

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КРИВОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ГІРНИЧО-МЕТАЛУРГІЙНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МЕТАЛУРГІЇ ЧОРНИХ МЕТАЛІВ І ЛИВАРНОГО ВИРОБНИЦТВА

**ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА**  
**до випускної атестаційної роботи бакалавра**

**зі спеціальності 136 – Металургія**

**«АНАЛІТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНОЇ  
ПЕРЕРОБКИ ЧЕРВОНИХ ШЛАМІВ»**

Виконав:

Студент групи МТ 20-1

\_\_\_\_\_ Ярослав МАЛИЙ

Керівник кваліфікаційної роботи

\_\_\_\_\_ Тетяна ЯРОШ

Нормоконтролер

\_\_\_\_\_ Тетяна ЯРОШ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Сергій САВЕЛЬЄВ

Кривий Ріг  
2024 р.

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до бакалаврської роботи на тему «Аналітичне дослідження гідрометалургійної переробки червоних шламів» складається з: сторінок., рис., табл., літературних джерел.

Об'єкт роботи – червоний шлам, що утворюється в процесі виробництва оксиду алюмінію за методом Байєра.

Мета роботи – проаналізувати існуючі способи гідрометалургійної переробки червоного шламу та обрати найбільш технічно та економічно доцільний для застосування на території України.

В роботі розглянута достатня кількість способів переробки червоного шламу для вибору найбільш доцільного способу спираючись на схожість хімічного складу шламу та можливості забезпечення ресурсами для вилуговування(лугом чи кислотою).

Ключові слова: ЧЕРВОНИЙ ШЛАМ, ГІДРОМЕТАЛУРГІЯ, АЛЮМІНІЙ, АВТОКЛАВ, СПОСІБ БАЙЄРА, ВИЛУЧЕННЯ, РОЗЧИН, ЛУГ, КИСЛОТА, ТЕМПЕРАТУРА.

## ВСТУП

Алюміній - це метал, який має низьку вагу та є парамагнітним, має сріблясто-білий колір і добре піддається формуванню, литтю та обробці. Він володіє високою теплопровідністю та електропровідністю, а також відмінною стійкістю до корозії завдяки швидкому утворенню міцних оксидних плівок, які захищають його поверхню від подальшої реакції з оточуючим середовищем.

За масштабами виробництва та споживання алюміній посідає перше місце серед підгалузей кольорової металургії, а серед галузей металургії за обсягом поступається лише виробництву сталі.

Боксит є основною мінеральною сировиною для алюмінієвої промисловості. Його запаси у світі розподілені дуже нерівномірно та обмежені. У світі існує сім районів з запасами бокситів:

Західна та Центральна Африка (основні поклади у Гвінеї); Південна Америка (Бразилія, Венесуела, Суринам, Гайана); Карибський регіон (Ямайка); Океанія та південь Азії (Австралія, Індія); Китай; Середземномор'я (Греція та Туреччина); Урал (Росія).

За даними Геологічної служби США світові ресурси бокситів оцінюються в 55-75 млрд т, які розподіляються між окремими регіонами наступним чином: Африка - 32%, Океанія - 23%, Південна Америка і країни Карибського басейну - 21%, Азія - 18%, інші регіони - 6%.

Алюміній утворює сильний хімічний зв'язок із киснем. На відміну від інших металів, відновлення алюмінію з природних оксидів і алюмосилікатів є складнішим через його високу реакційну здатність та високу температуру плавлення руд, таких як боксити та корунди.

Звичайний метод відновлення металу шляхом випалу оксиду з вуглецем, як у випадку металургійного процесу відновлення заліза, неможливий, оскільки спорідненість алюмінію до кисню вища, ніж у вуглецю.

Алюміній високої чистоти, що перевищує 99%, виробляють у промисловості через два послідовні процеси. Спочатку застосовується процес Байера для отримання оксиду алюмінію, після чого використовується метод Холла-Еру для електролітичної редукції, що дозволяє отримати чистий алюміній.

Однією з важливих проблем, що потребує уваги, є червоний шлам, що утворюється в першому процесі виробництва алюмінію методом Байера. Він є токсичним і важко утилізованим відходом, який накопичується у великих обсягах і становить загрозу для навколишнього середовища.

Ця дипломна робота полягає у вивченні існуючих та перспективних методів переробки червоних шлаків, визначенні їх переваг та недоліків, а також у розробці рекомендацій щодо впровадження найбільш ефективних технологій у практику. Особлива увага приділятиметься інноваційним методам, що дозволяють не лише зменшити обсяги відходів, але й отримати корисні продукти, які можуть бути використані в різних галузях промисловості.

# 1. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Процес Байєра є циклічним процесом вилучення глинозему з бокситу. Даний процес є вискоєфективним і вибірконим гідрометалургійним видобуванням і відділенням глинозему. Схему отримання глинозему автоклавним способом зображено на рис. 1.

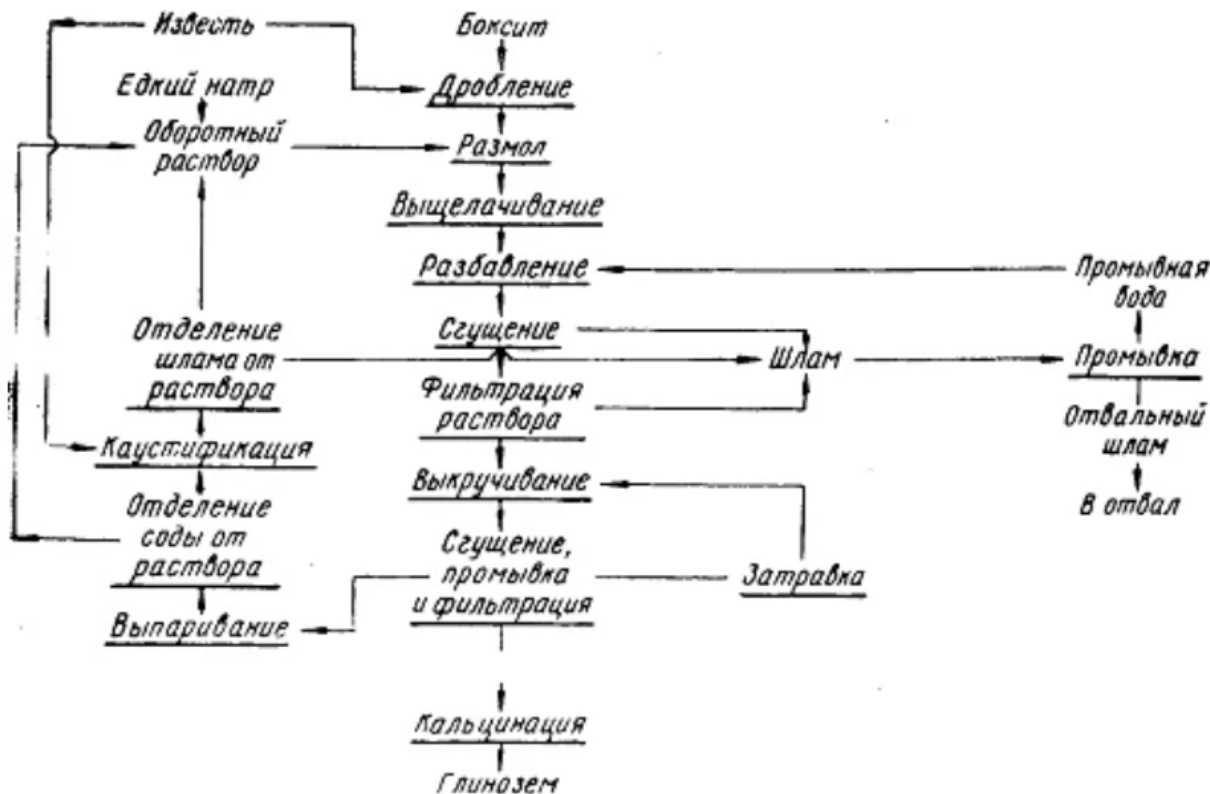


Рис.1. Спрощена технологічна схема виробництва глинозему за способом Байєра (автоклавного)

Великі шматки бокситу, що надходить з копалень, піддають спочатку дробленню, а потім мокрому розмелу в кульових млинах. У кульові млини подають боксит, їдкий луг та оборотний розчин. Іноді до бокситу додають трохи вапна для полегшення їх розкриття.

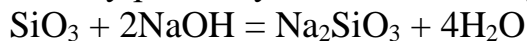
Суміш подрібненого бокситу та оборотного розчину (сиру пульпу) направляють на одну з основних операцій, звану вилуговуванням або варінням бокситу. Призначення цієї операції - розчинити окис алюмінію, що міститься в бокситі, уникнувши переведення в розчин інших складових бокситу (кремнезему, оксидів заліза та ін.).

Вилужування характеризується наступними основними процесами. Гідрати окису алюмінію, взаємодіючи з їдким натром під час перемішування при температурі вище 100°, утворюється розчин алюмінату натрію:



Інші компоненти, наприклад, оксиди заліза та титану та кремнезем у формі силікату натрію-алюмінію, не розчиняються. Ця нерозчинена фракція називається **червоний шлам**, червоний колір надає залізо. Фракція фільтрується та видаляється.

Кремнезем, що міститься в бокситах, частково реагує з їдким натром і переходить у розчин у вигляді силікату натрію:



Останній, взаємодіючи з розчином алюмінату натрію, утворює нерозчинний натрієвий алюмосилікат за реакцією:



Ця реакція сприяє очищенню розчину від дуже небажаної домішки — кремнезему, але призводить до втрат їдкого натру і вже одержаного в розчин окису алюмінію. У зв'язку з цим автоклавний спосіб економічно доцільно застосовувати лише для переробки бокситів, що містять порівняно невелику кількість кремнезему.

Деякі сполуки титану, присутні в бокситах у кількості 1—2%, хоч і взаємодіють із лугом, але при вилуговуванні зазвичай у розчині не залишаються.

Присутні в бокситах у незначних кількостях п'яти-окис ванадію  $\text{V}_2\text{O}_5$ , окис хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та триокис галію  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  переходять у розчин. Остання може частково виділятися з розчину наступних стадіях переробки. Інші сполуки накопичуються в розчині і можуть випадати в осад разом із глиноземом, забруднюючи його.

Крім того, в деяких різновидах бокситів присутні іноді сполуки сірки, яка пов'язує деяку кількість лугу та ускладнює подальші технологічні операції.

Вилуговування бокситів проводять в автоклавах - сталевих судинах великої міцності, здатних витримати високий тиск при температурі до  $250^\circ\text{C}$  і дають можливість перемішувати пульпу, що знаходиться в них.

Водні розчини алюмінату натрію, що надходять на вилуговування і виходять після нього, поведуться своєрідно, не так як водні розчини  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В алюмінієвому розчині безперервно йдуть процеси, які незмінно призводять до його розпаду та виділення з нього гідрату окису алюмінію. Знайдено ряд факторів, що впливають на швидкість цього розпаду, серед яких: концентрація розчину, температура, наявність в розчині різних добавок, надлишку лугу, гідратів окису алюмінію, введення  $\text{CO}_2$  і т. д. Особливо важливо для стійкості алюмінієвого розчину наявність надлишку лугу, який прийнято характеризувати так званим каустичним модулем чи каустичним ставленням. Луг в алюмінатному розчині поділяють на вільну, алюмінатну (що знаходиться в розчині у вигляді алюмінату) і карбонатну (у вигляді  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Суму вільного та алюмінієвого лугу називають каустичною ( $\text{Na}_2\text{OKaуст}$ ), суму каустичної та карбонатної — загальною ( $\text{Na}_2\text{Oобщ}$ ).

Каустичний модуль - це молярне відношення каустичного лугу до глинозему, що міститься в розчині.

$$\alpha_k = \frac{Na_2O_{\text{кауст}}}{Al_2O_3}$$

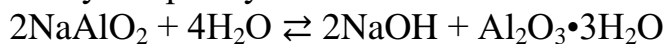
Чим більший каустичний модуль, тим стійкіший алюмінієвий розчин.

В результаті вилуговування отримують автоклавну пульпу, що складається з алюмінатного розчину і твердих частинок, що залишилися після обробки бокситу в автоклаві. Охолоджену в сепараторах пульпу розбавляють промивними водами з метою поліпшення відділення твердих частинок червоного шламу, а також глибшого знекремнювання розчину, так як розчинність алюмосилікату натрієвого в алюмінатних розчинах знижується зі зниженням їх концентрації.

Розбавлена пульпа надходить на згущення з метою відокремлення червоного шламу від розчину алюмінату натрію. Цей процес здійснюється у спеціальних апаратах - згущувачах.

Відокремлений у згущувачах червоний шлам після ретельного та багаторазового промивання викидають у відвал. Злив, отриманий у згущувачах, освітлюють на фільтрах (фільтр-пресах або листових фільтрах) і таким чином отримують алюмінатний розчин, що містить близько 120 г/л  $Al_2O_3$  з каустичним ставленням приблизно 1,7. Цей розчин направляють на наступну операцію, яку називають викручуванням або декомпозицією.

Мета цієї операції – розкласти розчин алюмінату натрію по реакції у зворотному напрямку:



і отримати два продукти - гідрат окису алюмінію та матковий розчин.

В результаті оборотності цієї реакції в розчині одночасно присутні алюмінат натрію, що розклався, їдкий натр і гідроокис алюмінію. Остання, мабуть, спочатку знаходиться у розчині, а потім починає випадати у вигляді кристалічного осаду.

Розкладання розчину алюмінату натрію, складається з двох стадій: гідролізу алюмінатних розчинів, що викликає появу центрів кристалізації (часток гідроксиду) у розчині та процесу росту кристалів гідроксиду.

Оскільки розкладання розчинів алюмінату натрію отриманих при автоклавному вилуговуванні бокситів, що протікає досить повільно і обчислюється десятками годин, у заводській практиці вживають спеціальних заходів до прискорення викручування.

Найважливішим чинником, який прискорює, цей процес, є введення у розчин так званої затравки, тобто. раніше отриманої гідроксиду алюмінію, що вносить відразу багато центрів кристалізації. Викручування алюмінатних розчинів здійснюється у циліндричних баках.

З метою вирівнювання концентрації розчину біля центрів кристалізації та підтримування їх у зваженому стані, що сприяє випаданню гідрату, пульпу перемішують за допомогою ланцюгової мішалки, або стисненим повітрям. Апарати для викручування зображені на рис. 6 і 7. Набули поширення апарати з

повітряним перемішуванням. Операція може проводитися безперервно в 9-16-каскадно розташованих апаратах, з'єднаних сифонами, або періодично в одному апараті.

При безперервному викручуванні в головний апарат подають затравку і алюмінатний розчин, що містить близько 120 г/л  $Al_2O_3$  з каустичним ставленням приблизно 1,7, з таким розрахунком, щоб глинозему в затравці було на 40-150% (затравкове відношення 1,4-2,5) більше ніж окису алюмінію в розчині.

Після розкладання пульпа надходить у згущувачі відділення розчину. Отриману в згущувачах гідроокис розділяють у класифікаторах на два класи: дрібний гідроокис повертають на розкладання алюмінатного розчину для затравки, а велику фракцію ретельно промивають, фільтрують і направляють на завершальну операцію - кальцинацію.

Призначення кальцинації - повне зневоднення гідроксиду алюмінію та отримання практично негігроскопічного глинозему.

Вище було зазначено, що розкладання гідроксиду алюмінію закінчується при  $550^\circ C$ , але після зневоднення при такій температурі утворюється  $\gamma$ -модифікація  $Al_2O_3$ , що відрізняється значною гігроскопічністю. Ця модифікація в інтервалі  $950-1200^\circ C$  частково переходить в  $\alpha$ -модифікацію  $Al_2O_3$ . Глинозем, що потребує електровакуумної промисловості, повинен містити щонайменше 95%  $\alpha-Al_2O_3$ .

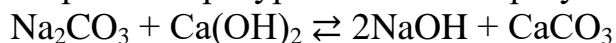
Кальцинацію проводять у трубчастих печах, що обертаються, футерованих шамотною цеглою.

Прожарений глинозем транспортують на заводи для електролітичного одержання алюмінію. А пічні газы, після кальцинації обов'язково піддаються ретельному очищенню від глиноземного пилу в кілька ступенів, включаючи очищення в електрофільтрах.

Отриманий після відділення гідроксиду алюмінію лужний розчин з каустичним ставленням 3,4-3,9, що містить близько 130 г/л  $Na_2O$ , випарюють і направляють на повторне вилуговування бокситу.

Випарювання розчину ускладнюється виділенням кристалів моногідриту соди ( $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ ). Сода утворюється в розчині при взаємодії лугу з карбонатами, присутніми в бокситах, і з вуглекислою повітря.

Моногідрат соди, що з'явився, після підвищення концентрації розчину відокремлюють від розчину у відстійниках і на вакуум-фільтрах, а потім з метою регенерування їдкого лугу піддають каустифікації. Для цього пульпу обробляють вапном при температурі  $90-95^\circ C$ . В результаті реакції



утворюється розчин  $NaOH$  і шлам, які відокремлюють один від одного згущенням та промиванням. Шлам, що складається переважно з  $CaCO_3$ , направляють у відвал. Розчин лугу після каустифікації змішують з міцним розчином, отриманим після випарювання, і повертають на вилуговування. Для компенсації втрат лугу, що перейшов у шлам в результаті утворення

алюмосилікатів, і її фізичних втрат в розчин вводять 0,07-0,12 т свіжого лугу на кожну тонну отриманого глинозему, крім того на 1 т глинозему, отриманого автоклавним способом, витрачається 0—2,5 т бокситу, понад 8 т пари та близько 300 кВт•год електроенергії. Загальне вилучення  $Al_2O_3$  із бокситу автоклавним способом досягає 90%.

Виробництво чистого глинозему автоклавним способом в даний час найбільш поширене, тому що цей спосіб дає можливість порівняно просто і дешево отримувати глинозем хорошої якості.

Об'єктом нашої роботи є червоний шлам який залишається після проходження 3 операцій, а саме: згущення, фільтрації розчину та відділення шламу від розчину (рис.1).

Червоний шлам являє собою тонкодисперсну суспензію, яка складається з різноманітних оксидів металів. Його склад варіюється в залежності від складу бокситів і умов процесу Байєра, але зазвичай містить оксиди заліза (40-60%), оксиди алюмінію (10-30%), оксиди кремнію (3-5%) та інші компоненти, включаючи рідкісноземельні елементи.

Мінеральний склад різних гранулометричних фракцій шламу відрізняється. Фракція 100-250 мкм складається з кварцу, гематиту, кальциту; у фракції 50-100 мкм переважають гематит, алюмогетит, в якому 5-8% Fe заміщено Al; у фракції 10-50 мкм присутні гематит, алюмогематит, алюмогетит, у якому 7-12% Fe заміщено Al, підвищується вміст гідрогранатів, а фракцію менше 10 мкм складають гідроалюмосилікати типу канкриніту, гідрогранат, вторинний карбонат, алюмогетит, у якому близько 25% Fe заміщено Al, дисперсний гематит, рутил.

В Україні немає родовищ бокситів тому вона імпортує його з інших країн, але щорічно утворюється до 1 млн т червоного шламу і залишається на території країни.

Відсутність ефективних методів обробки шламу призводить до його накопичення на ізольованих територіях, відомих як шламосховища. Зазвичай, площа кожного такого сховища становить 100-200 гектарів, що майже рівно або навіть перевищує площу алюмінієвого заводу. Навіть при облаштуванні шламосховищ так, щоб уникнути проникнення лугів у ґрунтові води, вони все одно становлять загрозу як для навколишнього середовища, так і для здоров'я людини. Відновлення таких територій може зайняти кілька років, часто десятки років.

Незважаючи на те, що червоний шлам вважається малонебезпечними відходами, його потенційно негативний вплив на людський організм та навколишнє середовище важко недооцінити. Він складається з різноманітних оксидів, таких як алюміній, залізо, натрій, титан, кальцій і кремній. Висновки санітарного департаменту Угорщини підтверджують, що він може призводити до опіків шкіри та слизових оболонок, зниження інтелектуального рівня та збільшення агресивності у дітей, підвищення артеріального тиску, оніміння



кінцівок, м'язового болю, головного болю, болю в животі, зниження імунітету, пам'яті, погіршення потенції, недокрів'я. а також ураження печінки та нирок у дорослих.

Хоча багато фахівців сьогодні не класифікують червоний шлам як відходи, оскільки він містить значну кількість заліза та алюмінію і може бути використаний як сировина для різних продуктів, як-от у цементній промисловості, виготовленні будівельних матеріалів та керамічних виробів, на практиці ці варіанти використання відносно обмежені.

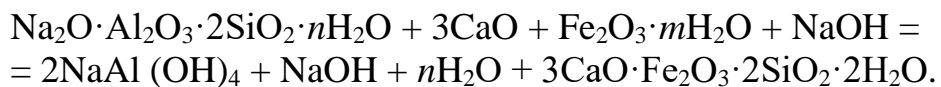
Найкращим варіантом вирішення проблеми зі шламом є його переробка. Так чином ми зможемо отримувати з нього цінні метали, а саме алюміній, залізо, скандій, титан та інші рідкоземельні елементи. В тойже час ми вирішимо екологічну проблему, так як будемо використовувати шлам, а отже білше не будемо складувати його на шламосховищах.

## 2. АНАЛІЗ ЛУЖНИХ СПОСОБІВ ПЕРЕРОБИКИ ЧЕРВОНИХ ШЛАМІВ

### 2.1. Вилужування лужно-алюмінатним розчином

У технологічному циклі виробництва глинозему АТ «Алюміній Казахстану» переробка байєрівського червоного шламу проводиться у спосіб спікання з содою і вапняком. Спікання шламових шихт пов'язане з великими витратами енергоресурсів та супроводжується значними викидами пилу та газів в атмосферу. Заміна технології спікання на гідрохімічну переробку червоного шламу дозволить істотно змінити виробничу та екологічну ситуацію.

Дослідження взаємодій у складній шестикомпонентній системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  показали переважне утворення залізистих гідрогранатів за певних концентраційних та температурних умов розкладання алюмосилікатів у лужно-алюмінатних розчинах [1-5], що є термодинамічною основою гідрохімічної переробки сировини складного хіміко-мінералогічного складу, включаючи червоні шлами. За наявності достатньої кількості реакційного заліза в червоному шламі гідрогранатова фаза, що утворюється, відповідає наступній стехіометрії:  $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ця сполука не містить у своєму складі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і забезпечує мінімальні втрати глинозему, які істотно визначають ефективність гідрохімічної переробки червоного шламу в послідовній схемі Байєр-спікання. Взаємодія компонентів червоного шламу з лугом у сфері високих температур може бути представлена наступною сумарною стехіометрією:



При недостатній кількості  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у червоному шламі кремнезем, що залишився незв'язаним у залізистий гідрогранат, спричиняє втрати  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у складі алюмінієвого гідрогранату.  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  переходить у відвальний шлам. У зв'язку з цим визначення оптимальних умов автоклавного вилуговування червоного шламу байєрівської гілки є одним із визначальних факторів ефективності його переробки. Пошук оптимальних умов автоклавного розтину червоного шламу виконувався в лабораторних умовах з використанням класичного методу Гауса – Зейделя, який цілком допустимий для вузьких інтервалів варіювання факторів за відсутності їхнього спільного впливу на параметр оптимізації. Як технологічно значущі параметри автоклавного вилуговування червоного шламу були прийняті температура і тривалість процесу, а також дозування вапна, концентрація каустичного лугу в розчині і масове відношення рідкої і твердої фаз у вихідній пульпі.

Дозування вапна проводилося у вигляді вапняного молока з концентрацією  $\text{CaO}$  активного 200-225 г/л з розрахунку зв'язування всієї кількості  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в залізистий гідрогранат, а залишку  $\text{SiO}_2$  в  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Суміш червоного шламу та вапняного молока піддавалася взаємодії з високомодульним

лужно-алюмінатним розчином, що має каустичний модуль не менше 15. Для цього використовувався лабораторний автоклав високого тиску об'ємом 450 мл.

Послідовність відпрацювання оптимальних умов автоклавного вилуговування червоного шламу представлена на рис.1-5.

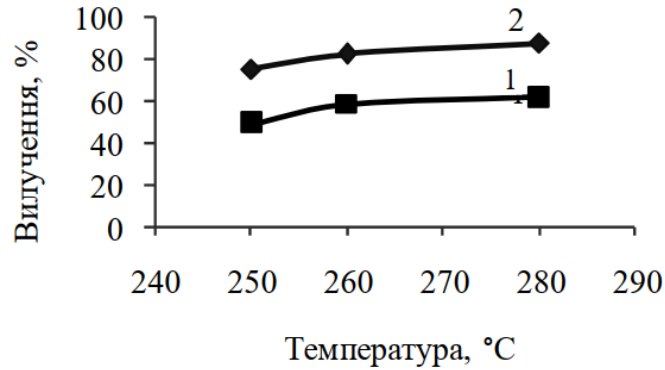


Рис. 1. Вплив температури на вилучення глинозему (1) та луґу (2)

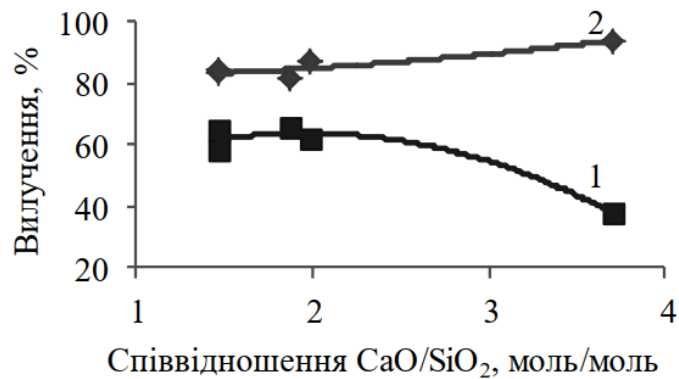


Рис.2. Вплив дозування вапна на вилучення глинозему (1) та луґу (2)

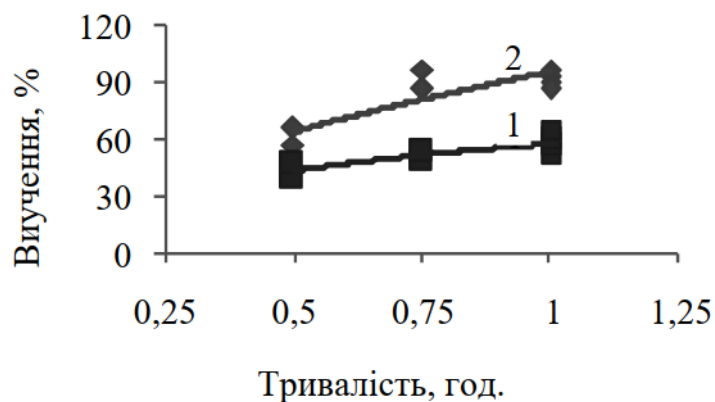


Рис.3. Вплив тривалості вилуговування на вилучення глинозему (1) та луґу (2)

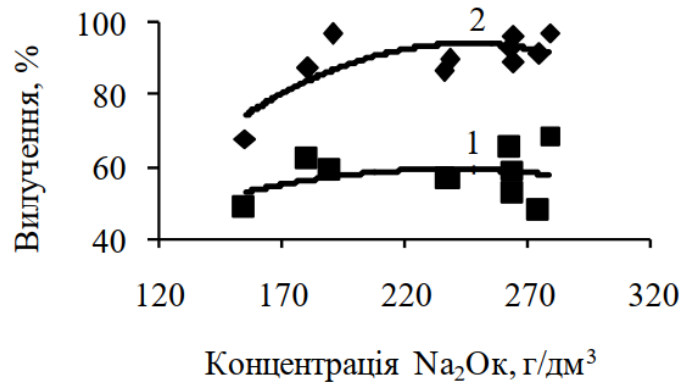


Рис.4. Вплив концентрації каустичного луку рідкої фази на вилучення глинозему (1) та луку (2)

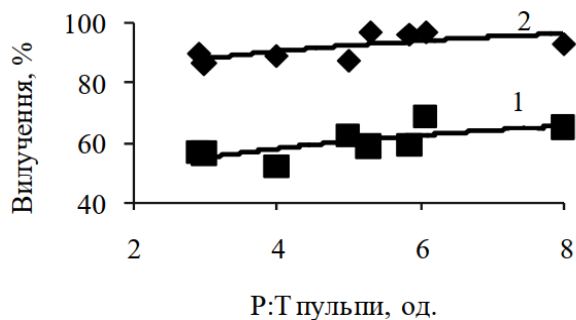


Рис.5. Вплив відношення Р:Т суміші на вилучення глинозему (1) та луку (2)

За результатами дослідження температурного режиму (рис.1), подальші дослідження виконували за температури  $280\text{ }^\circ\text{C}$ . При цьому було встановлено залежність вилучення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  від молярного відношення  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , для якої спостерігається максимум в інтервалі значень 2,0-2,5 (рис.2). Це дозволило рекомендувати молярне ставлення  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  на рівні 2,0-2,5 під час проведення подальших досліджень. Тривалість вилуговування 0,5-1,0 год була істотним фактором розтину червоного шламу. Це дозволило збільшити вилучення корисних компонентів приблизно 30 % проти раніше досягнутого рівня (рис.3).

На рис.4 наведена залежність вилучення компонентів червоного шламу від початкової концентрації каустичного луку у високомодульному розчині, що дозволяє обґрунтувати використання розчинів з концентрацією  $\text{Na}_2\text{O}_k$  не менше 190  $\text{г/л}$ . З урахуванням значного розведення пульпи у промислових автоклавах конденсатом водяної пари оптимальна концентрація вихідного розчину повинна становити близько 260  $\text{г/л}$ . Результати, наведені на рис.5, дозволяють рекомендувати оптимальне масове співвідношення твердої та рідкої фази на рівні 4-6 одиниць.

Таким чином, в результаті проведених лабораторних досліджень були встановлені умови автоклавного вилуговування червоного шламу, що забезпечують досягнення максимальних показників вилучення корисних компонентів на рівні 93-96% для  $\text{Na}_2\text{O}$  і 62-65% для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Подальше поліпшення показників процесу може бути пов'язане із забезпеченням умов переважної кристалізації залізистих гідрогранатів при введенні добавок, що активізують.

Вибір ефективного методу поділу продуктів автоклавного вилуговування червоного шламу виконувався за результатами згущення та фільтрації пульп при вмісті твердого на рівні 180 г/л. Згущення пульпи при температурі 95 °С, як без флокулянту, так і з його введенням при дозуванні 70 г/т твердого (Алklar-600), показало низьку швидкість відстоювання твердої фази: 0,036-0,039 м/год. Фільтрація автоклавної пульпи проводилася за схемою з тристадійним промиванням і відповідною проміжною репульпацією при температурі пульпи 90 °С (табл.1).

Таблиця 1

Результати фільтрації та промивання гідрогранатового шламу

Номер стадії	Р:Т у пульпі, од.	Концентрація $\text{Na}_2\text{O}_k$ , г/л	Вологість осадку, %	Вихід фільтрату, %	Вміст твердого у фільтраті, г/л	Продуктивність, кг/(м <sup>2</sup> ·год)
Головна фільтрація	–	197	30	–	–	140
1-е промивання	2,6	46	42,6	84	0,4	186
2-е промивання	2,9	13	42,3	86	1,3	302
3-я промивання	2,8	4	41,4	84	1	210

Для збільшення виходу фільтрату та скорочення питомої витрати гарячої води на 1 т шламу краще використовувати фільтр-преси, що дозволяють знизити вологу в відвальному шламі до 10-15 % і зменшити витрату промивної води. У цьому випадку також зникає необхідність у технологічній операції контрольної фільтрації розчинів.

Подальша переробка отриманого фільтрату  $\alpha_k = 9-11$  може виконуватися шляхом кристалізації гідроалюмінату натрію ( $\text{NaAlO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) або трикальцієвого гідро-алюмінату ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Результати кристалізації гідроалюмінату натрію при температурі процесу 45 °С і його тривалості 12 год з урахуванням упарки розчинів рівня 500 г/л наведено в табл.2. При цих параметрах ведення процесу ступінь осадження  $\text{Al}_2\text{O}_3$  становить 60%.

Таблиця 2

Результати кристалізації гідроалюмінату натрію

№	Склад алюмінатного розчину до та після осадження	Дозування
---	--	-----------

	гідроалюмінату натрію				
	Концентрація Na <sub>2</sub> O <sub>к</sub> , г/л		Каустичний модуль		
	Вхідний розчин	Кінцевий розчин	Вхідний розчин	Кінцевий розчин	
1	172	513	9,3	13,4	0
2	234	498	9,2	12	0
3	233	523	7,8	15,1	9
4	276	504	9,6	26	0
5	282	525	8,5	17,6	8

Таблиця 3

Результати синтезу трикальцієвого гідроалюмінату

Номер випробування	Температура процесу, °С	Дозування вапняного молока	Каустичний модуль розчину	
			Вхідний	Кінцевий
1	85	Одноразова, 100%	11,7	20,8
2	85	Дворазова по 50%	11,7	20,1
3	95	Одноразова, 100%	11,1	21,4
4	95	Дворазова по 50%	10,1	31,1

Синтез трикальцієвого гідроалюмінату виконувався шляхом обробки фільтрату вапняним молоком протягом 2 годин при температурі 85-95 °С для різних умов дозування реагенту (табл.3). Отримані результати показали осадження оксиду алюмінію від 45 до 67% з отриманням високомодульних алюмінатних розчинів, придатних для подальшого використання на стадії вилуговування червоного шламу.

Виконані дослідження дозволяють обґрунтувати вибір умов гідрохімічної переробки червоного шламу, що забезпечують досягнення високих показників вилучення Na<sub>2</sub>O і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а також намітити контури наступних технологічних операцій, що має принципове значення для створення екологічно безпечної схеми переробки низькоякісних бокситів. Подальше удосконалення процесу може бути пов'язане із застосуванням добавок, що активізують кристалізацію залізистих гідрогранатів. Використання фільтр-пресів для подальшої переробки дозволяє зменшити витрати води та отримати більше продукту з меншою кількістю вологи.

Цей метод технологічно доцільний так як в наших шламах великий вміст заліза, що збільшить вихід алюмінію за рахунок зв'язування кремнієма з  $Fe_2O_3$  а не з  $Al_2O_3$ . Проте недоліком цього способу є те, що зі шламу ми вилучаємо тільки  $Na_2O$  і  $Al_2O_3$ , і для вилучення заліза та інших компоненті може знадобитися додаткові етапи вилуговування.

## 2.2. Вилуговування розчином гідроксиду натрію за різних умов.

В роботі використовували КШ, хімічний аналіз якого представлений у таблиці 1.

Таблиця 1.

Хімічний склад зразка КШ, % мас.

Al	Fe	Zr	Ti	Sc	Y	Ce	Pr	Nd	Sm
8,9	39,9	0,2	1,1	0,024	0,056	0,067	0,016	0,041	0,013
Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	-
0,024	0,056	0,019	0,022	0,017	0,018	0,014	0,015	0,012	-

Гранулометричний склад ЧШ був наступним: 180 мкм – 36,6%, 125-180 мкм – 29,2%, 90-125 мкм – 17,0%, 63-90 мкм – 15,4%, 45-63 мкм – 2,6%, 45 мкм – 0,2%.

Вилуговування алюмінію із зразків КШ розчинами  $NaOH$  проводили в реакторі з нержавіючої сталі, обладнаним механічною мішалкою футерованої фторопластом. Реактор встановлювали у гліцеринову лазню, нагрівання якої здійснювали електричною плиткою. Температуру контролювали та підтримували за допомогою контактного термометра та електричного реле-переривника нагріву. Реактор також обладнано зворотним холодильником. В реактор помещали требуемое количество раствора  $NaOH$ , награвали до температуры  $85 \div 120^\circ C$  и при интенсивном перемешивании добавляли порциями навеску КШ. Температуру реакционной смеси поддерживали с точностью  $1 \div 5^\circ C$ . В кинетических экспериментах осуществляли отбор реакционной пульпы из реактора через отвод без остановки мешалки. Суммарный объем всех проб отбираемой пульпы не превышал 10% от основной массы реакционной смеси.

Концентрацію алюмінію в лужних розчинах визначали титриметичним методом з ацетатом цинку. Концентрацію кремнію в лужних розчинах визначали спектрофотометричним методом, заснованому на утворенні жовтого кремнемолібденового комплексу, його відновленням аскорбіновою кислотою до кремнемолібденової сині та вимірюванні оптичної щільності забарвленого розчину. Оптичну щільність вимірювали при 825 нм,  $(SiO_2) = 10,3 \cdot Di + 0,98$ ,  $R=0,98$ .

При вивченні кінетики вилуговування алюмінію з КШ розчинами  $NaOH$  було встановлено, що за 240-300 хв, у системі спостерігається вихід на рівновагу,

рис. 1. Також було встановлено, що  $\alpha_{Al}$  зростає з 5% до 16% зі зростанням концентрації NaOH від 0,5 М до 4,0-7,0 М.

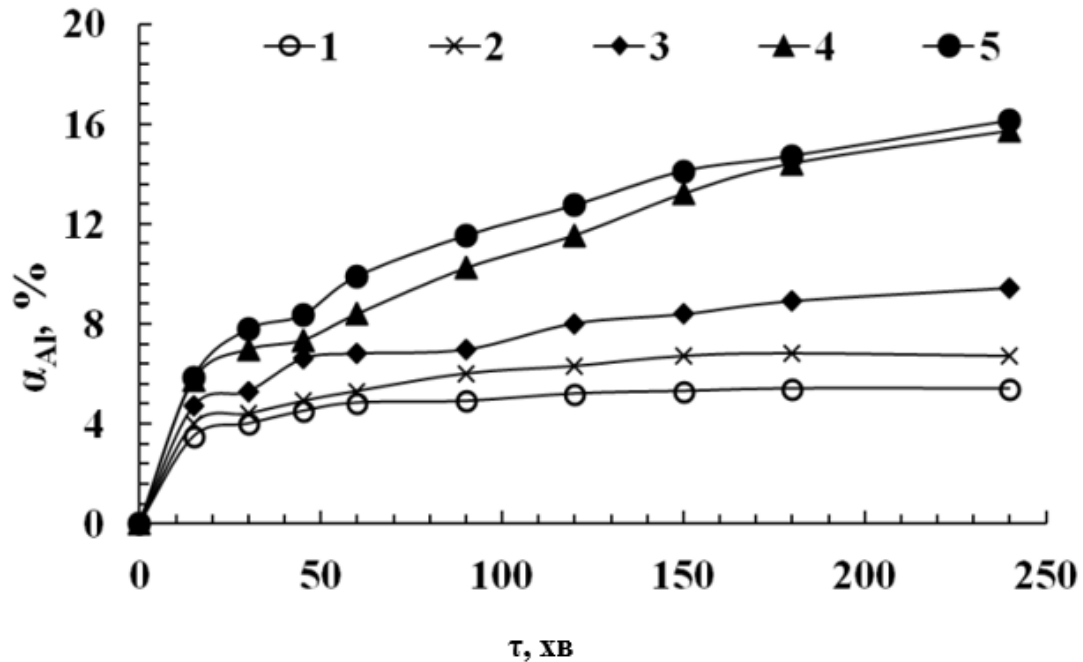


Рис. 1. Кінетичні криві вилуговування Al з червоного шламу водними розчинами NaOH. Умови: Т: Р = 1:5,  $t = 85^\circ\text{C}$ , швидкість перемішування пульпи - 1000 об/хв. 1 - 0,5 М NaOH; 2 - 1,0 М NaOH; 3 - 2,0 М NaOH; 4 - 4,0 М NaOH; 5 - 7,0 М NaOH.

У разі підвищення температури процесу з  $85^\circ\text{C}$  до  $100-120^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_{Al}$  за щабель зростала на 2-5%, рис. 2. Підвищення концентрації NaOH с 4,0 М до 10 М не призводило до суттєвого підвищення  $\alpha_{Al}$ . При 2-х стадійному вилуговуванні,  $\alpha_{Al}$  за 2 ступені склали 20-25% в умовах 4,0 М NaOH і  $t=100^\circ\text{C}$ . Також при вивченні вилуговування при різних Т:Р, було встановлено, що при змінах Т:Р з 1:3 до 1:10 на користь рідкої фази,  $\alpha_{Al}$  зростала на 5-7%.

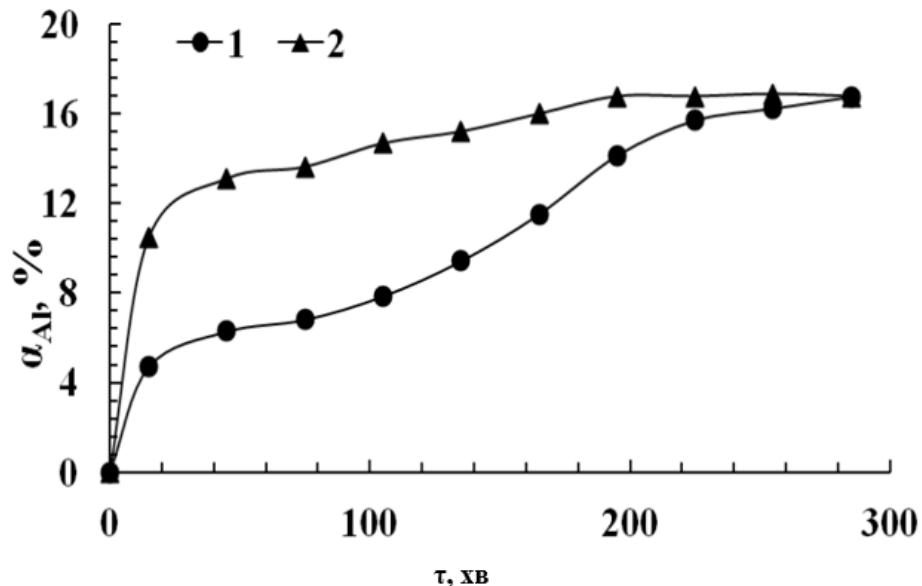




Рис. 2. Кінетичні криві вилуговування Al з червоного шламу водними розчинами NaOH. Умови: Т:Р=1:5, швидкість перемішування пульпи – 1000 об/хв. 1 - 4,0 М NaOH, t = 100 °С; 2 - 10,0 М NaOH, t = 120 °С.

Механообробка КШ призводить до підвищення  $\alpha_{Al}$  до 24%. У цьому час процесу скорочується до 30 хв. Кінетична крива вилуговування алюмінію проходить через максимум, рис. 3.

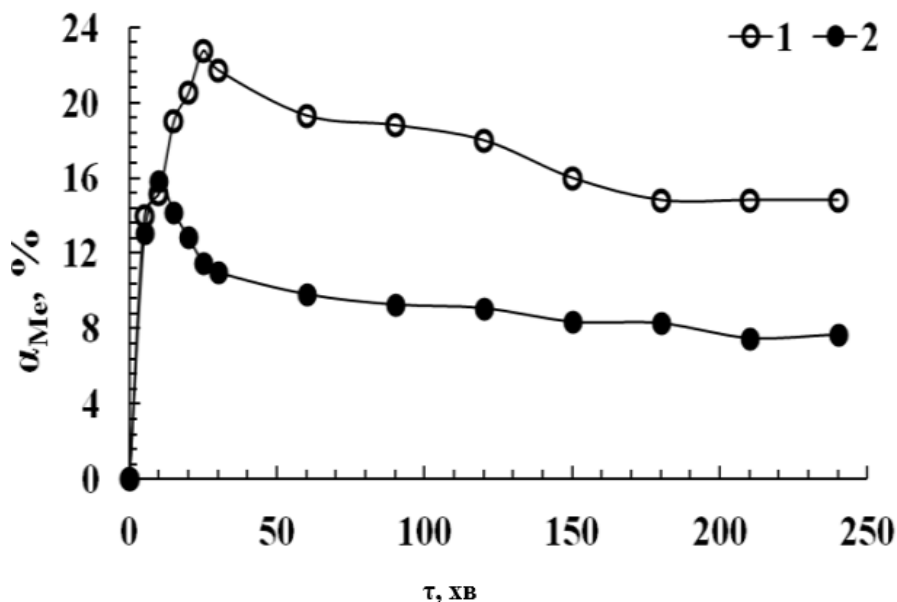


Рис. 3. Кінетичні криві вилуговування Al(1) і Si(2) з механлоактивованого червоного шламу водними розчинами NaOH. Умови: 7,0 М NaOH Т:Р=1:5, t=85°С швидкість перемішування пульпи – 1000 об/хв. Умови механообробки: Pulverisette 5, відношенні мас тіл, що мелють:проба КШ=10:1, час обробки 30 хв., відцентрове прискорення - 20g, тіл, що мелють - сталеві кулі, DШ=25 мм.

Зниження вмісту алюмінію в лужному розчині зі збільшенням часу перемішування пульпи пов'язане, мабуть, з утворенням малорозчинних гідроалюмосилікатів, що випадають у вигляді вторинного осаду [5]. Підтвердженням цьому є дані з вилуговування кремнію в даній системі, рис. 3. Кінетична крива вилуговування кремнію так само проходить через максимум.

В цьому способі вилуговування алюмінію з КШ досягає високого виходу (до 24%) при оптимальних умовах, таких як концентрація NaOH, температура та механообробка. Процес здійснюється в контрольованих умовах (температура, співвідношення твердої та рідкої фаз), що дозволяє точно регулювати параметри та досягати стабільних результатів. Але недоліком цього способу є те, що використання високих концентрацій NaOH може бути дорогим, особливо при масштабному промисловому застосуванні, а утворення малорозчинних гідроалюмосилікатів, які випадають у вигляді вторинного осаду, може ускладнювати процес та вимагати додаткових стадій очищення. Також підтримка

високих температур (до 120°C) вимагає значних енерговитрат, що збільшує загальні витрати на процес.

### 1.3. Вилужування лужно-карбонатними розчинами

Одним з варіантів виділення Al і Sc з лужно-карбонатних розчинів, що утворюються при вилуговуванні КШ, є гідролітичне осадження нерозчинних сполук Al і Sc у присутності газоподібного CO<sub>2</sub>. Внаслідок сатурації та появи надлишку протонів вугільної кислоти відбувається утворення нерозчинного гідроалюмокарбонату натрію – NaAlCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> [2]. При вилуговуванні Sc з КШ водними розчинами Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> відбувається утворення його розчинних карбонатних сполук, склад яких може бути виражений загальною формулою Na<sub>(2n-3)</sub>[Sc(CO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]. У присутності газоподібного CO<sub>2</sub> ступінь вилучення Sc в розчин з КШ при карбонатному вилуговуванні підвищується, водночас у таких системах також протікають процеси вторинного осадоутворення. В даний час висловлено припущення про можливість утворення в таких системах як індивідуальних, так і змішаних полімерних гідролітичних сполук Al і Sc, що каталізується протонами вугільної кислоти [3].

Як вхідні КШ використовували шлами «Богословського алюмінієвого заводу» філії ВАТ «Сибірсько-Уральської алюмінієвої компанії» («БАЗ» філія ВАТ «СУАЛ») наступного складу, % мас.: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 14,21, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 41,5, CaO – 12,14, MgO – 1,6, SiO<sub>2</sub> – 9,75, Na<sub>2</sub>O – 4,52, K<sub>2</sub>O – 0,19, TiO<sub>2</sub> – 3,78, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,76, S – 1,45 CO<sub>2</sub> – 11,1, Sc – 0,012, ∑Ln – 0,122. Фракційний склад КШ наступний, % мас.: >180 мкм – 36,6; 125-180 мкм - 29,2; 90-125 мкм - 17,0; 63-90 мкм - 14,5; 45-63 мкм - 2,6; <45 мкм – 0,2. У роботі використовували Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і NaOH і балонний вуглекислий газ кваліфікації «ч».

Вилуговування Al з КШ водним 4М розчином NaOH проводили в реакторі з нержавіючої сталі з перемішувачем і зворотним холодильником. Задану температуру підтримували за допомогою гліцеринової лазні. Після вилуговування пульпу центрифугували в пластикій пробірці, відділяли водну фазу і проводили дослідження виділення алюмінію з розчинів. Змішаний алюміній-скандієвий лужно-карбонатний розчин готували змішуванням лужного розчину алюмінію з карбонатним розчином скандію. Останній отримували розчиненням свіжоосажденного з водного розчину Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> гідроксиду скандію 0,5М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Змішаний лужно-карбонатний розчин, що містить 0,55 г/л Al і 0,71 г/л Sc, використовували для вивчення гідролітичного осадження.

Як було показано раніше, при сатурації газоподібного CO<sub>2</sub> через лужний розчин Al відбувається утворення нерозчинного NaAlCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>. При витраті CO<sub>2</sub> 1,5 л/хв через 10 хв алюміній у рівноважному водному розчині не виявлений. На всіх представлених на рис. 1 кінетичних залежностях виділяється початкова ділянка, на якій протягом 10 хв не спостерігається жодної зміни концентрації Al

у розчині. Цей період пов'язаний із нейтралізацією надлишку луку вугільною кислотою.

У той же час при сатурації  $\text{CO}_2$  протягом 120 хв 1,43 г/л розчину  $\text{Sc}$  0,5М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  без  $\text{Al}$  утворення опадів скандію не спостерігається. Кінцевий рН розчину після припинення подачі  $\text{CO}_2$  становив 10,0.



Рис. 1. Кінетика осадоутворення  $\text{Al}$  при барботажі  $\text{CO}_2$  через розчин вилуговування КШ 4,0М водним розчином  $\text{NaOH}$ , що містить 0,61 г/л  $\text{Al}$ , при витраті  $\text{CO}_2$ , л/хв: 0,5 – 4 од.; 1,0 - 8 од.; 1,5 - 12 од.

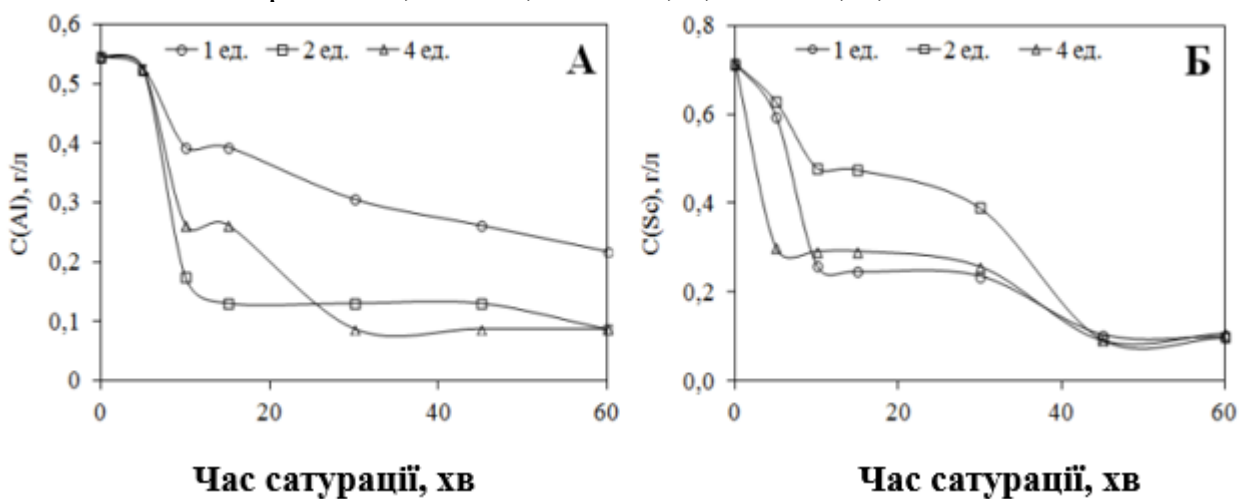


Рис. 2. Кінетика осадоутворення  $\text{Al}$  (А) та  $\text{Sc}$  (Б) при сатурації газозворотним  $\text{CO}_2$  модельного лужно-карбонатного розчину, що містить 0,55 г/л  $\text{Al}$  і 0,71 г/л  $\text{Sc}$ , при витраті газоподібного  $\text{CO}_2$ , л/хв: 0,125 – 1 од.; 0,25 - 2 од.; 0,5 – 4 од.

При барботажі газоподібного  $\text{CO}_2$  через змішаний лужно-карбонатний розчин, що містить 0,55 г/л  $\text{Al}$  і 0,71 г/л  $\text{Sc}$ , так само як і у разі лужного розчину  $\text{Al}$  відбувається вторинних опадів білого кольору. Встановлено, що швидкість виділення  $\text{Al}$  і  $\text{Sc}$  осад підвищується зі збільшенням витрати  $\text{CO}_2$ , особливо це

виражено для початкових ділянок кінетичних кривих, рис. 2. У той же час повноти виділення цих металів осад не досягається навіть за 60 хв сатурації. Залишкова концентрація Al після 60 хв сатурації змішаного розчину склала 0,22 г/л при барботажі 0,125 л/хв CO<sub>2</sub> та 0,09 г/л – при 0,25 і 0,5 л/хв CO<sub>2</sub>. Залишкова концентрація Sc за тих самих умов склала 0,10-0,11 г/л. У змішаний осад було переведено 83,6% Al і 85,9% Sc з присутніх у вихідному лужно-карбонатному розчині.

Таким чином, скандій співосаджується з карбонатних розчинів тільки в присутності алюмінію в розглянутій області концентрацій, що підтверджує припущення про утворення змішаних полімерів гідролітичних скандію і алюмінію.

Хімія змішаних гідролітичних полімерів Al і Sc, а також інших рідкісних полівалентних елементів, вимагає більш докладного і пильного дослідження різними сучасними фізико-хімічними методами з метою більш точного визначення складу сполук, що утворюються.

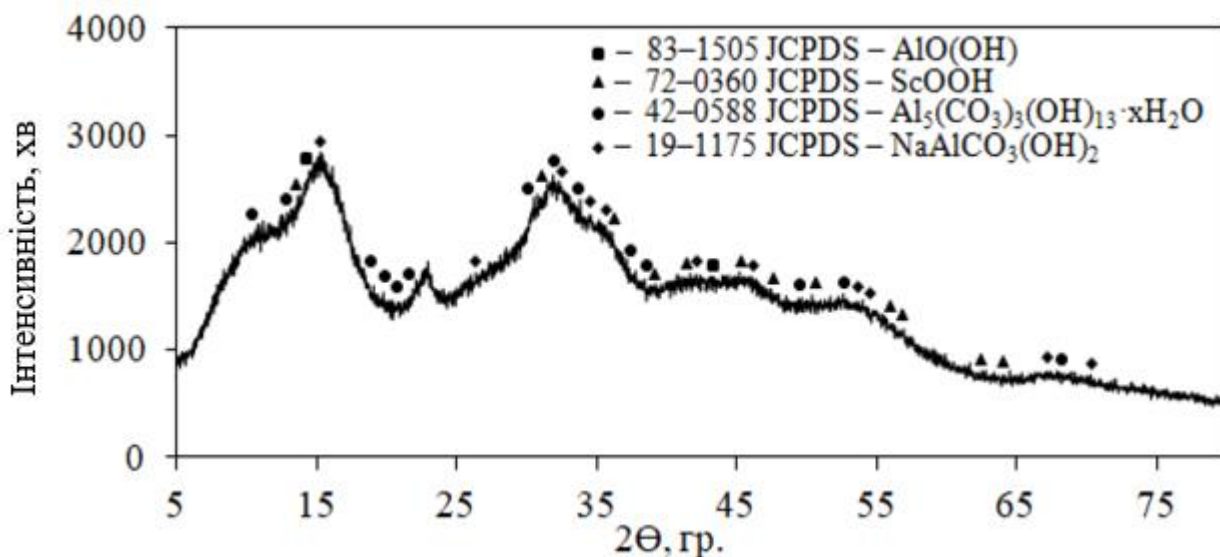


Рис. 3. РФА спектр змішаного осаду Al і Sc, отриманого при барботажі 0,5 л/хв CO<sub>2</sub> протягом 60 хв через лужно-карбонатний розчин, що містить 0,55 г/л Al і 0,71 г/л Sc.

Отримані експериментальні дані підтверджують висловлені раніше припущення про протікання гідролітичної полімеризації в лужно-карбонатних розчинах, що містять алюміній та скандій. За відсутності алюмінію в розчині у вивченому інтервалі концентрацій утворення гідролітичних полімерів скандію не відбувається. Ці висновки мають пряме відношення до вилучення скандію з КШ в карбонатні розчини: для підвищення вилучення скандію з КШ необхідно попередньо видалити з них залишки алюмінію, щоб уникнути вторинного осадоутворення та виділення у вторинні осад скандію.

Спосіб гідролітичного осадження алюмінію та скандію з лужно-карбонатних розчинів за допомогою газоподібного CO<sub>2</sub> є ефективним методом

вилучення цих металів. Високий ступінь вилучення досягається завдяки утворенню нерозчинних сполук  $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$  та змішаних гідролітичних полімерів Al і Sc. Перевагами цього способу є значне вилучення алюмінію (83,6%) та скандію (85,9%) з лужно-карбонатних розчинів, використання відносно недорогих та доступних реагентів, таких як NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і газоподібний  $\text{CO}_2$ , процес осадження можна легко контролювати, регулюючи витрату  $\text{CO}_2$  та концентрацію розчинів, що забезпечує стабільні результати. Але спосіб має недоліки: процеси вторинного осадоутворення можуть ускладнювати процес і вимагати додаткових стадій очищення, повнота виділення алюмінію та скандію не досягається навіть за тривалої сатурації, що може вимагати подальшої оптимізації процесу.

## 2.4. Вилужування розчинами гідроксиду натрію і фториду натрію

В цьому розділі представлений спосіб вилужування алюмінію з відходу переробки бокситів – червоних шламів за допомогою водних розчинів гідроксиду натрію у присутності фториду натрію.

Вилужування алюмінію із зразків КШ розчинами NaOH у присутності NaF проводили в реакторі з нержавіючої сталі, обладнаним механічною мішалкою футерованої фторопластом. Реактор встановлювали у гліцеринову лазню, нагрівання якої здійснювали електричною плиткою. Температуру контролювали і підтримували за допомогою контактного термометра та електричного реле-переривника нагріву. Реактор також був обладнаний скляним зворотним холодильником. У реактор поміщали необхідну кількість розчину NaOH і NaF, нагрівали до температури 100°C при інтенсивному перемішуванні додавали порціями навішування КШ. Температуру реакційної суміші підтримували з точністю 1-5 °C. У кінетичних експериментах здійснювали відбір реакційної пульпи з реактора через відведення без зупинки мішалки. Сумарний обсяг всіх проб пульпи, що відбирається, не перевищував 10% від основної маси реакційної суміші. Концентрацію алюмінію в лужних розчинах визначали методом титриметричного з ацетатом цинку.

При вилужуванні алюмінію з КШ водними розчинами NaOH було встановлено, що з підвищенням концентрації NaOH і температури, величина  $\alpha(\text{Al})$  підвищується, а при збільшенні масового співвідношення P:T на користь твердої фази - знижується [6]. З підвищенням концентрації NaOH з 0,5М до 4,0М,  $\alpha(\text{Al})$  підвищується з 5 до 16%. При підвищенні концентрації NaOH до 7-10М величина  $\alpha(\text{Al})$  зростає незначно. Таким чином, для вилужування алюмінію з КШ найбільш оптимальним був обраний 4М водний розчин NaOH. При тривалому вилужуванні (понад 300 хв) у деяких випадках спостерігали зниження вмісту концентрації алюмінію в лужному розчині. Аналогічна поведінка була встановлена і для кремнію, який спільно з алюмінієм вилужується і КШ розчинами NaOH. Зниження концентрації алюмінію та кремнію пов'язане з утворенням малорозчинних гідроалюмосилікатів, що випадають у вигляді вторинних опадів [7]. Найбільш сильно цей ефект проявляється у разі вилужування механоактивованих зразків КШ. Яскраво виражений максимум на кінетичних кривих вилужування для таких зразків спостерігається на 30 хвилині [6].

Добавка NaF в лужний розчин при вилужуванні КШ практично не впливає на  $\alpha(\text{Al})$ . Незначне зростання  $\alpha(\text{Al})$  спостерігається при підвищенні концентрації NaF у розчині NaOH. При підвищенні концентрації NaF с 0,5М до 2,0М збільшення  $\alpha(\text{Al})$  при P:T=5 склало 0,2%. У той же час при підвищенні P:T з 5 до 100, приріст  $\alpha(\text{Al})$  за рахунок збільшення концентрації NaF підвищується з 0,2 до 4,2%, рис. 1. Підвищення Ж:Т з 5 до 100 в умовах вилужування КШ розчином 4М NaOH – 1,0М NaF при  $t=100^\circ\text{C}$  дозволило підвищити  $\alpha(\text{Al})$  за один

ступінь з 3,1 до 24,2%, рис. 2. Проведення додаткових ступенів вилуговування не дозволяє суттєво підвищити  $\alpha(\text{Al})$ , оскільки вже на другому ступені її величина знижується в 2 рази, а на третій ступені алюміній не вилуговується з КШ. Сумарна ступінь вилучення алюмінію за 2 ступені вилуговування за Р:Т=50 становила 24%, а за Р:Т=100 – 36%. Кінетичні криві вилуговування мають традиційний вигляд із виходом на «плато» в районі 180 хв, рис. 3.

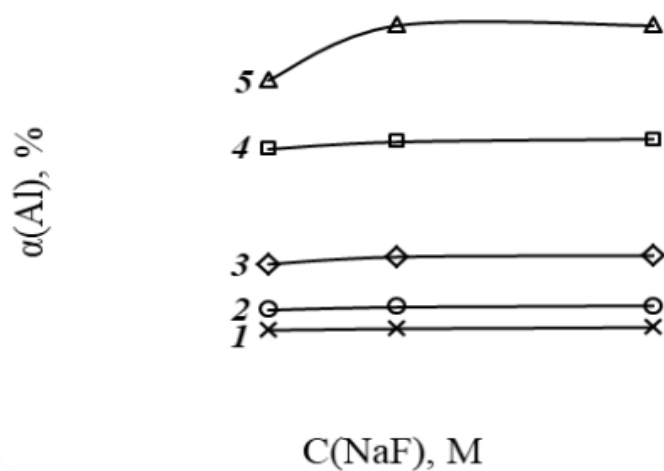


Рис. 1. Вплив концентрації NaF у 4,0М водному розчині NaOH на  $\alpha(\text{Al})$  при вилуговуванні КШ. Умови:  $t = 100^\circ \text{C}$ ; Р:Т: 1 - 5; 2 - 10; 3 - 25; 4 - 50; 5 - 100.

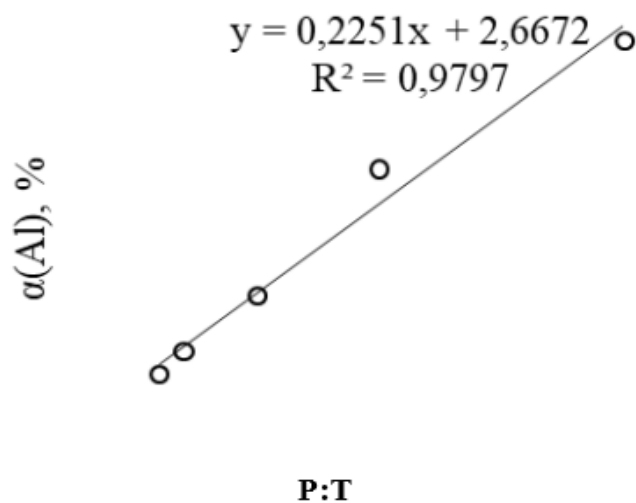


Рис. 2. Вплив Ж:Т на  $\alpha(\text{Al})$  при вилуговуванні КШ розчином 4М NaOH – 1,0М NaF,  $t=100^\circ\text{C}$ .

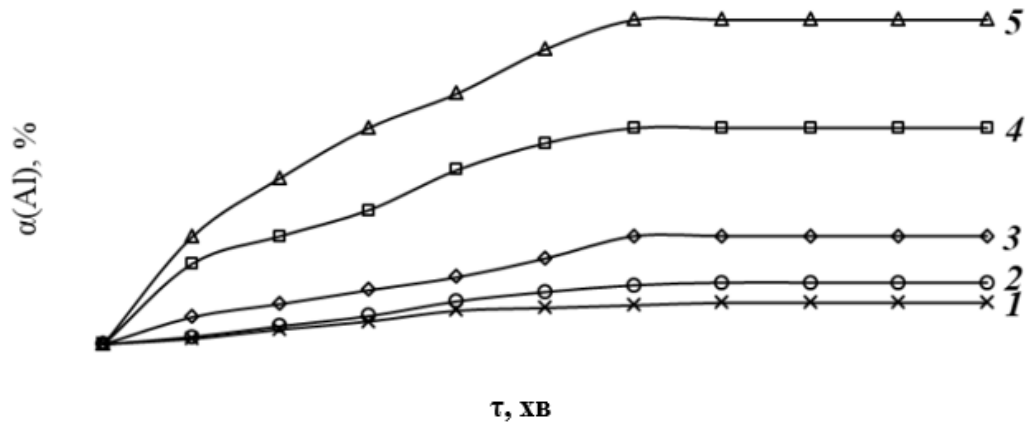


Рис. 3. Кінетичні криві вилуговування Al із червоного шламу водними розчинами 4М NaOH – 1,0М NaF при  $t=100^{\circ}\text{C}$ . Р:Т: 1 - 5; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50; 5 – 100.

Отримані результати з вилуговування алюмінію з КШ водними розчинами NaOH-NaF корелюються з отриманими раніше даними при використанні лужних розчинів, що не містять NaF у порівнянних умовах. Таким чином, у присутності NaF в умовах лужного вилуговування алюмінію з КШ не відбувається значного підвищення його вилучення. Тому цей метод не підходить так, як він має невисокий ступінь вилучення алюмінію 36% при двох ступенях вилуговування, що є економічно не вигідно, враховуючі ще витрати на NaF, який не дає поліпшень.

## 2.5. Вилужування лужним розчином з додаванням вапна

Цей спосіб вилучення оксиду алюмінію з відходів глиноземного виробництва включає автоклавне вилуговування відходів при підвищених температурі і тиску в присутності вапна в лужному розчині з подальшим охолодженням пульпи після вилуговування, додаванням води, перемішуванням і фільтруванням. При цьому використовують вапно, відпалену при температурі  $1200-1400^{\circ}\text{C}$ , взяту в кількості, необхідній для отримання співвідношення  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , що дорівнює 1,5-2,0. Вилуговування здійснюють при співвідношенні Р:Т, рівному (4,5-4,8): 1, при тиску 37-40 МПа. Після охолодження пульпи додають дистильовану воду при температурі  $90-100^{\circ}\text{C}$  отримання співвідношення Р:Т, рівного (9,8-10,0):1. Винахід дозволяє підвищити ступінь вилучення оксиду алюмінію в розчин з відходів глиноземного виробництва до 85-90%. 2 пр.

Найбільш близьким за технічною сутністю до пропонованого є спосіб гідрохімічної переробки червоного шламу, що включає автоклавне вилуговування червоного шламу при підвищеній температурі і тиску вище атмосферного в присутності гідроксиду кальцію в лужному розчині, який відрізняється тим, що у вихідний червоний шлам вводять гідроксид кальцію 2,5 -



5,0% від маси вихідного шламу і 40%-ний розчин NaOH до отримання співвідношення фаз Р:Т = 1,5÷2,8:1; при цьому автоклавне вилуговування проводять при температурі 230-260°C і тиску 21-26 МПа (патент RU 2561417, МПК C01F 7/06, 2015 рік) (прототип).

До недоліків способу відносяться втрати цільового продукту з вичерпно відпрацьованим червоним шламом, оскільки залишковий вміст оксиду алюмінію становить до 5%, при цьому ступінь вилуговування не перевищує 70%.

Таким чином, перед авторами було поставлено завдання розробити спосіб вилучення оксиду алюмінію з відходів глиноземного виробництва, зокрема з червоного шламу, який забезпечував би більш високий ступінь вилучення оксиду алюмінію, і тим самим, збільшував ступінь використання сировини.

Поставлене завдання вирішено у запропонованому способі вилучення оксиду алюмінію з відходів глиноземного виробництва, що включає автоклавне вилуговування вхідного продукту при підвищених температурі і тиску в присутності вапна в лужному розчині з подальшим охолодженням пульпи після вилуговування, додаванням води, перемішуванням і фільтруванням, в якому використовують вапно, відпалене при температурі 1200-1400°C, взяту в кількості, необхідній для отримання співвідношення  $\text{CaO/SiO}_2=1,5\div 2,0$ ; при цьому вилуговування здійснюють при співвідношенні Р:Т = 4,5 ÷ 4,8 : 1 при тиску 37÷40 МПа, а після охолодження пульпи додають дистильовану воду при температурі 90-100°C до отримання співвідношення Р:Т = 9,8 ÷ 10,0:1.

В даний час з патентної та науково-технічної літератури не відомий спосіб вилучення оксиду алюмінію з відходів глиноземного виробництва, зокрема червоного шламу шляхом автоклавного вилуговування в заявлених межах технологічних параметрів з використанням в процесі вапна, отриманого у зазначеному температурному інтервалі. У пропонуваному технічному рішенні використовують вапно, яке отримане при температурах 1200-1400°C, тоді як у відомих в даний час способах одержання технологічного вапна для виробництва глиноземного використовують температури 900-1000°C.

Дослідження, проведені авторами, дозволили встановити, що у разі проведення автоклавного вилуговування вводиться вапно інтенсифікує процеси розкладання важкорозчинних алюмінієвмісних фаз (алюмогетиту, алюмосилікату, алюмоферосилікату), що входять до складу вихідної сировини. Вапно, отримане при температурах 1200-1400°C, є більш хімічно активним в процесі автоклавного вилуговування, глибше впливає на процес і дозволяє витягти в розчин майже весь алюміній з вихідної сировини. В результаті фазовий склад відпрацьованого шламу є сумішшю гематиту, гідросилікату кальцію і невеликої кількості гідроалюмосилікату кальцію. Залишковий вміст оксиду алюмінію у відпрацьованому шламі є у складі кальцієвих алюмосилікатів. Надлишок оксиду кальцію зв'язується в нерозчинний гідросилікат кальцію, тим самим виводячи в тверду фазу оксид кремнію, не дозволяючи утворюватися гідроалюмосилікатам кальцію, що і зумовлює мінімальний вміст алюмінію у

відпрацьованому продукті. Кількість вапна, що використовується в процесі вилуговування, а також тиск, що використовується, мають істотне значення. Так, при введенні вапна при співвідношенні менше  $\text{CaO/SiO}_2=1,5$  і зменшенні тиску менше 37 МПа вилучення оксиду алюмінію зменшується. При додаванні вапна, що збільшує співвідношення  $\text{CaO/SiO}_2$  більш ніж 2,0, і збільшенні тиску більше 40 МПа недоцільно, оскільки ступінь вилучення не збільшується.

Запропонований спосіб може бути здійснений в таким чином. Здійснюють автоклавне вилуговування глиноземовмісної сировини, зокрема відвального червоного шламу, в автоклавній установці з одночасним додаванням вапна, отриманого при температурі 1200-1400°C, для отримання співвідношення  $\text{CaO/SiO}_2=1,5\div 2,0$  і 40%-ного розчину для отримання співвідношення Р:Т = 4,5 ÷ 4,8:1 при температурі 240-250°C тиску 37-40 МПа протягом 2,5 годин. Потім відключають нагрівання, автохолод охолоджують до температури 70-100С і відкривають. Після чого додають в автоклав дистильованої води при температурі 90-100°C до отримання рідке співвідношення; тверде = 9,8 ÷ 10,0:1, перемішують та фільтрують. Алюмінатний розчин поміщають в окрему ємність, а шлам ретельно промивають гарячою водою та сушать. Проводять хімічний аналіз алюмінієвого розчину та шламу з метою визначення вмісту алюмінію та заліза. Визначають витяг за формулою:

$$V_{\text{хім}} = 1 - (A_{\text{шл}} * Fe_6 / A_6 * Fe_{\text{шл}}) * 100$$
, де  $A_6$  і  $Fe_6$  - вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в бокситі, % і  $A_{\text{шл}}$  і  $Fe_{\text{шл}}$  - вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в шламі, %.

Пропонований спосіб ілюструється наведеними нижче прикладами.

Приклад 1. Беруть 10 г відвального червоного шламу складу мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 14,4;  $\text{SiO}_2$  - 5,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 48,96;  $\text{TiO}_2$  - 0,67;  $\text{CaO}$  - 12,88,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0,94. Додають 0,78 г. вапна, отриманого при  $T=1200^\circ\text{C}$  складу, мас. %: 90,54 –  $\text{CaO}$ ; 0,36 –  $\text{SiO}_2$ ; 1,9 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,7 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1,5 -  $\text{MgO}$ , п.п.п - 5,0, яке забезпечує співвідношення  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$ .

Отриману суміш поміщають автоклав і додають 50 мл 40% лужного розчину до отримання співвідношення Р:Т=4,5:1 після чого ретельно перемішують. Автоклав закривають, встановлюють термостат, включають нагрівання до 250°C і витримують 2,5 години під тиском 37 МПа. Після чого вимикають термостат, охолоджують, відкривають і додають 50 мл дистильованої води за температури 90°C до отримання співвідношення Р:Т=9,8:1. Після чого перемішують та охолоджують автоклав до кімнатної температури, отриманий продукт фільтрують на вакуумній установці. При цьому нижній продукт (алюмінатний розчин) відбирають в окрему ємність, а верхній продукт (відпрацьований шлам) ретельно промивають гарячою водою і сушать. За даними хімічного аналізу отримують промитий відпрацьований червоний шлам, який містить (мас %): 2,8  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і ступінь вилучення шламу складала 85%.

Приклад 2. Беруть 10 г шламу відвального складу, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 14,4;  $\text{SiO}_2$  - 5,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 48,96;  $\text{TiO}_2$  - 0,67;  $\text{CaO}$  - 12,88,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0,94. Додають 1,0 г вапна, отриманого при  $T=1400^\circ\text{C}$  складу, мас. %: 90,54 –  $\text{CaO}$ ; 0,36 –  $\text{SiO}_2$ ; 1,9 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

0,7 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,5 - MgO, п.п.п -5,0, яке забезпечує співвідношення CaO/SiO<sub>2</sub> = 2,0. Отриману суміш поміщають автоклав і додають 50 мл 40% лужного розчину до отримання співвідношення Р:Т=4,8:1, після чого ретельно перемішують. Автоклав закривають, встановлюють термостат, включають нагрівання до 240°C витримують 2,5 години при тиску 40 МПА. Після чого вимикають термостат, охолоджують, відкривають і додають 50 мл дистильованої води за температури 100°C до отримання співвідношення Р:Т=9,8:1(10). Після чого автоклав охолоджують до кімнатної температури та отриманий продукт фільтрують на вакуумній установці. При цьому нижній продукт (алюмінатний розчин) відбирають окрему ємність, а верхній продукт (відпрацьований шлам) ретельно промивають гарячою водою і сушать. За даними хімічного аналізу отримують промитий відпрацьований червоний шлам, який містить (мас%): 2,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і ступінь вилучення шламу склала 90%.

Таким чином, авторами пропонується спосіб, що забезпечує вилучення оксиду алюмінію на рівні 85-90%.

Запропонований спосіб автоклавного вилуговування оксиду алюмінію з відходів глиноземного виробництва, зокрема червоного шламу, є ефективним і може досягти вилучення оксиду алюмінію на рівні 85-90%. Процес вимагає додавання вапна та використовує автоклавну установку, що дозволяє контролювати умови реакції (температура, тиск), що сприяє оптимізації процесу та підвищенню вилучення оксиду алюмінію. Але спосіб має велику кількість кроків у процесі, що може збільшувати час і витрати на виробництво та вимагає точного контролю параметрів реакції, що може підвищувати витрати на обладнання та утримання.

## 2.6. Вилуговування вапняним молоком

Таблиця 1. Приклади хімічного складу напівпродукту різних глиноземних технологій (червоного шламу)

Наименование продукта	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>общ.</sub>	Fe <sup>++</sup>
Отвальный шлам ПАЗ,а	7,12	16,82	35,46	17,14	2,59
Красный шлам	12,03	3,70	8,40	44,0	-
Красный шлам	41,50	12,30	-	15,6	-
Красный шлам	24,40	17,70	1,10	23,20	-
Красный шлам	25,00	20,70	1,46	20,10	-

У цьому розділі представлені результати дослідження процесу автоклавного вилуговування червоних шламів Павлодарського алюмінієвого заводу. Дослідження проводили за загальноприйнятою методикою на лабораторному автоклавному стенді лабораторії фізико-хімії глинозему АТ «ЦНЗМО». Автоклави ємністю 200 мл виконані з нержавіючої сталі, забезпечені кришкою, що загвинчується, і допускають підвищення температури до 3000С.

Шихта паралельних і системних експериментів містилася в кілька автоклавів, які встановлювалися в простір стенду, що обігривається. Температура ведення експериментів контролювалася та фіксувалася контрольно-вимірювальною апаратурою з точністю  $\pm 5$ . В експериментах варіювалося молярне співвідношення  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  (кількість підшихтованого вапняного молока) та тривалість вилуговування. Вага завантажуваної автоклав шихти приблизно 100 - 150 г. Температура автоклавної обробки шихти всіх експериментів дорівнювала 2800С.

Як впливає з літературних джерел [6] основні компоненти складних сполук типу алюмосилікатів при гідролужній обробці переходять у розчин у вигляді гідроксоалюмінату та метасилікатів лужних металів, при цьому можлива реакція взаємодії цих сполук з утворенням малорозчинного гідроалюмосилікату натрію:



Взаємодія алюмосилікатів із лужними розчинами може призводити до перекристалізації вихідного мінералу з утворенням термодинамічно стійкого гідроалюмосилікату. Утворення таких сполук знижує вилучення глинозему з некондиційної та складної алюмосодержащої сировини.

Для запобігання утворенню нерозчинних сполук, що викликають втрати лужних металів і глинозему, вводиться оксид кальцію, при цьому не повинно відбуватися утворення нерозчинних сполук, що містять алюміній.

Викладені вище особливості вилуговування складної алюмінієвої сировини, що містить підвищені кількості кремнезему, враховувалися нами при проведенні досліджень деяких фізико-хімічних особливостей вилучення оксиду алюмінію з червоного шламу в автоклавних умовах залежно від дозування вапняного молока та тривалості процесу.

Кінцевою метою роботи є вивчення фізико-хімічних параметрів гідротермальної переробки червоного шламу в автоклавних умовах з вилученням в кінцеві продукти оксиду алюмінію і гідроалюмінату натрію. Гідроалюмінат натрію може використовуватися як активне затравлення в технології декомпозиції алюмінатних розчинів і як основний компонент маткового розчину, з якого можливе вилучення галію, якщо його концентрація в цих розчинах робить технологію вилучення економічно доцільною.

Вилучення глинозему з червоного шламу при автоклавному вилуговуванні досліджено недостатньо повно, оскільки червоні шлами глиноземного виробництва можуть мати різний хімічний склад (як це видно з таблиці), можуть мати істотні відмінності в мінералогічному складі, що неминуче позначиться на переході алюмінієвих сполук в розчин, вже не кажучи про залежність вилучення глинозему від різних технологічних факторів: тиску, концентрації лужного

розчину, каустичного модуля, дозування червоного шламу, молярного відношення  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ , тривалості вилуговування.

Як об'єкт дослідження, використовувався червоний шлам, отриманий у заводських умовах у результаті переробки бокситів за способом Байера на Павлодарському алюмінієвому заводі.

Як відомо, різні червоні шлами мають аналогічні фізичні властивості, з яких найбільш істотні висока дисперсність, здатність до ущільнення при зберіганні (злежування), висока здатність до комкування і висока вологість. Ці фізичні властивості повинні враховуватись при організації та виборі технології переробки червоного шламу.

Основними компонентами червоного шламу, як правило, є сполуки заліза, кремнію та алюмінію, причому вміст  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у червоних шламах різних заводів і при різному типі сировини, що переробляється, коливається від 25 до 50 %.

Хімічний склад червоного шламу наступний, %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 24,4;  $\text{SiO}_2$  – 17,7;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 23,2;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 14,8;  $\text{CaO}$  – 1,1; S – 0,38;  $\text{C}_{\text{орг}}$  – 0,91.

Методом седиментаційного аналізу визначено дисперсний склад червоного шламу, що використовується, %: < 2,5 мкм – 47; +2,5 – 5 мкм – 18; +5 – 8 мкм – 7; +8 – 12 мкм – 4; +15 – 20 мкм – 10; +20 – 25 – 11.



Рис. 1. ІЧ-спектр вихідного червоного шламу

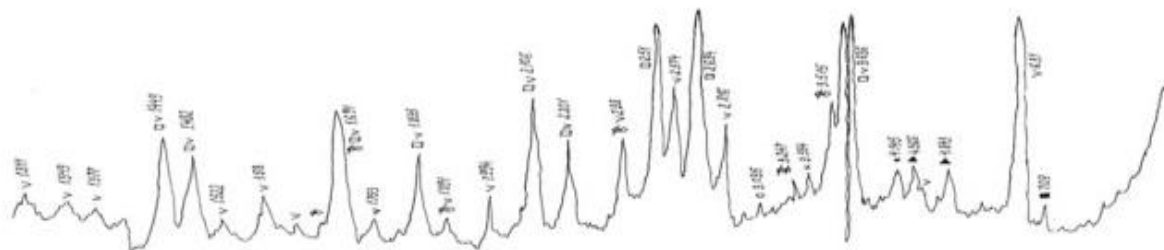


Рис. 2. Дифрактограма вихідного червоного шламу

Перед автоклавуванням проведено дослідження мінералогічного складу червоного шламу, що використовується.

Дослідження ІЧ-спектрів червоного шламу та вивчення їх фазового складу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М показали, що основними мінералами шламу є гідроалю-мосилікат натрію та каолінит.

ІЧ-спектри вихідної проби червоного шламу отримані на фур'є-спектрометрі "Avatar CsY-370". Тверді проби препарувалися як суспензії з вазеліновим маслом.

За даними ІЧ-спектрів у вихідному шламі алюміній присутній у гідроксидній формі – 3691, 3616, 3520, 3457  $\text{см}^{-1}$ , що входить у з'єднання гіббситу  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , який відповідає лініям – 3614, 3523, 349,7 3, 798, 737, 671, 564, 527, 459,420  $\text{см}^{-1}$ ; у значній кількості міститься каолінит ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) – 3688, 3614, 1095, 1029, 1004, 938, 914, 798, 737, 527, 469, 420  $\text{см}^{-1}$ .

З фаз, що містять залізо, відповідно до літературних даних, можна припустити наявність гетиту, алюмогетиту, але в ІЧ-спектрах ці сполуки важко виявити, оскільки смуги їх поглинання знаходяться в накладенні з вищезгаданими фазами (рисунок 1).

Рентгенофазовий аналіз вихідного червоного шламу, отриманий на рентгенівському дифрактометрі «Дрон-3М» з використанням Со-К - випромінювання показав, що червоний шлам є тонкодисперсною фазою, з підвищеним вмістом гідроксиду заліза. Основними мінералоутворювальною сполукою є ГАСН типу содаліту ( $\text{Na}_4\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ), залізо представлене в основному гематитом ( $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) і невеликою кількістю гетиту ( $\text{FeOOH}$ ), дуже мало гіббситу ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), кварцу ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) та сліди каолініту ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), кальциту ( $\text{CaCO}_3$ ).  $\text{TiO}_2$  знаходиться імовірно у формі рутила та анатазу. Також існує рентгеноаморфна фаза і імовірно склофаза (рисунок 2).

Для дослідження гідрохімічного розкладання червоних шламів було приготовлено лужно-алюмінатні розчини з різним каустичним модулем:  $\text{г/дм}^3$ : 1)  $\text{Na}_2\text{O}$  – 300,7;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 40,08;  $b_k$  – 12,38; 2)  $\text{Na}_2\text{O}$  – 316,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 28,8;  $b_k$  – 18,1; 3)  $\text{Na}_2\text{O}$  – 316,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 21,16;  $b_k$  – 24,66. Також проведено дослідження переробки червоного шламу із застосуванням найбільш висококонцентрованих розчинів. Для цього приготовлено лужно-алюмінатний розчин з більш високою концентрацією лугу,  $\text{г/дм}^3$ :  $\text{Na}_2\text{O}$  – 446,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 25,06;  $b_k$  – 29,4  $\text{г/дм}^3$ .

Розрахунок навішування червоного шламу проводили через щільність приготовлених розчинів, тобто:

$$c = \frac{V_{p-pa} - \rho}{P: T};$$

Розрахунок дозування оксиду кальцію здійснювали за такою формулою:

$$CaO = \frac{\chi \cdot \gamma \cdot \text{м. в. } CaO}{100 \cdot \text{м. в. } SiO_2};$$

де  $\chi$  - навішування шламу,  $\gamma$  - вміст  $\text{SiO}_2$  в шламі.

Вилужування проводили в автоклавах з робочим об'ємом 200  $\text{см}^3$  при температурі 280  $^\circ\text{C}$ . Після витримки автоклавів протягом 1 і 3 годин їх знімали і охолоджували в проточній воді до температури  $\sim 50 - 60$   $^\circ\text{C}$ .

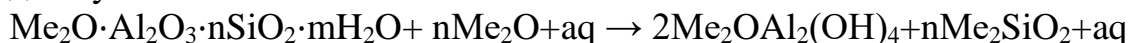
Пульпу розділяли на вакуум фільтри, осад промивали гарячою водою і висушували при температурі 105 °С до постійної ваги.

Рідку та тверду фази аналізували на основні компоненти за прийнятими стандартними методиками.

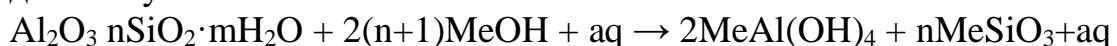
Одним із важливих факторів при гідрохімічному автоклавному розкладанні алюмосилікатів є дозування оксиду кальцію.

Взаємодія гідроксиду натрію з алюмосилікатами у водних розчинах йде за такими схемами:

для лужних алюмосилікатів



для безлужних алюмосилікатів



де Me -лужні метали.

Як з вищевикладеного, основні компоненти алюмосилікатів переходять у розчин у вигляді гідроксоалюмінатів та метасилікатів лужних металів, але паралельно з процесом розкладання сировини йде реакція взаємодії цих солей з утворенням малорозчинного гідроалюмосилікату натрію:



Для запобігання утворенню гідроалю-мосилікатів лужних металів необхідне введення в систему компонента, що дає малорозчинне з'єднання.

Відповідно до загальноприйнятої методики як такий компонент застосовували оксид кальцію.

Залежно від дозування оксиду кальцію при автоклавному вилуговуванні можуть утворюватися різні сполуки: натрієвокальцієвий гідросилікат, гідроалюмосилікат натрію, гідросилікати кальцію, гідрогранати, тому необхідно знайти оптимальне значення молекулярного відношення  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ .

У зв'язку з цим була вивчена швидкість вилуговування  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з червоного шламу в залежності від дозування оксиду кальцію при трьох різних молярних відношення  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  – 0,7:1; 1,5:1; 3:1.

Вилучення глинозему при вилуговуванні бокситу через одну і три години при температурі 280°C дозуванням  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0.7:1$ , відповідно, склало 37,7 і 46,1%. Додавка оксиду кальцію у співвідношенні  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,5:1$  внесла значні корективи. Вилучення глинозему в розчин різко збільшилося і досягло за аналогічний проміжок часу 90,8 і 73,2%.

Збільшення дозування оксиду кальцію у співвідношенні  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:1$  призвело до зменшення вилучення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 87,0 та 79,9 %.

Показано, що підвищення молярного відношення  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  сприяє збільшенню вилучення глинозему в рідку фазу, але введення в процес зайвої кількості оксиду кальцію призводить до зменшення корисності компонента і знижує вилучення глинозему в розчин.

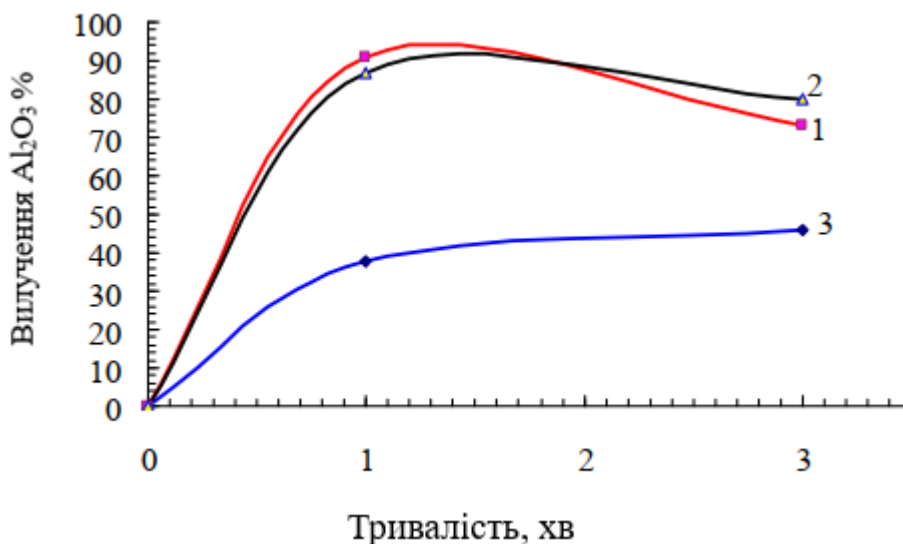
Як видно з даних таблиці збільшення співвідношення оксиду кальцію до кремнезему ( $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ ) з 0,7 до 1,5:1 при тривалості вилуговування-на годину призводить до збільшення вилучення з 37,7% до 90,8%. Подальше збільшення співвідношення дещо знижує вилучення, але зниження вилучення не має послідовний характер.

Таблиця 2. Вилучення оксиду алюмінію із червоного шламу залежно від дозування оксиду кальцію

ф,ч	CaO/SiO <sub>2</sub>	Рідка фаза, г/дм <sup>3</sup>				Тверда фаза, %						Вилуч., % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	бк	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	μ <sub>si</sub>	
1	0,7	51,8	0,88	415,4	13,2	16,8	15,9	11,8	28,6	9,3	1,05	37,7
3	0,7	53,7	2,0	418,5	12,8	15,5	17,1	11,8	30,5	8,3	0,9	46,1
1	1,5	88,7	7,2	427,8	7,9	2,8	19,0	7,8	32,2	20,9	0,15	90,8
3	1,5	67,2	4,8	381,3	9,4	7,2	15,6	7,8	28,5	20,4	0,46	73,2
1	3,0	62,1	8,0	415,4	11,1	2,6	14,1	6,6	22,7	29,9	0,18	87,0
3	3,0	74,3	7,2	406,1	9,0	4,6	17,1	6,0	24,2	30,4	0,26	79,9

Можна вважати, що найбільш оптимальним є вилучення оксиду алюмінію з червоного шламу в розчин при співвідношенні  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,5:1$  (рисунок 3).

Встановлено, що при вилуговуванні червоного шламу протягом однієї години відбувається найбільш повне та ефективне вилучення оксиду алюмінію в рідку фазу. Зі збільшенням часу вилуговування утворюється гідроалю-мосилікат натрію, з яким втрачається частина корисного компонента -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . У зв'язку з цим, тривалість процесу вилуговування необхідно обмежити однією годиною.



1 –  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5 : 1$ ; 2 –  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3 : 1$ ; 3 –  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,7 : 1$



Рис. 3. Вилучення  $Al_2O_3$  у рідку фазу залежно від дозування оксиду кальцію.

В умовах проведеного технологічного експерименту встановлено оптимальний режим переробки червоного шламу, що забезпечує максимальний вихід оксиду алюмінію в рідку фазу (~90 %): температура - 280 °С, тривалість процесу - одна година, концентрація лужно-алюмінатного розчину -  $Na_2O$  - 450-480 г /дм<sup>3</sup>,  $b_k$  - 28-30, дозування оксиду кальцію -  $CaO: SiO_2 = 1,5:1$ .

Даний спосіб вилуговування дозволяє ефективно вилучити оксид алюмінію з червоного шламу. Додавання оксиду кальцію у відповідному співвідношенні сприяє підвищенню вилучення оксиду алюмінію в рідку фазу (~90 %). Недоліком цього способу є те, що він потребує точного дозування оксиду кальцію та направлений на вилучення тільки алюмінію.

### 3. ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИЛУГОВУВАННЯ ЧЕРВОНИХ ШЛАМІВ КИСЛИМИ РОЗЧИНАМИ

#### 3.1. Вилужування водорозчинними карбоновими кислотами

Цей спосіб включає вилуговування кислотою, фільтрацію розчину і поділ вилучених цільових продуктів. Новим у способі є те, що вилуговування проводять з використанням як вилуговуючий реагент водорозчинних карбонових кислот жирного ряду з числом атомів вуглецю в молекулі менше 3 при масовому співвідношенні сухої твердої та рідкої фаз 1:(4-18) і концентрації кислот 3 - 25% при температурі 30 - 80°C протягом 0,5 - 3 год. (5 табл.). Винахід ілюструється прикладами.

Перевірку способу проводили на дослідній установці з використанням червоного спікального шламу Бокситогорського глиноземного заводу як найбільш складного в переробці.

Склад червоного шламу, використаного в прикладах, наведено у табл.1.

Таблиця 1

Склад червоного шламу

Елемент	Концентрація, г/кг
Al	17,2
Ca	324,3
Рідкоземельні метали:	
Sc	0,116
Y	0,045
La	0,25
Yb	0,008
Fe	196,0
Si	90,0
Ti	8,6
Mg	7,0
Cr	4,0
Sr	1,5
Mn	0,83
Cu	0,70
Co	0,38
Zn	0,16

Результати експериментів з вилучення алюмінію, кальцію та рідкісноземельних металів відомим і пропонованим способами при використанні

різних вилуговуюють реагентів водорозчинних карбонових кислот жирного ряду з числом атомів вуглецю менше 3, а саме водного розчину мурашиної кислоти  $\text{HCOOH}$  та водного розчину оцтової кислоти  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{COOH}$ , з різною концентрацією кислот, при різному співвідношенні сухої твердої та рідкої фаз, температурі та тривалості вилучення наведені в прикладах і табл. 2-5.

Приклад 1 (за відомим способом)

Пробу червоного шламу, отриманого при переробці бокситів за методом Байєра, містить 12%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 14%  $\text{CaO}$ ; 36%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 9%  $\text{SiO}_2$ ; 4%  $\text{TiO}_2$  і 0,0007%  $\text{Sc}$ , піддавали відновлювальній плавки при 1400 °C вапняком і коксом протягом 80 хв. При плавці утворювався саморозсипаний алюмокальцієвий шлак зразкового складу: 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 51%  $\text{CaO}$ ; 6%  $\text{TiO}_2$ ; 15%  $\text{SiO}_2$ , що містить приблизно 0,001%  $\text{Sc}$  і чавун, в якому містилося менше 0,00005%  $\text{Sc}$ .

Після вилуговування шлаку 30%-вим розчином сірчаної кислоти і фільтрації розчину отримали розчин, вміст сульфати алюмінію і рідкоземельних металів, зокрема скандія, а також твердий залишок, що включає в себе сульфат кальцію. Рідкоземельні метали з сульфатного розчину, отриманого в результаті фільтрації, вилучали в органічну фазу шляхом екстракції 5%-ним розчином  $\text{Di}_2\text{EGFK}$  (ді-2-етилгексилфосфорна кислота) у гасі. Потім органічну фазу обробляли 10%-вим розчином соди і отримували осад гідроксидів рідкоземельних металів та розчин карбонату скандію. При екстракції алюміній як сульфату залишався у водному розчині. Вилучення алюмінію, кальцію та рідкісноземельних металів з отриманих продуктів здійснювали одним з відомих способів

Приклад 2 (запропонованим способом)

Пробу червоного шламу (табл. 1) вологістю 44% масою 100 г вилуговували 500 мл 10%-го розчину мурашиної кислоти ( $\text{HCOOH}$ ) при перемішуванні протягом 2 годин при 70 °C. Розчин фільтрували на фільтрі Шотта та обробляли достатньою кількістю сірчаної кислоти до досягнення рівноважного значення рН 1,5 (для водної фази). При цьому кальцій у вигляді нерозчинного сульфату (гіпсу) випав в осад. Осад відокремлювали фільтруванням на фільтрі Шотта. З відфільтрованого розчину відганяли мурашину кислоту у вигляді азеотропу (суміші) з водою до об'єму залишку в кубі (кубового залишку) 10 мл. Кубовий залишок обробляли 20мл 20%-го розчину карбонату натрію. При цьому алюміній у вигляді алюмінату і скандій у вигляді карбонату залишалися в розчині, а решта рідкісноземельних металів у вигляді гідроксидів ви падали в осаді, який відокремлювали фільтрацією на фільтрі Шотта. Розчин, що містить алюміній та скандій, підкисляли до рН 8, пропускаючи через нього струм газоподібного вуглекислого газу. При цьому алюміній у вигляді гідроксиду випадав в осад, а скандій залишався в розчині. Осад відокремлювали фільтрацією на фільтрі Шотта. Ступінь вилучення цільового продукту визначали як відношення абсолютної кількості виділеного елемента до його абсолютної кількості, що міститься в пробі. Результати представлені у табл.2

Приклад	Вилуговуючий реагент	Вилучення цільового продукту, %			
		Al	Ca	Рідкоземельні метали	
				Sc	Yb
2	Мурашина кислота	48	80	60	20
3	Оцтова кислота	36	78	28	14

Приклад 3 (запропонований спосіб)

Пробу червоного шламу (табл.1) вологістю 44% масою 100 г вилуговували 500 мл 10%-го водного розчину оцтової кислоти (СН<sub>3</sub>СООН) при перемішуванні протягом 2 годин при 70 °С і масовому співвідношенні сухої твердої та рідкої фаз 1:10. Досвід проводили за схемою прикладу 2. Результати представлені в табл.2.

Приклади 4, 5, 6 і 7 (запропонованим способом)

Проведено серію дослідів щодо дослідження впливу масового співвідношення сухої твердої та рідкої фаз на вилучення цільових продуктів. Пробу червоного шламу (табл.1) вологістю 44% масою 100 г вилуговували 500 мл 10%-го водного розчину мурашиної кислоти при перемішуванні протягом 2 годин при 70°С. Досвід проводили за схемою прикладу 2. Результати представлені у табл.3.

Приклад	Масове співвідношення сухої твердої та рідкої фаз	Вилучення цільового продукту, %			
		Al	Ca	Рідкоземельні метали	
				Sc	Yb
4	1:3	49	80	62	26*
5	1:4	48	80	60	25
6	1:10	44	78	57	20
7	1:18	38	58	38	17

Приклади 8, 9, 10 і 11 (запропонованим способом)

Проведено серію дослідів щодо дослідження впливу концентрації кислоти на вилучення цільових продуктів. Пробу червоного шламу (табл.1) вологістю 44% масою 100 г вилуговували 500 мл 10%-го водного розчину мурашиною кислотою при перемішуванні протягом 2 годин при 70°С і масовому співвідношенні сухої твердої та рідкої фаз 1:10. Досліди проводили за схемою прикладу 2. Результати наведено в табл. 4.

Приклад	Концентрація кислоти	Вилучення цільового продукту, %			
		Al	Ca	Рідкоземельні метали	
				Sc	Yb
8	3	31	52	30	14
9	6	43	73	52	20
10	10	48	80	58	22
11	25	53	81	62	31

Приклади 12-23 (запропонованим способом)

Проведено серію дослідів щодо дослідження впливу температури та тривалості на вилучення цільових продуктів. Пробу червоного шламу (склад табл. 1) вологістю 44% масою 100 г вилуговували 500 мл 10%-го водного розчину мурашиною кислотою при масовому співвідношенні сухої твердої та рідкої фаз 1 10. Досліди проводили за схемою прикладу 2 Результати представлені. 5.

Приклад	Температура, °C	Тривалість, год.	Вилучення цільового продукту, %			
			Al	Ca	Рідкоземельні метали	
					Sc	Yb
12	70	0,5	25	40	30	10
13		1,0	38	60	45	14
14		2,0	50	80	55	19
15		3,0	52	85	63	20
16	50	0,5	15	23	23	6,5
17		1,0	25	45	35	11
18		2,0	37	65	50	16
19		3,0	43	75	55	18
20	30	0,5	10	13	10	3,0
21		1,0	15	26	18	5,0
22		2,0	25	43	30	10,0
23		3,0	33	65	40	13,5

Аналіз результатів дослідів дозволяє зробити такі висновки:

Вилугові здатності мурашиної та оцтової кислот практично однакові по відношенню до алюмінію і кальцію, але різні для скандію та рідкісноземельних металів. Це тим, що мурашина кислота є сильнішою з погляду значення константи кислотної дисоціації. Однак доступність і менша токсичність оцтової кислоти роблять її не менш прийнятною для отримання цінних продуктів з червоного шламу відходів глиноземного виробництва. Вибраний діапазон масового співвідношення сухої твердої та рідкої фаз 1:(4-18) обмежений знизу труднощами фільтрації за рахунок випадання солей металів. Збільшення цього співвідношення більше 1:18 недоцільно через зниження вилучення цільових продуктів і збільшення матеріальних потоків.

Ступінь вилучення цільових продуктів істотно залежить від часу вилуговування і температури, причому чим вище температура, тим швидше досягається максимальний ступінь вилучення елементів: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50%; Ca 85%; Sc 63 %; Yb 20%.

Підвищення температури понад 80°C не є доцільним через втрати реагенту внаслідок випаровування і значних тепловитрат, що не призводять до істотного

зростання ступеня вилучення продуктів. Вилуговування при температурі нижче 30°C характеризується невисокою швидкістю перебігу процесу і вимагає тривалого часу.

Концентрація кислоти суттєво впливає на ступінь вилучення цільових продуктів: зі зростанням концентрації вилучення збільшується. Однак використання кислоти з концентрацією більше 25% недоцільно через значну витрату кислоти, що не призводить до суттєвого зростання вилучення цільових компонентів. Зниження концентрації менше ніж 3% призводить до зменшення вилучення. Тому з технологічної точки зору оптимальні умови вилуговування: температура 60-80°C, концентрація кислоти 5-10% та тривалість процесу 2 год.

Перевагою запропонованого способу порівняно з відомим є спрощення процесу вилучення алюмінію, кальцію та рідкісноземельних металів з червоних шламів за рахунок виключення відновлювальної плавки та всіх операцій та обладнання, безпосередньо пов'язаних із здійсненням цього процесу, а також можливість селективно витягти з червоних шламів алюміній, кальцій, рідкісноземельні метали шляхом переведення їх у розчин, з якого надалі можна легко здійснити безперервне дробове виділення окремих цільових продуктів.

Порівнюючи з іншими методами вилуговування, можна зазначити, що використання мурашиної кислоти та оцтової кислоти виявляється ефективними з точки зору вилучення цільових продуктів, зокрема, алюмінію та кальцію.

Недоліком цього способу є витратність та трудомісткість деяких етапів методу, а також потреба у спеціальних умовах та обладнанні для проведення процесу.

### **3.2. Вилуговування соляною кислотою**

За цим способом відбувається вилучення заліза, алюмінію, титану, кремнію та скандію з червоних шламів глиноземного виробництва. Червоний шлам сушать, обпалюють при температурі 1200-1400°C охолоджують в нейтральній атмосфері. Розмелюють, поділяють на магнітну і немагнітну фракції мокрою магнітною сепарацією, вилуговують немагнітну фракцію розчином соляної кислоти в автоклавних умовах, фільтрують пульпу з отриманням хлоридного розчину і кремній-титанового залишку. Аморфний кремнезем із кремній-титанового залишку отримують вилуговуванням розчином гідроксиду натрію з подальшим кислотним осадженням. Висолюють гексагідрат хлориду алюмінію з розчину хлоридного концентрованої сірчаної кислотою або сумішшю парів соляної кислоти з інертним газом. Розділяють осад гексагідрату хлориду алюмінію та насичений хлоридний розчин. Осад прокалюють з одержанням глинозему. Відхідні гази відправляють на насичення оборотного солянокислого розчину. Хлоридний розчин екстрагують сумішшю Д2ЭГФК, ТБФ і гасу при співвідношенні В:О=3:1 з отриманням рафінату і завантаженої органічної фази, з якої реекстрагують скандій. Титан-кремнієвий залишок вилуговують розчином

NaOH з Т:Р=1:24. Твердий залишок, що не розчинився, сушать з отриманням концентрату титану. Спосіб дозволяє комплексно переробити червоні шлами без утворення твердих відходів, підвищити вилучення алюмінію та скандію в алюмінійний розчин, підвищити вилучення титану та кремнію в твердий залишок кислотного вилуговування та отримати товарні продукти - залізний концентрат, глинозем, аморфний кремнезем, скандійовий і титановий концентрат.

Найбільш близьким до заявленого є спосіб, згідно з яким проводять вилуговування червоного шламу з використанням розчину HCl в інтервалі температур 125-190°C отриманням продукту вилуговування, що містить іони, наприклад алюмінію, і твердої речовини. Потім проводять виділення твердої речовини з продукту вилуговування. При цьому з продукту вилуговування екстрагують інші метали і рідкісноземельні елементи, а з твердої речовини екстрагують TiO<sub>2</sub> і SiO<sub>2</sub> (Патент РФ 2579843, 10.01.2013. Бадьоро Р., Фурньєр Ж., Прімо Д., Лабрек-Гілберт М. Методи обробки червоного шламу. // Патент РФ 2579843. 10.04.2016. Бюл. №10). Найбільш істотним недоліком даного способу є перехід в розчин у процесі автоклавного вилуговування поряд з іншими елементами заліза, присутність якого в розчині значно ускладнює вилучення з рідкісноземельних елементів. До того ж для розчинення присутнього в шламі заліза необхідно використовувати соляну кислоту високої концентрації (18-45%) при часі вилуговування більше 7 годин, що призводить до додаткових витрат через потребу в особливо кислотостійкому устаткуванні, частковому переході титану в розчин та зниження продуктивності процесу. Для подальшого виділення заліза з розчину пропонується його осадження при 150-350°C високому рН у вигляді хлоридів і оксидів заліза, що досягається шляхом додавання луку в алюмохлоридний розчин, який потім доводять до низького рН на етапі осадження гексагідрату хлориду алюмінію, що призводить до підвищеної витраті соляної кислоти та луку, при цьому ринок одержуваних хлоридів та оксидів заліза дуже обмежений. Автори патенту пропонують виділяти титан з твердого залишку вилуговуванням соляною кислотою при низьких температурах з подальшим гідролізом при високих температурах, що збільшує витрату соляної кислоти, підвищує енергоспоживання та знижує загальну рентабельність процесу.

В основу патентованого способу покладено завдання переробки та утилізації відходів виробництва глинозему з отриманням товарної продукції у вигляді залізного концентрату, глинозему, аморфного кремнезему, титанового та скандієвого концентратів. Запропонований метод відрізняється тим, що попередньо з червоного шламу витягують залізо методом магнітної сепарації після відновного випалу в інтервалі температур 1200-1350°C, а отримані хвости вилуговують 7-13%-вим розчином соляної кислоти в інтервалі температур 150-210°C з отриманням розчину з високим вмістом алюмінію, кальцію та РЗЕ і твердий залишок містить в основному сполуки титану та кремнію. З твердого титан-кремнієвого залишку, видаляють кремній шляхом вилуговування міцним розчином NaOH при температурі 85°C, фільтрують, залишок після видалення

водорозчинних солей відправляють на вилучення титану, наприклад, вилуговуванням соляної або сірчаної кислотою з отриманням якісного концентрату хлорування з одержанням проміжного продукту на основі алюмомагнієвої шпинелі для застосування в керамічному виробництві. З силікатного натрію розчину осаджують аморфний кремнезем шляхом додавання соляної кислоти до досягнення  $\text{pH}=7-8,5$  при температурі  $85^{\circ}\text{C}$ , а оборотний розчин регенерують в циклі і відправляють на стадію вилуговування титан-кремнієвого залишку. Хлоридний розчин висолують з виділенням гексагідрату хлориду алюмінію у вигляді твердого залишку, який потім прокалюють на повітрі в інтервалі температур  $300-1000^{\circ}\text{C}$  протягом 1 год, відмивають водорозчинні солі, сушать і отримують чорновий глинозем, з якого шляхом додаткової очистки, лужному розчині та подальшим осадженням з нього гідроксиду алюмінію згідно з патентом РФ 2647041, може бути отриманий глинозем металургійної якості (Патент РФ 2647041, 10.01.2013. Сенюта О.С., Панов О.В., Мільшин О.М., Слободянюк Е.А., Смирнов О.О. Спосіб отримання металургійного глинозему (варіанти) // Патент РФ 2647041. 13. 03. 2018. Бюл. №8). При цьому гази, що відходять, процесу кальцинації відправляють на стадію вилучення титану та/або осадження  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та/або насичення оборотного солянокислого розчину. Отриманий насичений розчин частково випаровують і розбавляють водою для отримання концентрації кислоти 7-13% і відправляють на стадію вилуговування хвостів магнітної сепарації, повторюють цикл до отримання в розчині вмісту скандію не менше 20 мг/л. Насичений матковий розчин із вмістом скандію не менше 20 мг/л розбавляють водою і екстрагують з нього скандій органічною фазою, що містить 10 об.% ді(2-етилгексил) фосфорної кислоти (Д2ЕГФК), 2 об.% трибутилфосфату (ТБФ) і 88 об.% сульфованого гасу, фази поділяють і промивають органічну фазу слабким розчином соляної кислоти з подальшою реекстракцією скандію шляхом додавання розчину гідроксиду натрію, отриману у водній фазі суміш осаду і лужного розчину відокремлюють від органічної фази, нейтралізують з повним розчиненням осаду за допомогою сірчаної кислоти, потім знову осаджують скандієвмісний осад щавлевою кислотою і відокремлюють з наступним прокалюванням і отриманням скандієвого концентрату на основі оксиду скандію.

Технічним результатом є комплексна переробка червоних шламів без утворення твердих відходів, підвищення ступеня вилучення алюмінію та скандію в алюмінійний розчин при зниженні концентрації в ньому заліза, підвищення ступеня вилучення титану та кремнію у твердий залишок кислотного вилуговування, одержання товарних продуктів з високою доданою вартістю - залізного концентрату, глинозему, аморфного кремнезему, скандієвого та титанового концентратів.

Технічний результат досягається тим, що згідно винаходу спосіб комплексної переробки червоних шламів включає в себе стадію 1 - вилучення заліза з червоного шламу шляхом твердофазного карботермічного відновлення з



подальшою магнітною сепарацією, стадію 2 - вилуговування хвостів магнітної сепарації слабким розчином соляної кислоти з отриманням розчину з високим вмістом алюмінію, кальцію та РЗЕ, а також твердого залишку, що містить в основному, сполуки титану і кремнію, стадію 3 - отримання глинозему шляхом насичення розчину соляною кислотою з отриманням твердого продукту гексагідрату хлориду алюмінію ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), його прокалювання, відмивання водорозчинних солей і сушіння з отриманням чорного глинозему, обробку його за стандартною схемою Байера з отриманням глинозему металургійної якості, стадію 4 - отримання скандієвого концентрату з маточного розчину шляхом екстракції сумішшю органічних розчинників на основі Д2ЕГФК та ТБ, стадію 5 - отримання аморфного кремнезему з титан-кремнієвого залишку солянокислотного вилуговування хвостів магнітної сепарації шляхом вилуговування розчином  $\text{NaOH}$  і подальшого осадження соляною кислотою. Описана вище обробка червоного шламу дозволяє отримати товарні продукти у вигляді залізного концентрату, глинозему, аморфного кремнезему, титанового та скандієвого концентратів високої якості.

Параметри всіх процесів були підібрані експериментальним шляхом і можуть змінюватись в залежності від складу конкретного шламу. Якщо на стадії 1 відновлювальний випал проводиться при температурі менше  $1200^\circ\text{C}$  і часу витримки менше 30 хв, то повного відділення заліза від оксидної частини не відбувається і виходить концентрат з низьким вмістом заліза, а при збільшенні температури процесу більше  $1400^\circ\text{C}$  та витримці більше 30 хв утворюються гранули чавуну з високим вмістом вуглецю, які неможливо використовувати в електропечі безпосередньо для виробництва сталі без додаткової дорогої операції конвертування.

При використанні на стадії 2 соляної кислоти з концентрацією більше 13% в розчин поряд з алюмінієм, кальцієм і скандієм переходить титан, що знижує селективність процесу, а при зниженні концентрації кислоти менше 7% зменшується ступінь вилучення алюмінію і скандію в розчин. При зменшенні температури вилуговування менше  $150^\circ\text{C}$  різко знижується ступінь вилучення алюмінію та скандію в розчин, а при збільшенні температури більше  $170^\circ\text{C}$  значного поліпшення їхнього ступеня вилучення не відбувається.

Якщо на стадії 3 продування сумішшю парів соляної кислоти та аргону здійснюється менше 30 хв та/або використовується витрата аргону менше 0,5 л/хв, то знижується вихід  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , якщо продування здійснюється більше 30 хв та/або використовується витрата аргону більше 0,5 л/хв вихід  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  не збільшується. При прокалюванні гексагідрату хлориду алюмінію з температурою менше  $700^\circ\text{C}$  в обпаленому зразку залишається значна кількість хлору, що знижує якість чорного глинозему, а при збільшенні температури випалу більше  $1000^\circ\text{C}$  утворюється погано розчинна в лужних розчинах альфа-модифікація оксиду алюмінію.

На стадії 4 перед екстракцією скандію насичений солянокислий розчин розбавляють до концентрації 1-2 М НСІ, при більш високій концентрації НСІ значно знижується ступінь вилучення скандію, і при одночасно високому вмісті іонів металів ймовірно утворення емульсії, яка негативно позначається на процесі поділу фаз. При значному вмісті в розчині іонів  $Fe^{3+}$  для переведення в  $Fe^{2+}$  проводять обробку карбонільним залізом ( $Fe^0$ ) протягом 5-10 хв (до знебарвлення) з відділенням солянокислого розчину фільтруванням. Екстракцію скандію проводять попередньо обробленою 0,5 М розчином НСІ або  $H_2SO_4$  органічною фазою, що містить 10 об.% ді(2-етилгексил) фосфорної кислоти (Д2ЕГФК), 2 об.% трибутил фосфату (ТБФ) і 88 об.% гасу, при співвідношенні фаз органічної та водної О:В=1:3 протягом не менше 10 хв, при скороченні тривалості контактування фаз значна кількість скандію залишається в рафінаті, при збільшенні часу екстракції більше 10 хв ступінь вилучення скандію в органічну фазу не збільшується, а при підвищенні концентрації кислоти більше 0,5-1 М НСІ та/або збільшенні тривалості процесу більше 10 хв ступінь вилучення домішок металів з органічної фази не змінюється. При реекстракції скандію з органічної фази розчином NaOH з концентрацією менше 2 М при О:В=1:1 і тривалості контактування фаз протягом 10 хв ступінь реекстракції скандію знижується, збільшення концентрації розчину NaOH більше 2 М і продовження реекстракції недоцільне, а також призведе до збільшення витрати розчину сірчаної кислоти для подальшої нейтралізації та розчинення осаду скандію. Після нейтралізації та розчинення отриманої суміші осаду та лужного розчину сірчаною кислотою проводять осадження скандій-вмістного залишку щавлевою кислотою, фільтрацію та прокалювання залишку з отриманням скандієвого концентрату.

Спосіб здійснюється наступним чином. Вхідний червоний шлам зневоднюють, наприклад сушінням або обробкою в прес-фільтрах, змішують з вуглецевмісним відновником і піддають відновлювальному випалу. Як відновник використовують твердий вуглецевмісний відновник, наприклад вугілля, кокс і т.д., який додають у шихту з розрахунку повного відновлення оксидів заліза в шламі. Відновлювальний випал проводять при температурі 1200-1400°C протягом 60 хв, після чого відновлений червоний шлам виймають та охолоджують у нейтральній атмосфері. Обпалений червоний шлам подрібнюють і спрямовують на магнітну сепарацію.

Проводять мокру магнітну сепарацію з полем магнітної індукції 0,05-0,45 Тл для одержання магнітного концентрату та немагнітних хвостів. Хвости перед вилуговуванням сушать, а потім вилуговують в автоклаві соляною кислотою з концентрацією в діапазоні 7-13% в інтервалі температур 150-210°C протягом 15-30 хв. Потім розділяють матковий розчин і твердий залишок вакуумною фільтрацією, твердий залишок відправляють на вилучення кремнію, а матковий розчин насичують у колбі Дрекселя, поміщеної в хімічну склянку з термостатуючої сорочкою, продуванням газоподібної суміші соляної кислоти і

аргону протягом 30 хв з витратою 0,5 л/хв та підтриманням температури розчину на рівні 7-10°C. Отриманий насичений розчин фільтрують за допомогою лійки Шотта з отриманням осаду у вигляді порошку  $AlCl_3 \times 6H_2O$  та насиченого розчину, який направляють далі за схемою для вилучення скандію, а залишок промивають ацетоном. Осаджений гексагідрат хлориду алюмінію прокалюють при температурі 700-1000°C протягом 60 хв, відмивають водорозчинні солі в стакані з магнітною мішалкою при температурі 75°C протягом 30 хв, фільтрують з одержанням чорного глинозему та розчину.

У хімічний стакан з магнітною мішалкою поміщають титан-кремнієвий залишок, отриманий після автоклавного солянокислотного вилуговування і розчин луку у співвідношенні Т:Р=1:24, нагрівають до 85°C протягом 90 хв. Гарячий розчин та залишок розділяють вакуумною фільтрацією, залишок сушать до постійної маси та відправляють на стадію вилучення титану. Матковий розчин лужного вилуговування нагрівають до 85°C колбі з мішалкою при рН до 7-8 з витримкою протягом 30 хв. Після завершення процесу осадження аморфного кремнезему пульпу фільтрують та отриманий осад прокалюють при 250°C протягом 1 год.

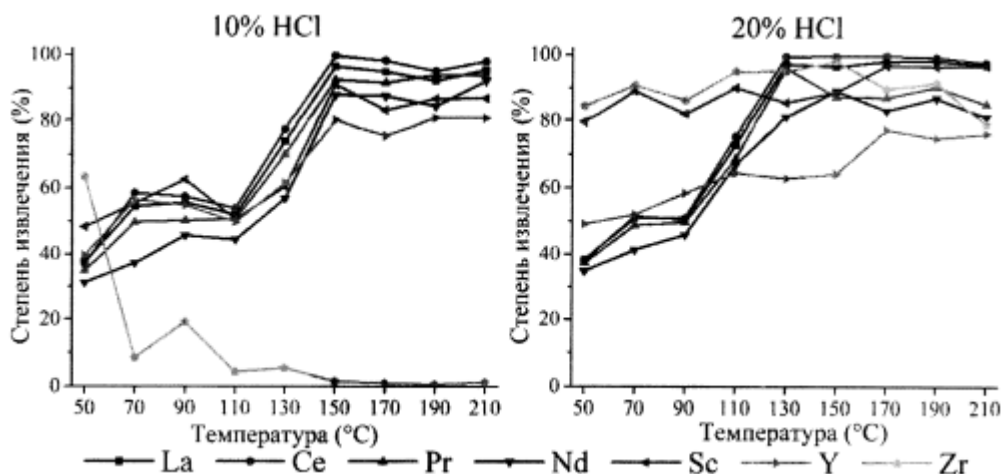
Насичений солянокислий розчин процесу осадження гексагідрату хлориду алюмінію доводять до концентрації 1-2 М  $HCl$  шляхом розведення дистильованою водою, обробляють карбонільним залізом ( $Fe^0$  карбонільне) і відфільтровують.

Отриманий розчин та органічну фазу, попередньо оброблену 0,5 М  $HCl$  або  $H_2SO_4$  і з вмістом 10 об.% ді(2-етилгексил)фосфорної кислоти (Д2ЕГФК), 2 об.% ТБФ і 88 об.% гасу, змішують при співвідношенні фаз водної і органічної відповідно 3:1 і інтенсивно струшують з наступним відділенням рафінату від навантаженої органічної фази, яку перед реекстракцією промивають розведеною соляною кислотою. Для зворотної екстракції додають 2 М розчин гідроксиду натрію при співвідношенні О:В=1:1 і струшують з наступним відділенням суміші скандій-вмістного осаду і лужного розчину, яку нейтралізують 5 М сірчаною кислотою, а потім знову осаджують скандій-вмістний осад щавлевою кислотою, який прокалюють при температурі 350-400°C протягом 1 год і одержують концентрат оксиду скандію. Загальна схема процесу представлена на фіг. 1

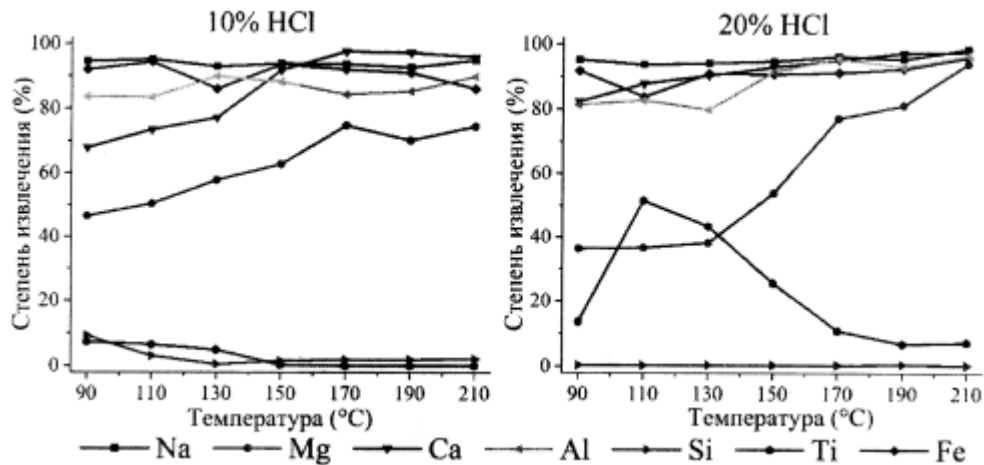


%, масс	15,0 2	10,0 6	14,7 7	6,2 0	4,3 4	0,9 1	5,1 2	0,2 2	0,9 1	0,1 6	0,1 8	0,03 2
------------	-----------	-----------	-----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------

Хвости сушили та розчиняли в соляній кислоті в автоклавних умовах протягом 15-60 хв. Залежності ступеня вилучення основних та домішкових елементів від температури та концентрації кислоти, отримані шляхом соляно-кислотного вилуговування хвостів за заявленим способом представлені на фіг. 2 і 3.



Фіг. 1



Фіг. 3

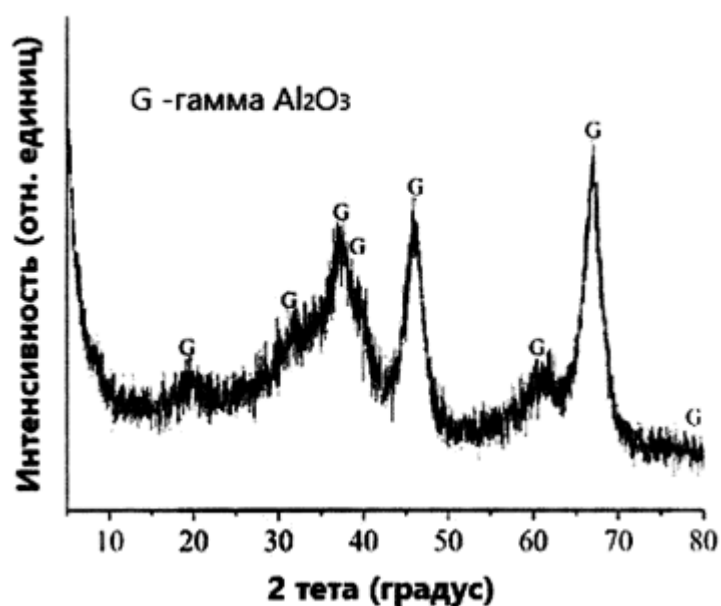
Хімічний склад твердого залишку, отриманий при оптимальних умовах - 210°C, Т:Р=1:11 при 10% концентрації HCl і 15-хвилинній витримці представлений в таблиці 3.

Таблиця 3

Комп.	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Mg	Cl	C	Y	Zr	Sc
%, масс	6,31	21,58	1,91	12,18	3,72	1,24	2,37	2,7	0,03	0,57	0,014

Отримані матковий розчин і нерозчинний залишок розділяли вакуумною фільтрацією, потім 100 мл маткового розчину поміщали в колбу, яку витримували у воді в термостатуючому стакані при температурі 7-8°C пропускаючи через матковий розчин пари соляної кислоти в суміші з аргонем при його витраті 0,5 л/хв протягом 30 хв з метою осадження порошку гексагідрату хлориду алюмінію, який відокремлювали від насиченого кислотного розчину на лійці Шотта.

Отриманий  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  промивали ацетоном і сушили в муфельній печі до постійної маси, після чого відмивали від розчинних солей і прокалювали при температурі 800°C протягом 1 год з отриманням чорного глинозему. На фіг. 4 представлена рентгенограма чорного глинозему, таблиці 4 - його хімічний склад.



Фіг. 4

Таблиця 4

$Al_2O_3$	$Na_2O$	$MgO$	$SiO_2$	$CaO$	$TiO_2$	$V_2O_5$	$Cr_2O_3$	$MnO_2$	$Fe_2O_3$	$ZnO$
93	0,19	0,23	0,86	0,35	0,043	0,043	1,08	0,047	0,57	0,012

Насичений скандійвмістний розчин після осадження гексагідрату хлориду алюмінію доводили до 1 М концентрації соляної кислоти шляхом розведення водою, який об'ємом 30 мл змішували з 10 мл органічної фази, що містить 10 об.% ді(2-етилгексил)фосфорної кислоти (Д2ЕГФК), 2 об.% трибутилфосфату (ТБФ) і 88 об.% гасу при співвідношенні В:О=3:1 і струшували в ділильній лійці протягом 10 хв. Рафінат і завантажену органічну фазу отримували шляхом поділу фаз на ділильній лійці. Зворотну екстракцію проводили з попереднім промиванням завантаженої органічної фази розведеною соляною кислотою та водою протягом 10 хв з подальшим додаванням 10 мл розчину 2 М NaOH. Після відокремлення від органічної фази суміш осаду і лужного розчину

нейтралізували за допомогою 5 М розчину сірчаної кислоти, осаджували 10%-вим розчином щавлевої кислоти скандійвмісний осад, відокремлювали і прокалювали при температурі 350-400°C з отриманням концентрату скандія. Схема екстракційного процесу представлена на фіг. 5, а хімічний склад отриманого концентрату - в таблиці 5.

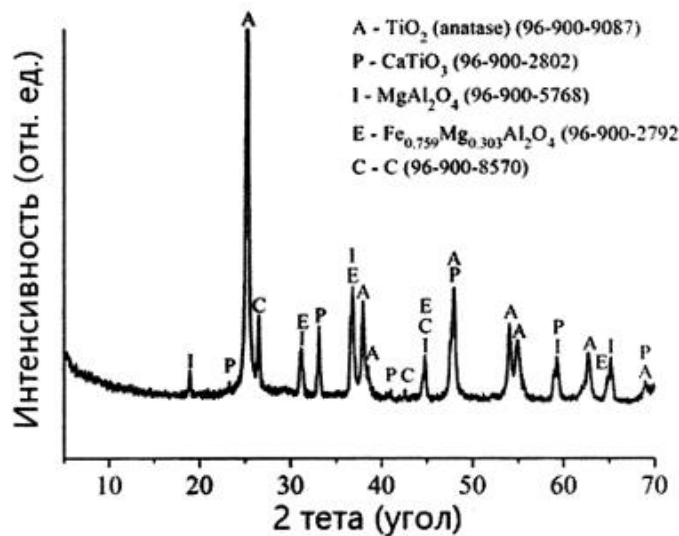


Фіг. 5

Таблиця 5

Комп.	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
%, масс	91,81	2,17	1,10	1,08	0,20	0,08	0,26	1,10	0,90

Титан-кремнієвий залишок отриманий після автоклавного солянокислотного вилуговування вилуговували 17% розчином NaOH з Т:Р=1:24 при 85°C протягом 90 хв. Розділяли отриманий розчин та осад вакуумною фільтрацією, осад сушили до постійної маси з отриманням концентрату титану, хімічний та фазовий склад якого представлені в таблиці 6 та фіг. 6 відповідно.

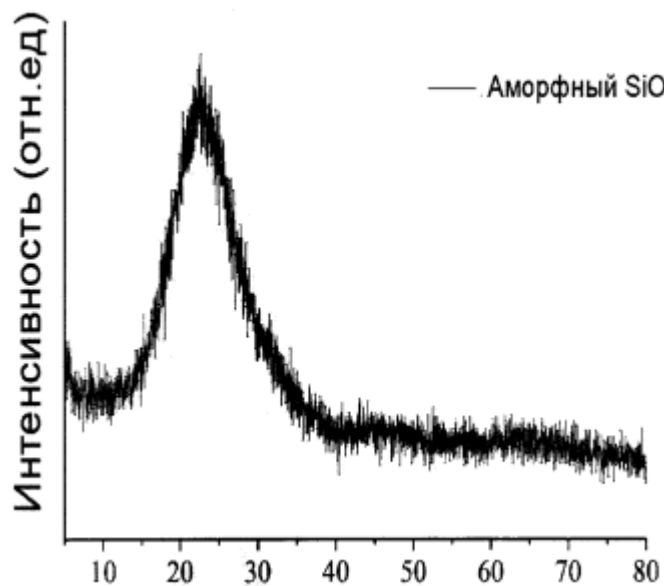


Фіг. 6

Таблиця 6

Комп.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%, масс	15,1	4,9 8	1,24	4,4 2	4,58	0,93	0,4 0	9,4 7	41,6	2,99	1,01	0,06

Матковий розчин нагрівали до 85°C, після чого додавали соляну кислоту до рН 7-8 і витримували протягом 30 хв з одержанням осаду аморфного кремнезему, який прокалювали при 250°C протягом 1 год. На фіг. 7 показаний фазовий склад одержаного аморфного кремнезему.



Фіг. 7



Цей метод в дозволяє ефективно вилучати основні та домішкові елементи з хвостів шляхом соляно-кислотного вилуговування. Здатність обробляти широкий спектр матеріалів, алюміній та інші метали, робить цей метод універсальним для використання не тільки для червоного шламу, а інших відходів. Але описаний процес потребує точного контролю параметрів, таких як температура та концентрація кислоти, а використання соляної кислоти, процеси випалювання та обробки можуть вимагати значної кількості енергії, що може призвести до великих викидів вуглекислого газу та інших забруднювачів.

### **3.3 Вилуговування мурашиною кислотою**

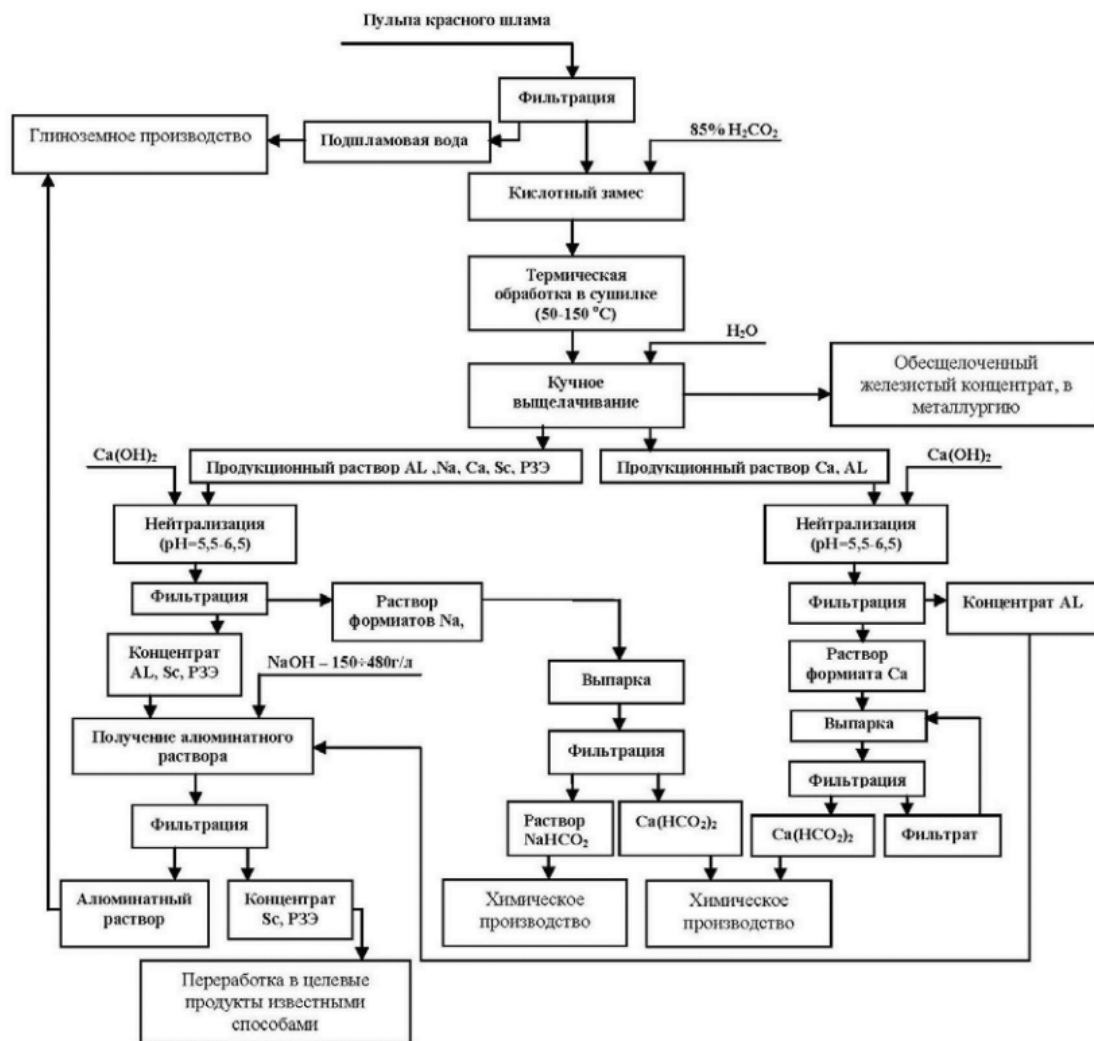
Комплексна переробка червоного шламу цього способу включає кучне вилуговування, фільтрацію і поділ вилучених цільових продуктів. Пульпу червоного шламу фільтрують, відфільтрований продукт змішують з мурашиною кислотою, потім сушать при температурі від 50 до 150°C. Проводять кучне вилуговування водою отриманого кеку з отриманням 1-го продукційного розчину, що містить Al, Na, Ca, Sc і РЗЕ, 2-го продукційного розчину, що містить Ca і Al, і відпрацьованого червоного шламу, що містить знелужений залізистий концентрат. 1-й розчин нейтралізують вапняним молоком з отриманням концентрату Al, Sc та РЗЕ і розчину форміатів Na, Ca, з якого отримують концентровані розчини форміату натрію і кристалічного форміату кальцію. З концентрату одержують скандієворідкоземельний концентрат і алюмінієвий розчин. З 2-го продукційного розчину одержують концентрат алюмінію та фільтрат – розчин форміату кальцію, який направляють на випарку з отриманням кристалічного форміату кальцію та концентрованого розчину форміату кальцію. Концентрат алюмінію використовують для отримання скандієво-рідкоземельного концентрату та алюмінієвого розчину. Спосіб дозволяє комплексно переробити червоний шлам з отриманням скандієво-рідкоземельного концентрату, алюмінію у вигляді алюмінієвого розчину, концентрованого розчину форміату натрію, кристалічного форміату натрію та знелуженого залізистого концентрату. 4 іл., 6 табл., 3 пр.

Технічним результатом винаходу є комплексна переробка червоного шламу з отриманням скандій-рідкоземельного концентрату, алюмінію у вигляді алюмінатного розчину, концентрованого розчину форміату натрію, кристалічного форміату кальцію і знелуженого залізистого концентрату.

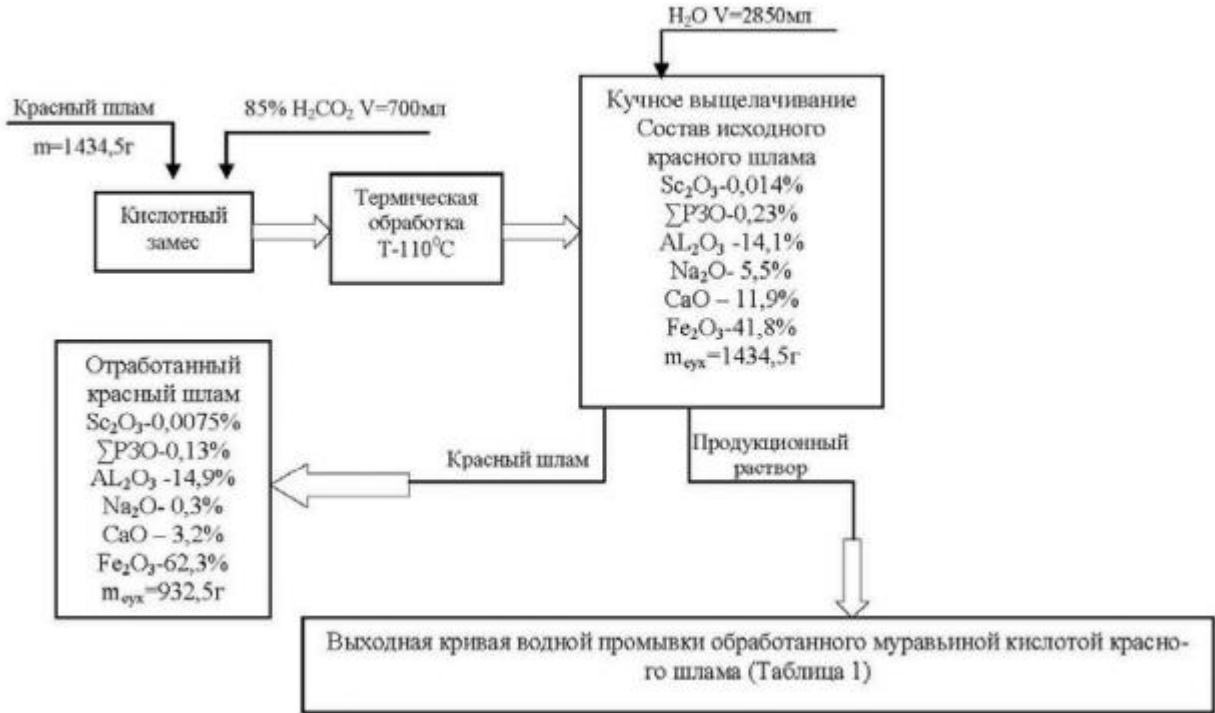
Технічний результат досягається тим, що спочатку пульпу червоного шламу фільтрують, відфільтрований продукт змішують з мурашиною кислотою, потім сушать при температурі від 50 до 150°C, далі отриманий кек направляють на купчасте вилуговування, яке ведуть водою, з отриманням продукційного розчину, що містить Al, Na, Ca, Sc та РЗЕ, продукційного розчину, що містить Ca та Al, та відпрацьованого червоного шламу, який містить знелужений залізистий концентрат, після чого продукційний розчин, що містить Al, Na, Ca,

Sc, PЗЕ, направляють на нейтралізацію вапняним молоком при рН від 5,5 до 6,5 з отриманням концентрату, що містить AL, Sc і PЗЕ, і розчину формиатів Na, Ca, який направляють на випарку з отриманням концентрованого розчину формиату натрію і кристалічного формиату кальцію, а згаданий концентрат направляють на розчинення алюмінію в розчині гідроксиду натрію, що містить 150-480 г/л  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ , з отриманням скандієво-рідкоземельного концентрату, а продукційний розчин, що містить Ca та AL направляють на нейтралізацію вапняним молоком при рН від 5,5 до 6,5, отриману пульпу подають на фільтрацію, з отриманням концентрату алюмінію та фільтрату – розчину формиату кальцію, який направляють на випарку з отриманням кристалічного формиату кальцію та концентрованого розчину формиату кальцію, який повертають на випарювання, а концентрат алюмінію направляють на розчинення алюмінію в розчині гідроксиду натрію, що містить 150-480 г/л  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ , з отриманням скандієво-рідкоземельного концентрату та алюмінатного розчину.

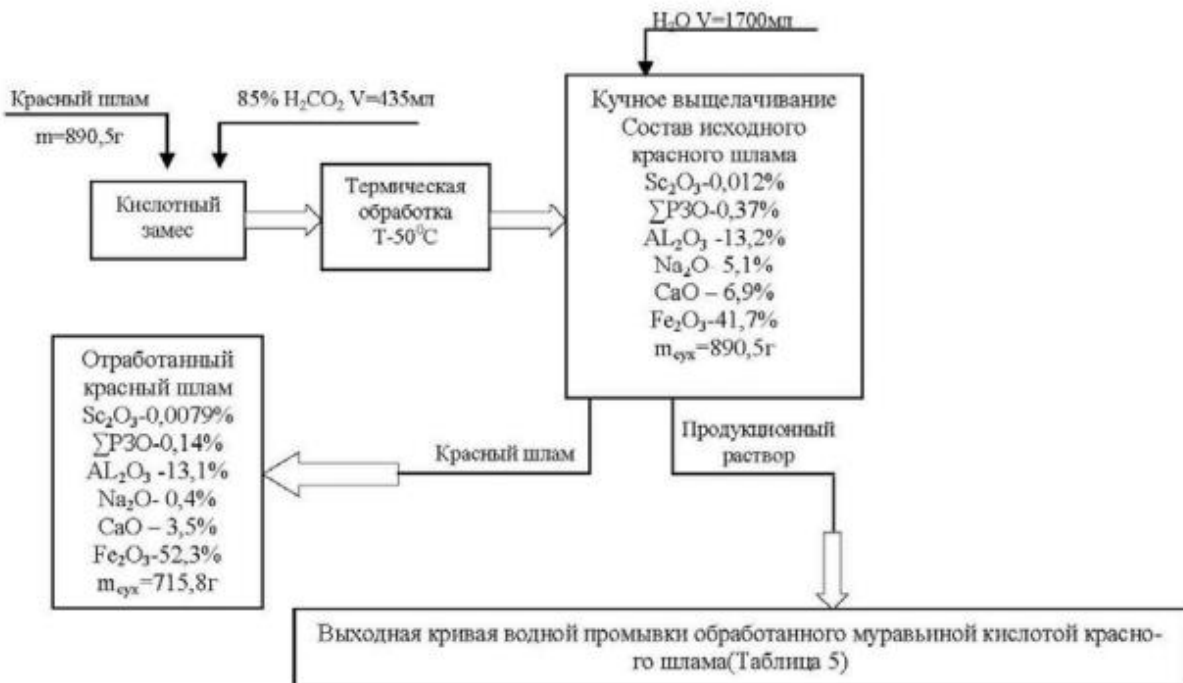
Спосіб пояснюється такими фігурами:  
 фіг.1 - технологічна схема способу;



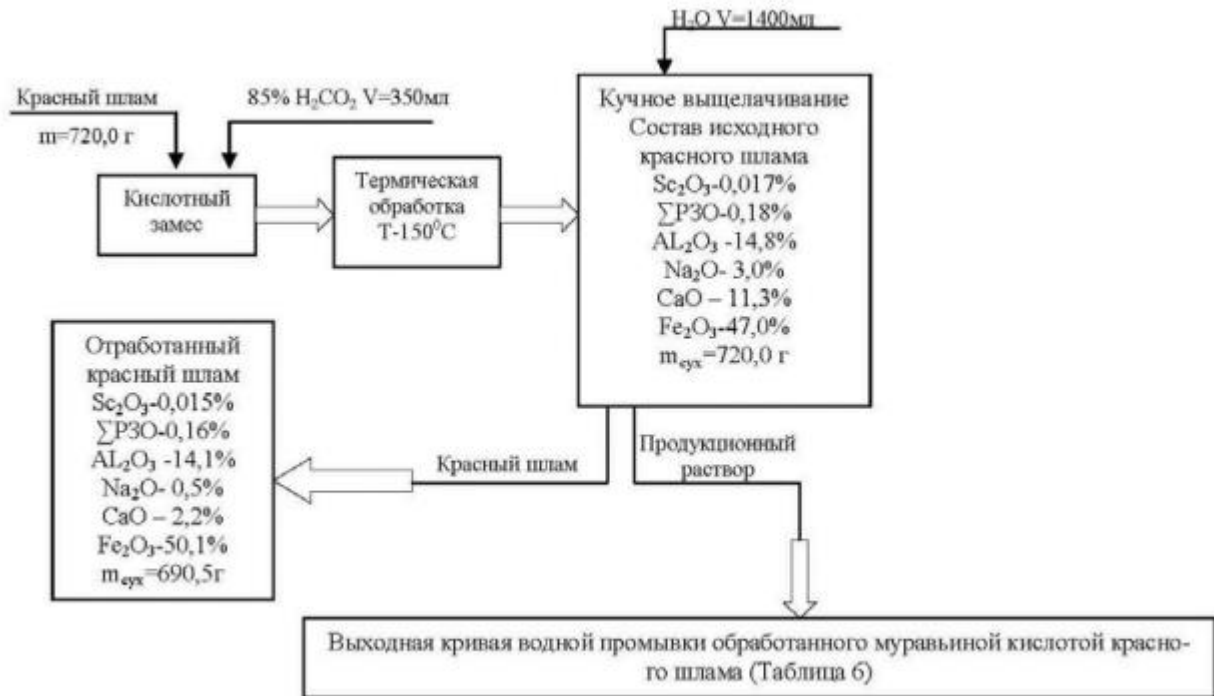
фіг.2 - коротка технологічна схема досліду №1;



фіг.3 - коротка технологічна схема досліду №2;



фіг.4 - коротка технологічна схема досліду №3.



Спосіб здійснюється наступним чином. Пульпа червоного шламу надходить із потоку на фільтр, одержують відфільтрований червоний шлак та підшламову воду. Підшламова вода після фільтрації повертається в технологічний ланцюжок виробництва глинозему. Відфільтрований червоний шлак змішується з мурашиною кислотою, кількість якої визначається розрахунком, згідно з вмістом компонентів, що витягуються в червоному шламі. Далі у змішувачі проводиться перемішування. Після перемішування червоний шлак направляють на сушіння за температури від 50 до 150°C. Кек червоного шламу після термічної обробки, прямує на формування купи для кучного вилуговування, вилуговування кеку ведуть водою. Розчин вилуговування розділяється, у міру виходу з купи, на 2 гілки, залежно від вмісту компонентів у вихідному розчині, яке визначають хімічним аналізом на компоненти, продукційний розчин AL, Na, Ca, Sc, PЗЕ та продукційний розчин Ca, AL.

Продукційний розчин AL, Na, Ca, Sc, PЗЕ направляється в реактор на нейтралізацію вапняним молоком, рН в реакторі підтримується в діапазоні від 5,5 до 6,5. Отриману пульпу з реактора нейтралізації подають на фільтрацію отримують концентрат, що містить алюміній, скандій та рідкісноземельні метали і розчин форміатів Na, Ca. Концентрат направляється в реактор на стадію розчинення алюмінію в міцному розчині гідроксиду натрію, що містить 150÷480 г/л Na<sub>2</sub>O<sub>кауст</sub>, з отриманням скандієво-рідкоземельного концентрату і алюмінатного розчину, що направляється у виробництво глинозему. Розчин форміатів Na, Ca направляється у випарний апарат на випарку, з отриманням, після фільтрації випареного розчину, концентрованого розчину форміату натрію та кристалічного форміату кальцію, які направляють у хімічне виробництво.



		колонки м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> час							
1	200	0,01	262,0	1,79	80,4	131,0	13,0	1,332	3,55
2	200	0,03	120,3	1,56	47,2	117,5	16,6	1,247	3,80
3	200	0,03	87,8	1,38	39,8	97,5	41,8	1,221	3,80
4	200	0,03	76,4	1,25	25,9	26,9	89,0	1,187	3,86
5	200	0,03	47,5	1,13	22,5	7,0	91,3	1,179	4,22
6	200	0,03	35,0	0,85	19,2	2,5	95,3	1,155	4,46
7	200	0,03	13,8	0,77	17,9	1,0	92,0	1,140	4,21
8	200	0,03	6,80	0,61	16,5	<0,01	80,3	1,123	4,00
9	200	0,03	2,80	0,50	16,0	<0,01	79,5	1,101	3,75
10	200	0,03	2,75	0,37	15,5	<0,01	60,6	1,081	3,65
11	200	0,03	1,65	0,19	15,0	<0,01	42,6	1,044	3,63

Вилучення скандію, алюмінію та інших корисних компонентів з червоного шламу складо: Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 65%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 31,5%, Na<sub>2</sub>O - 96,0%, CaO - 82,5% и ΣРЗЕ - 64%.

Перші чотири порції продукційних розчинів об'єднали для визначення рН осадження концентрату алюмінію, що містить скандій і рідкісноземельні метали, в процесі нейтралізації об'єднаного розчину вапняним молоком. Визначали рН осадження концентрату алюмінію, що містить скандій і рідкісноземельні метали, дробною нейтралізацією об'єднаного розчину вапняним молоком має концентрацію по CaO 200г/л. Нейтралізацію вели при температурі 50°С, досягнувши певне значення рН і давши отриманій пульпі протягом 0,5 години стабілізуватися, відбирали пробу для аналізу складу рідкої фази і далі продовжували нейтралізацію об'єднаного розчину, дотримуючись порядку дій в процесі нейтралізації, описаних вище. Склад об'єднаного розчину та рідких фаз, відібраних при різних значеннях рН, представлені у таблиці 2.

Таблиця 2 - Хімічні склади об'єднаного розчину та рідких фаз, отриманих у процесі нейтралізації.

Показники, г/дм <sup>3</sup>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣРЗЕ	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O <sub>заг</sub>	Примітки
Вхідний розчин	0,14	1,5	48,3	40,1	93,2	Розчин отриманий об'єднанням перших чотирьох порцій продукційних розчинів.
Рідка фаза при рН-5,0	0,12	1,28	34,2	53,4	85,5	Al, Sc і РЗЕ в основному залишилися в розчині. 1,09л
Рідка фаза при рН-5,5	0,02	0,31	3,3	89,5	64,3	Al, Sc та РЗЕ в основному більше 70%

						перейшли до концентрату. 1,45л
Рідка фаза при рН-6,0	<0,01	0,15	0,1	90,8	62,1	Al, Sc та РЗЕ в основному більше 90% перейшли до концентрату. 1,5л
Рідка фаза при рН-6,5	<0,01	0,01	<0,1	91,1	61,9	Al, Sc і РЗЕ повністю перейшли в концентрат. 1,5
Рідка фаза при рН-7,0	<0,01	0,01	<0,1	93,1	61,7	Перевитрата вапняного молока

Після встановлення оптимального значення рН нейтралізації об'єднаний розчин нейтралізували вапняним молоком, концентрація СаО в якому становила 200г/л до рН-6,5 при температурі 50°C. Отриману пульпу витримали при зазначеній температурі 1 годину, відфільтрували, концентрат алюмінію, що містить скандій і рідкісноземельні метали, хімічний склад якого представлений в таблиці 3, розчинили в розчині NaOH, з концентрацією Na<sub>2</sub>O<sub>кауст.</sub> - 250г/л. Нерозчинний осад, скандієвий концентрат, відокремили від алюмінатного розчину фільтрацією, хімічні склади скандієвого концентрату та алюмінатного розчину представлені в таблиці 3. Маточник осадження концентрату алюмінію містить скандій і рідкоземельні метали, упарили до концентрації Na<sub>2</sub>O -190г/л, після його відфільтрували від кристалічного формиату кальцію, що випав, хімічний склад фільтрату, концентрованого розчину формиату натрію і кристалічного формиату кальцію, також представлений в таблиці 3.

Таблиця 3 - Хімічні склади одержаних продуктів першої гілки.

Найменування	Од. вим.	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣРЗЕ	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>ар</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>кауст.</sub>
Концентрат Al,-Sc-РЗЕ	%	0,16	1,72	0,01	54,8	0,01	<0,05	1,7	<0,02	<0,15	2,15	
Маточник осадження концентрат Al,-Sc-РЗЕ	г/д м <sup>3</sup>	0,0009	0,024	0,02	0,4	<0,01	<0,15	94,0	0,11	<0,15	93,2	
Концентрат Sc-РЗЕ	%	3,5	38,2	0,2	7,8	0,1	<0,15	1,3	<0,02	<0,15	2,4	
Алюмінатний розчин	г/д м <sup>3</sup>	<0,01	<0,05	0,09	238,5	0,0054	<0,005	0,017	0,002	<0,15	-	250,0
Розчин формиату натрію	г/д м <sup>3</sup>	<0,01	<0,05	<0,1	0,8	<0,01	<0,15	6,9	<0,02	<0,15	190,0	
Форміат кальцію	%	<0,01	<0,05	<0,06	0,23	<0,015	<0,005	38,2	0,35	<0,15	5,15	

Решту порції продукційних розчинів з підвищеним вмістом кальцію і низьким вмістом натрію  $\text{Na}_2\text{O}$  менше 2г/л в об'єднаному розчині, об'єднали і нейтралізували вапняним молоком, концентрація  $\text{CaO}$  в якому становила 200г/л, до рН-6,5, при температурі 50°C. Отриману пульпу витримали при зазначеній температурі 1 годину, відфільтрували, отримали концентрат алюмінію та маточник осадження концентрату алюмінію, хімічні склади яких представлені в таблиці 4. Маточник осадження концентрату алюмінію, упарили до концентрації  $\text{CaO}$  -180г/л, після його відфільтрували від кристалічного формиату кальцію, що випав, хімічний склад фільтрату, концентрованого розчину формиату кальцію і кристалічного формиату кальцію, також представлений в таблиці 4.

Таблиця 4 - Хімічні склади одержаних продуктів другої гілки.

Найменування	Од. вим.	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\Sigma\text{PЗЕ}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}}$
Концентрат Al	%	0,05	1,97	0,012	57,7	0,05	<0,05	2,4	<0,02	<0,15	<0,15
Маточник осадження концентрат Al	г/дм <sup>3</sup>	0,0011	0,044	0,01	0,6	<0,01	0,05	93,4	0,15	0,05	1,5
Розчин формиату натрію	г/дм <sup>3</sup>	0,0023	0,07	0,01	0,5	0,0011	<0,005	85,9	0,12	0,05	4,2
Форміат кальцію	%	<0,01	<0,05	<0,06	0,36	<0,015	<0,005	43,2	0,10	<0,15	<0,15

Приклад 2. Червоний шлам, склад якого представлений на фіг.3, там же наведено хімічний склад відпрацьованого червоного шламу після купчастого вилуговування і склади продукційних розчинів, одержуваних на виході з колонки, взятий у кількості  $m_{\text{сух}}=890,5$  г змішали з 85% мурашиною кислотою, взятої у кількості  $V=435$ мл. Кількість мурашиної кислоти розраховувалося виходячи із вмісту в шламі корисних макрокомпонентів натрію, кальцію та алюмінію за реакціями розчинення їх сполук мурашиною кислотою. Отриману суміш піддавали термічній обробки у сушильній шафі при температурі 50°C протягом 4 годин. Далі спек помістили в скляну колонку в нижній частині якої встановили дренажний пристрій, що дозволяє затримувати частинки червоного шламу і пропускати через себе розчин, що пройшов через шар помішаного колонку шламу. Наведені склади продукційних розчинів показують, видобуті нами корисні компоненти концентруються у розчинах, що виводяться з колонки, але поділ їх не спостерігається, як і в прототипі в якому концентрація корисних компонентів нижче отриманої в даному досвіді в 3÷9 разів.

Витяг скандію, алюмінію та інших корисних компонентів з червоного шламу, в даному прикладі склало:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - 47,0%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20,0%,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 93,5%,  $\text{CaO}$  - 60,0% и  $\Sigma\text{PЗЕ}$  -70,0%.



Таблиця 5 - Вихідна крива водного промивання обробленого мурашиною кислотою червоного шламу

№ n/n	Об'єм порції розчину з колонки	Швидкість ви ходу розчину з колонки м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> час	Склад розчину на виході із колонки						
			Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> мг/л	ΣРЗЕ г/л	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> г/л	Na <sub>2</sub> O г/л	CaO г/л	ρ г/см <sup>3</sup>	рН розчину з колонки
1	100	0,01	54,0	367,0	46,6	32,0	32,3	1,231	3,47
2	100	0,015	55,0	252,0	46,3	37,0	29,8	1,264	3,19
3	100	0,02	55,0	261,0	53,7	36,4	32,4	1,274	3,12
4	100	0,02	53,0	260,0	41,5	33,4	39,5	1,256	3,64
5	100	0,02	49,0	231,0	9,3	46,9	33,3	1,182	3,37
6	100	0,02	42,0	163,0	6,7	49,4	33,5	1,168	3,69
7	100	0,02	39,0	115,0	5,8	38,6	29,8	1,163	3,85
8	100	0,02	35,0	105,0	4,6	34,5	29,5	1,156	3,78
9	100	0,02	32,0	110,0	5,3	34,1	30,9	1,140	3,71
10	100	0,02	31,0	110,0	3,9	26,8	24,5	1,121	3,72
11	100	0,02	28,0	108,0	3,7	21,4	20,2	1,119	3,75
12	100	0,02	23,0	103,0	4,0	19,3	15,3	1,104	3,74
13	100	0,02	10,0	98,0	4,4	15,7	11,4	1,077	3,53

Приклад 3. Червоний шлам, склад якого представлений на фіг.4, там же наведено хімічний склад відпрацьованого червоного шламу після купчастого вилуговування і склади продукційних розчинів, одержуваних на виході з колонки, взятий у кількості  $m_{\text{сух}}=720,0$  г змішали з 85% мурашиною кислотою, взятої у кількості  $V=350$ мл. Кількість мурашиної кислоти розраховувалося виходячи із вмісту в шламі корисних макрокомпонентів натрію, кальцію та алюмінію за реакціями розчинення їх сполук мурашиною кислотою. Отриману суміш піддавали термічній обробки у сушильній шафі при температурі 150°C протягом 4 годин. Далі спек перешкодили скляну колонку в нижній частині якої встановлювався дренажний пристрій, що дозволяє затримувати частинки червоного шламу і пропускати через себе розчин, що пройшов через шар помішаного в колонку шламу.

Витяг скандію, алюмінію та інших корисних компонентів з червоного шламу, в даному прикладі склало: Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 15,0%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20,0%, Na<sub>2</sub>O - 85,0%, CaO - 82,0% и ΣРЗО -15,5%.

Таблиця 6 - Вихідна крива водного промивання обробленого мурашиною кислотою червоного шламу

№ n/n	Об'єм порції розчину з колонки	Швидкість ви ходу розчину з колонки м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> час	Склад розчину на виході із колонки						
			Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> мг/л	ΣРЗЕ г/л	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> г/л	Na <sub>2</sub> O г/л	CaO г/л	ρ г/см <sup>3</sup>	рН розчину з колонки

1	100	0,01	37,0	214,0	20,6	104,3	24,1	1,227	5,75
2	100	0,015	20,0	259,0	13,7	50,2	40,6	1,173	5,46
3	100	0,015	14,0	231,0	10,8	14,9	61,8	1,149	6,11
4	100	0,015	11,0	216,0	8,5	5,2	69,0	1,142	6,05
5	100	0,015	9,2	110,0	7,6	1,3	71,3	1,136	4,70
6	100	0,015	8,2	97,2	6,5	0,76	73,3	1,135	4,70
7	100	0,015	8,0	88,3	6,5	0,64	72,7	1,133	5,05
8	100	0,015	7,3	85,2	5,6	0,83	72,0	1,133	5,37
9	100	0,015	6,3	53,9	4,4	0,80	70,3	1,126	5,41
10	100	0,015	5,2	48,0	3,2	0,76	63,4	1,128	5,25
11	100	0,015	2,8	11,0	1,7	0,51	46,6	1,115	5,45

Таким чином, за рахунок використання запропонованого способу комплексної переробки червоного шламу методом кучного вилуговування, заснованого на кислотному замісі червоного шламу з мурашиною кислотою, з подальшою термічною обробкою отриманої суміші та кучного вилуговування водою спека червоного шламу, змішаного з мурашиною кислотою, при встановлених оптимальних параметрах з отриманням скандійво-рідкоземельного концентрату, алюмінію у вигляді алюмінатного розчину, концентрованого розчину формиату натрію, кристалічного формиату кальцію та знелуженого залізного концентрату, суттєво спрощує апаратурно-технологічну схему та дозволяє знизити операційні та капітальні витрати на виробництво зазначених вище продуктів, а також дозволяє уникнути утворення нових відходів, гіпсу та виконання дій, пов'язаних з їх утилізацією.

Здійснення способу дозволяє організувати безперервне виробництво та утилізацію червоного шламу, що підвищує ефективність виробництва. Шлам після вилуговування може бути використаний у чорній металургії або в цементній промисловості, що сприяє зменшенню відходів та підвищенню екологічної стійкості виробництва. Але спосіб має недоліки, а саме: термічна обробка шламу перед вилуговуванням може вимагати значних енергетичних витрат; для проведення процесу необхідно використовувати мурашиною кислоту та інші реагенти, що може призвести до додаткових витрат та проблем у поводженні з хімічними відходами.

## ВИСНОВОК

У ході виконання дипломної роботи було проведено всебічний аналіз методів переробки червоних шламів, що є відходами виробництва алюмінію методом Байера. Дослідження охоплювало як традиційні, так і інноваційні технології, які можуть бути застосовані для зменшення обсягів цих токсичних відходів та їх подальшого використання.

Можна зробити висновки по розглянутим методах:

Вилужування лужно-алюмінатним розчином може забезпечити досягнення максимальних показників вилучення корисних компонентів на рівні 93-96% для  $\text{Na}_2\text{O}$  і 62-65% для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Але метод націлений на вилучення тільки оксиду алюмінію та натрія.

Вилужування лужно-карбонатними розчинами. Перевагами цього способу є значне вилучення алюмінію (83,6%) та скандію (85,9%) з лужно-карбонатних розчинів, використання відносно недорогих та доступних реагентів, таких як  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і газоподібний  $\text{CO}_2$ , але процеси вторинного осадотворення можуть ускладнювати процес і вимагати додаткових стадій очищення.

Вилужування вапняним молоком забезпечує вилучення оксиду алюмінію в рідку фазу (~90 %). Недоліком цього способу є те, що він потребує точного дозування оксиду кальцію та направлений на вилучення тільки алюмінію.

Вилужування соляною кислотою дозволяє ефективно вилучати основні та домішкові елементи з хвостів шляхом соляно-кислотного вилуговування ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 93%,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  – 91,81%,  $\text{TiO}_2$  – 41,6%). Але процес потребує точного контролю параметрів, таких як температура та концентрація кислоти, а використання соляної кислоти, процеси випалювання та обробки можуть вимагати значної кількості енергії.

Вилужування мурашиною кислотою скандію, алюмінію та інших корисних компонентів з червоного шламу запезбечує таке вилучення:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - 15,0%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20,0%,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 85,0%,  $\text{CaO}$  - 82,0% и  $\Sigma\text{PZO}$  -15,5%. Шлам після вилуговування може бути використаний у чорній металургії або в цементній промисловості, що сприяє зменшенню відходів та підвищенню екологічної стійкості виробництва. Але спосіб має недоліки, а саме: термічна обробка шламу перед вилуговуванням може вимагати значних енергетичних витрат; для проведення процесу необхідно використовувати мурашиною кислоту та інші реагенти, що може призвести до додаткових витрат.

Після цих висновків можна сказати, що найбільш с економічної точки зору доцільним буде метод с використанням соляної кислоти або лужно-карбонатних розчинів, за рахунок повнішого вилучення, а с точки зору екології - вилужування мурашиною кислотою, за рахунок мінімальної кількості відходів.

Таким чином, на основі проведеного дослідження можна зробити висновок, що переробка червоних шламів є необхідним і перспективним напрямком, який сприятиме збереженню екологічної рівноваги та розвитку сталого виробництва.