Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Хтет Йе Аунг

Комплексная щелочно-карбонатно-хлоридная переработка красных шламов с извлечением скандия, РЗЭ, титана, алюминия и железа

2.6.8 Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук Бояринцев Александр Валентинович

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕІ	НИЕ	5	
ГЛАВА	1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10	
1.1.	Красные шламы – источник редкоземельных и редких металлов	10	
1.2.	Состояние скандия и редкоземельных элементов в красных шламах 10		
1.3.	Способы обращения с красными шламами	13	
1.3.1.	Способы размещения красных шламов 14		
1.3.2.	Способы нейтрализации красных шламов	14	
1.3.3.	Способы утилизации красных шламов	15	
1.3.4.	Способы переработки красных шламов 15		
1.4.	Извлечение редких элементов из красных шламов в карбонатных средах	20	
1.5.	Извлечение железа, алюминия и титана из красных шламов		
1.6.	Комплексная переработка красных шламов	33	
ГЛАВА	2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	44	
2.1.	Исходные вещества и реактивы	44	
2.2.	Характеристика объектов исследования	44	
2.2.1.	Характеристика исходного красного шлама	44	
2.2.2.	Характеристика образца шлака после восстановительной плавки красного		
	шлама	49	
2.2.3.	Характеристика образца продукта, полученного при спекании шлака с содой.	53	
2.3.	Схема лабораторной установки для выщелачивания образцов красного		
	шлама	55	
2.4.	Методика карбонатного выщелачивания РЗЭ из красного шлама	56	
2.5.	Методика щелочного выщелачивания алюминия из красного шлама	57	
2.6.	Методика выщелачивания РЗЭ из шлака водными растворами минеральных		
	кислот	58	
2.7.	Определение концентрации металлов в жидких и твердых		
	образца	58	
2.8.	Методика титриметрического определения CO ₃ ²⁻ ионов в водных растворах	59	
2.9.	Физико-химические методы анализа твердых образцов	59	
ГЛАВА	3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ, РЗЭ, ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ ИЗ		
КРАСНО	ОГО ШЛАМА В КАРБОНАТНЫХ, ЩЕЛОЧНЫХ И СМЕШАННЫХ		
СРЕДАХ	Χ	61	
3.1	Газовая карбонизация красного шлама при использовании диоксида		
	углерода	61	
3.2	Выщелачивание скандия из красного шлама в карбонатных и бикарбонатных		
	средах	68	
3.2.1.	Выщелачивание скандия из красного шлама растворами NaHCO ₃ и Na ₂ CO ₃	68	
3.2.1.1.	Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами NaHCO ₃	68	

3.2.1.2.	Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами Na ₂ CO ₃	72
3.2.2.	Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами NaHCO3 и	
	Na ₂ CO ₃ в присутствии газообразного CO ₂	77
3.2.2.1.	Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами NaHCO3 и	
	Na ₂ CO ₃ при барботаже газообразного CO ₂	77
3.2.2.2.	Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами NaHCO3 и	
	Na ₂ CO ₃ при избыточном давлении газообразного CO ₂	82
3.2.3.	Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами Na ₂ CO ₃ в	
	присутствии хлорида натрия	83
3.2.4.	Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами (NH ₄) ₂ CO ₃ .	85
3.2.5.	Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами Na ₂ CO ₃ в	
	присутствии органических комплексообразователей	86
3.2.6.	Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами Na ₂ CO ₃ и	
	NaHCO ₃ в условиях механической интенсификации	87
3.2.7.	Выщелачивание скандия водными растворами Na ₂ CO ₃ и NaHCO ₃ из образцов	
	красного шлама после щелочной обработки	92
3.3	Извлечение иттрия, лантаноидов, титана и циркония из красного шлама в	
	карбонатных и смешанных средах	96
3.3.1.	Выщелачивание иттрия, лантаноидов, титана и циркония из красного шлама	
	водными растворами NaHCO ₃ и Na ₂ CO ₃ при барботаже газообразного CO ₂	96
3.3.2.	Выщелачивание иттрия, лантаноидов, титана и циркония из красного шлама	
	водными растворами Na ₂ CO ₃ в присутствии хлорида натрия	100
3.3.3.	Выщелачивание иттрия, лантаноидов, титана и циркония из красного шлама	
	водными растворами (NH ₄) ₂ CO ₃	101
3.3.4.	Выщелачивание иттрия, лантаноидов, титана и циркония из красного шлама	
	водными растворами Na ₂ CO ₃ в присутствии органических	
	комплексообразователей	104
3.3.5.	Выщелачивание иттрия, лантаноидов, титана и циркония из красного шлама	
	водными растворами Na ₂ CO ₃ и NaHCO ₃ в условиях механической	
	интенсификации	106
3.3.6.	Выщелачивание иттрия, лантаноидов, титана и циркония водными	
	растворами Na ₂ CO ₃ и NaHCO ₃ из образцов красного шлама после щелочной	
	обработки	108
3.4.	Математическая обработка кинетических кривых выщелачивания скандия из	
	красного шлама в карбонатных и смешанных средах	113
3.4.1.	Расчет величин констант скоростей выщелачивания скандия из красного	
	шлама в карбонатных и смешанных средах	114
3.4.2.	Расчет величины кажущейся энергии активации процесса выщелачивания	
	скандия из КШ в карбонатных системах	123

3.5.	Гидролитическое осаждение алюминия, скандия и РЗЭ из щелочно-	
	карбонатных растворов при переработке красных шламов	127
3.5.1.	Гидролитическое осаждение алюминия, скандия и РЗЭ при сатурации	
	углекислым газом	127
3.5.2.	Определение состава смешанных карбонатных осадков алюминия и скандия	
	после карбонизации	130
3.5.3.	ИК-спектры карбонатных осадков алюминия и скандия, полученных	
	карбонизацией карбонатно-щелочного раствора	132
3.6.	Щелочное выщелачивание алюминия и кремния из красного шлама в	
	присутствии фторида натрия	137
3.6.1.	Щелочное выщелачивание алюминия из красного шлама в присутствии	
	фторида натрия	138
3.6.2.	Щелочное выщелачивание кремния из красного шлама в присутствии	
	фторида натрия	141
ГЛАВА	4. ПЕРЕРАБОТКА ШЛАКА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ	
КРАСН	ОГО ШЛАМА	144
4.1.	Выщелачивание РЭ и РЗЭ из шлака растворами серной кислоты	145
4.2.	Выщелачивание РЭ и РЗЭ из шлака растворами азотной кислоты	150
4.3.	Выщелачивание РЭ и РЗЭ из шлака растворами соляной кислоты	152
4.4.	Выщелачивание РЭ и РЗЭ из продукта спекания шлака с содой растворами	
	минеральных кислот	154
ГЛАВА	5. ОПТИМИЗАЦИЯ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ И РАЗРАБОТКА	
ФИНАЛ	ІЬНЫХ СТАДИЙ СХЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО	
ШЛАМ	A	157
5.1.	Оптимизация начальных стадий комплексной переработки КШ	157
5.2.	Разработка финальных стадий комплексной переработки КШ	159
5.3.	Описание усовершенствованной схемы комплексной переработки КШ	162
ЗАКЛЮ	РЧЕНИЕ	166
СПИСО	К ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ	168
СПИСО	К ЛИТЕРАТУРЫ	169
ПРИЛО	ЖЕНИЕ	185

введение

Актуальность работы. В настоящее время в мире накоплено около 4 млрд. тонн красных шламов (КШ) и их количество увеличивается с каждым годом еще на 120–150 млн. тонн. Эти промышленные высокощелочные отходы глиноземного производства могут рассматриваться как вторичное полиметаллическое сырье и источник таких металлов, как железо, алюминий, титан, цирконий, дорогостоящих, и критически важных как скандий, иттрий, лантан и лантаноиды, которые содержатся в КШ в экономически значимых количествах. Извлечение этих металлов при переработке КШ глиноземных предприятий может быть важным для развития отечественной редкоземельной промышленности и обеспечения в них сырьевой базы России.

Для решения проблемы переработки КШ необходим комплексный технологический подход с превращением всех компонентов в ликвидные продукты, используемые в различных видах промышленности. Только комплексная переработка КШ может позволить существенно сократить образование вторичных отходов и перейти к ликвидации обширных шламовых прудов. Разработка процессов комплексной переработки КШ является актуальной задачей и имеет важное значение для использования отходов глиноземного производства, увеличения рентабельности и реализации концепции нулевых отходов.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева [1,2] проводятся систематические исследования по разработке технологии комплексной переработки КШ и оптимизации ее ключевых стадий, включая процессы извлечения скандия, редкоземельных элементов (РЗЭ) и других металлов из КШ в карбонатных средах. Важной задачей для усовершенствования технологии карбонатнощелочной переработки КШ является повышение извлечения ценных компонентов и снижение их потерь в процессе переработки. Решение этой сложной технологической задачи может быть достигнуто только при систематическом изучении и тщательной разработке химических основ процессов карбонатного выщелачивания, выявления основных факторов, влияющих на повышение извлечения скандия и РЗЭ, а также устранения неблагоприятных факторов, приводящих к потерям целевых металлов. Важным является подбор и оптимизация условий и режимов применяемых процессов, а также разработка варианта комбинированной схемы, сочетающей пиро- и гидрометаллургические процессы, позволяющих извлекать железо и алюминий, а также повышать глубину и комплексность переработки КШ.

Степень разработанности темы. В отечественной научной литературе имеются данные по извлечению скандия, титана и циркония из КШ ОАО БАЗ методом карбонизационного выщелачивания. Такие исследования проводятся в ИХТТ УрО РАН, ОК «РУСАЛ» и УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработана технологическая схема комплексной переработки КШ с извлечением алюминия, скандия, части РЗЭ на начальных стадиях в процессе карбонатно-щелочного выщелачивания, железа в процессе восстановительной плавки железосодержащей части КШ и доизвлечения скандия, РЗЭ и других редких элементов (РЭ) из шлаков восстановительной плавки. Экспериментально обоснованы начальные стадии комплексной переработки КШ с извлечением 25–30% алюминия,

55–60% скандия и химического обогащения железосодержащей части КШ до 50–55% по железу [1,2]. В настоящее время проводится разработка заключительных стадий комплексной переработки КШ, включающих извлечение железа и переработку металлургического шлака для доизвлечения скандия, РЗЭ, титана, циркония и других РЭ.

Цели и задачи работы. повышение извлечения скандия, РЗЭ, алюминия, титана и циркония на начальных стадиях комплексной переработки красных шламов в щелочных, карбонатных и карбонатно-хлоридных средах, а также разработка извлечения скандия, РЗЭ, титана и циркония из шлаков восстановительной плавки железа в кислотных средах.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие основные <u>задачи</u>:

1) определить основные факторы, влияющие на извлечение алюминия, скандия, РЗЭ, титана и циркония из красных шламов в щелочных, карбонатных и карбонатно-хлоридных средах;

2) изучить влияние основных факторов на кинетические характеристики процессов выщелачивания алюминия, скандия, РЗЭ, титана и циркония из красных шламов щелочными, карбонатными и карбонатно-хлоридными растворами;

3) определить и оптимизировать условия, позволяющие повысить извлечение алюминия, скандия, РЗЭ, титана и циркония из красных шламов в щелочных, карбонатных и карбонатнохлоридных средах;

4) определить фазовый и химический состав шлаков, образующихся при восстановительной плавке концентратов железа, полученных при переработке красных шламов в щелочно-карбонатно-хлоридных средах;

5) определить основные факторы, определяющие извлечение скандия, РЗЭ, титана и других РЭ, из шлаков восстановительной плавки железа в растворы серной, азотной и

6) разработать условия кислотной переработки шлаков восстановительной плавки железа с

Научная новизна работы.

1. Установлено, что при карбонизации КШ углекислым газом протекает частичное или полное разрушение канкринита и гидрограната кальция с образованием нордстрандита и высвобождением изоморфно замещенного и химически связанного скандия из твердой фазы этих минералов в карбонатный раствор.

2. Показана применимость уравнения Яндера для математического описания кинетических кривых карбонатного: в двухфазных системах твердое – жидкость, и карбонизационного: в трехфазных системах твердое – жидкость – газ CO₂, выщелачивания скандия из КШ. Рассчитаны и табулированы константы скоростей реакций и кажущиеся энергии активации выщелачивания скандия из КШ в системах: КШ – Na₂CO₃(NaHCO₃) – H₂O и КШ – Na₂CO₃(NaHCO₃) – CO₂ – H₂O, в том числе при ультразвуковой и механической обработке пульпы.

Методами РФлА и ИК-спектроскопии доказано образование смешанных гетерополиядерных соединений алюминия со скандием, и на примере иттрия и иттербия с РЗЭ, в процессах

6

поликонденсации их оксикарбонатных соединений, образующих вторичные осадки при карбонизационном выщелачивании КШ.

4. Показано, что введение в выщелачивающие карбонатные растворы хлоридных анионов, или таких комплексонов как динатриевая соль ЭДТА (Трилон Б) и 8-оксихинолин, повышает степень извлечения скандия, среднетяжелых РЗЭ, титана, алюминия, галлия из КШ, а также стабилизирует карбонатные растворы этих элементов, предотвращая вторичное осадкообразование.

5. Методами РФА, СЭМ-ЭДС и ИСП-МС установлено, что в состав шлака, полученного в процессе восстановительной плавки железа из КШ, входят нефелин Na_{7.11}(Al_{7.2}Si_{8.8}O₃₂); герцинит (Fe_{0.807}Al_{0.193})(Al_{1.807}Fe_{0.193})O₄; рутил TiO₂; кирштейнит CaFeSiO₄; перовскит CaTiO₃ и минеральная фаза состава Ca_{8.688}Na_{0.625}(Al₆O₁₈). Высказано предположение об изоморфном замещении алюминия и железа скандием, галлием и РЗЭ в герцините, кирштейните и фазе состава Ca_{8.688}Na_{0.625}(Al₆O₁₈), а титана – цирконием и гафнием в рутиле и перовските.

6. Разработаны физико-химические основы кислотной переработки шлака восстановительной плавки железосодержащей части КШ с извлечением скандия, РЗЭ, алюминия, титана и других РЭ.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Разработан способ карбонизационного выщелачивания скандия и РЗЭ из КШ, предотвращающий образование вторичных осадков за счет гетерополиядерных соединений скандия и РЗЭ с алюминием, позволяющий извлекать в карбонатные растворы за одну стадию более 45–50% скандия и более 60% среднетяжелых РЗЭ.

Разработаны условия повышения содержания оксида скандия в выделяемом из карбонатных растворов черновом скандиевом концентрате (ЧСК) с 1,5–2% до 12–15%.

Разработан процесс карбонатно-хлоридного выщелачивания алюминия, скандия, РЗЭ, титана и других редких металлов из КШ, позволяющий на 30–40% повысить их извлечение в продуктивные растворы и устойчивость таких растворов для дальнейшей переработки.

Разработаны стадии кислотной переработки шлака восстановительной плавки железосодержащей части КШ с извлечением в растворы серной или хлористоводородной кислот более 85% скандия, до 70% суммы РЗЭ, более 90% циркония, до 60% гафния, более 65% галлия и до 20% титана.

На основании проведенных исследований оптимизирована стадия карбонизационного выщелачивания скандия, РЗЭ, титана и других РЭ из КШ. За счет оптимизации повышено извлечение скандия на 10–15%, РЗЭ на 20–30% за одну стадию, содержание скандия в ЧСК на 7–8%, содержание железа в железосодержащей части КШ на 5–10%. Разработаны завершающие стадии комплексной переработки КШ после восстановительной плавки железосодержащего концентрата, полученного после извлечения части алюминия, скандия, РЗЭ, титана и других РЭ в щелочно-карбонатных средах, кислотной переработки шлака с извлечением из него скандия, РЗЭ, циркония, гафния, галлия и титана. Общее извлечение ценных компонентов из КШ по предлагаемой комплексной технологии достигает: скандия – более 90%, иттрия – более 70%,

РЗЭ тяжелой группы – 60–95%, РЗЭ средней группы – 60–75%, РЗЭ легкой группы – 35–55%, железа более 92%, титана ~50%, циркония – 80–90%, алюминия ~40%.

Методология и методы исследований. Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по изучаемой проблеме и общепринятыми методами проведения лабораторных исследований. В работе использованы следующие основные методы исследования: ИСП-МС, ИСП-АЭС, РФА, РФлА, лазерная гранулометрия, СЭМ-ЭДС и ИК-спектроскопия, химический анализ твердых и жидких фаз, которые выполнены с помощью аналитического оборудования Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Положения, выносимые на защиту.

- результаты оптимизации условий и разработка способов интенсификации процессов извлечения скандия, РЗЭ, титана и алюминия из КШ в щелочных, карбонатных и карбонатно-хлоридных средах в двухфазных системах жидкость-твердое и трехфазных системах жидкость-твердое-газ CO₂;
- результаты математической обработки кинетических кривых выщелачивания скандия из КШ в карбонатных, карбонатно-бикарбонатных, карбонатно-хлоридных средах и данные по кинетическим параметрам процесса;
- данные по составам металлургического шлака восстановительной плавки железосодержащего концентрата и продуктов гидролитической полимеризации, полученных при газовой карбонизации карбонатно-щелочных растворов, содержащих алюминий, скандий, иттрий и иттербий;
- научное обоснование и разработка кислотного способа извлечения скандия, РЗЭ, титана, циркония и других РЭ из металлургического шлака восстановительной плавки железа;
- модернизация схемы комплексной переработки КШ ОАО БАЗ для повышения глубины и комплексности переработки с извлечением скандия, РЗЭ, титана, железа и алюминия.

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности представленных количественных данных определяется инструментальной погрешностью использованного аналитического оборудования и базируется на применении комплекса современных методов исследования, результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных результатов с результатами других авторов.

Результаты работы доложены и обсуждены на XIV, XV и XVI Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-MKXT» (Москва, 2018, 2019, 2020), научно-практической конференции, посвященной 70-летию Института материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева «Состояние и перспективы развития технологии материалов современной энергетики и наноматериалов» (Москва, 2019), научно-практической конференции «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование» (Москва 2019), научно-технической конференции в инновационном потенциале Росатома»

(Москва 2020), международной конференции «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration», (Китай, 2021).

Личный вклад автора заключается в планировании, разработке, постановке и выполнении эксперимента, аналитическом контроле содержания отдельных компонентов КШ и подготовке проб для аналитического контроля, участии в обсуждении полученных результатов, подготовке и оформлении к публикации всех материалов в научных изданиях и докладах на конференциях.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе в журналах, входящих в базы данных научного цитирования WoS/Scopus/Chemical Abstracts – 4, в других изданиях, включая сборники тезисов докладов научных конференций – 11.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описывающей объекты и методики исследований, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 184 страницах печатного текста без приложений, содержит 34 таблицы и 104 рисунка. Список литературы включает 222 источника.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Красные шламы – источник редкоземельных и редких металлов

Получение глинозема из бокситов способом Байера связано с образованием значительного количества отходов – красных шламов, содержащих соединения железа, алюминия, кремния, кальция, магния, РЭ, остаточную свободную щелочь и ряд других компонентов. С одной стороны, КШ, сбросы которых по всему миру ежегодно составляют около 90-150 млн. тонн, являются токсичными из-за высокого содержания щелочи (pH = 11–13) для окружающей среды, человека и представляют собой большую проблему для производителей глинозема и прилегающих к перерабатывающим предприятиям и шламохранилищам территорий. Размещенные в шламохранилищах КШ являются источниками загрязнения щелочами поверхностных и подземных водоемов, а также значительной запыленности атмосферы. С другой стороны, КШ в значительных количествах содержат РЭ, включая тугоплавкие – Ti, Zr, Nb, Hf, V, Nb; рассеянные - Sc, Ga; редкоземельные - Y, La, лантаноиды (Ln), а также радиоактивные – Th, U. Эти элементы, кроме галлия и ванадия, практически полностью переходят из боксита в КШ и концентрируются в нем [3-5]. КШ можно рассматривать как более богатое и комплексное техногенное сырье, в частности для получения РЗЭ, по сравнению с некоторыми природными минеральными источниками [4]. С учетом дефицитности многих редких металлов и возрастающей в них потребности мировой экономики весьма актуальной является разработка способов их выделения из КШ. Кроме того, КШ содержат значительные количества железа и могут служить его сырьевым источником. Извлечение железа из КШ сталкивается с трудностями, обусловленными высоким остаточным содержанием алюминия. Кроме того, в КШ есть примеси серы, фосфора, кальция, диоксида кремния, оксида титана, поэтому необходимо найти способ обработки, основанный на значительном различии в химических свойствах этих соединений, и использовать его для их разделения или найти способ применить эту смесь в качестве сырья для производства коммерческих или промежуточных продуктов [6]. Накопленные запасы и ежегодные поступления новых партий КШ позволяют ориентироваться на крупномасштабное вторичное производство РЭ, которое может быть рентабельным и экономически привлекательным [7]. Экономически оправданное использование КШ возможно лишь при условии комплексной переработки с извлечением из них всех ценных компонентов, включая железо и алюминий.

1.2 Состояние скандия и редкоземельных элементов в красных шламах

Для разработки процессов извлечения скандия и РЗЭ из КШ, необходимо рассмотреть их состояние как в самих шламах, так и в бокситах, из которых они были получены. В группу РЗЭ входят Y, La и Ln. Ряд исследователей включают в группу РЗЭ и Sc, однако большая часть - относят скандий к подгруппе алюминия [8]. В дальнейшем в настоящей работе в аббревиатуру РЗЭ будут включаться только Y, La и Ln. РЗЭ подразделяют на легкую (La, Ce, Pr и Nd), среднюю (Sm, Eu, Gd) и тяжелую (остальные лантаноиды от Tb до Lu) группы [9]. Иттрий в

большинстве случаев распределяется при разделении на группы совместно с Dy, Ho и Er, что послужило основанием называть группу тяжелых элементов иттриевой. Скандий по своим химическим свойствам отличается от РЗЭ, поэтому его не включают ни в одну из перечисленных групп [10]. Установлены различия в химических свойствах индивидуальных соединений Sc и Ln, а также различное поведение в некоторых химических процессах [11].

Физические, химические, и кристаллохимические свойства соединений Sc определяют его геохимические свойства, которые зачастую не совпадают с геохимическими свойствами РЗЭ. [11,12]. Установлено, что в бокситах и КШ скандий и лантаноиды существуют в различных минеральных формах [13].

В процессах переработки техногенных и минеральных объектов, в том числе и КШ, скандий рассматривают как более приоритетный и коммерчески привлекательный продукт по сравнению с остальными РЗЭ, т.к. стоимость Sc и его соединений существенно выше.

Как правило, формой вхождения Sc в минералы является изоморфное замещение Al, Fe, Ti в кристаллической решетке [14,15]. Из-за большей разницы между ионными радиусами Al(III) и Sc(III), такой тип замещения происходит реже по сравнению с парами Fe(II)/Sc(III) и Ti(IV)/Sc(III) [11]. Минералами, концентрирующими не только Sc, но и другие РЭ в бокситах, являются бёмит, диаспор, гранаты, шамозит [13,16,17]. Скандий и РЗЭ в бокситах могут быть адсорбированы на поверхности глинистых минералов или диаспора [18].

В КШ РЗЭ, как правило, распределены между первичными минеральными фазами, которые не подвержены воздействию концентрированных растворов NaOH в условиях процесса Байера, и вторичными фазами, которые образуются в результате разложения первичных фаз в составе бокситовой руды. Скандий, Y, Ln, Ti, в отличие от Ga и V, практически полностью переходят из боксита в КШ. Большая часть Sc содержится в мелкодисперсной части КШ и его содержание в нем в ~2 раза выше по сравнению с исходным бокситом. В зависимости от вида боксита и технологического режима процесса Байера КШ могут содержать несколько форм Sc [13]:

- легко извлекаемый скандий соединения Sc (Sc(OH)₃, ScO(OH) или M_x[Sc(OH)₆], где M = Ca, Fe, Al, Ti), которые адсорбированы или осаждены на поверхности рутила, анатаза, гидрокассита CaTi₂O₄(OH)₂·*n*H₂O и перовскита (содержание Sc в таких формах может составлять 5–70% от общего количества);
- трудно извлекаемый скандий (химически связанный) скандий, находящийся в кристаллической решётке преимущественно гематита и гетита, а также циркона (его доля может составлять 95–30%);
- скандий химически связанный или изоморфно замещенный во вновь образующихся вторичных фазах, например, гидроалюмосиликат натрия (ГАСН) и/или гидрогранате кальция (ГГК), в результате взаимодействии с Al, Ca, CO₂, Fe, и т.п.

В работе [16] установлено, что ~25–30% Sc может быть изоморфно связано с магнетитом и шамозитом. На гематите, каолините, шамозите и алюминиевом гидрогранате может быть адсорбировано до 15% Sc и до 25% его может находиться на поверхности зерен сложных

минералов, включающих оксиды CaO, MgO, Fe₂O₃, MnO, и TiO₂. В составе ГАСН может содержаться до 30% Sc, в то время как остальная его часть может быть сосредоточена в Fe- и Ti-содержащих фазах [19,20]. Шамозит реагирует с NaOH медленно при температурах выше 280°C [21]. При автоклавном выщелачивании в условиях процесса Байера шамозит частично разлагается [22], высвобождая скандий в раствор.

В качестве возможных минералов, вмещающих РЭЭ, в КШ могут быть канкринит и гидрогранат [23]. Как было показано в работе [24] Ce(IV), La и Nd концентрируются в основном в гематите. Скандий в КШ также может быть ассоциирован с апатитом [13]. Торий и, возможно церий, могут находиться в составе перовскита $Ca_{0.8}Na_{0.2}TiO_3$ [25]. Оксиды титана (анатаз и рутил), как правило, не содержат значительных количеств Sc (не более 40 мг/кг). Содержание скандия в титанатах железа (ильменит или титаномагнетит) может достигать 260 мг/кг, но чаще скандий в них отсутствует [26].

В результате образования новых вторичных фаз, минералогический состав РЗЭ в КШ усложняется по сравнению с исходными бокситами [27]. РЗЭ в КШ обычно находятся в составе карбонатных и фосфатных фаз, а также в составе различных вторичных фаз, включая ферротитанаты кальция [27].

Основной вклад в поведение РЗЭ легкой группы (ЛРЗЭ) при переработке бокситов в процессе Байера вносит разложение фторкарбонатых минералов, таких как бастнезит (Ce,La)CO₃F [28,29], гидрокси-бастнезит (Ce,La)CO₃(OH) [29-31], паризит Ca(Ce,La)₂(CO₃)₃F₂, рентгенит Ca₂PЗЭ₃(CO₃)₅F₃, синхизит CaPЗЭ(CO₃)₂F [32], а также церианит (Ce⁴⁺,Th)O₂ [28,33]. Незначительные превращения в процессе Байера претерпевают зерна кальцийсодержащих фосфатных фаз, также содержащих ЛРЗЭ, например, в виде монацита (Ce,La,Nd,Th)PO₄ [34,35], рабдофана-Ce: Ce(PO₄)·H₂O [36] или (Ce,La)PO₄(H₂O) и флоренцита CeAl₃(PO₄)₂(OH)₆ [35]. Фосфаты РЗЭ трудно растворимы в гидроксиде натрия в условиях процесса Байера [37]. Имеются сведения, что РЭЭ могут концентрироваться во вторичных фосфатах алюминия, таких как крандаллит CaAl₃(PO₄)₂(OH)₅·H₂O и варисцит AlPO₄·2H₂O [38].

Среднетяжелые РЭЭ (Gd, Dy, Er) в КШ встречаются в той же форме, что и в исходных бокситах, а именно в составе фосфатов иттрия (ксенотим YPO₄ и чёрчит YPO₄·2H₂O). Эти минералы могут содержаться в частицах диаспора, бёмита или на поверхности минеральных частиц КШ. Они устойчивы в условиях процесса Байера и содержатся в КШ в своем первоначальном виде.

При взаимодействии фторкарбонатов РЗЭ и церианита с технологическим щелочным раствором, содержащим алюминат и гидроксид натрия, а также небольшие количества растворенного железа и титана, образуются новые (вторичные) фазы ферротитанатов, которые могут частично наследовать химический состав фаз-предшественников. Как было отмечено [27], ферротитанат состава (Ln,Ca,Na)(Ti,Fe)O₃, является наиболее обогащенной фазой, содержащей ЛРЗЭ в греческом КШ.

Карбонатные фазы РЗЭ в составе боксита также взаимодействуют с NaOH в процессе щелочной переработки в процессе Байера [39].

ЛРЗЭ, в основном Се, в КШ могут быть связаны с марганцем в составе фаз, адсорбированных на поверхности частиц оксигидроксида марганца, предположительно асболана Mn(O,OH)₂(Ni,Co)_x(O,OH)₂·*n*H₂O) [27,40].

Скандий и иттрий также содержаться в зернах циркона [41]. Предполагается, что весь цирконий в КШ содержится в составе минеральной фазы циркона [25], который содержит Hf, U и Ca [42]. Однако кристаллический циркон химически устойчив и только в случае аморфизации кристаллической структуры может разлагаться в условиях кислотного или карбонатного выщелачивания КШ, высвобождая скандий в раствор [13].

Таким образом, имеющиеся в научной литературе сведения о нахождении Sc и РЗЭ в различных типах бокситов и КШ, указывают на большое разнообразие минеральных форм и неоднородность распределения в различных фазах КШ.

1.3 Способы обращения с красными шламами

Современные способы обращения с КШ основаны на различных подходах, связанных с их размещением (сбросом или складированием), нейтрализацией, утилизацией (использование в составе различных материалов), и частичной или комплексной переработкой с выделением различных полезных продуктов, рис. 1.



Рисунок 1 – Основные способы обращения с красными шламами

Управление КШ и их размещение, как правило, зависят от таких факторов как наличие земельных ресурсов или близость к морю, наличие местных особенностей, например, таких как как старые выработанные шахты, в которые возможно размещать КШ, климата, логистики, природы КШ, и различных норм регулирования [43].

1.3.1 Способы размещения красных шламов

Для размещения КШ используют слив в морскую воду, сброс в шламонакопители, сухую укладку или другие методы сухого размещения. В случае размещения КШ в морскую воду, как правило, при закачивании пульпы КШ через трубопровод на большую глубину, происходит загрязнение морской воды токсичными компонентами: вредными металлами и металлоидами: As, Pb, Hg, Cd, Cr, Ni, Mo, V, и др.; радиоактивными элементами: ²³⁸U, ²³²Th и продуктами их распада, а также мелкодисперсными и коллоидными частицами (соединения алюминия и магния), приводящими к повышению мутности воды [44]. В случае размещения в шламовых прудах щелочную (pH ~ 10–13) пульпу КШ непосредственно закачивают в специально оборудованные заливные шламонакопители наземного базирования. Основные проблемы и негативные последствия хранения суспензии КШ на поверхности заключаются в следующем:

- дорогостоящее обслуживание больших площадей шламовых прудов;
- высокая токсичность щелочи в составе КШ для всех живых организмов;
- просачивание щелочных соединений в грунтовые воды и выщелачивание из КШ вредных металлов и металлоидов;
- разлив токсичных материалов и пыление сухих поверхностей КШ; большое содержание мелких пылевидных частиц мешает восстановлению растительности;
- природная радиоактивность КШ [45].

Способ сухого хранения позволяет сократить площадь ценных земельных ресурсов для размещения КШ, но при этом возникает проблема образование пыли, а также требуются дополнительные средства для работы специального оборудования, например, фильтрационных установок [46]. В настоящее время наиболее распространёнными способами размещения КШ являются сухая укладка и сброс в шламовые пруды. Несмотря на использование современных передовых технологий, и правильного ответственного хранения КШ, всегда сохраняется риск аварий на дамбе, выхода ее из строя и возникновение экологического бедствия [47]. Единственный способ снизить потенциальную угрозу и связанный с этим экологический ущерб – это прекратить накапливание КШ на шламохранилищах и начать их крупномасштабную переработку.

1.3.2 Способы нейтрализации красных шламов

Нейтрализация КШ применяется для преобразования токсичной щелочи в менее опасное слабощелочное соединение бикарбонат натрия. Это делает суспензию КШ более безопасной для окружающей среды [48] и позволяет существенно снизить воздействие КШ на окружающую среду, а также открывает новые возможности для использования как текущих, так и отвальных КШ. Нейтрализация КШ до pH ~8,0 является оптимальной, поскольку все щелочные компоненты, включая некоторые минералы, полностью нейтрализуются, а многие токсичные металлы переходят в нерастворимые формы [46].

Для снижения pH КШ применяется нейтрализация минеральными и органическими кислотами [49], газообразным или жидким диоксидом углерода (CO₂) [50], морской водой, обогащенными по кальцию и магнию рассолами, и некоторыми другими реагентами [51].

1.3.3 Способы утилизации красных шламов

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам КШ могут быть использованы во многих промышленных отраслях. На данный момент предложено более 1500 патентов [52], в которых рассматриваются различные варианты возможного применения КШ. В качестве основных областей использования КШ, которые были апробированы в пилотном или коммерческом масштабе можно выделить:

- черную металлургию в качестве добавки при агломерации, окомковании, доменной плавки железных руд, сырья для получения железа, шлакообразующего реагента для рафинирования чугуна и стали, частичного заменителя глин при изготовлении литейных форм;
- строительные материалы компонент при изготовлении керамических плиток, бетона, цемента, включая специальные цементы, кирпичей, огнеупорных материалов;
- полимерные и резинотехнические изделия в качестве наполнителя;
- производство красок в качестве пигмента;
- дорожное строительство крупные фракции КШ;
- химической промышленности в качестве сырья для производства адсорбентов и катализаторов, в качестве материала, используемого для улавливания кислотообразующих газов (диоксид углерода и/или диоксид серы) в составе дымовых газов, в качестве сырья для реагентов, применяемых в процессах водоподготовки и очистки сточных вод
- сельское хозяйство для изменения кислотности почвы, для иммобилизации тяжелых металлов и/или для сохранения определенных питательных веществ, таких как фосфор [53,54].

Однако все перечисленные области применения КШ имеют ограниченное использование. Применение КШ в производстве строительных материалов может быть ограничено из-за повышенного содержания радиоактивных элементов и натрия.

1.3.4 Способы переработки красных шламов

Красный шлам относится к трудно перерабатываемому виду отходов. Сложность переработки КШ еще более усиливается из-за крайнего разнообразия химического и минералогического состава каждого вида этого отхода. Как правило, химический и минералогический состав КШ зависит в большей степени от состава перерабатываемой бокситовой руды, и в меньшей степени – от типа технологического процесса и условий его проведения. Трудность переработки КШ также связана с тонким размером частиц и высоким

содержанием щелочи [55]. Обычно способ переработки КШ подбирается с учетом вышеперечисленных факторов для каждого вида КШ в отдельности.

В настоящее время предложено значительное число технологических схем, позволяющих проводить как комплексную переработку КШ, так и их частичную переработку с получением отдельных ликвидных продуктов с использованием пиро-, гидрометаллургических и физических методов. Комплексная переработка КШ базируется на сочетании пирометаллургических и гидрометаллургических методов, рис. 2. Это вызывает трудности в реализации таких схем на базе одной технологической площадки и, зачастую, требует транспортировки КШ к месту его переработки.



Рисунок 2 – Способы переработки красных шламов

Современные требования к промышленным технологическим процессам предусматривают разработку более чистых и экологически безопасных методов переработки минерального сырья и промышленных отходов. При разработке этих процессов используют принципы максимального сокращения количества технологических стадий и объемов всех типов вторичных отходов.

Значительное внимание уделяется комплексной переработке КШ с извлечением наиболее ценных компонентов, особенно скандия, имеющего не только высокую стоимость, но и чрезвычайную важность в плане технического применения [16,56].

Пирометаллургические способы используют главным образом для выделения макрокомпонентов КШ, таких как Fe, Al, Ti [57,58].

Гидрометаллургические процессы переработки КШ разрабатывают для извлечения скандия, РЗЭ и РЭ с использованием водных растворов минеральных (HCl, HNO₃, H₂SO₄) [59-74], некоторых органических кислот (уксусная, лимонная, метансульфоновая) [65,75], а также водных растворов карбоната или бикарбоната натрия с применением процессов карбонизации [1,2,4,7,13,16,76-78]. Для извлечения РЗЭ и других металлов из КШ предложено использовать ионные жидкости [23,80-83] и процессы биовыщелачивания [84-89].

Основным достоинством биотехнологии, в частности, процессов биовыщелачивания является низкая стоимость, низкое энергопотребление и экологичность [90]. Однако, высокий уровень рН суспензии КШ оказывает подавляющее влияние на микроорганизмы, особенно на бактерии. В тоже время грибы более устойчивы в средах с высоким значением рН. Эффективность извлечения металлов из КШ с использованием бактерий, водорослей и грибов снижается с повышением рН среды. В присутствии сахарозы или глюкозы бактерии и грибы выделяют метаболиты, такие как уксусная, янтарная, фумаровая, молочная, яблочная, щавелевая, винная и лимонная кислоты, аминокислоты и белки, которые образуют комплексы с ионами редкоземельных, тяжелых, радиоактивных и других металлов, содержащихся в КШ [94]. На данный момент предложенные в литературе процессы биовыщелачивания ориентированы на извлечение из КШ железа, титана, алюминия и РЗЭ. Бактерии Acetobacter при выщелачивании пульпы КШ с плотностью 2% позволяют за одну стадию извлекать в масс. %: Al – 55, Lu – 53, Y – 61, Sc – 52, и Th – 53 [86]. Грибы Aspergillus niger и Penicillium tricolor могут быть использованы в среде с высоким pH. При использовании гриба Aspergillus niger для выщелачивания KШ извлечение составило в масс. %: Pb – 80, Zn – 80, Cu – 67, Ni – 50, As – 44, Ba – 31, Cr – 26%, Fe – 11, Zr – 11 [87], Al – 69,8, Ti – 60 [88]. Извлечение РЭ из КШ при выщелачивании грибом Aspergillus niger при 30°С и времени выдержки 96 ч составило в масс. %: Ga – 31, Ge – 33, V – 19%, Sc – 30%, La – 16, Eu – 23, и Yb – 44 [85]. В случае использования зеленых водорослей Desmodesmus quadricauda, Parachlorella kessleri и Chlamydomonas reinhardtii скорость внутриклеточного накопления Ln составила 27,3 мг/кг в сутки [91]. Наиболее эффективными оказались водоросли Desmodesmus quadricauda, концентрация Се, La и Nd в которых могла достигать 22,5%, 11,9%, и 10,1%, соответственно. Для восстановления поглощенных элементов из биомассы водорослей могут быть использованы химические методы. Промышленное применение процессов биовыщелачивания ограничено таких очевидных недостатков, как большая продолжительность из-за культивирования микроорганизмов и самого процесса выщелачивания (от нескольких дней до нескольких недель). низкая селективность, требуемое низкое содержание КШ в перерабатываемой суспензии (0, 1-1%)для проведения процесса. В связи с этим ориентироваться на крупномасштабную переработку КШ с использованием процессов биовыщелачивания не приходиться.

Ионные жидкости, которые могут быть избирательными по отношению к определенным металлам и устойчивы при повышенных, более 100°С, температурах, были предложены в качестве альтернативных минеральным кислотам выщелачивающих реагентов для минерального и техногенного сырья, включая КШ. Важным преимуществом ионных жидкостей

является возможность их регенерации с возвращением в технологический цикл. Гидрофобная ионная жидкость бис(трифторометилсульфонил)имид бетаиния ([HBet][Tf₂N]), которая была использована в составе 40% водного раствора для выщелачивания KШ, позволяет извлекать до 45% Sc, 30% Al, менее 3% Fe при 150°C [23]. Титан и кремний в таких условиях практически не извлекаются из KШ. В качестве другой ионной жидкости, которая была использована для прямого выщелачивания KШ было соединение 1-этил-3-метилимидазолия гидросульфат ([EMIM][HSO4]) [80]. При выщелачивании KШ [EMIM][HSO4] в условиях 200°C, T: $\mathcal{K} = 1:20$ и продолжительности перемешивания 12 ч, извлечение составило в масс. %: Sc – 80, Ti – 90, Fe – 98, Al – 38, и Na – 42. Было установлено, что температура и продолжительность процесса выщелачивания являются основными факторами, влияющими на извлечения скандия и титана из KШ. Использование ионной жидкости [EMIM][HSO4] позволило достичь высоких показателей извлечения Sc и Ti, однако из-за совместного извлечения Fe, необходимо проводить его предварительное удаление перед стадией выщелачивания.

Использование растворов минеральных кислот в процессах выщелачивания позволяет легкого достигать относительно вскрытия КШ за счет высокого содержания кислоторастворимых оксидов Fe, Al, Ca, и Ti [4], однако связано с высокой коррозионной активностью среды к материалам оборудования, образованию многокомпонентных солевых растворов, которые сложно перерабатывать и утилизировать. Другой проблемой использования минеральных кислот при выщелачивании КШ и шлака является выделение кремния с образованием гелей кремниевой кислоты, что создает проблему с фильтрацией. В работе [92] было отмечено, что в случае выщелачивания шлака восстановительной плавки КШ 1-3 М растворами H₂SO₄ при 75°C и T:Ж = 1:10 в течение 60 мин протекает образование устойчивых гелей кремниевой кислоты. Для предотвращения образования гелей кремниевой кислоты в процессах выщелачивания КШ или шлака после восстановительной плавки КШ растворами H₂SO₄ может быть использован метод предварительной сульфатизации, добавка пероксида водорода или использование в процессе выщелачивания сульфата аммония. Метод сульфатизации заключается в термообработке КШ в присутствии концентрированной H₂SO₄ при соотношении Т:Ж, близком к 1, для преобразования минералов целевых металлов в водорастворимые сульфаты с последующим выщелачиванием водой [93]. Кроме того, повышение температуры, концентрации H₂SO₄ и Т:Ж в пользу жидкой фазы также может исключить образование гелей кремниевой кислоты. Предварительная сульфатизация сухого КШ или шлака 97% H₂SO₄ при 75°C с последующим выщелачиванием водой способствует подавлению образования геля кремниевой кислоты, при этом повышается извлечение Sc [94]. Добавление H₂O₂ или HClO₄ к раствору H₂SO₄ подавляет образование силикагеля, снижает извлечение Fe, увеличивает степень извлечения Ti за счет образования растворимого пероксосульфата титана и незначительно влияет на растворимость других компонентов КШ [95].

Органические кислоты, такие как уксусная или лимонная, являются менее эффективными по сравнению с минеральными кислотами реагентами для извлечения РЗЭ из КШ даже при повышенных температурах [59,65,75]. Скорость выщелачивания РЗЭ из КШ минеральными

кислотами повышается в ряду $HNO_3 > HCl > H_2SO_3$ (насыщение воды газообразным SO_2) > H₂SO₄ [59,96]. При этом имеются противоречивые данные о влиянии температуры на извлечение РЗЭ из КШ. В работе [59] авторы утверждают, что температура процесса и давление не имеют заметного влияния на извлечение РЗЭ из КШ, в то время как в других работах [68,97] было показано, что с ростом температуры повышается извлечение РЗЭ из КШ в случае использования растворов минеральных кислот. Отличие в полученных результатах может быть связано с различием в составе КШ и условиях выщелачивания. В работе [68] авторы пришли к выводу, что H₂SO₄ – лучший выщелачивающий реагент для извлечения РЗЭ из КШ. Использование H₂SO₄ в процессах выщелачивания КШ всегда приводит к образованию сульфатов кальция: ангидрита – CaSO₄, бассанита – CaSO₄·0,5H₂O или гипса – CaSO₄·2H₂O [98]. Борра и сотр. [65] было обнаружено, что извлечение РЗЭ из КШ выше при использовании концентрированных растворов HCl по сравнению с H₂SO₄ и HNO₃. В то же время, использование HCl приводит к снижению селективности извлечения РЗЭ из КШ в раствор, т.к. значительных количествах извлекается железо и другие макрокомпоненты КШ. в Использование растворов HNO₃ имеет неприятную особенность в виде абсорбции шламом нитрат-ионов, для удаления которых требуются большие объемы промывных вод [99].

Щелочные методы разрабатываются для извлечения остаточного глинозема и натрия из КШ. Они предполагают использование безавтоклавного или автоклавного выщелачивания водными растворами щелочей. Для повышения эффективности извлечения глинозема и натрия используют предварительную высокотемпературную обработку: спекание, восстановительный обжиг или восстановительную плавку, с последующим выщелачиванием полученных продуктов. В случае прямого выщелачивания извлечение Al₂O₃ из КШ не превышает 70% при этом требуется применение дополнительных реагентов – извести. В автоклавных процессах извлечение Al₂O₃ и Na₂O из КШ может достигать более 85% и 95%, соответственно. При сплавлении КШ с содой и оксидами щелочноземельных металлов CaO, MgO, BaO при 900– 1000°С, извлечение Al₂O₃ может достигать более 99%. В случае восстановительного обжига при 1100–1400°С или плавки при <1400°С с последующим выщелачиванием, также достигается высокая степень извлечения Al₂O₃ и Na₂O из КШ, при этом выделяют железо в виде чугуна, железного концентрата или железного порошка [100]. Применение высокотемпературных процессов всегда связано с повышением энергозатрат, а использование щелочных реагентов при повышенной температуре вызывает коррозию оборудования в автоклавных процессах.

Переработка КШ в карбонатных средах, преимущественно в водных растворах карбоната натрия, характеризуется пониженной коррозионной активностью, повышенной безопасностью для окружающей среды, возможностью регенерации карбонатных солей и организации оборота растворов в технологическом цикле, существенным снижением солевых продуктов, затрудняющих процессы разделения и селективного извлечения ценных компонентов, возможностью совмещения процессов в карбонатных средах с технологической инфраструктурой глиноземного предприятия и повышением экономической эффективности. Процессы прямого выщелачивания КШ в карбонатных средах позволяют селективно извлекать

РЭ, прежде всего Sc, а также Y, Ln, Zr, Ti, Ga, при этом макрокомпоненты КШ – Fe, Al и Si практически полностью остаются в нерастворимом остатке [78,101-103].

1.4 Извлечение редких элементов из красных шламов в карбонатных средах

Принципиальная возможность извлечения Sc, а также Zr и Ti из KШ в карбонатные растворы позволила обосновать карбонатные среды как потенциально возможные и альтернативные водным растворам минеральных кислот в технологии переработки KШ. Несмотря на активное изучение и разработку карбонатных процессов извлечения ценных компонентов из KШ на данный момент пока нет полного понимания химического поведения как макро-, так и микрокомпонентов KШ в сложных многокомпонентных гетерогенных двухфазных системах KШ – жидкость, где жидкость – это водный раствор M₂CO₃/MHCO₃ (M = Na⁺ или NH₄⁺). Также не до конца изучены процессы, протекающие в условиях газовой карбонизации KШ в присутствии газообразного CO₂ в процессах карбонатного выщелачивания.

В настоящее время карбонатный подход предложен для переработки КШ образующихся на глиноземных предприятиях России, в частности на ОАО «БАЗ» и ОАО «УАЗ». В научной литературе нет упоминания о использовании карбонатных сред для выщелачивания других типов КШ. Как содержание, так и минералогический состав РЗЭ в различных типах КШ могут варьироваться в широких пределах, некоторые РЗЭ могут быть более распространены в одном образце, совершенно не проявляясь в другом. Это подразумевает, что процесс извлечения РЗЭ определяется, в частности, минералогический извлечения РЗЭ. Из-за неоднородности и различия в химии бокситов и КШ трудно разработать общий универсальный метод выделения РЗЭ. Поэтому необходимо исследовать природу возникновения РЗЭ в КШ в каждом конкретном случае. Таким образом, минеральный состав исходной бокситовой руды, форма нахождения, распределение и содержание Sc, а также режимов переработки, при которых наблюдается максимальное разрушение основных Al-содержащих минералов боксита и перевод Sc в растворимую в карбонатно-бикарбонатном растворе форму, оказывает определяющее влияние на целесообразность и эффективность карбонатного способа извлечения Sc из КШ.

Как правило в процессах карбонизации могут принимать участие только определенные фазы КШ, в том числе аккумулирующие РЗЭ. В то время как Fe-содержащие минералы в составе КШ остаются инертными в карбонатных средах при карбонизации, в отличие от кислотных сред, когда взаимодействует основная масса всех компонентов КШ.

Основной вклад в извлечение Sc из KШ при карбонизационном выщелачивании, вносят аморфизированные формы, адсорбированные или осаждённые на поверхности отдельных компонентов KШ. К таким формам могут быть отнесены комплексные соединения $M_x[Sc(OH)_6]$, где M = Ca, Fe, Al, Ti [104] или гидроксиды $Sc(OH)_3$ и ScO(OH) [13]. Эти соединения осаждаются из алюминатных растворов в результате разрушения $Na[Sc(OH)_4]$ или $Na_3[Sc(OH)_6]$ при разбавлении алюминатных растворов и снижения концентрации NaOH. Кроме того, малорастворимые гидроксиды Fe, Ti, Zr, Ca существенно уменьшают растворимость [$Sc(OH)_4$]-

и $[Sc(OH)_6]^{3-}$ за счет изоморфного осаждения и адсорбции на их поверхности [7]. Высвобождение скандия в щелочной раствор из бокситовой руды при автоклавном выщелачивании в процессе Байера связано с растворением диаспора, бёмита или гиббсита, которые обычно обогащены не только по Sc, но и по всем остальным РЗЭ [105]. Высокое содержание Sc в этих минералах характерно для российских бокситов в отличие от бокситов других типов [13]. По-видимому, это один из ключевых факторов, оказывающих значительное влияние на извлечения Sc в карбонатно-бикарбонатные растворы из KШ образующихся на глиноземных предприятиях России.

Прямое выщелачивание КШ в карбонатных средах обычно проводят в условиях газовой карбонизации с использованием 5-12% водных растворов Na₂CO₃ или NaHCO₃ при 50-60°C в течение 2 ч при массовом соотношении твердого к жидкому (Т:Ж) = 1:2,5-5,0 с последующим концентрированием и разделением извлеченных РЭ осадительными методами с получением концентратов [104]. Карбонизация скандиевого И титан-циркониевого позволяет интенсифицировать выщелачивание РЭ из КШ в карбонатных средах. Карбонизация может быть проведена с использованием смесей карбоната и бикарбоната натрия [16] газообразного CO₂ как в составе дымовых газов котельных [106], отходящих газов печей спекания и кальцинации гидроксида алюминия и извести, содержащих 10-18% CO₂, 0,004% NO и 0,02% SO₂ [16,107], так и баллонного CO₂ при барботаже через пульпу КШ или в условиях повышенного давления в автоклаве [76]. Баллонный СО2 для карбонизации используют преимущественно в лабораторных исследованиях и испытаниях из-за его высокой стоимости. В промышленном масштабе целесообразно использовать газообразные отходы, содержащие СО₂, что менее затратно и позволит в некоторой степени снизить эмиссию CO₂ в окружающую среду. Процессы газовой карбонизации суспензии КШ предложено применять перед их сбросом в места размещения для превращения едкой щелочи в карбонат/бикарбонат натрия, снижения рН и общей токсичности КШ [108,109]. Карбонизационную обработку алюминатных растворов с повышенным содержанием кремния в технологии глиноземного производства применяют для интенсификации извлечения глинозема, а также для извлечения Ga [19]. Схемы переработки КШ в карбонатных средах с получением скандийсодержащей продукции, а также титан-циркониевых концентратов систематизированы и описаны в работе [2].

Основное внимание исследователей при изучении процессов карбонизационного выщелачивания КШ уделяется скандию, как наиболее ценному и дорогостоящему компоненту. Информации об извлечении Y, La и Ln, Zr и Ti, V и Ga из КШ в карбонатные и бикарбонатные растворы значительно меньше.

Растворимость скандия в карбонатных растворах может достигать 5 г/л, а в гидрокарбонатных – 10–12 г/л [16], что теоретически позволяет полностью извлекать Sc из KШ при карбонизационном выщелачивании. На практике, как показано в работах [16,76,78,100-104,107,110-115], его извлечение не превышает 25–30%. В табл. 1 представлены обобщённые данные по извлечению Sc из KШ в карбонатные растворы, в том числе при карбонизационном выщелачивании.

Условия процесса выщелачивания	Образец КШ	Степень извлечения Sc, масс.%	Литература
1	2	3	4
5–12% Na ₂ CO ₃ или NaHCO ₃ или их смеси; ≤ 50°С; время процесса ≥ 2 ч; Т:Ж = 1:2,5–5,0; 3 оборота карбонатного раствора на стадию выщелачивания.	Спекательные пыли электрофильтров (1) или КШ (2), РУСАЛ, Россия. С _{Sc} = 52 мг/кг (1); С _{Sc} = 81 мг/кг (2).	5,9–12,3	101
30–100 г/л Na ₂ CO ₃ и 50–100 г/л NaHCO ₃ ; T:Ж = 1:(2–5); 50–60°С; барботаж газо-воздушной смеси содержащей 10–17% об. CO ₂ ; 10 оборотов карбонатного раствора на стадию выщелачивания.	Отвальный КШ, РУСАЛ, Россия. С _{Sc} = 81 мг/кг.	13,6–13,9	102
100–150 г/дм ³ Na ₂ CO ₃ ; 60°C; Т:Ж = 1:3– 5; предварительная карбонизация КШ с использованием отходящих газов печей спекания и кальцинации гидроксида алюминия и извести, содержащих 10% об. CO ₂ ; 7 оборотов карбонатного раствора на стадию выщелачивания	КШ, РУСАЛ, Россия. С _{Sc} = 72 мг/кг.	13,6–15,8	103
5% NaHCO ₃ ; 45°C; кавитационная обработка	КШ, Богословский алюминиевый завод, РУСАЛ, Россия. С _{Sc} = 110 мг/кг	15–17	114
Сорбция из пульп: 35–40°С; Т:Ж = 1:3,0–4,0; барботаж баллонного СО ₂ ; массовое отношение сорбента и КШ = 1:50–80; время процесса 6–10 ч. Сорбент – катионит КФП-12 и/или амфолит АКНФ-80	КШ, РУСАЛ, Россия (Содержание Sc не указано)	15–20	16 (C. 242- 243)
Выщелачивание: (1) без дополнительной обработки; (2) предварительная механическая активация (≥7 мин); (3) кавитационная обработка (5 мин, амплитуда 60 мкм).	КШ, РУСАЛ, Россия (Содержание Sc не указано)	(1) - 18,3 (2) - 16,7 (3) - 20,1	111

Таблица 1 – Обобщенные данные по извлечению скандия из КШ в карбонатных системах

Продолжение таблицы 1

1 / ,			
1	2	3	4
Предварительная виброкавитационная обработка КШ, линейная скорость перемешивания 20–40 м/с и время перемешивания 45–60 мин; 100–150 г/дм ³ NaHCO ₃ ; 55–65°С; время процесса 4–6 ч; барботаж газо-воздушной смеси содержащей CO ₂ ; оборот карбонатного раствора на стадию выщелачивания после извлечения Sc	КШ, РУСАЛ, Россия. С _{Sc} – 81 мг/кг.	18–24	112
Сорбция из пульп: 20 г/л NaHCO3	Отвальный КШ, Богословский алюминиевый завод, РУСАЛ, Россия. С _{Sc} – 65 мг/кг.	20–23	110
Выщелачивание: (1) 125 г/дм ³ NaHCO ₃ ; одна ступень выщелачивания; (2) 85–100 г/дм ³ NaHCO ₃ и 20,0– 45,0 г/дм ³ Na ₂ CO ₃ ; одна ступень выщелачивания; (3) 90,0 г/дм ³ NaHCO ₃ и 35,0 г/дм ³ Na ₂ CO ₃ ; 3–7 оборотов карбонатного раствора на стадию выщелачивания; (4) 125 г/дм ³ NaHCO ₃ ; избыточное давление отходящих газов печей спекания и кальцинации гидроксида алюминия и извести (8,0–17,0%(об.) CO ₂ (г)) равное 6 атм; виброкавитационная обработка; 60°C; время процесса 8 ч. Основные условия процесса выщелачивания: 50–60°C; избыточное давление 95%(об.) CO ₂ (г) равное 3,0– 6,0 атм; виброкавитационная обработка (линейная скорость перемешивания 30– 40 м/с и время перемешивания 4–8 ч).	КШ, РУСАЛ, Россия. С _{Sc} – 88 мг/кг.	(1) - 18,5-26,0 (2) - 19,0-22,0 (3) - 16,0-19,5 (4) - 20,5	113

Продолжение таблицы 1				
1	2	3	4	
Выщелачивание: 125 г/л NaHCO ₃ ; 60°C; T:Ж = 1:4; избыточное давление CO ₂ (г): (1) 4,0 атм; (2) 6,0 атм.	КШ (Средне- Тиманский Бокситовый рудник), Уральский алюминиевый завод, РУСАЛ, Россия. С _{Sc} – 90 мг/кг.	(1) - 22,5 (2) - 26,5	76	
Репульпация: смешанный раствора NaHCO ₃ и Na ₂ CO ₃ (110/45– 100/50 г/дм ³); 80–85°С; время процесса \geq 3 ч; Т:Ж = 4,5–5:1; одна ступень выщелачивания; барботаж газо- воздушной смеси содержащей CO ₂ (г) до pH \leq 9.	КШ, РУСАЛ, Россия. С _{Sc} – 91 мг/кг.	28–30	115	
Выщелачивание: 60–70 г(Na ₂ O)/л (смесь NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ с мольным соотношением ~ 1,5÷2); 180 мин; 80– 85°C, Т:Ж ≥ 3,5.	КШ, Уральский алюминиевый завод, РУСАЛ, Россия. (Содержание Sc не указано)	≥30	116	
Выщелачивание: (1) pH = 8,8–9,2; 60°С; Т:Ж = 3:1, 60 мин; избыточное давление СО ₂ (г) равное 10,0 атм; (2) дополнительная механическая активация; (3) дополнительная механическая активация и ультразвуковая обработка.	КШ, Богословский алюминиевый завод, РУСАЛ, Россия. С _{Sc} – 90 мг/кг.	(1) - 27,1 (2) - 37,7 (3) - 41,5	77	
Репульпация: смесь NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ (40–80 г/дм ³ Na ₂ O), в которой Na ₂ O (в форме NaHCO ₃) содержится от 50% до 100% от общего количества Na ₂ O в системе; 40–90°C; Т: $\mathcal{K} = 1:2,5-5,0$; барботаж газо-воздушной смеси содержащей CO ₂ (г). Сорбция из пульп: непрерывный режим противотока; массовое соотношение сорбент и КШ = 1:20–120; время процесса 1–8 ч (для каждой ступени). Сорбент: Lewatit TR-260 Monoplus (Na ⁺ форма).	КШ, Уральский алюминиевый завод, РУСАЛ, Россия. С _{Sc} – 91 мг/кг.	18,4–50,1	117	

Продолжение таблицы 1			
1	2	3	4
Выщелачивание:	КШ, Уральский		
(1) раствором бикарбоната натрия;	алюминиевый завод,	(1) – 22–25	12
(2) совмещение бикарбонатного	РУСАЛ, Россия.	(2) - 38 - 55	15
выщелачивания и сорбции из пульп.	$C_{Sc} - 91$ мг/кг.		
Предварительная ультразвуковая			
обработка суспензии КШ			
(интенсивность - 25-35 Вт/см ² ; 25-			
40°С; время 2–4 мин).			
Сорбция из пульп: 100-			
120 г/дм ³ NaHCO ₃ ; барботаж газо-	КШ, РУСАЛ, Россия.	51 54	118
воздушной смеси, содержащей 8-	$C_{Sc} - 88$ мг/кг.	51-54	110
17%(об.) СО ₂ (г); массовое соотношение			
сорбент и КШ = 1:20–50; 55–60°С;			
время процесса 3-5 ч. Сорбент -			
фосфорнокислый катионит КФП-12			
и/или амфолит АКНФ-80.			

Низкое извлечение скандия для рассмотренных в табл. 1 условий обусловлено, в первую очередь тем, что в процессе карбонизации принимают участие его аморфизированные формы, доля Sc в которых обычно не превышает 30% от его общего содержания в КШ. Эти сорбированные или осажденные на поверхности отдельных компонентов КШ формы, образуются при автоклавном выщелачивании бокситов оборотным щелочно-алюминатным раствором. Основная масса Sc-содержащих фаз находится в виде примесных включений в крупных минеральных образованиях (преимущественно Fe-содержащие минералы), что значительно затрудняет их вскрытие и выделение Sc в карбонатный раствор. Другой причиной низкого извлечения Sc при карбонизационном выщелачивании является вторичное осадкообразование, обусловленное гидролизом и полимеризацией гидролизованных форм, протекающими в карбонатных системах, в том числе под действием протона угольной кислоты (H_2CO_3) [2,79].

В условиях газовой карбонизации с использованием CO_2 , основным условием является создание определенного соотношения в карбонатном растворе CO_3^{2-} и HCO_3^{-} ионов и оптимальной области рН, в которой с одной стороны создаются условия для образования растворимых карбонатных комплексов Sc(III), что позволяет в значительной степени интенсифицировать процесс выщелачивания, а с другой стороны не создается условия для протекания гидролитических процессов, приводящих к вторичным потерям Sc.

Возможной причиной достижения относительно низкого извлечения Sc в процессах карбонизационного выщелачивания представленных в литературе [16,102,103] является длительная многочасовая газация суспензии КШ или проведение длительной карбонизации КШ в автоклавах при повышенном давлении газообразного CO₂ [113]. В таких условиях pH

карбонатно-бикарбонатного раствора смещается в область ≤9 в которой протекают гидролитические процессы с участием Sc в результате которых, часть Sc из раствора переходит снова в твердую фазу.

Для повышения извлечения Sc из KШ в карбонатные растворы используют физические методы интенсификации, такие как, ультразвуковая обработка [77,111,118], микроволновая обработка [119], виброкавитационная обработка [112,113], и механическая активация [77,118].

Виброкавитационная обработка в процессе бикарбонатного и карбонатно-бикарбонатного выщелачивания КШ позволяет повысить извлечение Sc на несколько процентов [112-114].

Сочетание предварительной механической активации КШ и ультразвуковой обработки суспензии КШ в процессе карбонизационного выщелачивания, позволяет повысить извлечение Sc из КШ с 20% до 40% [77].

Предварительное механическое воздействие, например, измельчение или механическая активация КШ перед карбонизационным выщелачиванием позволяет разрушить кристаллическую решетку минералов, в том числе Sc-содержащих, перевести их в аморфное состояние, что значительно повышает их реакционную способность при воздействии выщелачивающего реагента. Кроме того, механическое воздействие на минеральные частицы твердой фазы, содержащие целевые элементы, приводит к их вскрытию, за счет удаления экранирующих пленок кальцита, ГАСН и др. Измельчение частичек твердой фазы КШ приводит к высвобождению Sc-содержащих фаз, находящихся в виде включений в крупных минеральных образованиях.

Предварительная ультразвуковая обработка суспензии КШ перед карбонизационным выщелачиванием благодаря таким вторичным эффектам как кавитация, пульсация, развитые микро- и макропотоки позволяет удалять экранирующие пленки ГАСН с поверхности зерен КШ, включая Sc-содержащие фазы, и в значительной степени улучшить кинетику выщелачивания Sc [118].

Для снижения безвозвратных потерь Sc, связанных с адсорбцией извлеченного в карбонатно-бикарбонатный раствор Sc поверхностно-активными минералами KШ, может быть использован метод сорбционного выщелачивания или сорбция из пульп, т.е. проведение процесса выщелачивания с одновременной сорбцией. Сорбенты, которые предложено использовать в процессах сорбционного выщелачивания KШ в карбонатно-бикарбонатных средах (катионит КФП-12 и/или амфолит АКНФ-80 [118], Lewatit TR-260 Monoplus в Na⁺ форме [117]), обладают активной поверхностью, по адсорбционной способности, превосходящей в сотни раз поверхностно-активные компоненты КШ. Совмещение процесса выщелачивания и сорбции исключает из технологической схемы такой длительный и энергоемкий процесс, как фильтрация [118]. После выщелачивания ионит от шламовой пульпы как правило отделяют на виброгрохоте.

Сочетание предварительной ультразвуковой обработки суспензии КШ при интенсивности 25–35 Вт/см² и температуре 25–40°С в течение 2–4 мин и сорбции из пульп с использованием фосфорнокислого катионита КФП-12 и/или амфолита АКНФ-80, позволяет повысить извлечение Sc из КШ до 51–54% [118]. В таком варианте карбонизационное выщелачивание

КШ проводят 100–120 г/дм³ раствором NaHCO₃ при барботаже газо-воздушной смеси, содержащей 8-17%(ob.) CO₂ в присутствии ионита при массовом соотношении сорбент и КШ = 1:20–50 температуре 55–60°С в течение 3–5 ч. Таким образом, в предложенном варианте, использование комбинации механической интенсификации и сорбционного выщелачивания позволяет устранить два основных фактора, приводящих к снижению извлечения Sc в процессе карбонизационного выщелачивания КШ и значительно повысить извлечения Sc.

В условиях карбонизационного выщелачивания КШ, в карбонатные растворы совместно со Sc извлекаются Zr, Ti, U, Th, и другие элементы, образующие растворимые карбонатные комплексы [16]. К таким элементам относятся Y, La и Ln. В работе [2] показано, что при выщелачивании КШ Богословского алюминиевого завода, РУСАЛ, 2,0М раствором Na₂CO₃ при $T: \mathcal{K} = 1:10$ и 70–75°C в условиях газации суспензии CO₂ в течение первых 20 мин (расход 10 л/ч) для корректировки pH карбонатного раствора до значения pH = 10, извлечение за одну ступень составило в масс. %: Sc – 45; Y – 43; Ce – 18; Pr – 3,3; Nd – 5,1; Sm – 11; Eu – 13,4; Gd – 12; Tb – 23; Dy – 32; Ho – 40,5; Er – 43; Tm – 43; Yb – 47; Lu – 50; Zr – 41; Ti – 4,4; Ga – 5,0. В настоящее время это единственные обнаруженные в открытой литературе количественные данные по извлечению Y и Ln из КШ достигаемые при карбонизационном выщелачивании.

Как было отмечено в работе [76], извлечение Zr и Ti при выщелачивании растворами NaHCO₃ при 50°C, T: \mathcal{K} = 1:1–4, повышается с 50 до 68% и с 2,4% до 6,0% с повышением избыточного давления CO₂ от 1 до 6 атм. В работе [120] показано, что в случае выщелачивания высокожелезистого KШ 10%-м раствором NaHCO₃ при pH = 9,88 в течение 120 мин и 50–70°C, извлечение Zr и Hf в карбонатно-бикарбонатный раствор может достигать 90%, в то время как извлечение Sc не превышало 10–20%, а Y и Ln не извлекались в бикарбонатный раствор.

1.5 Извлечение железа, алюминия и титана из красных шламов

Красные шламы в значительных количествах содержат соединения Fe, Al, Ti, что позволяет рассматривать их в качестве сырьевого источника этих металлов. Разработка методов выделения Fe, Al, Ti из КШ является важной задачей, позволяющей расширить сырьевую базу этих металлов. Кроме того, выделение натрия, как правило, совместно с алюминием, позволяет также расширить области применения КШ, в частности использовать его в строительной промышленности и в производстве дорожно-строительных материалов.

Важнейшим компонентом КШ являются соединения железа. Исследования по извлечению Fe из КШ были начаты еще в 1950-х годах. На данный момент предложены гидро-, пирометаллургические и физические методы для извлечения Fe из КШ, которые интенсивно исследуются для практического применения: 1) твердофазное карботермическое восстановление; 2) кислотное выщелачивание; 3) плавка в доменной печи; 4) магнитная сепарация. На рис. 3 приведены упрощенные схемы, иллюстрирующие извлечение Fe из КШ различными методами [121].



Рисунок 3 – Упрощенные схемы процессов извлечения железа из КШ: (а) прямая магнитная сепарация; (б) пирометаллургическое извлечение путем прямого восстановления и разделения, и (в) применение КШ при плавке железной руды [121]

Процесс восстановления Fe из КШ может быть описан следующими химическими уравнениями [122]:

$$Fe_2O_3 + C \to Fe_3O_4 + CO \tag{1}$$

$$Fe_2O_3 + 3C \rightarrow Fe + 3CO$$
 (2)

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$
 (3)

$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2 \tag{4}$$

$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$$
 (5)

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2 \tag{6}$$

$$FeO + C \rightarrow Fe + CO$$
 (7)

$$(1/4)Fe_3O_4 + CO \rightarrow (3/4)FeO + CO_2 \tag{8}$$

В процессе плавки, КШ обрабатывают в доменной печи с предварительным спеканием в присутствии восстановителя так, что оксиды железа восстанавливаются, образуя передельный чугун и богатый титаном шлак. Полученный из КШ чугун может быть использован для производства стали. Обычные методы использования КШ в доменном процессе ограничены примесями (Na, K, S, P, As) и низкой концентрацией Fe. Процесс прямого твердофазного восстановления рассматривается как перспективный способ получения Fe из КШ, позволяющий извлекать до 97–98% Fe. В таком процессе КШ восстанавливают твердым (порошок углерода, уголь, малозольный полукокс, сажа, каменноугольный кокс, отходы углерода) или газообразным восстановителем [123-125]. Такие факторы как низкое содержание Fe, высокое содержание щелочи, крупность частиц и влажность КШ, пока не позволяют разработать экономически обоснованный процесс выделения Fe из КШ [126,127].

Процессы жидкофазного восстановления (плавки), такие как COREX и его вариант FINEX, HISMELT, ROMELT, MAGMA, AusIron, и EAF, могут быть использованы для выделения Fe из KШ [128,129]. К настоящему времени были испытаны два процесса плавки KШ: ROMELT [130] и плавка в электродуговой печи (ЭДП) [123,131-139]. В НИТУ «МИСиС» совместно с NALCO и RSIL, Индия, была изучена переработка KШ с помощью процесса

ROMELT [130]. Преимуществом этого процесса является возможность использования сырья с влажностью до 10%, а главный недостаток – высокое энергопотребление и низкое качество получаемого чугуна (высокое содержание S и P) [128]. В процессе ЭДП смесь КШ, флюса (известняк, известь, кремнезем, доломит) и углеродсодержащего материала (уголь, кокс, графит, древесина и др.) выплавлялась в электродуговой печи при температуре 1500–1800°С с извлечением более 90% Fe [132-134]. Для повышения извлечения Fe предложено проводить магнитную сепарацию измельченного шлака после плавки, позволяющей выделять захваченные шлаком корольки железа [123,140,141]. В процессе восстановительной плавки образуется шлак, в котором концентрируются Sc, P3Э, Ti и другие элементы. Такие шлаки могут быть подвержены гидрометаллургической переработке минеральными кислотами H₂SO₄, HNO₃ или HCl с целью извлечения этих редких и редкоземельных металлов.

Выделение Fe из KШ методами традиционной и высокоградиентной магнитной сепарации [67,121] с предварительным и без предварительного восстановления железа изучено в работах [67,121,142-144]. При магнитной сепарации обогащение по железу в конечный продукт невелико, ~ 10%, а его содержание в концентратах не превышает 47–50%. Концентрирование Fe методом магнитной сепарации можно рассматривать только как способ обогащения KШ. Эффективность извлечения Fe методом магнитной сепарации можно рассматривать только как способ обогащения KШ. Эффективность извлечения Fe методом магнитной сепарации можно рассматривать только как способ обогащения KШ. Эффективность извлечения Fe методом магнитной сепарации может быть повышена за счет предварительного восстановления, при котором гематит переходит в магнетит или металлическое железо. Добавка Na₂CO₃ может повышать эффективность предварительного восстановления, образующиеся после магнитной сепарации Fe, можно выщелачивать водными растворами Na₂CO₃ при атмосферном давлении для извлечения глинозема [143]. В них, кроме глинозема и остатков Fe частично концентрируются Sc, P3Э, Ti. Эти металлы могут быть выделены после кислотного выщелачивания «хвостов» магнитной сепарацией. Однако остаточное железо также будет растворяться в минеральной кислоте, что приведет к её избыточному расходу при выделении перечисленных выше редких металлов.

Железо вместе с алюминием можно извлечь из КШ при восстановительном обжиге (спеканием) с Na₂CO₃ и углем с последующими стадиями выщелачивания водой и магнитной сепарацией. Этот процесс можно проводить с/без углерода. Углерод добавляется во время обжига, чтобы перевести оксиды железа в форму магнетита или металлического железа для упрощения последующего магнитного разделения. Тем не менее, высокого извлечения железа при магнитной сепарации после обжига достичь трудно из-за крупности и сложной минералогии КШ. Если после восстановительного обжига железо удаляют магнитной сепарацией, часть Al₂O₃ удаляется с магнитной фракцией. В тоже время, если глинозем выщелачивают перед стадией магнитной сепарации, металлическое железо окисляется.

В гидрометаллургических методах для извлечения Fe используют растворы H₂SO₄, HNO₃, HCl и их смеси. Как правило, применение минеральных кислот в процессах выщелачивания KШ, приводит к извлечению в раствор всех макро- и микрокомпонентов. Наибольшее извлечение Fe из KШ достигается при использовании смеси концентрированной H₂SO₄ и HCl в соотношении 3:1 [72]. В настоящее время при рассмотрении гидрометаллургических процессов переработки KШ, железо рассматривается как нежелательный компонент, приводящий к

повышению расхода минеральной кислоты и существенно усложняющий извлечение ценных компонентов из растворов после выщелачивания. Поэтому современные методы переработки КШ практически всегда предусматривают удаление основной массы Fe перед стадией кислотного выщелачивания.

Совместное присутствие Fe и Al в KШ создает сложности в процессе плавки. Высокое содержание Al₂O₃ в KШ увеличивает температуру плавления и вязкость шлака во время восстановительной плавки [145]. Чтобы компенсировать негативное влияние Al₂O₃, требуются большие количества флюса и/или высокие температуры. Как повышение температуры, так и использование флюса увеличивают потребление энергии. Таким образом, перед восстановительной плавкой КШ целесообразно снижать содержание Al₂O₃.

Как было показано в работе [146], при выщелачивании КШ 10М раствором NaOH при 80°C в течение 4 ч, извлечение Al₂O₃ составило 67,3%. Более эффективными методами для выделения Al₂O₃ из КШ являются автоклавное выщелачивание, сплавление с щелочами и спекание с карбонатами щелочных металлов, обжиг [143,147]. В высокотемпературной гидрометаллургии, КШ выщелачивают в автоклавах при температурах 170–210°C и повышенном давлении, растворами NaOH с высокой концентрацией (молярное отношение Na₂O к Al₂O₃ > 10) в присутствии извести. Повышение температуры с 200°C до 250°C позволяет снизить время выщелачивания с 3,5 ч до 1 ч [148]. В условиях автоклава в присутствии Ca(OH)₂ протекает разрушение труднорастворимых Al-содержащих соединений, что способствует повышению извлечения Al₂O₃ из КШ [149]. Проведение автоклавного выщелачивания при высоких температурах энергоемкий процесс, что препятствует его промышленному освоению.

Наиболее распространенным процессом извлечения Al из KШ является щелочной обжиг (спекание). В процессе обжига KШ с Na₂CO₃ и оксидами щелочноземельных металлов CaO, MgO, BaO происходит переход нерастворимых в щелочных растворах алюмосиликатов натрия, в водорастворимый алюминат натрия NaAlO₂. Кроме того, в присутствии CaO, MgO, BaO происходит связывание кремния в малорастворимые силикаты состава M₂SiO₄, где M – Ca, Mg или Ba [150,151]. Процесс обжига KШ с Na₂CO₃ и CaO, MgO, BaO может быть описан следующими химическими уравнениями:

$$SiO_2 + 2MO \rightarrow M_2SiO_4$$
 (9)

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaAlO_2 + CO_2$$
⁽¹⁰⁾

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaFeO_2 + CO_2$$
(11)

$$TiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2TiO_3 + CO_2$$
(12)

$$Na_2TiO_3 + MO \rightarrow MTiO_3 + Na_2O$$
 (13)

$$2NaFeO_2 + 2MO \rightarrow M_2Fe_2O_5 + Na_2O$$
(14)

где M – Ca, Mg или Ba.

Процесс щелочного обжига КШ можно совмещать с карботермическим восстановлением Fe при 1300–1450°C с получением чугуна [152,153] или при 1000–1200°C железосодержащего концентрата [154,155]. Для выщелачивания алюмината натрия из продуктов щелочного обжига КШ может быть использована вода. Алюминий из щелочного алюминатного раствора может быть извлечен карбонизацией с использованием CO₂:

$$2NaAlO_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + Al_2O_3$$
(15)

$$2NaAlO_2 + H_2O \rightarrow 2NaOH + Al_2O_3 \tag{16}$$

При выщелачивании продуктов обжига КШ с Na₂CO₃ и CaCO₃ растворами 5 г/л NaOH и 5 г/л Na₂CO₃ при 80°C в течение 30 мин, извлечение алюминия и натрия составляет 55% и 64%, соответственно [156]. В случае выщелачивания продуктов обжига КШ с Na₂CO₃ и BaO, полученных при 1000°C, 0,1М раствором NaOH извлечение Al в раствор достигает 99,5% [157]. Продукты щелочного обжига после выделения алюминия и натрия могут быть использованы для извлечения Fe, Ti и P3Э [158], или непосредственно использованы в производстве цемента и огнеупорных кирпичей.

Для выделения алюминия и натрия из КШ разработан комбинированный метод, который включает стадии кальцинации и карбонизации [159], рис. 4.



Рисунок 4 – Принципиальная схема выделения алюминия из КШ методом кальцинациикарбонизации [159]

В соответствии с предложенным способом на начальной стадии КШ сплавляют с CaO для перевода фазы Na₂O·Al₂O₃·nSiO₂·(6–2n)H₂O в гидрогранат состава 3CaO·Al₂O₃·nSiO₂·(6–2n)H₂O, уравнение (17):

$$(2-n)\operatorname{Al}_{2}\operatorname{O}_{3}\cdot\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} + 6\operatorname{CaO} + n\operatorname{Al}_{2}\operatorname{O}_{3} 2\operatorname{SiO}_{2}\cdot 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} + (10-5n)\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \rightarrow$$

$$\leftrightarrow 2[3\operatorname{CaO}\cdot\operatorname{Al}_{2}\operatorname{O}_{3}\cdot n\operatorname{SiO}_{2}\cdot (6-2n)\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}]$$
(17)

Полученный твердый продукт подвергают карбонизации в присутствии газообразного CO₂ при повышенном давлении. При этом протекает образование карбоната кальция, силиката кальция и гидроксида алюминия:

$$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O} + (3-2n)\text{CO}_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow n\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + (3-2n)\text{CaCO}_3 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + (3-2n)\text{H}_2\text{O}$$
(18)

Алюминий из продукта карбонизации выделяют в виде алюмината натрия обработкой раствором гидроксида натрия. Извлечение алюминия и натрия из КШ составляет 49,3% и 96,8%, соответственно.

Для максимального извлечения натрия из КШ были предложены варианты его обработки сухой известью и известковым молоком [160]. В соответствии с предложенным подходом, щёлочь из ГАСН в виде NaOH переходит в раствор по реакции:

Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂·xH₂O + 7Ca(OH)₂ → 3CaO·Al₂O₃·nH₂O + 2[2CaO·SiO₂ mH₂O] + 2NaOH (19) Алюминат натрия может взаимодействовать с известковым молоком:

$$2NaAlO_2 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O + 2NaOH$$
(20)

При добавлении к CaO·Al₂O₃·*n*H₂O карбоната натрия протекает разложение по следующей реакции:

 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 3\text{CaCO}_3 + 2\text{NaAlO}_2 + 4\text{NaOH} + x\text{H}_2\text{O}$ (21)

Этот метод позволяет выделить NaOH из КШ в раствор.

Красный шлам может содержать высокие концентрации Ті в форме анатаза, рутила и других минералов. Для извлечения Ті из КШ используют как пиро-, так и гидрометаллургические методы. В пирометаллургических методах переработки Ті в виде TiO₂ концентрируется в шлаке после восстановительной плавки КШ на чугун. Из КШ и шлака Ті извлекают кислотным выщелачиванием. В работе [161] для извлечения Ті из КШ предложено использование HCl.

В работе [162] после спекания КШ с углем и известняком при 1100–1200°С спёк выщелачивают водой при 65°С в течение 60 мин. Из остатка после выщелачивания спёка выделяют Fe при помощи мокрой магнитной сепарации. В магнитную фракцию переходит 75–90% Fe. Из немагнитной фракции Ti извлекают серной кислотой.

Согласно предложенному способу [163] проводят сульфатизацию КШ при 250–300°С в течение 60 мин. После чего из твердой фазы водой выщелачивают Ті. Из полученного раствора осаждают ТіО₂ при pH = 1 и температуре 90°С.

В гидрометаллургии для извлечения Ті из КШ применяют выщелачивание H₂SO₄, как наиболее эффективным выщелачивающим реагентом [98]. В работе [98] максимальное извлечение Ті из КШ равное 64,5% достигнуто при использовании 6 н H₂SO₄ при температуре 60°C и T: \mathcal{K} = 1:20. Совместно с Ті в раствор перешло 46% Fe и 37% Al. Близкие результаты извлечения Ті, 67,3%, были достигнуты при выщелачивании КШ 4M раствором H₂SO₄ при T: \mathcal{K} = 1:50, 70°C за 120 мин [164]. Ультразвуковая интенсификация позволяет повысить извлечение TiO₂ на 20% по сравнению с аналогичными условиями без интенсификации [165]. Добавление H₂O₂ к раствору H₂SO₄ предотвращает образование геля кремниевой кислоты, снижает извлечение Fe, увеличивает степень извлечения Ti за счет образования растворимого

пероксосульфата титана, а также повышает извлечение Sc и P3Э из KШ [95]. В условиях окислительного выщелачивания с использованием раствора, содержащего 2,5М H₂SO₄ и 2,5М H₂O₂, при 90°C и времени выщелачивания 30 мин, извлечение Ti из KШ составило 91%, а Sc – 68%. Для извлечения Ti из сернокислых растворов после выщелачивания предложены методы жидкостной экстракции бис-(2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновой кислотой (Cyanex 301), бис-(2,4,4-триметилпентил) монотиофосфиновой кислотой (Cyanex 302) [166], а также гидролитическое осаждение.

1.6 Комплексная переработка красных шламов

Комплексная переработка КШ включает извлечение и утилизацию всех ценных компонентов: Sc, P3Э, Zr, Hf, Ga, Ti, V, Fe и Al. Перспективными разработками следует считать комплексную переработку КШ с получением глинозема, железа в форме литейного чугуна, и цемента на технологических площадках глиноземных заводов, а также получение удобного для отгрузки и транспортировки КШ и получения из него новой товарной продукции на других предприятиях [167]. Комплексная переработка КШ с выпуском продуктов химического и металлургического назначения является важным резервом повышения эффективности производства, как в направлении рационального использования сырья, так и охраны окружающей среды.

В настоящее время два ключевых фактора определяют актуальность работ, направленных на комплексную переработку КШ. Первый из них связан с экономической эффективностью и полнотой извлечения наиболее ценных микрокомпонентов, преимущественно соединений редких металлов Sc, Y, Ln, Zr, Ti, и перевод макрокомпонентов, таких как Fe, Al, Si, Ca, Mg в ликвидные продукты. Второй фактор – связан с сокращением сбросов КШ в окружающую среду, переработкой исторически накопленных запасов, и решением экологических проблем, связанных с размещением КШ в шламонакопителях [2].

Разработка эффективных технологических процессов для извлечения из КШ таких основных металлов, как Fe, Al, и Ti в отдельные ликвидные продукты, пригодные для применения черной или цветной металлургии [168], а также использование кремнийсодержащего остатка в производстве строительных материалов, может способствовать разработке технологической схемы комплексной переработки КШ с практически нулевым образованием вторичных отходов. Попутное извлечение дорогостоящих и критически важных редких металлов позволяет повысить экономическую эффективность комплексной переработки и расширить сырьевую базу этих ценных металлов. Выделение РЗЭ из КШ может быть проведено на стадии предварительной обработки при выщелачивании с последующей дальнейшей переработкой остатка для извлечения других металлов [169]. Однако возможны другие схемы переработки, например, РЗЭ могут быть извлечены из шлака, который образуется при выделении железа в виде чугуна в процессах восстановительной плавки КШ.

В настоящее время методы комплексной переработки КШ с извлечением железа, алюминия и титана в виде ликвидных продуктов интенсивно развиваются. Однако, большинство из предложенных методов достаточно сложны и на данном этапе пока не реализованы в промышленном масштабе, поэтому говорить о крупномасштабной комплексной переработке КШ пока рано. Предложенные процессы можно разделить на три типа:

1) плавка КШ с последующим выщелачиванием шлака, рис. 5;

2) восстановительный обжиг КШ с последующей магнитной сепарацией Fe, водным выщелачиванием Al и кислотным выщелачиванием редких металлов, рис. 6;

3) выделение глинозема из КШ обжигом/выщелачиванием, выделением Fe восстановительной плавкой и выщелачивание редких металлов кислотами, рис. 7.



Рисунок 5 – Схема комплексной переработки КШ: плавка – выщелачивание [131,135,170]



Рисунок 6 – Схема комплексной переработки КШ: восстановительный обжиг – магнитная сепарация – выщелачивание водой [132,169,171,172]



Рисунок 7 – Схема комплексной переработки КШ: щелочной обжиг/ выщелачивание–восстановительная плавка–выщелачивание [173,174]

Предложенные в работе [175] варианты комбинированной технологической схемы были разработаны для создания безотходной технологии переработки КШ с извлечением, Fe, Al₂O₃ и P3Э. Такие схемы включают различные процессы предварительной обработки КШ перед выщелачиванием, например, высокотемпературное спекание КШ с щелочными реагентами с целью получения растворимых соединений Al, а также восстановительный обжиг с последующей магнитной сепарацией Fe, или процессы плавки для количественного выделения Fe из КШ. Для извлечения из образующихся после высокотемпературных процессов предварительной обработки КШ «хвостов» или шлаков наиболее ценных и дорогостоящих элементов, таких как Sc, P3Э, Zr и Ti, как правило предложено использование минеральных кислот при различных условиях и режимах, а также использование альтернативных селективных гидрометаллургических методов.



Рисунок 8 – Принципиальные схемы последовательного извлечения алюминия, железа, скандия, РЗЭ и титана из КШ при сочетании пиро- и гидрометаллургических процессов

В соответствии с представленной на рис. 8 принципиальной схемой, были проведены сравнительные исследования переработки греческих КШ различными способами [175]. Согласно первому способу, проводили выщелачивание всех компонентов из КШ растворами HCl, HNO₃ и H₂SO₄. Во втором способе Fe из КШ выделяли восстановительной плавкой, а затем из шлака проводили кислотное выщелачивание РЭ и Ti. В третьем способе Al₂O₃ из КШ выделяли выщелачиванием водой после щелочного обжига, Fe – восстановительной плавкой остатка, а редкие металлы, в том числе Ti – выщелачиванием минеральными кислотами из шлака, образующегося в процессе восстановительной плавки. Четвертый способ, названный сульфатизирующим обжигом с выщелачиванием, был разработан для селективного извлечения РЗЭ из КШ. Этот процесс позволяет избирательно извлекать РЗЭ из КШ с очень низким извлечением макрокомпонентов.

Прямое кислотное выщелачивание КШ при концентрациях HCl, HNO₃ и H₂SO₄ менее 1 н, сопровождалось извлечением Sc и ЛРЗЭ менее 50%, среднетяжелых РЗЭ менее 70%. Увеличение концентрации кислоты до 6 н позволило повысить извлечение Sc и ЛРЗЭ до 70%,

среднетяжелых РЗЭ до 80%. Также повышалось извлечение Fe, ~60%, и большей части основных макрокомпонентов: Al, Ca, Si, Ti и Na.

Извлекаемое в раствор железо во время выщелачивания создает проблемы в последующих процессах переработки из-за сходного химического поведения Fe и Sc при жидкостной экстракции или процессах ионного обмена. Для удаления Fe из KШ перед кислотным выщелачиванием проводили восстановительную плавку при 1500°C в присутствии 20 масс. % волластонита (CaSiO₃) в качестве флюса и 5 масс. % графита в качестве восстановителя. Добавление волластонита позволило снизить температуру плавления и вязкость шлака, улучшив отделение от него металла. Более 95% Fe было отделено от шлака. Извлечение P3Э из шлака растворами HCl, HNO₃ и H₂SO₄ при T: $\mathcal{K} = 1:50$ и комнатной температуре составило менее 70%. Выделение основной массы Fe во время восстановительной плавки позволило повысить селективность извлечения P3Э. Выщелачивание шлака 3 н кислотами в течение 1 ч при T: $\mathcal{K} = 1:50$ и 90°C позволило полностью извлечь Sc и большинство P3Э, а также около 70% Ti.

Как правило, прямая плавка содержащего значительное количество глинозема КШ требует большого количества флюса и больших энергозатрат во время плавки, а затем большого расхода кислоты при выщелачивании шлака [175]. В результате стоимость всего процесса возрастает и ставит под сомнение его целесообразность. Поэтому, на следующем этапе авторами было проведено извлечение Al₂O₃ из КШ обжигом с Na₂CO₃ при 950°C и соотношении КШ : щелочной реагент равным 1 : 0,5 с последующим выщелачиванием водой при 60°C. Остаток после удаления Al₂O₃ плавили при 1500°C без добавления флюса. При этом получали хорошее разделение шлака и металла. Шлак после измельчения выщелачивали различными минеральными кислотами при температуре 90°C. Однако извлечение РЭ, за исключением Sc не превышало 50%. Это связано с образованием фазы титаната кальция CaTiO₃, которая прочно связывает РЗЭ. Перовскит является стабильной фазой, которая не растворяется в кислотах при нормальных условиях. В случае гашения горячего шлака водой большая часть РЗЭ и около 90% Ті могут быть извлечены выщелачиванием минеральными кислотами при T: $\mathcal{M} = 1:50$ и 25°C за 24 ч. Температуру щелочного обжига можно снизить до 500°C используя NaOH вместо Na₂CO₃ [175].

Для селективного выщелачивания РЗЭ из КШ был разработан альтернативный процесс, который заключается в проведении сульфатизации и обжига КШ перед выщелачиванием водой. При сульфатизации большинство оксидных фаз в составе КШ превращаются в соответствующие сульфаты. При обжиге продукта сульфатизации, нестабильные сульфаты, преимущественно Fe₂(SO₄)₃, снова разлагаются на оксиды, в то время как сульфаты РЗЭ устойчивы в условиях обжига. Таким образом, при водном выщелачивании твердой фазы после обжига, сульфаты РЗЭ переходят в раствор, а оксиды железа остаются в нерастворимом остатке.

Установлено [175], что извлечение РЗЭ незначительно снижается с повышением температуры обжига. Извлечение Al, Fe и Ti также снижается с повышением температуры обжига. В то время как извлечение натрия и кальция не изменяется, так как их сульфаты
разлагаются при очень высоких температурах. Около 60% Sc и более 90% РЗЭ могут быть извлечены из продукта обжига (700°C, продолжительность 1 ч, соотношении кислоты к КШ равному 1) водой в течение 7 дней без агитационного перемешивания при Т:Ж = 1:5. В таких условиях извлечение Fe не превышает 1%. Остаток после выщелачивания обогащенный фазами, содержащими Fe, Al и Si, а также CaSO₄·0,5H₂O, может быть использован в цементных связующих. Для извлечения РЗЭ и других металлов из растворов после выщелачивания могут быть использованы методы жидкостной экстракции, ионного обмена, осаждения, нейтрализации или гидролиза.

Несомненным преимуществом схемы, представленной на рис. 8, является извлечение Fe перед стадией кислотного выщелачивания, что позволяет избежать образования трудно перерабатываемых растворов и снижает расход минеральной кислоты. Удаление Al₂O₃ щелочным обжигом перед плавкой позволяет снизить расход флюса. Однако использование в технологической схеме нескольких высокотемпературных процессов значительно увеличивает энергозатраты и стоимость всей технологии. Авторами [175] был проведен анализ затрат для каждого из разработанных процессов, включавший затраты на потребляемые реагенты, энергию, на извлечение металла из растворов, а также стоимость произведенных продуктов без капитальных и эксплуатационных затрат. Полученные результаты показали, что вариант, включающий щелочной обжиг – плавку – гашение шлака – выщелачивание, является наиболее перспективным для переработки КШ и рекомендован для дальнейшего изучения в пилотном масштабе. Процесс сульфатизация – обжиг – выщелачивание также может быть экономически обоснован в случае повышения извлечения Sc. Как было показано в работе [176], извлечение Sc в таких системах может быть повышено до 90%.

Более перспективным подходом для извлечения Fe из КШ может быть прямой карботермический обжиг с последующей магнитной сепарацией [100].

работах [155,177] предложен многоступенчатый процесс переработки КШ, B включающий извлечение Fe твердофазным восстановлением с добавлением солей щелочных металлов, магнитную сепарацию, обработку немагнитных «хвостов» раствором Н₃PO₄, и щелочное выщелачивание под давлением Ti, Al и Sc из остатка. Обработку немагнитных «хвостов» предложено проводить 1–1,5М раствором H₃PO₄ при 30–40°С в течение 40–60 мин. В раствор переходят в масс. %: SiO₂ - 78,0, Fe₂O₃ - 44,6, Al₂O₃ - 29,2, CaO - 42,0. Процесс автоклавного щелочного выщелачивания кека после обработки фосфорной кислотой, предложено проводить 35-40% раствором NaOH при 230-260°C в течение 90-120 мин. В щелочной раствор переходит более 95% Al₂O₃, SiO₂ и P₂O₅. Последующая обработка остатка после шелочной обработки 8М H₃PO₄ при 150°С позволяет извлечь около 90% РЗЭ и не более 2% Ті. Применение разбавленных растворов H₃PO₄ позволяет отделить макрокомпоненты, в особенности кремний от РЗЭ, которые не выщелачиваются и остаются в нерастворимом остатке. В сочетании с процессом щелочного спекания, использование разбавленных растворов H₃PO₄ позволяет извлечь кремний и отделить его от РЗЭ. Это предотвращает негативное влияние кремния при кислотной переработке концентратов РЗЭ на финальных стадиях. К недостаткам такого метода можно отнести потери алюминия и перевод реакционной среды из

щелочной в кислотную, что ставит под сомнение перспективы практического применения предлагаемого процесса.

В работе [140] предложен способ переработки КШ, включающий обжиг КШ с углеродом, доломитом и известняком, плавку обожженного продукта в ЭДП с получением чугуна и Тісодержащего шлака, выщелачивание шлака H₂SO₄ и переработку сернокислого раствора методом жидкостной экстракции с использованием 5% Д2ЭГФК в керосине. В процессе выщелачивания шлака, основная масса Ті и Fe переходит в раствор. Реэкстракцию Тi проводят раствором Na₂CO₃, после чего из карбонатного раствора осаждают Ti(OH)₄. Полученные в результате гидролиза осадки Ti прокаливают с получением высококачественного пигмента TiO₂.

В работе [178] предложена схема извлечения ценных элементов из КШ, сочетающая физические и гидрометаллургические методы. На начальном этапе проводят несколько последовательных стадий магнитной сепарации. Из немагнитной фракции ванадий может быть извлечен горячей водой, а титан – сернокислотным выщелачиванием с последующим осаждением в виде Ti(OH)₄. Кек после извлечения Ti обжигают и выщелачивают HCl для извлечения P3Э. Остаток после солянокислого выщелачивания может быть переработан в процессе Байера для извлечения Al₂O₃. Солянокислый раствор P3Э предложено перерабатывать методом жидкостной экстракции с Д2ЭГФК. Промывку органической фазы проводят раствором H₂SO₄ + H₂O₂, а реэкстракцию – раствором NaOH. В результате получают черновой скандиевый концентрат, из которого затем получают оксид скандия.

В работе [179] предложен способ комплексной переработки КШ, включающий выщелачивание из КШ железа, алюминия, натрия и кальция растворами HCl и переработкой обогащенного по Ті кека. На начальном этапе КШ без какой-либо предварительной обработки выщелачивают HCl при комнатной температуре. После выщелачивания, водную фазу, содержащую хлориды железа, алюминия, натрия и кальция последовательно перерабатывают с выделением товарных продуктов: феррита (Fe₃O₄), CaSO₄, и Al(OH)₃ с использованием осадительных методов. Кек после солянокислотного выщелачивания обрабатывают раствором H₂O₂ с выделения кремния в виде SiO₂. После очистки кека от кремния проводят выщелачивание Ті раствором H₂SO₄. После выщелачивания к сернокислому раствору, содержащему TiOSO₄ добавляют CaCl₂ для выделения CaSO₄, а затем из раствора осаждают TiO₂ аммиаком. Предложенная технология гидрометаллургической переработки, позволяет переводить все макрокомпоненты КШ в продукты с чистотой более 95%, кроме TiO₂, чистота которого не превышает 82-85%. Однако, такой титановый концентрат может быть дополнительно очищен от примесей с получением пигмента или непосредственно использован в качестве обогащенного сырья в производстве титана. В результате предложенного способа, после выделения всех продуктов из КШ, не остается твердых отходов, в то время как жидкие отходы представляют собой только разбавленные растворы неопасных химических соединений (например, NaCl, NaOH, Na₂SO₄ и т.д.). Все гидрометаллургические переделы в предложенном методе не требуют высоких температур или давлений. Кроме того, не происходит образование

выбросов загрязняющих атмосферу газов (например, CO₂, NO₂, SO₂, Cl₂). Пары HCl улавливаются и направляются обратно в технологический цикл.

Канадская фирма Orbite Aluminae Inc. подала патент на многоступенчатый процесс извлечения до 90% ценных компонентов из КШ, включая РЭ [180]. Согласно предложенной схеме, рис. 9, начальной стадией является выщелачивание КШ соляной кислотой при повышенном давлении и температуре 150-170°C. В раствор переходят все компоненты КШ кроме кремния и титана, которые отделяют фильтрацией в виде обогащенного по кремнию продукта. Для получения 99,9% SiO₂ и выделения TiO₂ предусмотрены дополнительные стадии очистки. Из маточного раствора осаждают AlCl₃·6H₂O при обработке газообразным HCl. Выделенный в твердом виде AlCl₃·6H₂O прокаливают при 900–950°C до Al₂O₃, а образующийся газообразный HCl возвращают в технологический цикл. Маточный раствор после отделения твердого AlCl₃·6H₂O нагревают до 180°C для проведения гидролиза с образованием Fe₂O₃. После выделения железа, содержащий хлориды РЗЭ и Ga раствор, предполагают перерабатывать с получением индивидуальных оксидов РЗЭ и Ga высокой чистоты, используя для разделения и очистки экстракционные процессы и/или ионный обмен.



Рисунок 9 – Принципиальная технологическая схема процесса, разработанного Orbite Aluminae Inc. [180]

В работе Логиновой И.В. и сотр. [181], предложено получать легированный чугун и шлак, с повышенным содержанием Ті и РЗЭ, при доменной плавке обогащённых по Fe и Ti KШ, полученных при щелочной переработке бокситов.

В работах Павлова М.В. и сотр. [182,183] предлагается метод глубокой переработки КШ Уральского и Надвоицкого алюминиевых заводов с получением чугуна и пористого рентгеноаморфного алюмосиликатного материала стабильного химического состава, обогащенного по РЗЭ.

В работе [184] приведены результаты исследований совместной переработки бокситов Среднего Тимана и КШ УАЗ с целью разработки технологической схемы, которая включает восстановительную плавку с получением чугуна и шлака на основе алюминатов кальция, содержащего около 0,3% РЗЭ, а также последовательное извлечение оксидов Аl, Ti, и 9,2% концентрата оксидов РЗЭ. Извлечение оксидов РЗЭ из боксита и КШ составляет >90%.

Согласно способу [185] образующийся после пирометаллургической переработки КШ шлак, содержащий РЗЭ, подвергают выщелачиванию водными растворами Na₂CO₃ с выделением в жидкую фазу Al, при этом в нерастворимом остатке остаются CaO и оксиды РЗЭ. Такой остаток предложено перерабатывать с применением водных растворов HCl с последующим выделением концентрата РЗЭ содержащего Ce, La, Sm, Eu, Yb, Lu, и Sc.

Степановым С.И. и сотр. [1,2,79,186] разработана технология комплексной переработки КШ которая включает применение карбонатных и щелочных реагентов для выделения наиболее ценных и дорогостоящих компонентов, в первую очередь Sc и РЗЭ, из КШ и переработку минеральной основы КШ в ликвидные продукты с применением пирометаллургических переделов и процессов выщелачивания минеральными кислотами. На рис. 10 представлена принципиальная схема комплексной переработки КШ, разработанная на основании собственных лабораторных исследований [1,2,79,186] и способов, описанных в литературе [16].

Предложенная схема комплексной переработки КШ включает стадии извлечения алюминия в виде давсонита, Sc, P3Э, Ti, Zr в виде концентратов, пригодных для дальнейшей переработки с получением индивидуальных соединений, и железа в виде литейного чугуна. Остаток, образующийся после выделения из шлака Sc, P3Э, Ti, Zr, и других металлов, содержащий Si, Ca, Mg, Al, может быть использован как компонент для производства строительных материалов, в первую очередь в производстве цемента. Основными стадиями разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева схемы являются:

- предварительная обработка КШ, предназначенная для повышения извлечения Al на последующей стадии щелочного выщелачивания. В качестве вариантов предварительной обработки КШ могут быть: 1) механическая активация КШ с твердым NaOH; 2) щелочное спекание КШ с NaOH или Na₂CO₃; 3) мокрое измельчение КШ в растворах NaOH;
- 2 ступенчатое щелочное безавтоклавное выщелачивание Al из подготовленного KШ 4,0M раствором NaOH при 100–110°C и Т:Ж = 1:3–5 или выщелачивание щелочного спёка водой для извлечения алюминия и натрия;
- разделение твердой и жидкой фаз суспензии КШ путем сгущения и/или фильтрации;
- карбонизация щелочного алюминатного раствора в присутствии газообразного CO₂, с получением давсонита;
- отделение осадка давсонита от карбонатного раствора путем фильтрации;
- сушка давсонита и его использование для получения товарных соединений алюминия;

 2-3 ступени карбонизационного выщелачивания Sc, P3Э, Ті и Zr при 60–70°С и Т:Ж = 1:3-5 подготовленным карбонатным раствором, полученным после выделения давсонита;



Рисунок 10 – Принципиальная схема комплексной переработки КШ ОАО БАЗ [1,2]

- разделение твердой и жидкой фаз суспензии КШ путем сгущения и/или фильтрации;
- сушка обогащенного по железу кека после карбонизационного выщелачивания;
- выделение Sc, P3Э, Ti, Zr и других целевых компонентов из карбонатного раствора путем гидролитического осаждения в виде черновых концентратов;
- переработка черновых концентратов и получение высокочистых индивидуальных соединений Sc, P3Э, Ti и Zr;
- восстановительная плавка обогащенного по железу остатка после карбонизационного выщелачивания с получением чугуна и металлургического шлака, обогащенного по Ті, Sc, РЗЭ и др. ценным металлам;

- механическое разделение чугуна и шлака, доизвлечение железа из шлака физическими методами;
- гидрометаллургическая кислотная переработка шлака с извлечением Sc, P3Э, Ti, Zr, и др. целевых металлов;
- регенерация щелочных и карбонатных растворов и рецикл щелочных реагентов в технологический цикл.

Дополнительной стадией извлечения алюминия из металлургического шлака может быть стадия щелочного сплавления с NaOH или спекания с Na₂CO₃ перед гидрометаллургической переработкой.

При выделении 20-30% Al при прямом безавтоклавном выщелачивании, происходит химическое обогащение КШ по железу, что позволяет рассматривать получаемый железосодержащий продукт как потенциальное сырьё для получения окатышей, используемых в черной металлургии в производстве чугуна и стали. В процессе восстановительной плавки образуется металлургический шлак, в котором концентрируются все недоизвлеченные из КШ на стадии карбонизационного выщелачивания Sc, РЗЭ и РЭ. Количество шлака, полученного в результате восстановительной плавки, не превышает 30-40% от общего количества взятого на переработку КШ. В этом случае использование кислотных методов гидрометаллургии для выделения из шлака перешедших в него ценных компонентов будет более эффективным и менее реагентно затратным. При использовании кислотных методов переработки шлаков, могут быть с большей эффективностью доизвлечены не только Sc, Al, Ti, Zr, но и все РЗЭ, которые не могут быть полностью извлечены в щелочных и карбонатных средах. При сочетании пиро- и гидрометаллургических процессов появляется возможность повысить глубину переработки КШ при их комплексной переработке с получением товарной редкометальной продукции и минимизацией всех видов отходов.

Выводы по литературному обзору

Многочисленные лабораторные исследования, опубликованные на данный момент в научной литературе, показали возможность извлечения практически всех ценных элементов из КШ С использованием гидрометаллургических методов или ИХ комбинацией С пирометаллургическими и физическими методами. Создание комбинированных схем переработки КШ, позволяет устранить некоторые недостатки, присущие по отдельности как гидрометаллургическим методам: низкая селективность, высокий расход реагентов, так и пирометаллургическим методам: низкая чистота получаемых продуктов, невозможность выделения Sc и P3Э, повысить комплексность и глубину переработки КШ, снизить объемы образующихся вторичных отходов или устранить их образование.

Недостаточная изученность экономической эффективности предлагаемых комбинированных процессов пока не позволяет рекомендовать большинство из них к промышленному освоению. Поэтому КШ не находят промышленного применения, за исключением незначительного применения в производстве цемента и керамики. Кроме того,

современные процессы переработки должны быть не только экономически эффективными, но и соответствовать постоянно ужесточающимся экологическим требованиям, отвечающим общим принципам зеленой химии и устойчивого развития, в том числе включать минимальное количество стадий, обеспечивать минимальное образование всех видов отходов, использовать общедоступные и дешевые реагенты, обеспечивать выделение наиболее ценных и высокорентабельных компонентов, а также вовлекать в переработку всю минеральную основу отхода.

Способы переработки КШ в карбонатных средах могут рассматриваться в качестве альтернативных кислотным гидрометаллургическим методам. Они характеризуются повышенной селективностью извлечения Sc и P3Э и некоторых РЭ из КШ, являются более экологически и технологически безопасными, легко совмещаются с технологической инфраструктурой глиноземного производства, что делает ИХ экономически более привлекательными, позволяют вовлечь в промышленном масштабе в переработку углекислый газ. Однако такие процессы были разработаны относительно недавно и поэтому изучены недостаточно подробно. Несмотря на указанные преимущества, карбонатные способы характеризуются низким выходом Sc и P3Э, что, с одной стороны, является следствием недостаточной изученности карбонатных систем и необходимостью дальнейшей оптимизации параметров и режимов таких процессов, а с другой стороны ограничивается химическим и минералогическим состоянием Sc и РЗЭ в КШ. Создание комбинированной технологии переработки КШ сочетающей использование карбонатных сред и высокотемпературных процессов, может позволить повысить сквозное извлечение Sc и P3Э и других ценных компонентов из КШ, а также выделять железо и другие макрокомпоненты из КШ в виде ликвидных продуктов.

ГЛАВА 2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества и реактивы

В работе использовали следующие вещества и реактивы:

- карбонат натрия Na₂CO₃, «хч», ГОСТ 83-79;
- бикарбонат натрия NaHCO₃, «хч», ГОСТ 4201-79;
- гидроксид натрия NaOH, «чда», ГОСТ 4328-77;
- карбонат аммония (NH₄)₂CO₃, «хч», ГОСТ 3770-75;
- бикарбонат аммония NH4HCO3, «хч», ГОСТ 3762-78;
- хлорид натрия NaCl, «хч», ГОСТ 4233-77;
- фторид натрия NaF, «чда», ГОСТ 4463-76;
- пероксид водорода H₂O₂ 36% водный раствор, марка Б, ГОСТ 177-88;
- кислота азотная HNO₃ 58% раствор, «чда», ГОСТ 4461-77;
- кислота соляная HCl 35% раствор, «хч», ГОСТ 3118-77;
- кислота серная H₂SO₄ 94% раствор, «хч», ГОСТ 4204-77;
- оксид скандия(III) Sc₂O₃, марка ОС-99,9%, ТУ 95.148-77;
- нитрат иттрия гексагидрат Y(NO₃)₃·6H₂O, «хч», ТУ 6-09-3195-73;
- нитрат иттербия пентагидрат Yb(NO₃)₃·5H₂O, «хч», TУ 6-09-4676-83;
- алюминий металлический (в гранулах), «чда», ТУ 6-09-3742-87;
- оксид цинка ZnO, хч, ГОСТ 10262-73;
- углекислота жидкая (в баллонах), высший сорт (99,8%), ГОСТ 8050-85;
- 8-оксихинолин, «чда», ГОСТ 5847-76;
- динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) 2-водная, «хч», ГОСТ 10652-73;
- гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость ГКЖ-11П, ТУ 2229-092-40245042-2004.

2.2 Характеристика объектов исследования

2.2.1 Характеристика исходного красного шлама

В работе был использован воздушно-сухой отвальный красный шлам (далее в тексте КШ) ОАО «Богословский алюминиевый завод» (БАЗ), Объединённая компания «РУСАЛ», полученный при переработке бокситов Средне-Тиманского месторождения, Республика Коми, Россия, по комбинированной технологии Байер-спекание. На рис. 11 представлены фотографии образцов исходного КШ (а) и измельченного КШ, подготовленного к выщелачиванию (б). Перед выщелачиванием исходный КШ измельчали в фарфоровой ступке и просеивали через сито -1 мм.



Рисунок 11 – Фотография исходного (а) и измельченного КШ (б), подготовленного к выщелачиванию

Макрокомпонентами в используемом образце КШ являются Fe, Al, Si, Ca, Na и Ti, содержание которых в пересчете на оксиды представлено в табл. 2 Остаточное влагосодержание образца КШ не превышало 0,5 масс. %.

Таблица 2 – Содержание макрокомпонентов в пересчете на оксиды в отвальном КШ, в масс. %

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	TiO ₂
42,1	12,7	9,4	7,8	4,8	4,3

Помимо основных макрокомпонентов КШ содержит примесные микрокомпоненты, к которым относятся, преимущественно, соединения редких и рассеянных элементов. Содержание микрокомпонентов в пересчете на индивидуальные элементы представлено в табл. 3. Необходимо отметить, что суммарное содержание среднетяжелых РЗЭ ниже, чем легких РЗЭ. Общее содержание редких элементов за исключением титана, в образце КШ составляет 2,9 масс. %, в том числе: 0,14 масс. % РЗЭ и ~ 0,01 масс. % радиоактивных элементов 228 Th, 238 U, 235 U.

Таблица 3 – Содержание микрокомпонентов в отвальном КШ, в г/т

Zr	Nb	Hf	Sc	Y	Ce	La	Pr	Nd	Sm	Gd
1036,6	83,1	25,7	86,0	145,4	507,5	234,4	57,5	222,4	42,6	43,5
Eu	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Ga	Th	U
8,0	5,2	31,0	5,7	16,6	2,3	15,0	2,2	51,4	65,1	14,6

Красный шлам представляет собой конгломерат различных минералов. Поэтому дифрактограммы образцов КШ, как правило, характеризуются сложным набором рефлексов большого количества минеральных фаз, которые могут накладываться друг на друга. Метод рентгенофазового анализа (РФА) позволил выявить следующие основные фазы в составе образца исходного КШ: гематит α -Fe₂O₃, перовскит CaTiO₃, диоксид титана, диаспор (α -AlO(OH)), ГАСН или натриевый канкринит состава (Na₂O)_{1.31}Al₂O₃(SiO₂)_{2.01}(H₂O)_{1.65}, кальцит CaCO₃, ломантит CaAl₂Si₄O₁₂(H₂O)₂, оксоалюминат кальция-натрия (Ca_{8.688}Na_{0.625}(Al₆O₁₈)), гидрат оксосиликата кальция-алюминия CaO·Al₂O₃·4SiO₂·H₂O и циркон ZrSiO₄ рис. 12.



Поскольку содержание соединений примесных элементов незначительно, они практически не влияют на фазовый состав и определить содержание их фаз в КШ невозможно, что также было отмечено в работах [59,65]. Фазовый состав отвального КШ, рассчитанный на основании данных РФА приведен в табл. 4.

Наименование фазы	Химическая формула	Содержание, масс. %
Гематит	α -Fe ₂ O ₃	40,6
Оксоалюминат	C_{22} c_{22} N ₂₂ c_{22} (A1 c_{22})	17.6
кальция-натрия	Ca8,6881 Va0,625 (A16O18)	17,0
Канкринит	$(Na_2O)_{1,31}Al_2O_3(SiO_2)_{2,01}(H_2O)_{1,65}$	9,2
Оксосиликат	$C_{2}O \cdot A_{2}O_{2} \cdot ASiO_{2} \cdot H_{2}O$	7 2
кальция-алюминия гидрат	CaO A1203 45102 1120	1,2
Перовскит	CaTiO ₃	6,7
Ломонтит	$CaAl_2Si_4O_{12}(H_2O)_2$	5,9
Кальцит	CaCO ₃	4,5
Оксид титана	TiO ₂	4,0
Циркон	ZrSiO ₄	2,4
Диаспор	α-AlO(OH)	1,9

Таблица 4 – Фазовый состав отвального КШ (± 10 масс. %)

Морфологию образцов КШ определяли с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Микрофотографии с различным увеличением, рис. 13 (1–

3), показывают, что образец исходного КШ представлял собой мелкокристаллический материал. Эти результаты согласуются с результатами гранулометрического анализа, представленными на рис. 16.



Рисунок 13 – СЭМ-микрофотографии отвального КШ с различным увеличением (1–3) и рентгеновское картирование с применением ЭДС (5–15)

Основными элементами, обнаруженными методом ЭДС в исходном измельченном образце КШ, были Fe, Al, Si, Na, Ca, и Ti, рис. 14, 15 и табл. 5. Анализ и сравнение выбранных точек демонстрирует большой уровень неоднородности каждой точки.



Рисунок 14 – ЭДС спектр отвального КШ

Содержание Fe в семи точках на поверхности пробы КШ варьировалось от 1 до 40%, Al от 2,5 до 16,7%, Si от 2 до 16,7%, Na от 1,8 до 11%, Ca от 0,7 до 27,6%, Ti от 0,2 до 3,3%. Данные о содержании элементов в исходном образце КШ, полученные с применением рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА), представлены в табл. 6. Высокий уровень различия в содержании элементов при сравнении данных ЭДС и РФлА связан с высокой степенью неоднородности и чрезвычайно сложным химическим составом КШ [187,188]. Неоднородность элементного состава КШ также подтверждается результатами элементного картирования (рис. 13, карты 5–15). На основании полученных результатов анализа видно, что частицы основных химических элементов в КШ расположены неравномерно.



Рисунок 15 – ЭДС отвального КШ с различным увеличением

Точка	0	Na	Mg	Al	Si	Р	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Сумма
1	55,2	1,9	7,5	16,7	16,7	-	—	—	—	0,7	0,2	-	1,0	100
2	31,2	1,8	0,2	2,5	2,0	-	0,3	_	0,1	27,6	1,9	0,5	31,9	100
3	52,0	11,0	0,9	12,0	10,5	-	1,4	0,1	0,4	1,5	0,8	0,3	9,2	100
4	27,8	2,3	0,5	8,8	9,0	0,2	0,8	—	2,8	3,9	3,3	0,8	40,0	100
5	43,9	5,2	0,7	7,2	5,1	0,1	0,5	—	0,2	2,7	2,1	1,4	30,9	100
6	51,5	7,7	_	8,4	6,1		0,7	0,1	0,1	2,1	1,7	0,4	21,2	100
7 – Площадь	47,5	6,6	0,6	8,6	6,3	0,2	0,7	—	0,2	2,7	2,1	0,4	24,2	100
Мин.	27,8	1,8	0,2	2,5	2,0	0,1	0,3	0,1	0,1	0,7	0,2	0,3	1,0	_
Макс.	55,2	11,0	7,5	16,7	16,7	0,2	1,4	0,1	2,8	27,6	3,3	1,4	40,0	
Cp.	44,1	5,2	1,7	9,2	7,9	0,2	0,7	0,1	0,6	5,9	1,7	0,6	22,6	_

Таблица 5 – Химический состав отвального КШ по данным СЭМ-ЭДС

Одним из важных параметров при изучении кинетических закономерностей выщелачивания КШ является гранулометрический состав. Совокупное распределение частиц по размерам для отвального КШ представлено на рис. 16 и рис. П 1 приложения. Можно отметить, что 90% частиц в образце КШ было менее 10 мкм, 80% частиц – менее 5 мкм и 50%

частиц – менее 2 мкм.

Таблица 6 – Химический состан	з отвального КШ пс	данным РФлА
-------------------------------	--------------------	-------------

Т	очка	C	0	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	Сумма
1	Bec. %	28,12	45,08	2,71	0,25	3,79	2,94	0,35	1,81	1,33	13,62	100
1	Ат. %	39,96	48,08	2,01	0,18	2,40	1,79	0,18	0,77	0,47	4,16	100
2	Bec. %	28,66	44,16	2,82	0,25	3,78	3,01	0,38	1,75	1,09	14,10	100
2	Ат. %	40,74	47,12	2,10	0,18	2,39	1,83	0,19	0,75	0,39	4,310	100
2	Bec. %	28,28	43,95	2,91	0,26	3,75	3,09	0,36	1,69	1,34	14,37	100
3	Ат. %	40,41	47,15	2,17	0,19	2,38	1,89	0,19	0,72	0,48	4,42	100
Cn	Bec. %	28,35	44,40	2,81	0,25	3,77	3,01	0,36	1,75	1,25	14,03	_
Cp.	Ат. %	40,37	47,45	2,09	0,18	2,39	1,84	0,19	0,75	0,45	4,30	—



Рисунок 16 - Совокупное распределение по размерам частиц отвального КШ

2.2.2 Характеристика образца шлака после восстановительной плавки красного шлама

Восстановительную плавку образца воздушно-сухого КШ после карбонизационного выщелачивания проводили при 1650–1660°С с временем выдержки равным 40 мин в графитовом тигле, помещенном в корундовый чехол в атмосфере аргона в печи сопротивления Таммана. Перед восстановительной плавкой готовили шихту карбонизированного КШ с добавлением сверхстехиометрического количества графита.¹ Шлак, полученный путем восстановительной плавки карбонизированного КШ, представлял собой камневидную монолитную массу серого цвета с включениями корольков железа различной формы и размера.

Перед выщелачиванием проводили измельчение шлака. Исходные крупные куски шлака размером 5–15 см последовательно измельчали до крупности -2–3 см, рис. 17 (а), и затем до 5 мм, рис. 17 (б). Финальное измельчение пробы шлака проводили в дисковой вибрационной

¹ Автор выражает большую благодарность генеральному директору ОАО «ИНРЕДТЕХ» А.В. Гозияну за помощь в организации проведения процессов восстановительной плавки и щелочного спекания и предоставления образцов для исследований.

мельнице Pulverisette-9 (P-9), Fritsch, Германия, с использованием гарнитуры из закаленной стали при числе оборотов ротора 900 об/мин в течение 10 мин (2 ступени). Полученный после измельчения финальный продукт, рис. 17 (в), использовали для выщелачивания. По данным лазерной гранулометрии, измельченный образец шлака представлял собой порошок с размером частиц от ~0,5 мкм до 300 мкм, рис. П 2 приложения. В основном измельченный в P-9 образец шлака был представляе фракциями 3–6 мкм, 6–10 мкм, 10–20 мкм, 20–30 мкм, 30–40 мкм, и 200–300 мкм. Крупные фракции шлака представляли собой корольки железа. Таким образом, в используемом для выщелачивания образце шлака 50% частиц было менее 22 мкм, 80% частиц – менее 216 мкм и 90% частиц – менее 236 мкм.



Рисунок 17 – Фотографии измельченного образца шлака

Согласно результатам ИСП-МС, макрокомпонентами шлака являются Fe, Al, Si, Ca, Mg, Na, Ti, и Mn содержание которых представлено в табл. 7.

Na	Al	Mg	Ca	K	Si	Fe	Mn	Ti	V
2,0	9,7	1,1	8,7	0,1	10,3	2,5	2,6	4,3	0,02
Ga	Zr	Nb	Hf	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd
0,0009	0,2	0,008	0,005	0,02	0,04	0,04	0,08	0,01	0,04
Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
0,007	0,002	0,008	0,001	0,006	0,001	0,004	0,0006	0,003	0,001

Таблица 7 – Содержание макро- и микрокомпонентов в шлаке, в масс. %

В соответствие с данными РФА, рис. 18, шлак представляет собой смесь следующих фаз: нефелин Na_{7.11}(Al_{7.2}Si_{8.8}O₃₂); герцинит (Fe_{0.807}Al_{0.193})(Al_{1.807}Fe_{0.193})O₄; рутил TiO₂; кирштейнит CaFeSiO₄; перовскит CaTiO₃ и минеральная фаза состава Ca_{8.688}Na_{0.625}(Al₆O₁₈).

Результаты СЭМ измельченного образца шлака представлены на рис. 19, а результаты элементного картирования с использованием метода СЭМ-ЭДС на рис. 20, рис. П 3 (приложение) и табл. 8. Результаты СЭМ-ЭДС, подтвердили, что макрокомпонентами в шлаке, являются Fe, Al, Si, Ca, Mg, Na, Ti, и Mn.



Рисунок 18 – Дифрактограмма образца шлака

Таблица 8 – Химический состав образца шлака (по данным СЭМ-ЭДС), в вес. %

0	Al	Ca	Si	Fe	Ti	Na	Mn	Mg	Cr	S	Cu	K	Сумма
51,2	11,2	9,8	8,8	6,8	4,9	4,7	1,5	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	100



Рисунок 19 - СЭМ измельченного образца шлака



Рисунок 20 – СЭМ-ЭДС образца шлака. 1) – исходная СЭМ-микрофотография шлака; 2) многослойная карта ЭДС; 3)–12) результаты элементного картирования

Данные о содержании элементов в исходном образце КШ, полученные при помощи РФлА, представлены на рис. 21, рис. П 4 приложения, и в табл. 9. В испытуемом образце шлака наблюдался сравнительно невысокий уровень неоднородности элементного состава. Необходимо отметить, что содержание Sc в шлаке по данным РФлА составило 0,23–0,44%, что на порядок выше по сравнению с результатами ИСП-МС (0,0182%). Также наблюдается значительное расхождение в содержании Mg, Al, Ca, Ti, и Fe.



Рисунок 21 – СЭМ-ЭДС образца шлака

Спе	ектр	С	0	Na	Mg	Al	Si	Sc	Ca	Ti	Mn	Fe	Сумма
1	Bec. %	4,02	49,90	4,85	0,29	11,89	11,76	0,44	7,12	1,99	1,42	6,30	100
1	Ат. %	6,82	63,54	4,30	0,24	8,98	8,53	0,28	3,62	0,85	0,53	2,30	100
2	Bec. %	3,63	54,15	4,80	_	10,66	10,64	0,30	7,89	3,38	0,84	3,70	100
Ζ	Ат. %	6,01	67,32	4,15	—	7,86	7,53	0,19	3,92	1,41	0,30	1,32	100
2	Bec. %	3,73	49,8	4,33	0,31	11,37	9,89	0,26	9,64	4,74	1,14	4,79	100
3	Ат. %	6,4	64,15	3,89	0,26	8,68	7,26	0,17	4,96	2,04	0,43	1,77	100
4	Bec. %	4,36	49,58	4,38	0,47	11,38	9,92	0,23	8,51	4,17	1,52	5,49	100
4	Ат. %	7,44	63,51	3,91	0,39	8,64	7,24	0,14	4,35	1,78	0,57	2,01	100
Мин	Bec. %	3,63	49,58	4,33	0,00	10,66	9,89	0,23	7,12	1,99	0,84	3,70	-
мин.	Ат. %	6,01	63,51	3,89	0,00	7,86	7,24	0,14	3,62	0,85	0,30	1,32	-
Marca	Bec. %	4,36	54,15	4,85	0,47	11,89	11,76	0,44	9,64	4,74	1,52	6,30	-
IVIARC.	Ат. %	7,44	67,32	4,30	0,39	8,98	8,53	0,28	4,96	2,04	0,57	2,30	-
Cn	Bec. %	3,94	50,86	4,59	0,36	11,33	10,55	0,31	8,29	3,57	1,23	5,07	-
Cp.	Ат. %	6,67	64,63	4,06	0,30	8,54	7,64	0,20	4,21	1,52	0,46	1,85	_

Таблица 9 – Химический состав образца шлака по данным РФлА

2.2.3 Характеристика образца продукта, полученного при спекании шлака с содой

Сплавление шлака с содой проводили при температуре 1000°С в течение 60 мин. Полученный спёк, рис. 22 (а), измельчали в дисковой вибрационной мельнице P-9 в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2.2. Полученный измельченный продукт рис. 22 (б), использовали для проведения лабораторных исследований. По данным лазерной гранулометрии, измельченный образец спёка представлял собой порошок с размером частиц от ~0,5 мкм до 10 мкм, рис. П 5 приложения. Доля частиц с размером менее 3 мкм составила 70,7%, частиц с размером менее 5 мкм – 82%, частиц с размером менее 10 мкм – 99,9%.



Рисунок 22 – Фотография продукта спекания шлака с Na₂CO₃. а) исходный спёк, б) измельченный спёк

Основными макрокомпонентами спёка, согласно результатам ИСП-МС, табл. 10, были Al, Si, Ca, Ti, Na и Fe. Содержание микрокомпонентов в спёке представлено в табл. 11. Результаты анализа образца спёка методом СЭМ-ЭДС представлены в табл. 12.

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	TiO ₂
3,3	25,3	24,7	7,5	5,1	7,4

Таблица 11 – Содержание микрокомпонентов в спёке, в г/т

Zr	Nb	Hf	Sc	Y	Ce	La	Pr	Nd	Sm	Gd
1690	53,4	47,3	173	427	777	424	115	384	74,2	85,6
Eu	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Ga	Th	U
16,9	12,9	63,8	14,8	36,5	5,76	36,5	5,81	8,9	119	27,3

Таблица 12 – Химический состав образца спёка (по данным СЭМ-ЭДС), в вес. %

0	Na	Mg	Al	Si	Р	S	K	Са	Ti	Mn	Fe	Сумма
48,4	10,9	0,7	10,7	8,7	0,1	0,5	0,1	10,2	3,9	1,1	4,8	100

В соответствие с данными РФА, рис. 23, шлак представляет собой смесь следующих фаз: графит, нефелин Na_{6.65}Al_{6.24}Si_{9.76}O₃₂, перовскит CaTiO₃, минеральная фаза состава Na_{1.55}Al_{1.55}Si_{0.45}O₄ и Ca₂Fe₂O_{5.12}.



Рисунок 23 – Дифрактограмма продукта спекания шлака с содой

Результаты СЭМ измельченного образца продукта спекания шлака с содой представлены на рис. 24.



Рисунок 24 – СЭМ продукта спекания шлака с содой

2.3 Схема лабораторной установки для выщелачивания образцов красного шлама

На рис. 25 представлены варианты схем экспериментальных установок для проведения выщелачивания образцов КШ в условиях газовой карбонизации с использованием газообразного углекислого газа и ультразвуковой обработки (УЗО).



Рисунок 25 – Принципиальная схема экспериментальных установок для выщелачивания КШ в условиях газовой карбонизации при агитационном перемешивании (1); с агитационным перемешиванием и УЗО (2).

- 1 термостат; 2 трехгорлая круглодонная стеклянная колба; 3 двигатель мешалки;
 - 4 электронный контроллер; 5 обратный холодильник; 6 газовый расходомер;
- 7 стеклянная ячейка с водоохлаждаемой рубашкой; 8 магнитная мешалка; 9 волновод;
 - 10 преобразователь; 11 пульт управления ультразвуковым генератором

55

2.4 Методика карбонатного выщелачивания РЗЭ из красного шлама

Агитационное выщелачивание в отсутствие акустической интенсификации проводили в круглодонной стеклянной трехгорлой колбе емкостью 500 мл (КГУ-2-1-500-29/32-14/23). Для перемешивания использовали якорную фторопластовую раскладную мешалку с размером лопастей в расправленном состоянии – 85 мм (ширина) и 3,5 мм (толщина), которая присоединялась к двигателю перемешивающего устройства ПЭ-8100. Скорость и время перемешивания устанавливали при помощи блока управления с цифровым тахометром, таймером и секундомером, позволяющем варьировать скорость вращения вала мешалки от 100 об/мин до 1000 об/мин. Точность поддерживания скорости вращения вала мешалки составляла ±10 об/мин.

Стандартная загрузка воздушно-сухого измельченного КШ для экспериментов составляла от 20 г до 100 г. Навеску воздушно-сухого КШ помещали в доведенный до постоянной температуры карбонатный раствор при перемешивании. Объем выщелачивающего раствора (водные растворы Na₂CO₃, NaHCO₃, (NH₄)₂CO₃ или NH₄HCO₃) составлял от 100 до 1000 мл в зависимости от соотношения Т:Ж. Углекислый газ барботировали в пульпу через пластиковую трубку в течение 15–20 мин для достижения требуемой рабочей области pH = 9,6–10 карбонатной пульпы, средний расход CO₂ составлял 0,9 л/мин.

Для поддержания постоянной требуемой температуры, круглодонную колбу помещали в ванну жидкостного термостата LOIP марки LT-31a, AO «ЛОИП», Россия. В качестве теплоносителя использовали дистиллированную воду. Заданную температуру поддерживали с точностью ±0,1°C. Для предотвращения уноса паров воды из реакционной зоны, к круглодонной колбе через боковое горло присоединяли обратный холодильник, а также герметизировали вал мешалки при помощи жидкостного затвора, присоединенного с помощью шлифа к центральному горлу колбы, в котором запирающей жидкостью служил глицерин.

Отбор проб проводили через определенные интервалы времени. Для разделения твердой и жидкой фаз, отобранные пробы пульпы КШ центрифугировали на центрифуге марки ЦЛН-2, Россия, в течение 10 мин при скорости 4000 об/мин или фильтровали на фильтре Шота под вакуумом. Изменение массового соотношения твердой и жидкой фаз за счет отбора проб во 10 об.%. Твёрдые всех опытах не превышало образцы для анализа промывали дистиллированной водой до рН промывных вод 6-7. После промывки образцы сушили до постоянной массы в сушильном шкафу SNOL 24/200, ООО «СНОЛ-ТЕРМ», Россия, при температуре 80-90°С.

Объемный расход CO₂ (Q) устанавливали при помощи газового расходомера LZM-15Z visi-float, производства Китая, который предварительно был откалиброван.

Выщелачивание с акустической интенсификацией проводили при использовании ультразвукового волновода стержневого типа (диаметр – 50/30 мм), соединенного с генератором ультразвуковых волн и консолью управления аппарата Булава-П УЗАП-3/22-ОП, производства ОАО «Центр ультразвуковых технологий», Россия. Ультразвуковую обработку в процессе выщелачивания проводили при частоте 22±1,65 кГц и интенсивности ~10 Вт/см²

(100% мощность установки) в стационарных условиях. Глубину погружения волновода в пульпу КШ во всех экспериментах поддерживали на постоянном уровне 5 см, так как этот параметр оказывает влияние на результаты УЗО. В условиях УЗО в стеклянную ячейку емкостью 1000 мл помещали 500 мл 2,0 М раствора Na₂CO₃, и 50–100 г образца воздушносухого измельченного КШ. Для предотвращения испарения воды в условиях длительной УЗО ячейку накрывали крышкой. С целью предотвращения перегрева пульпы в результате поглощения УЗ энергии, использовали стеклянную ячейку с водяной рубашкой.

Для УЗ интенсификации также использовали лабораторную ультразвуковую ванну с подогревом марки JP-031S, производство Skymen, Китай, мощностью УЗ – 180 Вт и частотой УЗ – 40 кГц.

Карбонизацию пульпы КШ под избыточным давлением CO₂ проводили в титановых автоклавах емкостью 100 мл или 1000 мл. Автоклав подключали к газовому баллону с углекислотой. Перемешивание пульпы в автоклаве проводили при помощи магнитной мешалки.

Для интенсификации процесса выщелачивания РЗЭ из образцов КШ в карбонатных средах также использовали шары из закалённой стали диаметром 3–5 мм. Перед началом перемешивания стальные шары загружали в пульпу КШ при перемешивании верхнеприводной фторопластовой мешалкой. Соотношение массы шаров к массе материала m_ш:m_м в процессе выщелачивания составляло 2–5:1 (250 г : 50 г).

Степень извлечения металла (α (M)) рассчитывали по формуле α (M) = ($M_M / M_{M,HCX}$) · 100, где $M_{M,HCX}$ и M_M количество металла в исходном КШ и его количество, содержащееся в отфильтрованном растворе после выщелачивания. Величину $M_{M,HCX}$ рассчитывали на основании массы навески КШ (m) и содержания металла в КШ (ω) по формуле: $M_{M,HCX} = m \cdot (\omega / 100)$. Величину M_M рассчитывали на основании концентрации металла в растворе (C) и суммарного объема фильтрата и промывного раствора (V) по формуле: $M_M = C \cdot V$.

2.5 Методика щелочного выщелачивания алюминия из красного шлама

Выщелачивание алюминия из образцов КШ проводили в реакторе из титана, емкостью 2000 мл. Реактор помещали в масляную баню, установленную на лабораторной электроплите. Стандартная загрузка воздушно-сухого КШ для экспериментов составляла от 100 г до 500 г. Навеску воздушно-сухого КШ помещали в доведенный до постоянной температуры 4,0М раствор гидроксида натрия при перемешивании фторопластовой верхнеприводной мешалкой. Время одной ступени выщелачивания составляло 120–240 мин. Температуру суспензии поддерживали на уровне 105–110°С в течение всего времени выщелачивания. После завершения перемешивания, суспензию охлаждали до комнатной температуры, а затем центрифугировали в пластиковых стаканах объемом 500 мл на центрифуге марки LU-418, производство ВVG, Венгрия, в течение 15–30 мин при скорости вращения вала 1500 об/мин. Осветленный щелочной раствор (фугат) декантировали из пластикового центрифужного стакана, а затем к твёрдой фазе приливали дистиллированную воду и проводили репульпацию с

последующим центрифугированием и отделением раствора от твердой фазы. Промывку с репульпацией проводили требуемое количество раз до достижения pH водной фазы 7–8, после чего промытую и высушенную до постоянного веса твердую фазу использовали в последующих экспериментах.

2.6 Методика выщелачивания РЗЭ из шлака водными растворами минеральных кислот

Агитационное выщелачивание РЗЭ из образца шлака водными растворами минеральных кислот HNO₃, HCl, H₂SO₄ проводили в круглодонной стеклянной трехгорлой колбе емкостью 250–500 мл (КГУ-2-1-250(500)-29/32-14/23). Для перемешивания использовали якорную фторопластовую раскладную мешалку с размером лопастей в расправленном состоянии – 85 мм (ширина) и 3,5 мм (толщина), которая присоединялась к двигателю перемешивающего устройства ПЭ-8100. Скорость и время перемешивания устанавливали при помощи блока управления с цифровым тахометром, таймером и секундомером, позволяющем варьировать скорость вращения вала мешалки от 100 об/мин до 1000 об/мин. Точность поддерживания скорости вращения вала мешалки составляла ±10 об/мин.

Стандартная загрузка воздушно-сухого измельченного шлака для экспериментов составляла от 25 г до 50 г. Навеску воздушно-сухого измельченного шлака помещали в доведенный до постоянной температуры водный раствор минеральной кислоты при перемешивании. Объем выщелачивающего раствора составлял от 250 мл до 500 мл в зависимости от Т:Ж = 1:5–10.

Для поддержания постоянной температуры 70°С круглодонную колбу помещали в ванну жидкостного термостата LOIP марки LT-31а. В качестве теплоносителя использовали дистиллированную воду. Заданную температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1$ °С. Для предотвращения уноса паров воды из реакционной зоны к круглодонной колбе через боковой шлиф присоединяли обратный холодильник, а также герметизировали вал мешалки при помощи жидкостного затвора, присоединенного с помощью шлифа к центральному горлу колбы, в котором запирающей жидкостью служил глицерин. Отбор проб проводили через боковое горло, в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.4.

2.7 Определение концентрации металлов в жидких и твердых образцах

Концентрацию Sc и других целевых металлов в растворах и твердых образцах определяли методом атомно-эмиссионная спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на приборе Jobin Yvon Emission-JY 38, Jobin Yvon, Франция, в аналитической лаборатории AO «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ» или методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе iCAPTM Q, Thermo Fisher Scientific, США, в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

2.8 Методика титриметрического определения CO₃²⁻ ионов в водных растворах

Концентрацию CO_3^{2-} – ионов в водных карбонатных растворах анализировали потенциометрическим титрованием в присутствии стеклянного электрода марки P13/BNC, который был откалиброван по трем буферным растворам (pH = 4,00, 7,00, и 10,00). Точность измерения pH составляла ±0,05 ед. Перед анализом аликвоту анализируемого раствора объемом 0,1–2,0 мл разбавляли в 50 мл воды в мерной колбе и титровали 0,1М фиксанальным водным раствором HCl. Равновесные значения pH регистрировали на pH-метре марки Elit 3320, произведен Jenway Ltd., Великобритания. Титрование карбонат-аниона протекает в две ступени в соответствии с уравнениями реакции:

$$CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^-$$
 (22)

$$HCO_{3}^{-} + H^{+} \leftrightarrow H_{2}CO_{3} \rightarrow CO_{2} \uparrow + H_{2}O$$
(23)

Карбонат-ион титруется в интервале pH = 9–7, а HCO₃⁻ соответственно в интервале 5–3 [189]. В случае титрования водного раствора Na₂CO₃, регистрировали два эквивалентных скачка потенциала. Полученные по результатам титрования графические зависимости pH = $f(V_{HCl})$, обрабатывали в программе MS Excel и рассчитывали концентрации CO₃²⁻ и/или HCO₃⁻ (в случае водного раствора MHCO₃ или смешанных M₂CO₃/MHCO₃ растворов, где M – Na⁺ или NH₄⁺) в анализируемом растворе. Расчет концентрации CO₃²⁻ групп проводили по формуле:

$$N_{CO_3^{2-}} = \frac{V_{HCl} \times N_{HCl}}{V_{a \pi \mu \kappa B o \tau a}} \times 2 \left[\frac{r - \Im \kappa B}{\pi} \right]$$
(24)

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

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

*V*_{аликвота} – объем аликвоты раствора на анализ.

Для регистрации величины pH в карбонатных и карбонатно-бикарбонатных растворах также использовали иономер марки И-510, производства НПК «Аквилон», Россия, с pH-электродом ЭСК-10601 и электродом сравнения ЭСр-10103. pH-электрод был откалиброван по трем стандартным буферным растворам (pH = 6,86, 9,18, и 12,43). Величину pH водных карбонатных и карбонатно–бикарбонатных растворов регистрировали с точностью $\pm 0,05$ ед.

2.9 Физико-химические методы анализа твердых образцов

Рентгенофазовый анализ образцов, предварительно растертых в агатовой ступке, выполняли на приборе D2 PHASER, Bruker, излучение CuK_a, фильтр – Ni, с графитовым монохроматором (l = 1.54178 Å). Режим трубки (Cu) 10 мA, 30 кВ. Диапазон значений угла 2Q от 10° до 70°, шаг 0.02°, щель 0.6 мм, выдержка в точке – 1.5 сек, дискриминатор по энергиям – 0.17–0.23 кэВ. Расшифровку спектра и расчёт фазового состава осуществляли с помощью библиотеки PDF2-2010 ICDD (JCPDS) с использованием специализированного программного обеспечения (пакет рентгеноструктурного анализа Тораs/EVA).

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов, предварительно растертых в агатовой ступке, выполняли на электронно-зондовом микроанализаторе SSD X-Max Inca Energy, произведен Oxford Instruments, Великобритания.

Гранулометрический состав образцов определяли на лазерном дифракционном микроанализаторе NanoTec Laser Particle Sizer Analysette 22, произведен Fritsch, Германия. Диапазон измеряемых размеров частиц – от 10 нм до 2000 мкм. С целью обеспечения максимального разрешения, измерения проводились с семью положениями измерительной ячейки при диспергировании исследуемого образца в водной среде при воздействии ультразвука частотой 36 кГц мощностью 70 Вт. Расчёт распределения частиц по размерам проводили с использованием специализированного программного обеспечения по алгоритму, основанному на теории дифракции Фраунгофера (нижняя граница размеров частиц 100 нм).

Морфологию исходных образцов КШ, шлака, и твердых продуктов их переработки изучали с использованием сканирующего, растрового, электронного микроскопа Vega 3, произведен Tescan, Чехия, с катодом из гексаборида лантана LaB₆ в режиме высокого вакуума. Предварительно на образец напыляли тонкий слой углерода (до 15 нм) для создания проводящего покрытия. Съёмку проводили с использованием детектора Эверхарта–Торнли для вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

ИК-спектроскопию твердых образцов выполняли с помощью ИК–Фурье-спектрометра с приставкой однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и дополнительным оборудованием Nicolet 380, произведен Thermo Fisher Scientific Inc., США, с использованием программного обеспечения Omnic и библиотеки ИК–спектров. Исследуемый порошкообразный образец КШ смешивали с кристаллическим бромидом калия KBr в пропорции 1:50 и затем прессовали из полученной смеси таблетку.

Измерения с использованием методов РФА, СЭМ, РФлА, ИСП-МС, и ИК-спектрометрии, были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ГЛАВА 3 ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ, РЗЭ, ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА В КАРБОНАТНЫХ, ЩЕЛОЧНЫХ И СМЕШАННЫХ СРЕДАХ

Научные основы карбонатного способа извлечения Sc из KШ были разработаны сотрудниками ИХТТ УрО PAH [16]. B своих исследованиях ОНИ использовали гидрохимический КШ глиноземного производства ОАО БАЗ. В настоящее время новые способы извлечения Sc и некоторых других РЭ из КШ в карбонатные среды разрабатываются сотрудниками ОК «РУСАЛ» [13,76,115,117], УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина [77,110,190]. В РХТУ им. Д.И. Менделеева разрабатывается схема комплексной переработки КШ, включающая стадии щелочного выщелачивания Аl и карбонизационного выщелачивания Sc и РЗЭ из КШ [1,2,79,186]. Для усовершенствования разработанной схемы требуется дополнительная оптимизация процессов карбонатного выщелачивания Sc, P3Э из КШ, разработка кислотного выщелачивания ценных компонентов из металлургических шлаков, образующихся в процессе восстановительной плавки. Необходимо, также, установить химию процессов, протекающих в изучаемых системах, разработать методы их интенсификации для повышения извлечения наиболее ценных компонентов, таких как Sc, P3Э, Ti, Al, Fe, а также повысить эффективность основных гидрометаллургических стадий: карбонизационного выщелачивания Sc и РЗЭ из КШ и кислотного выщелачивания Sc и РЗЭ из алюмосиликатного шлака, полученного после восстановительной плавки КШ.

3.1 Газовая карбонизация красного шлама при использовании диоксида углерода

Одним из факторов повышения извлечения Sc из KШ при карбонатном выщелачивании является карбонизация [16]. Для проведения карбонизации KШ может быть использован как, непосредственно газообразный CO₂, так и химические реагенты MHCO₃ или M₂CO₃, где M – Na⁺ или NH₄⁺. В лабораторном масштабе для карбонизации используют баллонную углекислоту. В таком случае, процесс проводят при барботаже (газации) CO₂ через слой суспензии KШ или в условиях повышенного избыточного давления в автоклаве [13,76,77,79]. В промышленном масштабе для карбонизации предложено использовать различные дымовые газы, содержащие CO₂ [16,106,107].

Угольная кислота, образующаяся при пропускании газообразного CO₂ через слой пульпы КШ, реагирует с некоторыми минеральными компонентами твердой фазы. В жидкой фазе протекает нейтрализации избыточной щелочи с образованием Na₂CO₃ и NaHCO₃, которые являются подходящими реагентами для выщелачивания не только Sc, но и Y, Ln, Ti, Zr из КШ. Концентрация карбонатных солей в растворе после газовой карбонизации напрямую зависит от содержания остаточной щелочи в КШ и от количества CO₂, подаваемого в систему. В текущих (свежевыработанных) КШ содержание NaOH существенно выше по сравнению с отвальными, размещенными на шламохранилище, поэтому для их карбонизации требуется более высокий расход CO₂, что приводит к повышению концентрации Na₂CO₃/NaHCO₃ в жидкой фазе пульпы КШ. С одной стороны, увеличение концентрации карбонатов способствует повышению извлечения Sc и других ценных компонентов из КШ. С другой стороны, при рецикле карбонатных растворов в технологический цикл на стадию выщелачивания, накопление в них Na₂CO₃/NaHCO₃ будет проходить быстрее. Для снижения потерь натрия и предотвращения его накопления в оборотных растворах, требуется выведение избытка натрия из оборотного раствора.

В условиях карбонизации водной суспензии отвального КШ, при потоке газообразного CO_2 равным 0,9 л/ч, извлечение Sc не превышает 0,05%, табл. 13. Значение pH в используемой для экспериментов водной суспензии КШ перед карбонизацией равнялось 10, рис. 26 (кривая 1). Как правило, предприятия, производящие глинозем, промывают КШ перед сбросом на шламохранилище для извлечения части остаточной щелочи и растворимого алюминия с целью снижения их потерь и возврата в технологический цикл. Обычно значение pH пульпы КШ после отмывки находиться в интервале 10–13 [191]. Распределение щелочи в водную фазу пульпы КШ связано с отмывкой части адсорбированной на поверхности КШ щелочи и алюмината натрия, который в водных растворах гидролизуется с образованием NaOH и Al₂O₃·3H₂O. Необходимо отметить, что при воздействии воды на некоторые минералы, например, ГАСН типа содалита ([Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂]·qNaAlO₂·pH₂O) в составе КШ, протекает их гидролиз с образованием NaOH. Однако эти процессы, которые могут быть описаны химическими уравнениями (26) и (27) при обычных условиях протекают с низкими скоростями.

$$2NaAlO_{2} + 4H_{2}O \rightarrow Al_{2}O_{3} \cdot 3H_{2}O + 2NaOH$$

$$[Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2}] \cdot qNaAlO_{2} \cdot pH_{2}O \leftrightarrow$$

$$\Rightarrow qNa^{+} + qAlO_{2}^{-} + Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} \cdot pH_{2}O \qquad (26)$$

$$3(Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} \cdot 2H_{2}O) + 2H_{2}O \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow 2Na_{2}O \cdot 3Al_{2}O_{3} \cdot 6SiO_{2} \cdot 7H_{2}O + NaOH \qquad (27)$$

№ п.п.	Условия карбонизации	T-pa, °C	$C_{ m Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$	
1	Барботаж CO ₂ (г) – H ₂ O, $Q = 0,9$ л/мин		0,0040	0,046	
2	$p(CO_2(r)) = 1 \text{ atm} - H_2O$	20	0.0043	0,050	
3	$p(\mathrm{CO}_2(\mathbf{r})) = 5 \mathrm{atm} - \mathrm{H}_2\mathrm{O}$		0,0045		
4	$p(\mathrm{CO}_2(\mathbf{r})) = 5 \mathrm{atm} - \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	70	0.05	0.581	
5	$p(\mathrm{CO}_2(\mathbf{r})) = 5 \mathrm{atm} - \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	90	0,05	0,201	
6	$p(CO_2(\Gamma)) = 10 \text{ атм} - H_2O$	20	0.0086	0.100	
7	$p(CO_2(\Gamma)) = 10 \text{ атм} - H_2O$	50	0,0000	0,100	
8	Барботаж $CO_2(\Gamma) - H_2O, Q = 0,9$ л/мин, УЗО*	70	0,05	0,581	
9	0,10M NaHCO ₃ – H ₂ O		0,0098	0,11	
10	0,25M NaHCO ₃ – H ₂ O		0,100	1,10	
11	0,50M NaHCO ₃ – H ₂ O	20	0,170	1,98	
12	0,75M NaHCO3 – H2O		0,196	2,20	
13	1,00M NaHCO3 – H2O		0,200	2,32	

Таблица 13 – Извлечение скандия при карбонизации суспензии КШ, Т:Ж = 1:10

* – условия УЗО: *v* = 22±1,65 кГц, *I* = 10 Вт/см².

За 20 мин барботажа CO₂ при Т:Ж = 1:10 и 20°С, величина pH жидкой фазы снижается до 7, рис. 26 (кривая 2). В таких условиях весь NaOH в жидкой фазе суспензии КШ полностью нейтрализуется с образованием NaHCO₃. При этом, скорость нейтрализации повышается с повышением расхода CO₂ [70].



Рисунок 26 – Изменение pH суспензии КШ при агитационном перемешивании. Условия: Т:Ж = 1:10, 20°С: 1 – исходная водная суспензия КШ;

2 – барботаж CO₂(г) при Q = 0,9 л/мин через слой водной суспензии КШ

При повышении избыточного давления CO_2 с 1 атм до 10 атм в случае проведения карбонизации суспензии КШ в стальном автоклаве, наблюдается незначительное повышение извлечения Sc в жидкую фазу (с ~0,05% до ~0,1%), табл. 13. Низкое извлечение Sc в данных условиях связано с низкой концентрацией выщелачивающего реагента, снижением pH до 7–8 и образованием малорастворимого давсонита NaAlCO₃(OH)₂, с которым соосаждается Sc [13].

Согласно [108,109], нейтрализация КШ в присутствии газообразного CO₂ происходит в соответствии с уравнениями химических реакций (28) – (32):

$$NaAl(OH)_4 + CO_2 \leftrightarrow NaAlCO_3(OH)_2 + H_2O$$
(28)

$$NaOH + CO_2 \leftrightarrow NaHCO_3 \tag{29}$$

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow 2NaHCO_3$$
 (30)

$$3Ca(OH)_2 \cdot 2Al(OH)_3 + 3CO_2 \leftrightarrow 3CaCO_3 + Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 3H_2O$$
(31)

$$Na_{6}[AlSiO_{4}]_{6} \cdot 2NaOH + 2CO_{2} \leftrightarrow Na_{6}[AlSiO_{4}]_{6} + 2NaHCO_{3}$$
(32)

В условиях карбонизации может проходить разложение пермутита, натриево-кальциевых силикатов, например, Na₂CaSiO₄ [192], а также трёхкальциевого гидроалюмината (ТКГА):

$$Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} \cdot 2H_{2}O + CO_{2} \leftrightarrow Na_{2}CO_{3} + Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} \cdot 2H_{2}O$$
(33)

$$Na_{2}CaSiO_{4} + 2CO_{2} + nH_{2}O \leftrightarrow CaCO_{3} + SiO_{2} \cdot nH_{2}O + Na_{2}CO_{3}$$
(34)

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + nCO_2 \leftrightarrow$$

$$\Rightarrow nCaCO_3 + n/3(Al_2O_3 \cdot 3H_2O) + (3-n)/3(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O) + nH_2O$$
(35)

Таким образом, в водных средах протекает гидролиз и гидратация некоторых компонентов КШ, что приводит к изменению его химико-минералогического состава [193]. Растворимость и устойчивость в водных растворах большинства фаз КШ определяется кислотностью среды, т.е. величиной pH раствора. При взаимодействии газообразного CO₂ с водой протекает образование слабой H₂CO₃. Быстрое снижение pH водной фазы пульпы КШ, рис. 26, обусловлено нейтрализацией только части щелочного материала в составе КШ (NaOH, Na₂CO₃, алюминат натрия). Другая часть щелочных компонентов в твердой фазе КШ, к которой относятся некоторые минеральные щелочные фазы: содалит, гидрогроссуляр и другие гидроксидные соединения, при обычных условиях взаимодействует с H₂CO₃ медленно. Времени, за которое происходит нейтрализация водной фазы суспензии КШ, недостаточно для полноты их взаимодействия с H₂CO₃ и их полной нейтрализации в составе КШ. При прекращении подачи СО₂, рН водной фазы суспензии КШ вскоре снова повышается до исходного значения [45,46,194,195] по мере того, как из твердой фазы выщелачивается щелочной материал в результате постепенного разложения щелочных минеральных фаз [108,196]. При недостатке или полном отсутствии СО₂ из-за связывания его в кальцит, в соответствии с реакциями 31, 34, и 35, происходит переход NaHCO₃ в Na₂CO₃ и его частичная каустификация до NaOH. При этом pH раствора может повышаться до 12-13. Поэтому в отсутствие СО₂ при карбонатном выщелачивании КШ обычно происходит повышение рН карбонатного раствора, что приводит к снижению извлечения скандия и РЗЭ, т.к. их растворимость в щелочных средах существенно ниже по сравнению с карбонатнобикарбонатными средами. В области высоких значений pH, OH⁻ – ионы полностью замещают CO_3^{2-} – ионы в комплексах $[Sc(CO_3)_n]^{(2n-3)-}$ где $n \ge 2$, в результате чего образуются вторичные осадки, в том числе Sc(OH)₃ [15,197].

В условиях углекислотной обработки при температуре окружающей среды значительных изменений в минералогическом составе КШ не происходит, рис. 27, что согласуется с данными литературы [198]. Наблюдается незначительное повышение интенсивности рефлексов кальцита, ломантита, ГАСН, и гематита в пробах КШ, связанное, по-видимому, с частичной аморфизацией минеральных фаз и образованием новых рентгеноаморфных фаз – продуктов взаимодействия с H₂CO₃ (NaHCO₃), таких как CaCO₃, Al₂O₃·3H₂O и др.

Таким образом, основные фазы КШ в условиях газовой карбонизации водной суспензии КШ при барботаже или избыточном давлении газообразного CO₂ равным 1–10 атм, температуре окружающей среды ($20\pm2^{\circ}$ C) и времени карбонизации (τ (КАРБ)) равным 120 мин относительно стабильны. При повышении температуры до 50°C в условиях избыточного давления CO₂, равным 10 атм, зафиксировано образование нордстрандита Al₂O₃·3H₂O (PDF2 № 15-0141), который может являться продуктом гидролиза NaAlO₂, а также одним из продуктов карбонизации ГАСН типа содалита, или натриевого канкринита, или ТКГА – 3CaO·Al₂O₃·6H₂O,

наличие которого не удается зафиксировать характерным пиком на дифрактограммах образца исходного КШ, рис. 27.



Рисунок 27 – РФА исходного отвального КШ (1) и образцов КШ после карбонизации в воде при барботаже (2) или при избыточном давлении CO₂ в стальном автоклаве (3–6). Условия карбонизации: Т:Ж = 1:10, τ(КАРБ) = 120 мин. 1 – исходный КШ; 2 – *Q*(CO₂) = 0,9 л/мин, 20±2°С; 3 – *p*(CO₂)_{ИЗБ} = 1 атм, 20±2°С; 4 –

 $p(\text{CO}_2)_{\text{H35}} = 5 \text{ arm}, 20 \pm 2^\circ\text{C}; 5 - p(\text{CO}_2)_{\text{H35}} = 10 \text{ arm}, 20 \pm 2^\circ\text{C}; 6 - p(\text{CO}_2)_{\text{H35}} = 10 \text{ arm}, 50 \pm 0,1^\circ\text{C}$

Данные элементного анализа образца КШ, карбонизированного при 90°С и $p(CO_2)_{И35} = 5$ атм, рис. 28, рис. П 6 приложения и табл. 14, как и в случае исходного КШ, указывают на значительный разброс в содержании Fe, Ca и Ti для различных анализируемых участков поверхности. В то же время, разброс содержаний Na, Mg, Al, Si, и K менее выражен.



Рисунок 28 – ЭДС карбонизированного КШ. Условия карбонизации: жидкая фаза – дистилированная вода, Т:Ж = 1:10, 90°С, *p*(CO₂)_{ИЗБ} = 5 атм в течение 60 мин

Таблица 14 – Элементный состав карбонизированного КШ (по данным СЭМ-ЭДС). Условия карбонизации: жидкая фаза – дистилированная вода, Т: \mathcal{K} = 1:10, 90°С, $p(\text{CO}_2)_{\text{ИЗБ}}$ = 5 атм в течение 60 мин

№ Спектра		С	0	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Сумма
1	Bec. %	3,21	46,06	4,23	0,22	6,28	5,32	0,67	0,34	4,00	2,31	27,38	100
	Ат. %	6,03	65,01	4,15	0,20	5,25	4,28	0,47	0,20	2,25	1,09	11,07	100
2	Bec. %	3,43	47,58	3,57	0,42	6,65	5,67	0,57	0,42	3,52	2,06	26,10	100
	Ат. %	6,34	65,98	3,44	0,38	5,47	4,48	0,40	0,24	1,95	0,96	10,37	100
3	Bec. %	6,72	45,60	3,49	0,46	6,75	5,60	0,54	0,26	3,45	2,24	24,89	100
	Ат. %	12,09	61,53	3,28	0,41	5,40	4,30	0,36	0,14	1,86	1,01	9,62	100
Мин.	Bec. %	3,21	45,60	3,49	0,22	6,28	5,32	0,54	0,26	3,45	2,06	24,89	_
	Ат. %	6,03	61,53	3,28	0,20	5,25	4,28	0,36	0,14	1,86	0,96	9,62	-
Макс.	Bec. %	6,72	47,58	4,23	0,46	6,75	5,67	0,67	0,42	4,00	2,31	27,38	-
	Ат. %	12,09	65,98	4,15	0,41	5,47	4,48	0,47	0,24	2,25	1,09	11,07	-
Cp.	Bec. %	4,45	46,41	3,76	0,37	6,56	5,53	0,59	0,34	3,66	2,20	26,12	_
	Ат. %	8,15	64,17	3,62	0,33	5,37	4,35	0,41	0,19	2,02	1,02	10,35	_

ИК-спектры в области 400–4000 см⁻¹ исходного КШ и образцов КШ после карбонизации при барботаже CO₂ или в стальном автоклаве под избыточным давлением 10 атм при 20°С и 50°С, рис. 29, имеют идентичный набор полос. Интенсивная уширенная полоса при 3400- 3600 см^{-1} с характерными плечами $3601, 3530, 3358 \text{ см}^{-1}$, и слабая полоса при 1630 см^{-1} в ИКспектре образца исходного КШ, рис. 29, относятся к ОН-валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды, табл. П 1 приложения. Фиксируемые полосы поглощения при 3601, 3530, и 3358 см⁻¹, могут быть также отнесены к ОН-группам в соединениях железа (гетит – FeO(OH) и алюмогетит) и алюминия (канкринит, гиббсит – у-Al(OH)₃ или каолинит – Al₄[(OH)₈Si₄O₁₀]). В ИК-спектрах полосы поглощения этих соединений накладываются друг на друга. Валентные и деформационные колебания тетраэдрических -SiO₂²⁻ (-Si-O-Si-) и -CO₃²⁻ групп проявляются в виде высокоинтенсивной полосы 1000 см⁻¹ и малоинтенсивной полосы 1392 см⁻¹ [4]. Полоса при 1000 см⁻¹ может быть отнесена и к валентным колебаниям связей -Si-O- или -Al-O-. Полосы поглощения в области 683-565 см⁻¹ и 1110-964 см⁻¹ могут соответствовать колебаниям алюмокремниевого каркаса, табл. П 1 приложения. Вибрационные колебания связей -Fe-O и -Al-O проявляются полосами при 463 и 561 см⁻¹ [4]. Для гиббсита могут проявляться полосы при 1630, 816, 565, 540 см⁻¹, для каолинита: 1630, 1110, 816, 540, 434 см⁻¹ [199], для содалита: 1000, 679, 463, 434 см⁻¹ [200], для гематита: 617, 540, и 463 см⁻¹ [201]. ИК-спектры аналогичной структуры были получены для образцов КШ карбонизированного при избыточном давлении газообразного СО₂ равным 5 атм, 70°С и 90°С в течении 120 мин и образца КШ карбонизированного при барботаже газообразного СО₂ и непрерывной УЗО, рис. 30, табл. П 2 приложения.



Рисунок 29 – ИК-спектры исходного (1) и карбонизированного КШ: 2 – барботаж CO₂, $Q = 0.9 \text{ л/мин}, 20\pm2^{\circ}\text{C}; 3 - p(\text{CO}_2)_{\text{ИЗБ}} = 10 \text{ атм}, 20\pm2^{\circ}\text{C}; 4 - p(\text{CO}_2)_{\text{ИЗБ}} = 10 \text{ атм}, 50\pm0.1^{\circ}\text{C}$



Рисунок 30 – ИК-спектры исходного (1) и карбонизированного КШ: $2 - p(CO_2)_{H3E} = 5$ атм, 70±0,1°C; $3 - p(CO_2)_{H3E} = 5$ атм, 90±0,1°C; 4 -барботаж CO₂(г), Q = 0,9 л/мин, 70±0,1°C, УЗО ($v = 22\pm1,65$ кГц, I = 10 Вт/см²)

Таким образом, при газовой карбонизации суспензии КШ в воде в отсутствии добавок NaHCO₃ или Na₂CO₃, извлечение Sc в раствор не превышает 0,5–0,6%. Незначительное извлечение Sc из КШ в данных условиях связано с выщелачиванием водорастворимых щелочных соединений, таких как NaOH, Na₂CO₃, переходящих в присутствии газообразного

CO₂ в NaHCO₃, и выщелачивающих Sc. При добавлении NaHCO₃, извлечение Sc из KШ повышается, и возрастает с ростом концентрации бикарбонатного реагента в растворе. Твердая фаза KШ претерпевает несущественные изменения, с образованием аморфных фаз продуктов разложения ГАСН и, возможно, ТКГА. Косвенным подтверждением протекания таких процессов является повышение интенсивности дифракционных пиков CaCO₃ и Al₂O₃·3H₂O в образцах карбонизированного KШ. На следующем этапе работы была изучена кинетика выщелачивания Sc из KШ растворами NaHCO₃ и Na₂CO₃ при различных условиях.

3.2 Выщелачивание скандия из красного шлама в карбонатных и бикарбонатных средах

Пульпа КШ, после процесса Байера содержит значительное количество NaOH, который в присутствии газообразного CO₂ нейтрализуется до Na₂CO₃ и NaHCO₃. Эти карбонатные соли являются реагентами для выщелачивания Sc из КШ. В области высоких концентраций карбонатных солей происходит образование устойчивых растворимых карбонатных комплексов Sc, что позволяет разрабатывать процессы его извлечения из КШ в карбонатные среды [16].

3.2.1 Выщелачивание скандия из красного шлама растворами NaHCO₃ и Na₂CO₃

Для сопоставления эффективности различных карбонатных систем, изучаемых в данной работе, систематизации полученных данных, а также определения основных факторов, влияющих на полноту выделения Sc, на начальном этапе была изучена кинетика выщелачивания Sc из КШ индивидуальными водными растворами NaHCO3 и Na₂CO₃ в отсутствие газовой карбонизации. Как известно, растворимость оксида скандия и устойчивость карбонатных комплексов зависит от концентрации NaHCO₃ и Na₂CO₃ в карбонатном растворе [16]. Повышение температуры, может приводить к разрушению карбонатных комплексов Sc. C целью более детального систематического изучения химического поведения Sc в карбонатных средах в работе был изучен процесс выщелачивания отвального КШ в широкой области концентрации NaHCO₃/Na₂CO₃, температуры продолжительности агитационного И перемешивания.

3.2.1.1 Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами NaHCO3

В присутствии NaHCO₃ извлечение Sc из KШ повышается по сравнению с газовой карбонизацией водной суспензии KШ газообразным CO₂, описанной в разделе 3.1. При концентрациях NaHCO₃ ниже 0,5M, извлечение Sc из KШ не превышает 0,62% при 20°C. Повышение температуры с 20°C до 70°C приводит к повышению извлечения Sc с 0,1% до 0,4%, рис. 31 (1) в случае выщелачивания KШ 0,1M раствором NaHCO₃. Кинетические кривые выщелачивания, рис. 31 (1), полученные в области температур 50–70°C проходят через максимум извлечения Sc равный 0,32% (для 60°C) и 0,4% (для 70°C) при 30 мин, табл. П 3, приложения. В случае 50°C максимум извлечения Sc равный 0,29% наблюдали после 60 мин, табл. П 3, приложения. Появление максимумов на кинетических кривых может быть объяснено разложение NaHCO₃ при повышенных температурах (температура разложения >60°C [202]) и

нестабильностью карбонатных комплексов Sc(III) в области низких концентраций NaHCO₃ в растворе. Термическое разложение NaHCO₃ сопровождается образованием Na₂CO₃, повышением pH карбонатного раствора и снижением растворимости Sc. В тоже время, в области температур 25–50°C, кинетические кривые выщелачивания имеют традиционный вид без характерных экстремумов. Аналогичная ситуация наблюдается в случае выщелачивания KШ 0,5M раствором NaHCO₃, рис. 31 (2). В этом случае максимум на кривой достигается за 15 мин и более ярко выражен. Повышение концентрации NaHCO₃ с 0,1M до 0,5M приводит к повышению извлечения Sc с 0,1% до 0,8% при 20°C. Извлечение Sc в максимумах кинетических кривых выщелачивания, полученных при 50°C и 70°C за 15 мин составило 1,0% и 1,3% соответственно, табл. П 4 приложения.



0,1М NaHCO₃ (1) и 0,5М NaHCO₃ (2) при Т:Ж = 1:10 в области 25-70°С

При увеличении концентрации NaHCO₃ в растворе с 0,1M до 1,0M, извлечение Sc повышается до 2,4% за 120 мин при T: = 1:10 и 20°C, табл. П 5 приложения. Повышение в растворе концентрации карбонатных лигандов HCO_3^- или CO_3^{2-} , приводит к образованию устойчивых комплексов состава Na₅[Sc(CO₃)₄]. При этом, как установлено [15], повышается растворимость Sc₂O₃ и Sc(OH)₃ в карбонатных растворах. Повышение температуры среды с 20°C до 70°C при выщелачивании KIII 1,0M раствором NaHCO₃ при pH = 9,84, позволяет повысить извлечение Sc с 2,3% до 19,8%, за 120 мин, рис. 32 и табл. П 5 приложения, что согласуется с литературными данными [16,101,120]. В отличие от результатов, полученных для 0,1–0,5M растворов NaHCO₃, на кинетических кривых в интервале 0–150 мин для 1,0M раствора NaHCO₃ не наблюдаются максимумы даже при 70°C, рис. 32. После 150 мин в области температур 50–70°C, концентрация Sc(III) в растворе не изменяется после выхода на «плато» даже после 350 мин агитационного выщелачивания. Снижение концентрации Sc(III) в

карбонатных растворах в изученных системах связано с разрушением карбонатных комплексов $[Sc(CO_3)_n]^{(2n-3)-}$ и образованием малорастворимого основного карбоната скандия – $Sc(OH)(CO_3)_2$ [76]. Скорость таких процессов повышается с увеличением температуры среды приводит к увеличению вторичных потерь Sc и снижению его извлечения из КШ в карбонатный раствор.



Рисунок 32 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ 1,0М раствором NaHCO₃ при Т:Ж = 1:10 в интервале 25–70°С

На рис. 33 и в табл. П 6 приложения, представлены обобщенные данные по влиянию концентрации NaHCO₃ и температуры на извлечение Sc из KШ при выщелачивании водными растворами бикарбоната натрия.



Рисунок 33 – Влияние концентрации NaHCO₃ и температуры на извлечение скандия из КШ. Условия выщелачивания: Т:Ж = 1:10, т(пер) = 120 мин

В образцах КШ карбонизированных в присутствии NaHCO₃ снижается интенсивность дифракционных пиков кальцита, ломантита, ГАСН, и гематита, как и в случае карбонизации газообразным CO₂ в отсутствие NaHCO₃, рис. 34. Также появляются новые дифракционные пики при углах $2\theta = 20,35^{\circ}, 2\theta = 28,90^{\circ}, и 2\theta = 32,39^{\circ}, отнесенные к алюмосиликату кальция. Это соединение является одним из продуктов разложения ГГК в условиях карбонизации. Состав ГГК согласно работам [13,15,192,203,204] может быть выражен общей формулой 3CaO·2(Al,Fe)₂O₃·$ *n*(Si,Ti)O₂·(6–2*n*)H₂O. На дифрактограммах, рис. 34, наблюдается повышение интенсивности дифракционных пиков для TiO₂, что также подтверждает разрушение ГГК, в состав которого входит титан [13]. Помимо TiO₂ продуктами разложения ГГК являются кальцит и его низкотемпературные формы (арагонит и ватерит), давсонит, а также щелочной гидросиликат натрия [13]. Кроме того, в процессе карбонизации с участием NaHCO₃ происходит разрушение ТКГА. Снижение интенсивности дифракционных пиков карбоната кальция может быть связано с его переходом в более растворимый бикарбонат кальция в условиях карбонизации с участием газообразного CO₂ и NaHCO₃.



Рисунок 34 – РФА исходного КШ (1) и кеков после выщелачивания растворами NaHCO₃ при Т:Ж = 1:10 и 25–70°С. Концентрация NaHCO₃ в растворе в М: 2 – 0,1; 3 – 0,5 и 4 – 1,0

Снижение Т:Ж с 1:10 до 1:5 приводит к понижению извлечения Sc из KШ даже при повышении концентрации NaHCO₃ при прочих равных условиях: 70°C, время выщелачивания 120 мин, на ~4–5%. В случае использования насыщенного при 70°C раствора NaHCO₃ (~160 г/л) при T:Ж = 1:5, извлечение Sc за 120 мин составило 14,7%.

Полученные результаты подтверждают, что с повышением концентрации NaHCO₃ в исходном выщелачивающем растворе и температуры процесса происходит значительный рост извлечения Sc из отвального KШ. В интервале температур 20–40°C карбонатные растворы Sc(III) стабильны в течении длительного времени. При температуре более 50°C происходит медленное снижение концентрации Sc(III) в карбонатных растворах, связанное с гидролизом карбонатных комплексов и образованием малорастворимых продуктов, которые выделяются из раствора в виде вторичных осадков. Как и в случае газообразного CO₂, в присутствии NaHCO₃ происходит образование аморфных фаз продуктов разложения ГАСН и возможно ТКГА в составе КШ.

3.2.1.2 Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами Na₂CO₃

Выщелачивание Sc из KШ растворами Na₂CO₃ в области концентраций 0,1–0,5M, как и в случае NaHCO₃, характеризуется низким извлечением. При использовании 0,1M раствора Na₂CO₃, извлечение Sc из KШ в области температур 20–70°C не превышает 0,1%, рис. 35 (1) и табл. П 7 приложения. Повышение концентрации Na₂CO₃ с 0,1M до 0,5M позволяет повысить извлечение Sc практически на порядок, рис. 35 (2) и табл. П 8 приложения.



Рисунок 35 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ растворами 0,1М Na₂CO₃ (1) и 0,5М Na₂CO₃ (2) при Т:Ж = 1:10 в области 20–70°С

Выход кинетических кривых выщелачивания на «равновесие» в случае $20-50^{\circ}$ С происходит за 20-30 мин. При этом извлечение Sc также повышается с повышением температуры среды. Максимальное извлечение Sc при выщелачивании KШ 0,5M раствором Na₂CO₃ при 70°C за 60 мин составило 0,54%. Следует отметить, что в случае 60°C и 70°C после 60–75 мин выщелачивания происходит медленное снижение концентрации Sc(III) в карбонатном растворе. При этом извлечение Sc за 300 мин снижается с 0,47% до 0,44% и с 0,54% до 0,49% соответственно при 60°C и 70°C, рис. 35 (2) и табл. П 8 приложения.
Повышение концентрации Na₂CO₃ до 1,0М в растворе (pH = 10,55) в отсутствие CO₂, как и для 1,0М раствора NaHCO₃, приводит к повышению извлечения Sc из KШ по сравнению с вариантами газовой карбонизации в отсутствии карбонатных реагентов. Однако повышение извлечения Sc не столь значительно как в случае 1,0М раствора NaHCO₃ (pH = 9,84) при прочих равных условиях. Повышение температуры среды с 20°C до 70°C позволяет повысить извлечение Sc с 1,8% до 8,1%, рис. 36 и табл. П 9 приложения.



Рисунок 36 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ 1,0М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:10 в области 20–90°С

Выход на «плато» кинетических кривых для температур 20–60°С наблюдается за 120– 180 мин, после чего концентрация Sc(III) в карбонатном растворе не изменяется в течение всего изученного в работе интервала времени равного 360 мин. В случае 70°С после выхода кинетической кривой на «плато» в районе 120–180 мин, происходит резкое снижение концентрации Sc(III) в карбонатном растворе (интервал 180–300 мин), соответствующее снижению извлечения Sc с 8,1% до 3,4%. После 300 мин наблюдается формирование нового «плато», по-видимому соответствующего установлению нового равновесия в карбонатной системе.

Повышение концентрации Na₂CO₃ с 1,0M (pH = 10,27) до 2,0M (pH = 10,43) приводит к значительному увеличению извлечения Sc, которое также возрастает с ростом температуры, рис. 37 и табл. П 10 приложения. При 90°С наблюдается экстремум на кинетической кривой в районе 45–60 мин, соответствующий извлечению Sc равному ~17,5%. Снижением концентрации Sc(III) в карбонатном растворе обусловлено протеканием процессов гидролиза карбонатных комплексов Sc при повышенной температуре с образованием малорастворимых форм. Ранее [15] было установлено, что при повышении концентрации Na₂CO₃ более 1,5M и температуры более 70°С, протекает щелочной гидролиз карбонатных анионных комплексов

скандия $[Sc(CO_3)_n]^{(2n-3)-}$, в результате которого происходит частичное или полное замещение карбонатных лигандов на гидроксильную группу с образованием малорастворимых гидроксокарбонатов, например, Sc(OH)CO₃·*n*H₂O, где *n* = 2–5, а также Sc(OH)₃. Результатом этого процесса является снижение концентрации Sc(III) в растворе и выделение его во вторичные осадки.

В процессах карбонатного выщелачивания необходимо учитывать, что часть Na₂CO₃ и/или NaOH вноситься в систему либо в составе шламовой пульпы в случае переработки свежевыработанных KШ, либо с отвальным KШ и переходит в карбонатный раствор. В отсутствие газообразного CO₂ или NaHCO₃, из-за накопления щелочи и карбоната натрия, повышается pH карбонатного раствора и протекают процессы, приводящие к снижению извлечения Sc из KШ. Только при оптимальном соотношении Na₂CO₃ и NaHCO₃ в карбонатных комплексов, способствующих повышению извлечения Sc. Корректировка, как правило, снижение pH среды карбонатного раствора в процессе выщелачивания KШ может быть обеспечена введением газообразного CO₂ [205]. На рис. 38 и табл. П 11 приложения представлены данные по влиянию концентрации Na₂CO₃ и температуры на извлечение скандия из KШ в отсутствие газообразного CO₂.



Рисунок 37 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:10 в области 20–90°С



Рисунок 38 – Влияние концентрации Na₂CO₃ и температуры на извлечение скандия из КШ. Условия выщелачивания: Т:Ж = 1:10, т(пер) = 120 мин

При 3-х стадийном выщелачивании Sc из KШ 1,0М раствором Na₂CO₃ при T: \mathcal{K} = 1:5, 70°C и времени агитационного перемешивания τ (пер) 120 мин, суммарное извлечение Sc за три последовательные ступени со свежими порциями 1,0М раствора Na₂CO₃, не превышает 10,0%, табл. 15.

Таблица 15 – Выщелачивание скандия из КШ на 3-х последовательных ступенях. Условия выщелачивания: 1,0М Na₂CO₃, T:Ж = 1:5, 70°C, *т*(пер) = 120 мин

№ ступени	$\alpha(Sc), \%$
1	6,3
2	2,5
3	1,2
Сумма	10,0

После выщелачивания КШ водными растворами Na₂CO₃, как и в случае карбонизации с использованием газообразного CO₂ или NaHCO₃, происходит снижение интенсивности дифракционных пиков кальцита, ломантита, ГАСН, и гематита, рис. 39.



Рисунок 39 – РФА кека после выщелачивания KШ 2,0М раствором Na₂CO₃. Условия выщелачивания: Т:Ж = 1:10, 70°С, τ (пер) = 120 мин

При сравнении изученных карбонатных систем в отсутствие газообразного CO₂ максимальное извлечение Sc из KШ наблюдается при использовании 1,0M раствора NaHCO₃. В этой системе создаются условия, при которых происходит увеличение растворимости Sc₂O₃ или Sc(OH)₃, связанное с образованием устойчивых растворимых карбонатных комплексов [Sc(CO₃)_n]⁽²ⁿ⁻³⁾⁻ где $n \ge 2$ [15,76]. Взаимодействие оксида скандия с NaHCO₃ и образование карбонатных комплексов при выщелачивании KШ, может быть описано следующими химическими уравнениями:

$$Sc_2O_{3(TB)} + 6NaHCO_{3(P-P)} \leftrightarrow Sc_2(CO_3)_{3(P-P)} + 3Na_2CO_{3(P-P)} + 3H_2O$$
(36)

 $\operatorname{Sc}_{2}(\operatorname{CO}_{3})_{3(\operatorname{P-P})} + (n-3)\operatorname{Na}_{2}\operatorname{CO}_{3(\operatorname{P-P})} \leftrightarrow 2\operatorname{Na}_{(2n-3)}[\operatorname{Sc}(\operatorname{CO}_{3})_{n}]_{(\operatorname{P-P})}$ (37)

Растворение адсорбированного на поверхности КШ гидроксида скандия в растворах NaHCO₃ происходит в соответствии с уравнением [76]:

 $Sc(OH)_{3(TB)} + 2NaHCO_{3(P-P)} \leftrightarrow Na[Sc(CO_3)_2]_{(P-P)} + NaOH_{(P-P)} + 2H_2O$ (38)

При взаимодействии гидроксида скандия с NaHCO₃ или Na₂CO₃ также протекает образование основных карбонатов, состав которых может быть выражен общей формулой $[Sc(OH)_m]_2(CO_3)_{3-m}$ [206]. Основные карбонаты скандия малорастворимы в воде, однако растворимы в концентрированных растворах карбонатов натрия и аммония с образованием комплексных карбонатов, состав которых в зависимости от условий может быть $[Sc(CO_3)_2]^-$, $[Sc(CO_3)_3]^{3-}$, $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$, и $[Sc(CO_3)_6]^{9-}$. При повышенной температуре карбонатные комплексы скандия разлагаются с образованием основного карбоната скандия. На следующем этапе были проведены исследования по выщелачиванию Sc из KШ водными растворами NaHCO₃, Na₂CO₃, и (NH₄)₂CO₃ в присутствии газообразного CO₂.

3.2.2 Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами NaHCO₃ и Na₂CO₃ в присутствии газообразного CO₂

Насыщение карбонатного раствора газообразным CO₂ способствует повышению растворимости карбонатных соединений Sc и P3Э. В области pH <10 скандий, в отличие от P3Э, образует прочные карбонатно-щелочные комплексы состава Sc₄(OH)_m(CO₃)_p·nH₂O [197,206]. В водных растворах Na₂CO₃, лантаноиды также склонны к комплексообразованию. Состав образующихся карбонатных комплексов может быть выражен общей формулой [Ln(CO₃)_n]⁽²ⁿ⁻³⁾ где $n \ge 2$ [207], аналогичные карбонатные комплексов состава [(Zr,Ti)(CO₃)₄]⁴⁻, [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻, [UO₂(CO₃)₂(H₂O)₂]⁴⁻, [Th(CO₃)₅]⁶⁻, что обуславливает извлечение этих металлов из КШ в карбонатные растворы совместно со Sc и P3Э [205].

3.2.2.1 Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами NaHCO₃ и Na₂CO₃ при барботаже газообразного CO₂

С одной стороны, карбонизация пульпы КШ в процессе карбонатного выщелачивания приводит к интенсификации извлечения Sc, а с другой стороны, в случае избыточного количества CO₂, например, при длительной газации и высоком потоке газа, приводит к протеканию вторичных процессов, приводящих к потерям Sc. Образующийся в процессе карбонизации давсонит адсорбирует на поверхности Sc из карбонатного раствора. Скандий, повидимому, может также изоморфно входить в структуру давсонита, образуя смешанный алюминий- скандиевый аддукт. Другие, вновь образующиеся при карбонизации КШ фазы, такие как кальцит, также могут адсорбировать Sc [13]. В работе [2] было установлено, что в присутствии протона угольной кислоты протекают процессы гидролитической полимеризации образованием индивидуальных гетерополиядерных соединений алюминия. с И преимущественно оксикарбонатов различного состава, и скандия состава [(CO₃)Sc-O-Sc(CO₃)] и [(CO₃)Sc-O-Al(CO₃)].

На основании проведенных предварительных исследований карбонизационного выщелачивания КШ, было установлено, что для обеспечения максимального извлечения Sc из отвального КШ в растворах Na₂CO₃, необходимо проводить процесс выщелачивания в интервале pH = 9,5–10,0, рис. 40. Корректировку pH выщелачивающего 2,0M раствора Na₂CO₃ проводили пропусканием через слой суспензии газообразного баллонного CO₂ при скорости потока 0,9 л/мин и определенной продолжительности барботажа.



Рисунок 40 – Влияние величины pH на извлечение скандия из КШ при выщелачивании 2,0М раствором Na₂CO₃, при Т:Ж = 1:5, 20°С. Корректировка pH – барботаж CO₂ при *Q* = 0,9 л/мин

В условиях газовой карбонизации начинается более интенсивное разложение ГГК, в результате которого образуется малорастворимый давсонит. При этом экспериментально было определено, что при pH менее 9,5 совместно с образованием давсонита протекает соосаждение Sc. При pH выше 10 происходит снижения растворимости Sc в растворах Na₂CO₃. Для обеспечения оптимального значения pH в условиях выщелачивания KШ 1,0–2,0М растворами Na₂CO₃, было достаточно барботировать газообразный CO₂ при потоке 0,9 л/мин через щелочную суспензию KШ в течение первых 15–20 мин агитационного выщелачивания. Время барботажа CO₂ для установления и поддержания постоянного значения pH ~ 9,5–10 составляло 20 мин. Было установлено, что через 120–150 мин перемешивания карбонатной пульпы KШ, pH карбонатного раствора повышается до 10,5–11,0. Это связано, как было сказано выше, с разрушением щелочных минералов в составе КШ и переходом щелочи в карбонатный раствор. Поэтому в длительных кинетических экспериментах, превышающих 120–150 мин, для поддержания заданного уровня pH карбонатного раствора, проводили его дополнительную корректировку указанным выше способом.

Расход газообразного CO₂, время барботажа и температура оказывают влияние на pH карбонатно-бикарбонатного раствора суспензии KШ, рис. 41–43 и табл. П 12–П 15 приложения. Регулирование этих параметров в процессе выщелачивания KШ позволяет проводить контроль за химическим поведением некоторых компонентов изучаемой системы, например, Sc и Al. Проведение процесса в стабильной области pH = 9,5-10,0 позволяет снизить скорость протекания вторичных процессов, приводящих к потерям Sc.



Рисунок 41 – Изменение pH в жидкой фазе суспензии КШ при барботаже газообразного CO₂, T:Ж = 1:10. Исходный раствор: 1,0M Na₂CO₃ (а) и 2,0M (б) Na₂CO₃. $Q(CO_2) = 0,9$ л/мин: 1 – 70°C, 2 – 50°C, 3 – 25°C;

 $Q(CO_2) = 0,2$ л/мин: 4 – 20°С



Рисунок 42 – Изменение pH жидкой фазы суспензии КШ при барботаже газообразного CO₂, T:Ж = 1:10, исходный раствор 1,0М NaHCO₃.

 $Q(CO_2) = 0,9$ л/мин: 1 – 70°С, 2 – 50°С, 3 – 25°С; $Q(CO_2) = 0,2$ л/мин: 4 – 20°С,



Рисунок 43 – Зависимость pH жидкой фазы суспензии КШ от температуры при Т:Ж = 1:10. 1 – 1,0М NaHCO₃; 2 – 2,0М Na₂CO₃; 3 – 1,0М Na₂CO₃

В случае непрерывного барботажа CO₂, кинетические кривые выщелачивания Sc из KШ водными растворами 2,0M Na₂CO₃ и 1,0M NaHCO₃ при различных температурах проходят через максимум при 45 мин и 20 мин соответственно, рис. 44 и табл. П 16 и П 17 приложения. С ростом температуры нисходящая ветвь экстремума становиться более выраженной. Полученные данные подтверждают необходимость проводить ограниченную подачу газообразного CO₂ в процессе выщелачивания KШ 2,0M растворами Na₂CO₃, не допуская условий для протекания вторичных процессов, приводящих к образованию давсонита. В случае использования 1,0M раствора NaHCO₃, по-видимому, требуется более тонкий контроль расхода газообразного CO₂, т.к. в таких системах область низкого значения pH достигается гораздо быстрее.



Рисунок 44 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ раствором 2,0M Na₂CO₃ (1) и 1,0M NaHCO₃ (2) при T: \mathcal{K} = 1:10. Барботаж CO₂ при Q = 0,9 л/мин в течение 360 мин

Образующиеся в процессе глубокой карбонизации карбонатного маточного раствора после выщелачивания КШ, вторичные осадки, согласно данным РФлА (табл. П 18, рис. П 7 и рис. П 8 приложения) содержали 22,2–24,4% Na, 1,8–4,6% Al, 1,4% Ca, и 1,08–1,34% Zr. Это указывает, на то, что при избытке газообразного CO₂ в карбонатных растворах в процессе выщелачивания происходит осаждение как давсонита [2], так и кальция в виде карбоната. При этом так же протекает соосаждение Zr и Sc [2].

Результаты проведенных исследований по выщелачиванию КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при барботаже CO₂ в течение первых 20 мин выщелачивания, показали, что в таких условиях происходит повышение извлечения Sc с 13–15% до 41–43% (при 70°C) и ~40% (при 90°C) за одну ступень при T: \mathcal{K} = 1:10, рис. 45 и табл. П 19 приложения, а также не наблюдается скачкообразного снижения концентрации Sc(III) в карбонатном растворе. Максимальное извлечение достигается за 240 мин в случае 70°C, после чего концентрация Sc(III) в карбонатном растворе начинает медленно снижаться. За следующие 120 мин перемешивания извлечение Sc снизилось на 2%. Повышение температуры с 70°C до 90°C позволяет повысит скорость процесса. Максимальное извлечение Sc ~40% достигается за 120 мин.



Рисунок 45 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ 2,0М раствором Na_2CO_3 при T:Ж = 1:10. Корректировка pH – барботаж CO₂ при *Q* = 0,9 л/мин в течение 20 мин

Прямая реакция между Sc₂O₃ и Na₂CO₃ в карбонатных растворах не протекает. Для растворения Sc₂O₃ необходим небольшой избыток H₂CO₃, который может быть обеспечен при сатурации пульпы или выщелачивании KШ под избыточным давлением CO₂. В присутствии H₂CO₃, происходит превращение Na₂CO₃ в NaHCO₃, который также взаимодействует с Sc₂O₃. В присутствии газообразного CO₂ протекают процессы образования основного карбоната скандия Sc(OH)CO₃ в соответствии с уравнениями химических реакций 39 и 40, и среднего карбоната – Sc₂(CO₃)₃, уравнения 41 и 42. Разложение адсорбированных на поверхности KШ комплексов [Sc(OH)₄]⁻ и [Sc(OH)₆]³⁻ при карбонизации может быть выражено химическими уравнениями 43 и 44:

$$Sc_2O_{3(TB)} + 2H_2CO_{3(P-P)} \rightarrow 2Sc(OH)CO_{3(TB)} + H_2O$$
(39)

$$Sc(OH)_{3(TB)} + H_2CO_{3(P-P)} \rightarrow Sc(OH)CO_{3(TB)} + 2H_2O$$

$$\tag{40}$$

$$Sc_2O_{3(TB)} + 3H_2CO_{3(P-P)} \rightarrow Sc_2(CO_3)_{3(TB)} + 3H_2O$$
 (41)

$$2Sc(OH)_{3(TB)} + 3H_2CO_{3(P-P)} \to Sc_2(CO_3)_{3(TB)} + 3H_2O$$
(42)

$$2[Sc(OH)_4]^- + H_2CO_{3(P-P)} \rightarrow 2Sc(OH)_{3(TB)} + CO_3^{2-} + 2H_2O$$
(43)

$$2[Sc(OH)_{6}]^{3-} + 3H_{2}CO_{3(P-P)} \rightarrow 2Sc(OH)_{3(TB)} + 3CO_{3}^{2-} + 3H_{2}O$$
(44)

Растворение основного карбоната скандия в растворах NaHCO₃ и Na₂CO₃ протекает с образованием карбонатных комплексов в соответствии с уравнениями 45 и 46:

$$Sc(OH)CO_{3(TB)} + 5NaHCO_{3(P-P)} \rightarrow Na_{5}[Sc(CO_{3})_{4}]_{(P-P)} + 2CO_{2(\Gamma)} + 3H_{2}O$$
(45)

$$Sc(OH)CO_{3(TB)} + 3Na_2CO_{3(P-P)} \rightarrow Na_5[Sc(CO_3)_4]_{(P-P)} + NaOH_{(P-P)}$$
(46)

За три ступени выщелачивания КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:10, 70°С и корректировке pH газообразным CO₂, извлечение Sc составило 57,6%, табл. 16.

Ступень	<i>C</i> _{Sc} , мг/л	α(Sc), %	
1	3,1	35,9	
2	1,5	17,8	
3	3,9		
гИ	57,6		

Таблица 16 – Выщелачивание скандия из КШ за три последовательных ступени. Условия выщелачивания: 2,0M Na₂CO₃, T: \mathcal{K} = 1:10, 70°C, τ (пер) = 120 мин

Согласно результатам СЭМ-ЭДС, рис. П 9 приложения, в образцах КШ после карбонизационного выщелачивания наблюдается равномерное распределение элементов по поверхности с незначительным разбросом содержания Fe, Ti, Na, Al, Si, и Ca, табл. П 20 приложения. Содержание железа и остальных макрокомпонентов КШ коррелирует с их содержанием в образце исходного КШ, п. 2.2.

3.2.2.2 Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами NaHCO₃ и Na₂CO₃ при избыточном давлении газообразного CO₂

Карбонизация при выщелачивании КШ в карбонатных средах, может быть организована в автоклаве при избыточном давлении газообразного CO₂. Как было отмечено [76] извлечение Sc, Zr и Ti из КШ при выщелачивании растворами NaHCO₃ повышается с увеличением избыточного давления газообразного CO₂ в автоклаве. Максимальное извлечение Sc из КШ в случае выщелачивания растворами NaHCO₃ при 50°C, и избыточном давлении CO₂ равному 6 атм, составило 25,8%.

В данной работе, при выщелачивании КШ 1,0М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:5 под избыточным давлением CO₂ равным 10 атм, извлечение Sc за 120 мин не превысило 10%, табл. 17. Повышение температуры с 25°С до 70°С приводило к повышению извлечения Sc с 3,4 до 9,9%. Значение pH раствора после 120 мин перешивания в условиях автоклава при 70°С составляло 9,1, а в случае 25°С – 8,4. Повышение pH карбонатно-бикарбонатного раствора с повышением температуры в данной системе связано с понижением растворимости СО2 в растворе. Полученные результаты в очередной раз подтвердили, что с понижением рН раствора, извлечение карбонатного Sc снижается в процессе карбонизационного выщелачивания КШ. Повышение концентрации Na₂CO₃ в растворе с 0,25М до 1,0М при выщелачивании КШ в условиях автоклава, позволяло незначительно повысить извлечение Sc, табл. 18.

Таблица 17 – Выщелачивание скандия из КШ в стальном автоклаве под избыточным давлением CO₂ при различных температурах.

Условия выщелачивания: 1,0М Na₂CO₃, T:Ж = 1:5, $p(CO_2)_{M35}$ = 10 атм, $\tau(пер)$ = 120 мин

T-pa, ⁰C	$C_{ m Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$
70	2,00	9,93
25	0,29	3,44

Таблица 18 – Выщелачивание скандия из КШ в стальном автоклаве под избыточным давлением CO₂ при различных концентрациях Na₂CO₃ в растворе.

$C(Na_2CO_3), M$	τ(пер), мин	$C_{\rm Sc},$ мг/л	<i>α</i> (Sc), %
1.0	60	0,31	1,55
1,0	120	0,73	3,65
0.25	60	0,04	0,20
0,23	120	0,10	0,50
		-	

Условия выщелачивания: 25° С, Т:Ж = 1:5, $p(CO_2)_{H35}$ = 10 атм

Таким образом, организация процесса карбонизационного выщелачивания КШ в автоклаве под избыточным давлением CO_2 не позволяет достигать высоких значений извлечения Sc из КШ. Максимальное извлечение Sc из КШ составило 9,9%. По-видимому, для повышения извлечения Sc требуется более длительное время процесса. С другой стороны, при избыточном давлении CO_2 в системе всегда присутствует избыток H_2CO_3 , что приводит к более глубоким фазовым превращениям КШ и быстрому превращению NaOH и Na₂CO₃ в NaHCO₃. рН таких растворов также быстро смещается в область 8–9, в которой происходит образование давсонита и адсорбция Sc на его поверхности. В результате большого разнообразия химических процессов, которые на данный момент изучены недостаточно подробно, протекающих в таких сложных многокомпонентных гетерогенных системах, установление всех факторов, влияющих на химическое поведение Sc является сложной задачей и требует проведения более детальных и систематических исследований.

3.2.3 Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами Na₂CO₃ в присутствии хлорида натрия

Одним из возможных факторов стабилизации Sc и РЗЭ в карбонатных средах и снижения их вторичных потерь, может быть использование дополнительных комплексообразователей, позволяющих связывать целевые металлы В прочные растворимые комплексы. Комплексообразователями Sc и РЗЭ могут быть как неорганические, так и органические соединения, которые могут быть добавлены карбонатный раствор В В процессе карбонизационного выщелачивания.

Как известно, [208] в присутствии NaCl при концентрации щелочи до 400 г/л увеличивается переход гидроксида скандия в раствор. При добавлении карбоната или фторида аммония полнота осаждения гидроксида скандия уменьшается из-за образования растворимых комплексных соединений скандия.

В работе в качестве неорганического комплексообразующего реагента был использован хлорид-ион в составе NaCl. Известно, что хлоридные соединения РЗЭ характеризуются высокой растворимостью [209]. Кроме того, добавка хлорид-ионов в составе NH₄Cl или NaCl может способствовать растворению «кальцитовой рубашки» (CaCO₃), что повышает «вскрываемость» КШ [210]. В табл. 19 представлены результаты по выщелачиванию Sc из КШ водными растворами Na₂CO₃ - NaCl. Извлечение Sc возрастает с повышением концентрации Na₂CO₃ и

NaCl в смешанном карбонатно-хлоридном растворе при корректировке pH карбонатного раствора газообразным CO₂.

Таблица 19 – Выщелачивание скандия из КШ смешанными растворами *x*M Na₂CO₃ - *y*M NaCl при Т:Ж = 1:10 и 85°C, время 180 мин.

$C(Na_2CO_3), M$	C(NaCl), M	α(Sc), мг/л
0,5	0,5	0,7
2,0	1,0	29,6

Корректировка рН – барботаж CO₂ при Q = 0.9 л/мин в течение 20 мин

На рис. 46 представлены кинетические кривые выщелачивания Sc из KШ смешанными растворами Na₂CO₃ - NaCl. В отсутствии газообразного CO₂ извлечение Sc из KШ растворами 2,0M Na₂CO₃ + 0,5M или 1,0M NaCl за 120 мин составило 12,9% и ~14% соответственно, табл. П 21 приложения, что практически не отличается от аналогичных экспериментов в отсутствии NaCl, рис. 37. В отсутствие Na₂CO₃ при выщелачивании KШ 1,0M раствором NaCl, извлечение Sc не превышает 2,0%.



Рисунок 46 – Кинетические кривые выщелачивания Sc из KШ растворами 2,0M Na₂CO₃ - *x*M NaCl при 70°C и T:Ж = 1:10. Концентрация NaCl, M:

1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 1,0, барботаж газообразного CO₂ при Q = 0,9 л/мин в течение 360 мин

В условиях непрерывного барботажа CO_2 через слой пульпы КШ при выщелачивании раствором 2,0M Na₂CO₃ + 1,0M NaCl, кинетическая кривая проходит через максимум, соответствующий извлечению Sc равному 19,8% в районе 45 мин, табл. П 21 приложения. После 360 мин агитационного выщелачивания при непрерывном барботаже CO_2 , извлечение Sc снижается до 3,4%. Таким образом, в рассмотренных выше условиях, добавка NaCl практически не оказывает влияние на извлечение Sc и его стабилизацию в карбонатных растворах в процессе карбонизационного выщелачивания КШ. В присутствии NaCl не удается стабилизировать Sc в карбонатном растворе при непрерывном барботаже CO_2 .

3.2.4 Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами (NH₄)₂CO₃

Как правило NaHCO₃ и Na₂CO₃ рассматриваются в качестве наиболее подходящих карбонатных реагентов для выщелачивания Sc из KШ в карбонатных методах [13,16,76,77]. В качестве одного из возможных реагентов для извлечения Sc и P3Э из KШ может быть (NH₄)₂CO₃. Основные карбонаты и гидроксосоединения скандия, которые могут присутствовать в составе твердой фазы KШ, растворимы не только в растворах NaHCO₃, Na₂CO₃, но и в растворах (NH₄)₂CO₃ [208]. Известно [76], что на устойчивость карбонатных комплексов Sc, образующихся в карбонатных средах при выщелачивании KШ, их состав и кинетику образования оказывает влияние природа внешнесферного катиона. В настоящее время исследования по применению (NH₄)₂CO₃ в процессах выщелачивания KШ в литературе отсутствуют. Для сравнения применимости и эффективности различных карбонатных реагентов в процессах извлечения Sc из KШ, была изучена кинетика выщелачивания KШ 2,0M раствором (NH₄)₂CO₃ при 50°C и 70°C, рис. 47 и табл. П 22 приложения.



Рисунок 47 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ 2,0М раствором (NH₄)₂CO₃ при 50°C (1) и 70°C (2), Т:Ж = 1:10.

Корректировка pH – барботаж газообразного CO₂ при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

Достигаемое извлечение Sc из KШ при выщелачивании 2,0М раствором (NH₄)₂CO₃ при прочих равных условиях ниже на 7,5% по сравнению с 2,0М раствором Na₂CO₃. Повышение температуры с 50°C до 70°C приводит к незначительному снижению извлечения Sc, около 1%, табл. П 22 приложения. Понижение извлечения Sc в карбонатных системах, содержащих (NH₄)₂CO₃ связано с его термическим разрушением, которое ускоряется с повышением температуры.

3.2.5 Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами Na₂CO₃ в присутствии органических комплексообразователей

Для снижения вторичных потерь целевых металлов. прежде всего Sc при карбонизационном выщелачивании КШ необходимо в первую очередь снизить влияние гидролитических процессов, сопровождающихся осадкообразованием, соосаждением и адсорбцией металлов на развитой поверхности твердой фазы КШ и вторичных осадков. Одним из вариантов вывода Sc из зоны реакции гидролитических процессов, как правило протекающих при выщелачивании КШ в карбонатной среде является связывание его в фазе смолы, т.н. сорбция из пульп. В предложенных в литературе вариантах процессов сорбции из карбонатных пульп КШ [13,117,118], извлечение Sc из КШ удается повысить до 50–55%, табл. 1, благодаря снижению его вторичных потерь. Однако, как правило сорбция из пульп связана с потерями сорбента и целевого компонента в фазе сорбента из-за механического разрушения сорбирующего материала. Другим вариантом для предотвращения участия Sc и других целевых компонентов в гидролитических процесса является связывание в прочные растворимые комплексные соединения, например, с органическими комплексообразователями.

В качестве потенциальных комплексообразующих реагентов для Sc в работе были рассмотрены органические соединения, такие как динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) и 8-осихинолин. Трилон Б является общедоступным, широко используемым комплексообразователем, образующим прочные комплексы со многими металлами, в том числе со Sc и РЗЭ, кроме того он хорошо растворяется в водных растворах Na₂CO₃. 8-оксихинолин также является одним из известных органических комплексообразователей который образует комплексные соединения со многими элементами.

На данный момент известны варианты применения этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) для повышения извлечения РЗЭ в процессе прямого выщелачивания КШ водными растворами минеральных кислот. В случае выщелачивания КШ растворами HCl, добавка ЭДТА позволяет повысить селективность выделения и извлечение Sc в зависимости от условий на 20–70% и снизить расход минеральной кислоты [211]. Как было установлено в работе [212] добавка ЭДТА к растворам HCl, HNO₃ и H₂SO₄ позволяет незначительно повысить извлечение РЗЭ из КШ. Устойчивость катионных комплексов с ЭДТА соответствует ряду: Zr > Fe(III) > Sc > Ti > Al > Fe(II) > Ca [213].

Добавка 0,1М Трилон Б или 8-оксихинолина, практически не влияет на извлечение Sc из КШ в карбонатный раствор, рис. 48 и табл. П 23 приложения. В тоже время достижения максимального извлечения Sc равного 41% в случае Трилона Б составляло 50 мин, табл. П 23 приложения, в отличие от 180 мин при аналогичных условиях без комплексона. В случае 8-оксихинолина, максимальное извлечение Sc за 180 мин составило ~34%, табл. П 23 приложения.



Рисунок 48 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ в присутствии 0,1М 8-оксихинолин (1) и 0,1М Трилон Б (2) при 70°С, Т:Ж = 1:10. Корректировка рН – барботаж газообразного CO₂ при *Q* = 0,9 л/мин в течение 20 мин

3.2.6 Выщелачивание скандия из красного шлама водными растворами Na₂CO₃ и NaHCO₃ в условиях механической интенсификации

Одним из способов повышения полноты и селективности извлечения ценных компонентов при переработке минерального и техногенного сырья является ультразвуковая обработка. При УЗО происходит измельчение, эрозия, накопление дефектов, появление мелких трещин, обновление (очистка) реакционной поверхности частиц КШ от блокирующих пленок нерастворимых минералов или продуктов реакции, образующихся в карбонатных средах, что приводит к повышению выхода Sc и РЗЭ в раствор. Таким образом, за счет высвобождения растворимых форм Sc и РЗЭ, блокированных пленками различных минералов, а также из внутренних слоев при разрушении крупных минеральных частиц КШ при воздействии акустической кавитации может быть повышена скорость процесса и степень извлечения целевых металлов. При УЗО снижается сопротивление в диффузионных процессах, являющихся лимитирующей стадией при карбонизационном выщелачивании КШ, происходит интенсивное перемешивание фаз, и интенсифицируются массообменные процессы в системе [214].

При непрерывной УЗО суспензии КШ в процессе агитационного выщелачивания растворами 1,0М Na₂CO₃ и 2,0М Na₂CO₃ в отсутствие CO₂, наблюдается незначительное повышение извлечения Sc (на 0,5–1,5%) по сравнению с аналогичными условиями без УЗО только для области температур 20–50°С. Повышение температуры среды и времени выщелачивания в условиях УЗО приводит к снижению извлечения Sc по сравнению с аналогичными условиями без УЗО. На кинетических кривых, рис. 49, табл. П 24 и П 25 приложения, после 5–10 мин в случае 1,0М Na₂CO₃ и 10–15 мин в случае 2,0М Na₂CO₃,

наблюдается постепенное снижение извлечения Sc, которое наиболее ярко выражено при повышении температуры. Аналогичное поведение Sc наблюдали с повышением температуры среды выше 70°C в случае 1,0M Na₂CO₃ и выше 90°C в случае 2,0M Na₂CO₃ при выщелачивании KШ без УЗО при прочих равных условиях, рис. 36 и 37.



Рисунок 49 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ 1,0М раствором Na₂CO₃ (1) и 2,0М Na₂CO₃ (2) при УЗО (*v* = 22±1,65 кГц, *I* = 10 Вт/см²), Т:Ж = 1:10 в области 20–70°С

Снижение извлечения Sc может быть связано с разрушением ГГК с образованием NaOH и алюмината натрия, сопровождающееся повышением pH карбонатного раствора, что приводит к снижению концентрации Sc(III) в карбонатном растворе. Ультразвуковая обработка существенно ускоряет эти вторичные процессы, поэтому их влияние на извлечение Sc усиливается по сравнению с условиями агитационного выщелачивания без УЗО за равные интервалы времени.

Снижение извлечения Sc (более чем в 3 раза) наблюдается и в случае 1,0М NaHCO₃ в условиях непрерывной УЗО суспензии КШ в процессе выщелачивания в отсутствие CO₂, рис. 50, по сравнению с аналогичными условиями без УЗО, рис. 32. Вероятнее всего, снижение извлечения Sc при УЗО в данном случае обусловлено быстрым установлением равновесия в исследуемой системе, при котором часть Sc образует малорастворимые формы, выпадающие во вторичные осадки. Повышение температуры с 20°C до 70°C при УЗО приводит к повышению извлечения Sc с ~1% до 6,7%, табл. П 26 приложения. Кинетические кривые выщелачивания характеризуются выходом на равновесие за 10–15 мин.



Рисунок 50 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ 1,0М раствором NaHCO₃ при УЗО (*v* = 22±1,65 кГц, *I* = 10 Вт/см²), Т:Ж = 1:10 в области 20–70°С

Воздействие акустической кавитации на твердую фазу КШ, приводит к измельчению и повышению удельной поверхности частиц твердой фазы. Это может приводить к образованию плохо разделяемых и трудно фильтрующихся пульп, а также приводить к повышению адсорбции целевых компонентов на развитой поверхности. Указанные выше вторичные процессы, спровоцированные воздействием УЗО могут приводить к снижению концентрации Sc и РЗЭ в карбонатных растворах и степени их извлечения. В работе [215] было установлено, что при 60 минутной УЗО происходит измельчение твердой фазы КШ, связанное в основном с разрушением крупных агломератов частиц, а также глинистой фракции, что приводит к увеличению площади поверхности реагирующих частиц и высвобождению мелкодисперсных минеральных частиц на основе Fe, Ti и других металлов, аккумулирующих большую часть Sc [16,19,20,165].

При 60 минутной УЗО происходит незначительное увеличение доли мелких фракций (1– 7 мкм) частиц и снижение доли более крупных (8–12 мкм) частиц КШ, рис. 51 (2). Для повышения скорости фильтрации карбонатной пульпы КШ, могут быть предложены крахмал, полиакриламидные или полиакрилатные полимеры, которые используются в качестве фтокулянтов в процессе Байера.

Таким образом, в отсутствии барботажа CO₂, УЗО карбонатной суспензии КШ приводит к незначительному ускорению выщелачивания Sc только на начальной стадии (5–15 мин) агитационного выщелачивания и только в интервале температур 20–50°C. Длительная УЗО приводит к интенсификации вторичных процессов, являющихся причиной вторичных потерь Sc, скорость которых повышается с повышением температуры. Возможно, что при воздействии УЗО на твердую фазу КШ, процессы в которых принимают участие Al и Ca (разрушение минеральных фаз в составе КШ с образованием давсонита и кальцита) протекают быстрее и в основном на поверхности твердой фазы, предотвращая переход этих металлов в карбонатный

раствор и связывание Sc во вторичные осадки. В бикарбонатных средах извлечение Sc для всех изученных условий выщелачивания КШ при УЗО в отсутствии CO₂ снижается.





Ультразвуковое воздействие не только интенсифицирует прямой процесс извлечения целевого элемента – Sc из KШ, но и ускоряет вторичные процессы, такие как гидролиз что особенно отмечается для карбонатных и щелочных систем, в которых многие редкие элементы склонны к гидролизу, а также процессы вторичного осадкообразования и соосаждения Sc с давсонитом [13,79] и карбонатом кальция [13]. Такое поведение Sc наблюдается при непрерывном барботаже CO₂ без УЗО и длительной УЗО без барботажа CO₂.

Корректировка рН 2,0М раствора Na_2CO_3 значения 9,8-10 В процессе до обработки, карбонизационно-кавитационной позволяет значительно ускорить процесс выщелачивания и повысить извлечение Sc из КШ. Время достижения равнозначного извлечения Sc за одну ступень (~40-45%) при УЗО сокращается в ~2 раза, рис. 52 (1) и табл. П 27 приложения, с 240 мин до 120–140 мин по сравнению с аналогичными условиями без УЗО, рис. 45. При этом добавка 1,0M NaCl в 2,0M раствор Na₂CO₃ практически не оказывает влияние на извлечение Sc из KШ, рис. 52 (3). В тоже время, в отсутствии корректировки pH карбонатного раствора, УЗО позволяет повысить извлечение Sc из КШ при выщелачивании раствором 2,0M Na₂CO₃ - 1,0M NaCl с 12–14% рис. 46 (2) до 20%, рис. 52 (2).

В случае выщелачивания КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ в условиях непрерывной УЗО и газации пульпы происходит повышение концентрации Sc(III) в карбонатном растворе в течение 60 мин, т.е. непрерывная газация и УЗО оказывает положительный эффект, приводя к постоянному возрастанию извлечения Sc в отличие от описанных выше вариантов выщелачивания КШ при непрерывном барботаже CO₂ без УЗО, рис. 44 и длительной УЗО без барботажа CO₂, рис. 49 (2), при прочих равных условиях. Достигаемое за 60 мин извлечение Sc повышается с 8% до 33% (в случае 70°C) и с 6% до 14% (в случае 50°C), рис. 53 и табл. П 28 приложения, по сравнению с аналогичными условиями без барботажа CO₂. Повышение

температуры с 20°С до 70°С приводит к повышению извлечения Sc с 3,8% до 32,6% за 60 мин карбонизационно-кавитационного выщелачивания КШ, табл. П 28 приложения.



Рисунок 52 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ T: \mathcal{K} = 1:10, 70°C при УЗО (v = 22±1,65 кГц, I = 10 Bt/см²).

1 – барботаж газообразного СО₂ только первые 20 мин, (Q = 0,9 л/мин);

2 - 1,0M NaCl, без барботажа CO₂(г);

3 - 1,0 M NaCl, барботаж газообразного CO₂ только первые 20 мин, (Q = 0,9 л/мин)



Рисунок 53 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при УЗО ($v = 22\pm1,65$ кГц, I = 10 Bт/см²), Т:Ж = 1:10 в области 20–70°С. Барботаж газообразного CO₂ при Q = 0,9 л/мин в течение 60 мин

Интересным моментом является положительный эффект на извлечение Sc при непрерывной газации в течение всего времени УЗО (60 мин). В отсутствии УЗО при прочих равных условиях через 45 мин газации происходит резкое снижение концентрации Sc в карбонатном растворе. Дело в том, что в результате возникновения акустической кавитации и акустических течений, происходит интенсивное диспергирование газовых пузырьков и повышение газонасыщения суспензии КШ. При этом существенно активируются многие химические процессы, в том числе с участием CO₂. Возможно, что химические процессы с образованием давсонита и кальцита, которые захватывают Sc из карбонатного раствора при воздействии CO₂ в условиях УЗО протекают не в жидкой фазе пульпы, а на поверхности твердой фазы КШ, т.е. Аl и Ca практически не распределяются в карбонатный раствор и не приводят к соосаждению Sc при насыщении газообразным CO₂. Возможно, что скорость связывания Al и Ca в нерастворимые соединения в присутствии CO₂ выше по сравнению со скоростью выщелачивания Sc из КШ. Таким образом, Al и Ca выводятся из зоны реакции быстрее чем Sc выщелачивается из КШ в карбонатный раствор.

При охлаждении горячих карбонатных растворов после выщелачивания КШ через несколько часов происходит кристаллизация смеси гидратов Na₂CO₃·7H₂O и Na₂CO₃·H₂O, рис. П 10 приложения. Это позволяет выделить избыток натрия из карбонатного раствора в виде карбонатных солей. Однако, от 15% до 40% переведенного в карбонатный раствор Sc может захватывается образующимся вторичным осадком гидратов карбоната натрия. Согласно данным элементного анализа вторичного осадка методом РФлА, рис. П 11, П 12 и табл. П 29 приложения, основными макрокомпонентами вторичного осадка являются углерод, кислород и натрий. Другим вариантом выделения избыточного натрия из карбонатно-бикарбонатных растворов является карбонизация при которой образуется давсонит, однако и в этом случае происходит захват Sc гидролитическими осадками.

Одним из вариантов механического обновления поверхности твердой фазы и снижения диффузионного сопротивления в гетерогенной системе при доставке реагентов к реакционным центрам на поверхности твердой фазы может быть использование металлических шаров.

В случае использования металлических шаров ($D_{\rm III} = 5-7$ мм), за 660 мин перемешивания извлечение Sc составило ~37%. Аналогичное извлечение Sc достигается за 120 мин в случае УЗО при прочих равных условиях. В тоже время необходимо отметить, что после 660 мин агитационного перемешивания пульпы КШ с металлическими шарами процесс выщелачивания Sc не прекращается, при этом наблюдается постоянное повышение концентрации Sc(III) в карбонатно-бикарбонатном растворе.

3.2.7 Выщелачивание скандия водными растворами Na₂CO₃ и NaHCO₃ из образцов красного шлама после щелочной обработки

Согласно разрабатываемой в РХТУ им. Д.И. Менделеева схеме комплексной переработки КШ, для выделения остаточной щелочи и части алюминия перед стадией карбонизационного выщелачивания проводят 2-х стадийную щелочную обработку КШ 4,0М раствором NaOH при 100° C и T:Ж = 1:5. Кек после щелочного выделения алюминия без дополнительной промывки может быть направлен на стадию карбонизационного выщелачивания [2]. Необходимо отметить, что удаление части растворимого в щелочных средах алюминия из КШ, может в некоторой степени снизить его негативное влияние, связанное с образованием давсонита и, соответственно, связывания с ним скандия в процессах карбонизационного выщелачивания КШ

[186]. Как было установлено [79], в отсутствие алюминия при насыщении Sc-содержащих карбонатных растворов газообразным CO₂ не происходит формирование вторичных осадков. Для удаления из КШ части растворимых форм алюминия, который частично выщелачивается совместно со скандием в карбонатный раствор, проводили две последовательные ступени предварительной безавтоклавной щелочной обработки КШ 4,0М раствором NaOH при 100°C и T: $\mathcal{K} = 1:5$ в течение 120 мин при атмосферном давлении [2]. При таком выщелачивании Sc и P3Э практически не переходят в раствор, извлечение <0,1%, в то время как алюминий извлекается на 15–20% [186]. Удаление части Al₂O₃ из КШ позволяет сконцентрировать в твердом остатке железо и получить обогащенный железосодержащий продукт, более привлекательный для черной металлургии. Извлеченный из КШ алюминий может быть возвращен в технологический цикл процесса Байера.

В процессе прямого выщелачивания КШ 4,0М раствором NaOH при 100°C, извлечение Al составляет 15–20%, Si – 3%, Ga – 27,5%. Извлечение этих металлов в щелочной раствор обусловлено образованием растворимых гидроксоалюминатов Na[Al(OH)₄], Na[Al(OH)₄] и гидроксогаллатов Na[Ga(OH)₄], Na₃[Ga(OH)₆]. Концентрация алюминия в растворах после щелочной обработки КШ составляет 2,0–2,2 г/л, Si – 0,6 г/л, а Ga – 1–2 мг/л. В результате частичного выщелачивания Al и Si, происходит повышение содержания Fe, Sc, P3Э, Ti и др. металлов в КШ т.е. достигается химическое обогащение по металлам, которые не выщелачиваются растворами NaOH, табл. 20.

Fe	Al	Si	Ca	Ti	Zr	Nb	Hf	Sc
31,4	5,6	4,3	6,4	2,8	0,11	0,02	0,003	0,0096
Y	Ce	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Eu	Tb
0,015	0,056	0,026	0,006	0,023	0,004	0,005	0,0008	0,0006
Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Ga		
0,003	0,0006	0,002	0,0003	0,002	0,0003	0,004]	

Таблица 20 – Химический состав кека после 2-х ступеней щелочной обработки КШ 4,0М раствором NaOH при 100°C и Т:Ж = 1:5 в течение 120 мин, в масс. %

По данным РФлА, табл. 6 и рис. П 13, табл. П 30 приложения, повышение содержания Fe в КШ после щелочной обработки составило 6,4–6,9%. В дифрактограмме кека после щелочной обработки КШ наблюдается уменьшение интенсивности дифракционных пиков только карбоната кальция, рис. 54.

При выщелачивании КШ после щелочной обработки 2,0М раствором Na₂CO₃ в отсутствие CO₂ извлечение Sc повышается с 13–15% до 21–27% за одну ступень по сравнению с выщелачиванием исходного КШ, рис. 55 и табл. П 31 приложения, при прочих равных условиях. За две ступени извлечение Sc составило ~48%, табл. П 31 приложения. При использовании 1,0М растворов NaHCO₃ и Na₂CO₃ наблюдается обратный эффект, рис. 56 и табл. П 32 приложения. В случае 1,0М раствора NaHCO₃ при прочих равных условиях

извлечение Sc из прошедшего щелочную обработку KШ снижается с 19,9% до ~12%, а в случае 1,0М раствора Na_2CO_3 – более чем в два раза (с 8,1% до 3–4%) по сравнению с исходным KШ.



Рисунок 54 – РФА кека после 2-х ступеней щелочной обработки КШ 4,0М раствором NaOH при 100°С и Т:Ж = 1:5 в течение 120 мин



Рисунок 55 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ после щелочной обработки. Условия карбонатного выщелачивания: 2,0M Na₂CO₃, T:Ж = 1:10, 70°C

В случае непрерывного барботажа CO₂, после 40–45 мин карбонизационного выщелачивания, как и в случае выщелачивания исходного КШ происходит снижение концентрации Sc(III) в карбонатном растворе. Наиболее сильно снижение концентрации скандия наблюдается при повышении температуры, рис. 57 и табл. П 33 приложения. С

повышением температуры с 25°C до 70°C, извлечения Sc в максимуме кинетической кривой (45 мин) повышается с 3,9% до 13,8%.



Рисунок 56 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ после щелочной обработки. Условия карбонатного выщелачивания: 1,0М NaHCO₃ (1) и 1,0М Na₂CO₃ (2), T:Ж = 1:10, 70°C



Рисунок 57 – Кинетические кривые карбонизационного выщелачивания скандия из КШ после щелочной обработки. Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0M Na₂CO₃, T:Ж = 1:10. Барботаж газообразного CO₂ при *Q* = 0,9 л/мин в течение 180 мин

После щелочной обработки КШ и последующего карбонизационного выщелачивания, содержание гематита в твердой фазе в зависимости от условий, согласно данным РФА, повышается с 40,5% до 47–49%, табл. П 34 приложения.

При непрерывной газации CO₂ и УЗО в течение 60 мин, как и в случае выщелачивания образцов исходного КШ, наблюдается непрерывное повышение извлечения скандия.

Кинетическая кривая, в случае 50°С имеет линейный вид, рис. 58 (кривая 1), а в случае 70°С распадается на два линейных участка, рис. 58 (кривая 2).



Рисунок 58 – Кинетические кривые выщелачивания Sc из KШ после щелочной обработки. Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0М Na₂CO₃, УЗО (*v* = 22±1,65 кГц, *I* = 10 Bт/см²), Т:Ж = 1:10. Барботаж газообразного CO₂ при *Q* = 0,9 л/мин в течение 60 мин

Первый участок (за одну минуту извлечение Sc достигает ~7%, табл. П 35 приложения в случае 50°C, характеризуется быстрым увеличением концентрации Sc в карбонатном растворе, обусловленным извлечением Sc в составе растворимых соединений в основном распределенных на поверхности минеральных частиц КШ. Второй участок характеризуется снижением скорости процесса (за 50 мин извлечение скандия повышается с 7% до 25%, табл. П 35 приложения).

В случае карбонизационного выщелачивания КШ после щелочной обработки в присутствии металлических шаров, извлечение Sc за 660 мин составило 42,9%.

3.3 Извлечение иттрия, лантаноидов, титана и циркония из красного шлама в карбонатных и смешанных средах

3.3.1 Выщелачивание иттрия, лантаноидов, титана и циркония из красного шлама водными растворами NaHCO₃ и Na₂CO₃ при барботаже газообразного CO₂

В процессе карбонизационного выщелачивания КШ, в карбонатно-бикарбонатный раствор извлекается не только скандий, но и РЗЭ, в основном иттриевой подгруппы, а также Ті, Zr и Hf, puc. 58, 59, и табл. П 36, П 37 приложения. Это обусловлено, как уже было сказано выше, возможностью этих металлов образовывать растворимые карбонатные комплексы в карбонатных средах.

За 180 мин агитационного перемешивания пульпы КШ, извлечение РЗЭ составило в масс. %: Y – 30,5; La – 0,37; Ce – 16,1; Pr – 1,2; Nd – 1,9; Sm – 2,6; Eu – 3,3; Gd – 5,3; Tb – 2,0; Dy – 17,7; Ho – 38,0; Er – 31,2; Tm – 55,1; Yb – 32,9; Lu – 56,5, табл. П 37 приложения. Как известно

[207], карбонаты РЗЭ ограниченно растворимы в воде, однако их растворимость возрастает в среде M_2CO_3 и MHCO₃, где M – Na⁺ или NH4⁺, благодаря образованию анионных карбонатных комплексов различного состава и устойчивости. Растворимость карбонатов РЗЭ в карбонатных растворах повышается с увеличением их порядкового номера. Растворимость карбонатных соединений Sc в растворах Na₂CO₃ и (NH4)₂CO₃, выше по сравнению с аналогичными соединениями Y и Ln [208]. Различие в растворимость образующихся карбонатных комплексов, возможность изменять валентное состояние, а также содержание РЗЭ в КШ: от 2 до 21 мг/кг для РЗЭ тяжелой группы (ТРЗЭ) и от 40 до 500 мг/кг для ЛРЗЭ, оказывают значительное влияние на их извлечение в карбонатный раствор. Извлечение ЛРЗЭ на порядок ниже, чем извлечение ТРЗЭ. Следует отметить, что химическая и минералогическая формы нахождения РЗЭ в КШ может различаться, что также оказывает влияние на их извлечение в карбонатных и бикарбонатных средах.



Рисунок 58 – Кинетические кривые выщелачивания скандия и РЗЭ из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:10 и 75°С. Корректировка pH – барботаж CO₂ при *O* = 0,9 л/мин в течение 20 мин

Из-за низкого содержания лантаноидов, особенно ТРЗЭ в КШ, ошибка определения их концентрации в жидких и твердых образцах может достигать ~5–10%. На точность и воспроизводимость результатов в изучаемых многокомпонентных гетерогенных системах, значительное влияние оказывает неустойчивость РЗЭ в карбонатных средах, поэтому в некоторых случаях проводили 2–3 параллельных эксперимента. В тоже время, значения степеней извлечения РЗЭ, рассчитанные на основании содержания в карбонатных растворах, и соответствующих им твердых фазах после выщелачивания, в рамках одного эксперимента хорошо согласовывались между собой и не превышали 5%.



Рисунок 59 – Кинетические кривые выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:10 и 75°C.

Корректировка рН – барботаж CO₂ при Q = 0.9 л/мин в течение 20 мин

Для церия, в условиях карбонизационного выщелачивания наблюдается аномально высокое извлечение равное 13,1% по сравнению с остальными ЛРЗЭ, извлечение которых не превышает 2%, рис. 58, что может быть связано с его переменной валентностью и различием в химическом поведении Ln(III) и Ce(IV) в карбонатных средах. Извлечение Sm, Eu, Gd относящихся к РЗЭ средней группы (СРЗЭ) не превышало 5,5%, рис. 58. Достигаемые значения извлечения РЗЭ из КШ согласуются с полученными ранее результатами [2].

Для La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, и Tb после 15–20 мин перемешивания наблюдается постепенное снижение извлечения, рис. 58. В тоже время для всех остальных РЗЭ, кроме Се, извлечение постепенно повышается вплоть до 150 мин агитационного перемешивания.

В случае использования концентрированных растворов NaHCO₃ извлечение Zr и Hf из KШ в карбонатно-бикарбонатный раствор может достигать 90% [120]. В случае использования 2,0M раствора Na₂CO₃ с предварительной корректировкой pH в условиях барботажа CO₂, извлечение Zr и Hf в карбонатный раствор за 180 мин составило 22,7% и 18,7% соответственно, рис. 59. В таких условиях практически не извлекается галлий (0,6%).

Полученные результаты подтверждают, что в растворы Na₂CO₃ возможно извлекать не только Sc, но и P3Э, включая наиболее ценные и дорогостоящие – Ho, Er, Tm, Yb, и Lu, а также Zr и Hf.

Извлечение Fe в условиях проведенного эксперимента не превысило 0,25%, Al – 1,8%, рис. 59 и табл. П 36 приложения. Кинетическая кривая для Ti проходит через максимум в районе 10–15 мин, соответствующий извлечению равному 4,5%. Через 180 мин извлечение Ti снижается до 0,8%. Это указывает на протекание вторичных процессов с участием Ti. На начальном этапе происходит высвобождение части Ti из КШ в карбонатный раствор в результате разрушения некоторых Ti-содержащих минеральных фаз, например, ГГК [13], в составе КШ. По-видимому, перешедшие в карбонатный раствор соединения Ti нестабильны в условиях карбонатного выщелачивания и подвержены гидролизу с образованием малорастворимых продуктов, переходящих во вторичные осадки. Одним из продуктов гидролиза может быть TiO₂, увеличение интенсивности дифракционных пиков которого было отмечено для образцов кеков после выщелачивания КШ растворами NaHCO₃, рис. 34. Достаточно высокое извлечение Са равное 12–13%, соответствующее его концентрации в карбонатно-бикарбонатном растворе 0,8–1,1 г/л, и его стабильность в течение всего эксперимента 180 мин, рис. 59, может быть обусловлено образованием более растворимого по сравнению с кальцитом гидрокарбоната кальция.

Таким образом, на основании проведенных исследований, определены условия карбонизационного выщелачивания КШ, позволяющие за одну ступень извлекать до 40–45% Sc, ~30% Y, 17% Dy, 38% Ho, 28% Er, 54% Tm, 31% Yb, 55% Lu. Полученные результаты, подтверждают возможность извлечения не только Sc, но и Y, некоторых ТРЗЭ, Zr и Hf из КШ в карбонатно-бикарбонатных средах. Это позволяет рассматривать данный процесс как возможный альтернативный вариант получения редких и редкоземельных элементов из отходов переработки бокситов. Выделение этих ценных элементов с высоким выходом, способствует повышению глубины и комплексности переработки КШ с получением дорогостоящих скандий-и РЗЭ-содержащих продуктов.

Содержание в карбонатном растворе извлекаемых из КШ за одну ступень РЗЭ и других металлов составило в мг/л: Sc - 2,7; Y - 5,2; La - 0,1; Ce - 13,9; Pr - 0,2; Nd - 0,9; Sm - 0,6; Eu -0,1; Gd - 0,5; Tb - 0,2; Dy - 0,8; Ho - 0,2; Er - 0,7; Tm - 0,2; Yb - 0,8; Lu - 0,2; Ti - 135; Zr - 26,3; Hf – 0,2. Для повышения концентрации РЗЭ в карбонатном растворе, проводили пятикратный рецикл карбонатного раствора на стадию выщелачивания свежих порций КШ. При этом в карбонатно-бикарбонатном растворе происходило накопление не только Sc, но и всех РЗЭ, а также Ti, Zr и Hf практически без снижения их извлечения на всех пяти оборотах. Концентрация металлов в карбонатном растворе после 5 оборотов составила в мг/л: Sc – 19,3; Y -15,9; La - 0,2; Ce - 72; Pr - 0,5; Nd - 1,7; Sm - 3,2; Eu - 0,2; Gd - 1,5; Tb - 3; Dy - 2,3; Ho - 0,7; Er – 2,4; Tm – 0,8; Yb – 3,6; Lu – 1,2; Ti – 820; Zr – 170; Hf – 0,2, рис. 60 и табл. П 38 приложения. Таким образом, достигнутая за 5 оборотов карбонатного раствора на стадии выщелачивания КШ концентрация скандия составила 19,3 мг/л, что выше на один-два порядка, например, при сравнении с продуктивными растворами подземного скважинного выщелачивания урана [4].

Карбонатный маточный раствор после 5-го рецикла нагревали до 95–100°С. Карбонатный раствор выдерживали при 95–100°С в течение 3 часов при перемешивании, а затем раствор отстаивали в течение 2 часов. Выделенный осадок отделяли от маточного раствора фильтрацией, тщательно промывали и сушили при температуре 100°С в течение 4 часов. Черновой концентрат, осаждённый из карбонатного раствора в соответствии с описанной выше методикой, содержал в масс. %: Al – 0,28; Ca – 2,0; Fe – 5,5, Ti – 21,5 (TiO₂ – 35,9); Zr – 4,9 (ZrO₂ – 6,6); Hf – 0,03; Ta – < 0,001; Nb – 0,13; V – 0,1; Ga – 0,01; Sc – 0,6 (Sc₂O₃ – 0,9); Y – 0,46; La – 0,01; Ce – 2,2; Pr – 0,01; Nd – 0,05; Sm – 0,09; Eu – 0,006; Gd – 0,04; Tb – 0,09; Dy – 0,07; Ho – 0,02; Er – 0,07; Tm – 0,02; Yb – 0,1; Lu – 0,03.



Рисунок 60 – Извлечение Sc, РЗЭ, Тi, Zr, и Hf из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:10 и 75°С при пяти оборотах карбонатного раствора. Корректировка pH – барботаж CO₂ при *Q* = 0,9 л/мин в течение 20 мин

После отделения первого чернового концентрата, маточный раствор нагревали до 100-105°С доводили pH раствора до 12,5-13 добавкой NaOH и добавляли раствор цинката натрия. Щелочно-карбонатный раствор выдерживали при 100-105°С в течение 3 часов при перемешивании, а затем раствор отстаивали в течение 4 часов. Выделенный осадок отделяли от маточного раствора фильтрацией, тщательно промывали и сушили при температуре 100°С в течение 4 часов. Второй черновой концентрат, осаждённый из карбонатного раствора в соответствии с описанной выше методикой, содержал в масс. %: Al – 3,5; Ca – 10,9; Fe – 0,7; Ti -3.7 (TiO₂ -6.2); Zr -1.8 (ZrO₂ -2.4); Hf -0.2; Ta -0.01; Nb -0.04; V -0.36; Ga -0.02; Sc -9.3 $(Sc_2O_3 - 14,2)$; Y - 1,8; La - 0,1; Ce - 3,1; Pr - 0,1; Nd - 0,1; Sm - 0,2; Eu - 0,1; Gd - 0,3; Tb - 0,4; Dy - 0,3; Ho - 0,3; Er - 0,2; Tm - 0,2; Yb - 0,2; Lu - 0,1. Полученный второй черновой концентрат являлся более богатым по Sc, Y, Ce, и ТРЗЭ, чем полученный в работе [2], когда проводили одноцикловое выщелачивание КШ в аналогичных условиях и режимах. Полученные на первой стадии гидролитического осаждения Ті-концентрат и на второй стадии гидролитического осаждения Sc-концентрат могут быть использованы в процессах дальнейшей гидрометаллургической переработки с целью получения индивидуальных соединений Sc, РЗЭ и Ti.

3.3.2 Выщелачивание иттрия, лантаноидов, титана и циркония из красного шлама водными растворами Na₂CO₃ в присутствии хлорида натрия

Проведение выщелачивания КШ раствором 2,0M Na₂CO₃ + 1,0M NaCl при корректировке pH карбонатного раствора (барботаж CO₂ в течение первых 20 мин), позволяет повысить извлечение Y, некоторых Ln, Zr, и Ti, табл. 21, по сравнению с условиями, когда для выщелачивания использовали 2,0M раствор Na₂CO₃ без добавок NaCl, табл. П 36 и П 37 приложения. За одну ступень агитационного выщелачивания KШ раствором 2,0M Na₂CO₃ + 1,0M NaCl, при прочих равных условиях, степень извлечения Y повышается на 22,3%, La на 31,1%, Nd на 0,9%, Sm на 1,7%, Eu на 2,6%, Gd на 0,5%, Tb на 9,5%, Dy на 6,4%, Ho на 2,9%, Er на 21,9%, Yb на 27,5%, Lu на 6%, Ti на 3,1%, Zr на 36,1%. Следует отметить, что

100

повышение извлечения в присутствии NaCl наблюдается не только для P3Э, но и для Zr и Ti. Извлечение Er, Tm, Yb, Lu, Zr в карбонатно-хлоридный раствор составило 50–60%. В тоже время, для Ce и Pr повышение извлечения в присутствии 1,0M NaCl не наблюдается.

В отсутствие Na₂CO₃ извлечение РЗЭ из КШ 2,0М раствором NaCl при прочих равных условиях не превышало 1,5–2,5% для Sc, Y и ТРЗЭ. Для Ce, Pr, Nd и Sm извлечение не превысило 0,1%, табл. 21.

Таблица 21 – Извлечение (в масс. %) Sc, P3Э, Ti, и Zr из KШ при выщелачивании раствором 2,0M NaCl и 2,0M Na₂CO₃ - 1,0M NaCl при 85°C, T: \mathcal{K} = 1:10 и τ (пер) = 120 мин.

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	
2,0M NaCl									
1,4		1,1	0,02	0,05	0,03	0,11	0,27	0,13	
	2,0M Na ₂ CO ₃ - 1,0M NaCl								
52,8		31,5	4,1	1,1	2,8	4,3	5,9	5,8	
Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Ti	Zr	
	2,0M NaCl								
0,3	0,52	0,95	1,4	1,7	2,2	2,4	-	12,5	
2,0M Na2CO3 - 1,0M NaCl									
11,5	24,1	40,9	53	53,2	60,4	62,5	3,8	60,8	

Корректировка рН – барботаж CO₂ при Q = 0.9 л/мин в течение 20 мин

Таким образом, результаты проведенных исследований по выщелачиванию РЗЭ, Ті, и Zr из КШ в карбонатные и карбонатно-хлоридные растворы в присутствии/отсутствии CO₂, позволяют сделать вывод о высокой эффективности данного способа извлечения Y и элементов тяжелой группы РЗЭ: Ho, Er, Tm, Yb и Lu. В присутствии NaCl, извлечение практически всех РЗЭ, Zr, и Ti из КШ в карбонатно-хлоридный раствор повышается. Однако дополнительная добавка хлорида в карбонатный раствор приводит к усложнению его состава и проблемам при последующей переработке смешанных карбонатно-хлоридных растворов.

3.3.3 Выщелачивание иттрия, лантаноидов, титана и циркония из красного шлама водными растворами (NH₄)₂CO₃

При рассмотрении химического поведения Y, Ln, Ti, Zr и др. металлов в 2,0М растворе $(NH_4)_2CO_3$ в процессе карбонизационного выщелачивания KШ, рис. 61 и 62, можно видеть, что снижение извлечения при переходе от 2,0М Na₂CO₃ к 2,0М $(NH_4)_2CO_3$ при прочих равных условиях наблюдается для Y, всех Ln, Ga, Al, Ca, Fe, в отличие от Zr, Hf, и Ti для которых извлечение повышается на 23,6% (при 70°C), 45,1% (при 70°C), и 12,7% (при 50°C) соответственно, табл. П 39 и П 40 приложения. Повышение температуры среды с 50°C до 70°C приводит к снижению извлечения достигаемого за 180 мин для Y на ~4%, для Ce на 9,8%, для

Gd на 1,6%, Тb на 0,92%, для Dy на 2,6%, для Ho на 4,7%, для Er на 7,4%, для Tm на 11,1%, для Yb на 16,1%, для Lu на 30,6%, для Ti на 12,1%.

Кинетические кривые выщелачивания РЗЭ в отличие от Sc, рис. 61, проходят через максимум, в области 10–30 мин, который более ярко выражен с повышением температуры среды. Повышение времени процесса с 20 мин до 180 мин приводит к снижению концентрации Y и Ln, за исключением Sc, и Ti в аммиачно-карбонатном растворе. В случае 70°C снижение извлечения составило в масс. %: для Y с 6,4% до 0,9%, для Ce с 13% до 0,8%, для Gd с 1,9% до 0,3%, для Tb с 1,6% до 0,4%, для Dy с 3,7% до 0,3%, для Ho с 6,66% до 0,6%, для Er с 8,4% до 0,6%, для Tm с 13% до 1,7%, для Yb с 16,9% до 2,7%, для Lu с 28,5% до 4,6%, для Ti с 11,2% до 1,4%. Снижение извлечения La, Pr, Nd, Sm, Eu незначительно из-за их низкого извлечения (расчетная величина находится в интервале от 0,05% до 0,4% и входит в ошибку аналитического определения) из КШ в системах с 2,0M раствором (NH4)₂CO₃. Для Zr и Hf, наблюдается повышение извлечения при увеличении времени перемешивания как в случае 50°C, так и для 70°C, в то время как для Ti извлечение возрастает со временем только в случае 50°C, рис. 62, табл. П 41 и П 42 приложения.



Рисунок 61 – Кинетические кривые выщелачивания Sc и P3Э из КШ 2,0М раствором (NH₄)₂CO₃ при 50°C и 70°C, Т:Ж = 1:10. Корректировка pH – барботаж CO₂ при *Q* = 0,9 л/мин в течение 20 мин



Рисунок 62 – Кинетические кривые выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из КШ 2,0М раствором (NH₄)₂CO₃ при 50°C и 70°C, Т:Ж = 1:10. Корректировка pH – барботаж CO₂ при *Q* = 0,9 л/мин в течение 20 мин

Повышение извлечения в аммиачно-карбонатных системах наблюдается при переходе от La-Eu к РЗЭ иттриевой подгруппы. В тоже время склонность к гидролизу карбонатных комплексов РЗЭ, степень которого увеличивается с повышением температуры, продолжительности процесса, радиуса катиона РЗЭ, возрастает в ряду: La < Ce < Pr < Nd << Sm < Eu < Gd < Tb < Dy < Y < Tm < Yb [207]. Наиболее сильно гидролизу подвержены карбонатных комплексов РЗЭ иттриевой подгруппы. Для подавления процессов гидролиза карбонатных комплексов РЗЭ может быть проведена корректировка pH карбонатного раствора, например, в присутствии газообразного CO₂, а также понижение температуры среды.

Появление экстремумов на кинетических кривых свидетельствует о протекании гидролитических процессов, в результате которых происходит разрушение карбонатных комплексов Y и Ln с образованием малорастворимых вторичных осадков в отличие от Sc. Такие процессы приводят к вторичным потерям Y и Ln. Катализатором процессов гидролиза в аммиачно-карбонатных системах является термическое разрушение (NH₄)₂CO₃

сопровождающееся образованием аммиака и снижением концентрации карбонатного реагента в пульпе КШ. Для связывания образующегося аммиака в карбонатную соль, требуется проведение барботажа CO₂ в течение всего времени процесса выщелачивания или проведение процесса только в течение первых 20–30 мин для достижения максимального перевода в аммиачно-карбонатный раствор Y и Ln.

3.3.4 Выщелачивание иттрия, лантаноидов, титана и циркония из красного шлама водными растворами Na₂CO₃ в присутствии органических комплексообразователей

Важной особенностью добавки Трилон Б и 8-оксихинолина в процессе карбонизационного выщелачивания является значительное повышение концентрации Y и Ln в карбонатном растворе и повышения их извлечения, которое особенно ярко выражено для Трилон Б. Извлечение РЗЭ при выщелачивании КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ в присутствии 0,1М Трилон Б при 70°C, T: \mathcal{K} = 1:10 и корректировкой pH до 10 при барботаже газообразного CO₂, составило в масс. %: Y – 49,3; La – 26,7; Ce – 34; Pr – 47,7; Nd – 51,2; Sm – 61; Eu – 60,4; Gd – 51,1; Tb – 61; Dy – 54,9; Ho – 50,9; Er – 56,1; Tm – 61,7; Yb – 65,1; Lu – 65,7, рис. 63, табл. П 43 и П 45 приложения.



Рисунок 63 – Кинетические кривые выщелачивания Sc и РЗЭ из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ в присутствии органических комплексообразователей при 70°C, T:Ж = 1:10. Корректировка pH – барботаж газообразного CO₂ при *Q* = 0,9 л/мин в течение 20 мин

В данных условиях, повышение извлечения в карбонатный раствор для Y составило 18,8%, для La – 26,3%, для Ce – 17,9%, для Pr – 46,5%, для Nd – 49,2%, для Sm – 58,4%, для Eu – 57,1%, для Gd – 45,8%, для Tb – 58,8%, для Dy – 37,2%, для Ho – 12,9%, для Er – 25%, для Tm – 6,6%, Yb – 32,3%, и для Lu – 9,2%. Для Zr, Hf, Ti, и Ca также наблюдается повышение извлечения на 16,4%, 30,7%, 2,9%, и 8,2% соответственно.

В случае добавки в карбонатный 0,1М раствор 8-оксихинолина, повышение извлечения наблюдали для Nd – на 0,7%, для Sm – на 2,2%, для Eu – на 4,1%, для Gd – на 4,7%, для Tb – на 13,5%, для Yb – на 8,8%, для Zr – на 11,9%, для Hf – на 24,5%, и для Ti – на 6%, рис. 64, табл. П 44 и П 46 приложения.



Рисунок 64 – Кинетические кривые выщелачивания Sc и P3Э из KШ 2,0М раствором Na₂CO₃ в присутствии органических комплексообразователей при 70°C, T: \mathcal{K} = 1:10. Корректировка pH – барботаж газообразного CO₂ при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

Повышение извлечения Y, Ln, а также Zr, Hf, Ti, и Ca в карбонатный раствор связано с образованием прочных комплексов этих металлов с органическим комплексообразователем. В связи с этим повышается растворимость и устойчивость извлекаемых металлов в карбонатных средах в процессах карбонизационного выщелачивания. В тоже время, образование прочных

комплексов Sc и РЗЭ с Трилон Б может привести к сложности их выделения из растворов при последующем гидролитическом осаждении.

После фильтрации карбонатный раствор нагревали до 95–100°С, доводили pH раствора до 12 добавкой кристаллического NaOH. Щелочно-карбонатный раствор выдерживали при 95–100°С в течение 3 часов при перемешивании, а затем раствор отстаивали в течение 2 часов. Выделенный осадок отделяли от маточного раствора фильтрацией, тщательно промывали и сушили при температуре 100°С в течение 4 часов. Черновой концентрат, осаждённый из карбонатного раствора в соответствии с описанной выше методикой, содержал в масс. %: A1 – 0,05; Ca – 0,6; Fe – 0,15, Ti – 8,3 (TiO₂ – 13,9); Zr – 21,5 (ZrO₂ – 29,0); Hf – 0,9; Ta – 0,004; Nb – 0,002; V – 0,2; Ga – 0,01; Sc – 1,7 (Sc₂O₃ – 2,6); Y – 1,0; La – 0,01; Ce – 4,0; Pr – 0,01; Nd – 0,08; Sm – 0,03; Eu – 0,007; Gd – 0,07; Tb – 0,04; Dy – 0,1; Ho – 0,03; Er – 0,16; Tm – 0,03; Yb – 0,31; Lu – 0,06.

После отделения первого чернового концентрата, маточный карбонатно-щелочной раствор нагревали до 100–105°С доводили pH раствора до 12,5–13 добавкой NaOH и добавляли раствор цинката натрия. Щелочно-карбонатный раствор выдерживали при 100–105°С в течение 3 часов при перемешивании, а затем раствор отстаивали в течение 4 часов. Выделенный осадок отделяли от маточного раствора фильтрацией, тщательно промывали и сушили при температуре 100°С в течение 4 часов. Второй черновой концентрат, осаждённый из карбонатного раствора в соответствии с описанной выше методикой, содержал в масс. %: Al – 21,2; Ca – 4,6; Fe – 0,67, Ti – 2,8 (TiO₂ – 4,6); Zr – 6,8 (ZrO₂ – 9,2); Hf – 1,0; Ta – 0,2; Nb – 0,1; V – 0,46; Ga – 0,2; Sc – 3,1 (Sc₂O₃ – 4,8); Y – 4,6; La – 0,01; Ce – 4,0; Pr – 0,02; Nd – 0,07; Sm – 0,03; Eu – 0,01; Gd – 1,0; Tb – 0,08; Dy – 0,24; Ho – 0,1; Er – 0,61; Tm – 0,15; Yb – 1,4; Lu – 0,3.

Таким образом, показана возможность гидролитического выделения целевых металлов из Трилон Б карбонатных растворов, содержащих В черновой концентрат после карбонизационного выщелачивания КШ. Полученные на первой второй И сталии гидролитического осаждения черновые концентраты характеризуются различным содержанием Sc, P3Э, Ti, Zr и др. металлов. Первый концентрат обогащен по Ti и Zr, а второй концентрат по Sc и РЗЭ. Полученные в работе черновые концентраты, обогащенные по Ті, Zr, Sc и РЗЭ могут быть использованы в процессах дальнейшей гидрометаллургической переработки с целью получения индивидуальных соединений Sc, P3Э, Ti и Zr.

3.3.5 Выщелачивание иттрия, лантаноидов, титана и циркония из красного шлама водными растворами Na₂CO₃ и NaHCO₃ в условиях механической интенсификации

В случае использования металлических шаров ($D_{III} = 5-7$ мм) в процессе карбонизационного выщелачивания КШ, кинетические кривые в области 0–30 мин характеризуется высокой скоростью извлечения Y и Ln из твердой фазы КШ в карбонатный раствор. После 10–30 мин скорость процесса снижается, однако процесс выщелачивания для некоторых РЗЭ, Zr и Hf не прекращается полностью вплоть до 600–660 мин агитационного перемешивания пульпы КШ в присутствии металлических шаров. После 10–30 мин

перемешивания, как и в случае выщелачивания КШ без шаров в аналогичных условиях, наблюдается снижение извлечения La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, и Tb, рис. 65.

На рис. 65 представлены кинетические кривые выщелачивания Y и Ln из KШ 2,0M раствором Na₂CO₃ при 70°C, T: $\mathcal{K} = 1:10$ в присутствии металлических шаров и при корректировке pH карбонатного раствора газацией CO₂. Извлечение Y и Ln за 660 мин в данных условиях составило в масс. %: Y – 18,9; La – 0,02; Ce – 0,2; Pr – 0,4; Nd – 0,5; Sm – 1,1; Eu – 1,3; Gd – 1,8; Tb – 3,7; Dy – 9,5; Ho – 16; Er – 24,3; Tm – 28,2; Yb – 49,5; Lu – 35,4, рис. 65 и табл. П 47 приложения, а извлечение Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe составило 0,2%, 26,3%, 30,1%, 0,2%, 0,8%, 1,2%, и 0,1% соответственно, рис. 66 и табл. П 48 приложения.



Рисунок 65 – Кинетические кривые выщелачивания Sc и P3Э из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при 70°C, T:Ж = 1:10 в присутствии металлических шаров (D_Ш = 5–7 мм). Массовое отношение проба КШ : шары = 1:5.



Рисунок 66 – Кинетические кривые выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при 70°C, T:Ж = 1:10 в присутствии металлических шаров (D_Ш = 5–7 мм). Массовое отношение проба КШ : шары = 1:5. Барботаж газообразного CO₂ при *Q* = 0,9 л/мин в течение 20 мин

3.3.6 Выщелачивание иттрия, лантаноидов, титана и циркония водными растворами Na₂CO₃ и NaHCO₃ из образцов красного шлама после щелочной обработки

В случае корректировки pH карбонатного раствора при выщелачивании КШ после щелочной обработки за 180 мин извлечение P3Э составило в масс. %: Y – 28,1; La – 0,37; Ce – 13,9; Pr – 1,21; Nd – 2,67; Sm – 4,67; Eu – 6,01; Gd – 6,61; Tb – 9,5; Dy – 22,1; Ho – 21,8; Er – 35,1; Tm – 29,0; Yb – 38,5; Lu – 30,9, рис. 67 и табл. П 49 приложения.

Извлечение Ga, Zr, и Hf в карбонатный раствор за 180 мин составило 6,9%, 22,9%, и 32,7% соответственно, рис. 68 и табл. П 50 приложения. Извлечение макрокомпонентов КШ таких как Fe, Al, Ca, и Ti в карбонатный раствор за 180 мин составило 0,1%, 1,5%, 0,6%, и 0,4% соответственно, рис. 68 и табл. П 50 приложения.



Рисунок 67 – Кинетические кривые выщелачивания Sc и РЗЭ из КШ после щелочной обработки. Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0M Na₂CO₃, T:Ж = 1:10, 70°C. Корректировка pH – барботаж газообразного CO₂ при *Q* = 0,9 л/мин в течение 20 мин



Рисунок 68 – Кинетические кривые выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из KШ после щелочной обработки. Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0M Na₂CO₃, T: \mathcal{K} = 1:10, 70°C. Корректировка pH – барботаж газообразного CO₂ при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин
Кинетические кривые выщелачивания Al, Ca, и Ti проходят через максимум в районе 20– 30 мин рис. 68 и табл. П 50 приложения. Это указывает на протекание вторичных процессов осаждения с образованием новых малорастворимых фаз, образующих вторичные осадки, содержащие Al, Ca, и Ti. За 180 мин в карбонатном растворе происходит снижение концентрации Al с 200 мг/л до 40 мг/л, Ca с 60 мг/л до 30 мг/л, и Ti с 85 мг/л до 20 мг/л что соответствует снижению извлечения Al с 2,5% до 1,4%, Ca с 1,5% до 0,6%, и Ti с 1,5% до 0,4%.

В случае карбонизационного выщелачивания КШ после щелочной обработки в присутствии металлических шаров, извлечение РЗЭ за 660 мин составило в масс. %: Y – 28,7; La – 0,02; Ce – 0,3; Pr – 0,6; Nd – 0,9; Sm – 1,7; Eu – 2,4; Gd – 2,8; Tb – 7,5; Dy – 16,4; Ho – 21,3; Er – 37,1; Tm – 33,3; Yb – 43,1; Lu – 37,8, рис. 69, табл. П 51 приложения. Кинетические кривые выщелачивания Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y выходят на «плато» после 360–480 мин.



Рисунок 69 – Кинетические кривые выщелачивания Sc и РЗЭ из КШ после щелочной обработки в присутствии металлических шаров (D_Ш = 5–7 мм). Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0M Na₂CO₃, T:Ж = 1:10, массовое отношение проба КШ : шары = 1:5. Барботаж газообразного CO₂ при *Q* = 0,9 л/мин в течение 20 мин каждые 120 мин

Извлечение Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из KШ за 660 мин составило в масс. %: 1%, 45%, 42,9%, 0,1%, 1,3%, 0,7%, и 0,2% соответственно. Кинетические кривые выщелачивания Zr и Hf выходят на «плато» после 360–480 мин, рис. 70. Извлечение Al снижается с 1,3% до 0,1% после 30 мин выщелачивания. Для Ga и Ti также наблюдается снижение извлечения с повышением времени карбонизационного выщелачивания, табл. П 52 приложения.

Проведенные исследования процессов карбонизационного выщелачивания образца КШ после щелочного выделения алюминия, подтвердили возможность эффективного извлечения Sc, Y и Ln. Проведение предварительной щелочной обработки КШ практически не оказывает влияния на извлечение РЗЭ из КШ в процессе карбонизационного выщелачивания в установленных оптимальных условиях и режимах.



Рисунок 70 – Кинетические кривые выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из КШ после щелочной обработки в присутствии металлических шаров (D_Ш = 5–7 мм). Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0M Na₂CO₃, массовое отношение проба КШ : шары = 1:5. Барботаж газообразного CO₂ при *O* = 0,9 л/мин в течение 20 мин каждые 120 мин

Сводные данные по извлечению Sc, Y, Ln, Ti, Zr и др. металлов из исходного КШ и образца КШ после щелочной обработки, достигаемые за одну ступень выщелачивания для основных изученных в работе карбонатных и карбонатно-хлоридных систем представлены на рис. 71 и 72. Практически во всех случаях, извлечение Sc, Y, и ТРЗЭ выше по сравнению с ЛРЗЭ и СРЗЭ. Различие в достигаемых значениях извлечения Sc, Y, и Ln в первую очередь связано с различием устойчивости, склонности к гидролизу и растворимости соединений этих элементов в рассмотренных карбонатных и смешанных системах, что согласуется с литературными данными [207].

В присутствии добавок NaCl и органических комплексообразователей, например, таких как 8-оксихинолин и Трилон Б, происходит образование устойчивых растворимых соединений РЗЭ. Это приводит к стабилизации РЗЭ в карбонатных средах и снижению их вторичных потерь в результате гидролитических процессов. Аналогичный эффект, но в меньшей степени наблюдается для Zr и Hf. Таким образом, по-видимому, наибольший вклад в низкое извлечение РЗЭ, из КШ в процессах карбонизационного выщелачивания вносят процессы гидролиза карбонатных комплексов, к которым особенно склонны ЛРЗЭ и СРЗЭ при повышенной карбонатного Процесс ультразвуковой обработки температуре раствора. позволяет интенсифицировать процесс карбонизационного выщелачивания в основном Sc, Y, TP3Э из КШ и повысить их извлечение, в то время как извлечение ЛРЗЭ и СРЗЭ в данных условиях не превышает 5-6%.



Рисунок 71 – Извлечение Sc и РЗЭ из КШ (1–10) и КШ после щелочной обработки (11,12) за 120 мин выщелачивания в 2,0M NaCl (1); 2,0M Na₂CO₃ (2,4,5,8–12); 2,0M (NH₄)₂CO₃ (6,7) и 2,0M Na₂CO₃ - 1,0M NaCl (3), Т:Ж = 1:10, в присутствии 0,1M 8-оксихинолин (4); 0,1M Трилон Б (5); металлических шаров, D_Ш = 5–7 мм (8,9,12) с массовым отношением проба КШ : шары равным 1:5 (9,12) и 1:2 (8); УЗО, частота (*v*) = 22±1,65 кГц, интенсивность (*I*) = 10 Вт/см² (10) при 85°C (1,3), 75°C (2), 70°C (4,5,7–12), 50°C (6). Корректировка рН – барботаж газообразного CO₂ при расходе 0,9 л/мин в течение 20 мин



Рисунок 72 – Извлечение Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из КШ за 120 мин выщелачивания раствором 2,0M Na₂CO₃ (1–3,6–10); 2,0M (NH₄)₂CO₃ (4,5), T:Ж = 1:10, в присутствии 0,1M 8оксихинолин (2); 0,1M Трилон Б (3); металлических шаров, D_Ш = 5–7 мм (6,7,10) с массовым отношением проба КШ : шары равным 1:5 (7,10) и 1:2 (6); УЗО, $v = 22\pm1,65$ кГц, I = 10 Bт/см² (8) при 75°C (1), 70°C (2,3,5–10), 50°C (4). Корректировка рН – барботаж газообразного CO₂ при расходе 0,9 л/мин в течение 20 мин

111

На основании рассмотренных в работе кинетических закономерностей извлечения Sc, Y, Ln, Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe при выщелачивании КШ в карбонатных, бикарбонатных и смешанных карбонатно-хлоридных средах, могут быть сформулированы следующие выводы:

1. Извлечение скандия из КШ водными 0,1–1,0М растворами NaHCO₃ в области температур 20–90°С при Т:Ж = 1:10 за одну ступень не превышает 19,5–20%. Извлечение скандия из КШ водными 0,1–2,0М растворами Na₂CO₃ в области температур 20–90°С при Т:Ж = 1:10 за одну ступень не превышает 17–17,5%. Повышение концентрации Na₂CO₃, NaHCO₃ и температуры оказывает значительное влияние на увеличение извлечения скандия из КШ. При температурах выше 70°С в карбонатных и бикарбонатных растворах протекают гидролитические процессы, в результате которых концентрация скандия в растворах снижается и повышаются вторичные потери скандия.

2. Корректировка pH 2,0M раствора Na₂CO₃ до pH ~ 10 в условиях газовой карбонизации карбонатной пульпы KШ, позволяет значительно интенсифицировать процесс и повысить извлечение Sc из KШ за одну ступень до 40–45%. За три ступени выщелачивании KШ 2,0M раствором Na₂CO₃ при T: \mathcal{K} = 1:10 и 70°C с корректировкой pH до ~10, извлечение скандия без дополнительной интенсификации может достигать 57–58%. В установленных оптимальных условиях карбонизационного выщелачивания KШ за одну ступень (180 мин) совместно со скандием в карбонатный раствор извлекается 30% Y, 17–57% РЗЭ тяжелой группы –20% Hf и ~5% Ti. Извлечение РЗЭ легкой группы (La, Pr, Nd) не превышает 2–3%, РЗЭ средней группы (Sm, Eu, Gd) не превышает 5,5%. Пятикратный оборот карбонатного раствора позволяет концентрировать РЗЭ, Ti, и Zr в карбонатном растворе без снижения извлечения, и получать обогащенные по титану и скандию концентраты, которые могут быть использованы для получения индивидуальных соединений Sc, Ti и TP3Э. Различие в химическом поведении P3Э в процессах карбонизационного выщелачивания KШ, позволяет проводить селективное извлечение наиболее ценных и дорогостоящих P3Э тяжелой группы.

3. Применение добавок комплексообразователей 1,0M NaCl, 0,1M 8-оксихинолин, 0,1M Трилон Б в процессе карбонизационного выщелачивания КШ позволяет значительно повысить извлечение ЛРЗЭ и СРЗЭ, Ті, Zr и Hf. В отсутствие добавок комплексообразователей после 10–30 мин перемешивания в процессе карбонизационного выщелачивания КШ наблюдается снижение извлечения La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, и Tb связанное с низкой устойчивостью карбонатных комплексов этих металлов в растворах карбоната натрия при повышенных температурах.

4. Использовании 2,0М раствора (NH₄)₂CO₃ в процессе карбонизационного выщелачивания КШ характеризуется снижением извлечения РЗЭ и неустойчивостью аммиачно-карбонатных растворов при температурах выше 50°C. В аммиачно-карбонатных средах повышается извлечение Zr, Hf, и Ti из КШ.

5. Механическая интенсификация в случае кавитационного воздействия на суспензию КШ при ультразвуковой обработке в процессе карбонизационного выщелачивания позволяет сократить время процесса в ~2 раза, с 240 мин до 120–140 мин, при достижении 40–45%-го

извлечения скандия, только в случае корректировки pH карбонатного раствора газообразным CO₂. Интенсификация вторичных процессов при ультразвуковой обработке в карбонатных средах приводит к повышению вторичных потерь скандия. Механическая интенсификация в случае использования металлических шаров не позволяет повысить извлечение P3Э из КШ в процессах карбонизационного выщелачивания.

3.4 Математическая обработка кинетических кривых выщелачивания скандия из красного шлама в карбонатных и смешанных средах

В данной главе представлены результаты математического описания экспериментальных кинетических кривых, уравнениями формальной и гетерогенной кинетики. Практически для всех изученных карбонатных систем линеаризованные кинетические кривые распадаются на две, а в некоторых отдельных случаях на три линейных участка. Наиболее вероятной причиной линеаризованных в появления ИЗЛОМОВ на координатах кинетических vpавнений экспериментальных кривых в карбонатных средах является протекание вторичных процессов гидролиза карбонатных комплексов скандия и соосаждения или адсорбции, переведенного в карбонатный раствор скандия исходными и образующимися в процессе карбонизации новыми(вторичными) твердыми минеральными фазами КШ. В результате протекания гидролиза карбонатных соединений скандия в результате повышения температуры или в области 9<pH<10 карбонатного раствора происходит образование малорастворимых форм, которые в виде вторичных осадков выделяются в твердую фазу.

Для определения значений констант процесса карбонизационного скорости выщелачивания скандия из КШ при различных режимах и условиях, а также идентификации лимитирующей стадии процесса проводили математическое моделирование экспериментально полученных зависимостей величины степени извлечения скандия в раствор (α) от времени агитационного перемешивания кинетическими уравнениями, описывающими гетерогенные процессы: 1) уравнение Яндера: $(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})^2 = k\tau$; 2) уравнение Гинстлинга–Броунштейна: $1 - \left(\frac{2}{3}\right)\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k\tau$; 3) уравнение анти-Яндера: $\left((1 + \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1\right)^2 = k\tau$; 4) уравнение первого порядка: $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = k\tau$; 5) уравнение анти–Гинстлинга: $1 - \left(\frac{2}{3}\right)\alpha - (1+\alpha)^{\frac{2}{3}} = k\tau$; 6) уравнение сжимающейся сферы (Грея–Веддингтона): $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k\tau$; 7) уравнение Праута– Томпкинса: $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = k\tau$; 8) уравнение Колмогорова–Ерофеева: $\left(-\ln(1-\alpha)\right)^{\frac{1}{3}} = k(\tau-\tau_0)$; 9) уравнение экспоненциального закона: $\ln(\alpha) = k\tau$; 10) уравнение Кригера-Циглера: $(1 - 1)^{-1}$ $(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}\Big)^2 = k\tau;$ 11) уравнение Журавлева: $((1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1)^2 = k\tau;$ 12) уравнение сжимающегося цилиндра: $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = k\tau$; 13) уравнение сжимающегося куба: $1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = k\tau$; 13) $(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k\tau$; 14) уравнение Валенси: $(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha = k\tau$.

Перечисленные уравнения широко применяются для описания кинетики гетерогенных процессов в системах «твёрдое - газ». Однако многие допущения, которые были приняты при выводе этих уравнений, могут быть распространены и для гетерогенных систем «твёрдое жидкость». Применимость этих уравнений к системам «твёрдое - жидкость» может быть подтверждена адекватностью описания экспериментальных данных, которая зависит от степени линеаризации кинетических кривых в координатах соответствующего уравнения (анаморфозах). Проведённые расчёты показали, что некоторые из представленных уравнений действительно хорошо описывают экспериментальные кинетические кривые и могут быть использованы для расчёта констант скорости выщелачивания скандия из КШ водными растворами NaHCO₃ и Na₂CO₃ при различных условиях.

В представленных кинетических уравнениях применяется степень превращения твёрдого вещества (α), значение которой характеризует величину превращения твёрдого тела, а зависимость её от времени отражает скорость процесса. В условиях исследуемых карбонатных систем, степень превращения является степенью извлечения скандия в карбонатный раствор. Величину α (Sc) рассчитывали по формуле: α (Sc) = ($m_0 - m_\tau$)/ m_0 ; где: m_τ , Γ – масса скандия к моменту времени τ ; m_0 , Γ – исходная масса образца воздушно-сухого КШ; τ – время процесса. Массу скандия, перешедшего в карбонатный раствор в определённый момент времени τ рассчитывали по значению его концентрации в растворе.

При выборе подходящего кинетического уравнения обязательным условием его применимости считали линеаризацию аппроксимированной кривой (анаморфозы), построенной в его координатах. На основании более высоких величин коэффициентов корреляции линейных зависимостей в соответствующих координатах, было выбрано кинетическое уравнение Яндера.

3.4.1 Расчет величин констант скоростей выщелачивания скандия из красного шлама в карбонатных и смешанных средах

Анаморфозы, построенные в координатах уравнения Яндера, характеризующихся различными величинами тангенсов углов наклона, рис. 73 и 74. Наличие излома на линейных анаморфозах кинетических кривых свидетельствует об изменении в механизме выщелачивания скандия, описываемого предложенным уравнением. Изломы могут быть вызваны как началом протекания гидролитических процессов с участием карбонатных комплексов скандия с образованием малорастворимых форм, которые осаждаются в виде пленок на поверхности твёрдых частиц КШ, осложняя подвод реагента к поверхности реагирующих фаз, содержащих скандий, и приводя к замедлению скорости процесса, а также протеканием процессов соосаждения перешедшего карбонатный раствор в скандия. В исследуемых многокомпонентных гетерогенных системах в карбонатных и карбонатно-бикарбонатных средах при газовой карбонизации также протекает большое количество процессов с участием различных компонентов КШ, в результате которых также образуются малорастворимые продукты, осаждающиеся на поверхности частиц и приводящие к повышению диффузионного сопротивления.



Рисунок 73 – Анаморфозы координатах уравнения Яндера кинетических кривых выщелачивания скандия из КШ растворами NaHCO₃ (а) и Na₂CO₃ (б) при 70°C



Рисунок 74 – Анаморфозы в координатах уравнения Яндера кинетических кривых выщелачивания скандия из образцов КШ после щелочной обработки. Условия карбонатного выщелачивания: 2,0М Na₂CO₃ при 70°C, Т:Ж = 1:10. Барботаж газообразного CO₂ при *Q* = 0,9 л/мин в течение 180 мин

Значения констант скоростей, для исследованных в работе карбонатных и смешанных систем в случае выщелачивания исходного КШ представлены в сводной таблице 22, а в случае выщелачивания образа КШ после щелочного выделения алюминия в табл. 23.

Повышение концентрации NaHCO₃ с 0,1M до 1,0M и температуры с 25°C до 75°C приводит к повышению константы скорости для начального участка кинетической кривой на 3 порядка при этом извлечение скандия повышается с 0,1–0,2% до 19,5–19,8%. Время начального участка, характеризующегося положительным высоким значением константы скорости, в зависимости от условий выщелачивания составлял от 20 мин до 120 мин. В случае Na₂CO₃ повышение концентрации с 0,1M до 2,0M и температуры с 25°C до 90°C приводит к повышению константы скорости на 5 порядков, при этом извлечение скандия повышается с

0,02% до 14–17,5%. При корректировке pH 2,0M раствора Na₂CO₃ газообразным CO₂ наблюдается повышение константы скорости на порядок при этом извлечение скандия достигает 40–43%. Во всех случаях, когда концентрация NaHCO₃ и Na₂CO₃ в растворе составляла менее 1,0M и при температуре более 70°C, на анаморфозах наблюдается формирование перегибов и образование линейных участков, имеющих отрицательный угол наклона, что свидетельствует о смене механизма процесса, причиной которого являются вторичные гидролитические процессы.

При концентрациях Na₂CO₃ более 1,0М и температуре ≤70°С, при корректировке pH карбонатного раствора газообразным CO₂, а также в случае выщелачивания 2,0М (NH₄)₂CO₃ и в присутствии добавок 0,1М Трилон Б и 0,1М 8-оксихинолина, угол наклона второго линейного участка анаморфозы является положительным, что указывает на снижение скорости вторичных гидролитических процессов в этих условиях при карбонизационном выщелачивании КШ.

Ультразвуковая обработка в условиях карбонизационного выщелачивания КШ 2,0М раствором Na_2CO_3 при корректировке pH карбонатного раствора газообразным CO_2 приводит к повышению константы скорости на начальном участке кинетической кривой в 2 раза, что позволяет сократить время выщелачивания с 240 мин до 120 мин при достижении извлечения скандия равного 40–45%. В данных условиях анаморфоза характеризуется одним линейным участком практически во всем изученном временном интервале (0–120÷150 мин), рис. 75 (1).



Рисунок 75 – Анаморфоза в координатах уравнения Яндера кинетической кривой выщелачивания скандия из КШ. Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0М Na₂CO₃ при 70°C, T:Ж = 1:10. 1 – УЗО ($v = 22\pm1,65$ кГц, I = 10 Вт/см²). Барботаж газообразного CO₂ при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин; 2 – в присутствии металлических шаров (D_Ш = 5–7 мм). Массовое отношение проба КШ : шары = 1:5. Барботаж газообразного CO₂ при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин через каждые 120 мин Только после 120–150 мин наблюдается снижение скорости процесса, формирование экстремума и нисходящей ветви на кинетической кривой. В тоже время, в случае использования металлических шаров в процессе карбонизационного выщелачивания как КШ, так и КШ после щелочного выделения алюминия, анаморфоза линеаризуется одним участком во всем изученном временном интервале (0–660 мин), рис. 75 (2). При УЗО в отличие от металлических шаров происходит не только механическое воздействие на твердую фазу КШ, но и интенсификация химических реакции, в том числе и гидролитических процессов, что повидимому является основной причиной снижения извлечения скандия через 120–150 мин проведения процесса при УЗО.

При выводе уравнения Яндера, использованы следующие допущения: 1) реагируют сферические частицы одинакового размера, 2) процесс стационарен (уже образовался однородный слой твердого продукта), 3) диффузия протекает только в сторону центра частиц, 4) образования твердых растворов не происходит, 5) коэффициент диффузии постоянен, 6) толщина пленки продуктов реакции на поверхности твердого тела меняется по параболическому закону.

Проведенная математическая обработка экспериментальных кинетических данных, показала, что уравнение Яндера хорошо описывает кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ в карбонатных средах и может быть использовано для количественной оценки скорости протекания этого процесса при различных условиях.

Таблица 22 – Величины констант скоростей выщелачивания скандия из исходного КШ в карбонатных, бикарбонатных и смешанных средах при

α(Sc), % 13 2,4-2,5 9,2-9,5 13,5–13,9 17,0-17,5 19,5–19,8 ~0,01 0,15-0,2 0,25-0,3 0,3-0,32 0,35–0,4 0,5-0,8 1,0-1,3 1,0 ~0,01 ~0,021 ~0,025 ~0,051 ~0,073 0,25-0,3 0,3-0,35 0,39–0,4 0,45-0,47 0,50-0,54 1,5-1,75

2,5-2,75

3,5-3,7

5,8–5,9

8,1-8,2

Т.Ж -	- 1.10										
N⁰	Среда	T-pa, ℃	k_1 , мин ⁻¹	R_{I}	τ_0 - τ_{I} , МИН	<i>k</i> ₂ , мин ⁻¹	R_2	<i>т1</i> - <i>т2</i> , МИН	<i>k</i> ₃ , мин ⁻¹	R_3	<i>т</i> 2 - <i>т</i> 3, МИН
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		25	2,61.10-6	0,9065	0–30	9,4·10 ⁻⁸	0,9502	30-120	-5,9·10 ⁻⁹	0,995	120-360
		40	1,1.10-5	0,9916	0-120	-3,3.10-7	0,9428	120-360	—	_	—
1	1,0M NaHCO ₃	50	2,2.10-5	0,9866	0-120	-1,7·10 ⁻⁶	0,8892	120-360	_	_	_
		60	5,1.10-5	0,9917	0–60	1,6.10-5	0,9747	60-120	-1,8·10 ⁻⁶	0,9732	120-360
		70	8,1.10-5	0,9922	0–30	3,1.10-5	0,9884	30-120	-2,0.10-6	0,8896	120-360
		25	5,0.10-9	0,9475	0–30	$2,1\cdot 10^{-10}$	0,9478	30-120	_	_	_
		40	1,4.10-8	0,8908	0–30	9,3·10 ⁻¹⁰	0,8902	30-120	_	_	_
2	0,1M NaHCO ₃	50	2,4.10-8	0,9561	0–30	$-5,3\cdot10^{-10}$	0,8905	30-120	_	_	_
		60	4,7.10-8	0,8833	0–30	-7,7·10 ⁻⁹	0,9606	30-120	_	_	_
		70	7,0.10-8	0,9114	0–30	-1,4.10-8	0,9295	30-120	_	_	_
		25	3,4.10-7	0,949	0–20	1,4.10-8	0,9254	20-120	_	_	_
3	0,5M NaHCO ₃	50	9,6·10 ⁻⁷	0,9495	0–20	-1,1·10 ⁻⁷	0,9698	20-120	_	_	_
		70	8,3.10-6	0,9810	0–20	-6,0·10 ⁻⁸	0,9788	20-120	_	_	_
		20	1,3·10 ⁻¹⁰	0,9415	0-15	1,1.10 ⁻¹¹	0,9999	15-120	_	_	_
		40	$3,4\cdot10^{-10}$	0,9083	0-15	- 9,6·10 ⁻¹³	0,9122	15-120	_	_	_
4	0,1M Na ₂ CO ₃	50	5,3·10 ⁻¹⁰	0,9109	0-15	-1,6·10 ⁻¹³	0,9155	15-120	_	_	_
		60	2,2.10-9	0,8352	0-15	5,2·10 ⁻¹²	0,8865	15-120	—	—	—
		70	4,9·10 ⁻⁹	0,9565	0-15	-0,8·10 ⁻¹¹	0,8897	15-120	—	—	—
		20	5,8·10 ⁻⁸	0,8898	0-15	$-2,3\cdot10^{-10}$	0,9005	15-120	—	—	—
		40	1,1.10-7	0,7849	0-15	- 8,9·10 ⁻¹¹	0,9881	15-120	—	—	—
5	0,5M Na ₂ CO ₃	50	1,6.10-7	0,8877	0–15	$-2,1\cdot10^{-10}$	0,7625	15-120	—	_	-
		60	$15,5.10^{-7}$	0,9555	0–15	$7,3.10^{-10}$	0,7804	15-120	—	—	-
		70	$2,5\cdot 10^{-7}$	0,8184	0–15	-14,9·10 ⁻¹⁰	0,8978	15-120	—	—	—
		20	$8.5 \cdot 10^{-7}$	0 9741	0-30	$1.4 \cdot 10^{-7}$	0 9999	30 - 120	$3.2 \cdot 10^{-9}$	0.9112	120 - 360

40

50

60

70

1,0M Na₂CO₃

6

1,2.10-6

 $2,2.10^{-6}$

9,4.10-6

 $2,3.10^{-5}$

0,9778

0,9802

0,9107

0,8913

0-60

0-60

0-30

0-30

4,2.10-6

5,6.10-6

1,6.10-6

 $2,7.10^{-6}$

0,8639

0,8977

0,8967

0,9926

60-270

60-270

30-120

30-120

_

_

 $-4, 7.10^{-8}$

-3,2.10-6

_

_

0,9236

0,9154

_

_

120-360

120-360

Продо.	лжение таблицы 22											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
		20	1,2.10-5	0,9901	0-120	3,3.10-7	0,8965	120-360		_	—	10,5–11,0
		40	1,6.10-5	0,9547	0–90	8,9·10 ⁻⁷	0,8402	90–360		_	—	11,5–11,6
7	$2.0M N_{0.0}CO_{0.0}$	50	$2,7.10^{-5}$	0,8536	0–60	1,9·10 ⁻⁶	0,9150	60–360		—	—	12,5–12,8
/	2,0101 1Nd2CO3	60	5,3·10 ⁻⁵	0,9589	0-30	5,9·10 ⁻⁶	0,9117	30–120	$2,1.10^{-6}$	0,9828	120-360	14,0–14,2
		70	6,6.10-5	0,9433	0–30	7,3·10 ⁻⁶	0,9022	30–120	-8,3·10 ⁻⁷	0,8346	120-360	14,0–14,1
		90	1,0.10-4	0,8279	0–45	-6,4·10 ⁻⁶	0,9270	45-360	_	_	_	17,2–17,5
	2,0M Na ₂ CO ₃	25	8,9·10 ⁻⁷	0,9391	0-30	-2,4·10 ⁻⁷	0,9620	30-120	$-1,5\cdot10^{-8}$	0,9486	120-360	1,5–1,55
8	Барботаж	50	7,4.10-6	0,9631	0–30	-4,3.10-6	0,9479	30-120	-1,5.10-7	0,9352	120-360	5,5-6,0
0	$CO_2(\Gamma): Q = 0,9$	70	1,5.10-4	0,9038	0–30	-3,9.10-5	0,9802	30–120	-4,3·10 ⁻⁶	0,9597	120-360	24,4–24,5
	л/мин, 360 мин.	90	6,2.10-4	0,9247	0-30	-4,5.10-4	0,9288	30-120	- 1,1·10 ⁻⁵	0,9900	120-360	39,0–39,5
9	1,0М NaHCO ₃ Барботаж CO ₂ (г): <i>Q</i> = 0,9 л/мин, 360 мин.	70	2,1.10-6	0,9790	0–25	-2,7·10 ⁻⁷	0,8896	25–180	-3,9·10 ⁻⁸	0,9404	180–360	2,0–2,1
10	2,0M Na ₂ CO ₃ Барботаж CO ₂ (г): <i>Q</i> = 0,9 л/мин, 20 мин.	70	1,2.10-4	0,993	0–240	-3,1·10 ⁻⁵	0,9999	240–360	_	_	_	40–43
11	2,0M Na ₂ CO ₃ 0,5M NaCl	70	4,7.10-5	0,9666	0–25	4,7.10-6	0,8366	25–180	-4,2.10-6	0,8815	180–360	12–13
12	2,0M Na ₂ CO ₃ 1,0M NaCl	70	4,9.10-5	0,8911	0–30	1,2.10-6	0,9967	30–120	-1,5.10-6	0,8616	120–360	13–14
13	2,0M Na ₂ CO ₃ 1,0M NaCl. Барботаж CO ₂ (г): <i>Q</i> = 0,9 л/мин, 20 мин.	70	1,4.10-4	0,8587	0–45	-6,3·10 ⁻⁵	0,9888	45–90	-8,9·10 ⁻⁷	0,9612	90–360	19–20
1.4	2,0M (NH4)2CO3 Барботаж	50	1,0.10-4	0,9632	0–90	8,0.10-6	0,7602	90–180	_	-	_	24–25
14	СО ₂ (г): <i>Q</i> = 0,9 л/мин, 20 мин.	70	1,1.10-4	0,7836	0–60	5,1.10-6	0,8626	60–180	_	_	_	20–21
L		•							·			

Продо.	лжение таблицы 22											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
15	2,0M Na ₂ CO ₃ 0,1M 8- оксихинолин Барботаж CO ₂ (г): <i>Q</i> = 0,9 л/мин, 20 мин.	70	2,1.10-4	0,7808	0–60	4,8·10 ⁻⁵	0,9605	60–180	_	_	_	33–34
16	2,0M Na ₂ CO ₃ 0,1M Трилон Б Барботаж CO ₂ (г): <i>Q</i> = 0,9 л/мин, 20 мин.	70	4,6.10-4	0,9743	0–60	4,1·10 ⁻⁵	0,9878	60–180	_	_	_	39–41
		20	4,2.10-6	0,9655	0–15	-3,1·10 ⁻⁷	0,8242	15-60	_	_	-	2,0–2,3
	1.0M No.CO.	40	1,1.10-5	0,9911		-1,2·10 ⁻⁷	0,7677		_	—	-	2,40–2,45
17		50	2,2.10-5	0,9523		-1,8·10 ⁻⁶	0,9907		_	—	-	2,8–2,9
	3.30	60	2,4.10-5	0,9541	0–7	-1,2.10-6	0,9696	7–60		_	-	3,3–3,4
		70	4,6.10-5	0,9799		-2,1·10 ⁻⁶	0,9675		—	—	_	4,0-4,1
		20	6,3·10 ⁻⁶	0,9662		1,1.10-6	0,9772		—	—	_	2,5–2,7
	2.0M No.CO.	40	3,7.10-5	0,9222		-1,5·10 ⁻⁷	0,9888		_	_	_	4,4–4,5
18		50	1,2.10-4	0,9002	0.10	-5,7·10 ⁻⁶	0,9488	10 60	_	_	_	6,5–6,9
	330	60	1,6.10-4	0,9667	0-10	-5,8.10-6	0,9239	10-00	_	-	-	9,0–9,2
		70	1,5.10-4	0,9665		-2,0.10-5	0,9998		_	-	-	11,7–11,9
		20	1,3.10-6	0,8818	0-15	$-2,1\cdot10^{-7}$	0,9140	15–60	—	-	-	0,9–1,0
	1 OM NAUCO	40	6,1·10 ⁻⁶	0,9188		-4,4·10 ⁻⁷	0,9598		_	-	_	2,0–2,2
19		50	1,0.10-5	0,9404	0.10	-4,8·10 ⁻⁷	0,9273	10 60	_	-	-	2,5–2,7
18	3.20	60	$2,5.10^{-5}$	0,8995	0-10	4,4.10-6	0,9350	10-00	_	-	-	4,3–4,4
		70	4,9·10 ⁻⁵	0,9471		2,7.10-6	0,9828		_	_	-	6,5–6,7
20	2,0M Na ₂ CO ₃ УЗО Барботаж СО ₂ (г): <i>Q</i> = 0,9 л/мин, 20 мин.	25	2,3.10-6	0,9872	0–75	6,0.10-6	0,9747	75–180	_	_	_	8,0-8,1

Продо.	лжение таблицы 22											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
22	2,0M Na ₂ CO ₃ 1,0M NaCl УЗО	70	3,2.10-4	0,9501	0–15	1,1.10-5	0,9522	15–60	_	_	_	19,5–20,0
23	2,0M Na ₂ CO ₃ 1,0M NaCl, УЗО Барботаж СО ₂ (г): <i>Q</i> = 0,9 л/мин, 20 мин.	70	3,0.10-4	0,9874	0–90	2,3.10-5	0,8123	90–180	_	_	_	40,0–42,0
24	2,0M Na ₂ CO ₃ УЗО Барботаж СО ₂ (г): <i>Q</i> = 0,9 л/мин, 20 мин.	70	2,8.10-4	0,9331	0–90	5,3.10-5	0,8367	90–180	_	_	_	43,0-44,0
	2,0M Na ₂ CO ₃	20	$2,8.10^{-6}$	0,9901	0–60	_	_	—	—	-	—	3,5–3,8
	УЗО	40	1,3.10-5	0,9926	0–20	3,2.10-5	0,9978	20-60	—	-	—	9,0–11,0
25	Барботаж	50	1,9.10-5	0,9321	0–15	4,7·10 ⁻⁵	0,9891	15-60	—	_	—	12,0–13,0
	CO ₂ (Γ): $Q = 0,9$	60	5,9·10 ⁻⁵	0,9824	0–30	5,9·10 ⁻⁵	0,9962	30-60	—	_	—	25,0
	л/мин, 60 мин.	70	9,9·10 ⁻⁵	0,9899	0-15	3,1.10-4	0,9994	15-60	—	_	—	32,5
26	2,0M Na ₂ CO ₃ Металлические шары Барботаж CO ₂ (г): <i>Q</i> = 0,9 л/мин, 20 мин кажлые 120 мин	70	3,0.10-5	0,9873	0–660	_	_	_	_	_	_	36,5

В опытах с УЗО, условия обработки: $v = 22\pm 1,65$ кГц, I = 10 Вт/см².

Таблица 23 – Величины констант скоростей выщелачивания скандия из КШ после щелочного извлечения алюминия в карбонатных, бикарбонатных и смешанных средах при Т:Ж = 1:10.

N⁰	Среда	T-pa,, °C	k_1 , мин ⁻¹	R_{I}	<i>т</i> ₀ - <i>т</i> ₁ , МИН	<i>k</i> ₂ , мин ⁻¹	R_2	<i>т1</i> - <i>т</i> _{2,} МИН	$\alpha(Sc), \%$
1	2,0M Na ₂ CO ₃	70	2,4.10-4	0,9602	0–45	8,6·10 ⁻⁶	0,8660	45-120	26,5–27,0
2	1,0M Na ₂ CO ₃	70	1,5.10-5	0,9902	0-120	_	-	-	11,5–11,9
3	1,0M NaHCO ₃	70	4,9.10-5	0,9999	0-5	$-2,2.10^{-6}$	0,9093	5-120	4,5–4,7
		25	5,9·10 ⁻⁶	0,9932	0–30	-8,5·10 ⁻⁷	0,8959	30–180	3,5–3,9
	$2.0 \mathrm{M} \mathrm{N}_{2}$ CO	40	1,0.10-5	0,9929		$-2,4.10^{-6}$	0,8568		6,2–6,3
4	2,0M Na2CO3	50	2,0.10-5	0,9630	0.45	-6,0·10 ⁻⁶	0,8202	45 190	9,5
	Бароотаж CO ₂ (г). $Q = 0,9$ л/мин, 180 мин.	60	3,6.10-5	0,9979	0-43	-9,4·10 ⁻⁶	0,8367	43-180	11,5–11,7
		70	5,8.10-5	0,9787		-1,4·10 ⁻⁵	0,8538		13,7–13,7
5	2,0M Na ₂ CO ₃ УЗО Барботаж CO ₂ (г): <i>О</i> = 0,9 л/мин, 60 мин.	50	1,2.10-4	0,9728	0–60	_	_	_	25
6	2,0М Na ₂ CO ₃ УЗО Барботаж CO ₂ (г): <i>Q</i> = 0,9 л/мин, 60 мин.	70	2,9.10-6	0,9466	0–7	2,0.10-5	0,9770	7–60	9,5
7	2,0М Na ₂ CO ₃ Металлические шары Барботаж CO ₂ (г): <i>Q</i> = 0,9 л/мин, 20 мин каждые 120 мин	70	5,0·10 ⁻⁵	0,9867	0–660	_	_	_	42,9

Условия предварительной ш	елочной обработки К	КШ: 2 ступени, 4,0М №	JaOH при 100°С в течение 12	0 мин
	· .	, , , ,		

В опытах с УЗО, условия обработки: $v = 22\pm 1,65$ кГц, I = 10 Вт/см².

3.4.2 Расчет величины кажущейся энергии активации процесса выщелачивания скандия из КШ в карбонатных системах

Расчетные данные значений кажущейся энергии активации (E_{app}) процесса выщелачивания Sc из KШ для большинства изученных в работе карбонатных систем представлены в сводной табл. 24. Расчет E_{app} проводили на основании величины тангенса угла наклона прямой построенной в координатах lnk_1 от 1/T, рис. 76.



Рисунок 76 – Линейная зависимость в координатах lnk от 1/Т для определения величины кажущейся энергии активации.

Выщелачивание исходного КШ 1,0М раствором NaHCO₃ при ТЖ = 1:10

№ п.п.	Система	T-pa, °C	Т, К	1/T	k_{l}	$\ln k_1$	$E_{ m app},$ кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7	8
		25	298,15	0,0034	5,0.10-9	-19,1138	
		40	313,15	0,0032	1,4.10-8	-18,0560	
1	0,1M NaHCO3	50	323,15	0,0031	2,4.10-8	-17,5536	50,30
		60	333,15	0,0030	4,7.10-8	-16,8668	
		70	343,15	0,0029	7,0.10-8	-16,4805	
		20	293,15	0,0034	3,4.10-7	-14,9062	
2	0,5M NaHCO3	50	323,15	0,0031	9,6·10 ⁻⁷	-13,8605	16,51
		70	343,15	0,0029	8,3.10-7	-14,0030	
		25	298,15	0,0034	2,6.10-6	-12,8562	
		40	313,15	0,0032	1,1.10-5	-11,4086	
3	1,0M NaHCO ₃	50	323,15	0,0031	2,2.10-5	-10,7382	65,53
		60	333,15	0,0030	5,1.10-5	-9,8916	
		70	343,15	0,0029	8,1.10-5	-9,4248	
		20	293,15	0,0034	1,3.10-10	-22,8027	
		40	313,15	0,0032	3,4.10-10	-21,8021	
4		50	323,15	0,0031	5,3.10-10	-21,3581	61 16
т	0,1M Na2CO3	60	333,15	0,0030	2,2.10-9	-19,9485	01,10
		70	343,15	0,0029	4,9·10 ⁻⁹	-19,1361	

Таблица 24 – Расчет значений кажущейся энергии активации процесса выщелачивания скандия из образцов КШ растворами NaHCO3 и Na2CO3

Продоля	кение таблицы 24						
1	2	3	4	5	6	7	8
		20	293,15	0,0034	5,8.10-8	-12,0663	
		40	313,15	0,0032	1,1.10-7	-11,4360	
5	0,5M Na ₂ CO ₃	50	323,15	0,0031	1,6.10-7	-11,0747	23,13
		60	333,15	0,0030	1,6.10-7	-11,0747	
		70	343,15	0,0029	2,5.10-7	-10,6047	
		20	293,15	0,0034	8,5.10-7	-13,9804	
		40	313,15	0,0032	1,2.10-6	-13,5940	
6	6 1,0M Na ₂ CO ₃	50	323,15	0,0031	2,2.10-6	-13,0203	55,22
		60	333,15	0,0030	9,4.10-6	-11,5704	
		70	343,15	0,0029	2,3.10-5	-10,7007	
		20	293,15	0,0034	1,2.10-5	-11,3559	
		40	313,15	0,0032	1,6.10-5	-11,0429	
7	2.0M N ₂₂ CO ₂	50	323,15	0,0031	2,7.10-5	-10,5308	20.17
/	2,01011102/03	60	333,15	0,0030	5,3.10-5	-9,8471	30,17
		70	343,15	0,0029	6,6.10-5	-9,6228	
		90	363,15	0,0027	1,0.10-4	-9,1798	
	2 0M Na2CO2	25	298,15	0,0034	8,9.10-7	-13,9343	
8	Барботаж СО ₂ (г):	50	323,15	0,0031	74,49.10-6	-11,8074	04.02
0	Q = 0,9 л/мин,	70	343,15	0,0029	1,5.10-4	-8,8278	94,02
	360 мин.	90	363,15	0,0028	6,2.10-4	-7,3921	

Продолж	кение таблицы 24							
1	2	3	4	5	6	7	8	
		20	293,15	0,0034	4,2.10-6	-12,3733		
	1 OM No. CO.	40	313,15	0,0032	1,1.10-5	-11,4176		
9		50	323,15	0,0031	2,2.10-5	-10,7109	38,89	
	y 30	60	333,15	0,0030	2,4.10-5	-10,6543		
		70	343,15	0,0029	4,6.10-5	-9,9804		
		20	293,15	0,0034	6,3·10 ⁻⁶	-11,9702		
	2.0M No.CO.	40	313,15	0,0032	3,7·10 ⁻⁵	-10,1941		
10	2,01v1 Na2CO3	50	323,15	0,0031	1,2.10-4	-9,0099	57,26	
	3 30	y 30	60	333,15	0,0030	1,6.10-4	-8,7347	
		70	343,15	0,0029	1,5.10-4	-8,8011		
		20	293,15	0,0034	1,3.10-6	-13,5609		
	1 OM NoHCO	40	313,15	0,0032	6,1·10 ⁻⁶	-12,0007		
11	V20	50	323,15	0,0031	1,0.10-5	-11,4766	64,40	
	3 30	60	333,15	0,0030	2,5·10 ⁻⁵	-10,5867		
		70	343,15	0,0029	4,9.10-5	-9,9239		

В опытах с УЗО, условия обработки: $v = 22\pm 1,65$ кГц, I = 10 Вт/см².

Таблица 25 – Расчет значений кажущейся энергии активации процесса выщелачивания скандия из КШ после щелочной обработки водными растворами NaHCO₃ и Na₂CO₃. Условия щелочной обработки: 2 ступени, 4,0М NaOH при 100°C, Т:Ж = 1:5 в течение 120 мин

№ п.п.	Система	t, °C	Т, К	1/T	k_1	$\ln k_I$	<i>Е</i> _{арр} , кДж/моль
1	2,0М Na ₂ CO ₃ Барботаж CO ₂ (г): <i>Q</i> = 0,9 л/мин, 180 мин.	25	293,15	0,0034	5,9·10 ⁻⁶	-12,0457	
		40	313,15	5 0,0032 1,0-	1,0.10-5	-11,4766	
		50	323,15	0,0031	$2,0.10^{-5}$	-10,8103	39,16
		60	333,15	0,0030	3,6.10-5	-10,2265	1
		70	343,15	0,0029	5,8.10-5	-9,7601	

3.5 Гидролитическое осаждение алюминия, скандия и РЗЭ из щелочно-карбонатных растворов при переработке красных шламов

При карбонатном выщелачивании Sc из KШ в присутствии CO₂ его извлечение в раствор сначала повышается, проходит через максимум, а затем медленно или быстро, в зависимости от условий, падает в результате протекания процессов вторичного осадкообразования, раздел 3.2. Как было установлено в работах [186,216], вторичное осадкообразование в таких системах обусловлено гидролитическим осаждением АІ и соосаждения с алюминием скандия из карбонатно-щелочных растворов при барботаже через них СО₂. В работе [79] высказано предположение о возможности образования в смешанных карбонатно-щелочных растворах Al и Sc как индивидуальных, так и гетерополиядерных соединений Al и Sc под действием протона угольной кислоты. Для подтверждения такого механизма образования вторичных осадков в процессе газификации карбонатного выщелачивания Sc из KШ углекислым газом были дополнительные исследования идентификации образующихся проведены по гетерополиядерных соединений Al и Sc.

3.5.1. Гидролитическое осаждение алюминия, скандия и РЗЭ при сатурации углекислым газом

На первом этапе были более подробно изучены условия соосаждения Al и Sc из смешанных карбонатно-щелочных растворов при их сатурации CO₂. Для этого использовали Al-содержащий раствор, полученный растворением металлического гранулированного алюминия в 0,25М растворе NaOH. Смешанный алюминий-скандиевый щелочно-карбонатный раствор готовили смешением щелочного раствора Al с карбонатным раствором Sc. Последний получали растворением свежеосажденного из водного раствора Sc(NO₃)₃ гидроксида скандия в 0,5М Na₂CO₃. Смешанный щелочно-карбонатный раствор, содержащий 0,57 гАl/л и 0,72 гSc/л, использовали в дальнейших экспериментах. Ранее было показано [2], что при барботаже CO₂ с расходом газового потока 0,9 л/мин через слой щелочного Аl-содержащего раствора происходит образование малорастворимого давсонита. В случае барботажа СО₂ через смешанный щелочно-карбонатный раствор, содержащий 0,57 гА1/л и 0,72 гSc/л, равновесная концентрация Al после выпадения осадка составила 0,25 г/л, а Sc ~0,1 г/л. Это соответствует извлечению в осадок: Al ~77%, Sc ~86%. Необходимо отметить, что выделение Sc из карбонатного раствора в осадок при карбонизации происходит только в присутствии Al. При газовой карбонизации индивидуального карбонатного раствора Sc(III) при равных условиях и режимах процесса, образование вторичного осадка не происходит.

Карбонизацию смешанного Al/Sc-содержащего карбонатного раствора проводили при избыточном давлении CO₂ в стальном автоклаве. Кинетические кривые осаждения Al и Sc из карбонатно-щелочного раствора, содержащего 0,6 гAl/л и 0,4 гSc/л при избыточном давлении CO₂ представлены на рис. 77 и в табл. П 53, П 54 приложения.



Рисунок 77 – Кинетические кривые осаждения алюминия (а) и скандия (б) из карбонатнощелочного раствора при избыточном давлении CO₂ в стальном автоклаве при 20±2°C. Состав исходного раствора: 0,6 гА1/л и 0,4 гSc/л. Избыточное давление *p*(CO₂)_{ИЗБ} в атм: 1 – 0,125; 2 – 0,5; 2 – 0,75

Проведение карбонизации в стальном автоклаве при избыточном давлении CO₂, позволяет за меньшее время достигать равнозначных равновесных концентраций Sc(III) в растворах по сравнению с условиями барботажа. За 5 мин карбонизации концентрация Sc(III) в карбонатном растворе снижалась с 0,4 г/л до 0,04–0,05 г/л, что соответствовало ~90% выделения Sc в осадок. При барботаже CO₂ время достижения равновесной концентрации Sc(III) составляло 40–50 мин [2]. Для Al выделение в осадок в условиях проведенных экспериментов составило ~ 89%.

Таким образом, в случае проведения карбонизации при избыточном давлении CO₂, в отличие от барботажа, протекает более полное и быстрое выделение Al и Sc из смешанных карбонатно-щелочных растворов в осадок, что может быть связано с повышением концентрации H₂CO₃ в автоклавных условиях.

Методом РФА ранее было установлено [2], что образующиеся в условиях барботажа CO₂ при потоке 0,5 л/мин в течение 60 мин через смешанные карбонатно-щелочные растворы, содержащие 0,6 гAl/л и 0,71 гSc/л, гидролитические осадки, содержали фазы: AlO(OH), ScOOH, Al₅(CO₃)₃(OH)₁₃·xH₂O, и NaAlCO₃(OH)₂. На степень аморфизации фаз в гидролитических осадках могут оказывать условия и режим карбонизации. Непрерывный барботаж CO₂ через слой смешанного карбонатно-щелочного раствора Al и Sc, приводит к получению преимущественно ретгеноаморфных осадков, идентификация которых методом РФА затруднена. При повышении скорости подачи CO₂, температуры среды и в случае организации карбонизации при избыточном давлении CO₂ в стальном автоклаве, гидролитические осадки Al и Sc содержали меньшее количество аморфной составляющей.

В случае карбонизации карбонатного раствора, содержащего 0,7 гАl/л и 0,35 гYb/л при барботаже CO₂ при потоке 0,9 л/мин в течение 120 мин, полученный гидролитический осадок, согласно данным РФА, содержал YbOOH, Yb₆(OH)₄(CO₃)₇, Yb₁₂O₇(CO₃)₆(OH)₁₀, NaAlCO₃(OH)₂,

Na₃H(CO₃)₂·2H₂O, и Na₂CO₃ рис. 78. В случае карбонизации карбонатного раствора, содержащего 0,7 гAl/л и 0,18 гY/л при аналогичных условиях, гидролитический осадок содержал фазы YOOH, Y(OH)(CO₃), NaAlCO₃(OH)₂, а также NaHCO₃ и Na₃H(CO₃)₂(H₂O)₂, рис. 79.



Рисунок 78 – РФА гидролитического осадка алюминия и иттербия, полученного карбонизацией карбонатного раствора, содержащего 0,7 гАl/л и 0,35 гYb/л. Условия карбонизации: барботаж CO₂ при расходе 0,9 л/мин в течение 60 мин



Рисунок 79 – РФА гидролитического осадка алюминия и иттрия, полученного карбонизацией карбонатного раствора, содержащего 0,7 гАl/л и 0,18 гY/л. Условия карбонизации: барботаж CO₂ при расходе 0,9 л/мин в течение 60 мин

Рентгенограммы, гидролитических осадков характеризуются дифракционными пиками, в случае Al/Sc смешанного осадка при угле 2θ равному 23° [2], в случае Al/Yb смешанного осадка при углах 2θ равных $9,5^{\circ}$, 18° , 24° , $27,5^{\circ}$, 36° в случае Al/Y смешанного осадка при углах 2θ равных $10,5^{\circ}$, 57° , $60,5^{\circ}$, $62,5^{\circ}$ которые не удалось идентифицировать с использованием кристаллографической базы PDF-2/2010. Не идентифицированные дифракционные пики могут принадлежать к гетероядерным полимерным карбонатным соединениям Al и Sc/Yb/Y, образование которых может катализировать протон угольной кислоты [2]. В таких соединениях атомы Al и Sc/Yb/Y соединены через атом кислорода: -Sc(Yb,Y)-O-Al-. Отсутствие в кристаллографической базе данных о структурах таких соединений не позволило полностью провести интерпретацию данных РФА.

Таким образом, полученные в процессе карбонизации гидролитические осадки согласно данным РФА представляют собой смесь индивидуальных соединений алюминия, скандия и РЗЭ. Не идентифицированные дифракционные пики отнесены к образованию новых фаз, в том числе гетероядерным соединениям.

3.5.2 Определение состава смешанных карбонатных осадков алюминия и скандия после карбонизации

Полученные карбонатные осадки были исследованы методом РФлА. На рис. 79, рис. П 14 приложения и табл. 26 представлены результаты РФлА вторичного смешанного карбонатного осадка Al и Sc, полученного в процессе карбонизации карбонатного раствора, содержащего 0,6 гAl/л и 0,4 гSc/л, в стальном автоклаве под избыточным давлением CO₂ равным 5 атм в течение 60 мин.



Рисунок 79 – ЭДС карбонатного осадка, полученного при карбонизации карбонатного раствора, содержащего 0,6 гАl/л и 0,4 гSc/л в стальном автоклаве под избыточным давлением CO₂ равным 5 атм в течение 60 мин

Сп	ектр	C	0	Na	Al	Sc	Сумма
1	Bec. %	10,80	62,05	17,02	8,74	1,39	100
1	Ат. %	15,30	66,04	12,61	5,52	0,53	100
2	Bec. %	10,93	62,18	15,80	9,28	1,81	100
Δ	Ат. %	15,51	66,23	11,71	5,86	0,69	100
2	Bec. %	11,38	61,53	15,80	9,60	1,69	100
5	Ат. %	16,13	65,47	11,70	6,06	0,64	100
Cn	Bec. %	11,09	61,86	16,41	9,17	1,60	
Cp.	Ат. %	15,72	65,85	12,16	5,79	0,61	_

Таблица 26 – Элементный состав карбонатного осадка, полученного при карбонизации карбонатного раствора, содержащего 0,6 гАl/л и 0,4 гSc/л в стальном автоклаве под избыточным давлением CO₂ равным 5 атм в течение 60 мин

Проведение карбонизации при барботаже CO₂ через карбонатный смешанный раствор Al и Sc, также приводит к выделению из раствора Al и Sc в виде смешанных карбонатных осадков. Результаты РФлА такого осадка представлен на рис. 80, рис. П 15 приложения, и табл. 27.



Рисунок 80 – ЭДС карбонатного осадка, полученного при барботаже CO₂ через карбонатный раствор, содержащий 0,6 гAl/л и 0,4 гSc/л при Q = 0,9 л/мин в течение 60 мин

Таблица 27 – Элементный состав карбонатного осадка, полученного при барботаже СО2 чер	рез
карбонатный раствор, содержащий 0,6 гAl/л и 0,4 гSc/л при $Q = 0,9$ л/мин в течение 60 мин	

Спектр		С	0	Na	Al	Sc	Сумма
1	Bec. %	11,49	60,68	15,22	10,50	2,11	100
1	Ат. %	16,37	64,86	11,32	6,66	0,80	100
2	Bec. %	10,63	62,06	15,67	9,81	1,83	100
Δ	Ат. %	15,13	66,31	11,65	6,21	0,70	100
3	Bec. %	9,23	61,67	15,55	11,25	2,30	100
	Ат. %	13,33	66,83	11,72	7,23	0,89	100
Cp.	Bec. %	10,36	61,37	15,45	10,53	2,07	_
	Ат. %	14,85	65,85	11,52	6,72	0,80	-

Анализ табл. 26 и 27 показал, что на один атом Sc в осадке, полученном в автоклавном режиме, приходится в среднем 9,6 атомов Al, а в осадке, полученном при барботаже $CO_2 - 8,5$ атомов Al. Эти данные подтверждают большую глубину соосаждения Sc в автоклавном процессе вследствие образования большей концентрации H₂CO₃ в такой системе. С другой стороны, атомные соотношения C : Al = 2,2, O : Al = 9,9, Na : Al = 1,7 значительно превышают таковые для давсонита NaAlCO₃(OH)₂, что также указывает на вхождение Al в гетерополиядерные структуры, образующиеся по схеме:

$$=Al - OH + HO - Sc = \rightarrow = Al - O - Sc = + H_2O$$
(41)

для гетерополиядерной структуры или гомополиядерной структуры:

$$=Al - OH + HO - Al = \rightarrow = Al - O - Al = + H_2O$$

$$(42)$$

В таких структурах за счет концевых карбонатных групп и удвоения заряда соответствующие атомные соотношения повышаются приблизительно в два раза. Таким образом, полученные данные косвенно подтверждают возможность протекания полимеризационных превращений в изученных системах.

Необходимо отметить, что аналогичные результаты были получены для смешанных растворов Al с некоторыми РЗЭ, в частности: Al и Y, Al и Yb, растворимость РЗЭ в которых значительно выше, чем у Sc и ЛРЗЭ. Также как индивидуальные карбонатные растворы скандия, индивидуальные растворы Y и Yb устойчивы при барботаже CO₂. Однако в присутствии Al наблюдается образование смешанных осадков, в которых содержание Y и Yb выше, чем для осадков Al и Sc, табл. 28 и 29.

Таблица 28 – Элементный состав карбонатного осадка, полученного при барботаже CO₂ через карбонатный раствор, содержащий 0,7 гAl/л и 0,18 гY/л при Q = 0,9 л/мин в течение 60 мин

Элемент	С	0	Na	Al	Y	Сумма
Bec. %	2,03	65,01	7,28	23,38	2,3	100
Ат. %	2,98	75,04	5,39	15,79	0,8	100

Таблица 29 – Элементный состав карбонатного осадка, полученного при барботаже CO₂ через карбонатный раствор, содержащий 0,7 гAl/л и 0,35 гYb/л при Q = 0,9 л/мин в течение 60 мин

Элемент	С	0	Na	Al	Yb	Сумма
Bec. %	15,59	55,17	7,07	12,07	10,1	100
Ат. %	22,55	59,9	5,23	7,77	4,55	100

3.5.3 ИК-спектры карбонатных осадков алюминия и скандия, полученных карбонизацией карбонатно-щелочного раствора

На рис. 81 представлены ИК-спектры в области 4000–400 см⁻¹ свежеосажденных осадков индивидуальных и смешанных соединений Al и Sc, полученных при карбонизации карбонатных или щелочных смешанных растворов, а в табл. 55 П приложения приведены отнесения соответствующих полос поглощения.



Рисунок 81 – ИК-спектры карбонатных осадков алюминия и скандия. 1 – Аl-содержащий осадок, полученный при карбонизации щелочного алюминатного раствора. Условия карбонизации: расход CO₂ – 0,9 л/мин, время барботажа – 60 мин, температура – 20±2°C. Содержание алюминия в исходном растворе 1,0 г/л; **2** – Sc-содержащий осадок, осажденный из карбонатно раствора, содержащего 0,4 гSc/л при добавлении 1,0M NaOH; **3** – осадок получен при барботаже CO₂ через карбонатно-щелочной раствор, содержащий 0,6 гAl/л и 0,4 гSc/л. Условия карбонизации: расход CO₂ – 0,9 л/мин, время барботажа – 60 мин, температура – 20±2°C; **4** – осадок получен при насыщении CO₂ карбонатно-щелочного раствора, содержащего 0,6 гAl/л и 0,4 гSc/л при избыточном давлении в стальном автоклаве. Условия карбонизации: *p*(CO₂)_{изБ} – 5 атм, время карбонизации – 60 мин, температура – 20±2°C

При отнесении полос поглощения в ИК- спектрах осадков использовали данные, представленные в работах [197,217]. В ИК-спектре, рис. 81, спектр 1, свежеосажденного давсонита Na[Al(CO₃)(OH)₂]·nH₂O, полосы поглощения $v_1 = 1431$ см⁻¹ и $v_2 = 1083$ см⁻¹ отнесены к валентным колебаниям CO₃²⁻ иона, входящего в состав комплексного соединения алюминия.

К ним же относится полоса поглощения деформационных колебаний O – C – O $v_3 \sim 670-680$ см⁻¹, которая в спектре 1 входит в состав широкой и сильной полосы 571 см⁻¹. Проявление в ИКспектре полосы поглощения $v_5 = 1512$ см⁻¹ валентных колебаний C – O, кислород которой связан с металлом, Na или Al, указывает на снижение тетраэдрической симметрии D_{3h} свободного CO₃^{2–} иона до C_{2V} или C_S в зависимости от координации: монодентатной (C_S) или бидентатной (C_{2V}). Разница между v_1 и v_5 в 81 см⁻¹ соответствует монодентатному связыванию карбонатного лиганда в давсоните.

Полоса поглощения 1631 см⁻¹ отнесена к деформационным колебаниям, а полоса 3446 см⁻¹ – к валентным колебаниям гидратной воды H₂O в свежеосажденном давсоните.

Широкая полоса поглощения 948 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям, а полоса 570 см⁻¹ – деформационным колебаниям в структурном элементе = Al - O - H. Слабая полоса поглощения 833 см⁻¹ может соответствовать валентным колебаниям мостикового кислорода в структурном элементе Al - O - Al, образование которого может протекать по приведенной выше схеме.

Для осадка скандия, полученного из карбонатного раствора добавлением щелочи NaOH, в ИК-спектре, рис. 81, спектр 2, проявляются полосы $v_1 = 1384 \text{ cm}^{-1}$, $v_2 = 1083 \text{ cm}^{-1}$ и $v_5 = 1522 \text{ cm}^{-1}$, отнесенные к валентным колебаниям CO₃^{2–} лиганда, бидентатно координированного к иону скандия. На это указывает разница между v_5 и v_1 равная 138 см⁻¹. Появление этих полос в ИК-спектре осадка свидетельствует об осаждении основного карбоната скандия состава [ScCO₃OH]·*n*H₂O или гидроксокарбонатов Sc общего состава Na_(2*m*+*n*-3)[Sc(CO₃)*m*(OH)*n*]·*p*H₂O. Наиболее вероятной структурой в ряду осаждаемых гидроксокарбонатов можно считать соединение состава Na[Sc(CO₃)(OH)₂]·*n*H₂O. При осаждении Sc из карбонатного раствора гидроксидом натрия возможно образование незначительных количеств Sc(OH)₃·*n*H₂O. Полоса $v_3 = 670 \text{ сm}^{-1}$ отнесена к деформационным колебаниям карбонатной группы.

Полосы поглощения 1631 см⁻¹ и 3214 см⁻¹ были отнесены к деформационным и валентным колебаниям гидратной воды, соответственно. Полоса 3066 см⁻¹ может быть отнесена к валентным колебаниям – ОН групп в гидроксиде скандия или к структурно связанной воде, например, входящей во внутреннюю координационную сферу комплекса Na[Sc(CO₃)(OH)₂] $\cdot n$ H₂O.

Полосы поглощения 933 см⁻¹ и 462 см⁻¹ отнесены к валентным и деформационным колебаниям колебания мостикового кислорода в структурном элементе Sc – O – H, соответственно.

В ИК-спектре, рис. 81, спектр 3, свежеосажденного при барботаже CO₂ смешанного осадка Al и Sc, наблюдаются полосы $v_1 = 1405 \text{ cm}^{-1}$, $v_5 = 1554 \text{ cm}^{-1}$ и $v_2 = 1098 \text{ cm}^{-1}$, отнесенные к валентным колебаниям связи C – O в карбонатном анионе, входящем в структуру гидроксокарбонатов скандия. В тоже время, для смешанного осадка наблюдается сдвиг полосы v_1 на 26 см⁻¹ в коротковолновую сторону по сравнению с давсонитом, и на 21 см⁻¹ в длинноволновую сторону по сравнению с гидроксокарбонатом скандия. Также, наблюдается сдвиг полосы v_5 по сравнению с давсонитом на 42 см⁻¹ в длинноволновую сторону, и на 32 см⁻¹ в коротковолновую сторону по сравнению со скандиевыми соединениями. Эти сдвиги могут

быть обусловлены вхождением CO_3 – группы в смешанное полиядерное соединение Al и Sc. Полоса $v_2 = 730$ см⁻¹ отнесена к деформационным колебаниям карбонатной группы.

В области 1000–400 см⁻¹ наблюдаются полосы 959 см⁻¹ и 541 см⁻¹, отнесенные к валентным и деформационным колебаниям = Al – O – H в давсоните, но сдвинутые на 11 см⁻¹ и 30 см⁻¹, соответственно. Полоса 462 см⁻¹, отнесенная к деформационным колебаниям = Sc – O – H, сдвинута на 20 см⁻¹ по сравнению со скандиевыми соединениями. Также в ИК-спектре смешанного осадка появляются новые полосы 846 см⁻¹ и 676 см⁻¹, которые могут быть отнесены к колебаниям мостикового кислорода в структурных элементах – Al – O – Al – и – Al – O – Sc –, образующихся за счет полимеризационных превращений.

В области 3000–3600 см⁻¹, относимой к валентным колебаниям воды, проявляется полоса 3302 см⁻¹ и в виде плеча на широкой полосе 3400–3450 см⁻¹. Если последнюю полосу можно однозначно отнести к валентным колебаниям гидратной воды, то полосу 3302 см⁻¹ следует отнести к связанной воде, входящей во внутреннюю координационную сферу комплекса алюминия или скандия.

В ИК-спектре смешанного осадка, полученного при карбонизации в стальном автоклаве при избыточном давлении CO₂, рис. 81, спектр 4, наблюдается набор полос, соответствующий, преимущественно, осажденному давсониту, рис. 81, спектр 1. Однако, полосы поглощения в области 1000–400 см⁻¹ характеризуются большей интенсивностью. Полоса 571 см⁻¹ значительно уширена, на ней проявляется полоса в виде плеча 675 см⁻¹ отнесенная к колебаниям мостикового кислорода в полиядерных соединениях Al и Sc. Полоса 571 см⁻¹ накладывается на полосу $v_3 = 730$ см⁻¹, относимую к деформационным колебаниям карбонатной группы. Полоса 853 см⁻¹ отнесена к колебаниям мостикового кислорода в структурных элементах – Al – O – Al – и – Al – O – Sc –.

Таким образом, значительные изменения в ИК-спектрах смешанных осадков Al и Sc, полученных как при барботаже CO_2 через их смешанный карбонатно-щелочной раствор, так и при карбонизации в автоклаве: смещения основных полос поглощения CO_3 и OH – групп, появление новых полос деформационных колебаний мостикового кислорода в структурных элементах – Me – O – Me –, подтверждают высказанные ранее предположения о протекании полимеризационных процессов в карбонатно-щелочных растворах Al и Sc при сатурации CO_2 .

Известно, что процессы поликонденсации, протекающие в щелочных растворах с образованием полиядерных структур с мостиковым кислородом, усиливаются с течением времени и при повышении температуры. При так называемом «состаривании» осадков количество мостиковых связей увеличивается, что должно отражаться и на ИК-спектрах таких осадков. В этой связи, были получены ИК-спектры смешанных осадков алюминия и скандия, полученных при карбонизации их карбонатно-щелочных растворов, и состаренных при различных условиях, рис. 82, табл. П56 приложения.

В ИК-спектре смешанного осадка Al и Sc, «состаренного» в течение 24 ч при температуре 20±0,2°С, рис. 82, спектр 1, в области 1000–400 см⁻¹, проявляется следующий набор полос:

- 958 см⁻¹ и 536 см⁻¹ – валентные и деформационные колебания структурного элемента AI - O - H в давсоните; следует отметить значительное снижение интенсивности этих полос, по

сравнению с их интенсивностью в спектре свежеосажденного давсонита, что указывает на их участие в конденсационной полимеризации;

- 868 см⁻¹ и 505 см⁻¹ – валентные и деформационные колебания структурного элемента Sc - O - H в гидроксокарбонате скандия, интенсивность которых также снижена по сравнению со свежеосажденным гидроксокарбонатом скандия;

- $v_3 = 745 \text{ см}^{-1}$ деформационные колебания карбонатного лиганда;

- 847 см⁻¹ и 684 см⁻¹ деформационные колебания структурного элемента Me – O – Me в полиядерных соединениях Al и Sc.



Рисунок 82 – ИК-спектры осадков, полученных при барботаже CO₂ через карбонатно-щелочной раствор, содержащий 0,6 гAl/л и 0,4 гSc/л.

Условия карбонизации: расход CO₂ – 0,9 л/мин, время барботажа – 60 мин, температура – 20±2°С. **1** – осадок высушен в течение 24 ч при температуре 20±0,2°С; **2** – осадок высушен под вакуумом в течение 24 ч при температуре 20±0,2°С; **3** – осадок высушен при температуре 200°С в течение 120 мин; **4** – осадок высушен в течение 24 ч при температуре 20±0,2°С. Барботаж CO₂ проводили при 90°С при прочих равных условиях

Полосы $v_1 = 1384 \text{ см}^{-1}$, $v_5 = 1560 \text{ см}^{-1}$ и $v_2 = 1096 \text{ см}^{-1}$, отнесены к валентным колебаниям связи С – О в карбонатном анионе бидентатно связанном с металлом. Такая координация может осуществляться либо мостиковой карбонатной группой, либо концевой в полиядерных соединениях, что также подтверждает протекание поликонденсации гидроксильных групп в процессе старения осадка.

В спектре проявляются полосы при 3400–3450 см⁻¹ в виде плеча на широкой полосе с низкой интенсивностью поглощения, отнесенная к гидратной воде, и практически не проявлена полоса 1630 см⁻¹, относимая к деформационным колебаниям гидратной воды. Это обусловлено удалением большей части адсорбированной на осадке воды в процессе выдержки при старении. Проявление более интенсивной полосы 3295 см⁻¹, относимой к валентным колебаниям связанной воды, подтверждает ее вхождение во внутреннюю координационную сферу комплексных соединений алюминия и скандия.

Для спектров 2, 3 и 4, рис. 82, наблюдается такой же набор полос, как и в спектре 1. Положение основных полос, идентифицированных на спектре 1, практически не изменяется, что подтверждает протекание поликонденсационных процессов во время старения в разных условиях. Незначительные изменения касаются в основном проявления полос валентных и деформационных колебаний гидратной и связанной воды.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии образцов искусственно состаренных осадков, полученных при карбонизации смешанного карбонатно-щелочного раствора алюминия и скандия, подтверждают протекание процессов поликонденсации за счет гидроксильных групп, входящих в состав давсонита и гидроксокарбонатов скандия, с образованием полиядерных соединений, включающих структурные элементы Al – O – Al и Al – O – Sc.

3.6 Щелочное выщелачивание алюминия и кремния из красного шлама в присутствии фторида натрия

Комплексный подход к переработке КШ диктует необходимость выделения из них алюминия и кремния в виде индивидуальных или коллективных ликвидных продуктов [186]. Алюминий В КШ находиться В виде оксида алюминия, бемита. диаспора И полиалюмосиликатов различного состава, характеризующихся повышенной упорностью к воздействию химических реагентов в процессе гидрометаллургической переработки. Чтобы извлечь алюминий и кремний из таких минералов, необходимо разрушить их прочную силикатную полимерную матрицу. Одним из реагентов, обладающих высокой реакционной способностью по отношению к соединениям кремния, является фтористоводородная кислота (HF), применение которой может привести к интенсификации извлечения алюминия из силикатных минералов в составе КШ. Однако эта кислота является агрессивным, легколетучим И токсичным веществом, а также достаточно дорогим реагентом. Использование непосредственно HF в щелочном процессе переработки КШ невозможно. В тоже время, известны способы применения NaF [218] и CaF₂ [219] в процессах сернокислотной переработки КШ и окисленных никелевых руд для повышения степени извлечения целевых компонентов. В щелочных системах в качестве фторсодержащего реагента может быть использован NaF.

3.6.1 Щелочное выщелачивание алюминия из красного шлама в присутствии фторида натрия

Ранее [2] было рассмотрено два варианта извлечения алюминия в условиях безавтоклавной обработки КШ. Согласно первому варианту, проводили прямое выщелачивание образцов КШ водными растворами NaOH при температурах, близких к температурам кипения. В соответствии со вторым вариантом проводили предварительное спекание КШ с NaOH или Na₂CO₃ и последующее выщелачивание водой. Максимальная степень извлечения алюминия составляла около 22% для первого варианта и около 30% для второго варианта.

За счет щелочного извлечения алюминия происходит химическое обогащение КШ по железу. В зависимости от условий извлечения алюминия из КШ степень обогащения КШ по железу может составлять от 1,1 до 1,6. Лучшие результаты по обогащению в пределах 1,4–1,6 раза были достигнуты при спекании КШ с 25% NaOH при 550°C и выщелачивании алюминия как водой, так и 4,0 М раствором NaOH, а также при спекании с 15% Na₂CO₃ при 900°C и двухстадийном выщелачивании алюминия 6,5М раствором NaOH. Для таких условий проведения первой стадии комплексной переработки КШ уже достигается повышение содержания Fe в конечном продукте до 50% (Fe₂O₃ до ~80%) и более. Это позволяет использовать полученный железосодержащий концентрат для производства окатышей и промышленного использования в процессах восстановительной плавки железа.

Потери скандия и РЗЭ на стадии щелочного выщелачивания алюминия не превышают 0,1% и могут быть снижены при уменьшении концентрации щелочи в исходном выщелачивающем растворе.

Выделение алюминия из щелочных алюминатных растворов возможно при гидролитическом осаждении в виде давсонита в присутствии CO_2 . Изучение кинетики этого процесса, показало, что уже через 15 мин барботажа CO_2 при Q = 0,9 л/мин, алюминий полностью переходит в осадок [2].

Образующиеся после осаждения алюминия карбонатные растворы могут быть использованы на последующей стадии карбонатного выщелачивания скандия или регенерированы в щелочные растворы обработкой гидроксидом кальция с выделением в осадок карбоната кальция.

При выщелачивания алюминия из КШ водными растворами NaOH, было установлено, что с повышением концентрации NaOH и температуры, величина α (Al) повышается, а при увеличении массового соотношения Ж:Т в пользу твердой фазы – снижается [220]. С повышением концентрации NaOH с 0,5M до 4,0M, α (Al) повышается с 5% до 16%. При повышении концентрации NaOH до 7–10M, величина α (Al) возрастает незначительно. Таким образом, для выщелачивания алюминия из КШ наиболее оптимальным был выбран 4M водный раствор NaOH. При длительном выщелачивании (более 300 мин) в некоторых случаях наблюдали снижение содержания концентрации алюминия в щелочном растворе. Аналогичное

поведение было установлено и для кремния, который совместно с алюминием частично выщелачивается и КШ растворами NaOH в изученных системах. Снижение концентрации алюминия и кремния связано с образованием малорастворимых гидроалюмосиликатов, выделяющихся из щелочных растворов в виде вторичных осадков [221]. Наиболее сильно этот эффект проявляется в случае выщелачивания механоактивированных образцов КШ. Ярко выраженный максимум на кинетической кривой выщелачивания для таких образцов наблюдается после 30 мин [220]. Добавка NaF в щелочной раствор при выщелачивании КШ, оказывает положительное влияние на повышение извлечения алюминия. Извлечение алюминия повышается при увеличении концентрации NaF в растворе NaOH. При повышении концентрации NaF в растворе NaOH. При повышении концентрации NaF в тоже время при переходе Т:Ж от 1:5 до 1:100, прирост α (Al) за счет увеличения концентрации NaF повышается с 0,2% до 3,8% (с 20,4% до 24,2%), рис. 83 и табл. П 56 приложения.



Рисунок 83 – Влияние концентрации NaF на извлечение алюминия при выщелачивании КШ 4,0М раствором NaOH. Температура – 100°C, Ж:Т: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50; 5 – 100

Повышение Ж:Т с 5:1 до 100:1 в условиях выщелачивания КШ раствором 4,0М NaOH - 1,0М NaF при 100°C позволяет повысить α (Al) за одну ступень с 3,1% до 24,2%, рис. 84.



Рисунок 84 – Влияние Ж:Т на извлечение алюминия из КШ при выщелачивании раствором 4,0М NaOH - 1,0М NaF при 100°С

Проведение дополнительных ступеней выщелачивания не позволяет существенно повысить α (Al), поскольку уже на второй ступени ее величина снижается в 2 раза, а на третьей ступени алюминий практически не выщелачивается из КШ. Суммарная степень извлечения алюминия за 2 ступени выщелачивания при Ж:Т = 50 составила 24%, а при Ж:Т = 100 - 36%.

Кинетические кривые выщелачивания имеют традиционный вид с выходом на «плато» в районе 180 мин, рис. 85 и табл. П 57 приложения.



Рисунок 85 – Кинетические кривые выщелачивания алюминия из КШ раствором 4,0M NaOH - 1,0M NaF при 100°C и Ж:Т: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 25; 4 – 50; 5 – 100

Полученные результаты по выщелачиванию алюминия из КШ водными растворами NaOH-NaF коррелируют с полученными ранее данными при использовании щелочных растворов, не содержащих NaF в сопоставимых условиях [2]. Добавка NaF в условиях

140

щелочного выщелачивания алюминия из КШ приводит к незначительному повышению извлечения алюминия в изученной области условий процесса.

3.6.2 Щелочное выщелачивание кремния из красного шлама в присутствии фторида натрия

Одним из компонентов КШ, который совместно с алюминием может переходить в щелочные растворы, является кремний, содержание которого может достигать 10–11% в пересчете на SiO₂. Основное количество кремния в КШ связано в алюмосиликатах различного состава. В первую очередь это шамозит: сложный Fe^{3+} , Fe^{2+} – алюмосиликатах различного состава (Fe,Mg)O·Al₂O₃·x2SiO₂·nH₂O. Его содержание достигает 6,0–7,0% от общего содержание до 1,0–2,0%; гидрогранатами: Са-содержащие алюможелезистые, 4,0–6,0%, алюмосиликтные, 10,0–13,0 и бескальциевый гранат – бертирин (Fe²⁺,Fe³⁺,Al)₃(Si,A1)₂O₃(OH)₄), канкринитом или Na-цеолитом – 3(Na₂O·Al₂O₃ 2SiO₂)·0,5Na₂SiO₃·H₂O), 13,0–14,0%. Часть кремния может находиться в форме SiO₂. Перечисленные алюмосиликаты трудно поддаются выщелачиванию водными растворами щелочей. По-видимому, и алюминий, входящий в состав этих минералов, не поддается выщелачиванию в безавтоклавных условиях. Этим можно объяснить невысокое, не более 22%, извлечение алюминия в щелочные растворы, достигнутое ранее при использовании растворов NaOH [2].

Определенная часть кремния может переходить в щелочные алюминатные растворы в процессе щелочной обработки КШ. В условиях температур, близких к температурам кипения водных растворов NaOH различной концентрации, перешедшие в растворы соединения кремния способны взаимодействовать с соединениями алюминия, образуя алюмосиликаты различного состава, в том числе нерастворимые в щелочных водных растворах, например, состава Na₂Al₂Si₂O₈·2H₂O. Образование таких алюмосиликатов может являться причиной вторичного осадкообразования алюминия и выделения его из растворов выщелачивания.

В работе было изучено влияние концентрации NaF на степень извлечения кремния из КШ при выщелачивании 4,0М раствором NaOH. На рис. 86 и табл. П 58 приложения представлены кинетические кривые выщелачивания кремния из КШ 4,0М раствором NaOH при температуре 100°C в области концентрации 0,5–2,0М NaF и для различных Т:Ж.

Извлечение кремния в присутствии NaF в условиях щелочной обработки KШ не превышает 0,15% для всех изученных условий. Следует отметить незначительное повышение извлечения кремния с повышением Т:Ж в пользу жидкой фазы. Снижение концентрации кремния в щелочных растворах после 100 мин обработки, указывает на протекание вторичных процессов в результате которых кремний из раствора вновь переходит в твердую фазу, повидимому, в составе малорастворимых алюмосиликатов указанного выше состава. Достигаемые в присутствии NaF значения извлечения кремния при щелочной обработке KШ, сопоставимы с результатами, полученными в отсутствии фторидной добавки, полученными ранее [2].



Рисунок 86 – Кинетические кривые выщелачивания кремния из КШ растворами 4,0М NaOH - *x*M NaF при Т:Ж = 1:25 (а), 1:50 (б), 1:100 (в) и 100°С. Концентрация NaF в М: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,0

В табл. 30 представлены данные по извлечению кремния при выщелачивании КШ раствором 4,0M NaOH - 1,0M NaF при 100°C на трех ступенях. Извлечение кремния за три последовательные ступени выщелачивания составила 0,18–0,19%.

Таблица 30 – Извлечение кремния из КШ при выщелачивании раствором 4,0М NaOH - 1,0M NaF при 100°C, Т:Ж = 1:50

Ma = =	τ, мин	a(Si), %							
№ П.П.		1 ступень	2 ступень	3 ступень	Σ				
0	0	0,000	0,000	0,000	0,000				
1	30	0,067	0,047	0,025	0,139				
2	60	0,085	0,057	0,031	0,173				
3	90	0,089	0,059	0,033	0,180				
4	120	0,089	0,061	0,036	0,186				
5	150	0,078	0,063	0,036	0,178				
6	180	0,072	0,040	0,026	0,137				
7	210	0,063	0,039	0,022	0,125				
8	240	0,061	0,037	0,016	0,113				
9	270	0,059	0,036	0,013	0,108				
10	300	0,059	0,036	0,008	0,103				

Таким образом, предварительное выщелачивание алюминия из КШ водными растворами гидроксида натрия в безавтоклавных условиях при температурах, близких к температурам кипения щелочных растворов, позволяет извлекать не более 25–30% Al от его исходного содержания в КШ. В процесс выщелачивания вовлекается остаточная щелочь, находящаяся в КШ преимущественно в виде NaOH, содержание которой в КШ достигает 5%. Это позволяет в небольшой степени снизить расход гидроксида натрия на стадии извлечения Al. Повышению степени извлечения алюминия в щелочные растворы способствует предварительное механоактивирование КШ, а также их спекание с твердым NaOH при высоких температурах. Последующая сатурация алюминатных водных растворов CO₂ позволяет выделять весь алюминий в твердую фазу с получением гидроалюмокарбоната натрия, который может быть использован для производства других соединений алюминия или возвращен в цикл Байеровского процесса. Щелочное извлечение алюминия представляет собой первую стадию комплексной переработки КШ с получением ликвидных продуктов. Эта же стадия может рассматриваться и как стадия химического обогащения КШ по железу.

ГЛАВА 4 ПЕРЕРАБОТКА ШЛАКА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ КРАСНОГО ШЛАМА

Для комплексной переработки КШ наиболее эффективными являются комбинированные методы, сочетающие пиро- и гидрометаллургические процессы. Пирометаллургические способы в технологии переработки КШ используются, главным образом, для извлечения компонентов, которые составляют основу КШ: Fe, Al, Ti, и Si. Оксид железа, который является основным компонентом КШ, может быть выделен в процессе восстановительной плавки, при этом в качестве восстановителя обычно используют углерод в различных формах. Восстановительную плавку и восстановительный обжиг КШ проводят в печах кипящего слоя или в печах шахтного типа. Конечными продуктами плавки являются концентраты железа и шлак, в котором концентрируется Ti, Al, P3Э и PЭ. Также, в процессе восстановительной плавки КШ могут быть получены легированный чугун и алюмосиликатный шлак, в котором концентрируются Ti и P3Э [181,182,184,185].

В табл. 31 и 32 представлен химический состав чугуна, полученного восстановительной плавкой воздушно-сухого КШ после стадии карбонизационного выщелачивания. Извлечение железа в чугун составило более 90%. Содержание железа в чугуне, согласно данным ИСП-МС, составило 94,1%, согласно данным СЭМ-ЭДС – 97,6%, табл. 32, рис. 87.

Таблица 31 – Химический состав чугуна, полученного восстановительной плавкой карбонизированного КШ, по данным ИСП-МС, в вес. %

Na	Al	Mg	Ca	K	Si	Fe	Mn	Ti	V
0,92	0,66	0,04	0,26	0,02	1,16	94,1	0,6	0,3	0,07
Ga	Zr	Nb	Hf	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd
0,0029	0,0036	0,0048	<0,001						
Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
<0,001									

Таблица 32 – Химический состав чугуна, полученного восстановительной плавкой карбонизированного КШ, по данным СЭМ-ЭДС, в вес. %

Fe	Si	S	Р	Ti	Mn	Сумма
97,56	0,65	0,38	0,39	0,25	0,77	100

Содержание редких металлов: Ga, Zr, Hf, Nb в полученном чугуне не превышает 0,005%, Sc и P3Э < 0,001%, V ~0,07%, табл. 31, что указывает на их полный переход в шлак. Также в шлак переходит основная масса Al, Ti и Si, табл. 7.

Для выделения ценных компонентов из шлака предложено использовать выщелачивание кислотами и карбонатно-щелочными реагентами. Так, в работе [184] комплексная переработка шлака включала последовательное извлечение Al, Ti и P3Э. В патенте [185] алюминий из шлака предложено выщелачивать содой, а нерастворимый остаток, содержащий оксид кальция и
оксиды РЗЭ, перерабатывать в водных растворах HCl с последующим выделением концентрата РЗЭ.



Рисунок 87 – СЭМ-микрофотографии чугуна с различным увеличением (1–3) и рентгеновское картирование с применением ЭДС (4–10)

Как показали исследования, представленные в разделе 3.3, частично, до 60% среднетяжелых РЗЭ, могут быть извлечены из КШ на стадии карбонатного выщелачивания Sc. Оставшиеся ~90% легких и ~40% среднетяжелых РЗЭ после восстановительной плавки переходят в шлак, табл. 33. Для извлечения Sc, РЗЭ и других РЭ из полученного после восстановительной плавки шлака, в настоящей работе были изучены кислотные методы переработки шлака, в частности выщелачивание РЭ и РЗЭ серной, соляной и азотной кислотами.

4.1 Выщелачивание РЭ и РЗЭ из шлака растворами серной кислоты

На рис. 88 представлены кинетические кривые выщелачивания Sc и P3Э, а на рис. 89 – Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из шлака 1,0M раствором H_2SO_4 при T: $\mathcal{K} = 1:10$ и 70°C.

Максимальное извлечение Sc и P3Э в сернокислый раствор достигается практически за 30 минут. При последующем выщелачивании во времени для ряда индивидуальных элементов наблюдается некоторое снижение извлечения. За 180 мин выщелачивания 1,0М раствором H₂SO₄ извлечение Sc и P3Э составило, в масс. %: Sc – 56,7; Y – 2,1; La – 0,87; Ce – 1,0; Pr – 3,7; Nd – 0,3; Sm <0,0006; Eu <0,004; Gd <0,0006; Tb <0,001; Dy – 0,4; Ho – 0,7; Er – 3,4; Tm – 10,6; Yb – 13,7; Lu – 40,9, табл. П 59 приложения. В этих же условиях из этого же образца шлака в сернокислый раствор перешло, в масс. %: Ga – 21,5; Zr – 47,2; Hf – 31,4; Al – 9,2; Ca – 11,5; Ti – 5,9; Fe – 22,0, табл. П 60 приложения. Ожидаемого полного извлечения РЭ и РЗЭ в сернокислый раствор не произошло. Более высокое извлечение наблюдается для Sc, Tm, Yb, Lu, Ga, Zr и Hf. Аномально низкое извлечение наблюдается для P3Э средней группы – Sm, Eu, Gd и Tb.



Рисунок 88 – Кинетические кривые выщелачивания РЗЭ из шлака 1,0М раствором H_2SO_4 при 70°С и Т:Ж = 1:10



Рисунок 89 – Кинетические кривые выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из шлака 1,0М раствором H₂SO₄ при 70°C и T:Ж = 1:10

Для повышения извлечения всех РЭ и РЗЭ из шлака было проведено повторное выщелачивание свежим 1,0М раствором H₂SO₄ при тех же условиях. Извлечение всех металлов из шлака на второй ступени выщелачивания снижается, табл. П 59 и П 60 приложения. Кроме Sc (4,5%), Yb (2,7%), и Ti (2,8%), извлечение металлов на второй ступени не превысило 1,5%. Суммарное извлечение за две ступени составило в масс. %: Sc – 61,2; Y – 2,1; La – 0,9; Ce – 1,1; Pr – 1,5; Nd – 0,4; Sm – 0,1; Eu – 0,1; Gd – 0,1; Tb – 0,2; Dy – 0,4; Ho – 0,9; Er – 3,5; Tm – 11,0; Yb – 16,4; Lu – 42,6; Ga – 21,2; Zr – 47,3; Hf – 31,4; Al – 9,3; Ca – 11,6; Ti – 8,7; Fe – 23,2, табл. П 59 и П 60 приложения.

Повышение концентрации H_2SO_4 с 1,0M до 2,0M при прочих равных условиях привело к повышению извлечения, в масс. %: Sc до 78,6; Y – 2,8; La – 1,1; Ce – 0,2; Zr – 85 %, Hf – 48%, Al

-22,6%, Ca -18,5%, Ti -11%, Fe -32,6%, рис. 90 и 91. Значительно снизилось извлечение Pr <0,0006; Nd <0,004; Sm <0,0006; Eu <0,004; Gd <0,0006; Tb <0,001; Dy <0,0003; Ho <0,0003; Er -2,3; Tm -7,0; Yb -12,1; Lu -20,5, табл. П 61 приложения. Низкое извлечение лантаноидов в сернокислый раствор обусловлено, по-видимому, образованием малорастворимых двойных сульфатов РЗЭ с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов и высаливающим действием растворимых сульфатов других металлов. Как показали исследования методом РФА, кека, образующегося после выщелачивания шлака растворами H₂SO₄, в нем находится значительное количество гипса CaSO₄·2H₂O, рис. 92. Образование гипса в процессе сернокислотного выщелачивания приводит к плакированию поверхности частиц твердой фазы шлака, что препятствует доступу реагента к реакционной поверхности.



Рисунок 90 – Кинетические кривые выщелачивания РЗЭ из шлака 2,0М раствором H₂SO₄ при 70°C и T:Ж = 1:10



Рисунок 91 – Кинетические кривые выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из шлака 2,0М раствором H₂SO₄ при 70°C и T:Ж = 1:10



Рисунок 92 – РФА кека после выщелачивания шлака 2,0М раствором H_2SO_4 при 70°С и Т:Ж = 1:10

При использовании водных растворов H₂SO₄ с концентрацией выше 2,0М, в процессе выщелачивания происходит образование гелей кремниевой кислоты, рис. 93.



Рисунок 93 – Фотография геля, образующегося при выщелачивании шлака 4,0М раствором H₂SO₄ при 70°C и T:Ж = 1:5

Повышение Т:Ж с 1:10 до 1:5 при прочих равных условиях приводит к снижению извлечения Sc из шлака до 3,6% в случае 1,0М H₂SO₄ и до 14,8% в случае 2,0М H₂SO₄, рис. 94 и табл. П 63 приложения. Максимальное извлечение Sc равное ~30% было достигнуто в случае использования 3,0М раствора H₂SO₄ в присутствие 2 об. % гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-11П при T:Ж = 1:5 и 70°C, рис. 94 кривая 6. Повышение T:Ж в пользу твердой фазы как и повышение концентрации минеральной кислоты приводит к интенсивному гелеобразованию, которое, в зависимости от условий, может протекать как в процессе выщелачивания, так и в маточных растворах через несколько часов после фильтрования пульпы. Выщелачивание кремния в виде кремниевой кислоты и/или её

полимерных форм в процессе сернокислотного выщелачивания шлака резко снижает отстаивание и фильтруемость пульпы из-за образования объемных, трудно фильтрующихся гелей. Использование гидрофобизирующей жидкости ГКЖ-11П (30% водно-спиртовый раствор метилсиликоната натрия) в количестве 1–2 об. % позволяет значительно уменьшить количество образующегося в процессе выщелачивания геля кремниевой кислоты за счет чего фильтруемость суспензии улучшается. В присутствии ГКЖ происходит обескремнивание раствора, т.е. перешедший В раствор кремний связывается В нерастворимый кремнийсодержащий осадок, который впоследствии не влияет на скорость фильтрации пульпы.



Рисунок 94 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из измельченного шлака растворами H₂SO₄ при 70°C и T:Ж = 1:5. 1 – 1,0M H₂SO₄; 2 – 2,0M H₂SO₄; 3 – 2,0M H₂SO₄ + 1 об. % ГКЖ; 4 – 2,0M H₂SO₄ + 2 об. % ГКЖ;

5 – 3,0M H₂SO₄ + 1 об. % ГКЖ; 6 – 3,0M H₂SO₄ + 2 об. % ГКЖ

Важным преимуществом серной кислоты является более низкая стоимость по сравнению с азотной и соляной кислотами. Использование 2M раствора H₂SO₄ при выщелачивании шлака позволяет за одну ступень извлекать до 78% Sc, до 85% Zr и до 48% Hf. В тоже время извлечение большинства РЗЭ незначительно, хотя наблюдается тенденция к повышению извлечения при переходе от легких к тяжелым РЗЭ. В сернокислый раствор также переходят железо и остальные макрокомпоненты шлака, включая кремний, выщелачивание которого сопровождается образованием гелей кремниевой кислоты.

Таким образом, значительная часть H_2SO_4 расходуется на выщелачивание макрокомпонентов шлака. В результате этого возрастает расход выщелачивающего реагента, образуются многокомпонентные сернокислые растворы, которые сложно перерабатывать. Образование гипса в результате взаимодействия кальция с H_2SO_4 приводит к повышению диффузионного сопротивления в системе, снижению скорости процесса и извлечения целевых компонентов в раствор. Для снижения диффузионного сопротивления гипса

могут быть рекомендованы процессы механического воздействия на твердую фазу, например, выщелачивание с помолом в шаровых мельницах, ультразвуковая или кавитационная обработка пульпы. Повышение концентрации H₂SO₄ нецелесообразно из-за образования устойчивых гелей, кремниевой кислоты, разрушение которых не достигается даже при введении избытка обескремнивающего реагента – гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-11П.

4.2 Выщелачивание РЭ и РЗЭ из шлака растворами азотной кислоты

На рис. 95, 96 и табл. П 64, П 65 приложения представлены результаты по выщелачиванию РЭ и РЗЭ из шлака 2,0М раствором HNO₃ при 70°C и Т:Ж = 1:10. На первой ступени выщелачивания извлечение Sc и РЗЭ составило, в масс. %: Sc – 52,7; Y – 14,3; La – 0,47; Ce – 0,05; Pr – 0,62; Nd – 0,49; Sm <0,002; Eu – 3,4; Gd – 0,4; Tb – 2,8; Dy – 2,5; Ho – 4,8; Er – 11,7; Tm – 16,6; Yb – 37,4; Lu – 37,9. На второй ступени выщелачивания свежим 2,0M раствором HNO₃ при тех же условиях извлечение Sc составило 2,4%, Yb 42,4%, всех других РЗЭ не превысило 0,3–0,5%.

За две ступени выщелачивания шлака 2,0М раствором HNO₃, суммарное извлечение различных металлов из КШ составило, в масс. %: Sc – 55,1; Y – 14,7; La – 0,6; Ce – 0,2; Pr – 0,8; Nd – 0,7; Sm – 0,2; Eu – 3,6; Gd – 0,5; Tb – 3,0; Dy – 2,7; Ho – 5,1; Er – 11,9; Tm – 17,1; Yb – 79,8; Lu – 38,8; Ga – 58,1; Zr – 34,3; Hf – 31,9; Al – 65,3; Ca – 19,6; Ti – 5,1; Fe – 21,1, табл. П 64 и П 65 приложения.



Рисунок 95 – Кинетические кривые выщелачивания РЗЭ из шлака 2,0М раствором HNO₃ при 70°С и Т:Ж = 1:10



Рисунок 96 – Кинетические кривые выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из шлака 2,0М раствором HNO₃ при 70°C и T:Ж = 1:10

Повышение Т:Ж с 1:10 до 1:5 в пользу твердой фазы при прочих равных условиях, как и в случае использования H₂SO₄, приводит к снижению извлечения Sc с 52,7% до 1,2%. Повышение концентрации HNO₃ с 2,0M до 4,0M при T:Ж = 1:5 приводит к повышению извлечения Sc на 5,7%. При выщелачивании целевых компонентов из КШ растворами, содержащими более 3,0M HNO₃ усиливается переход кремния в водные растворы и образование нерастворимых гелей кремневой кислоты. Введение в пульпу на стадию выщелачивания 1–2 об. % ГКЖ-11П позволяет решить проблему гелеобразования в процессе выщелачивания. Однако для предотвращения гелеобразования при использовании концентрированных растворов минеральной кислоты, расход ГКЖ значительно возрастает.

Сравнение азотнокислого выщелачивания с сернокислым, позволяет сделать следующие выводы. Такие элементы как Sc, Ti, Zr, Hf лучше извлекаются из KШ растворами H₂SO₄. Галлий, алюминий, иттрий и другие лантаноиды лучше извлекаются в растворы HNO₃. Аномально высокое извлечение в азотнокислые растворы наблюдается для Yb ~ 80%. Извлечение среднетяжелой группы P3Э также выше в растворы HNO₃, по сравнению с сернокислыми растворами. В тоже время извлечение P3Э в азотнокислые растворы, за исключением Y, Tm, Yb и Lu остается на низком уровне, и не превышает 5%. Причины такого поведения P3Э в азотнокислых системах до конца не ясны. Возможно, что для повышения извлечения P3Э необходимо поднять концентрацию HNO₃, но как показали исследования, такое повышение сопровождается интенсивным выделением кремниевых гелей, не позволяющих провести эффективное разделение жидкой и твердой фаз. Возможно, что повышение эффективности азотнокислого выщелачивания P3Э может быть достигнуто при условии снижения перехода кремния в растворы и их полного обескремнивания в процессе переработки.

4.3 Выщелачивание РЭ и РЗЭ из шлака растворами соляной кислоты

На рис. 97 и 98 представлены данные по выщелачиванию шлака 2,0М раствором HCl при T: \mathcal{K} =1:10 и 70°C. Использования солянокислых растворов для выщелачивания шлака значительно повышает извлечение как Sc и P3Э, так и других ценных металлов, находящихся в KШ. Извлечение Sc и P3Э за одну ступень составляет, в масс. %: Sc – 78,0; Lu – 51,6; Yb – 43,1; Tm – 21,7; Y – 16,0; Er – 14,0; Ho – 5,8; Dy – 4,2; Tb – 2,6; Eu – 3,9. В тоже время извлечение Gd, Sm, Nd, Pr, Ce, и La не превышает 1,0%, табл. П 66 приложения. Для других редких металлов извлечение составило, в масс. %: Ga – 66; Zr – 60,5; Hf – 50,8; Ti – 7,2; Al – 11,3; Ca – 30,6; Fe – 25,7, табл. П 67 приложения.

За вторую ступень выщелачивания дополнительно извлекается 9,0% Sc, 0,1–1,0% РЗЭ, за исключением Yb и Lu, 9% Ti и от 0,1 до 2% Ga, Zr, Hf, Al, Ca и Fe, табл. П 66 и П 67 приложения.



Рисунок 97 – Кинетические кривые выщелачивания РЗЭ из шлака 2,0М раствором HCl при 70°С и Т:Ж = 1:10



Рисунок 98 – Кинетические кривые выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из шлака 2,0М раствором HCl при 70°C и T:Ж = 1:10

Повышение Т:Ж с 1:10 до 1:5 в пользу твердой фазы при прочих равных условиях приводит к снижению извлечения Sc с 78% до 1,2% при использовании 2,0M раствора HCl, рис. 99 и табл. П 68 приложения. Повышение концентрации HCl с 1,0M до 4,0M в случае $T:\mathcal{K} = 1:5$ приводит к повышению извлечения Sc (с 0,6% до 32,1%). Как и в случае с водными растворами H₂SO₄ и HNO₃, повышение концентрации кислоты приводит к повышению извлечения образования полимеров кремниевой кислоты может быть решена добавкой ГКЖ-11П в процессе выщелачивания.



Рисунок 99 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из измельченного шлака растворами HCl при 70°C и Т:Ж = 1:5.

1 – 1,0M HCl, 2 – 2,0M HCl, 3 – 2,0M HCl + 1 об. % ГКЖ, 4 – 2,0M HCl + 2 об. % ГКЖ, 5 – 4,0M HCl + 1 об. % ГКЖ, 6 – 4,0M HCl + 2 об. % ГКЖ

Кинетические кривые выщелачивания скандия, рис. 99, характеризуются максимумами в области 30–60 мин, появление которых указывает на протекание в исследуемой системе процессов, в результате которых происходит образование вторичных осадков.

Необходимо отметить, что извлечение Sc (87%) и других РЗЭ, за исключением Yb, из шлака за две ступени выщелачивания при использовании 2,0М раствора HCl самое высокое по сравнению 2,0М растворами H₂SO₄ и HNO₃ при прочих равных условиях, рис. 100.

Максимальное извлечение Ga (67,8%) и Ca (31,2%) из шлака за две ступени достигается в случае 2,0M HCl, в то время как максимальное извлечение Zr (90,7%), Hf (53,8%), Ti (17,2), и Fe (32,3%) достигается при использовании 2,0M H₂SO₄, рис. 101. Для алюминия максимальное извлечение (65,3%) за две ступени было достигнуто при использовании 2,0M HNO₃.

Извлечение Sc, Y, P3Э и Ga водными растворами минеральных кислот коррелирует с повышением извлечения Ca и Fe из шлака, а извлечение Zr и Hf коррелирует с извлечением Ti. Это позволяет высказать предположение об изоморфном замещении алюминия и железа скандием, галлием и P3Э в герцените, кирштейните и фазе состава Ca_{8.688}Na_{0.625}(Al₆O₁₈), а титана – цирконием и гафнием в рутиле и перовските.



Рисунок 100 – Извлечение Sc и РЗЭ из шлака растворами 1,0М H₂SO₄, 2,0М H₂SO₄, 2,0М HNO₃, и 2,0М HCl при 70°C и Т:Ж = 1:10



2,0M H₂SO₄, 2,0M HNO₃, и 2,0M HCl при 70°C и Т:Ж = 1:10

Хлористоводородная кислота является наиболее коррозионноактивной среди минеральных кислот, используемых в данной работе для выщелачивания РЗЭ из шлака. В тоже время показатели извлечения РЗЭ по сравнению с серной и азотной кислотами – выше. Азотная кислота наиболее дорогостоящий реагент по сравнению с другими минеральными кислотами. Показатели извлечения РЗЭ кроме Sc растворами HNO₃ по сравнению с серной кислотой – выше.

4.4 Выщелачивание РЭ и РЗЭ из продукта спекания шлака с содой растворами минеральных кислот

Для перевода кремний- и алюминий-содержащих минеральных фаз в составе шлака в водорастворимые формы, было предложено проводить сплавление шлака с содой. Затем, полученный спёк, выщелачивали водой и водными растворами карбоната и гидроксида натрия, а также водными растворами минеральных кислот.

В условиях водной и щелочной 1,0М раствором NaOH промывки спёка извлечение РЗЭ, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, и Fe в раствор не превышает 0,1–0,2%, за исключением Sc (1,5%), Tb (0,6%), Al (2,5-2,6%), Ga (4-6%), и V (18-24%) табл. П 69 приложения. При карбонизационном выщелачивании спёка, извлечение РЗЭ, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, и Fe незначительно возрастает. Сравнение результатов извлечения РЗЭ из шлака, табл. П 61 приложения, и спека, табл. П 69 приложения, 2,0М раствором H₂SO₄ при 65–70°С и Т:Ж = 1:10 (шлак), Т:Ж = 1:5 (спёк), показало, что в случае выщелачивания спёка извлечение Sc достигаемое за 180 мин повышается на 2-3%, Ті на 25-26%, Fe на 31%, Y на 39-40%, La на 9-10%, Ce на 12-13%, Pr на 11-12%, Nd на 14–15%, Sm на 16–17%, Eu на 34–35%, Gd на 20%, Tb на 20–21%, Dy на 26%, Ho на 27%, Er на 37%, Tm на 30-31%, Yb на 81%, Lu на 25%. В тоже время, для Al наблюдается снижение извлечения на 7%, для Са на 14-15%, для Ga на ~0,1%, для Zr на 21%. При использовании растворов 2,0M HNO₃ и 2,0M HCl, также, как и в случае 2,0M H₂SO₄ извлечение лантаноидов из спёка повышается с увеличением порядкового номера и варьируется в широком интервале. Следует отметить, что извлечение всех лантаноидов увеличивается в случае выщелачивания спёка минеральными кислотами по сравнению с исходным шлаком, даже при повышении Т:Ж с 1:10 до 1:5 в пользу твердой фазы.

На рис. 102 и 103 представлены сравнительные данные по извлечению за 180 мин РЗЭ, Ga, Zr, Hf, Nb, Ta, Al, Ca, Ti, Fe и V из предварительно отмытого H₂O спёка водными растворами NaOH, Na₂CO₃, H₂SO₄, HNO₃ и HCl при 70°C, T: \mathcal{K} = 1:5.



Рисунок 102 – Извлечение Sc и РЗЭ из предварительно отмытого водой спёка растворами 1,0М NaOH, 2,0М Na₂CO₃ (барботаж CO₂(г) при *Q* = 0,9 л/мин в течение 20 мин), 2,0М H₂SO₄, 2,0М HNO₃, и 2,0М HCl при 70°C, Т:Ж = 1:5, время 180 мин

При сравнении полученных результатов выщелачивания спёка минеральными кислотами, рис. 102, 103, видно, что наибольшее извлечение Sc, Y, лантаноидов (за исключением Eu), а также Hf, Ti, Fe и V наблюдается в случае выщелачивания спёка 2,0М раствором H₂SO₄.

Извлечение Sc достигает 81–82%, Tb – 20%, Dy – 21,4, Ho – 27%, Er – 37%, Tm – 38%, Yb – 94%, Lu – 45%, Ti – 37%, Zr – 65%.



водой спёка растворами 1,0М NaOH, 2,0М Na₂CO₃ (барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин), 2,0М H₂SO₄, 2,0М HNO₃, и 2,0М HCl при 70°C, Т:Ж = 1:5, время 180 мин

Полученные результаты, подтверждают возможность доизвлечения всех ценных металлов из шлака и спёка с использованием водных растворов минеральных кислот на финальной стадии переработки. В тоже время щелочные и карбонатные реагенты являются малоэффективными для извлечения всех целевых металлов из шлака и продукта его спекания с содой. Спекание шлака с содой позволяет повысить извлечение Sc, Y, лантаноидов и Ti, однако включение в технологическую схему дополнительного пирометаллургического передела существенно снизит рентабельность всего процесса. Таким образом, полученные результаты позволяют обосновать финальные стадии разрабатываемой технологической схемы комплексной переработки КШ, которые в дальнейшем могут быть оптимизированы с целью повышения извлечения целевых металлов.

ГЛАВА 5 ОПТИМИЗАЦИЯ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ И РАЗРАБОТКА ФИНАЛЬНЫХ СТАДИЙ СХЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО ШЛАМА

На основании полученных в разделах 3 и 4 экспериментальных результатов была проведена оптимизация условий и режимов начальных стадий, предложенной ранее схемы комплексной переработки КШ, а также разработаны и обоснованы финальные стадии – восстановительной плавки железосодержащих кеков с получением чугуна и металлургического шлака, а также кислотного выщелачивания Sc, P3Э, Ti и других PЭ из металлургического шлака.

5.1 Оптимизация начальных стадий комплексной переработки КШ

Предложенная в работе [1] принципиальная схема комплексной переработки КШ, включающая стадии извлечения Al, Sc, выделения железосодержащей фракции магнитной сепарацией, с последующим восстановлением из нее железа, получения немагнитной фракции КШ и ее переработку кислотными методами была частично оптимизирована в работе [2]. В частности, были разработаны методы химического обогащения КШ по железу за счет извлечения части алюминия и других компонентов из КШ на начальных стадиях, таких как щелочное извлечение Al и карбонизационное выщелачивание Sc. Химическое обогащение по железу рассматривается как альтернативный вариант методу магнитной сепарации. Также была установлена принципиальная возможность достижения 55–60%-го извлечения Sc в 3-х ступенчатом процессе карбонизационного выщелачивания при кавитационной обработке суспензии КШ.

В настоящей работе на основании проведенных исследований влияния таких факторов, как природа и концентрация карбонатного реагента, температура, длительность агитационного перемешивания, условия карбонизации газообразным диоксидом углерода, присутствие комплексообразующих реагентов, механическая эффективность активация на карбонизационного выщелачивания Sc, P3Э, Ті и других металлов из отвального КШ ОАО БАЗ, оптимизированы условия и режимы карбонизационного выщелачивания КШ, позволяющие за одну ступень извлекать не только до 40-45% Sc (за три ступени до 65%), но и 30-50% Y, 26-50% РЗЭ легкой группы, до 60% РЗЭ средней группы, до 65% РЗЭ тяжелой группы, 10–15% Ті, 40-50% Zr, 40-60% Hf. Важным в практическом плане разработанным режимом карбонизационного выщелачивания скандия является пятикратный оборот карбонатного позволяющий без снижения скандийсодержащего раствора, показателей извлечения концентрировать все ценные микрокомпоненты, содержащиеся в КШ, включая Sc и РЗЭ, и получать на стадии гидролитического осаждения более богатые по Ti и Sc черновые концентраты. Получаемые при таком режиме выщелачивания 35-40% титановый и 12-15% скандиевый концентраты, позволяют провести более эффективную и менее затратную дальнейшую их переработку с получением чистых оксидов Ti, Ze, Sc и РЗЭ.

Другим установленным в настоящей работе результатом является селективное извлечение в процессе карбонизационного выщелачивания КШ иттрия и РЗЭ тяжелой группы совместно со скандием и отделение их от РЗЭ легкой и средней групп. Это позволяет селективно извлекать критически важные и наиболее ценные Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu из KШ, без дополнительных разделительных переделов, что является важным условием для повышения рентабельности разрабатываемой технологии.

Полученные в работе результаты кинетических исследований и установленные закономерности химического поведения Sc, P3Э, Ti и некоторых других PЭ позволили усовершенствовать стадию карбонизационного выщелачивания KШ, включая KШ после щелочного извлечения Al. Установлено, что предварительное щелочное извлечение Al из KШ практически не оказывает влияния на извлечение Sc и P3Э в процессе карбонизационного выщелачивания. Обязательным условием достижения высоких показателей извлечения P3Э и PЭ из KШ является корректировка pH карбонатных растворов в диапазоне 9,5–10, которая может быть обеспечена периодической газацией карбонатной суспензии KШ диоксидом углерода, в том числе в составе промышленных газообразных отходов. Для проведения необходимой корректировки pH карбонатного раствора в процессе выщелачивания KШ может быть использована добавка соли NaHCO₃. В этом случае для выщелачивания KШ используют бикарбонатный или смешанный карбонатно-бикарбонатный раствор. Использование NaHCO₃ в процессах карбонизационного выщелачивания может быть ограничено его более низкой растворимостью в водных растворах по сравнению с Na₂CO₃.

Еще одним усовершенствованием карбонатного выщелачивания Sc, P3Э, Ti и других редких металлов является замена ультразвукового и кавитационного воздействия на пульпу KШ механическим истирающим и мелющим воздействием на твердую фазу металлическими шарами, загружаемыми в пульпу на стадии выщелачивания. Как было установлено раньше [79], озвучивание пульпы ультразвуком ускоряет выщелачивание Sc из KШ, но одновременно ускоряет протекание гидролитической полимеризации Al, Sc, P3Э, рассмотренное в разделе 3.5, с образованием вторичных осадков. Механическое истирающее и мелющее воздействие металлическими шарами на частицы твердой фазы снимает диффузионное сопротивление продуктов выщелачивания за счет механического деблокирования поверхности твердых частиц от нерастворимых соединений и ускоряет извлечение скандия и других элементов в карбонатный раствор. В тоже время, при таком механическом воздействии не происходит ускорение гидролитических процессов с образованием вторичных осадков, что позволяет достигать высоких степеней извлечения за одну ступень выщелачивания, сравнимую с ультразвуковым воздействием или кавитацией.

Максимально возможное извлечение Sc и P3Э из KШ равное ~60%, достигаемое в процессе карбонизационного выщелачивания, ограничено, как было рассмотрено в главе 1.2, химическим и минералогическим состоянием Sc и P3Э в KШ. В процессе карбонизационного выщелачивания из KШ может быть переведен в раствор, только легко извлекаемый Sc, доля которого от общего количества в зависимости партии KШ не превышает 60–70%. Остальное количество Sc в KШ находиться в составе инертных в условиях карбонизационного выщелачивания минералах, таких как гематит, гетит и циркон. Извлечение остаточных количеств Sc, P3Э и PЭ может быть проведено кислотным выщелачиванием на заключительной

стадии технологической схемы, после восстановительной плавки железа из образующегося в этом процессе металлургического шлака, в котором концентрируются все эти элементы.

5.2 Разработка финальных стадий комплексной переработки КШ

Проведение восстановительной плавки железосодержащего кека после карбонизационного выщелачивания показало принципиальную возможность выделения из КШ более 90% железа в виде легированного высококачественного чугуна и получения обогащенного по РЗЭ и РЭ металлургического шлака. Полученные в работе экспериментальные результаты по выщелачиванию шлака восстановительной плавки КШ водными растворами Sc, до 70% суммы РЗЭ, более 90% Zr, до 60% Hf, более 65% Ga и до 20% Ti. Эти результаты позволили обосновать финальные стадии схемы комплексной переработки КШ, на которых проводят выделение железа и доизвлечение Sc, РЗЭ, Ti и других РЭ кислотными методами, что в свою очередь позволяет повысить глубину и комплексность переработки КШ.

Сквозное извлечение целевых металлов из КШ с учетом последовательности стадий щелочного извлечения алюминия, карбонизационного выщелачивания Sc, P3Э и PЭ, восстановительной плавки железосодержащего кека на чугун и сернокислотного или солянокислотного выщелачивания металлургического шлака, составило более 90% Sc, более TP3Э, 60–75% CP3Э, 35–55% ЛРЗЭ, 95–97% Fe, до 50% Ti, 80–90% Zr, до 40% Al.

Дополнительной стадией в предложенной схеме комплексной переработки KШ, позволяющей повысить извлечение Al, может быть спекание с Na₂CO₃ или сплавление с NaOH KШ перед выщелачиванием алюминия и металлургического шлака, образующегося в процессе плавки. Эта дополнительная стадия может позволить не только доизвлечь Al в виде щелочного алюминатного раствора, который может быть направлен в основное глиноземное производство, но и повысить эффективность процессов восстановительной плавки и кислотного выщелачивания шлака, за счет выделения вредных для этих процессов алюминия, натрия и кремния совместно с алюминием. Удаление алюминия и натрия позволяет проводить процессы восстановительной плавки при более низких температурах и снизить коррозионное воздействие натрия на материалы оборудования при высоких температурах. Перевод кремния в водорастворимые формы и его выделение перед кислотным выщелачиванием позволяет повысить извлечение всех ценных компонентов и устранить образование гелей кремниевой кислоты, усложняющих процессы фильтрации. Однако добавление еще одной стадии пирометаллургического передела приведет к повышению энергозатрат и стоимости всей технологии.

Стадия щелочного безавтоклавного извлечения Al, которая в соответствии с разработанной схемой организована перед стадией карбонизационного выщелачивания Sc, может включать дополнительные предварительные операции, предназначенные для повышения извлечения Al. В качестве вариантов предварительной обработки КШ могут быть использованы процессы механической активации с твердым NaOH, щелочное сплавление с NaOH или

спекание с Na₂CO₃, а также мокрое измельчение КШ в растворах NaOH [1,2]. Предварительное сплавление отвального КШ ОАО БАЗ с NaOH или спекание с Na₂CO₃ позволяет не только повысить извлечение Al на стадии щелочного выщелачивания, но и провести химическое обогащение КШ по железу в 1,4–1,6 раза [2], что делает обогащенный продукт более привлекательным и конкурентоспособным сырьем для черной металлургии.

В качестве дополнительной стадии, предназначенной снизить потери железа и расход минеральной кислоты, может быть стадия магнитной сепарации предварительно измельченного шлака перед стадией кислотного выщелачивания.

При разработке кислотного выщелачивания Sc, P3Э, Ti, Zr и других РЭ из металлургического шлака было установлено значительное негативное влияние кремния, образующего гелеобразные трудно фильтруемые осадки. При низких концентрациях серной и соляной кислот не наблюдается образование осадков кремния, однако и степень извлечения целевых компонентов низка. Повышение концентрации кислот в исходных растворах, подаваемых на выщелачивание Sc, P3Э, Ti, Zr, приводит к значительному выделению кремния в растворы с последующим образованием объемных осадков. Частично предотвратить образования осадков и провести эффективное разделение твердой и жидкой фаз позволяет введение на стадию кислотного выщелачивания гидрофобизирующей кремнесодержащей жидкости ГКЖ-11П в количестве 1-5 об.%. Образующийся при этом осадок кремниевой кислоты переходит в кристаллический, хорошо фильтрующийся осадок диоксида кремния, что и позволяет отделять кислотный раствор выщелачивания от твердой фазы. Необходимо отметить, что оптимизация процесса обескремнивания растворов серной и соляной кислот не доведена до необходимого уровня, однако предложенный подход позволяет решить «проблему кремния» на стадии кислотного выщелачивания и повысить извлечение всех ценных компонентов из металлургического шлака.

Разработанные в главе 4 условия кислотного выщелачивания Sc, P3Э, Ti, Zr и других PЭ из металлургического шлака, позволяют получать растворы, содержание в которых PЭ невысокое десятки и сотни мг, табл. 33, на фоне граммовых количеств макроэлементов – Fe, Al, Ca, Ti, табл. 34. Дальнейшая переработка таких растворов связана с выделением из них Sc, P3Э, Ti и других PЭ осадительным, сорбционным или экстракционным методом. Осадительное выделение основано на нейтрализации растворов щелочами с получением гидратных осадков практически всех находящихся в растворе металлов.

Такой процесс связан с высоким расходом щелочного реагента, потерей остаточной кислоты и образованием значительных количеств сточных вод, содержащих соли серной, азотной или соляной кислот.

Недостатки сорбционного метода заключаются в низкой селективности большинства промышленно выпускаемых сорбентов и низкой сорбционной емкостью микрокомпонентов на фоне высокой концентрации макрокомпонентов.

Ранее [222], для извлечения Sc из сернокислых растворов переработки отходов мокрой магнитной сепарации титаномагнетитов Гусевогорского месторождения был разработан экстракционный метод с использованием для извлечения и концентрирования бинарного

экстрагента на основе сульфата метилтриалкиламмония (МТАА) и Д2ЭГФК. Наряду со Sc, соэкстрагировались и другие РЭ, такие как V и Ti. Реэкстракцию металлов из насыщенной органической фазы осуществляли растворами карбоната аммония или натрия с получением хорошо фильтрующихся карбонатных осадков. Дальнейшая их переработка состояла в очистке Sc от сопутствующих примесей с получением Sc₂O₃ чистотой 99,9 – 99,99%.

Таблица 33 – Содержание РЗЭ и РЭ в растворах выщелачивания шлака минеральными кислотами при 70°С и Т:Ж = 1:10. Время ступени – 180 мин.

Элемент	Концентрация, мг/л										
	Ga	Zr	Hf	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	
1,0M H ₂ SO ₄	0,3	70,7	<0,01	10,2	2,9	0,4	0,8	0,06	0,12	<0,001	
2,0M H ₂ SO ₄	0,5	132,0	2,1	14,3	4,1	<0,002	0,17	<0,0006	<0,004	<0,0006	
2,0M HCl	0,9	90,7	2,3	11,8	6,9	0,5	0,7	0,06	0,2	<0,001	
2,0M HNO ₃	0,9	54,8	1,4	9,6	6,1	0,2	0,04	< 0,0009	0,2	< 0,002	
Элемент	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	I	Lu	
1,0M H ₂ SO ₄	<0,001	<0,001	<0,001	0,02	0,01	0,13	0,04	0,5	0	,23	
2,0M H ₂ SO ₄	<0,004	<0,0006	<0,001	<0,0003	<0,0003	0,09	<0,0006	0,43	0	,11	
2,0M HCl	0,06	<0,003	0,03	0,3	0,08	0,5	0,1	1,4	0	,31	
2,0M HNO ₃	0,05	< 0,001	< 0,001	0,2	0,07	0,5	0,1	1,5	0	,21	

Таблица 34 – Содержание макропримесей в растворах выщелачивания шлака минеральными кислотами при 70°С и Т:Ж = 1:10. Время ступени – 180 мин.

Doorout	Концентрация, г/л							
r cai chi	Al	Ca	Ti	Fe				
1,0M H ₂ SO ₄	1,48	1,48	0,31	4,10				
2,0M H ₂ SO ₄	3,35	2,39	0,60	5,79				
2,0M HCl	1,82	3,94	0,38	5,16				
2,0M HNO3	10,49	2,52	0,24	3,88				

Для переработки растворов выщелачивания металлургического шлака серной, азотной или соляной кислотами экстракционный метод, в варианте, рассмотренном выше, наиболее приемлем. Поэтому дальнейшую переработку растворов выщелачивания шлака серной или соляной кислотой необходимо проводить экстракционным методом с полным извлечением всех РЭ из раствора в органическую фазу с одновременным концентрированием и последующей твердофазной реэкстракцией с получением коллективного химического концентрата РЭ и РЗЭ.

Рафинаты, содержащие остаточную минеральную кислоту, направляют на выделение микроэмульгированного экстрагента с использованием сепараторов с зернистой насадкой. Выделенный экстрагент после регенерации и доукрепления возвращают в технологический цикл на стадию экстракции. Очищенный от микроэмульсии раствор минеральной кислоты, после доукрепления направляют в технологический цикл на стадию выщелачивания шлака. Для предотвращения накопления в оборотных растворах Fe, Al и других нежелательных примесей, которые могут снижать эффективность извлечения P3Э и PЭ на стадиях выщелачивания шлака и экстракции, могут быть очищены осадительным или экстракционным методом. Таким

образом, для переработки сернокислых и солянокислых растворов выщелачивания шлака может быть использован хорошо разработанный экстракционный метод с бинарным экстрагентом.

5.3 Описание усовершенствованной схемы комплексной переработки КШ

Усовершенствованная технологическая схема комплексной переработки КШ представлена на рис. 104.



Рисунок 104 – Усовершенствованная схема комплексной переработки КШ

Представленная схема комплексной переработки КШ включает следующие технологические операции.

- Двухступенчатое щелочное безавтоклавное выщелачивание КШ 4,0М раствором NaOH при 100–110°C, Т:Ж = 1:3–5 с извлечением, в вес. %: Al – 25–30, Ga – 20–22.
- При введении стадии сплавления КШ с NaOH или спекания с Na₂CO₃, выщелачивание алюминия и натрия из щелочного спёка может проводиться водой.
- Сгущение, декантация и/или фильтрация щелочного алюминатного раствора с разделением твердой и жидкой фаз.

- Карбонизация щелочного алюминатного раствора газообразным CO₂, включая использование промышленных CO₂-содержащих газообразных отходов, с выделением алюминия в виде гидроксида алюминия или давсонита (гидролитическое осаждение алюминия). Галлий в условиях карбонизации выделяется в осадок совместно с алюминием.
- Второй вариант выделения алюминия из щелочного раствора оборот в технологический цикл переработки бокситов по методу Байера.
- Фильтрация алюминийсодержащего осадка, сушка, направление на получение оксида алюминия.
- Корректировка и рецикл получаемого после карбонизации раствора Na₂CO₃ на стадию карбонизационного выщелачивания кека со стадии щелочного извлечения алюминия.
- Передача кека после щелочной обработки, содержащего в пересчете на сухое вещество, в масс. %: Fe 30–40; Al 5,6; Si 4,3; Ca 6,4; Ti 2,8; Zr 0,11; Nb 0,02; Hf 0,003; Ga 0,004; Sc 0,0096; Y 0,015; La 0,027; Ce 0,056; Pr 0,006; Nd 0,023; Sm 0,004; Eu 0,0008; Gd 0,005; Tb 0,0006; Dy 0,003; Ho 0,0006; Er 0,002; Tm 0,0003; Yb 0,002; Lu 0,0003 на стадию карбонизационного выщелачивания без дополнительной промывки.
- Трехступенчатое карбонизационное выщелачивание кека после щелочной обработки 2,0М раствором Na₂CO₃, полученным на стадии карбонизации щелочного алюминатного раствора, при 60–70°С, pH = 9,5–10 и Т:Ж = 1:5–10. Время выщелачивания на одной ступени – 180 мин. Корректировку pH карбонатного раствора до 9,5–10 осуществляют продувкой CO₂ или CO₂-содержащими промышленными газами. Извлечение на этой с
 - C
 - Т
 - a
 - д
 - И
- Фгущение, декантация и/или фильтрация суспензии КШ после карбонизационного выщелачивания Sc и других РЭ.
- Передача жидкой фазы на стадию гидролитического осаждения Sc и РЭ с получением
 черновых концентратов Ti и Sc.
- Сушка кека, содержащего в пересчете на сухое вещество, в масс. %: Fe 37–55; Al 5,5;
 Bi 4,2; Ca 6,2; Ti 2,6; Zr 0,05; Nb 0,01; Hf 0,002; Ga 0,003; Sc 0,005; Y 0,01;
 La 0,025; Ce 0,049; Pr 0,006; Nd 0,022; Sm 0,004; Eu 0,0008; Gd 0,005; Tb 0,0006; Dy 0,002; Ho 0,0004; Er 0,001; Tm 0,0002; Yb 0,001; Lu 0,0002.
- Передача высушенного железосодержащего кека на восстановительную плавку железа.
- Выделение Sc, P3Э, Ti, Zr и других компонентов из карбонатно-бикарбонатного %
 раствора путем последовательного гидролитического осаждения чернового титанового и скандиевого концентратов.

- S
- с

- Черновой концентрат, обогащенный по Ті, осаждают из карбонатного раствора при 95–100°С в течение 3 часов при перемешивании и последующим отстаиванием в течение 2 часов. Полученный таким образом титановый концентрат содержит, в масс. %: Ті 21,5 (TiO₂ 35,9); Zr 4,9 (ZrO₂ 6,6); Al 0,28; Ca 2,0; Fe 5,5; Hf 0,03; Ta <0,001; Nb 0,13; V 0,1; Ga 0,01; Sc 0,6 (Sc₂O₃ 0,9); Y 0,46; La 0,01; Ce 2,2; Pr 0,01; Nd 0,05; Sm 0,09; Eu 0,006; Gd 0,04; Tb 0,09; Dy 0,07; Ho 0,02; Er 0,07; Tm 0,02; Yb 0,1; Lu 0,03.
- Черновой скандиевый концентрат осаждают из щелочно-карбонатного раствора после отделения твердой фазы титанового чернового концентрата при 100–105°С, pH = 12,5–13, в присутствии цинката натрия. Черновой скандиевый концентрат содержит, в масс. %: Sc 9,3 (Sc₂O₃ 14,2); Al 3,5; Ca 10,9; Fe 0,7; Ti 3,7 (TiO₂ 6,2); Zr 1,8 (ZrO₂ 2,4); Hf 0,2; Ta 0,01; Nb 0,04; V 0,36; Ga 0,02; Y 6,8; La 0,1; Ce 3,1; Pr 0,1; Nd 0,1; Sm 0,2; Eu 0,1; Gd 0,3; Tb 0,4; Dy 0,3; Ho 0,3; Er 0,2; Tm 0,2; Yb 0,2; Lu 0,1.
- Передача черновых скандиевого и титанового концентратов на получение высокочистых индивидуальных соединений Sc, P3Э, Ti и Zr.
- Восстановительная плавка обогащенного по железу остатка после карбонизационного выщелачивания с получением чугуна и металлургического шлака, обогащенного по Ti, Sc, P3Э и другим PЭ. Извлечение железа из КШ в чугун, содержащий в масс. %: Fe 94,1; Si 1,16; Na 0,92; Al 0,66; Mg 0,04; Ca 0,26; K 0,02; Mn 0,6; Ti 0,3; V 0,07; Ga 0,003; Zr 0,004; Nb 0,005; P3Э < 0,001 составляет более 90%.
- Отделение металлургического шлака, содержащего в масс. %: Fe 2,5; Si 10,3; Na 2; Al 9,7; Mg 1,1; Ca 8,7; K 0,1; Mn 2,6; Ti 4,3; V 0,02; Ga 0,001; Zr 0,2; Nb 0,008; Sc 0,02; Y 0,04; La 0,04; Ce 0,08; Pr 0,01; Nd 0,04; Sm 0,007; Eu 0,002; Gd 0,008; Tb 0,001; Dy 0,006; Ho 0,001; Er 0,004; Tm 0,0006; Yb 0,003; Lu 0,001, от чугуна.
- Измельчение шлака.
- Магнитная сепарация мелкодисперсной фазы металлического железа.
- Вариант 1. Сернокислотное выщелачивание металлургического шлака 2,0–3,0М H₂SO₄ в присутствии гидрофобизирующей добавки ГКЖ-11П при 70–100°С, Т:Ж = 1:5–10 с извлечением в сернокислые растворы, в вес. %: Sc 80–85, РЗЭ до 20–25, Ti 17, Zr 9
- Отделение силикатного остатка в процессе сгущения, декантации и/или фильтрации, промывка твердой фазы водой, сушка силикатного остатка.
- Передача сернокислых растворов на осадительное или экстракционное выделение Sc, P3Э, Ti, Zr и других PЭ с последующим получением их черновых концентратов и индивидуальных соединений.
- Вариант 2. Выщелачивание металлургического шлака 2,0–3,0М HCl в присутствии гидрофобизирующей добавки ГКЖ-11П при 70–100°С, Т:Ж = 1:10 с извлечением в
 - c
 - 0
 - Л
 - Я

- Отделение силикатного остатка в процессе сгущения, декантации и/или фильтрации, промывка твердой фазы водой, сушка силикатного остатка.
- Передача солянокислых растворов на осадительное или экстракционное выделение Sc, P3Э, Ti, Zr и других PЭ с последующим получением их черновых концентратов и индивидуальных соединений.

Разработанная схема предполагает регенерацию щелочных и карбонатных растворов и рецикл щелочных реагентов в технологический цикл.

Для интенсификации стадии щелочного выщелачивания КШ и повышения извлечения алюминия могут быть рекомендованы следующие варианты проведения процессов:

- механическая активация КШ с твердым NaOH;
- сплавление КШ с NaOH или спекание с Na₂CO₃;
- мокрое измельчение КШ в растворах NaOH.

В качестве дополнительной стадии, позволяющей снизить потери железа и расход минеральной кислоты, может быть введена стадия магнитной сепарации шлака перед стадией кислотного выщелачивания. В этом случае на кислотное выщелачивание направляется немагнитная фракция шлаков, так называемые «хвосты».

В качестве дополнительной стадии, позволяющей повысить сквозное извлечение алюминия, может быть введена стадия спекания шлака или немагнитных хвостов с Na₂CO₃ или сплавления с NaOH. При щелочном сплавлении достигается разрушение алюмо- и кремнийсодержащих фаз, высвобождение из них РЭ, РЗЭ и перевод алюминия и кремния в растворимые и легко перерабатываемые формы. Для извлечения алюминия, кремния и натрия из продуктов щелочно-карбонатного сплавления—спекания может быть использована вода или оборотные растворы NaOH.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов, полученных в ходе исследования, можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что карбонизация карбонатной пульпы КШ углекислым газом приводит к частичному или полному разрушению канкринита и гидрограната кальция с образованием нордстрандита и высвобождением изоморфно замещенного и химически связанного скандия из твердой фазы этих минералов в карбонатный раствор.

2. Методами РФА и ИК-спектроскопии подтверждено образование смешанных гетерополиядерных соединений алюминия со скандием и на примере иттрия и иттербия установлено их образование с РЗЭ в процессе карбонизационного выщелачивания КШ в трехфазных гетерогенных системах твердое – жидкость – газ CO₂, являющихся основной причиной вторичного осадкообразования.

Установлено, что введение на стадию карбонатного выщелачивания КШ дополнительных комплексообразующих лигандов: хлоридных анионов или комплексонов, таких как динатриевая соль ЭДТА и 8-оксихинолин, повышает на 2–13% степень извлечения скандия, 2– 50% легких РЗЭ, 2–55% среднетяжелых РЗЭ, 3–6% титана, 10–35% циркония из КШ, а также стабилизирует карбонатные растворы выщелачивания, предотвращая вторичное осадкообразование.

Исследовано выщелачивание алюминия и кремния из КШ водными растворами NaOH – NaF. Установлено, что с увеличением концентрации NaF с 0,5M до 2,0M в растворе 4,0M NaOH, степень извлечения алюминия возрастает с 21% до 32%. При увеличении массового соотношения Т:Ж от 1:10 до 1:100, степень извлечения алюминия повышается от 2–3% до 32%. Установлено, что степень извлечения кремния в присутствии NaF незначительна, и не превышает 0,1%. При этом с увеличением концентрации NaF в щелочном растворе, извлечение

Показана применимость уравнения Яндера для математического описания кинетических кривых выщелачивания скандия из КШ карбонатными и карбонатно-хлоридными растворами в двухфазных: твердое – жидкость и трехфазных: твердое – жидкость – газ CO₂ гетерогенных Показано, что изломы на анаморфозах кинетических кривых в координатах уравнения Яндера соответствуют переходу гетерогенного процесса от карбонизационного выщелачивания к гидролитическому образованию вторичных осадков скандия, РЗЭ и других РЭ, плакирующих поверхность твердых минеральных частиц КШ и приводящих к повышению диффузионного сопротивления в гетерогенных системах. Рассчитаны и табулированы значения констант скоростей изученных реакций и их кажущихся энергий активаций, значения которой для рассмотренных систем варьируются от 16,5 до 94 кДж/моль.

6. На основании проведенных исследований оптимизирована стадия карбонизационного выщелачивания скандия, РЗЭ, титана и других РЭ из КШ. Разработаны условия и режимы, предотвращающие образование вторичных осадков гетерополиядерных соединений скандия и РЗЭ с алюминием, повышающие извлечение скандия на 10–15% и РЗЭ на 20–30% за одну

ступень с переводом в карбонатный раствор более 45–50% скандия, более 60% среднетяжелых РЗЭ и получением при дальнейшей переработке черновых концентратов, содержащих до 12–15% Sc₂O₃, 8–10% суммы оксидов РЗЭ, до 40% TiO₂ и 5–7% ZrO₂.

7. С применением методов ИСП-МС, РФА, РФлА, и СЭМ-ЭДС установлен химический и фазовый составы продуктов восстановительной плавки железа: чугуна и металлургического шлака. Показано, что в состав шлака входят: нефелин $Na_{7.11}(Al_{7.2}Si_{8.8}O_{32})$, герцинит, рутил TiO₂, кирштейнит CaFeSiO₄, перовскит CaTiO₃ и минеральная фаза состава). Высказано предположение об изоморфном замещении алюминия и железа скандием, галлием и РЗЭ в герцените, кирштейните и фазе состава Ca_{8.688}Na_{0.625}(Al₆O₁₈), а титана – цирконием и гафнием в рутиле и перовските. Показано, что полученные образцы чугуна содержат 95–97% железа, 0,7–1,2% кремния, 0,5–0,7% алюминия, 0,6–0,8% марганца, 0,4% серы, 0,4% фосфора, 0,3% титана, менее 0,005% галлия, циркония, гафния, ниобия и менее 0,001% скандия и РЗЭ.

8. Разработаны и экспериментально обоснованы завершающие стадии комплексной переработки КШ: восстановительная плавка железосодержащих кеков с выделением более 95% железа в виде чугуна и кислотной переработки металлургического шлака с извлечением в растворы серной или хлористоводородной кислот на стадии более 85% скандия, до 70% суммы РЗЭ, более 90% циркония, до 60% гафния, более 65% галлия и до 20% титана. Показано, что добавка 1–5 об. % гидрофобизирующей жидкости ГКЖ-11П позволяет значительно уменьшить количество образующегося в процессе кислотного выщелачивания геля кремниевой кислоты и улучшить фильтруемость пульпы.

На основании полученных результатов проведена оптимизация условий и режимов начальных стадий технологической схемы комплексной переработки КШ, разработаны и экспериментально обоснованы финальные стадии восстановительной плавки железосодержащих кеков с получением чугуна и металлургического шлака, кислотного выщелачивания Sc, P3Э, Ti и других PЭ. Предложены варианты экстракционной переработки кислотных растворов с получением концентратов и индивидуальных соединений Sc, P3Э, Ti и других PЭ. скандия, 70% иттрия, 60–95% ТРЗЭ, 60–75% СРЗЭ, 35–55% ЛРЗЭ, 95–97% железа, 80–90% циркония, до 50% титана, до 40% алюминия.

Полученные практические результаты могут быть использованы для разработки опытной установки и проведения укрупненных испытаний предложенной технологии комплексной переработки красных шламов. Полученные научные результаты могут быть использованы для разработки новых энерго- и ресурсосберегающих методов комплексной переработки природного минерального и техногенного редкометалльного сырья.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

КШ – красный шлам

ЭДП – электродуговая печь

РЭ – редкие элементы

РЗЭ – редкоземельные элементы

РЗО – редкоземельные оксиды

ЛРЗЭ – легкая группа редкоземельных элементов

СРЗЭ – средняя группа редкоземельных элементов

ТРЗЭ – тяжелая группа редкоземельных элементов

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

РФлА – рентгенофлуоресцентный анализ

PDF – The Powder Diffraction File

ICDD - International Center For Diffraction Data

JCPDS – International Centre for Diffraction Data Sample Preparation Methods in X-Ray Powder Diffraction

ИСП-МС - масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ГАСН – гидроалюмосиликат натрия

ГГК – гидрогранат кальция

ТКГА – трехкальциевый гидроалюминат

УЗО – ультразвуковая обработка

УЗ – ультразвук

МТАА - метилтриоктиламмоний

Д2ЭГФК – ди-2-этилгексилфосфорная кислота

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов С. И. О комплексной переработке красных шламов / С. И. Степанов, Маунг Маунг Аунг, А. В. Бояринцев и др. // Сборник материалов международной научнопрактической конференции: «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ-2017». Москва. – 2017. – 278-281 с.

2. Маунг Маунг Аунг. Извлечение скандия из красных шламов алюминиевого производства: дис. на соискание уч. степ. канд. техн. наук. М. – 2019. – 152 с.

3. Бенеславский С. И. Минералогия бокситов. М.: Недра. – 1974. – 168 с.

4. Пягай И. Н. Извлечение скандия и других металлов из красного шлама глиноземного производства с поглощением токсичных газов печей спекания: дис. на соискание уч. степ. докт. техн. наук. Санкт-Петербург. – 2017. – 318 с.

5. Ochsenkühn-Petropulu M. Direct determination of landthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production / M. Ochsenkühn-Petropulu, Th. Lyberopulu, G. Parissakis // Analytica Chimica Acta. – 1994. – Vol. 296. – Issue 3. – P. 305-313.

6. Вардан Г. А. Современные подходы к решению проблем, связанных с утилизацией красного шлама / Г. А. Вардан, А. С.Аверюшкин, М. М. Калугин, Г. Г.Карамян, Г. А. Мартоян // М.: Российская академия наук. – 2017. – 16 с.

7. Сабирзянов Н. А. Химико-технологические основы гидрометаллургических процессов переработки алюминийсодержащего техногенного сырья: дис. на соискание уч. степ. докт. техн. наук. Екатеринбург. – 2011. – 325 с.

8. Быховский Л. З. Скандий России: перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства / Л. З. Быховский, В. В. Архангельская, Л. П. Тигунов, С. И. Ануфриева // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая, № 22. М.: Изд-во ВИМС. – 2007.

Разделение редкоземельных элементов: учеб. пособие / С. И. Степанов, А. М. Чекмарев.
 М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2006. – 136 с.

10. Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths / N. Krishnamurthy, C. K. Gupta // Boca Raton: CRC Press. – 2005. – P. 484.

11. Яценко С. П. Скандий: наука и технология / С. П. Яценко, Л. А. Пасечник // Екатеринбург: – Изд-во Урал. ун-та. – 2016. – 364 с.

 Samson I. M. Scandium / I. M. Samson, M. Chassé // Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer International Publishing. – Berlin. – 2016. – P. 1-5.

13. Сусс А. Г. Особенности поведения скандия при содово-бикарбонатном выщелачивании красного шлама / А. Г.Сусс, Н. В. Кузнецова, А. В. Козырев и др. // Статья в сборнике трудов конференции: «Цветные металлы и минералы». Красноярск. – 2017. – С. 51-62.

14. Коган Б. И. Скандий / Б. И. Коган, В. А. Названова // М.: Изд-во АН СССР. – 1963. – 304 с.

15. Комиссарова Л. Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л. Н. Комиссарова // М.: Эдиториал. – 2001. – 512 с.

16. Сабирзянов Н. А. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов / Н. А.Сабирзянов, С. П. Яценко // Екатеринбург: – УрО РАН. – 2006. – 386 с.

17. Brindley G.W. The crystal structure of some chamosite minerals / G. W. Brindley // Mineralogical Magazine. – 1951. – Vol. 29. – P. 502-525.

18. Wang Q. Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit / Q. Wang, J. Deng, X. Liu, et al. // West Guangxi, China. J. Asian Earth Sci. – 2010. – Vol. 39. – Issue 6. – P. 701-712.

Николаев И. В. Кислотные способы переработки красных шламов / И. В. Николаев, В.
 И. Захарова, Р. Т. Хайруллина // Проблемы и перспективы. Известия вузов. Цветная металлургия. – 2000. – № 2. – С. 19-26.

20. Николаев И. В. Комплексная переработка красного шлама на алюможелезистый коагулянт и сиштоф / И. В. Николаев, В. И. Захарова, Д. В. Ильинков // Цветные металлы. – 1985. – № 5. – С. 65-66.

21. Songqing Gu. Preheaters and digesters in the Bayer digestion process / Songqing Gu, Zhonglin Yin. // Essential Readings in Light Metals. – 2004. – Vol. 1. – P. 356-361.

22. Корнеев В. И. Красные шламы – свойства, складирование, применение / В. И. Корнеев, А. Г. Сусс, А. И. Цеховой // М.: Металлургия, – 1991. – 144 с.

23. Davris P. Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid / P. Davris, E. Balomenos, D. Panias, I. Paspaliaris // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 164. – P. 125-135.

24. Rivera R. M. A study of the occurrence of selected rare-earth elements in neutralized-leached bauxite residue and comparison with untreated bauxite residue / R. M. Rivera, G. Ounoughene, A. Malfliet, et al. // J. Sustain. Metall. – 2019. – Vol. 5. - P. 57-68.

25. Gamaletsos P.N. The role of nano-perovskite in the negligible thorium release in seawater from Greek bauxite residue (red mud) / P. N. Gamaletsos, A. Godelitsas, T. Kasama, et al. // Scientific Reports. -2016. -Vol. 6. -P. 1-12.

26. Vind J. Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue / J. Vind, A. Malfliet, Ch. Bonomi, et al. // Minerals Engineering. – 2018. – Vol. 123. – P. 35-48.

27. Vind J. Rare earth element phases in bauxite residue / J. Vind, A. Malfliet, B. Blanpain, et al. // Minerals. – 2018. – Vol. 8. – Issue 2. – P. 77.

28. Mongelli G. Ce-anomalies in the textural components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy) // Chemical Geology. – 1997. – Vol. 140. – Issues 1-2. – P. 69-79.

29. Maksimovic Z. Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karstbauxite deposits of Yugoslavia and Greece / Z. Maksimovic, Gy. Pantó // Geoderma. – 1991. – Vol. 51. – Issue 1-4. – P. 93-109. 30. Ochsenkühn-Petropulu M. Rare earth minerals found in Greek bauxites by scanning electron microscopy and electron probe micro-analysis / M. Ochsenkühn-Petropulu, K. M. Ochsenkühn // Microsc. Anal. – 1995. – Vol. 37. – P. 33-34.

31. Maksimović Z. Chapter 10. Authigenic rare earth minerals in karst-bauxites and karstic nickel deposits / Z. Maksimović, G. Pantó // Rare Earth Minerals, chemistry, origin and ore deposits. – 1996. – P. 257-279.

32. Gamaletsos P. N. The rare earth elements potential of greek bauxite active mines in the light of a sustainable REE demand / P. N. Gamaletsos, A. Godelitsas, A. Filippidis, Y. Pontikes // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2019. – Vol. 5. – P. 20-47.

33. Li Z. Discovery of the REE minerals in the Wulong-Nanchuan bauxite deposits, Chongqing, China: insights on conditions of formation and processes / Z. Li, J. Din, J. Xu, et al. // Journal of Geochemical Exploration. – 2013. – Vol. 133. – P. 88-102.

34. Bárdossy G. Trace mineral and element investigation in bauxites by electron-probe / G. Bárdossy, G. Pantó. // Proceedings of the 3rd International Congress of ICSOBA. – Nice. – France. – 1973. – P. 47-53.

35. Laskou M. Rare earth elements distribution and REE-minerals from the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece / M. Laskou, G. Andreou // Proceedings of the 7th Biennial SGA Meeting on Mineral Exploration and Sustainable Development. Athens. Greece. – 2003. – P. 89-92.

36. Nie Q. Synergistic utilization of red mud for flue-gas desulfurization and fly ash based geopolymer preparation / Q. Nie, W. Hu, B. Huang, et al. // J. Hazard. Mater. – 2019. – Vol. 369. – P. 503-511.

37. Samal S. Utilization of red mud as a source for metal ions – a review / S. Samal // Materials. – 2021. – Vol. 14. – Issue 9. – P. 2211.

38. Wagh A. S. Occurrence of scandium and rare earth elements in Jamaican bauxite waste / A.
S. Wagh, W. Pinnock // Economic Geology. – 1987. – Vol. 82. – Issue 3. – P. 757-761.

39. Habashi F. Extractive metallurgy of rare earths / F. Habashi // Can. Metall. Q. – 2013. – V. 52. – Issue 3. – P. 224-233.

40. Manceau A. Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides: Part II. Information from EXAFS spectroscopy and electron and X-ray diffraction / A. Manceau, A. I. Gorshkov, V. A. Drits // American Mineralogist. – 1992. – Vol. 77. – P. 1144-1157.

41. Breiter K. Extreme P-, Bi-, Nb-, Sc-, U- and F-rich zircon from fractionated perphosphorous granites: The peraluminous Podlesí granite system, Czech Republic / K. Breiter, H. -J. Förster, R. Škoda // Lithos. – 2006. – Vol. 88. – Issues 1-4. – P. 15-34.

42. Boni M. Quantitative mineralogical characterization of karst bauxite deposits in the southern Apennines, Italy / M. Boni, G. Rollinson, N. Mondillo, et al. // Economic Geology. – 2013. – Vol. 108. – Issue 4. – P. 813-833.

43. Soropogui M. K. Bauxite mining and refinery: investigating prospective red mud management strategies / M. K. Soropogui, Al-Khatib, M. S. Jami, et al. // Journal of Engineering Science and Technology. – 2019. – Special Issue on SU18. – P. 120-134.

44. Patel S. Current status of an industrial waste: red mud an overview / S. Patel, B. K. Pal // IJLTEMAS. – 2015. – Vol. IV. – Issue VIII. – P. 1-16.

45. Sahu R. C. Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle / R. C. Sahu, R. K. Patel, B. C. Ray // J. Hazard. Mater. – Vol. 179. – Issues 1-3. – P. 28-34.

46. Rai S. Neutralization and utilization of red mud for its better waste management / S. Rai, K. L. Wasewar, J. Mukhopadhyay, et al. // Arch. Environ. Sci. – 2012. – Vol. 6. – P. 13-33.

47. Ujaczki É. Re-using bauxite residues: benefits beyond (critical raw) material recovery / É.
Ujaczki, V. Feigl, M. Molnár, et al. // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2018. – Vol. 93. – Issue 9. – P. 2498-2510.

48. Rai S. Neutralization of red mud with pickling waste liquor using Taguchi's design of experimental methodology / S. Rai, K. L. Wasewar, H. L. Dilip, et al. // Waste Management & Research. – 2012. – Vol. 30. – Issue 9. – P. 922-930.

49. Rai S. Neutralization of red mud by using inorganic acids / S. Rai, K. L. Wasewar, R. S. Mishra, et al. // Research journal of chemistry and environment. – 2013. – Vol. 17. – Issue 7. – P. 10-17.

50. Szirmai E. Method for the multistage, waste-free processing of red mud to recover basic materials of chemical industry / E. Szirmai, S. Babusek, G. Balogh, et al. // patent WO 89/00980 United States. PCT/HU88/00055: applic. 29.07.1988; publication date 09.02.1989. – P. 11.

51. Palmer S. J. Thermally activated seawater neutralised red mud used for the removal of arsenate, vanadate and molybdate from aqueous solutions / S. J. Palmer, M. Nothling, K. H. Bakon, R. L. Frost // Journal of Colloid and Interface Science. – 2010. – Vol. 342. – Issue 1. – P. 147-154.

52. Schwarz M. Possibilities of exploitation of bauxite residue from alumina production / M. Schwarz, V. Lalik // Recent researches in metallurgical engineering – from extraction to forming. – 2012. – P. 3-22.

53. Иванов А. И. Комплексная переработка бокситов / А. И. Иванов, Γ. Н. Кожевников, Φ. Г. Ситдиков, Л. П. Иванова // Екатеринбург: УрО РАН, – 2003. 180 с.

54. Hannachi Y. Adsorption of nickel from aqueous solution by the use of lowcost adsorbents / Y. Hannachi, N. A. Shapovalov, A. Hannachi // Korean J. Chem. Eng. – 2010. – Vol. 27. – Issue 1. – P. 152-158.

55. Staley A. K. An investigation into the pyrometallurgical and electrometallurgical extraction of iron from "red mud" generated in the processing of bauxite ores / A. K. Staley // Golden, CO: Colorado School of Mines, – 2002. – P. 410.

56. Анашкин В. С. Разработка технологических схем безотходной и комплексной переработки низкокачественных бокситов и красных шламов / В. С. Анашкин // Тезисы докл. II Международной научно-практической конф.: Металлургия легких металлов, проблемы и перспективы. Москва. – 2006. – С. 41-45.

57. Vatolin N. A. Процесс извлечения железа, титана и алюминия из красного шлама / N.A. Vatolin // пат: 1336621 Франция. Опубл. 22.07.1963. Patent of France № 1336621. – 1963.

58. Смирнов Л. А. Переработка техногенных отходов / Л. А. Смирнов, Ю. В. Сорокин, Н. М. Снятиновская и др // Екатеринбург: ООО «УИПЦ», – 2012. – 670 с.

59. Ochsenkühn-Petropulu M. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching / M. Ochsenkühn-Petropulu, Th. Lyberopulu, K. M. Ochsenkühn, G. Parissakis // Anal. Chim. Acta. – 1996. – Vol. 319. – Issues 1-2. – P. 249-254.

60. Ochsenkühn-Petropulu M. Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud / M. Th. Ochsenkühn-Petropulu, K. S. Hatzilyberis, L. N. Mendrinos, C. E. Salmas // Ind. Eng. Chem. Res. – 2002. – Vol. 41. – Issue 23. – P. 5794-5801.

61. Xue A. The technological study and leaching kinetics of scandium from red mud / A. Xue, X. Chen, X. Tang // Nonferrous Metals Extractive Metallurgy. – 2010. – P. 51-53.

62. Zhang J. Experimental investigation on leaching metals from red mud / J. Zhang, Z. Deng, T. Xu // Light Metals. – 2005. – P. 13-15.

63. Wang K. Q. Study of hydrochloric acid leaching scandium from red mud / K. Q. Wang, Y. B. Yu, H. Wang, C. Chen // Chin. Rare Earths. – 2010. – P. 95-98.

64. Hatzilyberis K. Process design aspects for scandium-selective leaching of bauxite residue with sulfuric acid / K. Hatzilyberis, T. Lymperopoulou, L. –A. Tsakanika, et al. // Minerals. – 2018. – Vol. 8. – Issue 3. – P. 79-95.

65. Borra C. R. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) / C. R. Borra, Y. Pontikes, K. Binnemans, T.V. Gerven // Minerals Engineering. – 2015. – Vol. 76. – C. 20-27.

66. Reid S. Technospheric mining of rare earth elements from bauxite residue (red mud): process optimization, kinetic investigation, and microwave pretreatment / S. Reid, J. Tam, M. Yang, G. Azimi // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – Issue 1. – Article number 15252.

67. Liu Z. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud - a review / Z. Liu, H. Li // Hydrometallurgy. – 2015. – Vol. 155. – P. 29-43.

68. Wang W. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA / W. Wang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng // Separation and Purification Technology. – 2013. – Vol. 108. – P. 96-102.

69. Dr. Abhilash. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud / Dr. Abhilash, S. Sinha, M. K. Sinha, B. D. Pandey // Int. J. Miner. Process. – 2014. – Vol. 127. – P. 70-73.

70. Rivera R.M. Neutralisation of bauxite residue by carbon dioxide prior to acidic leaching for metal recovery / R. M. Rivera, G. Ounoughene, C. R. Borra, K. Binnemans, T. V. Gerven // Minerals Engineering. – 2017. – Vol. 112. – P. 92-102.

71. Rivera R.M. Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching / R. M. Rivera, B. Ulenaers, G. Ounoughene, K. Binnemans, T. V. Gerven // Minerals Engineering. – 2018. – Vol. 119. – C. 82-92.

72. Ghorbani A. Recovery of Al_2O_3 , Fe_2O_3 and TiO_2 from bauxite processing waste (red mud) by using combination of different acids / A. Ghorbani, A. Fakhariyan // J. Basic. Appl. Sci. Res. – 2013. – Vol. 3. – Issue 1s. – P. 187-191.

73. Zhang X. Recovery of iron and rare earth elements from red mud through an acid leachingstepwise extraction approach / X. Zhang, K. Zhou, W. Chen, et al. // Journal of Central South University. – 2019. – Vol. 26. – P. 458-466.

74. Akcil A. Overview on extraction and separation of rare earth elements from red mud. Focus on scandium / A. Akcil, N. Akhmadieva, R. Abdulvaliyev, Abhilash, P. Meshram // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2018. – Vol. 39. – Issue 3. – P. 145-151.

75. Ujaczki É. Recovery of rare earth elements from hungarian red mud with combined acid leaching and liquid-liquid extraction / É. Ujaczki, Y. -S. Zimmermann, V. Feigl, M. Lenz // Proceedings of Bauxite residue valorisation and best practices conference. Leuven. Belgium. – 2015. – P. 339-346.

76. Petrakova O. V. Improved efficiency of red mud processing through scandium oxide recovery / O. V. Petrakova , A. V. Panov , S. N. Gorbachev, et al. // Light Metals. – 2015. – P. 93-96.

77. Rychkov V. Intensification of carbonate scandium leaching from red mud (bauxite residue) / V. Rychkov, M. Botalov, E. Kirillov, et al. // Hydrometallurgy. – 2021. – Vol. 199. – Article number 105524.

78. Yatsenko S. P. Red mud pulp carbonization with scandium extraction during alumina production / S. P. Yatsenko, I. N. Pyagai // Theor. Found. Chem. Eng. – 2010. – Vol. 44. – P. 563-568.

79. Степанов С. И. Химические аспекты карбонатного выщелачивания скандия из красных шламов / С. И. Степанов, Маунг Маунг Аунг, Хтет Йе Аунг, А. В. Бояринцев // Вестник ВГУИТ. – 2018. – Т. 80. – № 4. – С. 349-355.

80. Bonomi C. Scandium and titanium recovery from bauxite residue by direct leaching with a Brønsted acidic ionic liquid / C. Bonomi, A. Alexandri, J. Vind, et al. // Metals. – 2018. – Vol. 8. – Article number 834.

81. Davris P. Leaching of rare earths from bauxite residues using imidazolium based ionic liquids / P. Davris, E. Balomenos, D. Panias, I. Paspaliaris // 1st European rare earth resources conference. Milos. Greece. – 2014. – P. 241-252.

82. Davris P. The use of ionic liquids for rare earth element extraction from bauxite residue / P. Davri, E. Balomenos, D. Panias, I. // Paspaliaris Proceedings of Bauxite residue valorisation and best practices conference. Leuven. Belgium. – 2015. – P. 323-330.

83. Davris P. Chapter 12 – Leaching rare earth elements from bauxite residue using brønsted acidic ionic liquids / P. Davris, E. Balomenos, D. Panias, I. Paspaliaris // Rare earths industry. Technological, Economic, and Environmental Implications. – 2016. – P. 183-197.

84. Qu Y. Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using Penicillium tricolor RM-10 / Y. Qu, B. Lian // Bioresource Technology. – 2013. – Vol. 136. – P. 16-23.

85. Qu Y. Leaching of valuable metals from red mud via batch and continuous processes by using fungi / Y. Qu, H. Li, W. Tian, et al. // Minerals Engineering. – 2015. – Vol. 81. – P. 1-4.

86. Qu Y. Bioleaching of major, rare earth, and radioactive elements from red mud by using indigenous chemoheterotrophic bacterium Acetobacter sp. / Y. Qu, H. Li, X. Wang, et al. // Minerals. – 2019. – Vol. 9. – Issue 2. – Article number 67.

87. Qu Y. Bioleaching of heavy metals from red mud using Aspergillus niger / Y. Qu, B. Lian,
B. Mo, C. Liu // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 136. – P. 71-77.

88. Vakilchap F. Role of Aspergillus niger in recovery enhancement of valuable metals from produced red mud in Bayer process / F. Vakilchap F., S. M. Mousavi S.M., S. A. Shojaosadati // Bioresource Technology. – 2016. – Vol. 218. – P. 991-998.

89. Abhilash. Distribution of scandium in red mud and extraction using Gluconobacter oxydans / Abhilash, S. Hedrich, A. Schippers // Hydrometallurgy. – 2021. – Vol. 202. – Article number 105621.

90. Sethurajan M. Biotechnology in the management and resource recovery from metal bearing solid wastes: Recent advances / M. Sethurajan, E. D. van Hullebusch, Y. V. Nancharaiah // J. Environ. Manag. – 2018. – Vol. 211. – P. 138-153.

91. Čížková M. Bio-mining of Lanthanides from Red Mud by Green Microalgae / M. Čížková,
D. Mezricky, M. Rucki, et al. // Molecules. – 2019. – Vol. 24. – Issue 7. – Article number 1356.

92. Rivera R. M. Behaviour of Silica during Metal Recovery from Bauxite Residue by Acidic Leaching / R. M. Rivera, B. Ulenaers, G. Ounoughene, K. Binnemans // Proceedings of the 35th International ICSOBA Conference. Hamburg. Germany. – 2017. – P. 547-556.

93. Liu Z. Selective recovery of scandium from sulfating roasting red mud by water leaching / Z. Liu, H. Li, Z. Zhao // Rare Metal Technology. – 2017. – P. 255-264.

94. Alkan G. Selective silica gel free scandium extraction from Iron-depleted red mud slags by dry digestion / G. Alkan, B. Yagmurlu, L. Gronen, et al. // Hydrometallurgy. – 2019. – V. 185. – P. 266-272.

95. Alkan G. Novel approach for enhanced scandium and titanium leaching efficiency from bauxite residue with suppressed silica gel formation / G. Alkan, B. Yagmurlu, S. Cakmakoglu, et al. // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – Article number 5676.

96. Abhilash. Recovery of rare earth elements from metallurgical wastes / Abhilash, P. Meshram // Sustainable and Economic Waste Management – Resource Recovery Techniques. – P. 247-263.

97. Kobayashi Y. Method of recovering rare-earth elements / Y. Kobayashi, Y. Taguchi, S. Takeda, et al. // patent US2015/0086449 A1 United States. № 2012/081855: applic. 07.12.2012; publication date 26.03.2015. – P. 25.

98. Agatzini-Leonardou S. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure / S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, P. E. Tsakiridis, C. Markopoulos // J. Hazard. Mater. – 2008. – Vol. 157. – Issues 2-3. – P. 579-586.

99. Petrakova O. Application of modern methods for red mud processing to produce rare earth elements / O. Petrakova, G. Klimentenok, A. Panov, S. Gorbachev // 1st conference on European rare earth resources (ERES 2014). Milos. Greece. – 2014. – P. 221-229.

100. Zinoveev D. Extraction of valuable elements from red mud with a focus on using liquid media – a review / D. Zinoveev, L. Pasechnik, M. Fedotov, et al. // Recycling. – 2021. – Vol. 6. – Issue 2. – Article number 38.

101. Диев В. Н. Способ извлечения скандия при переработке бокситов на глинозем / В. Н. Диев, Н. А. Сабирзянов, Л. М. Скрябнева и др. // пат. 2201988 Рос. Федерация. № 2001105366/02: заявл. 26.02.2001; опубл. 10.04.2003. – 5 с.

102. Яценко С. П. получения оксида скандия из красного шлама / С. П. Яценко, Н. А. Сабирзянов, Л. А. Пасечник и др. // пат. 2247788 Рос. Федерация. № 2003119050/02: заявл. 24.06.2003; опубл. 10.03.2005. Бюл. – № 7. – 8 с.

103. Пягай И. Н. Способ получения оксида скандия из красного шлама / И. Н. Пягай, С. П. Яценко, Л. А. Пасечник: пат. 2483131 Рос. Федерация. № 2011153456/02: заявл. 26.12.2011; опубл. 27.05.2013. Бюл. – № 15.

104. Пягай И. Н. Опытно-промышленное производство для извлечения скандия из шлама глиноземного производства / И. Н. Пягай, С. П. Яценко, В. М. Скачков // Цветные металлы. – 2011. – № 12. – С. 75-79.

105. Mondillo N. Rare earth elements (REE) in Al- and Fe-(oxy)-hydroxides in bauxites of Provence and Languedoc (Southern France): implications for the potential recovery of REEs as by-products of bauxite mining / N. Mondillo, G. Balassone, M. Boni, et al. // Minerals. – 2019. – Vol. 9. – Issue 9. – Article number 504.

106. Versiani F. Neutralization of red mud by boiler stack gases / F. Versiani // Proceedings of the 112th AIME Annual Meeting: Light Metals. Atlanta. Georgia. – 1983. – P. 337-343.

107. Пасечник Л. А. Извлечение редких элементов из отвального шлама глиноземного производства с использованием отходящих газов печей спекания / Л. А. Пасечник, И. Н. Пягай, В. М. Скачков, С. П. Яценко // Экология и промышленность России. – 2013. – № 6. – С. 36-38.

108. Cooling D. J. Carbonation of bauxite residue / D. J. Cooling, P. S. Hay, L. Guilfoyle // Proceedings of 6th International Alumina Quality Workshop. Brisbane. – 2002. – P. 185-190.

109. Bonenfant D. CO_2 sequestration by aqueous red mud carbonation at ambient pressure and temperature / D. Bonenfant, L. Kharoune, R. Hausler, et al. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2008. – Vol. 47. – Issue 20. – P. 7617-7622.

110. Rychkov V. N. Scandium Recovery from Red Mud by Carbonate Assist / V. N. Rychkov, E. V. Kirillov, S. V. Kirillov, et al. // International Conference with Elements of School for Young Scientists on Recycling and Utilization of Technogenic Formations. Ekaterinburg. – 2017. – P. 163-167.

111. Александров П. В. Пути интенсификации процесса карбонизационного выщелачивания скандия из красных шламов / П. В. Александров, В. А. Имидеев, И. Р. Бобоев // Сборник тезисов докладов Восьмого международного конгресса X конференции «Металлургия цветных и редких металлов»: Цветные металлы и минералы. Красноярск. – 2016. – С. 426-427.

112. Климентенок Г. Н. Способ получения скандийсодержащего концентрата из красных шламов / Г. Н. Климентенок, В. С. Анашкин, С. Е. Вишняков, А. В. Панов // пат. 2536714 Рос. Федерация. № 2013137031/02: заявл. 06.08.2013; опубл. 27.12.2014. Бюл. – № 36. – 13 с.

113. Анашкин В. С. Способ получения скандиевого концентрата из красного шлама / В. С. Анашкин, С. Е. Вишняков, А. В. Панов, О. В. Петракова, С. Н. Горбачев // пат. 2562183 Рос. Федерация. № 2014121942/02: заявл. 29.05.2014; опубл. 10.09.2015. Бюл. – № 25. – 13 с.

114. Яценко С.П. Гидрохимическая переработка шламов глиноземного производства / С. П. Яценко, Н. А. Сабирзянов, Л. А. Пасечник, И. Н. Пягай, В. М. Скачков // Экология и промышленность России. – 2012. – № 11. – С. 10-13.

115. Сусс А. Г. Получение скандийсодержащего концентрата и последующее извлечение из него оксида скандия повышенной чистоты / А. Г. Сусс, А. Б. Козырев, А. В. Панов // пат. 2647398 Рос. Федерация. № 2016132359: заявл. 04.08.2016; опубл. 15.03.2018. Бюл. – № 8. – 25 с.

116. Козырев А. Б. Результаты опытно-промышленных испытаний технологии получения оксида скандия из красного шлама глиноземного производства ОК РУСАЛ / А. Б. Козырев, О. В. Петракова, С. Н. Горбачев // Сборник докладов одиннадцатого международного конгресса: Цветные металлы и минералы. Красноярск. – 2019. – С. 193-204.

117. Козырев А. Б. Способ извлечения скандия из красного шлама глиноземного производства / А. Б. Козырев, О. В. Петракова, А. Г. Сусс, С. Н. Горбачев, А. В. Панов: пат. 2692709 Рос. Федерация. № 2017136945: заявл. 21.06.2017; опубл. 26.06.2019. Бюл. – № 18. – 16 с.

118. Бобоев И. Р. Способ извлечения скандия из красных шламов / И. Р. Бобоев, П. В. Александров, В. А. Имидеев // пат. 2630183 Рос. Федерация. № 2016144393: заявл. 11.11.2016; опубл. 05.09.2017. Бюл. – № 25. – 6 с.

119. Reid S. Technospheric mining of rare earth elements from bauxite residue (red mud): process optimization, kinetic investigation, and microwave pretreatment / S. Reid, J. Tam, M. Yang, G. Azimi // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – Issue 1. – Article number 15252.

120. Логинова И. В. Физико-химические основы технологии комплексной переработки бокситового сырья в концентрированных щелочных средах: автореферат дис. на соискание уч. степ. докт. техн. наук. Екатеринбург. – 2016. – 48 с.

121. Liu Y. Hidden values in bauxite residue (red mud): recovery of metals / Y. Liu, R. Naidu // Waste Management. – 2014. – Vol. 34. – Issue 12. – P. 2662-2673.

122. Swagat S. R. Statistical modeling studies of iron recovery from red mud using thermal plasma / S. R. Swagat, P. Archana, K. Jayasankar, et al. // Plasma Sci. Technol. – 2013. – Vol. 15. – Issue 5. – P. 459-464.

123. Guccione E. Red mud, a solid waste, can now be converted to high-quality steel / E. Guccione // Eng. Min. J. – 1971. – Vol. 172. – Issue 9. – P. 136-138.

124. Mishra B. Pyrometallurgical extraction of alumina and iron from red mud / B. Mishra, M. Slavik // EPD Congress – 2000. – Warrendale. – 2000. – P. 369-382.

125. Peiwang L. Magnetic dressing iron mineral concentrate from Bayer red mud / L. Peiwang,H. Zhengquan, G. Songqing, et al. // Light Metals. – 1995. – P. 149-153.

126. Kumar S. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries / S. Kumar, R. Kumar, A. Bandopadhyay // Resour. Conserv. Recycl. – 2006. – Vol. 48. – P. 301-314.

127. Paramguru R. K. Trends in red mud utilization – a review / R. K. Paramguru, P. C. Rath, V. N. Misra // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2004. – Vol. 26. – Issue 1. – P. 1-29.

128. Panov A. Directions for large scale utilization of bauxite residue / A. Panov, G. Klimentenok, G. Podgorodetskiy, V. Gorbunov // Light Metals. – 2012. – P. 93-98.

129. Голубев А. А. Способ пирометаллургической переработки красных шламов / А. А. Голубев, Ю. А. Гудим // пат. 2479648 Рос. Федерация. № 2011145140/02: заявл. 07.11. 2011; опубл. 20.04.2013. Бюл. – № 11. – 13 с.

130. Mishra S. Mud to metal: romelt is an answer / S. Mishra, M. Bagchi // Smelting reduction for iron making. – 2002. – P. 167-170.

131. Logomerac V. G. Complex utilisation of red mud by smelting and solvent extraction / V. G. Logomerac // Trav. Com. Int. Etude Bauxites Alum. – 1979. – Vol. 15 – P. 279-285.

132. Fursman O. C. Utilization of red mud residues from alumina production / O. C. Fursman, J. E. Mauser, M. O. Butler, W. A. Stickney // U.S. Bureau of Mines Report of Investigations. – 1970. – P. 36.

133. Balomenos E. A novel red mud treatment process / E. Balomenos, I. Gianopoulou, D. Panias, I. Paspaliaris // Travaux. – 2011. – Vol. 36. – Issue 40. – P. 255-266.

134. Szépvölgyi J. Chlorination of a slag produced from red mud / J. Szépvölgyi, I. Bertóti, A. Tóth, T. Székely // Reactivity of solids. – 1988. – Vol. 5. – Issues 2-3. – P. 139-153.

135. Udy M. J. Process for the separation and recovery of Fe, Ti, and Al values from ores and waste materials containing same / M. J. Udy, N. Y. Niagara Falls // patent 2830892 United States. Applic: 16.12.1955; publication date: 15.04.1998. – P. 12.

136. Dobos G. Complex utilization of red mud including the production of pig iron / G. Dobos,
G. Horvath, Z. Felfoldi // Trav. Com. Etude Bauxites Alum. – 1974. – V. 12. – P. 151-159.

137. Grzymek J. Methods for obtaining iron, alumina, titania and binders from metallurgical slags and from «red mud» remaining in the Bayer method / J. Grzymek, A. Derdacka-Grzymek, Z. Konik, W. Grzymek // Light Metals. – 1982. – P. 143-155.

138. Hareter M. Possibilities to dispose of red mud economically / M. Hareter // Trav. Com. Etude Bauxites Alum. – 1974. – Vol 12. – P. 135-150.

139. Ziegenbalg S. Recovering alkali content esp. of red mud-by redn. smelting with coke, lime and sand / S. Ziegenbalg, M. Rudolf, D. Lowewe, et al. // patent DD200896-A Germany. – 1983.
140. Erçağ E. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of TiO₂, Al₂O₃ and pig iron / E. Erçağ, R. Apak // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 1997. – V. 70. – P. 241-246.

141. Borra C. R. Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery / C. R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, et al. // J. Sustain. Metall. – 2015. – Vol. 2. – P. 28-37.

142. Zhu D. Recovery of iron from high-iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt / D. Zhu, T. Chun, J. Pan, Z. He // J. Iron Steel Res. Int. -2012. - Vol. 19. - Issue 8. - P. 1-5.

143. Chun T. Recovery of alumina from magnetic separation tailings of red mud by Na_2CO_3 solution leaching / T. Chun, D. Zhu, J. Pan, Z. He // Metall. Mater. Trans. B. – 2014. – Vol. 45. – Issue 3. – P. 827-832.

144. Liu W. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from alumosilicate residues / W. Liu, J. Yang, B. Xiao // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 161. – Issue 1. – P. 474-478.

145. Kaußen F. Reductive smelting of red mud for iron recovery / F. Kaußen, B. Friedrich // Chemie Ing. Tech. – 2015. – Vol. 87. – Issue 11. – P. 1535-1542.

146. Bayca S. U. Optimization of leaching parameters of aluminum hydroxide extraction from bauxite waste using the taguchi method / S. U. Bayca, H. Kisik // Environ. Prog. Sustain. Energy. -2017. - V. 37. - Issue 1. - P. 196-202.

147. Li X. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering / X. Li, W. Xiao, W. Liu, et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2009. – Vol. 19. – Issue 5. – P. 1342–1347.

148. Pasechnik L.A. A promising process for transformation of hematite to magnetite with simultaneous dissolution of alumina from red mud in alkaline medium Autoclave hydrometallurgical processing of alumina production red mud / L. A. Pasechnik, V. M. Skachkov, E. A. Bogdanova, et al. // Hydrometallurgy. – 2020. – Vol. 196. – Article number 105438.

149. Zhong L. Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild hydro-chemical process / L. Zhong, Y. Zhang, Y. Zhang // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 172. – Issues 3-2. – P. 1629-1634.

150. Meher S. N. Extraction of Al and Na from red mud by magnesium oxide sodium carbonate sinter process / S. N. Meher, A. K. Rout, B. K. Padhi // African Journal of Environmental Science and Technology. – 2010. – Vol. 4. – Issue 13. – P. 897-902.

151. Meher S. N. Extraction of alumina from red mud by divalent alkaline earth metal soda ash sinter process / S. N. Meher, A. K. Rout, B. K. Padhi // Light Metals. – 2011. – P. 231-236

152. Anisonyan K. G. An investigation of a single-stage red mud reducing roasting process with the cast iron and aluminate slag production / K. G. Anisonyan, D. Yu. Kopyev, K. V. Goncharov, G. B. Sadykhov // Non-ferrous Metals. – 2018. – Vol. 44. – Issue 1. – P. 18-23.

153. Anisonyan K. G. Influence of Na₂CO₃ and CaCO₃ additions on the aluminate slag formation during a single-stage reducing roasting of red mud / K. G. Anisonyan, D. Yu. Kopyev, T. V. Olyunina, G. B. Sadykhov // Non Ferrous Met. – 2019. – Vol. 46. – Issue 1. P. 17-21.

154. Gao F. Comprehensive recovery of iron and aluminum from ordinary bayer red mud by reductive sintering-magnetic separation-digesting process / F. Gao, J. Zhang, X. Deng, et al. // JOM. – 2019. – Vol. 71. – Issue 9. – P. 2936-2943.

155. Deng B. Effects of reductive roasting with sodium salts on leaching behavior of non-ferrous elements in bauxite ore residue / B. Deng, T. Jiang, G. Li, et al. // Light Metals. – 2018. – P. 157-164.

156. Hodge H. Bauxite residue sinter leach process-phases formation, reaction pathways and kinetics / H. Hodge, M. R. Rowles, P. C. Hayes, et al. // Miner. Process. Extr. Metall. – 2021. – Vol. 130. – Issue 4. – P. 341-353.

157. Meher S. N. A novel method for extraction of alumina from red mud by divalent alkaline earth metal oxide and soda ash sinter process / S. N. Meher, B. Padhi // Int. J. Environ. Waste Manag. – 2014. – Vol. 13. – Issue 3. – P. 231-245.

158. Rayzman V. L. Extracting silica and alumina from low-grade bauxite / V. L. Rayzman, A. V. Aturin, I. Z. Pevzner, et al. // JOM. – 2003. – Vol. 55. – Issue 8. – P. 47-50.

159. Wang Y. Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue / Y. Wang, T. Zhang, G. Lyu, et al. // J. Clean. Prod. – 2018. – Vol. 188. – P. 456-465.

160. Suss A. The effect of DSP structure on removal of impurities from refinery liquor and efficiency of alkali recovery process / A. Suss, A. Kuvyrkina, N. Kuznetsova, A. Lapin, A. Panov // Light Metals. – 2008. P. 127-132.

161. Kasliwal P. Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study / P. Kasliwal, P.S.T. Sai // Hydrometallurgy. – 1999. – Vol. 53. – Issue 1. – P. 73-87.

162. Смирнов М. Н. О разложении двухкальциевого силиката и переходе в раствор кремнезема при выщелачивании тонкоизмельченных алюминатных спеков / М. Н. Смирнов // Цветные металлы. – 1966. – № 1. – С. 52-60.

163. Nafissi A. Verfahren zur aufarbeitung von rotschlamm / A. Nafissi, G. Winkhaus, E. Zimmer // patent 2653762 Germany. DE19762653762: applic. 26.11.1976; publication date 08.06.1978.

164. Alkan G. A mineralogical assessment on residues after acidic leaching of bauxite residue (red mud) for titanium recovery / G. Alkan, L. Gronen, S. Stopić, et al. // Met. Open Access Metall. J. – 2017. – Vol. 7. – Issue 11. – Article number 458.

165. Şayan E. Statistical modeling and optimization of ultrasound-assisted sulfuric acid leaching of TiO₂ from red mud / E. Şayan, M. Bayramoğlu // Hydrometallurgy. – 2004. – Vol. 71. – Issues 3-4. – P. 397-401.

166. Deep A. Extraction and separation of Ti(IV) using thiophosphinic acids and its recovery from ilmenite and red mud / A. Deep, P. Malik, B. Gupta // Separation Science and Technology. – 2001. – Vol. 36. – Issue 4. – P. 671-685.

167. Утков В. А. Современные вопросы металлургической переработки красных шламов / В. А. Утков, В. М. Сизяков // Записки Горного института. – 2013. – Т. 202. – С. 39-43.
168. Borra C. R. Chapter 16. Bauxite residue (red mud) / C. R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, et al. // Critical Materials. – 2019. – P. 343-356.

169. Piga L. Recovering metals from red mud generated during alumina production / L. Piga, F. Pochetti, L. Stoppa // J. Metals. – 1993. – Vol. 45. – Isssue 11. – P. 54-59.

170. Sargic V. Leaching and extraction in the complex processing of red mud / V. Sargic, V. Logomerac // Trav Com Int Etude Bauxites Alum. – 1974. – Vol. 11. – P. 71-78.

171. Hammond K. CR3 Communication: red mud – a resource or a waste? / K. Hammond, B. Mishra, D. Apelian, B. Blanpain // JOM. – 2013. – Vol. 65. – Issue 3. – P. 340-341.

172. Liu W. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud sodalime roasting system and recovery of Al, Na and Fe / W. Liu, S. Sun, L. Zhang, S. Jahanshahi, J. Yang // Minerals Engineering. – 2012. – Vol. 39. – P. 213-218.

173. Rayzman V. L. Red mud revisited-special paper on scandium potential / V. L. Rayzman // Aluminium Today. – 1998. – Vol. 10. – Issue 5. – P. 64-68.

174. Rayzman V. L. Integrating coal combustion and red mud sintering at an alumina refinery / V. L. Rayzman, I. K. Filipovich // JOM. – 1999. – Vol. 51. – Issue 8. – P. 16-18.

175. Borra C. R. Recovery of rare earths and major metals from bauxite residue (red mud) by alkali roasting, smelting, and leaching / C. R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, et al.// J. Sustain. Metall. -2016. -Vol. 3. -P. 393-404.

176. Narayanan R. P. Selective process steps for the recovery of scandium from Jamaican bauxite residue (red mud) / R. P. Narayanan, N. K. Kazantzis, M. H. Emmert // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2017. – Vol. 6. – Issue 1. – P. 1478-1488.

177. Deng B. Enrichment of Sc_2O_3 and TiO_2 from bauxite ore residues / B. Deng, G. Li, J. Luo, et al. // J. Hazard. Mater. – 2017. – Vol. 331. – P. 71-80.

178. Swain B. Red mud valorization an industrial waste circular economy challenge; review over processes and their chemistry / B. Swain, A. Akcil, J. Lee // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. – 2020. – Vol. 52. – Issue 4. – P. 520-570.

179. Kounalakis P. Feasibility study for an innovative industrial red mud utilisation method / P. Kounalakis, K. G. Aravossis, Ch. S. Karayianni // Waste Manag. Res. – 2015. – Vol. 34. – Issue 2. – P. 171-175.

180. Boudreault R. Processes for treating red mud / R. Boudreault, J. Fournier, D. Primeau, et al. // patent 20150275330 United State. Appl. № 14/687909: applic. 15.04.2015; publication date 01.10.2015. – P. 41.

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

182. Павлов М. В. Глубокая переработка красных шламов в материалы алюмосиликатной системы, концентрирующие РЗЭ / М. В. Павлов, И. В. Павлов, В. Ф. Павлов, О. В. Шабанова, В. Ф. Шабанов // Сборник трудов Всероссийской конференции по редкоземельным материалам: «РЗМ-2013». Томск. – 2013. – 47 с.

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

184. Ватолин Н. А. Переработка некоторых отходов цветной металлургии / Н. А. Ватолин // Химия в интересах устойчивого развития. – 1993. – Т. 1. – С. 337-346.

185. Коршунов Е. А. Способ переработки красного шлама глиноземного производства / Е.
А. Коршунов, С. П. Буркин, Ю. Н. Логинов и др. // пат. 2245371 Рос. Федерация. № 2003103262/02: заявл. 27.08.2004; опубл. 12.01.2005. Бюл. – № 3. – 12 с.

186. Бояринцев А. В. Извлечение алюминия при комплексной переработке красных шламов / А. В. Бояринцев, Маунг Маунг Аунг, Хтет Йе Аунг, С. И. Степанов // Вестник ВГУИТ. – 2018. – Т. 80. – № 3. – С. 317-322.

187. Alekseev K. Hazardous bauxite residue, blast furnace slag, and foundry sand application as the main components for environmentally friendly red ceramics production: doctoral thesis. Curitiba. -2017. - P.188.

188. Hind A. R. The surface chemistry of Bayer process solids: a review / A. R. Hind, S. K. Bhargava, S. C. Grocott // Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects. – 1999. – Vol. 146. – Issues 1-3. – P. 359-374.

189. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Количественный анализ / А. П. Крешков // Т.2. Изд. 3 (перераб.). М.: Химия. – 1971. – 456 с.

190. Rychkov V. Carbonate treatment and sorption of scandium from red mud / V. Rychkov, E. Kirillov, S. Kirillov, et al. // Proceedings of Bauxite residue valorisation and best practices conference. Leuven. Belgium. – 2015. – P. 371-376.

191. Braga P. Use of bauxite residue (red mud) as CO_2 absorbent / P. Braga, F. Lemos, C. Nascimento, et al. // 5th International Seminar on Tailings Management. Tailings. – 2018. – P. 1-10.

192. Корнеев В. И. Фазовые состояния в системе Ca₂SiO₄ – NaAlO₂ / В. И. Корнеев // Труды ВАМИ. – 1977. – № 97. – С. 12-17.

193. Беседин А. А. Повышение комплексности переработки бокситов за счет утилизации красного шлама в производстве портландцемента: дис. на соискание уч. степ. канд. техн. наук. Санкт-Петербург, – 2014. – 174 с.

194. Han Y. -S. Bauxite residue neutralization with simultaneous mineral carbonation using atmospheric CO_2 / Y. -S. Han, S. Ji, P. -K. Lee, C. Oh / J. Hazard. Mater. – 2017. – Vol. 326. – P. 87-93.

195. Kirwan L. J. Chemistry of bauxite residue neutralisation and aspects to implementation / L.
J. Kirwan, A. Hartshorn, J. B. McMonagle, L. Fleming, D. Funnell // Int. J. Miner. Process. –
2013. – Vol. 119. – P. 40-50.

196. Khaitan S. Mechanisms of neutralization of bauxite residue by carbon dioxide / S. Khaitan, D. A. Dzombak, G. V. Lowry // J. Environ. Eng. – 2009. – Vol. 135. – Issue 6. – P. 433-438.

197. Пасечник Л. А. Комплексообразующая способность скандия в щелочной среде / Л. А. Пасечник, А. Г. Широкова, О. В. Корякова и др. // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т.77. – № 7. – С. 1086-1089.

198. Медведев А. С. Карбонизационное выщелачивание скандия из красного шлама с применением предварительной газации пульпы углекислым газом / А. С. Медведев, С. С. Киров, Р. Т. Хайруллина, А. Г. Сусс // Цветные металлы. – 2016. – № 6. – С. 67-73.

199. FT-IR Spectral libraries. Aldrich condensed phase library ed. 1: 10607 spectra. - 1998.

200. Moenke H. Mineralspektren. Berlin: Akademie Verlag. - 1966. - P. 512.

201. Ахмадиева Н. К. Получение редких металлов и РЗЭ из промпродуктов глиноземного производства: дис. PhD. Алматы. – 2018. – 138 с.

202. Перельман В. И. Краткий справочник химика. 3 изд. М.: ГНТИ хим. литер. – 1954. – 560 с.

203. Васильев В. В. Осаждение малорастворимых алюминатов из растворов глиноземного производства и их эффективная переработка на глигозем и попутную продукцию: дис. на соискание учен. ст. канд. техн. наук. Санкт-Перербург. – 2014. – 174 с.

204. Алексеев А. И. Взаимодействие щелочных кальциевых силикатов типа NaO₂·CaO·SiO₂ с содовыми растворами / А. И. Алексеев // Труды ВАМИ. – 1977. – № 98. – С. 18-24.

205. Пягай И. Н. Переработка отвального шлама глиноземного производства с извлечением скандиевого концентрата / И. Н. Пягай, В. Л. Кожевников, Л. А. Пасечник, В. М. Скачков // Записки горного института. – 2016. – Т. 218. – С. 225-232.

206. Комиссарова Л. Н. Поведение скандия в растворах, содержащих карбонат ион / Л. Н. Комиссарова, В. М. Шацкий, В. А. Жаров // Журнал неорганической химии. – 1971. – Т.16. – Вып. 10. – С. 2347-2351.

207. Комиссарова Л. Н. Соединения редкоземельных элементов / Л. Н. Комиссарова, Г. Я. Пушкина, В. М. Шацкий // Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука. – 1984. – 234 с.

208. Коршунов Б. Г. Скандий / Б. Г. Коршунов, А. М. Резник, С. А. Семенов // М.: Металлургия. – 1987. – 184 с.

209. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды). Т.1. Томск: ТГУ. – 1959. – 531 с.

210. Достова Т. М. Извлечение суммы редкоземельных элементов методом комплексной обработки отходов глиноземных производств Уральского Алюминиевого Завода / Т. М. Достова, Е. В. Сальникова // Вестник ОГУ. – 2011. – № 12. – Вып. 131. – С. 390-392.

211. Zhou K. Enhanced selective leaching of scandium from red mud / K. Zhou, C. Teng, X. Zhang, et al. // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 182 – P. 57-63.

212. Liliou A. -M. Selective leaching of scandium and yttrium from red mud induced by hydrothermal treatment / A. -M. Liliou, M. -L. Saru, A. Veksha, G. Lisak, A. Giannis // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2021. – Vol. 96. – Issue 9. – P. 2620-2629.

213. Xia Y. Y. Chemical Experiment Manual. Beijing: Chemical Industry Press (in China). – 2008.

214. Mason T. J. Practical sonochemistry / T. J. Mason // Mineral Processing & Extractive Metall. Rev. – 2005. – Vol. 26. – P. 1-29.

215. de Silva H.I. Recovery of desilication product in alumina industry: PhD thesis. The Australia. – 2013. – P. 190.

216. Бояринцев А. В. Гидролитическое осаждение алюминия и скандия из щелочнокарбонатных растворов при переработке красных шламов / А. В. Бояринцев, С. И. Степанов, Хтет Йе Аунг, Маунг Маунг Аунг // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 1. – С. 54-55.

217. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото // Пер. с англ. М.: Мир. – 1991. – 536 с.

218. Соколова Ю. В. Способ извлечения скандия из красного шлама производства глинозема / Ю. В. Соколова, Е. В. Богатырева // пат. 2581327 Рос. Федерация. №2015101338/02: заявл. 19.01.2015; опубл. 20.04.2016. Бюл. – № 11. – 5 с.

219. Клюшников А. М. Использование добавок фторидов при выщелачивании окисленных никелевых руд Урала / А. М. Клюшников, А. Б. Уманский // Вестник ВСГУТУ. – 2013. – № 3. – С. 5-9.

220. Хтет Йе Аунг. Безавтоклавное щелочное выщелачивание алюминия из красных шламов / Хтет Йе Аунг, Маунг Маунг Аунг, А. В. Бояринцев, С. И. Степанов // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 9. – С. 45-47.

221. Туманов Ю. Н. Электротехнологии нового поколения в производстве неорганических материалов: экология, энергосбережение, качество / Ю. Н. Туманов // М.: Физматлит. – 2013. – 816 с.

222. Степанов С. И. Экстракция скандия из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК и сульфата МТАА в толуоле / С. И. Степанов, Пьей Хейн, А. В. Бояринцев, В. Г. Гиганов, Маунг Маунг Аунг, А. М. Чекмарев // Химическая технология. – 2016. – № 10. – С. 466-470.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

Interpolation	Values	C:\Pr	ogram	Files\a2	22	32\fritsch\rcty.fp	S			
1.000-	2.000µ	m= 4	1.39%	2.0	-000	3.000µm=	16.45%	3.000-	4.000µm=	2.82%
4.000-	5.000µ	m= 6	6.89%	5.0	-000	6.000µm=	7.78%	6.000-	7.000µm=	1.58%
7.000-	8.000µ	m= (0.80%	8.0	-000	9.000µm=	4.84%	9.000-	10.000µm=	8.41%
10.000-	20.000µ	m= 9	9.04%	20.0	-000	30.000µm=	0.00%	30.000-	40.000µm=	0.00%
40.000-	50.000µ	m= (0.00%	50.0	-000	60.000µm=	0.00%	60.000-	70.000µm=	0.00%
70.000-	80.000µ	m= (0.00%	80.0	-000	90.000µm=	0.00%	90.000-	100.000µm=	0.00%
100.000-	200.000µ	m= (0.00%	200.0	-000	300.000µm=	0.00%	300.000-	400.000µm=	0.00%
400.000-	500.000µ	m= (0.00%	500.0	-000	600.000µm=	0.00%			
Interpolation	values	C:\Pr	ogram	Files\a2	22	32\fritsch\10 90).FPV			
5.0 %	<=	0.595	μm	10.0 %	<=	0.709 µn	n 15.0 %	6 <=	0.848 µm	
20.0 %	<=	1.071	µm :	25.0 %	<=	1.300 µn	n 30.0 %	6 <=	1.489 µm	
35.0 %	<=	1.685	µm 4	40.0 %	<=	1.921 µn	n 45.0 %	6 <=	2.202 µm	
50.0 %	<=	2.479	µm t	55.0 %	<=	2.785 µn	n 60.0 %	6 <=	3.343 µm	
65.0 %	<=	4.738	μm	70.0 %	<=	5.240 µn	n 75.0 %	6 <=	5.923 µm	
80.0 %	<=	8.609	µm a	85.0 %	<=	9.308 µn	n 90.0 %	6 <=	9.886 µm	
95.0 %	<= 1	0.524	µm !	99.0 %	<=	11.427 µn	n			



D \ĐỒỜỜ\2019-2020\Yeñiāðeiāidu\Aiyðeioāā\180620\Āðainiñbaa\'1 (0.1-700iei, 7pos, US).dat

Рисунок П 1 – Протокол измерения гранулометрического состава образца воздушно-сухого отвального КШ ОАО «Богословского алюминиевого завода» ОК «РУСАЛ». Измерения выполнены на приборе NanoTec Laser Particle Sizer Analysette 22 (Fritsch, Германия)

Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

Interpolation	Values	. C:\F	rogran	n Files\a:	22	_32\fritsch\rcty.fp	os			
1.000-	2.000)µm=	9.57%	2.0	-000	3.000µm=	3.85%	3.000-	4.000µm=	2.33%
4.000-	5.000)µm=	2.98%	5.0	-000	6.000µm=	2.25%	6.000-	7.000µm=	1.79%
7.000-	8.000)µm=	2.62%	8.0	-000	9.000µm=	3.31%	9.000-	10.000µm=	2.48%
10.000-	20.000)µm=	13.84%	20.0	-000	30.000µm=	14.67%	30.000-	40.000µm=	14.13%
40.000-	50.000)µm=	5.60%	50.0	-000	60.000µm=	0.00%	60.000-	70.000µm=	0.00%
70.000-	80.000)µm=	0.00%	80.0	-000	90.000µm=	0.00%	90.000-	100.000µm=	0.00%
100.000-	200.000)µm=	0.00%	200.0	-000	300.000µm=	20.58%	300.000-	400.000µm=	***
400.000-	500.000)µm=	***	500.0	-000	600.000µm=	***	2000		
Interpolation	Values	C:\F	Program	n Files\a	22	32\fritsch\10 9	0.FPV			
5.0 %	<=	1.12	1 µm	10.0 %	<=	2.111 µr	n 15.0 %	% <=	3.677 µm	
20.0 %	<=	5.50	9 µm	25.0 %	<=	7.871 µ	n 30.0 %	% <=	9.474 µm	
35.0 %	<=	12.40	9 µm	40.0 %	<=	14.501 µr	n 45.0 %	% <=	19.980 µm	
50.0 %	<=	22.36	3 µm	55.0 %	<=	24.019 µr	n 60.0 9	% <=	32.363 µm	
65.0 %	<=	36.31	1 µm	70.0 %	<=	38.301 µr	n 75.0 %	/0 <=	40.504 µm	
80.0 %	<=	216.44	4 µm	85.0 %	<=	229.914 µr	n 90.0 9	% <=	236.896 µm	
95.0 %	<=	243.82	7 µm	99.0 %	<=	255.210 µr	n		and the second second	



Рисунок П 2 – Протокол измерения гранулометрического состава образца измельченного шлака после восстановительной плавки КШ. Измерения выполнены на приборе NanoTec Laser Particle Sizer Analysette 22 (Fritsch, Германия)



Рисунок П 3 – ЭДС спектр образца измельченного шлака (данные СЭМ-ЭДС)



Рисунок П 4 – ЭДС спектры образца измельченного шлака (данные РФлА)

Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

Interpolation	Values C:	Program	Files\a22	32\fritsch\rcty.fp)S	-		
1.000-	2.000µm=	55.50%	2.000-	3.000µm=	15.23%	3.000-	4.000µm=	9.48%
4.000-	5.000µm=	3.30%	5.000-	6.000µm=	3.66%	6.000-	7.000µm=	5.30%
7.000-	8.000µm=	5.37%	8.000-	9.000µm=	2.06%	9.000-	10.000µm=	0.10%
10.000-	20.000µm=	0.00%	20.000-	30.000µm=	0.00%	30.000-	40.000µm=	0.00%
40.000-	50.000µm=	0.00%	50.000-	60.000µm=	0.00%	60.000-	70.000µm=	0.00%
70.000-	80.000µm=	0.00%	80.000-	90.000µm=	0.00%	90.000-	100.000µm=	0.00%
100.000-	200.000µm=	0.00%	200.000-	300.000µm=	0.00%	300.000-	400.000µm=	0.00%
400.000-	500.000µm=	0.00%	500.000-	600.000µm=	***			
Interpolation	Values C:	Program	Files\a22	32\fritsch\10 90	.FPV			
5.0 %	<# 0.5	51 µm 1	0.0 % <=	0.636 µr	n 15.0 4	% <=	0.719 µm	
20.0 %	<= 0.8	12 µm 2	25.0 % <=	0.934 µr	n 30.0 4	% <=	1.106 µm	
35.0 %	<= 1.3	00 µm 4	0.0% <=	1.477 µr	n 45.0 5	×=	1.639 µm	

1.979 µm

2.916 µm

5.516 µm

8.345 µm

60.0 %

75.0 %

90.0 %

<=

<=

<=

2.187 µm

3.455 µm

6.560 µm



GV3, 0.1-500vm, 7 pos, US del

50.0 %

65.0 %

80.0 %

95.0

-

20

-

20

1.805 µm

2.453 µm

3.971 µm

7.435 µm

55.0 %

70.0 %

85.0 %

99 0

<=

-01

<=

ci.

Рисунок П 5 – Протокол измерения гранулометрического состава образца измельченного продукта спекания шлака с содой. Измерения выполнены на приборе NanoTec Laser Particle Sizer Analysette 22 (Fritsch, Германия)



Рисунок П 6 – ЭДС спектры карбонизированного КШ.

Условия карбонизации: жидкая фаза – дистиллированная вода, Т:Ж = 1:10, 90°С,

 $p(CO_2)_{И35} = 5$ атм, время карбонизации 60 мин

Таблица П 1 – Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах образцов исходного и карбонизированного КШ, рис. 29 в диссертации.

1 – исходный КШ; 2 – барботаж CO₂(г), Q = 0.9 л/мин, 20±2°C; 3 – $p(CO_2)_{H3E} = 10$ атм, 20±2°C; 4 – $p(CO_2)_{H3E} = 10$ атм, 50±0,1°C

1		2		3		4		
Волновое		Волновое		Волновое		Волновое		Природа
число,	Инт-ть	число,	Инт-ть	число,	Инт-ть	число,	Инт-ть	колебаний
cm^{-1}		см ⁻¹		CM^{-1}		cm^{-1}		
459	0,926	458	1,318	455	1,304	459	1,149	δ Fe–O и Al–O
545	0,794	544	1,120	545	1,132	539	0,999	δ Fe–O и Al–O
683	0,498	683	0,681	-	-	—	—	Содалит
999	0,919	999	1,200	999	1,179	999	1,046	v SiO ₂ ^{2–}
								Колебания
1110	0,383	1109	0,510	1109	0,483	1109	0,430	алюмокремниевого
								каркаса
1417	0,109	1417	0,103	1417	0,0962	1417	0,0824	$\delta \operatorname{SiO}_2^{2-}$
_	_	1629	0,0812	1629	0,0738	1629	0,0750	δ H ₂ O
3363	0,188	3362	0,299	3357	0,287	3357	0,286	ОН-группы

Таблица П 2 – Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах образцов исходного и карбонизированного КШ, рис. 30 в диссертации.

1 – исходный КШ; 2 – $p(CO_2)_{И3Б}$ = 5 атм, 70±0,1°C; 3 – $p(CO_2)_{И3Б}$ = 5 атм, 90±0,1°C;

4 – барботаж CO₂(г), *Q* = 0,9 л/мин, 70±0,1°С, УЗО (*v* = 22±1,65 кГц, *I* = 10 Вт/см²)

1		2		3		4		
Волновое		Волновое		Волновое		Волновое		Природа
число,	Инт-ть	число,	Инт-ть	число,	Инт-ть	число,	Инт-ть	колебаний
cm^{-1}		cm^{-1}		cm^{-1}		cm^{-1}		
459	0,926	457	1,223	458	0,989	456	0,984	δ Fe–O и Al–O
545	0,794	539	1,029	544	0,836	544	0,829	δ Fe–O и Al–O
683	0,498	682	0,631	682	0,515	682	0,511	Содалит
999	0,919	999	1,064	1000	0,938	1000	0,880	v SiO ₂ ^{2–}
								Колебания
1110	0,383	1107	0,490	1108	0,428	1107	0,389	алюмокремниевого
								каркаса
1417	0,109	1417	0,0975	1423	0,0777	1423	0,0924	$\delta \operatorname{SiO}_2^{2-}$
_	_	1629	0,0681	1629	0,0534	1630	0,0567	δ H ₂ O
3363	0,188	3356	0,222	3355	0,174	3354	0,166	ОН-группы

Таблица П 3 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 0,1М раствором NaHCO₃ при Т:Ж = 1:10 в области 25–70°С

	25	°C	40	°C	50	°C	60	°C	70°	°C
τ, мин	$C_{\mathrm{Sc}},$	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\mathrm{Sc}},$	$\alpha(Sc),$	$C_{\mathrm{Sc}},$	$\alpha(Sc),$	$C_{\mathrm{Sc}},$	$\alpha(Sc),$
	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,005	0,058	0,007	0,081	0,013	0,151	0,014	0,163	0,015	0,174
10	0,007	0,081	0,012	0,139	0,016	0,186	0,022	0,256	0,027	0,314
15	0,008	0,093	0,015	0,169	0,021	0,244	0,026	0,302	0,031	0,360
20	0,008	0,093	0,015	0,174	0,022	0,256	0,027	0,314	0,032	0,372
25	0,009	0,105	0,015	0,174	0,021	0,244	0,027	0,314	0,033	0,384
30	0,010	0,110	0,015	0,177	0,021	0,244	0,028	0,320	0,034	0,395
45	0,009	0,105	0,016	0,186	0,023	0,267	0,025	0,291	0,030	0,349
60	0,010	0,116	0,016	0,188	0,025	0,291	0,022	0,256	0,024	0,279
75	0,011	0,122	0,017	0,195	0,023	0,267	0,021	0,244	0,022	0,256
90	0,010	0,116	0,017	0,192	0,023	0,267	0,019	0,221	0,020	0,232
120	0,010	0,114	0,015	0,179	0,021	0,244	0,017	0,198	0,017	0,198

Таблица П 4 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 0,5М раствором NaHCO₃ при Т:Ж = 1:10 в области 25–70°С

	25°	С	50°	С	70°	С
τ, мин	$C_{ m Sc},$ мг/л	$\alpha(Sc), \%$	$C_{ m Sc},$ мг/л	$\alpha(Sc), \%$	$C_{ m Sc},$ мг/л	$\alpha(Sc), \%$
0	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
5	0,034	0,40	0,0430	0,50	0,0540	0,63
10	0,055	0,64	0,0790	0,92	0,0800	0,93
15	0,06	0,70	0,1100	1,28	0,0870	1,01
20	0,062	0,72	0,1050	1,22	0,0850	0,99
25	0,063	0,73	0,0950	1,10	0,0810	0,94
30	0,065	0,76	0,0920	1,07	0,0790	0,92
45	0,066	0,77	0,0870	1,01	0,0760	0,88
60	0,067	0,78	0,0800	0,93	0,0700	0,81
75	0,067	0,78	0,0720	0,84	0,0690	0,80
90	0,068	0,79	0,0650	0,76	0,0650	0,76
120	0,07	0,81	0,0540	0,63	0,0560	0,65

1.71	1.10 D	00Juc In	125 70	U								
-	25	°C	40	°C	50	°C	60	°C	70	°C	90	°C
<i>i</i> ,	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$										
мин	мг/л	%										
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,15	1,74	0,14	1,60	0,2	1,86	0,31	3,60	0,43	5,00	1,48	17,15
10	0,17	1,98	0,21	2,49	0,3	3,14	0,48	5,61	0,65	7,56	1,38	16,02
15	0,17	1,98	0,31	3,58	0,4	4,65	0,66	7,63	0,85	9,88	0,89	11,25
20	0,18	2,03	0,34	3,95	0,5	5,23	0,78	9,07	0,99	11,51	0,74	9,50
25	0,19	2,21	0,40	4,65	0,6	6,39	0,89	10,35	1,14	13,25	0,76	8,79
30	0,20	2,32	0,45	5,23	0,7	7,56	1,04	12,08	1,20	13,95	0,70	7,80
45	0,20	2,27	0,58	6,74	0,8	9,30	1,20	13,95	1,32	15,34	0,55	5,43
60	0,19	2,21	0,66	7,67	0,9	10,69	1,31	15,26	1,40	16,27	0,32	3,73
75	0,20	2,32	0,74	8,60	1,0	11,62	1,38	16,04	1,55	18,02	0,28	3,25
90	0,20	2,32	0,78	9,08	1,1	12,55	1,45	16,84	1,60	18,60	0,25	2,88
120	0,21	2,44	0,81	9,46	1,2	13,95	1,50	17,45	1,70	19,76	0,26	3,02
150	0,21	2,44	0,81	9,42	1,20	13,95	1,50	17,44	1,69	19,64	0,26	3,02
180	0,20	2,32	0,80	9,27	1,2	13,37	1,49	17,33	1,68	19,53	0,24	2,79
240	0,19	2,21	0,79	9,21	1,1	12,79	1,47	17,09	1,70	19,76	_	_
300	0,22	2,56	0,79	9,21	1,1	12,79	1,46	16,96	1,65	19,18	_	_
360	0,20	2,32	0,78	9,08	1,1	12,79	1,42	16,48	1,60	18,60	_	_

Таблица П 5 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 1,0М раствором NaHCO₃ при Т:Ж = 1:10 в области 25–90°С

Таблица П 6 – Влияние концентрации NaHCO₃ и температуры на извлечение скандия из КШ при выщелачивании. Условия выщелачивания: Т:Ж = 1:10, τ (пер) = 120 мин

							, (- •	
$C(N_{0}HCO)$	20	20°C		40°C		50°C		°C	70°C	
$C(NancO_3),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$								
1 v1	мг/л	%								
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,10	0,010	0,114	0,015	0,179	0,021	0,244	0,017	0,198	0,017	0,198
0,25	0,005	0,058	0,011	0,122	0,019	0,219	0,030	0,349	0,041	0,477
0,50	0,070	0,814	0,050	0,581	0,054	0,628	0,052	0,604	0,056	0,651
0,75	0,105	1,220	0,310	3,603	0,750	8,718	0,820	9,531	0,940	10,926
1,00	0,210	2,441	0,814	9,462	1,200	13,948	1,502	17,453	1,700	19,760

Таблица П 7 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 0,1М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:10 в области 20–70°С

-	200	°C	40°	C	50°	C	60°	С	70	°C
<i>i</i> ,	$C_{\rm Sc},$	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$						
мин	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0	0,00000	0,000	0,0000	0,000	0,0000	0,000	0,0000	0,000	0,0000	0,000
5	0,00081	0,009	0,0014	0,016	0,0021	0,024	0,0038	0,044	0,0062	0,072
10	0,00083	0,010	0,0016	0,019	0,0020	0,023	0,0040	0,046	0,0061	0,071
15	0,00084	0,010	0,0017	0,020	0,0021	0,024	0,0043	0,050	0,0062	0,072
20	0,00084	0,010	0,0018	0,020	0,0022	0,026	0,0043	0,050	0,0062	0,072
25	0,00085	0,010	0,0018	0,021	0,0020	0,023	0,0042	0,049	0,0061	0,071
30	0,00086	0,010	0,0017	0,020	0,0021	0,024	0,0043	0,051	0,0063	0,073
45	0,00084	0,010	0,0017	0,020	0,0021	0,024	0,0043	0,050	0,0062	0,072
60	0,00085	0,010	0,0018	0,021	0,0020	0,023	0,0043	0,051	0,0063	0,073
75	0,00084	0,010	0,0018	0,020	0,0022	0,026	0,0043	0,050	0,0062	0,072
90	0,00084	0,010	0,0017	0,020	0,0021	0,024	0,0043	0,051	0,0063	0,073
120	0,00084	0,010	0,0017	0,020	0,0021	0,024	0,0043	0,050	0,0062	0,072
150	-	_	_	_	_	_	_	_	0,0062	0,072
180	-	_	_	_	_	_	_	_	0,0062	0,072
240	_	_	_	_	_	_	_	_	0,0061	0,071
300	_	_	_	_	_	_	_	_	0,0060	0,070
360	_	_	_	_	_	_	_	_	0,0061	0,071

_	20	°C	40	°C	50°	°C	60	°C	70	°C
τ,	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\mathrm{Sc}},$	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$
мин	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,021	0,244	0,027	0,314	0,033	0,384	0,038	0,442	0,040	0,465
10	0,023	0,267	0,029	0,337	0,035	0,407	0,040	0,459	0,044	0,511
15	0,024	0,279	0,030	0,343	0,035	0,407	0,040	0,465	0,045	0,523
20	0,025	0,291	0,030	0,343	0,034	0,395	0,039	0,453	0,045	0,523
25	0,025	0,291	0,030	0,343	0,035	0,407	0,040	0,465	0,045	0,523
30	0,026	0,302	0,029	0,337	0,035	0,407	0,040	0,465	0,045	0,523
45	0,025	0,291	0,030	0,343	0,035	0,407	0,040	0,465	0,045	0,523
60	0,025	0,291	0,029	0,331	0,034	0,395	0,040	0,465	0,046	0,535
75	0,025	0,291	0,030	0,343	0,035	0,407	0,041	0,471	0,046	0,535
90	0,025	0,291	0,029	0,337	0,035	0,407	0,040	0,465	0,045	0,523
120	0,026	0,302	0,030	0,349	0,034	0,395	0,040	0,465	0,044	0,511
150	0,025	0,291	0,030	0,349	0,035	0,407	0,040	0,459	0,044	0,511
180	0,025	0,291	0,029	0,331	0,034	0,395	0,039	0,453	0,044	0,511
240	0,024	0,279	0,029	0,331	0,035	0,407	0,040	0,459	0,042	0,488
300	0,025	0,291	0,030	0,343	0,034	0,395	0,038	0,436	0,042	0,488
360	0,024	0,279	0,029	0,337	0,034	0,395	0,038	0,442	0,042	0,488

Таблица П 8 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 0,5М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:10 в области 20–70°С

Таблица П 9 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 1,0М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:10 в области 20–90°С

_	20	°C	40	°C	50	°C	60	°C	70	°C	90	°C
τ,	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\mathrm{Sc}},$	$\alpha(Sc),$	$C_{\mathrm{Sc}},$	$\alpha(Sc),$						
мин	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
5	0,10	1,16	0,10	1,10	0,09	1,05	0,23	2,62	0,36	4,18	0,176	2,04
10	0,10	1,16	0,11	1,28	0,12	1,39	0,29	3,37	0,46	5,35	0,175	2,03
15	0,10	1,16	0,13	1,51	0,16	1,86	0,36	4,13	0,55	6,39	0,166	1,93
20	0,11	1,28	0,14	1,60	0,17	1,92	0,37	4,30	0,55	6,50	0,155	1,80
25	0,11	1,28	0,14	1,66	0,18	2,03	0,38	4,42	0,55	6,70	0,134	1,55
30	0,12	1,39	0,15	1,74	0,18	2,09	0,39	4,53	0,60	6,97	0,142	1,65
45	0,13	1,45	0,19	2,18	0,25	2,91	0,44	5,06	0,62	7,21	0,128	1,48
60	0,13	1,51	0,22	2,56	0,31	3,60	0,47	5,46	0,63	7,32	0,124	1,44
75	0,14	1,57	0,22	2,56	0,31	3,55	0,48	5,55	0,65	7,56	0,120	1,39
90	0,14	1,63	0,22	2,56	0,30	3,49	0,49	5,70	0,68	7,90	0,092	1,07
120	0,15	1,74	0,22	2,50	0,28	3,25	0,50	5,75	0,71	8,25	0,080	0,92
150	0,15	1,74	0,22	2,50	0,29	3,37	0,50	5,81	0,70	8,14	0,080	0,93
180	0,15	1,77	0,23	2,63	0,30	3,49	0,50	5,81	0,70	8,14	0,078	0,90
240	0,15	1,76	0,23	2,68	0,31	3,60	0,51	5,93	0,27	4,14	0,078	0,90
300	0,16	1,80	0,23	2,70	0,31	3,60	0,49	5,70	0,30	3,49	0,078	0,90
360	0.15	1.74	0.24	2.73	0.32	3.72	0.49	5.70	0.29	3.37	0.078	0.90

1.71	1.10	D 000100	111 20	00								
-	20	20°C		40°C		°C	60	°C	70	°C	90	°C
<i>i</i> ,	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$										
мин	мг/л	%										
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,16	1,86	0,30	3,49	0,44	5,11	0,54	6,22	0,63	7,32	1,00	11,62
10	0,30	3,49	0,40	4,59	0,49	5,70	0,67	7,79	0,79	9,18	1,05	12,20
15	0,38	4,42	0,48	5,58	0,58	6,74	0,76	8,83	0,83	9,65	1,10	12,79
20	0,42	4,88	0,56	6,45	0,69	8,02	0,84	9,76	0,90	10,46	1,20	13,95
25	0,46	5,35	0,62	7,21	0,78	9,07	0,89	10,35	1,00	11,62	1,30	15,11
30	0,48	5,58	0,65	7,56	0,82	9,53	0,94	10,87	1,05	12,20	1,40	16,27
45	0,55	6,39	0,70	8,08	0,84	9,76	1,02	11,86	1,10	12,79	1,49	17,32
60	0,62	7,21	0,75	8,72	0,88	10,23	1,05	12,20	1,15	13,37	1,50	17,44
75	0,75	8,72	0,85	9,82	0,94	10,93	1,07	12,44	1,20	13,95	1,45	16,85
90	0,86	10,00	0,91	10,52	0,95	11,04	1,08	12,55	1,21	14,06	1,40	16,27
120	0,91	10,58	0,96	11,10	1,00	11,62	1,11	12,84	1,21	14,06	1,30	15,11
150	0,91	10,58	0,97	11,22	1,02	11,86	1,12	12,96	1,21	14,06	1,29	14,99
180	0,9	10,46	0,98	11,33	1,05	12,20	1,13	13,08	1,20	13,95	1,20	13,95
240	0,91	10,58	1,00	11,57	1,10	12,79	1,15	13,31	1,19	13,83	1,10	12,79
300	0,91	10,58	1,00	11,57	1,10	12,79	1,20	13,95	1,20	13,95	1,11	12,90
360	0,94	10,93	1,00	11,57	1,10	12,79	1,23	14,24	1,15	13,37	1,10	12,79

Таблица П 10 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:10 в области 20–90°C

Таблица П 11 – Влияние концентрации Na₂CO₃ и температуры на извлечение скандия из КШ при карбонатном выщелачивании.

Условия выщелачивания: Т:Ж = 1:10, т(пер) = 120 мин

$C(N_{\rm e}, CO)$	20°C		40°C		50°C		60°C		70°C	
$C(\operatorname{INa}_2\operatorname{CO}_3),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$								
1 v1	мг/л	%								
0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,10	0,0008	0,0098	0,0017	0,0195	0,0021	0,0244	0,0043	0,0497	0,0062	0,0721
0,25	0,0050	0,0581	0,0105	0,1220	0,0188	0,2185	0,0300	0,3487	0,0410	0,4766
0,50	0,0260	0,3022	0,0300	0,3487	0,0340	0,3952	0,0420	0,4882	0,0500	0,5812
0,75	0,0700	0,8137	0,1110	1,2902	0,1350	1,5692	0,1680	1,9528	0,4000	4,6495
1,00	0,1500	1,7436	0,2150	2,4991	0,2800	3,2546	0,4950	5,7537	0,7100	8,2529
1,25	0,2650	3,0803	0,3600	4,1845	0,4100	4,7657	0,5500	6,3931	0,7200	8,3691
1,50	0,4500	5,2307	0,5250	6,1025	0,5900	6,8580	0,7400	8,6016	0,8800	10,2289
1,75	0,6490	7,5438	0,7350	8,5434	0,7890	9,1711	0,9200	10,6938	1,0600	12,3212
2,00	0,9100	10,5776	0,9550	11,1007	1,0000	11,6237	1,1050	12,8442	1,2100	14,0647

Таблица П 12 – Изменение pH в 2,0М растворе Na₂CO₃ при барботаже CO₂(г), Т:Ж = 1:10

	Q(CC)	D ₂) = 0,9 л	/мин		$Q(CO_2) = 0,2$ л/мин
τ, мин		pН		τ, мин	pH
	70°C	50°C	25°C		20°C
0	10,56	10,75	10,71	0	10,43
1	10,29	10,27	10,66	1	10,35
2	10,15	10,24	10,53	2,5	10,32
3	10,04	10,21	10,45	5	10,25
4	9,98	10,17	10,41	7,5	10,20
5	9,89	10,13	10,32	10	10,15
6	9,84	10,10	10,24	15	10,06
7	9,78	10,06	10,19	20	9,98
8	9,73	10,05	10,13	30	9,87
9	9,63	10,01	10,08	45	9,71
10	9,58	9,96	10,03	60	9,59
15	9,40	9,83	9,94	_	—
20	9,25	9,66	9,79	_	—
30	9,03	9,31	9,52	_	-
40	8,88	9,22	9,42	_	-
50	8,82	9,16	9,35	_	-
60	8,78	9,10	9,33	-	_

	Q(CC	0 ₂) = 0,9 J	і/мин		$Q(CO_2) = 0,2$ л/мин
au, мин		pН		au, мин	pН
	70°C	50°C	25°C		20°C
0	10,31	10,62	10,58	0	10,27
1	10,08	10,26	10,51	1	10,22
2	10,00	10,16	10,41	2,5	10,24
3	9,96	10,09	10,34	5	10,21
4	9,96	10,01	10,20	7,5	10,21
5	9,92	9,95	10,07	10	10,21
6	9,90	9,90	10,00	15	10,16
7	9,86	9,84	9,97	20	10,13
8	9,82	9,80	9,91	30	10,07
9	9,78	9,75	9,82	45	10,00
10	9,72	9,69	9,84	60	9,92
15	9,48	9,53	9,68	-	-
20	9,27	9,44	9,44	-	-
30	9,19	9,24	9,27	-	-
40	9,16	9,20	9,18	_	
50	9,14	9,18	9,14	_	
60	9,12	9,16	9,12	_	-

Таблица П 13 – Изменение pH в 1,0М растворе Na₂CO₃ при барботаже CO₂(г), Т:Ж = 1:10

Таблица П 14 – Изменение pH в 1,0М растворе NaHCO₃ при барботаже CO₂(г), Т:Ж = 1:10

	Q(CC)	$(0_2) = 0.9$ J	1/мин		$Q(CO_2) = 0,2$ л/мин		
au, мин		pН		τ, мин	pН		
	70°C	50°C	25°C		20°C		
0	8,69	8,52	8,35	0	8,30		
1	8,58	8,42	8,28	1	8,30		
2	8,59	8,39	8,24	2,5	8,30		
3	8,59	8,34	8,22	5	8,23		
4	8,55	8,33	8,16	7,5	8,23		
5	8,54	8,34	8,13	10	8,20		
6	8,52	8,30	8,10	15	8,17		
7	8,50	8,25	8,11	20	8,17		
8	8,49	8,27	8,09	30	8,14		
9	8,49	8,24	8,09	45	8,07		
10	8,48	8,23	8,07	60	8,06		
15	8,45	8,21	8,02	_	-		
20	8,41	8,18	8,00	_	-		
30	8,39	8,14	7,93	_	-		
40	8,36	8,12	7,90	_	-		
50	8,35	8,11	7,88	_	-		
60	8,34	8,10	7,87	_	-		

Таблица П 15 – Зависимость рН карбонатных растворов от температуры при Т:Ж = 1:10

1M NaH	1M NaHCO ₃		$_2CO_3$	2M Na ₂ CO ₃		
T-pa, ℃	pН	T-pa, ℃	pН	T-pa, ℃	pН	
20,3	8,31	21,2	10,56	22,0	10,18	
29,5	8,26	31,1	10,47	30,0	10,06	
40,2	8,22	40,9	10,30	40,3	9,95	
50,7	8,20	49,7	10,24	50,6	9,82	
60,0	8,19	60,5	9,90	60,0	9,70	
70,1	8,17	70,1	9,80	71,0	9,58	
79,7	8,18	78,5	9,65	79,8	9,47	

$\frac{1}{2}$									
	25	°C	50	°C	70	°C	90	°C	
ι, мин	$C_{\rm Sc},$ мг/л	$\alpha(Sc), \%$	$C_{\rm Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$	$C_{\rm Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$	$C_{\rm Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$	
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
5	0,06	0,70	0,19	2,21	0,48	5,58	1,30	15,11	
10	0,09	1,05	0,21	2,44	0,70	8,14	2,10	24,41	
15	0,11	1,28	0,25	2,91	0,79	9,18	2,80	32,55	
20	0,11	1,28	0,29	3,37	0,95	11,04	2,85	33,13	
25	0,11	1,28	0,32	3,72	1,10	12,79	2,90	33,71	
30	0,13	1,51	0,42	4,88	1,80	20,92	3,00	34,87	
45	0,13	1,51	0,51	5,93	2,10	24,41	3,40	39,52	
60	0,12	1,39	0,50	5,81	2,00	23,25	2,30	26,73	
75	0,10	1,16	0,41	4,77	1,90	22,09	1,80	20,92	
90	0,08	0,93	0,39	4,53	1,80	20,92	1,30	15,11	
120	0,07	0,81	0,38	4,42	1,70	19,76	1,20	13,95	
150	0,07	0,76	0,37	4,30	1,65	19,18	1,10	12,79	
180	0,06	0,70	0,38	4,42	1,60	18,60	1,00	11,62	
240	0,06	0,64	0,37	4,30	1,60	18,60	0,90	10,46	
300	0,05	0,58	0,36	4,18	1,55	18,02	0,80	9,30	
360	0,05	0,58	0,35	4,07	1,50	17,44	0,75	8,72	

Таблица П 16 – Кинетика выщелачивания скандия 2,0М раствором Na₂CO₃ при T: \mathcal{K} = 1:10 в области 25–90°С. Барботаж CO₂(г) при *O* = 0.9 л/мин в течение 360 мин

Таблица П 17 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 1,0М раствором NaHCO₃ при $T:\mathcal{K} = 1:10$ и 70°C. Барботаж CO₂(г) при Q = 0,9 л/мин в течение 360 мин

τ, мин	$C_{\rm Sc}$, мг/л	α(Sc), %
0	0,00	0,00
5	0,09	1,07
10	0,11	1,28
15	0,16	1,86
20	0,17	1,98
25	0,18	2,09
30	0,17	1,98
45	0,15	1,74
60	0,12	1,39
90	0,10	1,16
120	0,14	0,96
180	0,07	0,81
240	0,05	0,58
300	0,02	0,23
360	0,02	0,23

Таблица П 18 – Элементный состав вторичного осадка образующегося при карбонизации карбонатного раствора после выщелачивания КШ (данные РФлА).

Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0.9 л/мин в течение 60 мин

Спе	ктр	С	0	Na	Al	Ca	Zr	Сумма				
			Обр	азец 1								
1	Bec. %	11,90	60,52	23,03	1,78	1,43	1,34	100				
1	Ат. %	16,81	64,21	17,01	1,12	0,61	0,25	100				
2	Bec. %	12,53	60,06	24,41	1,92	1	1,08	100				
2	Ат. %	17,56	63,18	17,87	1,20	-	0,20	100				
3	Bec. %	12,40	60,77	22,26	4,57	1	-	100				
3	Ат. %	17,30	63,64	16,22	2,84	1	-	100				
	Образец 2											
1	Bec. %	11,36	60,1	24,12	3,53	-	-	100				
1	Ат. %	15,92	64,2	17,67	2,2	-	-	100				
2	Bec. %	12,14	60,83	24,93	2,09	-	-	100				
2	Ат. %	16,92	63,63	18,15	1,3	1	-	100				
2	Bec. %	12,2	59,74	25,15	1,65	١	1,25	100				
3	Ат. %	17,16	63,09	18,48	1,03	1	0,23	100				
Мин	Bec. %	11,36	59,74	22,26	1,65	1,43	1,08					
ТАТИН	Ат. %	15,92	63,09	16,22	1,03	0,61	0,20	1				
Макс	Bec. %	12,53	60,83	25,15	4,57	1,43	1,34	-				
IVIAKC	Ат. %	17,56	64,21	18,48	2,84	0,61	0,25	-				
Cn	Bec. %	11,95	60,29	23,71	3,11	1,43	1,21	_				
Cp.	Ат. %	16,74	63,65	17,35	1,94	0,61	0,23	-				



Рисунок П 7 – ЭДС вторичного осадка образующегося при карбонизации карбонатного раствора после выщелачивания КШ. Барботаж $CO_2(\Gamma)$ при Q = 0,9 л/мин в течение 60 мин



Рисунок П 8 – ЭДС спектры вторичного осадка образующегося при карбонизации карбонатного раствора после выщелачивания КШ. Барботаж CO₂(г) при *Q* = 0,9 л/мин в течение 60 мин

	70°	С	90°C							
τ, мин	$C_{\rm Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$	$C_{\rm Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$						
1	2	3	4	5						
0	0,00	0,00	0,00	0,00						
5	0,51	5,93	0,00	0,00						
10	0,90	10,46	1,74	20,18						
15	1,20	13,95	2,01	23,43						
20	1,39	16,16	1,98	22,98						
25	1,50	17,44	2,24	26,01						
30	1,60	18,60	2,45	28,50						

Таблица П 19 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при $T:\mathcal{K} = 1:10$. Барботаж CO₂(г) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

Продолж	Продолжение таблицы П 19									
1	2	3	4	5						
45	1,90	22,09	2,33	29,11						
60	2,10	24,41	2,79	32,44						
75	2,30	26,73	2,87	33,33						
90	2,50	29,06	3,61	36,92						
120	2,60	30,22	3,37	39,19						
150	2,90	33,71	3,38	39,28						
180	3,40	39,52	—	_						
240	3,70	43,01	—	_						
300	3,60	41,85	_	_						
360	3,50	40,68	_	_						

Таблица П 20 – Элементный состав кека после карбонатного выщелачивания (данные СЭМ-ЭДС). Условия: 2,0М Na₂CO₃ при 70°С и Т:Ж = 1:10. Барботаж CO₂(Γ) при *O* = 0,9 л/мин в течение 20 мин

<u> 2 </u>		<u></u>						-	-			
Сг	іектр	С	0	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	Сумма
1	Bec. %	12,19	46,42	4,35	0,45	5,60	4,57	0,27	2,90	1,96	21,28	100
1	Ат. %	20,31	58,06	3,79	0,37	4,15	3,25	0,17	1,45	0,82	7,63	100
2	Bec. %	11,55	46,32	4,01	0,48	5,36	4,85	0,42	2,69	1,96	22,35	100
2	Ат. %	19,44	58,57	3,52	0,40	4,02	3,49	0,27	1,36	0,83	8,1	100
2	Bec. %	13,19	45,99	4,07	0,12	5,49	4,93	0,39	2,98	1,8	20,94	100
5	Ат. %	21,82	57,09	3,52	0,10	4,04	3,49	0,24	1,48	0,78	7,45	100
Muu	Bec. %	11,55	45,99	4,01	0,12	5,36	4,57	0,27	2,69	1,8	20,94	-
мин	Ат. %	6,03	61,53	3,28	0,20	5,25	4,28	0,36	1,36	0,78	7,45	-
Marca	Bec. %	13,19	46,42	4,35	0,48	5,60	4,93	0,42	2,98	1,96	22,35	-
Макс	Ат. %	12,09	65,98	4,15	0,41	5,47	4,48	0,27	1,48	0,83	8,1	-
Cr	Bec. %	12,31	46,24	4,14	0,35	5,48	4,78	0,36	2,86	1,91	21,52	-
Cp.	Ат. %	20,52	57,91	3,61	0,29	4,07	3,41	0,23	1,43	0,81	7,73	_



Рисунок П 9 – ЭДС спектры образца кека после выщелачивания КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при 70°С и Т:Ж = 1:10. Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

		Без ($CO_2(\Gamma)$	Барботаж CO ₂ (Γ), $Q = 0,9$ л/мин			
τ, мин	0,5M I	NaCl	1,0M N	VaCl	1,0M NaCl		
	$C_{ m Sc},$ мг/л	$\alpha(Sc), \%$	$C_{ m Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$	$C_{\rm Sc},$ мг/л	$\alpha(Sc), \%$	
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
5	0,48	5,58	0,56	6,51	0,79	9,18	
10	0,65	7,56	0,75	8,72	1,20	13,95	
15	0,70	8,14	0,67	7,79	1,40	16,27	
20	0,79	9,18	0,76	8,83	1,50	17,44	
25	0,85	9,88	0,86	10,00	1,55	18,02	
30	0,89	10,35	0,91	10,58	1,60	18,60	
45	0,96	11,16	0,97	11,28	1,70	19,76	
60	1,00	11,62	1,00	11,62	1,50	17,44	
90	1,10	12,79	1,12	13,02	1,00	11,62	
120	1,11	12,90	1,20	13,95	0,47	5,46	
180	1,10	12,79	1,15	13,37	0,40	4,65	
240	0,91	10,58	1,10	12,79	0,35	4,07	
300	0,90	10,46	1,12	13,02	0,30	3,49	
360	0,85	9,88	1,10	12,79	0,29	3,37	

Таблица П 21 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ растворами 2,0М Na₂CO₃ - *х*М NaCl при 70°C и Т:Ж = 1:10

Таблица П 22 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 2,0М раствором (NH₄)₂CO₃ при 50°C (1) и 70°C (2), Т:Ж = 1:10. Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

	50°C	75°C
ί, мин	$\alpha(Sc), \%$	$\alpha(Sc), \%$
0	0,00	0,00
5	14,89	17,70
10	16,38	21,00
15	17,10	23,00
20	19,29	24,74
30	21,51	25,45
45	25,48	26,63
60	26,78	29,25
90	28,82	29,93
120	30,28	30,05
150	30,56	29,76
180	30,64	29,66

Таблица П 23 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ в присутствии 0,1М 8-оксихинолин и 0,1М Трилон Б при 70°C, Т:Ж = 1:10. Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

<i>a</i> 1000	0,1М 8-оксихинолин	0,1М Трилон Б
т, мин	$\alpha(Sc), \%$	$\alpha(Sc), \%$
0	0,0	0,0
5	7,1	29,2
10	9,3	31,3
15	12,1	33,5
20	14,1	37,6
30	16,2	38,6
45	18,5	39,6
60	21,1	39,9
90	25,4	39,3
120	30,8	_
150	31,2	40,8
180	31,5	40,8

	$22 \pm 1,00$ K), 1.M	1.10 B 0051dC11 25 70 C							
-	25	25°C)°C	5	0°C	60	°C	70	°C
ι,	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$
мин	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,13	1,51	0,17	1,98	0,21	2,44	0,25	2,91	0,29	3,37
2	0,14	1,63	0,19	2,15	0,23	2,67	0,28	3,20	0,32	3,72
5	0,15	1,74	0,20	2,27	0,24	2,79	0,29	3,37	0,35	4,07
7	0,16	1,86	0,20	2,35	0,25	2,85	0,29	3,34	0,33	3,84
10	0,17	1,98	0,21	2,38	0,24	2,79	0,29	3,37	0,31	3,60
15	0,18	2,09	0,21	2,44	0,24	2,79	0,27	3,14	0,30	3,49
20	0,19	2,21	0,21	2,44	0,23	2,67	0,26	3,02	0,29	3,37
30	0,19	2,21	0,21	2,41	0,23	2,62	0,24	2,82	0,26	3,02
45	0,17	1,98	0,19	2,18	0,21	2,38	0,22	2,59	0,24	2,79
60	0,16	1,86	0,19	2,21	0,18	2,03	0,21	2,44	0,19	2,21

Таблица П 24 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 1,0М раствором Na₂CO₃ при УЗО ($v = 22\pm1.65 \text{ к}\Gamma\mu$, $I = 10 \text{ Bt/cm}^2$), T:Ж = 1:10 в области 25–70°С

Таблица П 25 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при УЗО ($v = 22\pm1,65$ кГц, I = 10 Вт/см²), Т:Ж = 1:10 в области 20–70°С

_	20	°C	40	°C	50	°C	60	°C	70	°C
τ ,	$C_{\mathrm{Sc}},$	$\alpha(Sc),$								
мин	мг/л	%								
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,110	1,279	0,295	3,429	0,480	5,579	0,650	7,555	0,780	9,067
2	0,120	1,395	0,350	4,068	0,520	6,044	0,700	8,137	0,840	9,764
5	0,130	1,511	0,360	4,185	0,560	6,509	0,720	8,369	0,880	10,229
7	0,140	1,627	0,365	4,243	0,590	6,858	0,755	8,776	0,920	10,694
10	0,150	1,744	0,380	4,417	0,575	6,684	0,788	9,154	1,000	11,624
15	0,165	1,918	0,379	4,402	0,593	6,887	0,780	9,067	1,020	11,856
20	0,170	1,976	0,390	4,533	0,560	6,509	0,780	9,067	1,000	11,624
30	0,190	2,209	0,378	4,388	0,565	6,567	0,753	8,747	0,940	10,926
45	0,230	2,673	0,383	4,455	0,537	6,236	0,690	8,017	0,843	9,799
60	0,230	2,673	0,380	4,417	0,510	5,928	0,650	7,555	0,700	8,137

Таблица П 26 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 1,0М раствором NaHCO₃ при УЗО ($v = 22\pm1,65 \text{ к}\Gamma\mu$, $I = 10 \text{ Bt/cm}^2$), Т:Ж = 1:10 в области 20–70°С

- 0)				, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,						
-	20	°C	40	°C	50	°C	60°	°C	70	°C
ι,	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc},$	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$
мин	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,06	0,66	0,09	1,04	0,10	1,12	0,24	2,74	0,38	4,36
2	0,06	0,73	0,12	1,37	0,14	1,61	0,26	3,07	0,39	4,53
3	0,07	0,83	0,14	1,57	0,16	1,86	0,29	3,34	0,42	4,82
4	0,06	0,74	0,15	1,72	0,19	2,21	0,32	3,66	0,44	5,11
5	0,07	0,77	0,16	1,85	0,21	2,38	0,34	3,92	0,47	5,46
6	0,07	0,78	0,16	1,90	0,21	2,47	0,34	3,97	0,47	5,46
7	0,07	0,79	0,16	1,89	0,21	2,44	0,34	3,89	0,46	5,45
8	0,07	0,82	0,18	2,04	0,23	2,67	0,35	4,07	0,47	5,46
9	0,09	1,05	0,18	2,14	0,23	2,62	0,35	4,10	0,48	5,60
10	0,10	1,16	0,19	2,18	0,22	2,56	0,36	4,21	0,51	5,87
15	0,11	1,28	0,18	2,14	0,21	2,38	0,36	4,18	0,52	5,99
20	0,10	1,10	0,17	1,99	0,20	2,30	0,36	4,17	0,52	6,04
30	0,09	0,99	0,16	1,87	0,19	2,21	0,37	4,30	0,55	6,39
45	0,08	0,93	0,15	1,78	0,18	2,12	0,37	4,34	0,57	6,57
60	0,07	0,81	0,14	1,67	0,18	2,03	0,38	4,39	0,58	6,74

Таблица П 27 – Кинетика выщелачивания Sc из KШ 2,0M раствором Na₂CO₃ при УЗО ($v = 22\pm 1,65 \text{ к}\Gamma\mu$, $I = 10 \text{ Bt/cm}^2$), T:Ж = 1:10.

1 – барботаж $CO_2(\Gamma)$ только первые 20 мин, (Q = 0,9 л/мин);

2-1,0M NaCl, без барботажа CO₂(г);

3 - 1,0 M NaCl, барботаж CO₂(г) только первые 20 мин, (Q = 0,9 л/мин)

τ,	1		2		3	
мин	$C_{\rm Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$	$C_{\rm Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$	$C_{ m Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	1,50	17,44	0,76	8,83	0,55	6,39
2	1,50	17,44	0,88	10,23	0,65	7,56
5	1,65	19,18	1,00	11,62	0,70	8,14
7	1,75	20,34	1,29	14,99	0,90	10,46
10	1,90	22,09	1,40	16,27	1,30	15,11
15	1,95	22,67	1,58	18,37	1,45	16,85
20	2,00	23,25	1,70	19,76	1,60	18,60
30	2,39	27,78	1,71	19,88	2,00	23,25
45	2,50	29,06	1,70	19,76	2,90	33,71
60	2,75	31,97	1,72	19,99	3,20	37,20
75	3,15	36,61	—	_	3,36	39,06
90	3,50	40,68	—	_	3,48	40,45
120	3,70	43,01	—	_	3,59	41,73
150	3,80	44,17	—	_	3,61	41,96
180	3,75	43,59	_	_	3,60	41,85

Таблица П 28 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при УЗО ($v = 22\pm1,65 \text{ к}\Gamma\mu$, $I = 10 \text{ Bt/cm}^2$), Т:Ж = 1:10 в области 20–70°С. Барботаж газообразного CO₂ при Q = 0,9 л/мин в течение 60 мин

Joran	usooopi		2 npn	$\mathfrak{L}^{0,\gamma}$			00 100			
-	20	°C	40	°C	50	°C	60	°C	70	°C
<i>i</i> ,	$C_{\rm Sc},$	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$
мип	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,06	0,70	0,14	1,57	0,21	2,44	0,31	3,55	0,40	4,65
3	0,07	0,81	0,15	1,71	0,23	2,62	0,36	4,16	0,49	5,70
5	0,09	1,05	0,20	2,30	0,24	2,79	0,39	4,53	0,54	6,28
7	0,10	1,16	0,25	2,86	0,31	3,60	0,48	5,58	0,65	7,56
10	0,12	1,39	0,28	3,28	0,35	4,07	0,57	6,63	0,79	9,18
15	0,15	1,74	0,37	4,32	0,47	5,46	0,72	8,31	0,96	11,16
20	0,21	2,44	0,40	4,65	0,59	6,86	0,79	9,18	1,26	14,65
30	0,25	2,91	0,60	6,97	0,75	8,72	1,10	12,79	1,80	20,92
45	0,27	3,14	0,82	9,55	1,10	12,79	1,65	19,18	2,40	27,90
60	0,33	3,84	0,96	11,16	1,20	13,95	2,15	24,99	2,80	32,55



Рисунок П 10 – РФА вторичного осадка, выпадающего через несколько часов в маточниках после выщелачивания КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при УЗО ($v = 22\pm1,65$ кГц, I = 10 BT/cm²), Т:Ж = 1:10 и 70°С. Барботаж CO₂(г) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин



Рисунок П 11 – ЭДС вторичного осадка, выпадающего через несколько часов в маточниках после выщелачивания КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при УЗО ($v = 22\pm1,65$ кГц, I = 10 BT/см²), Т:Ж = 1:10 и 70°С. Барботаж CO₂(г) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин



Рисунок П 12 – ЭДС спектры образца вторичного осадка, выпадающего через несколько часов в маточниках после выщелачивания КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при УЗО

$$(v = 22\pm 1,65 \text{ к}\Gamma \text{ II}, I = 10 \text{ Bt/см}^2), \text{ T:} \mathbb{X} = 1:10 \text{ и } 70^{\circ}\text{C}.$$

Барботаж CO₂(г) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

Таблица П 29 – Элементный состав образца вторичного осадка, выпадающего через несколько часов в маточниках после выщелачивания КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при УЗО ($v = 22\pm1,65$ кГц, I = 10 Bт/см²), Т:Ж = 1:10 и 70°С.

Сг	іектр	С	0	Na	Сумма
1	Bec. %	13,69	59,56	26,76	100
1	Ат. %	18,91	61,78	19,31	100
ſ	Bec. %	14,36	60,68	24,96	100
2	Ат. %	19,68	62,44	17,88	100
2	Bec. %	12,90	60,46	26,64	100
3	Ат. %	17,86	62,86	19,28	100
Мин	Bec. %	12,90	59,56	24,96	—
мин	Ат. %	17,86	61,78	17,88	—
Marco	Bec. %	14,36	60,68	26,76	—
WIAKC	Ат. %	19,68	62,86	19,31	—
Cn	Bec. %	13,65	60,23	26,12	_
Cp.	Ат. %	18,82	62,36	18,82	_

Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин



Рисунок П 13 – ЭДС спектры образца КШ после щелочной обработки.

Условия: 4,0М NaOH при 100°С и Т:Ж = 1:5 в течение 120 мин

Таблица П 30 – Элементный состав (по данным РФлА) образца КШ после первой стадии щелочной обработки 4,0М раствором NaOH при 100°C и Т:Ж = 1:5 в течение 120 мин

Сг	іектр	С	0	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	Сумма
1	Bec. %	13,70	46,53	4,52	0,13	5,72	4,58	0,43	2,12	1,95	20,32	100
1	Ат. %	22,39	57,06	3,85	0,11	4,16	3,20	0,26	1,04	0,8	7,14	100
2	Bec. %	13,58	46,21	4,22	0,22	5,61	4,67	0,50	1,95	1,95	21,05	100
2	Ат. %	22,30	56,99	3,62	0,18	4,10	3,28	0,34	0,96	0,8	7,44	100
2	Bec. %	13,36	46,09	4,44	0,33	5,93	4,73	0,36	1,82	1,99	20,94	100
5	Ат. %	21,98	56,92	3,82	0,27	4,34	3,33	0,22	0,9	0,82	7,41	100
Muu	Bec. %	13,36	46,09	4,22	0,13	5,61	4,58	0,36	1,82	1,95	20,32	-
тин	Ат. %	21,98	56,92	3,62	0,11	4,10	3,20	0,22	0,9	0,8	7,14	-
Marca	Bec. %	13,70	46,53	4,52	0,33	5,93	4,73	0,50	2,12	1,99	21,05	-
IVIARC	Ат. %	22,39	57,06	3,85	0,27	4,34	3,33	0,34	1,04	0,82	7,44	-
Cn	Bec. %	13,55	46,28	4,39	0,23	5,75	4,66	0,43	1,96	1,96	20,77	_
Cp.	Ат. %	22,22	56,99	3,76	0,19	4,20	3,27	0,27	0,97	0,81	7,33	_

Таблица П 31 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ после щелочной обработки. Условия щелочной обработки КШ: 2 ступени, 4,0М NaOH при 100°C и Т:Ж = 1:5 в течение 120 мин. Условия карбонатного выщелачивания: 2,0M Na₂CO₃, T:Ж = 1:10, 70°C

a 1000	1-я сту	пень	2-я сту	пень
ι, мин	$C_{ m Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$	$C_{\rm Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$
0	0,00	0,00	0,00	0,00
5	1,03	12,81	1,20	15,00
10	1,33	16,56	1,30	16,25
15	1,45	18,13	1,35	16,88
20	1,63	20,31	1,40	17,50
25	1,80	22,44	1,45	18,13
30	1,93	24,13	1,47	18,38
45	2,10	26,25	1,50	18,75
60	2,13	26,56	1,55	19,38
75	2,15	26,88	1,60	20,00
90	2,15	26,88	1,70	21,25
120	2,15	26,88	1,70	21,25

Таблица П 32 – Кинетические кривые выщелачивания скандия из КШ после щелочной обработки. Условия щелочной обработки КШ: 2 ступени, 4,0М NaOH при 100°C и Т:Ж = 1:5 в течение 120 мин.

Условия карбонатного выщелачивания: 1,0М NaHCO₃ и 1,0М Na₂CO₃, T:Ж = 1:10, 70°C

a 1000	1,0M Na	HCO ₃	1,0M Na	a ₂ CO ₃
т, мин	$C_{\rm Sc},$ мг/л	$\alpha(Sc), \%$	$C_{\rm Sc},$ мг/л	$\alpha(Sc), \%$
0	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,26	3,25	0,37	4,63
10	0,27	3,38	0,38	4,70
15	0,32	4,00	0,37	4,63
20	0,35	4,38	0,35	4,70
25	0,45	5,63	0,32	4,00
30	0,50	6,25	0,29	3,63
45	0,54	6,75	0,26	3,25
60	0,65	8,13	0,24	3,00
75	0,78	9,75	0,23	2,88
90	0,89	11,13	0,23	2,88
120	0,95	11,88	0,24	3,00

Таблица П 33 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ после щелочной обработки. Условия щелочной обработки: 2 ступени, 4,0М NaOH при 100°С и Т:Ж = 1:5 в течение 120 мин. Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0М Na₂CO₃, T:Ж = 1:10.

Ŧ	25	°C	40	°C	50	°C	60	°C	70	°C
ί,	$C_{\rm Sc},$	$\alpha(Sc),$	$C_{\rm Sc}$,	$\alpha(Sc),$						
мин	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,14	1,75	0,15	1,88	0,16	2,00	0,25	3,06	0,33	4,13
10	0,20	2,50	0,23	2,88	0,26	3,25	0,44	5,50	0,62	7,75
15	0,22	2,75	0,28	3,50	0,34	4,25	0,55	6,88	0,76	9,50
20	0,25	3,13	0,33	4,06	0,40	5,00	0,61	7,63	0,82	10,25
25	0,28	3,50	0,40	4,94	0,51	6,38	0,71	8,81	0,90	11,25
30	0,32	4,00	0,44	5,44	0,55	6,88	0,78	9,69	1,00	12,50
45	0,31	3,88	0,50	6,25	0,76	9,50	0,93	11,63	1,10	13,75
60	0,25	3,13	0,47	5,88	0,69	8,63	0,85	10,56	1,00	12,50
75	0,23	2,88	0,37	4,56	0,50	6,25	0,65	8,13	0,80	10,00
90	0,22	2,75	0,31	3,81	0,39	4,88	0,49	6,13	0,59	7,38
120	0,20	2,50	0,28	3,44	0,35	4,38	0,42	5,25	0,49	6,13
150	0,18	2,25	0,26	3,25	0,34	4,25	0,41	5,13	0,48	6,00
180	0,17	2,13	0,25	3,13	0,33	4,13	0,40	5,00	0,47	5,88

Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 180 мин

Таблица П 34 – Минералогический состав образца КШ (1), продуктов карбонизации, и кеков после щелочной обработки и карбонизационного выщелачивания (2–11): карбонизация КШ при барботаже $CO_2(\Gamma)$ (2) и избыточном давлении $CO_2(\Gamma)$ 1 атм, $20 \pm 2 \degree C$ (3), 5 атм, $20 \pm 2 \degree C$ (4), 10 атм, $20 \pm 2 \degree C$ (5), 10 атм, 50 °C (6); две ступени щелочной обработки КШ 4,0М раствором NaOH при 100 °C в течение 120 мин (7); одна ступень выщелачивания КШ после щелочной обработки 2,0М раствором Na₂CO₃ при 70 °C, T:Ж = 1:10 в течение 120 мин, барботаж $CO_2(\Gamma)$ при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин (8); карбонизация КШ раствором: 0,1М NaHCO₃ (9), 0,5М раствором NaHCO₃ (10), и 1,0М NaHCO₃ (11) при $20\pm\degree C$, T:Ж = 1:10 в течение 120 мин.

Muuana yu ung dhana	Vulue of the second					Содеру	кание,	масс.%				
Минеральная фаза	лимическая формула	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Гематит	α–Fe ₂ O ₃	40,5	42,0	46,9	45,9	44,7	44,0	44,5	47,4	46,6	48,7	46,6
Оксоалюминат кальция- натрия	Ca _{8.688} Na _{0.625} (Al ₆ O ₁₈)	17,6	10,6	16,7	14,5	14,9	13,5	19,0	18,4	19,6	16,7	18,2
Канкринит	$(Na_2O)_{1.31}Al_2O_3(SiO_2)_{2.01}(H_2O)_{1.65}$	9,2	6,5	7,8	6,6	8,0	7,0	8,7	8,6	8,1	7,6	8,2
Оксосиликат кальция- алюминия гидрат	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	7,2	_	_	-	_	_	_	_	_	_	_
Перовскит	CaTiO ₃	6,7	5,0	6,0	5,2	5,3	4,8	7,1	6,3	7,0	6,4	6,0
Ломонтит	$CaAl_2Si_4O_{12}(H_2O)_2$	5,9	19,3	8,5	11,7	8,5	11,5	7,8	7,5	7,7	5,9	8,4
Кальцит	CaCO ₃	4,5	1,7	3,1	4,2	6,6	2,3	4,0	3,4	1,5	5,9	3,5
Оксид титана	TiO ₂	4,0	11,1	6,3	8,0	6,5	9,5	5,0	4,6	5,2	4,5	5,5
Циркон	ZrSiO ₄	2,4	2,3	2,4	2,4	2,4	2,3	2,5	1,8	2,5	2,3	2,1
Диаспор	α-AlO(OH)	1,9	1,6	2,2	1,6	3,0	1,6	1,5	2,1	1,8	2,0	1,6
Норстрандит	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	_	_	_	_	_	3,6	_	_	_	_	_

* - ошибка определения не превышает 10%.

Таблица П 35 – Кинетика выщелачивания скандия из КШ после щелочной обработки. Условия щелочной обработки: 2 ступени, 4,0М NaOH при 100°C и Т:Ж = 1:5 в течение 120 мин. Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0М Na₂CO₃, УЗО $(v = 22\pm1,65 \text{ к}\Gamma\text{u}, I = 10 \text{ Bt/cm}^2), \text{ T:} \text{Ж} = 1:10.$

au, МИН	50°	С	70°	С
ι, мин	$C_{\rm Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$	$C_{\rm Sc}$, мг/л	$\alpha(Sc), \%$
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,57	7,13	0,05	0,61
2	0,58	7,25	0,07	0,88
3	0,58	7,25	0,09	1,06
4	0,63	7,88	0,09	1,13
5	0,65	8,13	0,09	1,06
7	0,72	9,00	0,11	1,38
10	0,76	9,50	0,12	1,50
15	0,83	10,38	0,23	2,88
20	0,96	12,00	0,27	3,38
30	1,35	16,88	0,45	5,63
45	1,50	18,75	0,54	6,75
60	2,00	25,00	0,76	9,50

Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 60 мин

Таблица П 36 – Кинетика выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из КШ

2,0М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:10 и 75°С.

Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

			0	и, масс.%			
г, мин	Ga	Zr	Hf	Al	Ca	Ti	Fe
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,20	8,63	11,55	0,53	5,84	3,43	0,17
10	0,25	8,97	10,87	0,75	7,88	4,37	0,21
15	0,22	10,37	11,30	0,93	12,13	4,15	0,21
20	0,27	11,85	13,33	1,13	12,42	4,07	0,24
30	0,20	14,06	16,82	1,20	12,01	3,89	0,16
45	0,28	17,77	17,65	1,17	11,10	2,60	0,11
60	0,33	18,80	19,52	1,11	11,41	1,73	0,11
90	0,27	18,38	15,50	1,25	12,09	0,95	0,08
120	0,38	24,36	17,64	1,32	12,13	0,94	0,08
150	0,48	23,47	18,15	1,56	13,12	0,89	0,12
180	0,55	24,73	18,65	1,79	12,75	0,75	0,10

Таблица П 37 – Кинетика выщелачивания РЗЭ из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:10 и 75°С.

Барботаж	СО ₂ (г) при	Q = 0,9 л/мин	в течение 20 мин

	α, macc.%															
ι, мин	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	12,11	15,51	3,47	11,28	5,67	5,51	6,28	7,11	7,42	2,14	10,90	22,44	12,46	19,18	14,68	25,53
10	15,82	15,43	1,72	12,70	3,52	5,05	7,02	7,70	8,29	2,58	13,40	23,59	14,47	22,80	15,63	26,06
15	14,88	14,42	1,53	11,18	2,92	4,46	5,99	6,91	8,22	2,03	12,43	24,93	12,18	25,06	15,32	28,35
20	15,65	16,90	1,80	12,51	3,03	3,63	4,91	6,12	6,84	1,89	11,56	24,10	13,98	30,35	17,21	40,55
30	18,71	17,95	1,40	14,17	2,62	3,97	4,83	5,87	6,92	2,30	12,38	27,45	17,39	34,71	18,01	44,35
45	19,85	22,27	0,87	14,57	2,07	3,06	4,33	5,07	6,67	2,11	15,77	32,20	19,88	38,75	21,47	52,54
60	19,86	22,29	0,40	12,91	1,27	2,43	2,53	3,66	6,80	2,10	15,07	32,37	21,29	40,10	21,90	54,47
90	20,36	19,25	0,27	12,80	0,94	1,66	2,72	4,38	6,15	1,84	12,90	34,50	18,88	50,36	23,39	56,44
120	27,53	27,96	0,29	12,81	1,11	1,78	2,68	3,54	7,07	2,07	17,90	36,57	25,80	53,41	31,28	54,77
150	32,99	27,78	0,23	13,40	1,15	1,91	2,47	4,21	6,84	2,40	16,91	37,03	25,89	54,59	31,18	56,26
180	37,17	30,51	0,37	16,13	1,15	1,94	2,59	3,31	5,29	1,99	17,70	37,99	31,15	55,08	32,88	56,49

Таблица П 38 – Содержание РЗЭ, Тi, Zr, Ga, Ta, V, Al, Ca, Fe в карбонатном растворе при обороте на стадию выщелачивания КШ, в мг/л

№ оборота	Al	Ca	Sc	Ti	V	Fe	Ga	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr
1	4,5	33,1	2,7	134,9	6,3	27,8	0,2	5,2	26,3	<0,008	0,06	13,9	0,21
2	4,8	32,3	5,6	369,0	10,0	30,5	0,3	6,3	27,9	<0,008	0,11	32,0	0,31
3	5,7	66,1	9,4	537,5	19,3	91,5	0,3	10,3	100,3	3,9	0,13	43,9	0,32
4	6,5	66,1	15,3	701,3	29,2	178,1	0,4	14,6	159,6	3,8	0,18	64,1	0,35
5	9,6	70,0	19,3	820,0	32,0	190,0	0,5	15,9	170,0	4,5	0,19	72,0	0,47
№ оборота	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Та
1	0,92	0,57	0,07	0,53	0,18	0,84	0,19	0,65	0,16	0,76	0,20	0,19	<0,001
2	1,10	1,10	0,09	0,75	0,90	0,90	0,25	0,90	0,34	1,30	0,44	0,25	<0,001
3	1,30	2,00	0,12	0,91	1,60	1,30	0,36	1,44	0,38	1,99	0,49	0,45	<0,001
4	1,54	2,60	0,15	1,40	2,30	1,91	0,58	2,18	0,54	3,18	0,66	0,68	<0,001
5	1,70	3,23	0,20	1,50	3,00	2,30	0,65	2,40	0,83	3,60	1,17	1,17	<0,001

М	ooran v	$\frac{1}{2}$															
	τ,								α, Ν	acc.%							
	МИН	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	5	14,89	9,64	0,28	11,48	0,97	1,53	2,23	2,66	4,38	4,99	7,38	10,21	12,33	15,01	16,08	23,78
	10	16,38	10,48	0,16	12,13	0,54	1,13	1,67	2,54	4,32	5,40	7,13	10,88	13,02	16,43	17,43	27,91
	15	17,10	11,04	0,28	13,21	0,59	0,94	1,59	2,94	4,30	4,91	7,39	11,55	13,89	18,19	19,66	29,69
	20	19,29	10,73	0,15	14,82	0,46	0,83	1,44	1,69	3,02	3,85	6,74	11,25	14,25	20,46	20,87	33,16
	30	21,51	10,02	0,10	15,28	0,31	0,78	1,28	1,19	2,69	3,66	6,18	9,74	14,85	22,39	25,17	41,37
	45	25,48	8,39	0,13	14,72	0,26	0,47	0,89	0,93	2,08	2,71	3,88	7,28	11,99	20,59	23,12	40,50
	60	26,78	6,63	0,12	12,91	0,21	0,37	0,79	0,85	1,82	2,61	3,72	6,47	10,29	16,77	20,06	39,37
	90	28,82	5,26	0,10	11,33	0,18	0,31	0,58	0,82	1,74	2,08	2,74	5,40	8,44	15,56	20,46	37,92
	120	30,28	5,03	0,08	11,71	0,12	0,36	0,33	0,74	1,51	1,75	3,11	5,27	7,59	15,46	20,15	38,23
	150	30,56	5,51	0,07	11,06	0,09	0,33	0,65	0,66	1,59	2,03	3,27	4,83	8,15	14,62	19,48	36,47
	180	30,64	4,84	0,09	10,55	0,08	0,31	0,18	0,42	1,86	1,30	2,92	5,32	7,94	12,75	18,72	35,19

Таблица П 39 – Кинетические кривые выщелачивания РЗЭ из КШ 2,0М раствором (NH₄)₂CO₃ при 50°C, Т:Ж = 1:10. Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

Таблица П 40 – Кинетические кривые выщелачивания РЗЭ из КШ 2,0М раствором (NH₄)₂CO₃ при 70°C, Т:Ж = 1:10. Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

τ,	<i>α</i> , масс.%															
МИН	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	17,70	4,18	0,11	11,25	0,26	0,57	0,98	0,78	3,06	2,77	3,97	5,92	6,85	8,43	13,21	25,20
10	21,00	5,47	0,07	12,47	0,21	0,47	0,79	0,75	1,95	2,30	3,54	6,22	7,85	11,11	15,53	29,08
15	23,00	6,41	0,10	12,71	0,21	0,36	0,43	0,91	1,88	1,75	3,81	6,51	8,50	12,65	16,61	28,93
20	24,74	6,36	0,20	12,97	0,40	0,48	0,77	0,97	1,89	1,61	3,67	6,58	8,43	13,01	16,92	28,47
30	25,45	4,95	0,11	10,41	0,14	0,24	0,40	0,57	1,66	0,70	2,41	4,07	7,42	13,24	16,11	28,06
45	26,63	3,66	0,08	6,84	0,09	0,19	0,26	0,34	0,88	0,73	2,12	2,72	5,22	8,98	12,54	25,82
60	29,25	3,14	0,10	5,55	0,10	0,27	0,36	0,25	0,86	1,06	1,58	2,11	4,64	6,74	12,07	23,64
90	29,93	1,71	0,10	2,72	0,06	0,08	0,35	0,20	0,67	0,60	0,96	1,61	2,53	2,30	8,48	16,92
120	30,05	1,61	0,07	1,69	0,10	0,12	0,34	0,18	0,35	0,50	0,90	0,88	1,74	2,10	6,41	8,84
150	29,76	1,72	0,06	1,07	0,07	0,06	0,12	0,10	0,33	0,48	0,56	0,69	1,27	1,85	3,06	6,29
180	29,66	0,88	0,10	0,79	0,08	0,13	0,15	0,05	0,30	0,38	0,33	0,63	0,57	1,70	2,67	4,55

Таблица П 41 – Кинетические кривые выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из КШ 2,0М раствором (NH₄)₂CO₃ при 50°C, Т:Ж = 1:10.

	α, масс.%											
ι, мин	Ga	Zr	Hf	Al	Ca	Ti	Fe					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00					
5	0,01	12,58	18,10	1,02	1,55	4,87	0,18					
10	0,01	14,20	22,15	0,85	1,05	5,56	0,16					
15	0,04	16,77	25,44	0,89	1,09	6,68	0,17					
20	0,03	17,68	27,29	0,85	0,97	7,12	0,14					
30	0,03	22,50	31,63	0,83	0,89	8,59	0,16					
45	0,02	26,44	37,22	0,85	0,85	10,32	0,12					
60	0,02	30,25	39,57	0,87	1,12	11,59	0,12					
90	0,02	33,74	47,80	0,88	1,13	12,71	0,10					
120	0,03	35,62	50,35	0,91	1,03	13,22	0,14					
150	0,01	40,10	53,79	0,85	0,99	13,35	0,08					
180	0,02	39,87	56,12	0,91	0,94	13,47	0,08					

Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

Таблица П 42 – Кинетические кривые выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из КШ 2,0М раствором (NH₄)₂CO₃ при 70°C, Т:Ж = 1:10.

Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

5 MIII			0	, масс. ⁹	6		
т, мин	Ga	Zr	Hf	Al	Ca	Ti	Fe
0	0,000	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,050	15,3	24,5	0,63	1,75	6,85	0,18
10	0,034	20,2	28,7	0,47	0,97	7,71	0,15
15	0,036	24,3	35,1	0,52	0,87	9,06	0,15
20	0,051	28,4	38,5	0,61	0,81	11,20	0,28
30	0,034	31,1	39,9	0,49	0,81	10,34	0,12
45	0,033	33,2	43,7	0,49	0,78	9,34	0,09
60	0,035	35,7	49,5	0,53	0,83	7,52	0,07
90	0,027	37,4	53,9	0,51	0,90	3,56	0,10
120	0,030	42,7	57,8	0,55	0,73	2,35	0,05
150	0,020	44,5	62,0	0,48	0,74	1,38	0,06
180	0,026	48,3	63,7	0,54	0,80	1,38	0,08

	$\frac{1}{2} = \frac{1}{2} = \frac{1}$															
τ,								α, ма	Icc.%							
МИН	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	29,21	38,62	24,64	28,92	40,04	45,40	45,06	42,21	38,80	50,00	38,10	37,59	36,70	37,52	56,99	45,71
10	31,32	43,09	24,89	30,12	43,47	46,91	47,25	50,36	43,01	51,36	41,31	39,70	44,96	44,97	62,60	50,95
15	33,47	48,07	25,08	31,12	44,50	49,50	51,66	55,37	47,09	53,17	46,22	46,75	46,72	48,99	64,37	51,47
20	37,63	47,14	25,43	32,32	46,83	49,89	55,12	57,04	48,55	54,19	48,22	47,99	48,09	50,13	65,20	52,67
30	38,59	48,21	26,85	33,32	47,05	51,27	59,35	59,34	49,36	55,24	54,19	51,39	54,36	53,20	65,73	49,47
45	39,58	49,82	26,32	33,33	47,28	51,93	61,96	60,00	49,86	56,26	54,07	51,28	56,17	58,15	64,71	56,82
60	39,91	49,26	26,49	33,37	46,63	51,08	60,11	60,10	49,66	56,59	54,45	51,43	56,70	61,68	65,45	55,06
90	39,31	49,47	26,90	32,96	47,15	51,63	59,49	59,89	51,11	58,29	54,48	51,05	56,74	61,63	65,21	58,52
120	40,81	49,21	26,36	33,33	47,37	51,62	60,87	59,93	51,08	59,89	54,01	51,25	56,52	62,86	65,10	63,64
180	40,81	49,27	26,70	33,99	47,65	51,17	60,96	60,42	51,11	60,92	54,94	50,86	56,10	61,71	65,14	65,69

Таблица П 43 – Кинетические кривые выщелачивания РЗЭ из КШ 2,0М раствором Na_2CO_3 в присутствие 0,1М Трилон Б. Условия: 70°С. Т:Ж = 1:10. Барботаж CO₂(г) при *O* = 0.9 л/мин в течение 20 мин

Таблица П 44 – Кинетические кривые выщелачивания РЗЭ из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ в присутствие 0,1М 8-оксихинолин. Условия: 70°C, Т:Ж = 1:10. Барботаж CO₂(г) при *Q* = 0,9 л/мин в течение 20 мин

τ,								α,	масс.%							
МИН	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	7,07	0,69	0,50	1,63	0,45	0,65	0,14	1,39	0,55	5,14	0,42	0,12	0,50	4,00	0,65	2,00
10	9,27	1,03	0,66	2,76	0,74	0,82	0,22	1,50	0,67	7,40	0,64	0,29	0,67	6,50	0,93	5,10
15	12,14	3,66	0,66	5,59	1,70	2,07	2,81	1,98	2,15	8,67	1,91	1,35	2,15	7,50	4,05	6,55
20	14,14	7,31	0,58	10,23	2,04	3,29	4,32	4,01	3,92	9,36	5,23	6,35	6,08	9,50	7,39	8,69
30	16,20	13,84	0,73	13,00	2,45	3,47	5,30	7,75	7,59	10,29	9,81	12,88	12,23	14,57	15,32	22,28
45	18,46	16,89	0,38	13,03	1,80	2,97	5,82	7,02	8,02	11,54	12,91	16,24	15,40	20,24	20,78	29,26
60	21,11	19,61	0,38	14,04	1,66	2,71	6,10	7,84	9,12	12,88	14,87	20,74	20,78	27,90	27,30	35,28
90	25,40	26,79	0,36	15,16	1,70	2,41	6,09	8,23	10,11	15,72	16,00	29,50	27,27	36,33	38,20	45,10
120	30,80	32,00	0,50	15,30	2,11	3,05	6,04	8,58	11,10	15,58	16,20	34,40	28,00	42,40	42,10	50,00
150	31,20	32,10	0,45	15,30	0,33	3,01	5,90	8,10	11,20	15,60	15,40	34,10	28,70	42,51	42,00	52,15
180	31,54	30,45	0,30	14,92	0,25	2,64	4,75	7,45	9,98	15,44	15,50	31,63	28,88	41,60	41,70	52,10

Таблица П 45 – Кинетические кривые выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ в присутствие 0,1М Трилон Б.

τ,	а, масс.%											
МИН	Ga	Zr	Hf	Al	Ca	Ti	Fe					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00					
5	0,48	25,92	32,75	2,07	18,17	10,21	1,01					
10	0,44	28,68	35,82	2,30	20,07	11,28	1,10					
15	0,46	33,19	37,06	2,15	20,12	12,45	1,19					
20	0,51	34,38	39,41	1,98	20,40	12,73	1,18					
30	0,45	34,63	44,01	1,97	20,16	13,98	1,23					
45	0,54	36,16	48,68	1,99	20,83	14,35	1,24					
60	0,43	37,69	49,24	1,86	20,94	11,69	1,28					
90	0,46	37,50	49,20	1,86	20,99	8,06	0,87					
120	0,46	40,11	49,09	1,81	21,04	6,06	0,77					
180	0,47	41,29	49,33	1,80	20,91	3,62	0,52					

Условия: 70°С, Т:Ж = 1:10. Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

Таблица П 46 – Кинетические кривые выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ в присутствие 0,1М 8-оксихинолин.

Условия: 70°С, Т:Ж = 1:10. Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

τ,	а, масс.%											
МИН	Ga	Zr	Hf	Al	Ca	Ti	Fe					
0	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000					
5	0,026	0,51	1,02	0,46	1,09	0,20	0,035					
10	0,030	0,65	1,04	0,78	1,02	0,25	0,035					
15	0,030	3,96	3,87	1,08	0,99	0,83	0,035					
20	0,025	7,79	10,82	1,05	0,92	1,66	0,020					
30	0,020	16,78	21,01	1,13	1,00	3,30	0,040					
45	0,025	18,72	22,82	1,10	0,95	4,40	0,015					
60	0,015	21,23	26,27	1,27	0,94	5,56	0,030					
90	0,040	28,76	34,45	1,25	0,81	7,63	0,120					
120	0,039	35,60	41,50	1,30	0,92	7,30	0,050					
150	0,043	36,03	42,93	1,54	0,96	7,13	0,010					
180	0,025	36,59	43,12	1,56	0,91	6,79	0,020					

Таблица П 47 – Кинетика выщелачивания РЗЭ из КШ 2,0М раствором Na₂CO₃ при 70°C, Т:Ж = 1:10 в присутствии металлических шаров D = 5-7 мм. Массовое отношение проба КШ : шары = 1:2. Барботаж CO₂(г) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

~ \0000								α, 1	масс.%)						
ι, мин	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	8,45	11,42	0,13	1,20	1,66	2,73	6,04	5,88	4,30	6,73	7,52	8,60	8,58	10,65	18,33	12,73
30	13,80	12,84	0,07	0,91	1,61	2,62	3,65	5,31	4,51	8,75	9,35	8,86	10,93	10,00	20,83	13,41
60	16,71	13,39	0,06	0,53	0,88	1,69	3,30	2,69	3,92	6,44	10,56	9,12	12,92	13,26	23,93	14,77
120	17,26	14,25	0,02	0,32	0,49	1,06	1,82	2,31	2,23	5,71	10,19	11,65	14,28	15,87	29,13	19,55
240	21,07	16,48	0,03	0,39	0,77	1,36	1,40	2,50	2,82	5,58	9,79	14,12	18,43	19,13	38,53	24,32
360	25,43	17,10	0,05	0,41	0,41	0,80	0,90	1,00	1,95	4,85	9,85	15,07	22,52	24,13	44,33	27,73
480	32,55	19,82	0,04	0,37	0,51	0,84	1,54	2,50	1,78	4,29	10,71	16,49	24,13	28,26	47,23	32,23
600	34,87	18,70	0,03	0,27	0,33	0,72	1,26	1,75	1,75	3,56	9,21	16,86	23,69	28,26	49,43	35,91
660	36,53	18,92	0,02	0,19	0,37	0,54	1,12	1,25	1,77	3,65	9,50	16,02	24,25	28,17	49,50	35,36

Таблица П 48 – Кинетика выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из KШ 2,0M раствором Na₂CO₃ при 70°C, T: \mathcal{K} = 1:10 в присутствии металлических шаров D = 5–7 мм. Массовое отношение проба KШ : шары = 1:2. Барботаж CO₂(г) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин

7)(111)			6	х, масс.%)		
ί, мин	Ga	Zr	Hf	Al	Ca	Ti	Fe
0	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,28	6,26	9,09	1,014	0,838	1,838	0,083
30	0,29	8,21	10,31	1,050	1,231	2,074	0,081
60	0,24	9,57	11,77	1,010	1,430	1,980	0,051
120	0,36	12,51	15,10	0,959	1,352	1,730	0,034
240	0,26	16,79	19,88	0,618	1,191	1,472	0,046
360	0,25	22,31	27,10	0,404	0,977	1,450	0,046
480	0,22	26,82	30,07	0,300	0,916	1,308	0,075
600	0,19	26,47	30,21	0,177	0,799	1,240	0,076
660	0,19	26,25	30,12	0,157	0,780	1,209	0,093

Таблица П 49 – Кинетика выщелачивания РЗЭ из КШ после щелочной обработки. Условия щелочной обработки: 2 ступени, 4,0М NaOH при 100°C и Т:Ж = 1:5 в течение 120 мин. Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0М Na₂CO₃, T:Ж = 1:10, 70°C. Барботаж CO₂(г) при *Q* = 0,9 л/мин в течение 20 мин

~ \(1)11								(α, масс.%	0						
ι, мин	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	5,94	6,51	0,68	4,67	1,34	2,27	3,44	6,54	3,18	3,66	5,89	3,94	6,55	3,53	5,86	4,12
10	7,91	8,20	0,60	6,36	1,46	3,29	4,43	4,40	4,54	3,93	6,95	5,45	7,98	6,01	7,87	6,60
15	10,73	11,33	0,49	7,96	1,41	2,95	4,87	7,12	5,39	5,53	9,87	7,71	12,44	7,88	11,28	8,45
20	9,76	10,34	0,42	6,84	1,06	2,41	4,32	4,98	4,66	5,53	8,81	7,21	11,59	7,88	11,19	6,60
30	12,94	13,90	0,43	10,08	1,52	3,00	4,83	6,88	5,83	6,74	12,51	9,93	15,72	11,23	16,17	12,42
45	20,34	21,37	0,59	13,59	1,66	3,69	6,88	8,83	8,11	10,07	18,87	15,36	23,25	17,85	23,65	19,12
60	22,77	23,37	0,48	14,34	1,46	3,20	6,28	6,50	7,22	9,26	17,28	17,21	25,82	20,83	30,75	21,38
90	24,15	27,03	0,43	15,09	1,33	3,27	5,53	6,90	7,41	11,21	19,90	19,55	32,38	26,05	35,63	26,55
120	27,97	26,21	0,35	15,00	1,36	3,27	5,57	6,49	7,26	9,51	21,18	21,41	32,18	27,36	37,39	29,16
150	27,43	27,51	0,34	14,04	1,02	2,33	4,77	6,15	6,62	10,48	20,82	20,31	34,16	26,34	37,34	32,79
180	30,04	28,10	0,37	13,89	1,21	2,67	4,58	6,01	6,61	9,47	22,08	21,83	35,13	28,97	38,51	30,87

Таблица П 50 – Кинетика выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из KШ после щелочной обработки. Условия щелочной обработки: 2 ступени, 4,0M NaOH при 100°C и T: \mathcal{K} = 1:5 в течение 120 мин. Условия карбонатного выщелачивания: 2,0M Na₂CO₃, T: \mathcal{K} = 1:10, 70°C. Барботаж CO₂(г) при *Q* = 0,9 л/мин в течение 20 мин

	<i>а</i> , масс.%											
τ, мин	Ga	Zr	Hf	Al	Ca	Ti	Fe					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00					
5	1,45	3,62	6,81	1,17	0,89	0,92	0,11					
10	1,53	5,33	8,52	1,50	0,96	1,14	0,13					
15	4,71	7,06	10,76	2,10	1,20	1,48	0,20					
20	3,37	7,34	10,56	2,24	1,52	1,44	0,14					
30	2,92	10,68	17,18	2,10	1,35	1,45	0,15					
45	3,90	15,31	23,15	1,86	1,15	1,14	0,18					
60	3,25	16,62	24,20	1,80	1,03	0,79	0,13					
90	8,69	18,37	29,02	1,50	0,64	0,48	0,12					
120	5,42	21,21	33,40	1,40	0,58	0,44	0,11					
150	5,19	24,43	33,43	1,50	0,73	0,38	0,18					
180	6,92	22,93	32,65	1,45	0,63	0,36	0,11					

Таблица П 51 –Кинетика выщелачивания РЗЭ из КШ после щелочной обработки в присутствии металлических шаров ($D_{\rm HI} = 5-7$ мм). Условия щелочной обработки: 2 ступени, 4,0М NaOH при 100°C и Т:Ж = 1:10 в течение 120 мин. Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0М Na₂CO₃, T:Ж = 1:10, массовое отношение проба КШ : шары = 1:5. Барботаж CO₂(Γ) при O = 0.9 л/мин в течение 20 мин каждые 120 мин

1	(/ I	~ /														
~ \U								α,	масс.%							
ι, мин	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	9,04	13,49	0,06	1,13	1,57	2,78	5,31	4,52	4,47	7,07	9,37	10,63	14,21	10,93	19,36	16,45
30	15,22	16,42	0,07	0,80	1,35	2,48	4,99	4,24	4,58	8,16	12,03	13,21	15,16	12,03	21,36	17,33
60	20,54	17,06	0,03	0,46	0,78	2,64	2,96	4,46	5,66	8,49	12,59	15,06	18,29	14,48	24,84	19,09
120	24,49	21,72	0,04	0,51	0,63	2,99	2,75	5,03	5,85	8,47	14,80	17,64	22,63	19,80	28,70	21,74
240	31,25	27,03	0,05	0,75	1,39	2,66	2,81	5,07	4,88	8,21	16,27	18,74	30,59	25,12	35,31	30,19
360	35,33	30,26	0,06	0,95	1,28	2,80	1,73	5,23	5,51	9,69	17,16	21,47	35,19	29,42	41,02	35,13
480	38,50	30,40	0,03	0,50	0,81	1,57	1,51	3,97	3,97	9,28	16,07	22,03	36,00	32,49	42,66	36,72
600	41,67	29,27	0,03	0,41	0,60	1,06	2,07	2,86	2,85	8,14	16,27	21,38	36,95	33,30	42,91	37,60
660	42,86	28,65	0,02	0,28	0,55	0,89	1,65	2,40	2,75	7,50	16,37	21,26	37,05	33,25	43,05	37,80

Таблица П 52 –Кинетика выщелачивания Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из KШ после щелочной обработки в присутствии металлических шаров ($D_{\rm III} = 5-7$ мм). Условия щелочной обработки: 2 ступени, 4,0М NaOH при 100°C и T:Ж = 1:5 в течение 120 мин. Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0М Na₂CO₃, T:Ж = 1:10, массовое отношение проба KШ : шары = 1:5. Барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин каждые 120 мин

- \(1)11	<i>α</i> , масс.%											
ί, мин	Ga	Zr	Hf	Al	Ca	Ti	Fe					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00					
10	2,21	12,91	11,70	1,33	1,66	1,10	0,07					
30	2,32	16,53	16,68	1,30	1,56	1,20	0,05					
60	2,73	17,14	18,65	1,18	1,30	0,56	0,04					
120	3,10	19,95	21,00	1,15	1,23	0,36	0,03					
240	2,62	33,82	33,77	0,25	1,39	1,15	0,05					
360	2,25	44,72	40,82	0,12	1,18	2,18	0,22					
480	1,65	46,09	43,44	0,12	1,20	1,00	0,23					
600	1,80	44,70	42,69	0,14	1,32	0,68	0,19					
660	0.96	44,87	42,90	0,08	1.33	0.69	0.22					

Таблица П 53 – Выделение алюминия из карбонатно-щелочного раствора при избыточном давлении CO₂(г) в стальном автоклаве при 20±2°C. Состав исходного раствора: 0,57–0,61 гАl/л и 0,39–0,44 г Sc/л

5) (111)	С _{АІ} , г/л										
т, мин	$p(CO_2)_{H3E} = 0,125$ атм	$p(CO_2)_{И3Б} = 0,5$ атм	$p(CO_2)_{H3E} = 0,75$ атм								
0	0,61	0,57	0,61								
1	0,53	0,35	0,57								
2	0,44	0,35	0,44								
3	0,35	0,35	0,39								
4	0,31	0,31	0,35								
5	0,26	0,26	0,31								
6	0,26	0,26	0,31								
7	0,25	0,25	0,30								
8	0,25	0,25	0,30								
9	0,24	0,25	0,30								
10	0,24	0,24	0,29								
15	0,21	0,22	0,26								
30	0,18	0,22	0,18								
45	0,13	0,18	0,18								
60	0,09	0,18	0,13								
90	0,07	0,17	0,12								

Таблица П 54 – Выделение скандия из карбонатно-щелочного раствора

при избыточном давлении $CO_2(\Gamma)$ в стальном автоклаве при $20\pm 2^{\circ}C$.

Состав исходного раствора: 0,57–0,61 гАІ/л и 0,39–0,44 гSс/л

~)(111)	С _{Sc} , г/л										
т, мин	$p(CO_2)_{H3E} = 0,125$ атм	$p(CO_2)_{И3Б} = 0,5$ атм	$p(CO_2)_{H3E} = 0,75$ атм								
0	0,41	0,44	0,39								
1	0,14	0,35	0,12								
2	0,13	0,16	0,09								
3	0,09	0,14	0,07								
4	0,05	0,09	0,06								
5	0,04	0,04	0,05								
6	0,04	0,04	0,05								
7	0,04	0,04	0,05								
8	0,04	0,04	0,05								
9	0,04	0,04	0,05								
10	0,04	0,04	0,05								
15	0,04	0,04	0,05								
30	0,04	0,04	0,05								
45	0,04	0,04	0,05								
60	0,04	0,04	0,05								
90	0,04	0,04	0,05								


Рисунок П 14 – ЭДС спектры карбонатного осадка, полученного при карбонизации карбонатного раствора, содержащего 0,6 гАl/л и 0,43 гSc/л в стальном автоклаве под избыточным давлением CO₂(г) равным 5 атм в течение 60 мин



Рисунок П 15 – ЭДС спектры осадка, полученного барботаже CO₂(г) через карбонатный раствор, содержащий 0,6 гАl/л и 0,43 гSc/л при *Q* = 0,9 л/мин в течение 60 мин

1		2		3		4		
Волновое число, см ⁻¹	Инт- ть	Природа колебаний						
_	_	462	1,363	482	0,472	-	-	δ Sc-O-H
570	0,891	—	_	—	-	571	0,993	δ Al-O-H
_	_	670	0,740	675	0,364	-	-	δ Al-O-Sc
_	_	-	-	730	0,254	-	-	δ О-С-О в СО3
853	0,505	-	-	846	0,362	853	0,611	δ Al-O-Al
948	0,473	933	0,592	959	0,333	937	0,534	v Al-O-H
1083		1082	0,197	1098	0,249	1083		v ₂ С-О в СО ₃
1431	0,514	1384	0,238	1405	0,625	1426	0,738	v ₁ С-О в СО ₃
1512	0,625	1522	0,121	1554	0,612	1520	0,873	v5 C-O в CO3
1631	0,258	1629	0,145	_	-	1631	0,421	δН-О-Н
_	_	3066	0,486	_	-	_	_	v H-O-Н связ.
_	_	3214	0,528	3301	0,474	_	_	v H-O-Н связ.
3446	1,054	_	_	_	_	3451	1,140	v H-O-Н гидр.

Таблица П 55 – Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах образцов карбонатных осадков алюминия и скандия, рис. 81 в диссертации

Таблица 56 – Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах образцов смешанных карбонатных осадков алюминия и скандия, рис. 82 в диссертации

1		2		3		4		
Волновое число, см ⁻¹	Инт- ть	Природа колебаний						
505	0,201	493	0,198	498	0,282	493	0,541	δ Sc – O – H
536	0,235	544	0,218	549	0,303	544	0,631	δ Al-O-H
684	0,174	675	0,178	684	0,242	667	0,497	δ Me – O – Me
745	0,128	731	0,138	730	0,168	729	0,356	δ CO ₃
847	0,189	847	0,185	845	0,305	847	0,464	δ Me – O – Me
868	0,134	—	_	—	—	—	—	v Sc - O - H
958	0,196	958	0,150	958	0,251	959	0,400	v Al-O-H
1096	0,122	1097	0,123	1096	0,184	1097	0,282	v ₂ С-О в СО ₃
1384	0,373	1400	0,309	1397	0,464	1411	0,780	v1 С-О в СО3
1560	0,389	1546	0,305	1552	0,470	1548	0,772	v5 C-O в CO3
3294	0,270	3306	0,166	3295	0,250	3309	0,554	v H-O-Н связ.

Таблица П 56 – Влияние концентрации NaF на извлечение алюминия при выщелачивании КШ 4,0М раствором NaOH при 100°C

C(NaF) M	α(Al), %											
C(Mar), M	Т:Ж = 1:5	Т:Ж = 1:10	Т:Ж = 1:25	Т:Ж = 1:50	Т:Ж = 1:100							
0,5	3,0	4,4	7,6	15,6	20,4							
1,0	3,1	4,6	8,1	16,1	24,2							
2,0	3,2	4,7	8,2	16,3	24,2							

	<i>α</i> (Al), %												
τ, мин	Т:Ж = 1:5	Т:Ж = 1:10	Т:Ж = 1:25	Т:Ж = 1:50	Т:Ж = 1:100								
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00								
30	0,40	0,54	2,02	6,00	8,00								
60	1,10	1,35	3,00	8,07	12,40								
90	1,70	2,10	4,03	10,00	16,13								
120	2,50	3,20	5,00	13,00	18,70								
150	2,70	3,90	6,40	15,00	22,00								
180	2,90	4,40	8,07	16,13	24,20								
210	3,10	4,60	8,07	16,13	24,20								
240	3,10	4,60	8,07	16,13	24,20								
270	3,10	4,60	8,07	16,13	24,20								
300	3,10	4,60	8,07	16,13	24,20								

Таблица П 57 – Кинетика выщелачивания алюминия из КШ растворами 4,0М NaOH - 1,0М NaF при 100°С

Таблица П 58 – Кинетика выщелачивания кремния из КШ растворами

4,0М NaOH - *x*М NaF при 100°С

	<i>α</i> (Si), %													
τ,	Т	:Ж = 1:2	25	T	:Ж = 1:5	50	Т:Ж = 1:100							
мин	0,5M	1,0M	2,0M	0,5M	1,0M	2,0M	0,5M	1,0M	2,0M					
	NaF	NaF	NaF	NaF	NaF	NaF	NaF	NaF	NaF					
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000					
30	0,033	0,041	0,054	0,054	0,067	0,083	0,125	0,101	0,125					
60	0,040	0,045	0,061	0,076	0,085	0,105	0,129	0,116	0,131					
90	0,039	0,046	0,065	0,080	0,089	0,107	0,139	0,125	0,132					
120	0,041	0,047	0,062	0,077	0,089	0,106	0,141	0,122	0,120					
150	0,038	0,047	0,062	0,062	0,078	0,104	0,136	0,100	0,110					
180	0,037	0,046	0,061	0,058	0,072	0,100	0,132	0,050	0,105					
210	0,036	0,045	0,059	0,051	0,063	0,095	0,127	0,034	0,100					
240	0,034	0,043	0,057	0,049	0,061	0,091	0,126	0,012	0,093					
270	0,033	0,042	0,055	0,047	0,059	0,088	0,120	0,009	0,089					
300	0,033	0,041	0,054	0,047	0,059	0,090	0,120	0,008	0,085					

a 1000								α, ма	cc.%							
ι, мин	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
							1-я ступе	нь выщела	чивания							
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	32,25	2,44	0,39	0,71	1,58	0,28	<0,0006	<0,004	<0,0006	< 0,001	0,81	1,29	5,75	8,71	14,87	36,55
10	50,78	2,78	0,95	1,00	5,09	0,23	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	1,72	1,52	4,66	11,69	16,06	39,82
15	56,69	2,87	1,33	1,57	5,65	1,20	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	1,45	1,73	5,44	10,80	16,91	40,45
20	57,78	2,50	1,50	1,56	5,58	1,90	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	1,36	1,73	4,20	10,80	14,70	40,73
30	57,70	2,23	1,46	1,60	5,6	2,10	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	0,72	1,52	3,10	13,73	14,02	39,82
45	58,53	2,50	1,32	1,92	5,81	2,07	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	0,99	1,29	5,13	11,63	11,81	37,64
60	60,15	2,82	1,05	1,32	5,70	1,77	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	1,25	1,45	6,37	10,68	12,83	39,82
90	59,79	2,32	1,40	1,51	5,05	0,95	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	0,18	1,55	5,12	10,66	12,83	40,45
120	57,21	1,95	0,83	0,96	3,33	0,27	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	0,36	0,86	4,82	10,68	12,15	39,91
180	56,71	2,05	0,87	0,99	3,68	0,32	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	0,36	0,86	3,42	10,61	13,68	40,91
							2-я ступе	нь выщела	чивания							
30	4,48	0,04	0,06	0,09	1,47	0,04	0,11	0,12	0,11	0,20	0,01	0,04	0,08	0,39	2,71	1,64
						Суммарн	ое извлечени	ие за 2 стуг	тени выщела	ачивания						
Итого	61,19	2,09	0,93	1,08	5,15	0,36	0,11	0,12	0,11	0,20	0,37	0,90	3,50	11,00	16,39	42,55

Таблица П 59 – Извлечение РЗЭ из шлака 1,0М раствором H₂SO₄ при Т:Ж = 1:10 и 70°C

(-		~		_				-			
Таблина II 60 -	– Извлечение Ga	Zr	Hf Al	Ca	Τì	и Ге из шпака 1	0M	DACTRO	$\mathbf{hom} \mathbf{H}_2 \mathbf{SO}_4$	ппи Т•У	K = 1	•10 и	70°C
I uominuu II oo		, <u> </u>	III , II	Οu,		, II I C II J III III II II II II II II II II II	,0111	pacibo	001112004	11p11 1.71	·· ·		100

7 MIII		<i>α</i> , масс.%											
ι, мин	Ga	Zr	Hf	Al	Ca	Ti	Fe						
		1-я ст	упень выц	целачива	ния								
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
5	12,68	12,95	6,14	9,28	10,00	1,43	19,67						
10	26,78	23,64	15,00	9,60	11,01	3,29	23,14						
15	28,39	35,29	19,53	9,65	11,02	4,83	24,10						
20	27,18	45,84	25,44	9,43	11,64	6,12	24,03						
30	23,56	49,60	29,16	9,46	11,30	6,42	23,30						
45	24,40	49,08	28,88	9,19	11,02	6,53	22,78						
60	22,68	50,12	30,14	9,39	11,07	6,25	23,30						
90	22,35	50,00	32,09	9,14	11,02	5,98	23,39						
120	23,56	47,56	31,95	9,10	10,94	5,81	22,50						
180	21,54	47,16	31,40	9,18	11,46	5,90	22,02						
		2-я ст	упень вып	целачива	ния								
30	0,45	0,09	0,03	0,10	0,18	2,81	1,21						
	Суммар	ное извлеч	чение за 2	ступени і	выщелачи	вания							
Итого	21,99	47,25	31,43	9,28	11,64	8,71	23,23						

7 . Milli		а, масс.%														
ι, мин	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
							1-я сту	пень выще	лачивания							
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	60,33	2,26	0,84	0,64	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	<0,0003	<0,0003	2,72	4,21	12,11	15,00
10	70,14	2,27	1,05	0,24	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	<0,0003	<0,0003	2,52	5,02	9,99	12,27
15	71,03	2,55	1,32	0,16	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	<0,0003	<0,0003	2,90	6,02	14,24	15,00
30	72,49	0,40	1,5	0,20	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	<0,0003	<0,0003	3,05	6,5	16,09	16,9
45	71,86	2,81	2,04	0,29	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	<0,0003	<0,0003	5,83	6,45	17,21	17,73
60	77,15	2,75	1,89	0,47	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	<0,0003	<0,0003	3,11	6,36	15,51	19,82
90	78,50	2,60	1,45	0,47	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	<0,0003	<0,0003	4,27	6,78	12,11	20,45
120	78,55	2,54	1,02	0,33	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	<0,0003	<0,0003	2,33	6,9	12,12	20,64
180	78,55	2,79	1,06	0,20	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,004	<0,0006	<0,001	<0,0003	<0,0003	2,33	7,02	12,11	20,45
							2-я сту	пень выще	лачивания							
30	5,85	2,08	0,16	0,21	0,89	0,20	0,26	0,59	0,29	0,52	0,44	1,15	1,16	3,11	7,99	6,06
						Суммар	оное извлече	ение за 2 ст	гупени выщ	елачивани	Я					
Итого	84,40	4,87	1,22	0,41	0.89	0,20	0,26	0,59	0.29	0,52	0,44	1,15	3,49	10,13	20,10	26,51

Таблица П 61 – Извлечение РЗЭ из шлака 2,0М раствором H₂SO₄ при Т:Ж = 1:10 и 70°C

Габлица П 62 – Извлечени	e Ga, Zi	r, Hf, Al,	Ca, Ti	, и Fe из	в шлака 2,0М	раствором 1	H ₂ SO ₄ при 1	Т:Ж = 1	:10и7	0°C
--------------------------	----------	------------	--------	-----------	--------------	-------------	--------------------------------------	---------	-------	-----

т мин	а, масс.%												
<i>c</i> , winn	Ga	Zr	Hf	Al	Ca	Ti	Fe						
		1-я с	ступень вы	ицелачивания									
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
5	15,64	70,97	42,21	21,47	17,43	10,43	29,80						
10	17,62	77,32	49,19	20,27	17,87	10,72	30,00						
15	19,10	91,41	47,79	22,23	22,66	11,08	31,03						
30	22,5	91,30	49,30	22,60	21,30	10,95	32,60						
45	22,65	92,65	52,33	23,66	21,24	10,72	32,58						
60	22,65	90,64	52,44	20,15	18,64	10,46	32,50						
90	22,77	85,04	51,98	21,10	17,98	12,46	34,14						
120	22,65	85,72	50,21	20,36	19,29	10,35	32,29						
180	22,72	88,00	48,14	20,84	18,52	11,35	31,12						
		2-я с	ступень вы	щелачива	ния								
30	2,72	5,68	5,64	0,23	1,22	5,85	1,19						
	Сумма	арное извл	ечение за 2	2 ступени	выщелачи	зания							
Итого	25,44	90,68	53,78	21,06	19,74	17,20	32,31						

	1,0M	2,0M	2,0M H ₂ SO ₄	2,0M H ₂ SO ₄	3,0M H ₂ SO ₄	3,0M H ₂ SO ₄
τ,	H_2SO_4	H_2SO_4	1%(об.)ГКЖ	2%(об.)ГКЖ	1%(об.)ГКЖ	2%(об.)ГКЖ
мин				α(Sc), масс.%		
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	2,13	8,71	9,26	10,74	12,92	16,15
60	3,22	13,50	11,02	11,86	22,86	28,12
120	3,63	14,84	12,36	13,07	24,94	29,68
180	3,80	14,95	12,40	13,10	25,20	30,24

Таблица П 63 – Кинетика выщелачивания скандия из измельченного шлака растворами H₂SO₄ при T:Ж = 1:5 и 70°C

Таблица П 64 – Извлечение РЗЭ из шлака 2,0М раствором HNO₃ при Т:Ж = 1:10 и 70°С

au MIIII								α, ма	cc.%							
ι, мин	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
						1-	я ступень	выщел	ачиван	ИЯ						
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	42,69	13,31	0,42	0,05	0,49	0,31	<0,002	1,91	0,41	2,30	3,25	4,75	11,71	16,64	33,70	28,00
10	46,23	13,60	0,47	0,05	0,54	0,23	<0,002	3,35	0,42	2,54	2,26	4,75	10,62	17,61	34,45	32,82
15	46,19	13,19	0,41	0,03	0,64	0,13	<0,002	4,20	0,44	2,68	2,98	5,18	11,24	18,59	35,25	33,45
20	46,85	13,42	0,34	0,04	0,63	0,29	<0,002	4,20	0,43	2,78	2,17	5,61	10,93	18,64	35,98	35,18
30	46,30	13,04	0,47	0,04	0,62	0,40	<0,002	4,59	0,40	2,79	2,98	4,75	10,93	18,59	35,41	36,36
45	47,80	14,24	0,51	0,06	0,61	0,19	<0,002	4,53	0,41	2,80	3,43	4,91	10,31	18,64	35,12	36,73
60	49,37	14,26	0,43	0,00	0,62	0,19	<0,002	4,29	0,42	2,79	3,07	5,02	10,82	17,63	36,15	36,73
90	51,45	13,64	0,53	0,01	0,06	0,35	<0,002	3,68	0,41	2,78	3,07	5,61	11,24	18,64	36,15	36,73
120	52,41	13,89	0,47	0,03	0,62	0,34	<0,002	3,44	0,41	2,80	2,98	4,88	12,64	17,53	37,85	37,00
180	52,71	14,28	0,47	0,05	0,62	0,49	<0,002	3,44	0,40	2,80	2,53	4,75	11,71	16,61	37,44	37,91
						2-	я ступень	выщел	ачиван	ИЯ						
30	2,44	0,38	0,14	0,23	0,83	0,16	0,17	0,17	0,12	0,19	0,16	0,30	0,22	0,44	42,36	0,84
				(Суммар	оное из	влечение	за 2 сту	пени в	ыщелач	чивани	Я				
Итого	55,14	14,67	0,61	0,28	1,45	0,65	0,17	3,61	0,52	2,99	2,69	5,05	11,93	17,05	79,80	38,75

223	

7 MIII		<i>α</i> , масс.%										
ι, мин	Ga	Zr	Hf	Al	Са	Ti	Fe					
		1-я с	гупень вы	пень выщелачивания								
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00					
5	54,72	25,34	26,93	56,46	19,44	3,57	18,73					
10	57,09	27,16	26,00	57,59	20,13	3,55	18,24					
15	58,54	29,60	26,65	59,86	20,15	3,83	18,93					
20	58,09	29,16	27,35	59,99	20,35	3,80	19,86					
30	58,12	29,86	27,90	58,64	19,44	3,80	19,93					
45	57,72	32,08	28,74	59,68	19,66	3,95	20,59					
60	58,95	32,92	31,23	61,39	19,94	4,24	19,65					
90	56,91	32,57	31,42	61,09	20,91	4,07	20,98					
120	58,69	32,21	31,26	63,14	20,26	4,16	20,55					
180	57,72	31,59	31,03	65,16	19,50	4,57	20,88					
		2-я с	гупень вы	щелачиван	ния							
30	0,39	2,66	0,83	0,15	0,15	0,48	0,23					
	Суммар	ное извле	чение за 2	ступени в	выщелачи	вания						
Итого	58,11	34,25	31,87	65,31	19,64	5,05	21,11					

Таблица П 65 – Извлечение Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из шлака 2,0М раствором HNO₃ при Т:Ж = 1:10 и 70°C

Таблица П <u>66 – Извлечение РЗЭ из шлака 2,0М раствором HCl при Т:Ж = 1:10 и 70°C</u>

<i>т</i> мин								α, масс	.%							
c, mriii	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
		1-я ступень выщелачивания														
0	0,0	0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	60,0	15,4	0,569	0,364	0,250	0,326	0,500	3,3	0,65	1,6	3,7	7,9	13,6	18,7	38,7	43,5
10	69,0	16,9	0,979	0,706	0,609	0,453	0,650	3,7	0,71	2,6	4,2	7,9	14,1	20,7	39,5	45,8
15	74,5	16,4	0,993	0,910	0,609	0,674	0,710	3,6	0,75	2,1	4,3	7,2	14,6	20,6	40,1	44,7
20	77,6	15,5	0,688	0,437	0,381	0,547	0,750	4,3	0,78	3,1	4,2	6,6	14,8	21,7	41,4	45,1
30	78,0	16,4	0,662	0,459	0,495	0,784	0,834	4,3	0,82	2,6	3,6	6,6	15,1	21,6	42,2	44,7
45	78,1	16,2	1,019	0,640	0,495	0,674	0,800	3,9	0,86	3,1	4,1	6,6	14,4	21,7	42,4	46,9
60	78,9	14,7	0,728	0,539	0,209	0,453	0,820	3,9	0,95	2,1	3,9	6,6	14,7	22,7	42,7	48,0
90	78,3	15,9	0,768	0,509	0,324	0,437	0,830	4,3	0,99	2,6	3,8	7,1	14,8	20,7	43,6	50,6
120	78,4	17,4	1,218	0,779	0,495	0,768	0,840	3,2	0,95	3,1	4,1	8,3	15,6	20,7	45,8	51,3
180	78,0	16,0	1,019	0,844	0,552	0,626	0,810	3,9	0,81	2,6	4,2	5,8	14,0	21,7	43,1	51,6
						2-я ст	упень вы	щелачи	вания							
30	9,01	0,38	0,10	0,09	0,50	0,10	0,07	0,17	0,07	0,14	0,16	0,36	0,35	0,98	13,48	2,44
					Суммарн	ое извлеч	нение за 2	2 ступен	и выще	лачива	ния					
Итого	87.04	16,34	1,12	0.93	1,05	0,73	0,88	4,11	0,88	2,77	4.37	6,12	14.39	22,68	56,54	54,08

			a	., масс.%	6		
<i>τ</i> , мин	Ga	Zr	Hf	Al	Ca	Ti	Fe
		1-я стуг	іень вы	щелачи	вания		
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	62,6	48,6	34,0	11,4	31,8	6,6	24,1
10	65,1	55,3	48,0	11,4	31,8	7,4	25,3
15	65,8	56,4	49,5	11,5	31,1	7,5	26,2
20	65,6	56,6	49,5	11,6	31,5	7,7	26,3
30	66,8	56,3	49,8	11,2	31,1	7,5	25,9
45	65,6	56,4	50,3	11,5	32,1	7,5	26,1
60	66,2	58,1	50,4	11,4	31,8	8,7	26,0
90	66,0	59,9	49,8	11,4	31,6	8,4	26,1
120	66,3	60,6	50,1	11,5	31,7	8,3	26,2
180	66,0	60,5	50,8	11,3	30,6	7,2	25,7
		2-я стуг	тень вы	щелачи	вания		
30	1,77	0,14	0,08	0,14	0,59	9,01	2,01
Сумм	иарное и	извлече	ние за 2	ступен	и выще	лачива	ния
Итого	67,79	60,67	50,92	11,42	31,15	16,24	27,73

Таблица П 67 – Извлечение Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из шлака 2,0М раствором HCl при T:Ж = 1:10 и 70°С

Таблица П 68 – Кинетика выщелачивания скандия из измельченного шлака растворами HCl при Т:Ж = 1:5 и 70°C

7	1,0M	2,0M	2,0M HCl	2,0M HCl	4,0M HCl	4,0M HCl
ι,	HCl	HC1	(1%(об.)ГКЖ)	(2%(об.)ГКЖ)	(1%(об.)ГКЖ)	(2%(об.)ГКЖ)
мин				α(Sc), масс.%		
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	0,70	3,48	5,10	9,02	27,87	18,30
60	0,55	0,88	1,12	1,52	34,84	32,10
120	0,20	0,12	0,50	0,70	34,55	27,95
180	0,10	0,10	0,40	0,60	33,10	21,30

Таблица П 69 – Извлечение РЗЭ из продукта спекания шлака с содой. Условия водной промывки: 20±2°С, Т:Ж = 1:5, 60 мин. Условия щелочного (1,0M NaOH) выщелачивания: 65–70°С, Т:Ж = 1:5, 60 мин. Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0M Na₂CO₃, 65–70°С, Т:Ж = 1:5, 180 мин, барботаж CO₂(г) при Q = 0.9 л/мин в течение 20 мин. Условия кислотного выщелачивания: 65–70°С, Т:Ж = 1:5, 180 мин

Элемент	Sc	Y	La	Ce	Pr	Ńd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu
H ₂ O (промывка)	0,22	0,09	<0,0005	0,01	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,02	<0,0005	<0,0003	<0,0005	<0,0009	<0,0003	0,62	<0,0003
1,0M NaOH	1,5	0,01	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0003	<0,0005	<0,0009	<0,0003	<0,0003	<0,0003
$2,0M Na_2CO_3$	2,1	1,39	0,11	0,2	0,12	0,17	0,23	0,51	0,39	<0,0005	0,56	0,58	0,92	<0,001	6,92	<0,0005
2,0M H ₂ SO ₄	80,97	42,02	10,64	12,8	0,03	14,27	0,04	34,38	19,96	0,05	26,03	27,31	37,21	0,1	93,5	0,12
2,0M HNO3	21,12	36,23	9,89	8,54	0,01	7,31	8,52	42,82	13,08	13,99	21,44	23,31	32,95	33,57	57,4	44,53
2,0M HCl	15,36	35,18	9,16	7,7	7,59	7,1	10,95	40,67	14	14,38	21,03	21,49	29,7	33,25	52,1	34,07
1,0M NaOH + промывка	1,72	0,1	<0,0005	0,01	<0,0005	<0,0006	<0,0007	<0,0008	0,02	<0,0005	<0,0003	<0,0005	<0,0009	<0,0003	0,62	<0,0003
2,0M Na ₂ CO ₃ + промывка	2,32	1,48	0,11	0,21	0,12	0,17	0,23	0,51	0,41	<0,0005	0,56	0,58	0,92	<0,001	7,54	<0,0005
2,0M H ₂ SO ₄ + промывка	81,19	42,11	10,64	12,81	0,03	14,27	0,04	34,38	19,98	0,05	26,03	27,31	37,21	0,1	94,12	0,12
2,0М НNO ₃ + промывка	21,34	36,32	9,89	8,55	0,01	7,31	8,52	42,82	13,1	13,99	21,44	23,31	32,95	33,57	58,02	44,53
2,0M HCl + промывка	15,58	35,27	9,16	7,71	7,59	7,1	10,95	40,67	14,02	14,38	21,03	21,49	29,7	33,25	52,72	34,07

Таблица П 70 – Извлечение Ga, Zr, Hf, Nb, Ta, Al, Ca, Ti, Fe, и V из продукта спекания шлака с содой. Условия водной промывки: 20±2°С, Т:Ж = 1:5, 60 мин.

Условия щелочного (1,0М NaOH) выщелачивания: 65–70°С, Т:Ж = 1:5, 60 мин. Условия карбонизационного выщелачивания: 2,0М Na₂CO₃, 65–70°С, Т:Ж = 1:5, 180 мин, барботаж CO₂(Γ) при Q = 0,9 л/мин в течение 20 мин. Условия кислотного выщелачивания: 65–70°С, Т:Ж = 1:5, 180 мин. Условия кислотного выщелачивания: 65–70°С, Т:Ж = 1:5, 180 мин.

	1.0, 1	00 10111								
Элемент	Ga	Zr	Hf	Nb	Та	Al	Ca	Ti	Fe	V
Н ₂ О (промывка)	4,18	0,09	<0,002	<0,03	<0,004	2,56	0,22	0,01	0,01	18,63
1,0M NaOH	5,95	0,03	<0,002	<0,03	<0,004	2,65	0,11	0,02	0,07	23,72
$2,0M Na_2CO_3$	_	0,68	0,38	<0,02	<0,001	2,98	0,66	0,51	1,83	20,86
$2,0M H_2SO_4$	0,06	64,43	0,35	0,05	_	13,87	4,4	36,76	62,13	48,16
2,0M HNO3	41,52	0,68	0,74	<0,02	<0,001	21,77	26,03	0,2	15,92	15,36
2,0M HCl	34,87	0,17	<0,001	<0,02	<0,001	20,67	23,47	0,08	15,62	20,4
1,0M NaOH + промывка	10,13	0,12	<0,002	<0,03	<0,004	5,21	0,33	0,03	0,08	42,35
2,0M Na ₂ CO ₃ + промывка	_	0,77	0,38	<0,02	<0,004	5,54	0,88	0,52	1,84	39,49
2,0M H ₂ SO ₄ + промывка	4,24	64,52	0,74	<0,02	<0,001	16,43	4,62	36,77	62,14	66,79
2,0М HNO ₃ + промывка	45,7	0,77	0,74	<0,02	<0,001	24,33	26,25	0,21	15,93	33,99
2,0M HCl + промывка	39,05	0,26	<0,001	<0,02	<0,001	23,23	23,69	0,09	15,63	39,03