

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: **Бояринцев Александр Валентинович**, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: **Пягай Игорь Николаевич**, доктор технических наук, старший научный сотрудник, директор Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургский горный университет

Ануфриева Светлана Ивановна, кандидат химических наук, заведующая технологическим отделом федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится 16 июня 2022 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.04 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по адресу 125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1, в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре и на официальном сайте https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ.2.6.04, кандидат химических наук

О.А. Боева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 имени Д.И. Менделеева 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 карбонатно-щелочной 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 имени 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. 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.

Цель 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 задачи:

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

- изучить влияние основных факторов на кинетические характеристики процессов выщелачивания алюминия, скандия, РЗЭ, титана и циркония из КШ щелочными, карбонатными и карбонатно-хлоридными растворами;
- определить и оптимизировать условия, позволяющие повысить извлечение алюминия, скандия, РЗЭ, титана и циркония из КШ в щелочных, карбонатных и карбонатно-хлоридных средах;
- определить фазовый и химический состав шлаков, образующихся при восстановительной плавке концентратов железа, полученных при переработке КШ в щелочно-карбонатно-хлоридных средах;
- определить основные факторы, определяющие извлечение скандия, РЗЭ, титана и других РЭ, из шлаков восстановительной плавки железа в растворы серной, азотной и хлористоводородной кислот;
- разработать условия кислотной переработки шлаков восстановительной плавки железа с извлечением скандия, РЗЭ, титана и других РЭ.

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 CO_2 , выщелачивания скандия из КШ. Рассчитаны и табулированы константы скоростей реакций и кажущиеся энергии активации выщелачивания скандия из КШ в системах: $\text{КШ}-\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{NaHCO}_3)-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{КШ}-\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{NaHCO}_3)-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, в том числе при ультразвуковой и механической обработке пульпы.

3. Методами РФЛА и ИК-спектроскопии доказано образование смешанных гетерополиядерных соединений алюминия со скандием, и на примере иттрия и иттербия с РЗЭ, в процессах 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 $\text{Na}_{7.11}(\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{8.8}\text{O}_{32})$; герцинит $(\text{Fe}_{0.807}\text{Al}_{0.193})(\text{Al}_{1.807}\text{Fe}_{0.193})\text{O}_4$; рутил TiO_2 ; кирштейнит CaFeSiO_4 ; перовскит CaTiO_3 и минеральная фаза состава $\text{Ca}_{8.688}\text{Na}_{0.625}(\text{Al}_6\text{O}_{18})$. Высказано предположение об изоморфном замещении алюминия и железа скандием, галлием и РЗЭ в герцините, кирштейните и фазе состава $\text{Ca}_{8.688}\text{Na}_{0.625}(\text{Al}_6\text{O}_{18})$, а титана – цирконием и гафнием в рутите 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.

1. 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.

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

3. 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.

4. 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.

5. 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:

1) 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 CO_2 ;

2) результаты математической обработки кинетических кривых выщелачивания скандия из КШ в карбонатных, карбонатно-бикарбонатных, карбонатно-хлоридных средах и данные по кинетическим параметрам процесса;

3) 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;

4) научное обоснование и разработка кислотного способа извлечения скандия, РЗЭ, титана, циркония и других РЭ из металлургического шлака восстановительной плавки железа;

5) 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 «УСChT-МКХТ» (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 «Химические технологии 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, информация о достоверности результатов и апробации работы.

В первой главе представлен анализ литературных данных, отражающих состояние Sc и PЗЭ в КШ. Рассмотрены современные варианты обращения с КШ, включая методы извлечения Sc, PЗЭ, Ti, Fe и Al из КШ и способы их комплексной переработки.

Во второй главе приведены исходные вещества и реактивы, основные характеристики воздушно-сухого отвального красного шлама ОАО БАЗ (далее в тексте КШ), металлургического шлама (далее в тексте шлак) и продукта его спекания с содой (далее в тексте спёк), методики проведения экспериментов, лабораторные установки; представлена информация о методах исследования образцов (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)).

В третьей главе представлены результаты по влиянию температуры, времени перемешивания (τ), концентрации реагентов, pH карбонатного раствора (корректировка – барботаж газообразного CO_2), природы комплексообразователя и механической интенсификации на процессы выщелачивания Sc, PЗЭ, Ti, Zr и других металлов из КШ в двухфазных системах твердое – жидкость, и в трехфазных системах твердое – жидкость – газ CO_2 . Дано математическое описание экспериментальных кинетических кривых с применением уравнения Яндера и представлены данные по составам продуктов гидролитической полимеризации, полученных при газовой карбонизации карбонатно-щелочных растворов, содержащих Al, Sc, Y и Yb. Также представлены результаты по щелочному выщелачиванию Al и Si из КШ в присутствии NaF.

В отсутствие добавок NaHCO_3 или Na_2CO_3 при газовой карбонизации суспензии КШ, извлечение Sc ($\alpha(\text{Sc})$) в жидкую фазу не превышает 0,5–0,6% и обусловлено образованием NaHCO_3 при нейтрализации NaOH, Na_2CO_3 внесенных в систему в составе КШ. При этом $\alpha(\text{Sc})$ повышается с ростом концентрации NaHCO_3 и Na_2CO_3 в жидкой фазе. В условиях газовой карбонизации суспензии КШ при барботаже или избыточном давлении CO_2 равным 1–10 атм, температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и времени карбонизации 120 мин основные минеральные фазы КШ стабильны. С повышением температуры до 50°C в условиях избыточного давления CO_2 , равным 10 атм, образуется нордстрандит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, являющийся продуктом гидролиза алюмината натрия и одним из продуктов карбонизации гидроалюмосиликата натрия или

трехкальциевого гидроалюмината, наличие которого не удается зафиксировать характерным пиком на дифрактограмме исходного КШ, рис. 1.

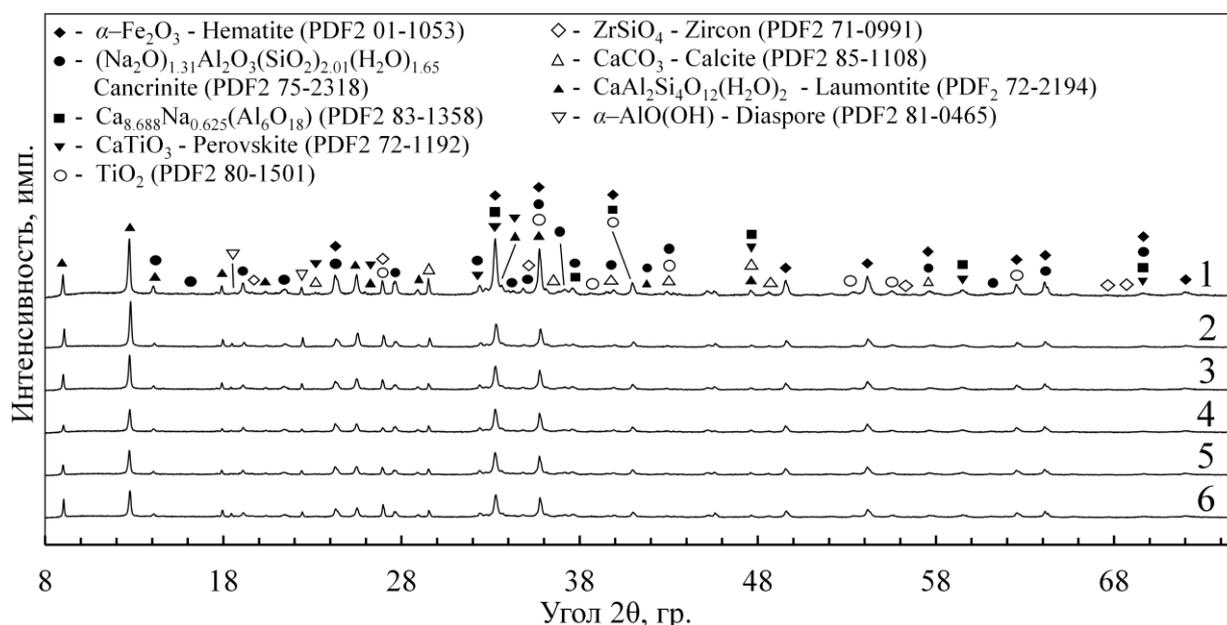


Рисунок 1 – РФА исходного отвального КШ (1) и образцов КШ после карбонизации в воде при барботаже (2) или при избыточном давлении CO₂(г) в стальном автоклаве (3–6). Условия карбонизации: Т:Ж = 1:10, 20±2°C (2–5), 50±0,1°C (6), τ(КАРБ) = 120 мин, поток (Q) CO₂(г) равный 0,9 л/мин и избыточное давление (p) CO₂(г), атм: 1 (3), 5 (4), 10 (5,6)

В отсутствие CO₂, при выщелачивании КШ водными 0,1–1,0М растворами NaHCO₃ в области температур 20–90°C при Т:Ж = 1:10, α(Sc) за одну ступень не превышает 19,5–20%, рис. 2(а), а в случае выщелачивания 0,1–2,0М растворами Na₂CO₃ при прочих равных условиях α(Sc) – 17,5%, рис. 2(б). Увеличение концентрации Na₂CO₃, NaHCO₃ и температуры оказывает значительное влияние на повышение α(Sc). При температурах выше 70°C в карбонатно-бикарбонатных растворах протекают гидролитические процессы, сопровождающиеся снижением концентрации Sc и повышением его вторичных потерь с гидролитическими осадками, рис. 3.

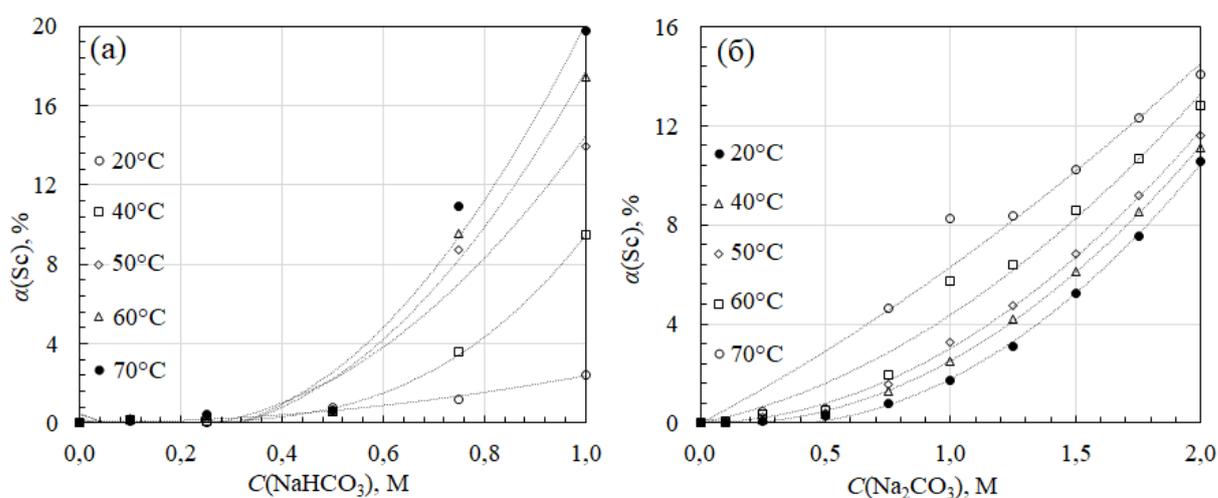


Рисунок 2 – Влияние концентрации NaHCO₃ (а), Na₂CO₃ (б) и температуры на извлечение Sc из КШ. Условия выщелачивания: Т:Ж = 1:10, время перемешивания – 120 мин

Корректировка pH 2,0М раствора Na₂CO₃ с 10,5 до pH ~ 10 при газовой карбонизации суспензии КШ (для всех изученных систем – барботаж CO₂ при расходе 0,9 л/мин в течение 20 мин), позволяет значительно интенсифицировать процесс и повысить α(Sc) за одну ступень

до 40–45%, а за три ступени до 57–58%. Совместно со Sc в карбонатный раствор извлекается до 30% Y, 17–57% РЗЭ тяжелой группы (ТРЗЭ), 20–25% Zr, 15–20% Hf и ~5% Ti. Извлечение РЗЭ легкой группы (ЛРЗЭ) не превышает 2–3%, РЗЭ средней группы (СРЗЭ) не превышает 5,5%.

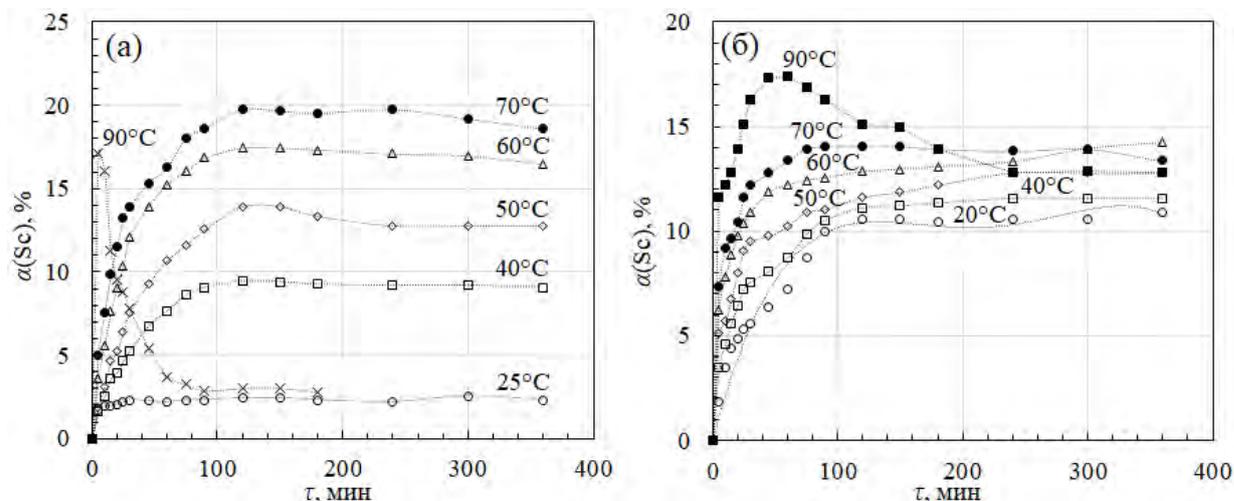


Рисунок 3 – Кинетические кривые выщелачивания Sc из КШ раствором 1,0М NaHCO₃ (а) и 2,0М Na₂CO₃ (б) при Т:Ж = 1:10 в интервале 25–90°C

Пятикратный оборот карбонатного раствора позволяет концентрировать Sc и РЗЭ без снижения их извлечения, рис. 4, и получать при гидролитическом осаждении из них обогащенные по Ti и Sc концентраты, используемые для получения индивидуальных соединений Sc, РЗЭ, Ti и Zr. Осажденный на первой ступени гидролиза при 95–100°C в течение 3 часовой выдержки черновой титановый концентрат (ЧТК), содержал, в масс. %: Ti – 21,5; Zr – 4,9; Sc – 0,6; ΣРЗЭ – 3,3; Hf – 0,03; Ta – < 0,001; Nb – 0,13; Al – 0,28; Ca – 2,0; Fe – 5,5; V – 0,1; Ga – 0,01. Осажденный на 2-й ступени гидролиза при 100–105°C, pH = 12,5–13, в присутствии цинката натрия ЧСК содержал в масс. %: Sc₂O₃ – 14,2; ΣРЗЭ – 7,5; Ti – 3,7; Zr – 1,8; Hf – 0,2; Ta – 0,01; Nb – 0,04; Al – 3,5; Ca – 10,9; Fe – 0,7; V – 0,36; Ga – 0,02.

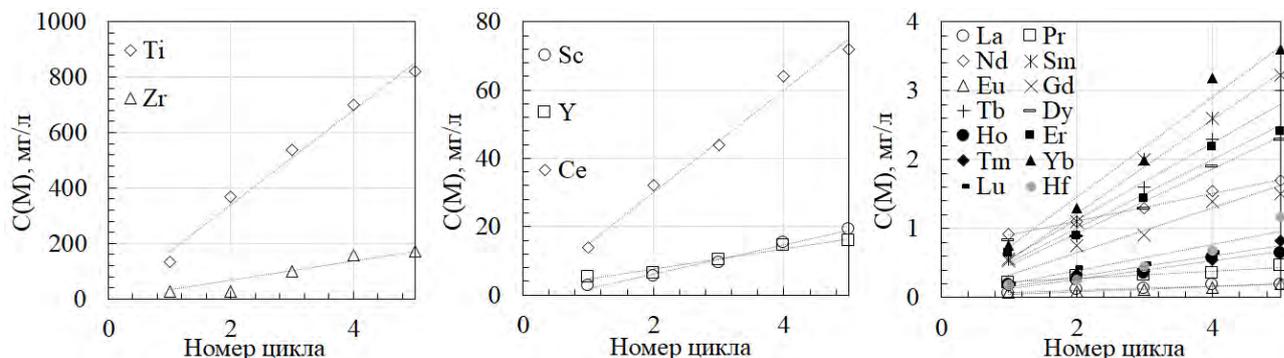


Рисунок 4 – Извлечение Sc, РЗЭ, Ti, Zr и Hf из КШ раствором 2,0М Na₂CO₃ при Т:Ж = 1:10, 75°C и корректировке pH на пяти циклах (оборотах)

В присутствии 1,0М NaCl, 0,1М 8-оксихинолина или 0,1М Трилона Б в процессе карбонизационного выщелачивания (КВ) КШ происходит повышение извлечения ЛРЗЭ, СРЗЭ, Ti, Zr и Hf благодаря образованию прочных комплексов, обладающих высокой растворимостью и устойчивостью в карбонатных средах. В отсутствие комплексообразующих лигандов после 10–30 мин перемешивания происходит снижение извлечения La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd и Tb, связанное с гидролитическим разрушением карбонатных комплексов этих металлов в растворах Na₂CO₃ при повышенных температурах, рис. 5(а).

Использование 2,0М раствора (NH₄)₂CO₃ при КВ КШ характеризуется низким извлечением Sc и РЗЭ и неустойчивостью аммонийно-карбонатных растворов выше 50°C, связанного с

разложением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и протеканием гидролиза карбонатных комплексов Y и Ln, рис. 5(б). В растворы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ повышается извлечение Zr с 24% до 43% и Hf с 18% до 59%.

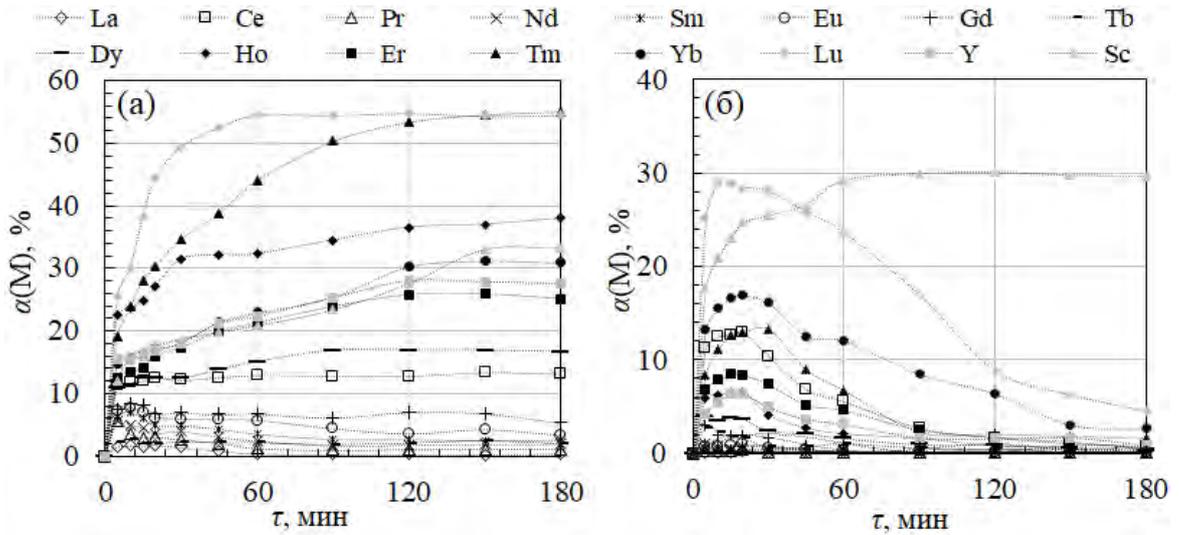


Рисунок 5 – Кинетические кривые выщелачивания Sc и РЗЭ из КШ раствором 2,0М Na_2CO_3 (а) и 2,0М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (б), Т:Ж = 1:10 при 75°C и 70°C соответственно и коррективке рН

Ультразвуковая обработка (УЗО) суспензии КШ при КВ позволяет сократить время ступени в 2 раза, с 240 мин до 120–140 мин с извлечением 40–45% Sc. При этом происходит повышение извлечения Y и ТРЗЭ на 5–10%, в то время как извлечение ЛРЗЭ и СРЗЭ не превышает 5–6%. При УЗО изученных карбонатных систем наблюдается вторичное осадкообразование, вследствие интенсификации процессов гидролиза и соосаждения, что приводит к возрастанию потерь Sc и РЗЭ. Механическое истирающее действие металлических шаров позволяет достигать аналогичного извлечения Sc и РЗЭ, но, в отличие от УЗО, не приводит к вторичному осадкообразованию. Практически для всех изученных в работе карбонатных систем, извлечение Sc, Y и ТРЗЭ из КШ выше по сравнению с ЛРЗЭ и СРЗЭ, рис. 6.

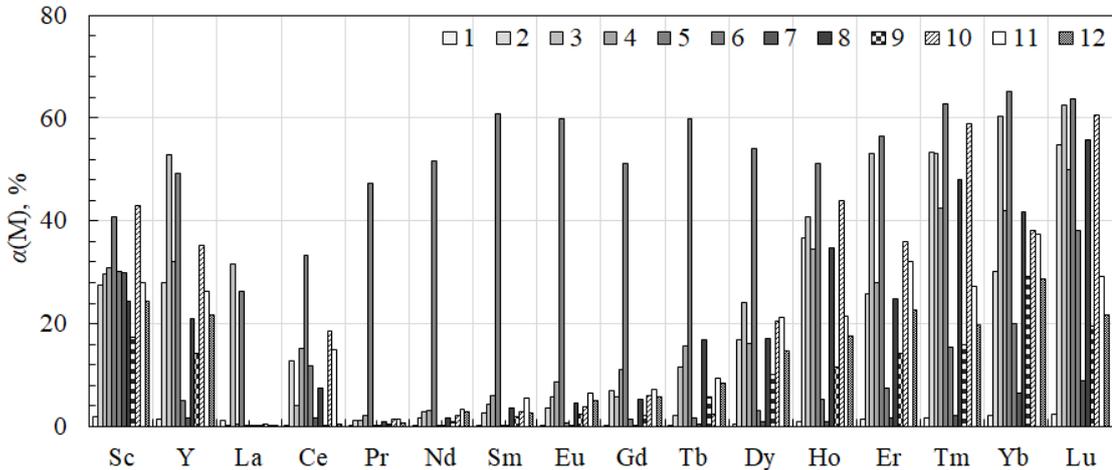


Рисунок 6 – Извлечение Sc и РЗЭ из КШ (1–10) и КШ после щелочной обработки (11,12) за 120 мин выщелачивания в 2,0М NaCl (1); 2,0М Na_2CO_3 (2,4,5,8–12); 2,0М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (6,7) и 2,0М Na_2CO_3 - 1,0М NaCl (3), Т:Ж = 1:10, в присутствии 0,1М 8-оксихинолин (4); 0,1М Трилон Б (5); металлических шаров, $D_{\text{ш}} = 5\text{--}7$ мм (8,9,12) с массовым отношением проба КШ : шары равным 1:5 (9,12) и 1:2 (8); УЗО, частота (ν) = $22 \pm 1,65$ кГц, интенсивность (I) = 10 Вт/см^2 (10) при 85°C (1,3), 75°C (2), 70°C (4,5,7–12), 50°C (6). Корректировка рН

Различие в достигаемом извлечении Sc, Y, и Ln связано с устойчивостью, склонностью к гидролизу и растворимостью соединений РЗЭ в карбонатных растворах. По-видимому, наибольший вклад в снижение извлечения РЗЭ из КШ при КВ вносит низкая растворимость

ЛРЗЭ и СРЗЭ в карбонатных растворах и высокая склонность к гидролизу при повышенных температурах. Установленное в работе различие в химическом поведении РЗЭ при КВ КШ, позволяет проводить селективное извлечение более ценных и дорогостоящих ТРЗЭ. Для Се при КВ наблюдается аномально высокое извлечение 7–19% по сравнению с другими ЛРЗЭ, извлечение которых не превышает 1–3%, что обусловлено переменной валентностью и различием в химическом поведении Ln(III) и Се(IV) в карбонатных средах.

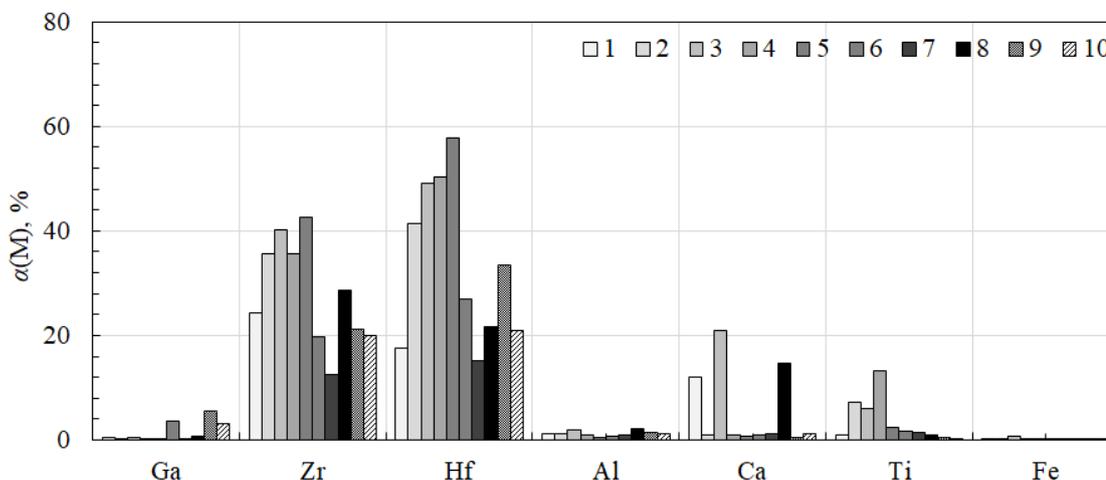


Рисунок 7 – Извлечение Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из КШ за 120 мин выщелачивания раствором 2,0М Na₂CO₃ (1–3,6–10); 2,0М (NH₄)₂CO₃ (4,5), Т:Ж = 1:10, в присутствии 0,1М 8-оксихинолин (2); 0,1М Трилон Б (3); металлических шаров, D_ш = 5–7 мм (6,7,10) с массовым отношением проба КШ : шары равным 1:5 (7,10) и 1:2 (6); УЗО, $v = 22 \pm 1,65$ кГц, $I = 10$ Вт/см² (8) при 75°C (1), 70°C (2,3,5–10), 50°C (4). Корректировка рН

Высокое извлечение Zr и Hf, рис. 7, совместно со Sc, Y и ТРЗЭ при КВ обусловлено образованием растворимых карбонатных комплексов этих металлов. Кинетические кривые выщелачивания Ti характеризуются максимумом в области 10–30 мин, обусловленного протеканием гидролитических процессов и выделением его вторичных осадков из карбонатного раствора. Извлечение Fe, Ga, Al в изученных карбонатных системах не превысило 0,8%, 5,4% и 2,0%, соответственно, рис. 7.

При щелочном выщелачивании КШ 4,0М раствором NaOH в безавтоклавных условиях при 100°C, извлечение Sc и РЗЭ не превышает 0,1%, в то время как Al и Ga за две ступени – 15–20% и 25–30%, соответственно. Предварительное извлечение Al и Si из КШ позволяет проводить химическое обогащение остатков по железу. Для повышения их выхода из КШ было изучено влияние добавок NaF на выщелачивание 4,0М раствором NaOH. Добавка в щелочной раствор 1,0М NaF повысило извлечение Al из КШ за две ступени до 25–30%, в то время как извлечение Si не превысило 0,2%. Стадия предварительной щелочной обработки КШ практически не оказывает влияния на извлечение РЭ и РЗЭ из КШ при последующем КВ.

Для математического описания кинетических кривых выщелачивания Sc из КШ применяли уравнения Яндера, анти-Яндера, Гинстлинга-Броунштейна, анти-Гинстлинга, Грея-Веддингтона, Прауга-Томпкинса, Колмогорова-Ерофеева, Кригера-Циглера, Журавлева, Валенси, первого порядка, экспоненциального закона, сжимающегося цилиндра, сжимающегося куба, среди которых, адекватное описание получено при использовании уравнения Яндера $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = k\tau$. Для ряда изученных систем на рис. 8 представлены линейные анаморфозы кинетических кривых выщелачивания Sc в координатах уравнения Яндера, характеризующиеся наличием одного или нескольких изломов, указывающих на изменение механизма протекающего процесса. Для выщелачивания Sc из КШ в карбонатные растворы восходящая ветвь анаморфозы связана с извлечением скандия в раствор, а ниспадающая после излома – протеканием гидролиза карбонатных комплексов Sc с образованием малорастворимых форм. Осаждение продуктов гидролиза в виде пленок на поверхности твёрдых частиц КШ осложняют подвод реагента к поверхности реагирующих фаз,

приводят сначала к замедлению скорости процесса, а затем к его инверсии, обусловленной осаждением перешедшего в карбонатный раствор скандия.

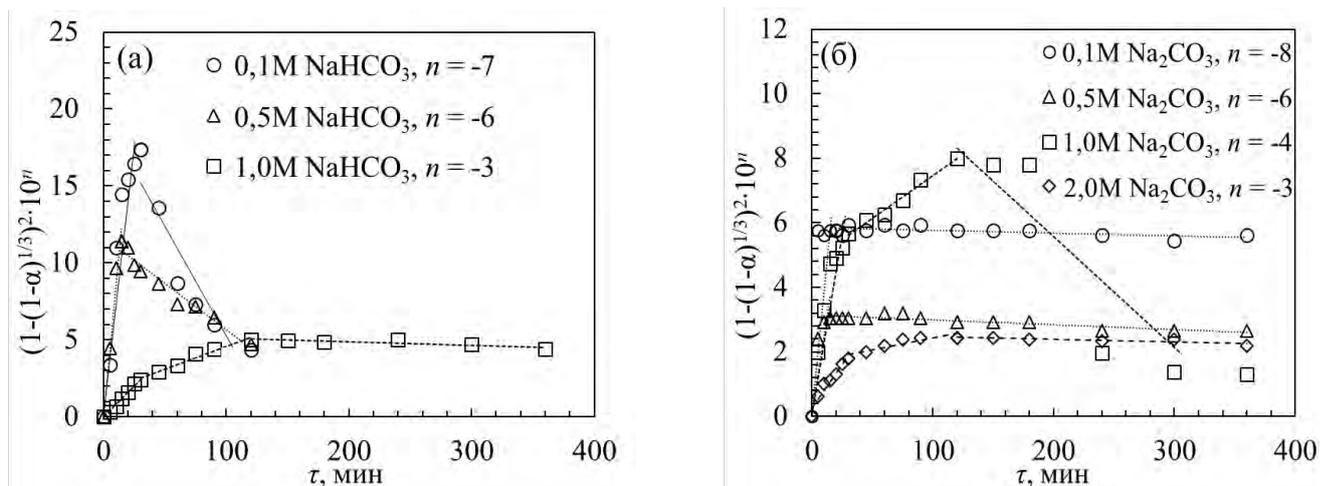


Рисунок 8 – Анаморфозы в координатах уравнения Яндера кинетических кривых выщелачивания Sc из КШ растворами NaHCO_3 (а) и Na_2CO_3 (б) при 70°C

Значения констант скоростей (k) выщелачивания исходного КШ карбонатными и карбонатно-хлоридными растворами после щелочного выделения Al составили 10^{-10} – 10^{-4} мин^{-1} . Повышение концентрации NaHCO_3 с 0,1М до 1,0М и температуры с 25°C до 75°C сопровождается ростом k на 3 порядка, с 10^{-8} до 10^{-5} мин^{-1} . Повышение концентрации Na_2CO_3 с 0,1М до 2,0М и температуры с 25°C до 90°C приводит к росту k на 5 порядков, с 10^{-10} до 10^{-5} мин^{-1} . При корректировке pH системы наблюдается повышение k еще на порядок, до 10^{-4} мин^{-1} . УЗ воздействие на суспензию КШ в этих условиях повышает k в 2 раза с $1,2 \cdot 10^{-4}$ до $2,8 \cdot 10^{-4}$ мин^{-1} . В этих условиях анаморфоза кинетической кривой, рис. 9, характеризуется линейным участком в интервале времени $0 \div 120$ мин., после чего скорость выщелачивания Sc падает. Замена УЗО на перемешивание пульпы КШ металлическими шарами, оказывающими истирающее и мелющее воздействие на частицы твердой фазы, характеризуется постоянной скоростью процесса в интервале $0 \div 680$ мин, рис. 9.

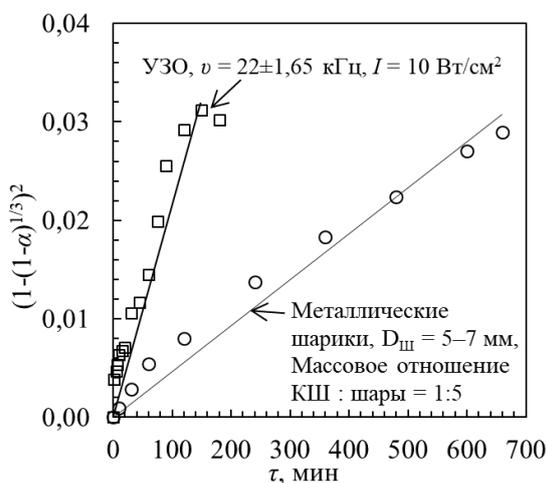


Рисунок 9 – Анаморфозы в координатах уравнения Яндера кинетических кривых выщелачивания Sc из КШ в условиях механической интенсификации. Условия КВ: $2,0\text{M Na}_2\text{CO}_3$, 70°C , Т:Ж = 1:10, корректировка pH

При УЗО в отличие от металлических шаров происходит не только механическое воздействие на твердую фазу КШ, но и интенсификация химических реакций, приводящих к образованию вторичных осадков, что является основной причиной выделения Sc из раствора.

Величина кажущейся энергии активации процесса выщелачивания Sc из КШ для большинства изученных в работе карбонатных и карбонатно-хлоридных систем, рассчитанная по значению тангенса угла наклона линейной зависимости в координатах $\ln k$ от $1/T$ составила от 16,5 до 94 кДж/моль.

При изучении газовой карбонизации смешанных Al-Sc-содержащих карбонатно-щелочных растворов, установлено протекание гидролитического осаждения с выделением до 90% Al и более 90% Sc в смешанные осадки, рис. 10. В тоже время индивидуальные растворы Sc при газовой карбонизации устойчивы. Аналогичное поведение наблюдается при карбонизации смешанных Al-Y(Yb) карбонатных

растворов. Карбонизации при избыточном давлении CO_2 , в отличие от его барботажа, позволяет более полно и быстро осаждавать Al, Sc и PЗЭ из таких растворов.

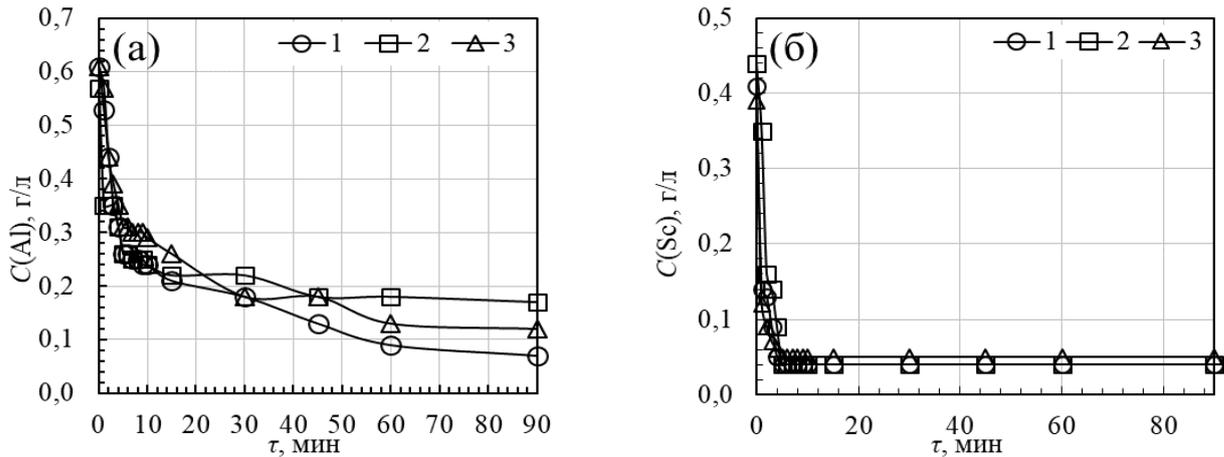


Рисунок 10 – Кинетические кривые осаждения Al (а) и Sc (б) из карбонатно-щелочного раствора при избыточном давлении $\text{CO}_2(\text{г})$ и $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Состав исходного раствора: 0,6 гAl/л и 0,4 гSc/л. Избыточное давление $\text{CO}_2(\text{г})$ в атм: 1 – 0,125; 2 – 0,5; 3 – 0,75

Согласно данным РФА полученные в процессе газовой карбонизации гидролитические осадки представляют собой смесь индивидуальных соединений алюминия: $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, скандия: ScOOH и PЗЭ: YOOH , $\text{Y}(\text{OH})(\text{CO}_3)$, YbOOH , $\text{Yb}_6(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_7$, $\text{Yb}_{12}\text{O}_7(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{10}$. Не идентифицированные с использованием кристаллографической базы PDF-2/2010 дифракционные пики на рентгенграммах смешанных осадков Al-Sc, Al-Y(Yb) отнесены к образованию гетерополиядерным соединениям Al, Sc, Y и Yb.

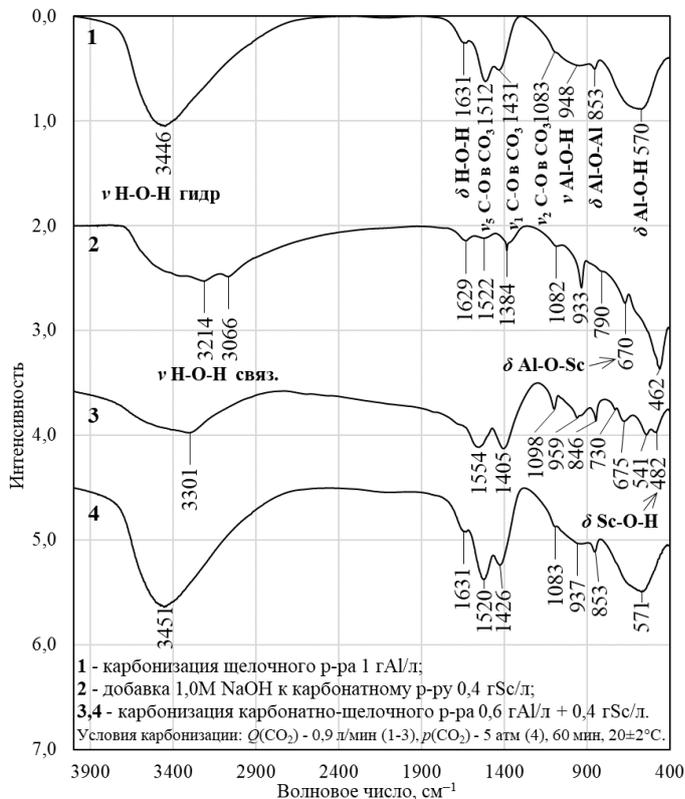


Рисунок 11 – ИК-спектры карбонатных осадков алюминия и скандия

Для подтверждения их образования были получены ИК-спектры индивидуальных и смешанных осадков, рис. 11. На основании проведенного анализа ИК-спектров полоса поглощения 853 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям мостикового кислорода в структурных элементах – Al-O-Al – и – Al-O-Sc –. При «состаривании» осадков полоса валентных колебаний смещается до 847 см^{-1} и проявляется полоса деформационных колебаний мостикового кислорода 684 см^{-1} . Полученные данные ИК-спектроскопии подтвердили протекание процессов поликонденсации за счет гидроксильных групп, входящих в состав давсонита и гидроксидов или гидрокарбонатов скандия согласно приведенной схеме:

$$=\text{Al-OH} + \text{HO-Al} = \rightarrow =\text{Al-O-Al} = + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

$$=\text{Al-OH} + \text{HO-Sc} = \rightarrow =\text{Al-O-Sc} = + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

Аналогичные гетерополиядерные структуры образуются между алюминием и PЗЭ.

В четвертой главе представлены результаты по кислотному выщелачиванию Sc, PЗЭ, Ti и других PЭ из шлака, полученного в процессе восстановительной плавки воздушно-сухого КШ после КВ. Содержание железа в

чугуне, согласно результатам анализа ИСП-МС, составило 94,1%, а СЭМ-ЭДС – 97,6%, что соответствовало извлечению равному более 90%. Содержание Ga, Zr, Hf, Nb в чугуне не превысило 0,005%, Sc и РЗЭ <0,001%, V ~0,07%, что указывает на их полный переход в шлак совместно с основной массой Al, Ti и Si, табл. 1.

Таблица 1 – Содержание макро- и микрокомпонентов в шлаке (в масс. %)

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	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0,007	0,002	0,008	0,001	0,006	0,001	0,004	0,0006	0,003	0,001

Методом РФА, в составе шлака идентифицированы фазы нефелина $\text{Na}_{7.11}(\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{8.8}\text{O}_{32})$, герцинита $(\text{Fe}_{0.807}\text{Al}_{0.193})(\text{Al}_{1.807}\text{Fe}_{0.193})\text{O}_4$, рутила TiO_2 , кирштейнита CaFeSiO_4 , перовскита CaTiO_3 и минеральная фаза состава $\text{Ca}_{8.688}\text{Na}_{0.625}(\text{Al}_6\text{O}_{18})$.

Для выщелачивания из шлака Sc, РЗЭ, Ti и других РЭ было предложено использовать 1–2М растворы H_2SO_4 , HNO_3 и HCl . Выщелачивание проводили при Т:Ж = 1:5–10, температуре 70°C, времени перемешивания на одной ступени 180 мин. Максимальное извлечение Sc 87%, РЗЭ (кроме Yb) 3–57% и Ga 67,8% из шлака было достигнуто за две ступени выщелачивания 2,0М раствором HCl , рис. 12. Максимальное извлечение Zr 90,7%, Hf 53,8%, Ti 17,2%, Fe 32,3%, достигается при использовании 2,0М H_2SO_4 , рис. 13.

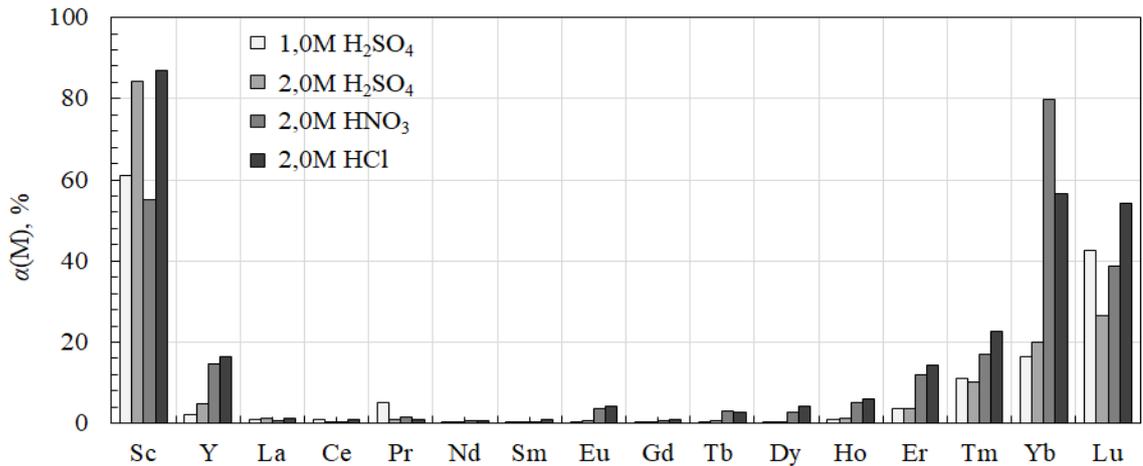


Рисунок 12 – Извлечение Sc и РЗЭ из шлака растворами 1,0М H_2SO_4 , 2,0М H_2SO_4 , 2,0М HNO_3 и 2,0М HCl при 70°C и Т:Ж = 1:10

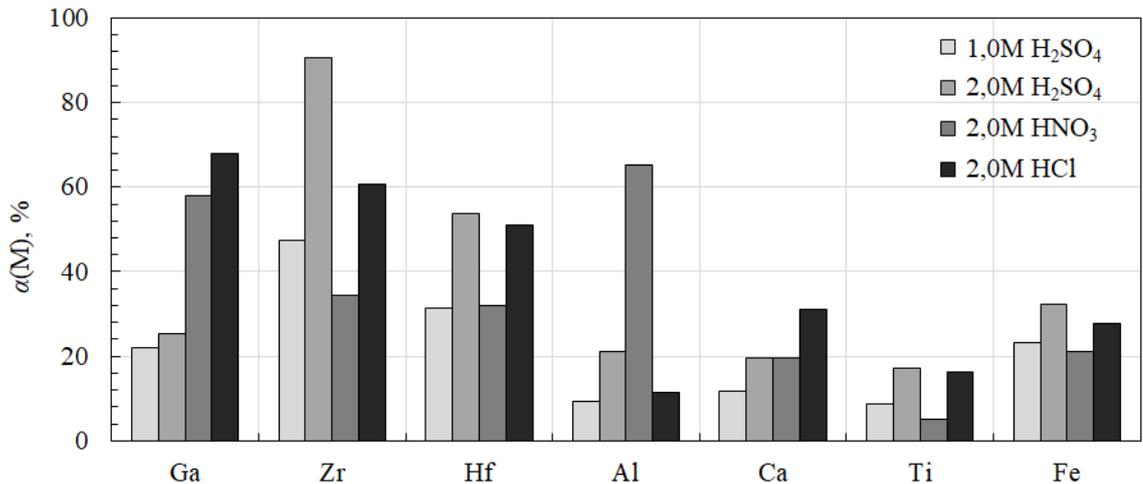


Рисунок 13 – Извлечение Ga, Zr, Hf, Al, Ca, Ti, и Fe из шлака растворами 1,0М H_2SO_4 , 2,0М H_2SO_4 , 2,0М HNO_3 и 2,0М HCl при 70°C и Т:Ж = 1:10

Алюминий на 65,3% лучше извлекается в 2,0М HNO₃. В сернокислых средах низкое извлечение Ln из шлака обусловлено, образованием малорастворимых двойных сульфатов с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов и высаливающим действием растворимых сульфатов других металлов. Образование гипса в процессе сернокислотного выщелачивания приводит к плакированию поверхности частиц твердой фазы шлака, что препятствует доступу реагента к реакционной поверхности. В тоже время причины низкого извлечения ЛРЗЭ и СРЗЭ, не более 5%, при выщелачивании шлака в азотнокислых системах до конца не ясны и требуют дальнейшего изучения.

Повышение Т:Ж с 1:10 до 1:5 при прочих равных условиях приводит к снижению извлечения Sc из шлака. Повышение Т:Ж в пользу твердой фазы как и повышение концентрации минеральной кислоты приводит к выделению кремния в растворы выщелачивания с образованием устойчивых и плохо фильтруемых гелей. В зависимости от условий гелеобразование может протекать как в процессе выщелачивания шлака, так и в фильтраатах через несколько часов после фильтрования пульпы. Образование объемных, трудно фильтрующихся гелей кремниевой кислоты в процессе кислотного выщелачивания шлака резко снижает отстаивание и фильтруемость пульпы. Использование гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-11П в количестве 1–3 об. % позволяет значительно уменьшить количество образующегося в процессе выщелачивания геля кремниевой кислоты и улучшить отделение твердой фазы.

Извлечение Sc, РЗЭ и Ga растворами минеральных кислот коррелирует с извлечением Са и Fe из шлака, а Zr и Hf с извлечением Ti. Это позволяет высказать 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.

Для разрушения алюмо- и кремнийсодержащих фаз, высвобождения из них РЗЭ, РЭ и перевод Al и Si в растворимые и легко перерабатываемые формы, был рассмотрен процесс щелочного спекания шлака с содой. Образующийся спёк выщелачивали водой, растворами NaOH, Na₂CO₃, минеральных кислот. В условиях водной и щелочной 1,0М NaOH промывки спёка извлечение РЗЭ, Zr, Hf, Nb, Та, Ti, и Fe в раствор не превышает 0,1–0,2%. Извлечение Al и других элементов лежит в интервале 1,5–6%, а для V достигает 18–24%, рис. 14 и 15. При КВ спёка извлечение Sc и РЗЭ незначительно повышается, но не превышает 2–7%. Извлечение Ln из спёка по сравнению со шлаком при выщелачивании минеральными кислотами повышается, даже при увеличении Т:Ж с 1:10 до 1:5 в пользу твердой фазы, рис. 14. Наибольшее извлечение Sc, Y, Ln, за исключением Eu, Hf, Ti, Fe и V наблюдается в случае выщелачивания спёка 2,0М раствором H₂SO₄, рис. 15. При этом извлечение Sc достигает 81–82%, Tb – 20%, Dy – 21,4, Ho – 27%, Er – 37%, Tm – 38%, Yb – 94%, Lu – 45%, Ti – 37%, Zr – 65%.

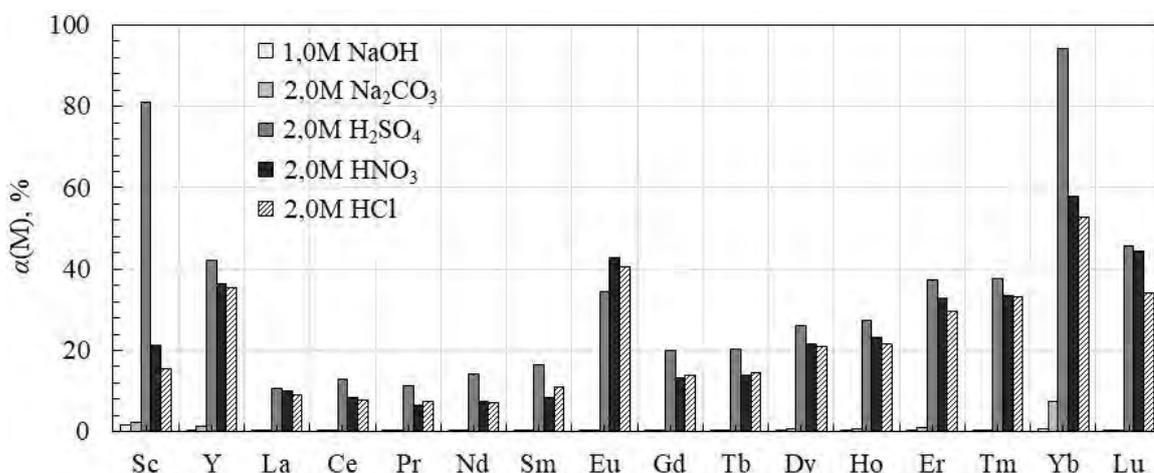


Рисунок 14 – Извлечение Sc и РЗЭ из предварительно отмытого водой спёка растворами 1,0М NaOH; 2,0М Na₂CO₃ (с корректировкой pH); 2,0М H₂SO₄; 2,0М HNO₃ и 2,0М HCl при 70°C, Т:Ж = 1:5, время ступени 180 мин

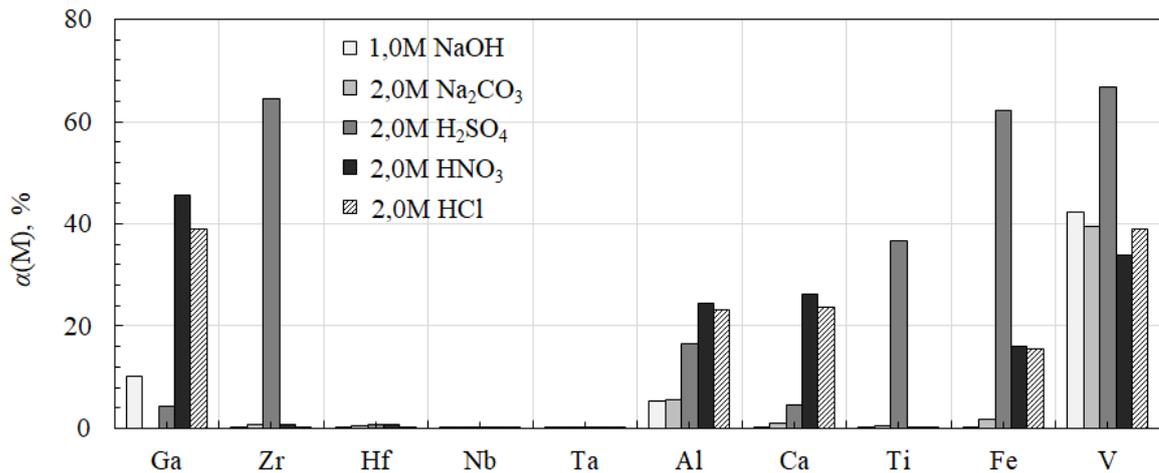


Рисунок 15 – Извлечение Ga, Zr, Hf, Nb, Ta, Al, Ca, Ti, Fe, и V из предварительно отмытого водой спека растворами 1,0M NaOH; 2,0M Na₂CO₃ (с корректировкой pH); 2,0M H₂SO₄; 2,0M HNO₃ и 2,0M HCl при 70°C, Т:Ж = 1:5, время ступени 180 мин

Полученные в работе результаты, подтвердили возможность доизвлечения Sc, PЗЭ, Ti, Zr и других металлов из шлака и спека с использованием водных растворов минеральных кислот на финальной стадии переработки КШ. В тоже время щелочные и карбонатные реагенты являются малоэффективными для извлечения целевых металлов из шлака и продукта его спекания с содой.

В **пятой главе** дано описание усовершенствованной на основании полученных в работе экспериментальных результатов схемы комплексной переработки КШ ОАО БАЗ, рис. 16.

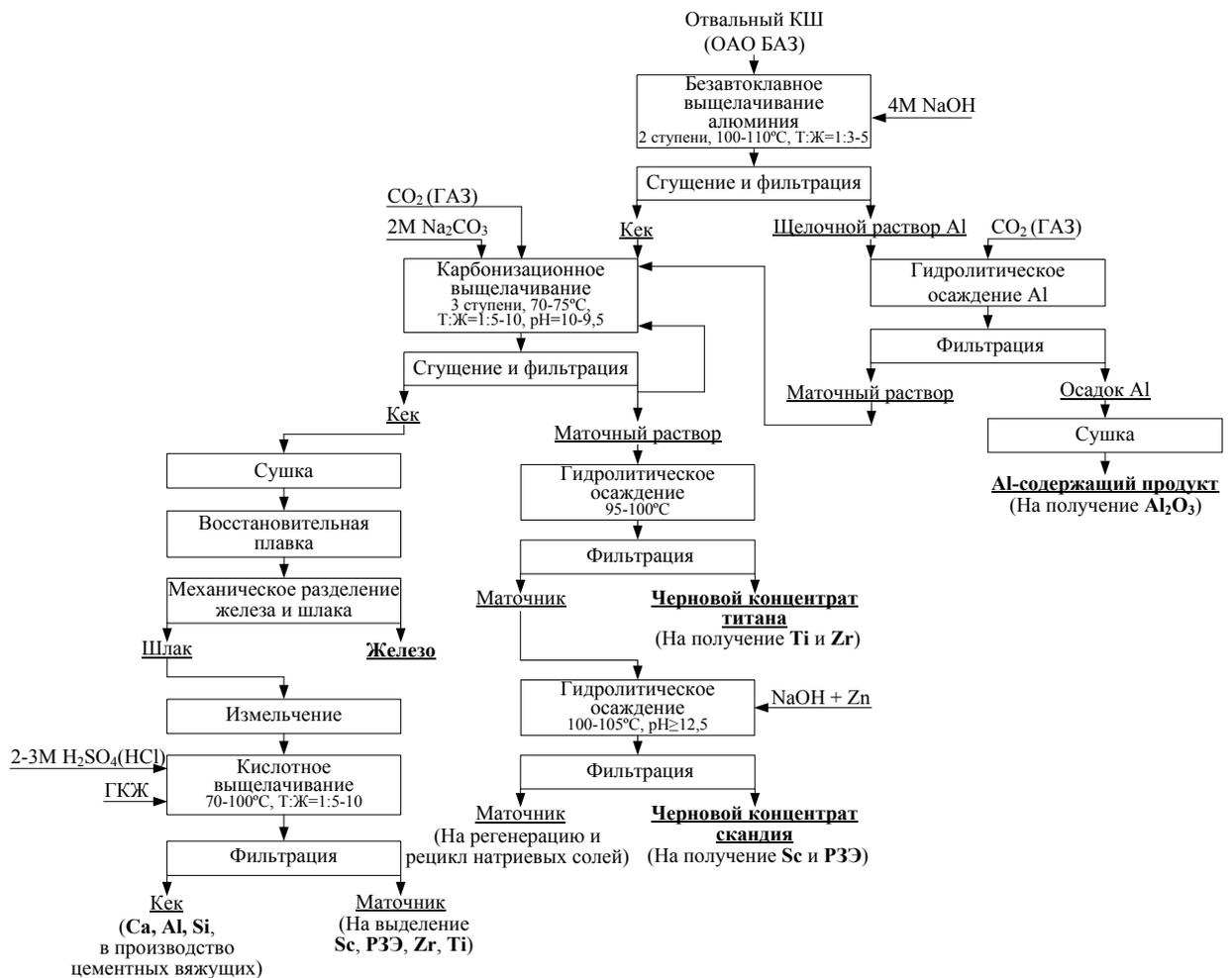


Рисунок 16 – Усовершенствованная схема комплексной переработки КШ

Схема включает: выделение Al в составе гидроксида или давсонита; выделение Sc, PЗЭ, Ti, Zr в составе черновых концентратов, пригодных для получения индивидуальных соединений PЭ и PЗЭ; выделение железа в виде чугуна, кислотное выщелачивание металлургического шлака с доизвлечением Sc, PЗЭ, Ti и Zr. Для переработки кислотных растворов выщелачивания Sc, PЗЭ и других PЭ предложено использовать разработанные ранее процессы жидкостной экстракции. Образующийся на финальной стадии переработки кальций-алюмосиликатный кек может быть использован в производстве цементных вяжущих. Согласно представленной схеме, вся масса КШ может быть переработана в ликвидные продукты. Возможность регенерации щелочных и карбонатных растворов и рецикл щелочных реагентов в технологический цикл позволяет исключить образование вторичных жидких отходов.

Сквозное извлечение целевых металлов из КШ в соответствии с усовершенствованной схемой комплексной переработки КШ составило, в масс. %: Sc – более 90, Y – более 70, TPЗЭ – 60–95, CPЗЭ – 60–75, LPЗЭ – 35–55%, Zr – 80–90, Fe – более 92, Ti ~50, Al ~40.

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 PЗЭ в процессе карбонизационного выщелачивания КШ в трехфазных гетерогенных системах твердое – жидкость – газ CO₂, являющихся основной причиной вторичного осадкообразования.

3. 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 PЗЭ, 2–55% среднетяжелых PЗЭ, 3–6% титана, 10–35% циркония из КШ, а также стабилизирует карбонатные растворы выщелачивания, предотвращая вторичное осадкообразование.

4. Исследовано выщелачивание алюминия и кремния из КШ водными растворами NaOH – NaF. Установлено, что с увеличением концентрации NaF с 0,5М до 2,0М в растворе 4,0М 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 кремния снижается.

5. 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 системах. Показано, что изломы на анаморфозах кинетических кривых в координатах уравнения Яндера соответствуют переходу гетерогенного процесса от карбонизационного выщелачивания к гидролитическому образованию вторичных осадков скандия, PЗЭ и других PЭ, 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, PЗЭ, титана и других PЭ 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}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 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.

9. 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, РЗЭ, Ti и других РЭ. Предложены варианты экстракционной переработки кислотных растворов с получением концентратов и индивидуальных соединений Sc, РЗЭ, Ti и других РЭ. Разработанная комплексная схема позволяет достичь сквозного извлечения из КШ более 90% 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 опубликованных работ по теме диссертации

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Boyarintsev A.V., **Htet Ye Aung**, Stepanov S.I., Shoustikov A.A., Ivanov P.I., Giganov V.G. Evaluation of main factors for improvement of scandium leaching process from Russian bauxite residue (red mud) in carbonate media // ACS Omega. – 2022. – V. 7. – Iss. 1. – P. 259–273. (*WoS, Scopus*)

2. Boyarintsev A., **Htet Ye Aung**, Stepanov S., Shoustikov A. Complex reprocessing of industrial alkaline waste of alumina production (red mud) for solving raw materials and environmental problems // E3S Web of Conferences. – 2021. – V. 258. – Article number 08026. (*Scopus*)

3. **Htet Ye Aung**, Boyarintsev A., Stepanov S., Shoustikov A. Current key options for management of industrial alkaline waste of alumina production (red mud) // E3S Web of Conferences. – 2021. – V. 284. – Article number 01003. (*Scopus*)

4. Степанов С.И., Бояринцев А.В., **Хтет Йе Аунг**, Чекмарев А.М., Гозиян А.В. Извлечение скандия из красных шламов и отходов мокрой магнитной сепарации титано-железо-ванадиевых руд // Разведка и охрана недр. – 2020. – № 10. – С. 40–45. (*Chemical Abstracts*)

Публикации в других изданиях:

5. **Htet Ye Aung**, Boyarintsev A.V., Stepanov S.I. Non-autoclave alkaline leaching of aluminum from bauxite residue (red mud) // Proceedings of the International conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration», Beijing, China, December 30, 2021. Scientific publishing house Infinity, 2021. – P. 186–191.

6. Бояринцев А.В., **Хтет Йе Аунг**, Степанов С.И. Карбонатные среды в технологии скандия и редкоземельных элементов // Сб. тезисов докладов по материалам Международной научно-технической конференции «Химические технологии в потенциале развития Росатома», 14–15 октября 2020 г. АО «ВНИИХТ», М., ООО «Винпресс», 2020. – С. 32–33.

7. Степанов С.И., Бояринцев А.В., **Хтет Йе Аунг**, Чекмарев А.М., Гозиян А.В. Извлечение скандия из красных шламов и отходов мокрой магнитной сепарации титаномагнетитовых руд // Сб. научных трудов по материалам Научно-практической конференции «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование» (Москва 3–4 декабря 2019 г.). М.: ФГБУ «ВИМС», 2020. – С. 160–167.

8. **Хтет Йе Аунг**, Бояринцев А.В., Степанов С.И., Гозиян А.В. Способы интенсификации процесса карбонатного выщелачивания скандия из красного шлама // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 9. – С. 37–39.

9. **Хтет Йе Аунг**, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Выщелачивание РЗЭ из красных шламов в карбонатные и хлоридно-карбонатные растворы в условиях карбонизации // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 9. – С. 25–27.

10. **Хтет Йе Аунг**, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Выщелачивание алюминия из красных шламов водными растворами гидроксида натрия и фторида натрия // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 9. – С. 46–48.

11. Бояринцев А.В., Степанов С.И., **Хтет Йе Аунг**, Маунг Маунг Аунг. Гидролитическое осаждение алюминия и скандия из щелочно-карбонатных растворов при переработке красных шламов // Сб. научных трудов 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» (г. Москва, 19 апреля 2019 г.). М.: РХТУ, 2019. – С. 50.

12. Степанов С.И., Аунг Маунг Маунг, **Аунг Хтет Йе**, Бояринцев А.В. Химические аспекты карбонатного выщелачивания скандия из красных шламов // Вестник ВГУИТ. – 2018. – Т. 80. – № 4. – С. 349–355.

13. Бояринцев А.В., Маунг Аунг Маунг, **Йе Аунг Хтет**, Степанов С.И. Извлечение алюминия при комплексной переработке красных шламов // Вестник ВГУИТ. – 2018. – Т. 80. – № 3. – С. 317–322.

14. Маунг Маунг Аунг, **Хтет Йе Аунг**, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Извлечение скандия при карбонатной переработке красных шламов // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 9. – С. 42–44.

15. **Хтет Йе Аунг**, Маунг Маунг Аунг, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Безавтоклавное щелочное выщелачивание алюминия из красных шламов // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 9. – С. 45–47.