

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

УДК 669.7.018.672

Комплексное использование
минерального сырья. № 4. 2016.

Н. К. АХМАДИЕВА^{1}, Р. А. АБДУЛВАЛИЕВ¹, АТА АКЧИЛР,
С. В. ГЛАДЫШЕВ¹, Е. И. КУЛЬДЕЕВ¹*

¹*Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан, *naz-ank@inbox.ru*

²*Университет Сулеймана Демиреля, Испарта, Турция*

КРАСНЫЙ ШЛАМ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. ОБЗОР

Резюме: Красный шлам является токсичным, высокощелочным отходом глиноземного производства переработки бокситов по способу Байера. В то же время, красные шламы содержат полезные компоненты, в том числе редкоземельные элементы (РЗЭ) и могут быть использованы как комплексное сырье. РЗЭ и их соединения обладают поразительным разнообразием физико-химических свойств, что и предопределяет обширные области их применения. Во всем мире растут масштабы производства и потребления редкоземельных элементов, даже Япония, практически не имеющая сырьевых источников, является одним из основных их производителей и потребителей. В связи с растущим дефицитом редкоземельных элементов в мире, представляет интерес поиск новых источников сырья. В мировой практике предложено множество способов переработки красного шлама. В данной работе представлен обзор кислотных методов переработки красного шлама. Анализ результатов исследований показывает, что при кислотном вскрытии красных шламов можно почти полностью извлечь редкоземельные элементы в раствор. При извлечении редкоземельных элементов из полученных растворов выщелачивания применяют различные отдельные методы и их комбинации. Выбор метода выделения редкоземельных элементов из раствора определяется формой его существования. Тем не менее, сравнительно малые концентрации редкоземельных элементов в растворах и значительное количество примесей удорожает получение товарных продуктов. Для обеспечения экономической эффективности получения РЗЭ из растворов выщелачивания красного шлама необходимо либо повысить их содержание в несколько раз, либо осуществлять комплексную переработку с извлечением щелочи, алюминия, железа, титана и других полезных компонентов.

Ключевые слова: красный шлам, отход глиноземного производства, редкоземельные элементы, кислотное выщелачивание

Введение. Красный шлам – техногенный остаток, который образуется при извлечении глинозема из бокситовых руд. Он приобретает красный цвет из-за большого количества железных минералов в виде гематита в его составе, или желто-красный из-за большого количества гетита. Объемы получаемого красного шлама растут очень быстро, и увеличиваются примерно на 100 млн. тонн ежегодно.

Среднее значение рН красного шлама $11,3 \pm 1,0$. Высокощелочной красный шлам представляет опасность для окружающей среды. Также вред наносит неправильная утилизация красного шлама. Есть несколько способов захоронения красного шлама - в море, в отстойниках и «сухое» складирование. Япония в 2005 году подписала соглашение о том, что с 2015 года не будет проводить захоронение красного шлама в море. До этого Япония ежегодно выбрасывала в море в общей сложности по 1 миллиону тонн красного шлама [1]. При захоронении в отстойниках, растворимые компоненты красного шлама с дождевыми и талыми водами

попадают в водоемы, реки, озера, подземные воды и приводят к гибели растительности.

Постоянное накопление красного шлама несет нагрузку на хранилища, которые занимают большие площади и несут экологическую угрозу на близлежащие населенные пункты. В Венгрии 4 октября 2010 года произошла крупная авария. В результате разрушения резервуара более 1 миллиона кубометров красного шлама, прорвав плотину, залили 3-метровым потоком близлежащие города и реки. Погибло 10 человек и более 120 получили химические ожоги [2].

С другой стороны, красные шламы содержат полезные компоненты, в том числе РЗЭ и могут быть использованы как комплексное сырье. Однако, в настоящее время при переработке бокситов с красным шламом теряются около 10 % глинозема, а также практически все железо, редкие металлы и РЗЭ, такие как галлий (60-80 г/т), иттрий (60-150 г/т) и скандий (60-120 г/т) [10]. Поэтому вопросу извлечения РЗЭ из красного шлама уделяют много внимания.

РЗЭ имеют широкую область применения, используются во многих новых электронных устройствах: таких как мобильные телефоны, экраны, высокоёмкие батареи, постоянные магниты для ветроэлектрических станций и т.д. Скандий используют в основном для изготовления линз и призм, используемых в кино- и фотоаппаратуре, а также для астрономических целей. Иттрий используют для изготовления светодиодов, электронно-лучевых трубок, керамики, компьютерных мониторов, датчиков температуры; лантан для батарей электроавтомобилей и ноутбуков, также для высокотехнологических цифровых камер, видеокамер, рентгеновской пленки, лазеров; церий для изготовления катализаторов, металлических сплавов, оптического стекла, кремниевых микропроцессоров; празеодим – пигментов, фотографических фильтров, сигнальных линз в аэропортах; неодим для высокомошных магнитов для ноутбуков, тулий – высокомошных магнитов для ноутбуков, лазеров; самарий – высокотемпературных магнитов; лютеций – рентгеновского фосфора, диспрозий – высокомошных магнитов, лазеров; тербий – люминофоров на мониторы [11].

Мировое потребление РЗЭ в 2011 году составило более 100 000 т и ожидается, что к 2020 году потребление РЗЭ увеличится вдвое при ежегодном увеличении от 4 до 9 %, а потребление ниодима и диспрозия увеличится на 700 % и 2600 % соответственно в последующие 25 лет. [12].

Самым дорогим редкоземельным элементом является скандий. Оксид скандия чистой 99,9 % стоит 4200 дол. за 1 кг, а стоимость 1 кг металлического скандия - 15000 дол. США, тербия металлического - 550 дол. США, диспрозия металлического чистотой 99,5 % – 350 дол. США, оксида европия чистотой 99,99 % – 150 дол. США, празеодима металлического 85 дол. США, иттрий чистотой 99-99,9 % стоит в среднем 35 дол. США за кг, лантан, самарий и церий – 7 дол. США за кг, [13, 14].

В настоящее время Китай контролирует 97 % производства РЗЭ [15]. Япония и страны Евросоюза не имеют на своей территории руд РЗЭ и они ищут источники вторичного сырья для извлечения легких и тяжелых РЗЭ [16]. Таковыми являются отходы металлургических производств, например

фосфогипса, красный шлам, различные шлаки, золы сжигания углей.

Основные способы переработки красного шлама. В зависимости от состава перерабатываемых бокситов, основными элементами красного шлама являются 14–45 % Fe, 5–14 % Al, 1–9 % Si, 1–6 % Na и 2–12 % Ti [3], в нем так же присутствуют РЗЭ, количество которых составляет 500-1700 г/т РЗЭ (таблица 1).

Таблица 1 - Химический состав красного шлама в различных странах, %

Страна Пред- приятие	Содержание										Литература
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V	La	Ce	Nd	Sc	Y	
«Lanjigarh alumina refinery» (Индия)	19,87	10,23	37,03	11,98	0,68	0,007	0,011	0,0005	0,005	0,001	[4]
«Agios Nikolaos Plant» (Греция)	23,6	10,2	44,6	5,7		0,011	0,0368	0,00986	0,0121	0,00757	[5]
«Ajikai Timfoldgyar Zrt» (Венгрия)	17	10	41	9	0,073	0,0114	0,0368	0,0099	0,0054	0,0068	[6]
«Shan-dong Aluminum Company, CHALCO» (Китай)	21	19,7	31,4	1,96							[7]
АО «Алюминий Казахстана» (Казахстан)	23,2	20,9	27,5		0,55	0,0108	0,026	0,0056		0,002	[27]
«Seydisehir Aluminium Plant» (Турция)	20,4	18,7	36,79	5,54		0,027	0,054	0,017	0,0074	0,015	[8]
«Australian Aluminium Council» (Австралия)	21,5	11,35	40,57	7,5	0,073				0,0054	0,0068	[9]
ОАО «УАЗ» (Россия)	15,16	9,2	53,7	3,31	0,018	0,02	0,043	0,016	0,008	0,019	[21]

Минералогический состав красного шлама состоит из недовыщелоченного оксида алюминия (бемит, диаспор), железистых минералов (гематит, гетит, лимонит), почти полностью или частично оставшихся без изменения рутила, анатаза, пирита, кальцита, доломита, а также новых, образовавшихся в процессе Байера, фаз – содалита и гиббсита.

Много работ было посвящено вопросу получения РЗЭ из красного шлама. Для извлечения редкоземельных элементов проводят непосредственное вскрытие различными минеральными кислотами (соляной, серной, азотной и др.) (таблица 2).

В работе [9] выщелачивали красный шлам состава, приведенного в таблице 1, слабыми серной, соляной и азотной кислотами. Наилучшие результаты показала серная кислота. При условиях концентрации кислоты 1,0 М, температуры 50 °С, продолжительности 120 мин, отношения Т:Ж=1:10 и дальнейшей селективной экстракцией извлечение скандия получено 99 %.

Таблица 2 - Извлечение РЗЭ из красного шлама минеральными кислотами

Реагент	Концентрация реагента, М	Ж:Т, %	Продолжительность, мин	Температура, °С	Извлечение, %	Литература
H ₂ SO ₄	0,5	50	1440	25	Y 77; Yb 52; La 28	[17]
H ₂ SO ₄	7	100	60	35	Ce 99,9	[4]
H ₂ SO ₄	3	100	60	35	La 99,9	[4]
H ₂ SO ₄	0,5	20	120	23	Sc 83,8; Fe 2,2	[9]
HCl	0,5	50	1440	25	Sc 80; Y 96; Yb 70; Er 60; Dy 52; Nd 52	[17]
HCl	6	4	60	50	Sc 80 %	[5]
HCl	5,5	10	100	70	РЗЭ 95,16	[18]
HCl	0,5	20	120	23	Sc 80,7; Fe 1,8	[9]
HNO ₃	0,5	50	1440	25	Sc 68; Y 79; Yb 60; Nd 55; Sm 57; Eu 50	[17]
HNO ₃	0,5	20	120	23	Sc 80,2; Fe 0,4	[9]
HNO ₃	0,6			23	70 Sc и РЗЭ (только 2 % Fe)	[19]
HNO ₃	0,6			23		[20]
NH ₄ HSO ₄	5	14	60	темп. кипения	Ce 85,1; La 95,7; Sc 71,0; Y 86,5; Nd 72,3	[21]
NH ₄ HSO ₄	0,5	14	60	темп. кипения	Ce 27,5; La 38,2; Sc 42,7; Y 64,1; Nd 36,1	[21]

В работе [4] исследовано влияние температуры (25-100 °С), концентрации серной кислоты (1-7М), отношения Т:Ж (5-50 г/дм³) на извлечение РЗЭ при вскрытии красного шлама следующего состава, %: Al₂O₃ 19,87; SiO₂ 10,23; Fe₂O₃ 37,03; TiO₂ 11,98; Sc 0,005; La 0,007; Y 0,001; Nd 0,0005. Максимальное извлечение лантана (99,9 %) было достигнуто при выщелачивании красного шлама серной кислотой концентрацией 3 М при комнат-

ной температуре, отношении Т:Ж=1:10, в течение 1 ч. При повышении температуры, при тех же условиях, извлечение лантана снизилось до 37 %. Максимальное извлечение церия (99,99 %) достигнуто при той же концентрации серной кислоты и температуры 75 °С. При тех же условиях, но при понижении температуры до комнатной, извлечение церия снижается до 44 %.

В [17] при выщелачивании красного шлама серной кислотой концентрации 0,5 М, Ж:Т=20, продолжительности 120 мин. и при комнатной температуре получили извлечение РЗЭ 50-96 %. Извлечение скандия составило 83,8 %, тогда как извлечение железа составило только 2,2 %

Для определения оптимальных параметров выщелачивания красного шлама раствором соляной кислоты варьировали концентрацию HCl от 0,5 до 6 М [17, 5, 18]. В [5] провели ряд опытов по переработке красного шлама водой, азотной, серной, соляной, уксусной, лимонной кислотами. Пришли к выводу, что выщелачивание красного шлама водой не позволяет извлечь РЗЭ. При выщелачивании слабоконцентрированными органическими и минеральными кислотами извлечение РЗЭ было одинаковое, за исключением лимонной и уксусной кислоты, в которых извлечение РЗЭ было ниже. Наилучшие результаты показала соляная кислота, но при этом было высокое извлечение железа в раствор (около 60 %). Около 70-80 % РЗЭ извлеклось в раствор при выщелачивании соляной кислотой концентрацией 6 М, при комнатной температуре и продолжительности 24 ч. При концентрации соляной кислоты 25 % и температуре выщелачивания 100 °С извлекается 90 % РЗЭ, однако одновременно в раствор переходят практически все железо, глинозем и титан, концентрация которых в 500-3000 раз превышает содержание скандия в растворе. Таким образом, получено, что снижение температуры выщелачивания и концентрации соляной кислоты значительно снижает извлечение железа, однако также уменьшается и извлечение РЗЭ.

При выщелачивании слабо концентрированной азотной кислотой 0,6 М, при комнатной температуре извлечение скандия и РЗЭ составляет 70 %, а железа только 2 %. Однако даже такое количество железа является очень большим по сравнению с РЗЭ, которые далее извлекали из раствора экстракцией [19].

Авторы [22] предложили способ извлечения скандия из красных шламов, позволяющий отделить скандий от иттрия. Для этого красный шлам выщелачивают 25-30 % азотной кислотой, дози-

руемой в количестве 90-100 % от стехеометрически необходимого для связывания всех компонентов шлама при температуре 85-95 °С. Выделение скандия из раствора ведут экстракцией 7-10 % раствором триалкилфосфатоксида в керосине при соотношении объемов органической и водной фаз 1-2:3 и кислотности 0,5-1,5 моль/дм³ HNO₃.

На основании детального исследования взаимодействия компонентов красного шлама с азотной кислотой установлено, что растворение соединений железа и титана в азотной кислоте имеет сложный характер. В определенном интервале концентрации (0,5-1,5 н HNO₃) эти соединения практически не переходят в раствор. Содержание их в жидкой фазе составляет до 0,1 г/дм³. С повышением концентрации кислоты содержание железа и титана в растворах резко увеличивается. Таким образом, применение для вскрытия красного шлама 1-1,5 н азотной кислоты позволяет получать растворы, практически не содержащие железа и титана, и обогащенный этими элементами твердый продукт (Fe₂O₃ – 70-75 %, TiO₂ – 7,0-7,5 %). Рентгенофазовый анализ красного шлама и остатка показал, что в предложенных условиях содержащиеся в шламе гидроалюмосиликаты натрия растворяются полностью, а гематит, бемит и минералы титана остаются в твердом продукте. В раствор переходит 45-55 % скандия и РЗЭ, около половины алюминия, почти весь кальций и кремний. При выпаривании раствора после азотнокислотного выщелачивания красного шлама получен осадок, который содержал г/т: Sc - 110; Y - 220; La – 546; Ce – 1300; Pr – 130; Nd – 400; Sm – 7,2; Gd – 100. В растворах выщелачивания присутствует Al₂O₃ 10 г/дм³, в виде Al³⁺; SiO₂ – 8 г/дм³ в виде Si(OH)₄ или Si(OH)₆²⁻; также Ti³⁺, Ca²⁺, Na⁺, Fe³⁺, галогениды и ионы разных редких металлов.

При выдержке раствора в течение 2 суток из него выпадает осадок желатиноподобной массы, которая легко фильтруется, ее состав, %: SiO₂ – 33; Al₂O₃ – 7,7; Na₂O – 6,8; в ней содержится почти весь кремнезем раствора и 50-65 % РЗЭ. Установлено, что экстракция РЗЭ из растворов азотнокислотного выщелачивания красных шламов экономически невыгодно вследствие большого объема растворов, в которых они находились в очень малой концентрации. Более предпочтительным оказалось использование ионообменных процессов [23].

Проводились исследования по выщелачиванию красного шлама гидросульфатом аммония при различных концентрациях [21]. При выщелачивании средне (8,45 %) и высококонцентрированным (58,7 %) гидросульфатом аммония, в раствор од-

новременно с редкоземельными элементами переходят основные элементы красного шлама. При Т:Ж=1:14, продолжительности 60 мин., концентрации реагента 58,7 % и при температуре кипения извлечение составило, %: лантана 95,7, неодима 72,3, скандия 71, а иттрия 86,5. Однако вместе с РЗЭ в раствор также извлеклись железо 60,25 и кальций 78,61 %.

Таким образом, при кислотном выщелачивании (соляной, серной или азотной) красных шламов можно достаточно полно извлечь РЗЭ в раствор, который затем перерабатывается на чистые соединения РЗЭ с использованием известных приемов. Однако, сравнительно малые концентрации РЗЭ в растворах и присутствие значительных количеств примесей, близких по химическим свойствам к РЗЭ, значительно удорожают получение товарных продуктов. Для обеспечения экономической эффективности процесса получения РЗЭ из красных шламов необходимо повысить их содержание в несколько раз.

Для удаления железа до выщелачивания, используются методы предварительной обработки красного шлама при высокой температуре. Красный шлак смешивают с серной кислотой при соотношении серной кислоты и красного шлама 1:1 и сушат при 105 °С в течение 12 часов. Сульфатизированный высушенный образец измельчают до размера частиц <500μm и обжигают при 700 °С. Далее обожженный кек выщелачивают водой при комнатной температуре без перемешивания 7 дней. В результате этих операций, извлечение железа в раствор <1 % мас., титана <1 % мас. и алюминия < 20 % мас. Общее извлечение иттрия, лантана, церия, неодима и диспрозия составило 85-95 %. [24].

Сульфатизацию проводят и при более низких температурах [28]. Для этого после смешения красного шлама и серной кислоты при соотношении 1:1, шихту обжигают при 250 °С. В этих условиях проходит полный переход скандия и РЗЭ в водрастворимое состояние и далее его выщелачивают водой или слабым раствором соляной кислоты. При этом, вместе с РЗЭ переходит большая часть железа, алюминия и титана, а основная масса кальция и кремния остается в твердой фазе.

В работе [25] авторы смешали красный шлак с графитовым порошком высокой чистоты (99.5 % Superior Graphite Co.) и волластанитом (Sibelco Specialty Minerals) (CaO—51.2% и SiO₂—46.4%) и гранулировали. Гранулы (20 % волластанит, 5 % графит) нагрели до 1500 °С и выдержали при данной температуре 1 ч. После нагревания

остудили до комнатной температуры. Для выщелачивания использовали серную, азотную и соляную кислоты. Почти весь скандий, большая часть РЗЭ и 70 % титана выщелачивали, используя HCl, и HNO₃ при температуре 90 °С. Селективное извлечение скандия выше при выщелачивании раствором H₂SO₄.

Известны работы по биовыщелачиванию [26]. Для красного шлама используют гетеротрофные бактерии. Гетеротрофные бактерии имеют несколько преимуществ над автотрофными, во-первых, то, что они выживают в высокощелочной среде, во-вторых они выделяют метаболиты, как органические кислоты, аминокислоты и протеины для образования комплексов с токсичными металлами.

Возможность выделения РЗЭ из растворов и механизм процесса во многом зависят от его состояния в водных растворах. Поэтому выбор метода выделения определяется формами существования этого элемента в растворах.

Для выделения РЗЭ из раствора можно использовать несколько принципиально различных методов: осаждение в виде малорастворимого соединения, ионообменные способы, экстракцию органическими растворителями. Ни один из перечисленных методов не является предпочтительным и специфическим для РЗЭ, получить их можно лишь комбинируя и сочетая ряд методов.

Методы осаждения целесообразно применять для первичного концентрирования, так как они просты и в большинстве случаев дают возможность достаточно полно выделить РЗЭ из растворов.

Авторам [10] удалось извлечь до 50 % скандия, большую часть урана и тория из сернокислого раствора красного шлама. Осаждение скандия достигли путем добавления избыточной концентрации NaOH до 20-30 г/дм³. Очистка от титана проводится термогидролизом, при этом содержание титана уменьшается в десятки раз. Содержание титана в осадке достигает 35-40 %.

Для извлечения РЗЭ из растворов и получения чистых соединений скандия могут быть использованы ионообменные методы. Основными факторами, определяющими ионообменное поведение РЗЭ в слабокислых растворах (рН 2-5), является гидролиз ионов РЗЭ и его комплексообразование с ионитом. В сильноокислых растворах (рН 0.1-10 моль/дм³ по кислоте) процесс характеризуется комплексообразованием с анионами кислоты и ионогенными группами.

Проведены работы по извлечению РЗЭ из рас-

творов с содержанием РЗЭ 230 мг/дм³, 30 мг/дм³ Al, 32,3 мг/дм³ Fe(II) и 75,0 мг/дм³ SO₄²⁻ осажждением ионами фосфатов. При 70 °С, рН 4 и молярном отношении $n_{\text{REE}}/n_{\text{PO}_4}$ получено извлечение РЗЭ больше 95 % [12].

В органической системе, содержащей 0,05М D2ЕНРА и 0,05М TBP в Shellsol D70 при отношении О/В=5, рН 0,25, 40 °С извлекается 99 % скандия без соосаждения железа и алюминия. Осадок, содержащий скандий, может быть отмыт от системы D2ЕНРА/TBP раствором 5М NaOH с извлечением Sc(OH)₃ [9].

Выводы. Красные шламы являются ценным комплексным минеральным сырьем для извлечения РЗЭ:

- при кислотном выщелачивании красных шламов возможно почти полное извлечение РЗЭ в раствор;
- выбор метода выделения редкоземельных элементов из растворов выщелачивания определяется формой их существования;
- малые концентрации редкоземельных элементов в растворах выщелачивания и значительное количество примесей удорожают получение товарной продукции.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Power G., Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices // Hydrometallurgy. – 2011. - № 108. - P. 33-45
- 2 Marshal T. Hungarian red mud spill did little long-term damage [Электрон. ресурс]. 2014. – URL: <http://planetearth.nerc.ac.uk/news/story.aspx?id=1767&cookieConsent=A> (дата обращения 14.04.2016)
- 3 Liu Y., Naidu R. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals // Waste Management. – 2014. - № 34. - P. 2662-2673
- 4 Abhilash, Sinha S., Sinha M.K., Pandey B.D. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud // Mineral Processing. – 2014. - № 127. - P. 70-73
- 5 Borra C.R., Pontikes Y., Binnemans K., Gerven T.V. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). // Minerals Engineering. - 2015. - №76. - P. 20-27
- 6 Ujaczki E., Zimmerman Y-S., Feigl V., Lenz M. Recovery of rare earth elements from Hungarian red mud with combined acid leaching and liquid-liquid extraction // Bauxite residue valorization and best practices conference: Proceedings., Leuven, Belgium, 2015. - P.1-7
- 7 Liu W., Sun S., Zhang L., Jahnshahi S., Yang J. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda- lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe // Mineral Engineering. - 2012. - № 39. -P. 219-218
- 8 Abdulvaliyev R.A., Akcil A., Gladyshev S.V., Tastanov E.A., Beisembekova K.O., Akhmediyeva N.K., Devci H. Gallium and vanadium extraction from red mud of Turkish alumina refinery plant: Hydrogarnet process // Hydrometallurgy. – 2015. - №157. - P. 72-77
- 9 Wang W., Pranolo Y., Cheng C.Y. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2ЕНРА // Separation and purification technology. - 2013. -№ 108. - P. 96-102

10 Smirnov D.I., Molchanova T.V. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production // *Hydrometallurgy*. – 1997. – №45. – P. 249-259

11 Massari S., Marcello R. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies // *Resources Policy*. – 2013. – № 38. – P. 36-43

12 Beltrami D., Deblonde G. J.-P., Belair S., Weigel V. Recovery of yttrium and lanthanides from sulfate solutions with high concentration of iron and low rare earth content // *Hydrometallurgy*. – 2015. – №157. – P. 356-362

13 Rayzman V.L. 2016 Red mud revisited – special paper on scandium potential // *Aluminium Today*. – 1998. – V.10. №5. – P. 64-68

Mineral prices [Электрон.ресурс]. – 2016 – URL: <http://mineralprices.com/> (дата обращения: 13.05.2016)

14 Alonso E., Sherman A.M., Wallington T.J., Everson M.P., Field F.R., Roth R., Kirchain R.E. Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies // *Environmental science and technology*. – 2012. – №46. – P. 3406-3414

15 Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Gerven T.V., Pontikes Y. Towards zero-waste valorization of rare-earth containing industrial process residues: a critical review // *Journal of Cleaner Production*. – 2015. – № 99. – P.17-38

16 Ochsenkuhn-Petropulu M., Lyberopulu Th., Parissakis G. Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method // *Analytica Chimica Acta*. – 1995. – №315. – P. 231-237

17 Yang X., Zhang J., Fang X. Rare earth elements recycling from waste nickel-metal hydride batteries. *Journal of Hazardous materials*. – 2014. – №279. – P. 384-388

18 Lambrini V.T., Ochsenkuhn-Petropoulou M. Th., Mendrinou L.N. Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC // *Analytical and Bionalytical Chemistry*. – 2004. – № 379. – P. 796-802

19 Ochsenkuhn-Petropulu M., Hatzilyberis K.S., Mendrinou L.N., Salmas C.E. Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud // *Industrial and Engineering chemistry research*. – 2002. – №41. – P.5794-5801

20 Доронин А.В., Козловских Е.Н., Кащеев И.Д., Земляной К.Г., Морозов Ю.П. Разработка технологии комплексной переработки красных шламов с использованием регенерируемых серноокислотных растворов // *Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Сб. матер. междунар. конф., Екатеринбург, Россия, 2014.* – С. 120-124

21 Деревянкин В.А., Поротникова Т.П., Кочерова Е.К. Поведение скандия и лантана при переработке красного шлама // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 1981. – №5. – С. 86-87

22 Ловаши Й. Исследование по определению и извлечению редкоземельных элементов из венгерских бокситов. Автореф. дисс. канд.техн. наук. Алма-Ата, 1975

23 Borra C.R., Mermans J., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K., Gerven T.V. Selective leaching of rare earths from bauxite residue after sulphation roasting // *Bauxite residue valorization and best practices conference: Proceedings, Leuven, Belgium, 2015.* – P. 301-308

24 Borra C.R., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K. Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2016. – V.2 №1. – P. 28-37

25 Qu Y., Lian B. Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10 // *Bioresource Technology*. – 2013. – №136. – P. 16-23

26 Ибрагимов А.Т., Будок С.В. Развитие технологии производства глинозема из бокситов Казахстана. – Павлодар, 2010

27 Абдулвалиев Р.А., Ни Л.П., Райзман В.Л. Получения скандия из бокситового сырья. – А.: Гылым, 1992. –195 с.

REFERENCES

1 Power G., Grafe M., Klauber C. *Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. Hydrometallurgy*. **2011**. 108. 33-45. (in Eng.).

2 Marshal T. Hungarian red mud spill did little long-term damage [Electron. resource]. **2014**. – URL: <http://planetearth.nerc.ac.uk/news/story.aspx?id=1767&cookieConsent=A> (дата обращения 14.04.2016) (in Eng.).

3 Liu Y., Naidu R. *Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. Waste Management*. **2014**. 34. 2662-2673. (in Eng.).

4 Abhilash, Sinha S., Sinha M.K., Pandey B.D. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud. *Mineral Processing*. **2014**. 127. 70-73. (in Eng.).

5 Borra C.R., Pontikes Y., Binnemans K., Gerven T.V. *Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). Minerals Engineering*. **2015**. 76. 20-27. (in Eng.).

6 Ujaczki E., Zimmerman Y.-S., Feigl V., Lenz M. *Recovery of rare earth elements from Hungarian red mud with combined acid leaching and liquid-liquid extraction. Bauxite residue valorization and best practices conference: Proceedings, Leuven, Belgium, 2015.* 1-7. (in Eng.).

7 Liu W., Sun S., Zhang L., Jahnshahi S., Yang J. *Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda- lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe. Mineral Engineering*. 2012. 39. 219-218. (in Eng.).

8 Abdulvaliyev R.A., Akcil A., Gladyshev S.V., Tastanov E.A., Beisembekova K.O., Akhmediyeva N.K., Devci H. *Gallium and vanadium extraction from red mud of Turkish alumina refinery plant: Hydrogarnet process. Hydrometallurgy*. **2015**. 157. 72-77. (in Eng.).

9 Wang W., Pranolo Y., Cheng C.Y. *Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA. Separation and purification technology*. **2013**. 108. 96-102. (in Eng.).

10 Smirnov D.I., Molchanova T.V. *The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production. Hydrometallurgy*. **1997**. 45. 249-259. (in Eng.).

11 Massari S., Marcello R. *Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. Resources Policy*. **2013**. 38. 36-43. (in Eng.).

12 Beltrami D., Deblonde G. J.-P., Belair S., Weigel V. *Recovery of yttrium and lanthanides from sulfate solutions with high concentration of iron and low rare earth content. Hydrometallurgy*. **2015**. 157. 356-362. (in Eng.).

13 Rayzman V.L. 2016 Red mud revisited – special paper on scandium potential. *Aluminium Today*. **1998**. 10. 5. 64-68. (in Eng.).

Mineral prices [Electron. resource]. – 2016 – URL: <http://mineralprices.com/> (дата обращения: 13.05.2016) (in Eng.).

14 Alonso E., Sherman A.M., Wallington T.J., Everson M.P., Field F.R., Roth R., Kirchain R.E. *Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies. Environmental science and technology*. **2012**. 46. 3406-3414. (in Eng.).

15 Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Gerven T.V., Pontikes Y. *Towards zero-waste valorization of rare-earth containing industrial process residues: a critical review. Journal of Cleaner Production*. **2015**. 99. 17-38. (in Eng.).

- 16 Ochsenkuhn-Petropulu M., Lyberopulu Th., Parissakis G. *Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method. Analytica Chimica Acta. 1995. 315. 231-237.* (in Eng.).
- 17 Yang X., Zhang J., Fang X. *Rare earth elements recycling from waste nickel-metal hydride batteries. Journal of Hazardous Materials. 2014. 279. 384-388.* (in Eng.).
- 18 Lambrini V.T., Ochsenkuhn-Petropoulou M. Th., Mendrinou L.N. *Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2004. 379. 796-802.* (in Eng.).
- 19 Ochsenkuhn-Petropulu M., Hatzilyberis K.S., Mendrinou L.N., Salmas C.E. *Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2002. 41. 5794-5801.* (in Eng.).
- 20 Doronin A.V., Kozlovskikh E.N., Kasheeva I.D., Zemlyanoi K.G., Morozov U.P. *Razrabotka tekhnologii kompleksnoi pererabotki krasnykh shlamov s ispol'zovaniem regeneriruemykh sernokislotsnykh rastvorov* (Development of the technology of red mud complex processing using regenerated sulfuric acid solution). *Nauchnye osnovy i praktika pererabotki rud i tekhnogennogo syr'ya: Sb. mater. mezhdunar. konf.* (Scientific bases and practice of processing of ores and technogenic raw material: Proceedings of the intern. conf.) Yekaterinburg, Russia, **2014. 120-124.** (in Russ.).
- 21 Derevyankin V.A., Porotnikova T.P., Kocherova E.K. et al. *Povedenie skandiya i lantana pri pererabotke krasnogo shlama* (The behavior of scandium and lanthanum on the red mud processing.) *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya = Proceeding of higher schools. Non-Ferrous Metals. 1981. 5.86-87.* (in Russ.).
- 22 Lovashi I. *Research on the identification and extraction of rare earth elements from Hungarian bauxites.* Abstract. Almaty. **1975.** (in Russ.).
- 23 Borra C.R., Mermans J., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K., Gerven T.V. *Selective leaching of rare earths from bauxite residue after sulphation roasting. Bauxite residue valorization and best practices conference: Proceedings, Leuven, Belgium, 2015. 301-308.* (in Eng.).
- 24 Borra C.R., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K. *Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery. Journal of Sustainable Metallurgy. 2016. 2. 1. 28-37.* (in Eng.).
- 25 Qu Y., Lian B. *Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using Penicillium tricolor RM-10. Bioresource Technology. 2013. 136. 16-23.* (in Eng.).
- 26 Ibragimov, A.T., Budon, S.V., 2010. *Razvitiye tekhnologii proizvodstva glinozema iz boksitov Kazakhstana* (Development of Technology of Alumina Production from Bauxites of Kazakhstan). Pavlodar: **2010, 64-69** (in Russ.).
- 27 Abdulvaliyev R.A., Ni L.P., Raizman V.L. *Poluchenie skandiya iz boksitovogo syr'ya* (Production of scandium from bauxite raw materials) Almaty: Gylym. **1992, 195.** (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Қызыл шлам - Байер әдісімен сазбалшықты қайта өңдегенде алынатын ысырмалы уландырғыш, жоғары сілтілі шығын өнімі. Сонымен қатар, қызыл шлам кешеді шикізат ретінде қолданылуы әбден мүмкін, өйткені құрамында пайдалы құрамдастар бар, соның ішіне сирек жер элементтері (СЖЭ) кіреді. СЖЭ және олардың қоспаларының әртүрлі физико-химиялық қасиеттері бар, соған орай қолдану аймағы кең болып келеді. Бүкіл әлемде СЖЭ өндіру және қолдану қарқыны өсіп жатыр, тіпті өзінің жерінде шикізат көздері жоқ Жапония әлемдегі негізге өндіруші және тұтынушы болып келеді. Әлемде СЖЭ өсіп жатқан дифицитіне сәйкес, оның жаңа шикізат көздері ізделініп жатыр. Дүниежүзілік тәжірибеде қызыл шламды қайта өңдеуге көптеген әдістер ұсынылған. Ұсынылған жұмыста қызыл шламды қайта өңдеудің қышқылдық тәсілдердің шолуы берілген. Ізденістердің талдауына сүйенсек, қызыл шламды қышқылдық әдіспен өңдеудің арқасында сирек жер элементтерін түгелге жуығын ерітіндіге өткізуге болады. Сирек жер элементтерін алныған шаймалы ерітіндіден алу үшін әр түрлі әдістерді немесе әдістер жиынтығын қолданады. Әдісті таңдау үшін сирек жер элементтерінің ерітіндіде қандай түрде тұрғанын білу қажет. Дегенмен, ерітінділерде салыстырмалы сирек жер элементтерінің төмен концентрациясы және айтарлықтай қоспалар саны товарды өнімнің бағасын өсіреді. Шаймалау ерітіндісінен сирек жер элементтерінің алынуының экономикалық тиімділігін арттыру үшін, олардың санын бірнеше рет өсіру қажет немесе кешенді сілті, алюминий, темір, титан және басқа пайдалы құрамдастармен өндіру қажет.

Түйінді сөздер: қызыл шлам, сирек жер элементтері, қышқылды шаймалау

ABSTRACT

Red mud is a toxic, high alkaline waste of Bayer process for alumina production. At the same time, red mud contains valuable components including rare earth elements (REE), and can be used as complex raw material. REE and its compounds have very diverse physical and chemical properties, and accordingly have many applications. World production of rare earth metals is increasing, even Japan, which almost has no sources of raw materials, is one of their main producers and consumers. Due to the growing shortage of rare earth elements in the world, the search for new sources of raw materials is very important. In world practice, variety ways for red mud processing were offered. The paper provides an overview of acidic methods for red mud processing, for extraction of rare earth elements. The analysis of the results showed that the acid leaching of red mud can almost completely recover the rare earth elements in the solution. Extraction of rare earths from the leach solutions is possible with various individual techniques and a combination thereof. Therefore the choice of extraction method is determined by the forms of existence of this element in solution. However, relatively low concentrations of rare earths in solution and significantly amount of impurities increases the cost of the obtaining commercial products. To ensure the cost-effectiveness of the process of obtaining rare earths of red mud is necessary to increase their content in several times or to processing for extraction of valuable metals such as iron, aluminum, titanium, calcium, and rare earth metals, and others.

Keywords: red mud, alumina production waste, rare earth elements, acid leaching.

Поступила 27.06.2016.