral Processing.* 2013. Vol. 123. P. 32–38.
111. Dishwar R.K., Sinha O.P. Effect of basicity on the activation energy during reduction of highly fluxed iron ore pellets // *Fuel.* 2021. Vol. 296, № December 2020. P. 120640.

112. Sun Y. et al. Thermogravimetric study of coal-based reduction of oolitic iron ore: Kinetics and mechanisms // *Int. J. Miner. Process.* 2015. Vol. 143. P. 87–97.
113. Li S. et al. Reduction behavior and direct reduction kinetics of red mud-biomass composite pellets // *J. Sustain. Metall.* 2021. Vol. 7, № 1. P. 126–135.
114. Gao P. et al. Reduction kinetics and microscopic properties transformation of boron-bearing iron concentrate–carbon-mixed pellets // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2020. Vol. 41, № 3. P. 162–170.
115. Roberto I.C., de Mancilha I.M., Sato S. Influence of Na_2CO_3 as additive on direct reduction of boron-bearing magnetite concentrate // *Bioprocess Eng.* 1999. Vol. 21, № 6. P. 0505.
116. Кузьмин Е. В. Основы горного дела: учеб. для вузов // Е. В. Кузьмин, М. М. Хайрутдинов, Д. К. Зенько - М.: ООО АртПРИНТ+, 2007. 427 с.
117. Sun Y. et al. Growth kinetics of metallic iron phase in coal-based reduction of oolitic iron ore // *ISIJ Int.* 2016. Vol. 56, № 10. P. 1697–1704.
118. Zhang L. et al. Growth behavior of iron grains during deep reduction of copper slag // *Powder Technol.* 2020. Vol. 367. P. 157–162.
119. ГОСТ 1414-75. БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА. Прокат из конструкционной стали высокой обрабатываемости резанием // Межгосударственный стандарт. Москва: Стандартинформ.
120. Буланов. В.Я. Ухов В.Ф. Получение железных порошков из природно-легированного сырья. Физико-химические основы // В.Я. Буланов, В.Ф. Ухов. М.: Наука. 1978. 52 с.
121. Кунаев А. М., Сухарников Ю. И. Пирометаллургическая переработка редкометального фосфор-содержащего сырья // А. М. Кунаев, Ю. И. Сухарников. Алма-Ата: Наука КазССР, 1987. 248 с.

122. Rivera R.M. et al. Selective rare earth element extraction using high-pressure acid leaching of slags arising from the smelting of bauxite residue // *Hydrometallurgy*. 2019. Vol. 184, № December 2018. P. 162–174.
123. Falayi T. Ntuli F. Ndubisi F. Kinetic and thermodynamic parameters of silica leaching from Camden power station fly ash. In *Proceedings of the 4th NAUN International Conference on Energy Systems, Environment, Entrepreneurship and Innovation (ICESEEI'15)*, Dubai, United Arab Emirates, 22–24 February 2015, P. 241–248.
124. Han J. et al. A clean process to prepare high-quality acid-soluble titanium slag from titanium middling ore // *Minerals*. 2019. Vol. 9, № 8.
125. Deng B. et al. Selectively leaching the iron-removed bauxite residues with phosphoric acid for enrichment of rare earth elements // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 227, № May. P. 115714.
126. Wajima T. Effects of step-wise acid leaching with HCl on synthesis of zeolitic materials from paper sludge ash // *Minerals*, Vol. 10, №. 5, P. 402.
127. Rivera R.M. et al. Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching // *Miner. Eng.* 2018. Vol. 119, № 636876. P. 82–92.
128. Yu W. et al. Effect of sodium borate on the preparation of tin from titanomagnetite concentrates by carbothermic reduction – magnetic separation and acid leaching process // *Minerals*. 2019. Vol. 9, № 11. P. 675.
129. Zhao Y. et al. Effective aluminum extraction using pressure leaching of bauxite reaction residue from coagulant industry and leaching kinetics study // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9, Issue 2, № April. P. 104770
130. Digne M. et al. Structure and stability of aluminum hydroxides: A theoretical study // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106. P. 5155–5162.
131. Shrivastava O.P. et al. Solid state synthesis and structural refinement of polycrystalline $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ ceramic powder // *Bull. Mater. Sci.* 2004. Vol. 27, P. 121–126.

132. Steijns M. et al. The mechanism of the catalytic oxidation of hydrogen sulfide. II. Kinetics and mechanism of hydrogen sulfide oxidation catalyzed by sulfur // *J. Catal.* 1976. Vol. 42, № 1. P. 87–95.
133. Kshumaneva E.S. et al. Behavior of sulfides of nonferrous metals in hydrochloric-acid leaching of residues formed in synthesis of carbonyl nickel // *Russ. J. Appl. Chem.* 2005. Vol. 78, № 2. P. 178–183.
134. Huang F. et al. Selective recovery of valuable metals from nickel converter slag at elevated temperature with sulfuric acid solution // *Sep. Purif. Technol.* 2015, Vol. 156, P. 572–581.
135. Vind J. et al. Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue // *Miner. Eng.* 2018. Vol.123, P. 35–48.
136. Sadykhov G.B. Fundamental problems and prospects for the use of titanium raw materials in Russia // *Izv. Ferr. Metall.* 2020. Vol. 63, № 3–4. P. 178–194.
137. Zhao Y. et al. Silica extraction from bauxite reaction residue and synthesis water glass // *Green Process. Synth.* 2021. Vol. 10, № 1. P. 268–283.
138. Ivanov V. V. et al. Thermolysis of acidic aluminum chloride solution and its products // *Ceram. Int.* Elsevier, 2013. Vol. 39, № 4. P. 3843–3848.
139. Yang Y. et al. Thermodynamics of the decomposition of aluminum chloride hexahydrate to prepare alumina // *J. Mater. Res. Technol.* The Author(s), 2021. Vol. 15. P. 6640–6646.
140. Anwar J., Frenkel D., Noro M.G. Calculation of the melting point of NaCl by molecular simulation // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 118, № 2. P. 728–735.
141. Suss A. et al. The quality of alumina produced by the hydrochloric acid process and potential for improvement // *The International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium.* 2015.
142. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. *Металлургия железа. Учебник для вузов* // Ю.С. Юсфин, Н.Ф. Пашков М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. 464 с.

143. Заблочкая Ю.В. Автоклавное обескремнивание лейкоксенового концентрата гидроксидом кальция с получением искусственного рутила: дис. канд. техн. наук: 05.16.02 / Ю.В. Заблочкая. Москва. 2015. 136 с.