

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНОЙ ОБРАБОТКИ ОТХОДОВ ГЛИНОЗЕМНЫХ ПРОИЗВОДСТВ УРАЛЬСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА

Ежегодно более 1 млн. тонн отходов переработки боксита на глиноземных заводах поступает на шламохранилища. Эти заливные шламонакопители являются источниками загрязнения щелочами поверхностных и подземных водоемов, а также значительной запыленности атмосферы. В практике действующих производств в настоящее время щелочные отходы не перерабатываются. В тоже время отходы являются перспективными источниками различные соединений. Поэтому проблема комплексной переработки отходов глиноземных производств на выпуск продуктов химического и металлургического назначения является важным резервом повышения эффективности производства, как в направлении рационального использования сырья, так и сохранения среды нашего обитания.

Ключевые слова: красные шламы, редкоземельные элементы, сорбция на катионите.

Отходы глиноземного производства уральских алюминиевых заводов – красные шламы могут служить источником для производства Sc, PЗЭ, так как содержание в них скандия составляет в диапазоне 0,005-0,02%, УРЗЭ – 0,1-0,2% и соответствует минимальным промышленным значениям [1, 2]. Учитывая дефицитность редкоземельного сырья, растущий спрос на редкоземельные элементы (PЗЭ), а также расположение отходов в уральском регионе, имеющем крупнейших потребителей редкоземельной продукции (металлургия, химическая промышленность, машиностроение, оборонная промышленность) позволяет предположить, что комплексная переработка шламов будет востребованной и рентабельной.

Целью работы являлось проведение испытаний по извлечению суммы редкоземельных элементов из отходов глиноземных производств Уральского алюминиевого завода. В связи с поставленной целью решались следующие задачи: 1) ознакомление с методами извлечения PЗЭ из пород минерального происхождения; 2) извлечение из отходов суммы PЗЭ методом сорбции-десорбции; 3) фотометрическое определение равновесной концентрации лантана и иттрия в полученном концентрате PЗЭ.

Объектами исследований были выбраны образцы отходов Уральского алюминиевого завода (г. Каменск-Уральский, Свердловская область).

Методы и результаты

Способ гидрохимической переработки красных шламов имеет комплексный характер и сочетает стадии получения щелочных и щелочно-земельных продуктов, ионообменного концентрата PЗЭ, гидроксидов Al, Fe и других переходных металлов.

На начальном этапе красный шлам обрабатывали раствором хлорида аммония с целью его нейтрализации, обогащения и облагораживания перед кислотным вскрытием за счет селективного удаления гидроксидов и карбонатов без разрушения кристаллической решетки основных минералов красного шлама.

Среднее содержание ионов кальция и магния, определено комплексометрическим методом, ионов натрия и калия в фильтрате – пламенно-фотометрическим методом. Полученные данные указаны в таблице 1.

В результате выщелачивания растворялась «кальцитовая рубашка» и поверхность частиц очищалась от пленки CaCO_3 , что в последующем облегчало извлечение компонентов действием кислоты. Скандий, PЗЭ, железо, алюминий и другие составляющие шлама полностью оставались в твердой фазе в процессе его нейтрализации. Непосредственно выделяемые газообразные продукты реакций находились в мольном соотношении $n(\text{NH}_3) : n(\text{CO}_2) = 3,6 : 1$ и использовались для карбонизации хлоридных растворов щелочных металлов, кальция и магния с получением в дальнейшем товарных продуктов и регенерации NH_4Cl .

Следует отметить, что данный подход к технологии переработки красного шлама характеризуется оборотом реагента NH_4Cl и предусматривает использование сбросных вод на стадии облагораживания шлама, высокое извлечение ценных элементов (Sc, PЗЭ, Au) в раствор, выделение

Таблица 1. Содержание в фильтрате ионов кальция, магния, натрия, калия

№	C(Ca), моль/л	C(Mg), ммоль/л	C(Na), моль/л	C(K), ммоль/л
1	0,120	5,650	0,023	0,051

УРЗЭ в ионообменный концентрат, и реализации комплексной переработки красного шлама на соединении алюминия, железа, кремния, титана [3].

Следующий этап заключался в обработке обогащенного сырья минеральной кислотой – соляной при низком соотношении Т:Ж=1:(1-2). По завершении процесса шлам распульповывали в воде при соотношении Т:Ж=1:(7-10). Данным способом удается перевести в кислый раствор до 99% УРЗЭ. Степень вскрытия шлама по массе в среднем составляет 60%. Способ характеризуется минимальными капитальными затратами и низким расходом концентрированных кислот (0,4-0,7 г/г), и по сравнению с высокотемпературным выщелачиванием характеризуется легкостью фильтрации шламовых пульп. Преимущество кислотной переработки обогащенного сырья по сравнению с необогащенным, заключается в отсутствии «кальцитовой рубашки» и, следовательно, в увеличении вкываемости шлама и извлечения ценных компонентов при меньшем времени контакта фаз, что делает способ более перспективным.

Раствор, полученный в результате кислотной обработки шлама, идет на сорбционный передел. Сорбцию вели методом переменных объемов в статических условиях на сополимеризационном карбоксильном катионите гелевого типа КБ-4 в NH_4^+ форме в течение трех суток контакта фаз из пульпы при значении рН≈6,2-6,5 [4, 5]. Изотерма сорбции УРЗЭ, представленная на рисунке 1, имеет выпуклую форму и характеризуется монотонным приближением к некоторому предельному значению, соответствующему сорбционной емкости 33,5 мг/г. Установленное графическим методом число ступеней сорбции при проведении цикла сорбция-десорбция равно четырем при следующих условиях: степень насыщения ионита $Q_k = 31,8$ мг/г, соответствующей 95% от предельной емкости сорбента; остаточной емкости $Q_0 = 3,5$ мг/г; конечной и ис-

ходной концентрации ионов РЗЭ в растворе $C_k = 0,015$ г/л и $C_0 = 0,24$ г/л.

Анализируя данные рисунка 2, максимальная степень извлечения УРЗЭ в фазе сорбента составляет 86,37%. Содержание кальция и меди в пульпе не влияет на селективность извлечения ценных компонентов. Поэтому технологически обоснова-

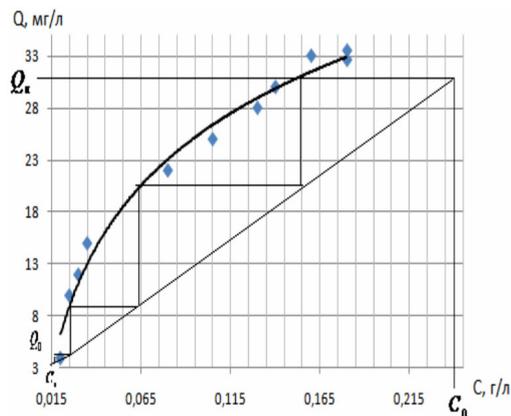


Рисунок 1. Изотерма сорбции УРЗЭ на КБ-4 из пульпы

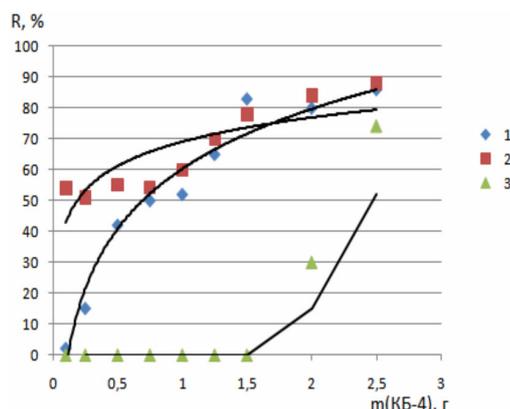


Рисунок 2. Определение расхода сорбента КБ-4 на извлечение металлов ($V_{в.д.} = 200$ мл): 1-УРЗЭ, 2-Са, 3-Сu

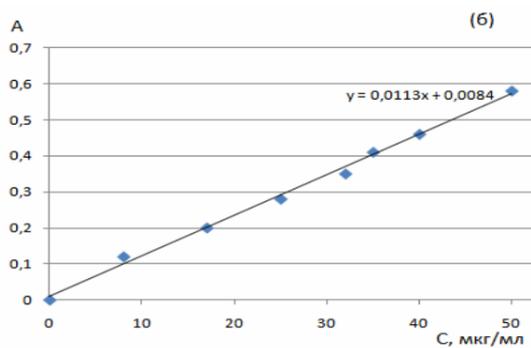
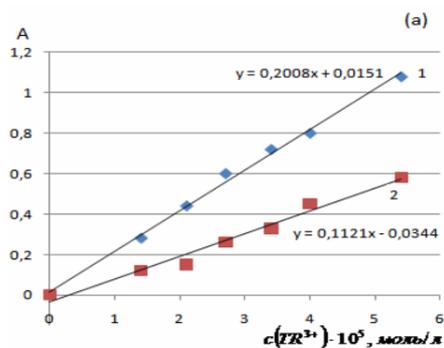


Рисунок 3. Градуировочные графики для фотометрического определения лантана, иттрия (а) и УРЗЭ (б) в водном растворе при l=20 мм: 1- Y^{3+} ; 2- La^{3+}

но введение стадии удаления кальция из сырья перед кислотной обработкой и сорбцией. Медь имеет меньшее сродство к карбоксильному катиониту, чем РЗЭ, и извлекается при условии достижения предельной сорбции по РЗЭ.

Равновесную концентрацию РЗЭ в растворе определяли фотометрическим методом с помощью смешанного индикатора (16% уротропина, 1% сульфосалициловой кислоты и 0,03% арсеназо I (по массе)) [6, 7]. Полученный индикатор нейтрализовали концентрированным раствором аммиака до значения $\text{pH}=6,75$ [6, 8]. Содержание лантана ($2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л), иттрия ($3,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и УРЗЭ (45 мкг/л) в растворе определяли с помо-

щью градуировочных графиков, представленных на рисунке 3.

Заключительной стадией переработки красного шлама является получение черновых концентратов. Неразложившийся остаток шлама, представляющий собой преимущественно соединения кремния, титана, и в некоторых вариантах переработки шлама также железо, полупродукты на основе алюминия, железа могут использоваться для получения строительных, дорожных, керамических материалов, цемента, флокулянтов, стекловолокна, коагулянта, используемого при очистке сточных вод и в других отраслях народного хозяйства [9].

4.08.2011

Список литературы:

1. Лавренчук В.Н., Стряпков А.В., Коковин Е.Н. Скандий в бокситах и глинах. Каменск-Уральский: ГУП СЦ, 2004. 291 с.
2. Абдулвалиев Р.А., Ни Л.П., Райзман В.Л. Получение скандия из бокситового сырья. Алма-Ата: Галым, 1992. 196 с.
3. Абрамов В.Я., Николаев И.В. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья. М., 1975. 288 с.
4. РД 34.37.526-94. Методические указания по применению ионитов на водоподготовительных установках тепловых электростанций. 16 с.
5. Мурсалимова М.Л. Особенности сорбции иттрия на карбоксильных и сульфокатионитах. Оренбург: Вестник ОГУ №6, 2004.
6. Сальникова Е.В., Мурсалимова М.Л., Стряпков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов: учебное пособие. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. 157 с.
7. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы определения редких элементов. М.: Автомиздат, 1966. 230 с.
8. Сальникова Е.В. Экстракция РЗЭ из сульфатных растворов смесями алкилфосфатных кислот и первичных аминов // дс. ...канд. хим. наук / Е.В. Сальникова. Караганда, 1998.
9. Игморгуменко Н.С., Корнев П.И. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства. М.: Metallurgy, 1982. 179 с.

Сведения об авторах:

Сальникова Елена Владимировна, зав. кафедрой химии
Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук, доцент
Достова Татьяна Максимовна, студентка кафедры химии
Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, д.6. (3532) 372485, him@mail.osu.ru

Dostova T.M., Salnikova E.V.

Orenburg state university, him@mail.osu.ru

REMOVING THE AMOUNT OF RARE EARTH ELEMENTS BY INTEGRATED WASTE PROCESSING INDUSTRY ALUMINA URAL ALUMINUM PLANT

Every year more than one million tons of bauxite processing wastes at the alumina refineries come on sludge. These flood the tailings pond are the sources of pollution of surface and underground bases reservoirs, as well as a large dusty atmosphere. In practice, existing facilities are currently no alkaline waste recycled. At the same time wastes are promising sources of various compounds. Therefore the problem of integrated waste management facilities to the production of alumina products of chemical and metallurgical purposes is an important reserve for increasing production efficiency, both in the direction of rational use of raw materials and the preservation of our living environment.

Key words: red mud, rare earth elements, sorption on the cation exchanger.

Bibliography:

1. Lavrenchuk V.N., Stryapkov A.V., Kokovin E.N. Scandium in bauxites and clays. Kamensk-Ural SUE Cu, 2004. 291.
2. Abdulvaliev R.A., No L.P., Raizman V.L. Getting scandium from bauxite raw material. Alma-Ata: Galym, 1992. 196.
3. Abramov V., Nikolaev I.V. Physico-chemical basis of complex processing of raw aluminum. M., 1975. 288.
4. RD 34.37.526-94. Guidelines for the use of ion exchange resins for water treatment installations of thermal power plants. 16.
5. Mursalimova M.L. Features of sorption of yttrium on the carboxyl and sulfonic. Orenburg: OSU Bulletin number 6, 2004.
6. Salnikova E.V., Mursalimova M.L., Stryapkov A.V. Methods for concentration and separation of trace elements: a training manual. Orenburg: SEI OSU, 2005. 157.
7. Sawin S.B. Arsenazo III. Methods for determination of trace elements. M. Avtomizdat, 1966. 230.
8. Salnikova E.V. Extraction of rare earth elements from sulfate solutions with mixtures of acids and alkyl phosphate primary amines // гс. ... Candidate. Chem. Science / E.V. Salnikova. Karaganda, 1998.
9. Igmorgumenko N.S., Kornev P.I. Complex processing and use of dump sludge of alumina production. Moscow: Metallurgiya, 1982. 179.