

Глава 2

Электромембранное извлечение элементов из красного шлама

***Г.А. Вардан, М.А. Казарян,
Г.Г. Карамян, Г.А. Мартоян***

Извлечение полезных и токсичных элементов из промышленных отходов является актуальной задачей. В процессе производства алюминия из бокситовых руд образуется большое количество отходов в виде красного шлама [1]. Как следует из [2], мировое производство алюминия в 2016 г. составит 60 млн т, что, в зависимости от количества бокситов и их переработки, приведет к общему количеству отходов в виде красного шлама от 60 до 120 млн т. Его химический состав варьирует в зависимости от состава и свойств выщелачиваемого боксита. Как правило, красный шлам хранится в больших резервуарах или в хвостохранилищах, которые занимают огромные площади, пригодные для сельского хозяйства, загрязняя почву и грунтовые воды. Кроме того, его хранение требуют соблюдения строгих мер, поскольку красный шлам является очень токсичным и агрессивным соединением.

Для нахождения применений красного шлама проводятся исследования. Так, например, от 2 до 3 млн т ежегодно используется в производстве цемента [3], в дорожном строительстве [4] и в качестве сырья для производства металлического железа [5]. Потенциальные области применения включают в себя производство дешевого бетона [6] и кирпича [7]. Однако при таком способе утилизации теряется большое количество полезных металлов и соединений. Кроме того, токсичные элементы остаются в продуктах производства строительных материалов и могут вымываться дождями и снегом, вызывая загрязнение окружающей среды.

В [8] были представлены основы разработанной авторами электромембранной технологии для переработки красного шлама с извлечени-

ем ценных элементов. В настоящей работе приводится более подробное описание процесса, в том числе схемы. В предлагаемой технологии основная роль принадлежит процессу электродиализа. Недавно австралийские исследователи из CSIRO's Mineral Resources Flagship также использовали процесс электродиализа для переработки красного шлама [9]. Он выщелачивался серной кислотой, и в конце процесса полученный Na_2SO_4 разделяли на NaOH и серную кислоту, которую снова использовали для выщелачивания. Однако авторы технологии смогли извлечь из шлама лишь кремнезем, а другие соединения оставались в отходах. В отличие от нашего подхода они рассматривали в основном задачу нейтрализации шлама, а не процесс извлечения остальных ценных элементов. К тому же, стоимость полученных NaOH и H_2SO_4 была выше их коммерческой цены. Предлагаемая технология основана на совершенно другом подходе.

Образцы красного шлама были взяты из отходов переработки глинозема по процессу Байера с заводов Урала и Ирана. В табл. 2.1 и 2.2 приведен средний химический состав основных и примесных металлов.

Оба образца имели содержание влаги 40–60 %, щелочность (рН) – 10–13 и дисперсность – менее 5 мкм (80 %-я фракция). Как видно из таблицы, состав обоих образцов примерно одинаков. Поскольку красный шлам содержит большое количество железа и алюминия, кажется, что было бы желательнее превратить его в источник ценного вторичного сырья. Но переработка красного шлама в неразделенной форме является трудной задачей, так как он содержит слишком много оксида железа, чтобы служить в качестве источника алюминия, и не может быть использован в качестве железной руды, поскольку содержит слишком много оксида алюминия. Кроме того, в нем есть также 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.

Анализы были выполнены с помощью масс-спектрометра ELAN 9000 ICP, а для измерения размера частиц использовался оптический микроскоп высокого разрешения.

Как видно из таблиц, состав основных металлов в обоих образцах примерно одинаков. Содержание редких и редкоземельных элементов приведено в табл. 2.3 и 2.4.

Т а б л и ц а 2 . 1

Химический состав красного шлама с Уральского завода, вес. %

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	S	P ₂ O ₅	Na ₂ O
40–55	8–11	5–15	14–16	0,5–1,4	2–5	до 2	0,2–0,5	до 2

Т а б л и ц а 2 . 2

Химический состав красного шлама из Иранского завода, вес. %

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	S	P ₂ O ₅	Na ₂ O
44 – 46	8–11	8–9,5	13–18	0,2–1,6	4–5	3,6	0,2–0,65	2,5–6,5

Т а б л и ц а 2 . 3

Состав примесных элементов в красном шламе Уральского завода

Элемент	Содержание, г/кг	Элемент	Содержание, г/кг
Sc	0,025060	Cu	0,031695
Ti	31,446005	Zn	0,048848
V	0,566959	Ge	0,004281
Cr	0,255851	Ga	0,035668
Mn	0,226875	As	0,027688
Fe	78,244009	Y	0,053365
Co	0,046470	Mo	0,029679
Ni	0,086609	Cd	0,000808

Т а б л и ц а 2 . 4

Состав примесных элементов в красном шламе Иранского завода

Элемент	Содержание, г/кг	Элемент	Содержание, г/кг
Sc	0,019358	Cu	0,068480
Ti	24,298205	Zn	0,235932
V	0,277970	Ge	0,005525
Cr	0,151777	Ga	0,030868
Mn	2,974695	As	0,031339
Fe	78,037918	Y	0,001937
Co	0,078870	Mo	0,002424
Ni	0,303276	Cd	0,001026

Видно, что кроме ценных элементов красный шлам содержит небольшое количество РЗЭ (Sc и Y). Эксперименты по экстракции полезных соединений проводились на собственной лабораторной установке, позволяющей изменять рабочие режимы и устанавливать дополнительные аппараты. Установка состояла из различных реакторов, резервуаров, насосов, электрохимических аппаратов (электролизеров и электродиализаторов), сушилок и всех необходимых компонентов. Основной принцип технологии основан на выщелачивании красного шлама сильным окислителем – гипохлоритом натрия.

В результате проведенных исследований нам удалось успешно выщелочить красный шлам и разделить растворенную и нерастворенную части. Щелочность последней уже была снижена до нейтральных значений 7–9. Получены водные концентраты редких, редкоземельных и других ценных элементов. Растворы периодически анализировались с помощью масс-спектрометра, и определялось время завершения процесса. Одновременно анализировался химический состав обработанного красного шлама с помощью вышеуказанного оборудования (табл. 2.5 и 2.6). Нерастворимая часть была переработана с помощью комплексных схем (см. рис. 2.2 – 2.5).

Как показано в табл. 2.5 и 2.6, состав полезных элементов в красном шламе значительно уменьшается после выщелачивания, что говорит о том, что большинство из них концентрируются в растворе. Например, количество скандия в шламе уменьшается в 150 раз. На основании проведенных экспериментов был разработан крупномасштабный модуль, диаграмма которого показана на рис. 2.1. Количество элементов и их параметры выбраны таким образом, чтобы обеспечить продуктивность переработки красного шлама в количестве 5 т/ч.

Таблица 2.5

**Состав примесных элементов после переработки красного шлама
Уральского завода**

Элемент	Содержание, мг/кг	Элемент	Содержание, мг/кг
Sc	0.092628	Cu	1.248894
Ti	0.989895	Zn	1.497201
V	2.831367	Ge	0.003759
Cr	0.363909	Ga	0.864186
Mn	0.011424	As	0.714249
Fe	1.405755	Y	0.001866
Co	0.002025	Mo	1.217775

Т а б л и ц а 2 . 6

**Состав примесных элементов после переработки красного шлама
Иранского завода**

Элемент	Содержание, мг/кг	Элемент	Содержание, мг/кг
Sc	0.136449	Cu	2.043684
Ti	1.462806	Zn	1.629492
V	29.265636	Ge	0.003486
Cr	0.636222	Ga	0.226401
Mn	0.134481	As	1.483803
Fe	5.904255	Y	0.004251
Co	0.004638	Mo	0.092148
Ni	0.022359	Cd	0.000561

Как показано на рис. 2.1, процесс переработки начинается с заполнения реактора с мешалкой № 1 красным шламом, а также чистой водой и рассчитанным количеством гипохлорита натрия. Общая схема показывает маршруты извлечения глинозема и растворимых соединений редкоземельных элементов, а также соединений железа, титана, кальция и кремния. Гипохлорит натрия готовится в специальной установке, изображенной на рис. 2.2. После мягкого выщелачивания красного шлама нерастворенные остатки (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , $Ca(OH)_2$, TiO_2 и другие соединения) перемещают в бак А. Кроме того, раствор сульфата железа и алюминаты натрия из бака В (см. рис. 2.4) добавляют в бак А. В результате реакций, протекающих в баке, и после обработки в пресс-фильтре образуется смесь оксидов (SiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $Ca(OH)_2$, TiO_2) и направляется в процесс С, в то время как раствор алюмината натрия осаждают газом CO_2 и после фильтрования полученный гидроксид алюминия сушат с образованием Al_2O_3 .

Растворенная часть красного шлама, содержащая примесные элементы, включая редкоземельные, подвергается специальной активации кавитационным насосом, что является ноу-хау авторов. Затем смесь перерабатывают в системе мембранных электролизеров (верхняя часть), после чего сумма металлов накапливается в специальном баке, а остаток направляется в систему электродиализаторов (нижняя часть), где раствор $NaOH$ разделяется в баке В и возвращается в бак А.

Диаграмма, представляющая производство гипохлорита натрия, показана на рис. 2.2.

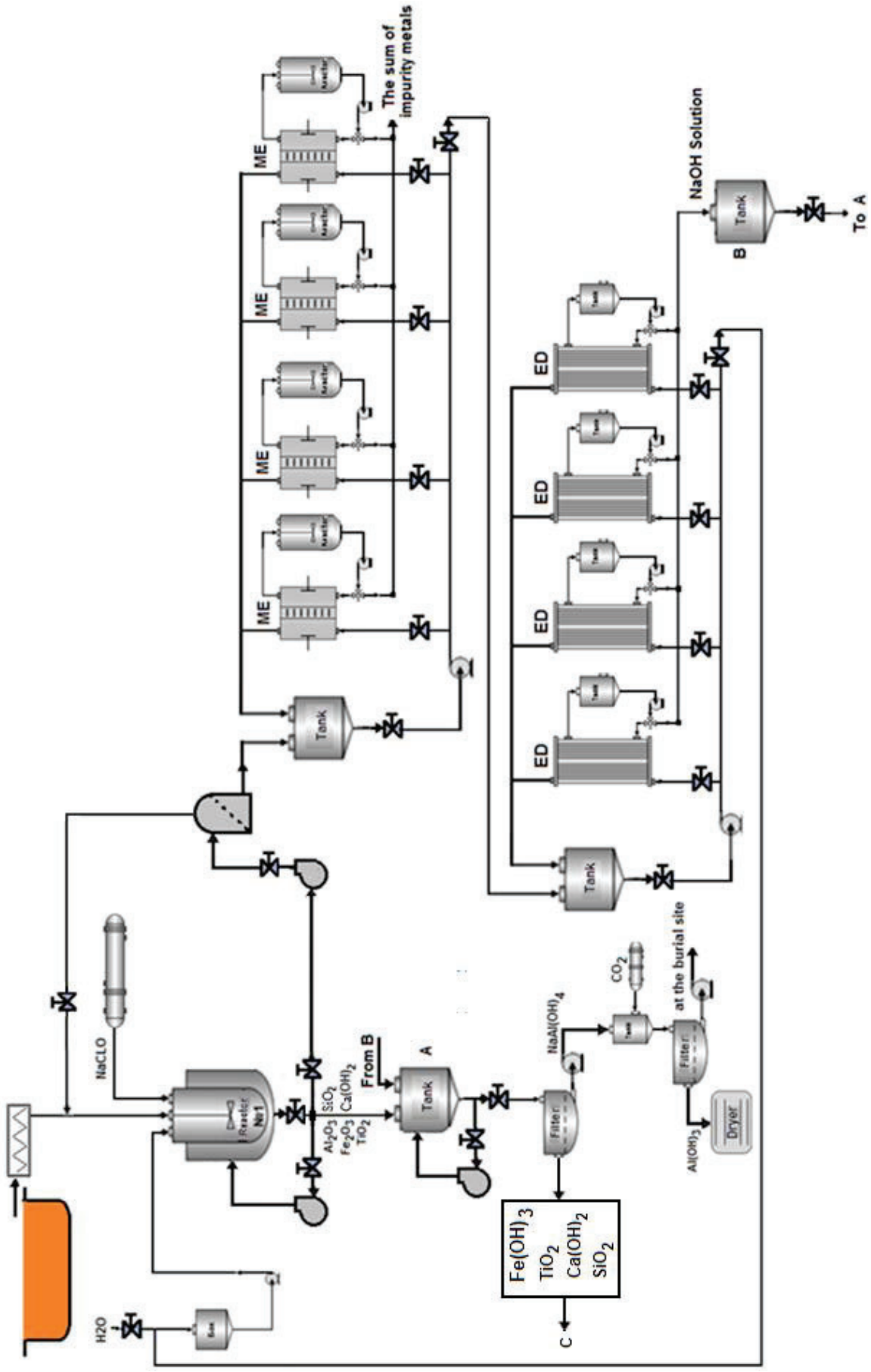


Рис. 2.1.1. Общая схема переработки красного шлама

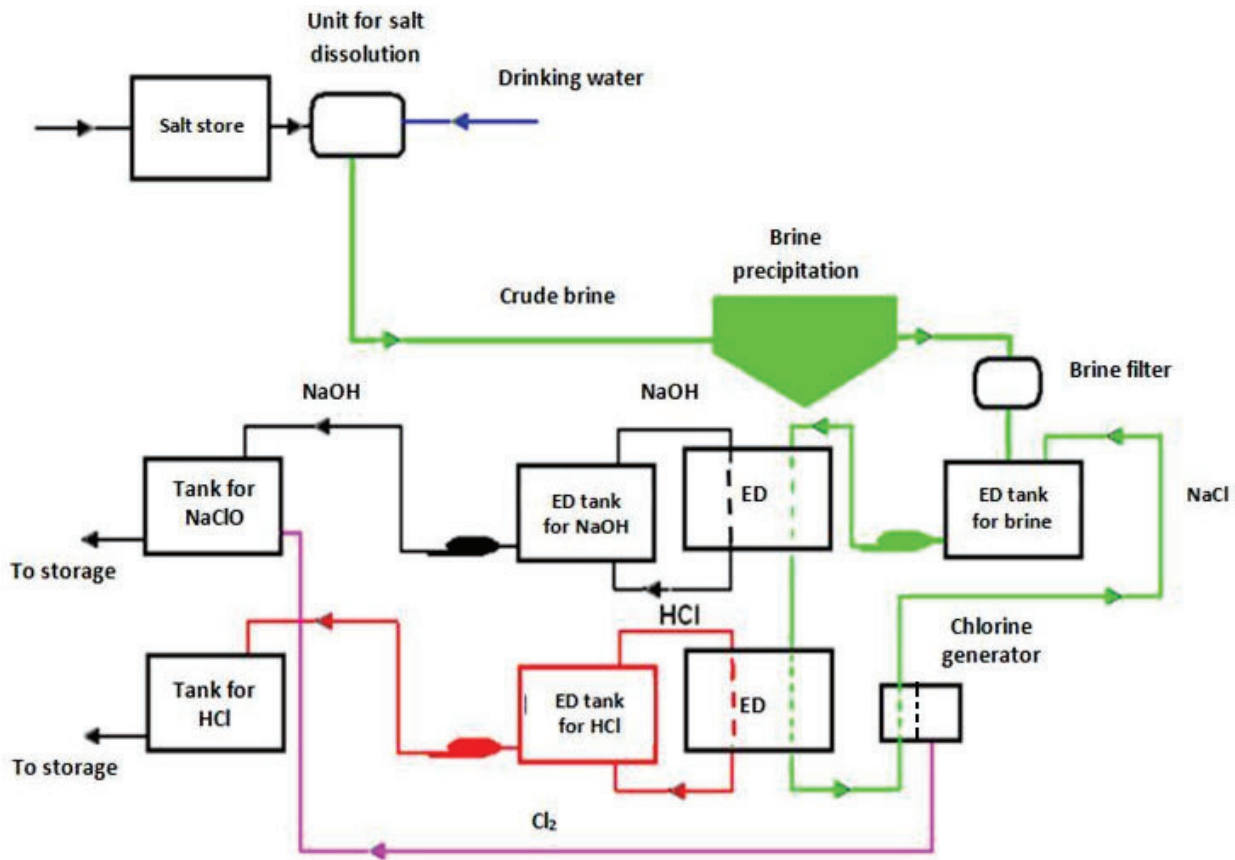


Рис. 2.2. Схема получения гипохлорита натрия с помощью электромембранной технологии

Технология производства гипохлорита натрия (NaClO) на месте основана на новой технологии электродиализа хлорида натрия. Сначала соль растворяется чистой водой в специальном реакторе, рассол направляется в реактор, где осаждаются нерастворенные примеси, и раствор дополнительно очищается с помощью фильтра, а затем поступает в специальный резервуар. Из этого бака раствор закачивается в электродиализатор и под действием электрического потенциала диссоциирует на ионы Na^+ и Cl^- , которые разделяются ионообменными мембранами, после чего образуется гидроксид натрия и хлорсодержащий газ. Гидроксид натрия накапливается в специальном баке и перекачивается в генератор NaClO. Газообразный хлор перемещается в другой (нижний) электродиализатор, где формируются соляная кислота и хлорид натрия. Хлор производится в специальном генераторе и перекачивается в бак для гипохлорита натрия, а полученная чистая соляная кислота хранится в баке для HCl для различных областей применения. Как известно, известный способ производства NaClO основан на смешивании раствора

NaOH с газообразным хлором. Однако предлагаемый новый метод позволяет производить дополнительно HCl. Согласно этой схеме, если необходимо получение соляной кислоты, то выключается источник питания генератора хлора и включается электродиализатор для производства HCl. В случае, когда нужно получить NaClO, выполняется противоположная операция, то есть выключается электродиализатор для производства HCl и включается генератор хлора.

На рис. 2.3 показана схема дальнейшей переработки и извлечения основных соединений железа, титана, кальция и кремния. Здесь осадок, образованный в реакторе С, переносится в перемешивающий реактор № 2, куда добавляют очищенную воду и серную кислоту. После обработки образуются титанилсульфат ($TiOSO_4$) и сульфат кальция (гипс). Последний вместе с диоксидом кремния отделяют для использования в качестве строительных материалов, в то время как титанилсульфат направляется на дальнейшую обработку с производством диоксида титана и серной кислоты (см. также рис. 2.4). Раствор сульфата железа из реактора № 2 через фильтр перемещается в систему электродиализаторов, где он концентрируется и может быть использован в качестве коммерческого продукта или превращен в оксид железа, а затем в металлическое железо.

Этот технологический процесс начинается с сушки гидроксидов металлов в печи и их прохождения через магнитный сепаратор, где извлекается магнетит (Fe_3O_4). Затем оставшаяся часть обрабатывается с помощью способа, представленного на рис. 2.4. Здесь раствор титанилсульфата подвергают процессу электродиализа с выделением серной кислоты и диоксида титана. Таким образом, достигается полное разделение основных полезных соединений.

Что касается остальной растворенной части красного шлама, содержащего в сумме примесные металлы (см. табл. 2.2), то они могут быть обработаны в другом блоке и получены отдельные элементы.

Как показано в табл. 2.3 – 2.6, состав полезных элементов в красном шламе значительно уменьшается после переработки, что означает, что большинство из них перешло в раствор.

Последующее разделение этих элементов в виде отдельных чистых металлов является предметом будущих исследований, но мы считаем необходимым описать возможный способ такой экстракции. Работы в этом направлении проводятся в различных организациях. Например, в работе [10] описан пирометаллургический метод, основанный на сокращении красного шлама путем плавки с получением шлака, богатого

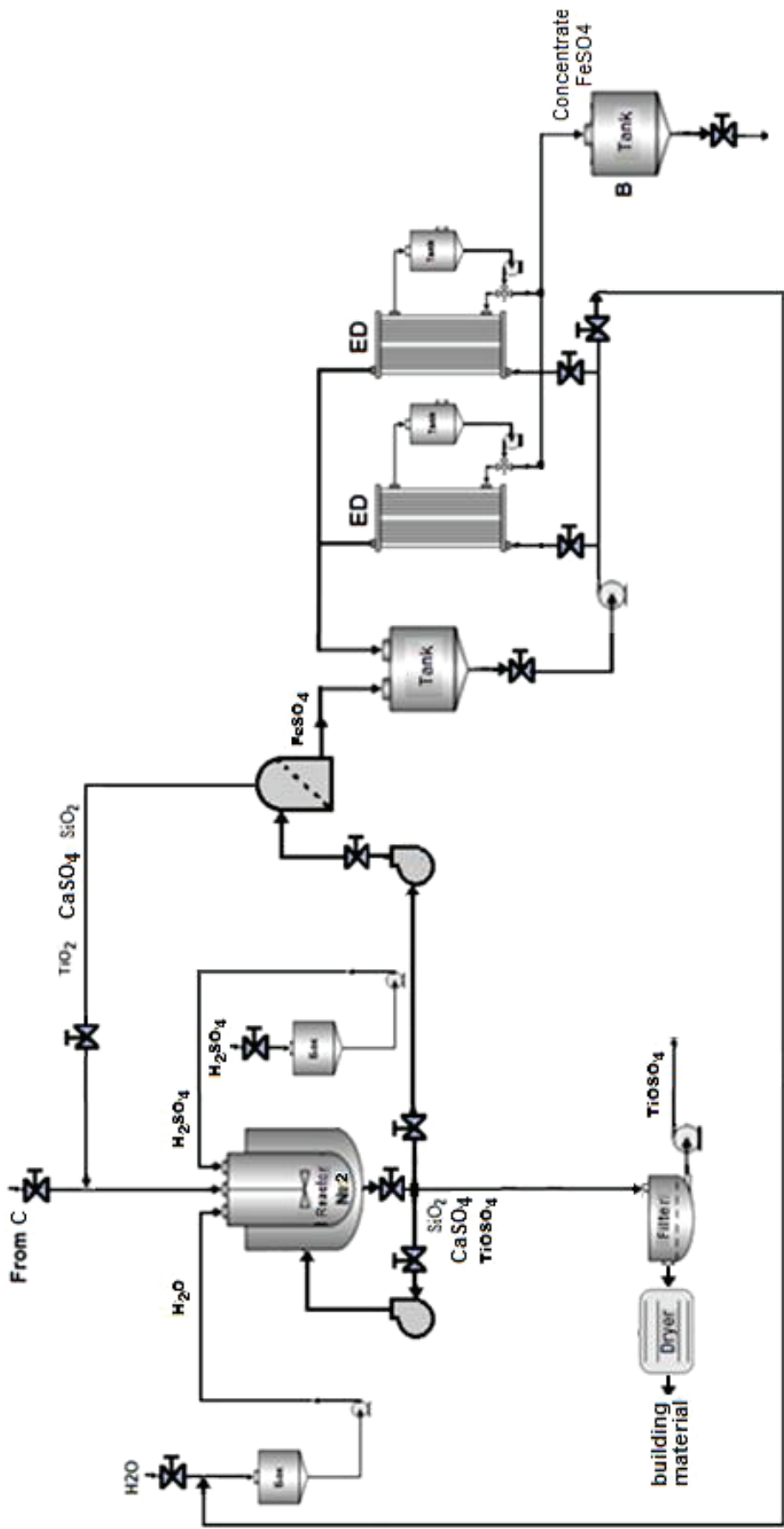


Рис. 2.3. Схема переработки соединений, полученных в процессе С

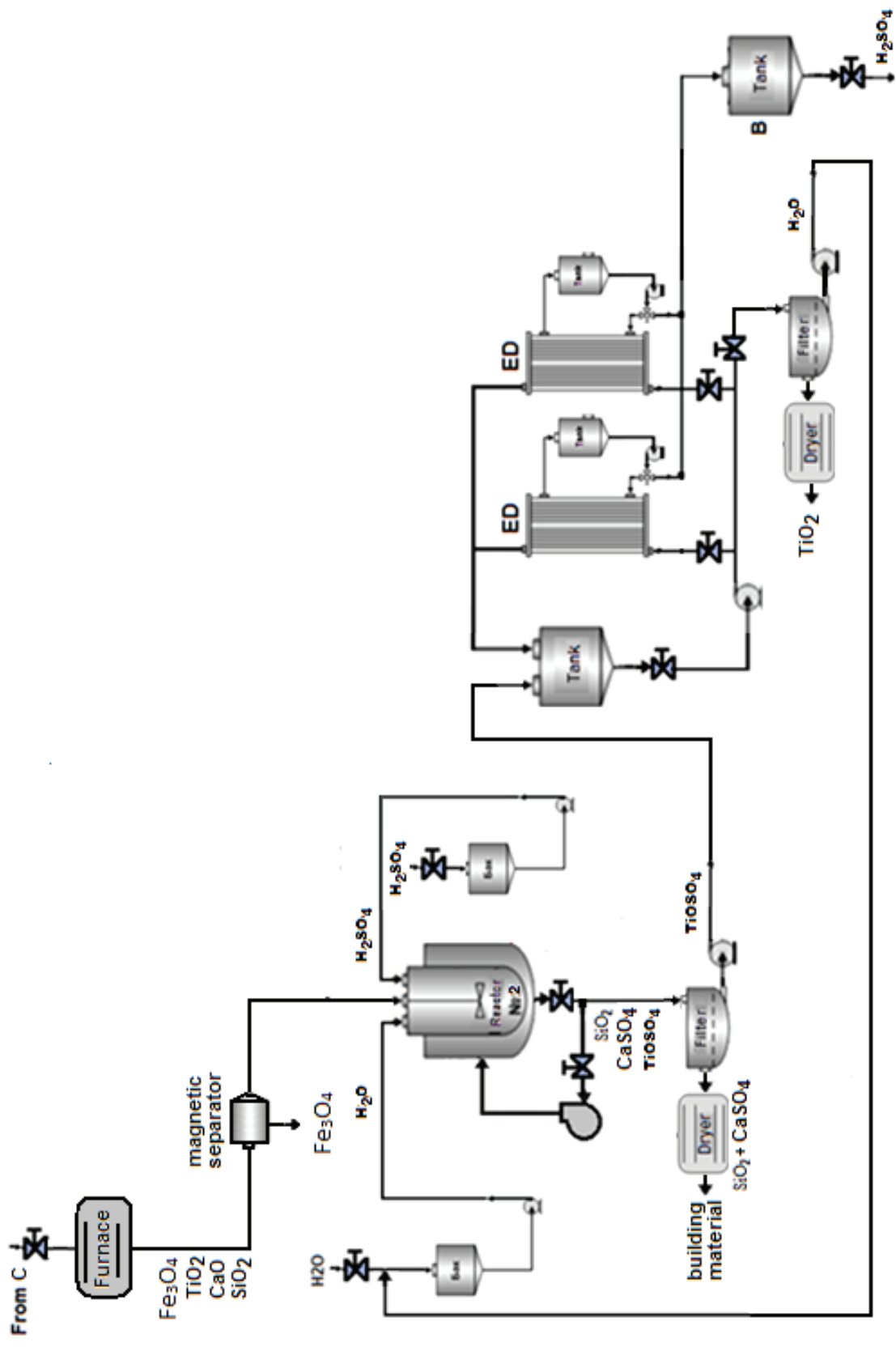


Рис. 2.4. Другая схема (вариант) переработки основных металлов, полученных в процессе С

ценными элементами, с последующим растворением шлама в соответствующих растворах. Затем происходит его плавка с разделением твердых и жидких фракций и сложные процессы охлаждения и рекристаллизации.

Другой подход к разделению РЗЭ на основе каскада центробежных экстракторов разработан ООО «ЛИТ» группы компаний «Скайград» (Москва) [11]. Подобные технологии извлечения скандия разрабатываются также в НИТУ МИСиС [12].

Нами предложен еще один способ разделения редких, редкоземельных и других ценных металлов с использованием мембранного электролиза на основе разности электрохимических потенциалов осаждения металлов [13].

В этом процессе, также на основе метода мембранного электролиза (электролиза и электродиализа), извлекаемые металлы под действием выбранного электрического потенциала будут отдельно осаждаться на катоде в виде покрытия или в виде порошка. Для каждого извлекаемого элемента в процессе циклирования предназначен специальный мембранный электролизер, и с помощью конкретного программного обеспечения к каждому электролизеру прикладывается соответствующий потенциал, определяемый стандартным потенциалом данного элемента. В этом случае все остальные электролизеры должны быть отключены. Если некоторые элементы не извлекаются в одном проходе, они будут разделены в следующем. Процесс циклирования продолжается до тех пор, пока не будут извлечены все элементы.

Таким образом, предлагаемая технология переработки красного шлама позволяет:

1. Получить ценные соединения металлов, содержащихся в красном шламе, такие, как Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Fe, $FeSO_4$, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, TiO_2 и другие.

2. Получить важные химические вещества, такие как $NaClO$, $NaOH$ и HCl , которые могут быть использованы в процессе переработки или в качестве вторичных коммерческих продуктов.

3. Извлечь ценные примесные редкие и редкоземельные элементы. В то же время экстрагировать отдельно и нейтрализовать токсичные элементы, которые могут содержаться в красном шламе, такие как As, Hg и т.д.

Технология является экономически выгодной и экологически безопасной, поскольку она осуществляется в режиме замкнутого цикла.

Список литературы

1. *Ritters S.K.* Making the most of red mud // *Chemical and Engineering News*. – 2014. – V. 92. – No. 8. – P. 33.
2. Информация на сайте: http://www.aluminiumleader.com/economics/how_aluminium_market_works.
3. *Pontikes Y. and Angelopoulos G.N.* Bauxite residue in Cement and cementitious materials // *Resourc. Conserv. Recycl.* – 2013. – V. 73. – P. 53.
4. *Biswas W.K. and Cooling D.J.* Sustainability Assessment of Red Sand™ as a substitute for Virgin Sand and Crushed Limestone // *J. Ind. Ecology*. – 2013. – V. 17. – No. 5. – P. 756.
5. *Schmitz C.* Red Mud Disposal in Handbook of aluminium recycling. – Vulkan-Verlag GmbH, 2006. – P. 18.
6. *Liu W., Yang J., Xiao B.* Review on treatment and utilization of bauxite residues in China // *Int. J. Miner. Process.* – 2009. – V. 93. – P. 220.
7. *Garg H. Yadav.* Study of Red Mud as an Alternative Building Material for Interlocking Block Manufacturing in Construction Industry // *Int. J. Mat. Sci. Engineer.* – 2015. – V. 3. – No. 4. – P. 295.
8. *Martoyan G.A., Karamyan G.G. and Vardan G.A.* New technology of extracting the amount of rare earth metals from the red mud, REES-2015 IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 112.
9. *Smith P.* Waste treatment: Aluminium future out of mud // *Resourceful*. – 2015. – No. 7. – P. 6.
10. *Голубев А.А. и Гудим Ю.А.* Способ пирометаллургической переработки красных шламов // Патент WO 2013070121 A1. – 2013.
11. *Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Галиева Ж.Н., Волобуев О.И., Солодовников А.С. и Ячменев А.А.* Организация производства РЗМ при комплексной переработке фосфогипса. Актуальные вопросы // Всероссийская конференция по редкоземельным материалам «Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России. РЗМ-2013». – Томск, 2013
12. Информация на сайте: http://strf.ru/material.aspx?CatalogId=222&d_no=88685#.VgJYtX3CaKI.
13. *Guiragossian Z.G., Martoyan G.A., Intsheyan S.G., Nalbandyan G.G., and Tonikyan S.G.* The extraction of heavy metals by means of a new electrolytic method // *Proc. of WM'04 Conf.* – Tucson, 2004. – P. 4304.