



Отделение физических наук

**Г.А. Вардан, А.С. Аверюшкин, М.М. Калугин,
Г.Г. Карамян, Г.А. Мартоян**

**Современные подходы к решению
проблем, связанных с утилизацией
красного шлама**

Москва 2017

УДК 67.08
ББК 32.85
С56

ISBN 978–5–906906–43–4

© Российская академия наук, 2017
© Г.А. Вардан, А.С. Аверюшкин,
М.М. Калугин, Г.Г. Карамян,
Г.А. Маргоян, 2017

Современные подходы к решению проблем, связанных с утилизацией красного шлама

Г.А. Вардан¹, А.С. Аверюшкин², М.М. Калугин³,

Г.Г. Карамян¹, Г.А. Мартоян¹

¹ООО НПО «Экоатом», РА, г. Ереван

²ФИАН, РФ, г. Москва

³НПЦ «Политехнологии» РФ, г. Сосновый Бор

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], уже в ближайшем будущем количества отходов в виде красного шлама приблизится к 120 млн тонн. 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 требует 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. тонн 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]. Немецкими специалистами разработаны способы изготовления строительных материалов на основе красного шлама и кремнеземистых материалов. В первом способе красный шлам смешивают с активированным в вибромельнице песком, обожженной известью и 50 %-ным раствором натриевой щелочи. Полученная смесь обжигается в течение 30 минут при температуре 350°C. Прочность получаемого материала на сжатие 36-45 МПа. По второму способу красный

шлам смешивают с активированным диоксидом кремния и соединениями щелочноземельных металлов, затем изделия формуют и обжигают. Будучи обожженным при температуре 1260-1310°C, он образует прочные плотные заполнители за счет, главным образом, содержащихся в нем оксидов железа. Прочность при сжатии, изгибе и растяжении в 28-суточном возрасте бетонов на этих заполнителях равна соответственно 31,1; 4,5; 3 МПа при прочности контрольных бетонов на речном песке 26,8; 4,3; 2,8 МПа [14]. 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 электро-мембранной технологии для переработки красного шлама с извлечением 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. 1 и 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 желательно превратить его в источник цен-

ного 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.

Содержание редких и редкоземельных элементов приведено в табл. 3 и 4.

Табл. 1. Химический состав красного шлама с Уральского завода, вес%.

Fe_2O_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2	S	P_2O_5	Na_2O
40–55	8–11	5–15	14–16	0,5–1,4	2–5	до 2	0,2–0,5	до 2

Табл. 2. Химический состав красного шлама из Иранского завода, вес%.

Fe_2O_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2	S	P_2O_5	Na_2O
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

Табл. 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

Современные подходы к решению проблем, связанных с утилизацией красного шлама

Табл. 4. Состав примесных элементов в красном шламе Иранского завода.

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

Видно, что кроме основных элементов красный шлак 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 электро-диализаторов), сушилок и других необходимых компонентов. Основной принцип технологии основан на выщелачивании красного шлама сильным окислителем – гипохлоритом натрия.

В результате проведенных исследований нам удалось успешно выщелочить красный шлак и разделить растворенную и нерастворенную части. 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. 5 и 6). Нерастворимая часть была переработана с помощью комплексных схем (см. рис. 2 – 5).

Как показано в табл. 5 и 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.1. Количество элементов и их параметры выбраны таким образом, чтобы обеспечить продуктивность переработки красного шлама в количестве 5 т/ч.

Табл. 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

Табл. 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. 1, процесс переработки начинается с заполнения реактора с мешалкой № 1 красным шламом, а также чистой водой и расчетным 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. 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. 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 направля-

Современные подходы к решению проблем, связанных с утилизацией красного шлама

ется 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.

Схема, представляющая производство гипохлорита натрия, показана на рис. 2.

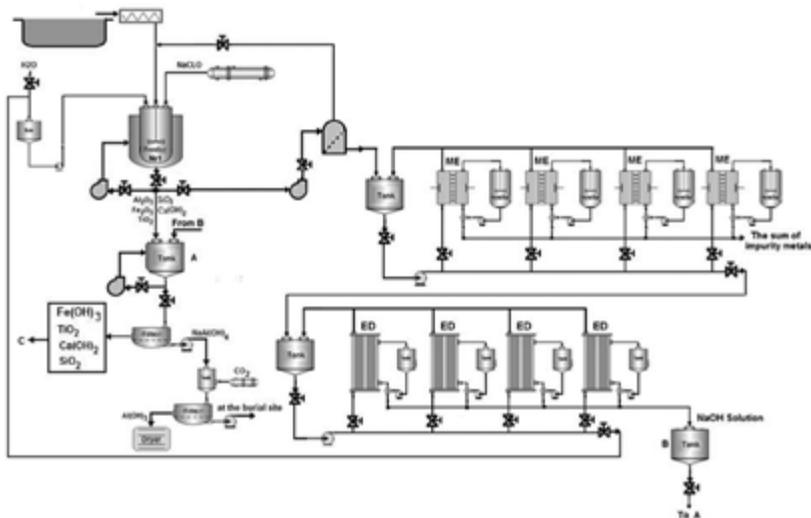


Рис. 1. Общая схема переработки красного шлама.

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 филь-

На рис. 3 показана схема дальнейшей переработки и извлечения основных соединений железа, титана, кальция и кремния. Здесь осадок, образованный в реакторе С, переносится в перемешиваемый реактор № 2, куда добавляют очищенную воду и серную кислоту. После обработки образуются титанисульфат (TiOSO_4) и сульфат кальция (гипс). Последний вместе с диоксидом кремния отделяют для использования в качестве строительных материалов, в то время как титанисульфат направляется на дальнейшую обработку с производством диоксида титана и серной кислоты (см. также рис. 4). Раствор сульфата железа из реактора №2 через фильтр перемещается в систему электролизаторов, где он концентрируется и может быть использован в качестве коммерческого продукта или превращен в оксид железа, а затем в металлическое железо.

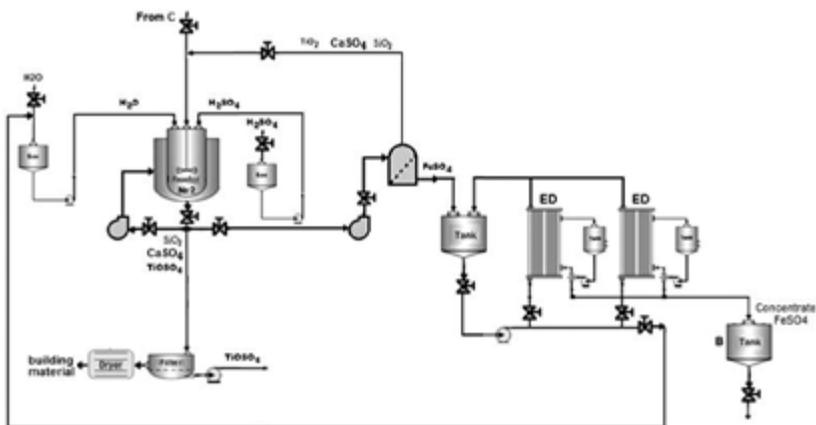


Рис. 3. Схема переработки соединений, полученных в процессе С.

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. 4. Здесь раствор титанисульфата подвергают процессу электролиза с выделением серной кислоты и диоксида титана. Таким образом, достигается полное разделение основных полезных соединений.

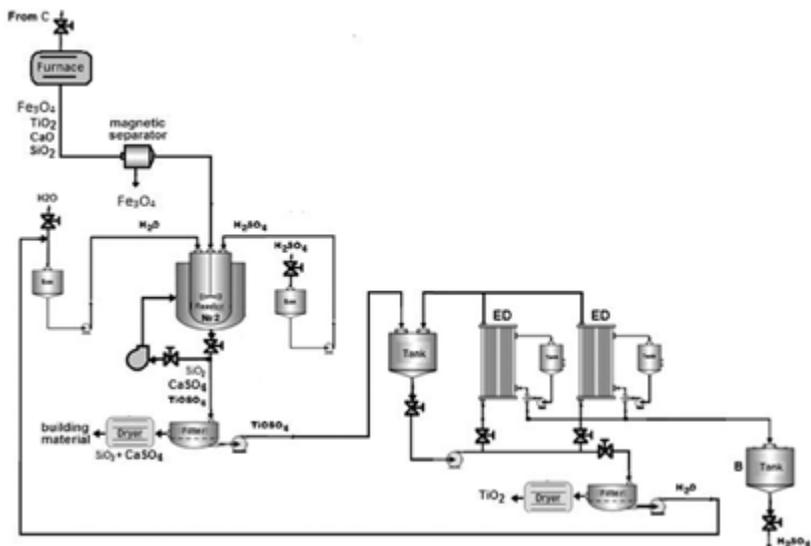


Рис. 4. Другая схема (вариант) переработки основных металлов, полученных в процессе С.

Что касается остальной растворенной части красного шлама, содержащего в сумме примесные металлы (см. табл. 2), то она может быть обработана в другом блоке, где будут получены отдельные элементы.

Как показано в табл. 3 – 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 шлага, богатого ценными элементами, с последующим растворением шлага в соответствующих растворах. Затем происходит его плавка с разделением твердых фракций от жидких 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. Схема разделения отдельных элементов методом электродиализа по их электрохимическому потенциалу приведена в рис. 5.

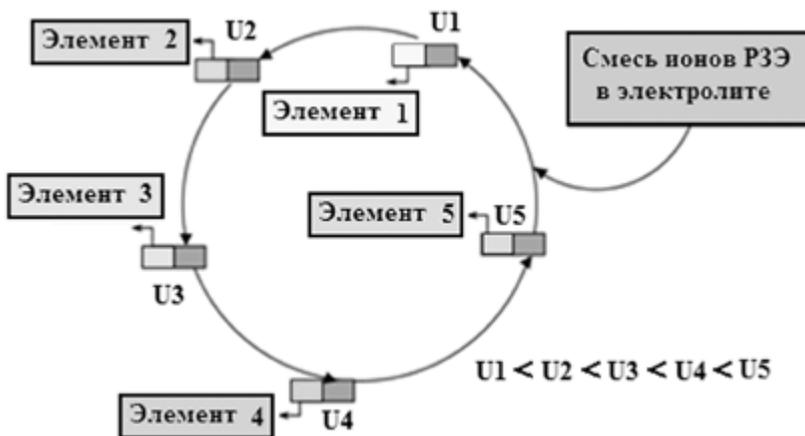


Рис. 5. Процесс избирательного извлечения РЗ металлов из суммарного концентрата.

Таким образом, предлагаемая технология переработки красного шлама позволяет:

1. Выделить и получить такие соединения металлов, из красного шлама, как Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Fe , FeSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 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 cementious mate-rials // *Resourc. Conserv. Recycl.* – 2013. v. 73, p. 53.
4. *Biswas W.K. and Cooling D.J.* Sustainability Assessment of Red Sand™ as a sub-stitute 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 Interlock-ing Block Manufacturing in Construction Industry // *Int. J. Mat. Sci. Engineer.* – 2015. v. 3, No. 4, p. 295.
8. *Martoyan G.A., Karamyany 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.
14. Корнеев В.И., Сусс А.Г. Красный шлам – свойства, складирование, применение. – М.: Металлургия, 1991, 144 с.

Отделение физических наук

Г.А. Вардан, А.С. Аверюшкин, М.М. Калугин,
Г.Г. Карамян, Г.А. Мартоян

**Современные подходы к решению проблем,
связанных с утилизацией красного шлама**

Формат 60 x 84/16
Гарнитура Таймс
Усл. печ. л. 0,93. Усл. изд. л. 0,4
Тираж 20 экз.

Издатель – Российская академия наук

Подготовлено к печати
Управлением научно-издательской деятельности РАН

Отпечатано на оборудовании Управления делами РАН

Издано в авторской редакции

Издается в соответствии с распоряжением
президиума Российской академии наук
от 24 октября 2017 г. №10106-765,
распространяется бесплатно.