

О КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

*С.И. Степанов, Маунг Маунг Аунг,
А.В. Бояринцев, А.В. Гозиян, А.М. Чекмарев*

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева

В настоящее время три вида отходов переработки природного минерального сырья, объемы которых оцениваются в миллиардах тонн, рассматриваются как перспективные для дальнейшей переработки с выделением редких и редкоземельных элементов (РЗЭ) – фосфогипс (ФГ), отходы мокрой магнитной сепарации (ММС) титано-магнетитов и красные шламы (КШ). При этом последние – КШ – можно рассматривать как техногенное месторождение, прежде всего скандия, содержание которого достигает 120 г/т, а также таких ценных элементов как титан, цирконий, РЗЭ и галлий. Кроме того, в КШ содержится до 14 % недоизвлеченного Al_2O_3 и более 40 % Fe_2O_3 .

Очевидно, что для всех трех видов отходов рентабельной может быть только комплексная переработка с извлечением всех ценных компонентов и превращением основы отходов в ликвидные продукты. В этом случае может начаться полная ликвидация залежей этих промышленных отходов с постепенным вовлечением рекультивированных после них земель в хозяйственную деятельность, не угрожающую загрязнением окружающей среды токсичными веществами. Таким образом комплексная переработка техногенных отходов, содержащих редкие элементы, несет в себе двойной положительный эффект – технический – обеспечение промышленности редкими металлами или их соединениями и экологический – ликвидация хранилищ токсичных техногенных отходов и устранение загрязнения окружающей среды.

В настоящей работе обсуждаются подходы к комплексной переработке, прежде всего КШ, с выделением из них всех ценных компонентов: скандия, РЗЭ, циркония, титана, галлия, алюминия, а также превращения основы КШ – железосодержащей и алюмосиликатной составляющей в ликвидные продукты, потребляемые промышленностью.

Очевидно, что низкое содержание основных ценных компонентов (за исключением основы) требует гидрометаллургии как основного промышленного метода переработки КШ. При разработке комплексной схемы извлечения всех перечисленных выше компонентов необходимо определить последовательность их выделения из КШ в ту или иную водную среду с учетом исходного состава КШ и ценовой стоимости извлекаемого компонента. Что касается железосодержащей и силикатной основы КШ, то наиболее вероятным способом их разделения может служить, по-видимому, магнитное обогащение в варианте ММС.

Какие же последовательности переработки КШ могут быть предложены? С учетом остаточного содержания (до 5 %) натриевой щелочи в КШ, сбрасываемых в шламохранилище, первой стадией переработки могло бы стать щелочное выщелачивание алюминия с последующим возвратом извлеченной части в основной процесс переработки бокситового сырья. Доизвлечение алюминия из КШ щелочными методами достаточно сложная технологическая задача, решение которой может быть найдено как с применением автоклавных процессов, так и с привлечением современных методов интенсификации процессов выщелачивания, связанных прежде всего с предварительной механоактивацией трудноскрываемой части твердой фазы, механосинтезом, приводящим к образованию более легко растворимых в водных щелочных растворах соединений алюминия, использованием при выщелачивании ультразвукового воздействия или кавитации в современных аппаратах с соплами специальной конфигурации. Удовлетворительным может считаться извлечение Al_2O_3 на 75 %

и более, а достижение извлечения более 90 % - практическим решением проблемы алюминия при переработке КШ.

Следующим этапом переработки «обезалюминенного» КШ мог бы стать процесс карбонатного выщелачивания скандия, который в настоящее время интенсивно развивается для извлечения этого дорогостоящего компонента. Необходимо отметить, что карбонатное выщелачивание позволяет извлекать в водные растворы до 60-65 % скандия, содержащегося в исходном КШ. Можно полагать, что предварительная щелочная обработка КШ при выделении алюминия не приведет к соизвлечению с ним скандия, но повысит выделение последнего в карбонатные растворы. Для этого имеются основания, обусловленные тонкими процессами гидролитической полимеризации поливалентных элементов (Al, Sc, Zr, Ti) в карбонатно-щелочных средах.

В работах сотрудников ИХТТ УрО РАН по карбонатному выщелачиванию скандия из КШ показано, что совместно извлекаются цирконий и титан, которые могут быть выделены из растворов в отдельные концентраты на стадиях дробного осаждения. Таким образом, карбонатное выщелачивание может решить проблемы извлечения скандия, циркония и титана при переработке КШ. К сожалению, мало известно о поведении галлия в этих системах, что несомненно может явиться важным направлением дополнительных исследований.

РЗЭ в процессах щелочного и карбонатного выщелачивания в значительной своей части остаются в твердом остатке, что обусловлено очень низкой растворимостью оксидов РЗЭ в карбонатных растворах. Для повышения растворимости РЗЭ в этих средах их надо либо предварительно перевести в карбонаты (растворимость карбонатов РЗЭ особенно средней и тяжелой групп в карбонатных растворах достигает граммов на литр), либо использовать переход к минеральным кислотам, например, серной или соляной при выщелачивании РЗЭ из остатков КШ. Однако макроколичества железа, которое также будет переходить в растворы минеральной кислоты, делают такой процесс затратным и нецелесообразным. Для перехода от карбонатно-щелочного выщелачивания КШ к кислотному

необходимо предварительное отделение основного количества железосодержащей составляющей от алюмосиликатной.

И здесь решающую роль может сыграть мокрая магнитная сепарация. Предварительные результаты ММС КШ показали, что в разбавленных пульпах обогащение концентрата по железу может достигать более 60 %, что позволяет рассматривать этот процесс как перспективный. Концентрат с содержанием более 60 % по железу, может быть превращен в так называемые окатыши, которые являются исходным сырьем в черной металлургии. РЗЭ и другие немагнитные составляющие КШ после ММС остаются в силикатной части и составляют менее 40 % от его исходного количества. Эти объемы силикатной части могут быть вовлечены в кислотную переработку для выделения всех ценных компонентов, недоизвлеченных на предыдущих стадиях. К ним, прежде всего, относятся РЗЭ, остатки скандия, циркония и титана. Кислотные методы вскрытия силикатной части КШ позволяют в настоящее время извлекать в растворы выщелачивания более 90 % перечисленных ценных компонентов, что позволит углубить комплексную переработку КШ в целом. Применение серной кислоты на этой стадии предпочтительнее, т.к. остаточный кальций будет переведен в гипс, который совместно с силикатным остатком может служить исходным сырьем для получения высококачественного цемента или других связующих.

Описанная схема переработки КШ является одним из вариантов, в котором в зависимости от результативности той или иной стадии извлечения ценных компонентов, последовательность их использования может быть изменена. Так, предварительная ММС может быть использована на начальной стадии переработки, однако она может потребовать предварительной отмывки КШ от щелочи. Однако изначальное разделение железосодержащей части от алюмосиликатной может снизить долю карбонатно-щелочных методов выделения ценных компонентов из КШ и увеличить долю кислотного выщелачивания. Все это требует проведения комплексных исследований по различным направлениям переработки КШ.