

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2756599

### СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО ШЛАМА МЕТОДОМ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Козырев Борис Александрович (RU), Сизяков Виктор Михайлович (RU)*

Заявка № 2020138558

Приоритет изобретения **25 ноября 2020 г.**

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **04 октября 2021 г.**

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает **25 ноября 2040 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Г.П. Ильев*





(51) МПК  
*C22B 3/16* (2006.01)  
*C22B 59/00* (2006.01)  
*C01F 17/00* (2006.01)  
*C01F 7/00* (2006.01)  
*C22B 21/00* (2006.01)  
*C01G 49/00* (2006.01)  
*C22B 7/00* (2006.01)  
*C22B 26/20* (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК

*C22B 3/16 (2021.05); C22B 59/00 (2021.05); C01F 7/00 (2021.05); Y02P 10/20 (2021.05)*

(21)(22) Заявка: 2020138558, 25.11.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
25.11.2020Дата регистрации:  
04.10.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.11.2020

(45) Опубликовано: 04.10.2021 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
Санкт-Петербургский горный университет,  
Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Козырев Борис Александрович (RU),  
Сизяков Виктор Михайлович (RU)

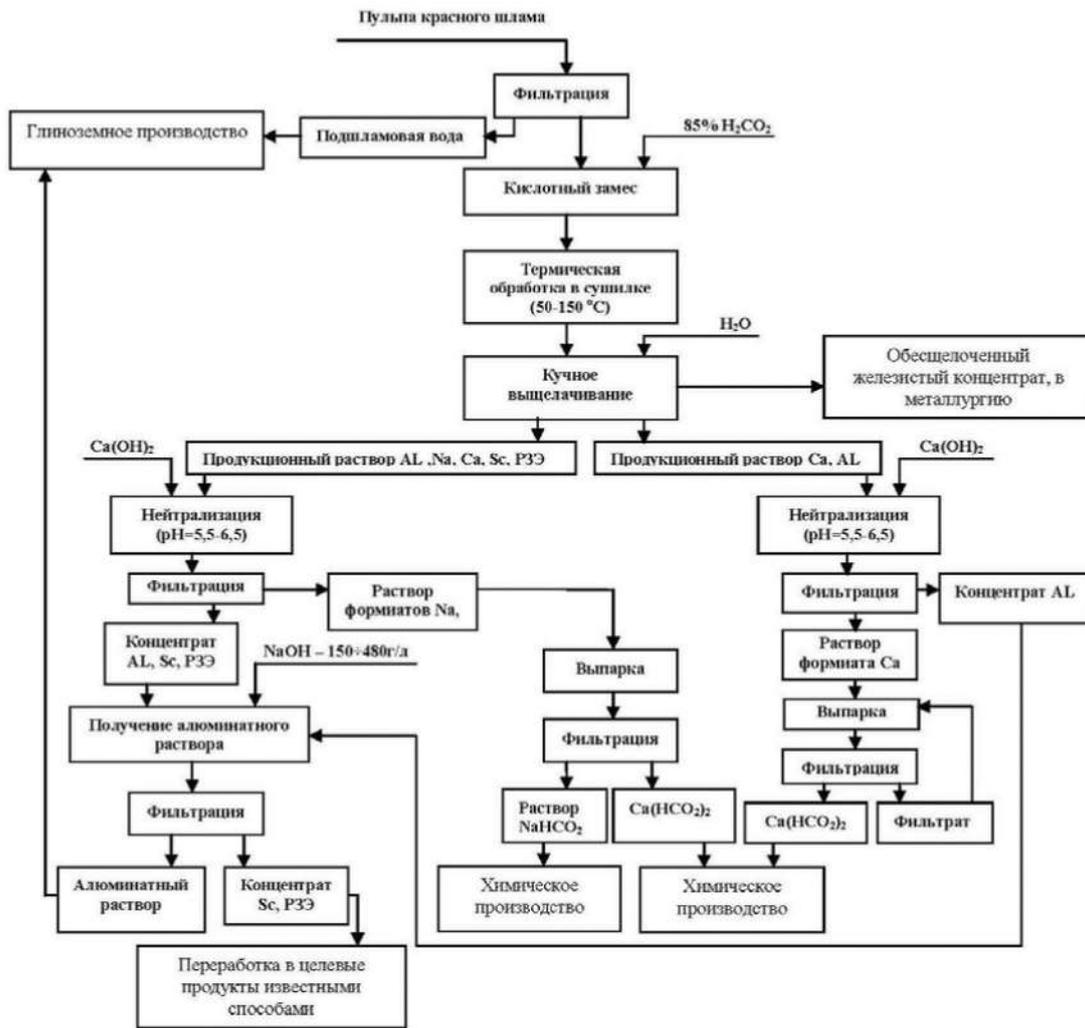
(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Санкт-Петербургский горный  
университет» (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2048556 C1, 20.11.1995. RU  
2193525 C1, 27.11.2002. RU 2734423 C1,  
16.10.2020. KZ 25938 A4, 15.08.2012. WO  
2013104059 A1, 18.07.2013. US 6248302 B1,  
19.06.2001.**(54) СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО ШЛАМА МЕТОДОМ КУЧНОГО  
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии извлечения и концентрирования редких металлов, легких, щелочноземельных и редкоземельных металлов из красного шлама - отхода глиноземного производства. Комплексная переработка красного шлама включает кучное выщелачивание, фильтрацию и разделение извлекаемых целевых продуктов. Пульпу красного шлама фильтруют, отфильтрованный продукт смешивают с муравьиной кислотой, затем сушат при температуре от 50 до 150°C. Проводят кучное выщелачивание водой полученного кека с получением 1-го продукционного раствора, содержащего Al, Na, Ca, Sc и PЗЭ, 2-го продукционного раствора, содержащего Ca и Al, и отработанного красного шлама, содержащего обесщелоченный железистый концентрат. 1-й раствор нейтрализуют известковым молоком с получением концентрата Al, Sc и PЗЭ, и раствора формиатов Na, Ca, из которого получают

концентрированные растворы формиата натрия и кристаллического формиата кальция. Из концентрата получают скандиево-редкоземельный концентрат и алюминатный раствор. Из 2-го продукционного раствора получают концентрат алюминия и фильтрат - раствор формиата кальция, который направляют на выпарку с получением кристаллического формиата кальция и концентрированного раствора формиата кальция. Концентрат алюминия используют для получения скандиево-редкоземельного концентрата и алюминатного раствора. Способ позволяет комплексно переработать красный шлам с получением скандиево-редкоземельного концентрата, алюминия в виде алюминатного раствора, концентрированного раствора формиата натрия, кристаллического формиата натрия и обесщелоченного железистого концентрата. 4 ил., 6 табл., 3 пр.



Фиг. 1

RU 2756599 C1

RU 2756599 C1



(51) Int. Cl.  
*C22B 3/16* (2006.01)  
*C22B 59/00* (2006.01)  
*C01F 17/00* (2006.01)  
*C01F 7/00* (2006.01)  
*C22B 21/00* (2006.01)  
*C01G 49/00* (2006.01)  
*C22B 7/00* (2006.01)  
*C22B 26/20* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C22B 3/16 (2021.05); C22B 59/00 (2021.05); C01F 7/00 (2021.05); Y02P 10/20 (2021.05)*(21)(22) Application: **2020138558, 25.11.2020**(24) Effective date for property rights:  
**25.11.2020**Registration date:  
**04.10.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **25.11.2020**(45) Date of publication: **04.10.2021 Bull. № 28**

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, Sankt-Peterburgskij gornyj universitet, Patentno-litsenzionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Kozyrev Boris Aleksandrovich (RU),  
Siziakov Viktor Mikhailovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi universitet» (RU)****(54) METHOD FOR COMPLEX PROCESSING OF RED SLUDGE BY HEAP LEACHING**

(57) Abstract:

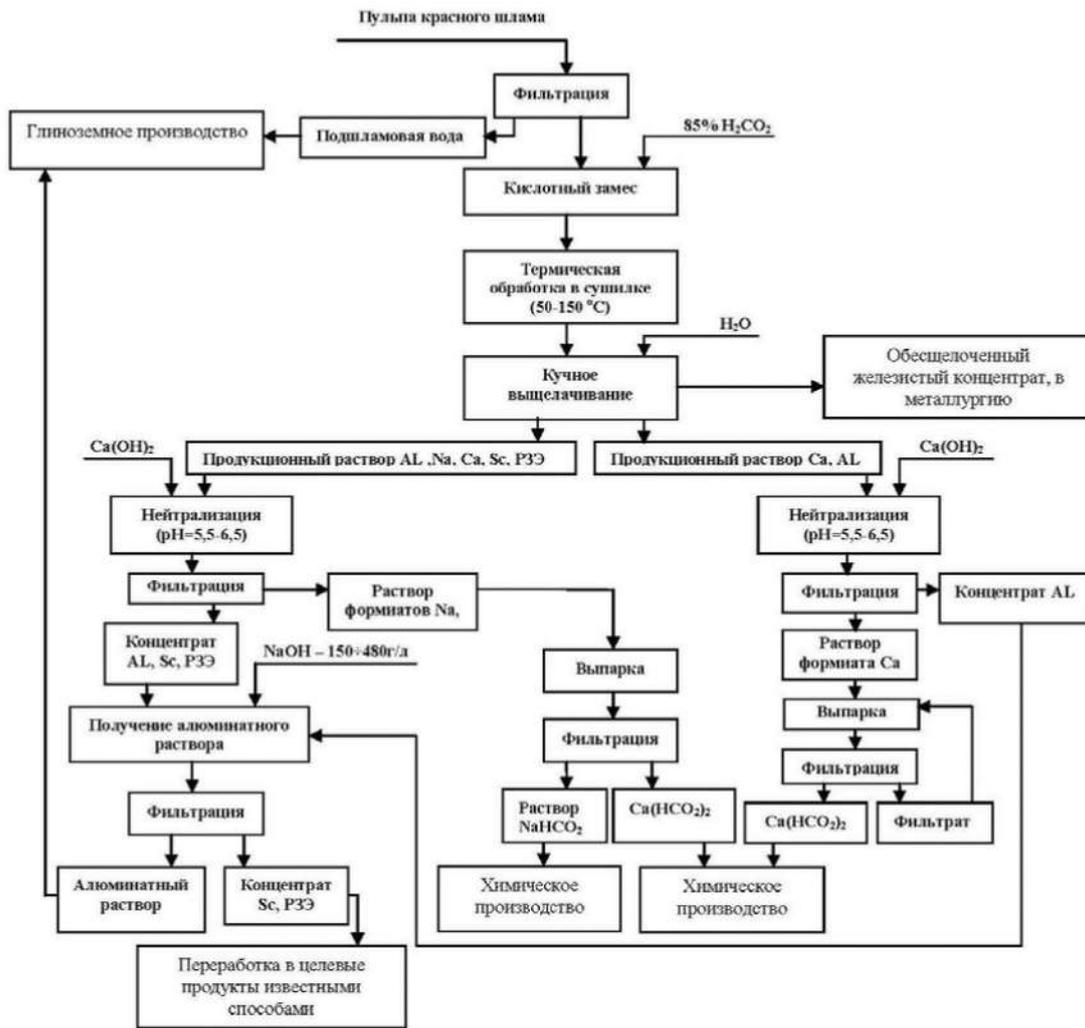
FIELD: non-ferrous metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to the technology of extraction and concentration of rare metals, light, alkaline earth and rare earth metals from red sludge, waste of alumina production. The complex processing of red sludge includes heap leaching, filtration and separation of the extracted target products. The pulp of the red sludge is filtered, the filtered product is mixed with formic acid, then dried at a temperature of 50 to 150°C. Heap leaching of the resulting cake with water is carried out to obtain the 1st production solution containing Al, Na, Ca, Sc and REE, the 2nd production solution containing Ca and Al, and the waste red sludge containing a desalinated ferrous concentrate. The 1st solution is neutralized with lime milk to obtain a concentrate of Al, Sc and REE, and a solution of Na, Ca formates, from which concentrated solutions of

sodium formate and crystalline calcium formate are obtained. A scandium/rare earth concentrate and an aluminate solution are obtained from the concentrate. From the 2nd production solution, an aluminum concentrate and a filtrate (a solution of calcium formate) are obtained, which is sent to the evaporation to obtain a crystalline calcium formate and a concentrated solution of calcium formate. Aluminum concentrate is used to produce a scandium/rare earth concentrate and an aluminate solution.

EFFECT: method provides complex processing of red sludge to obtain a scandium/rare earth concentrate, aluminum in the form of an aluminate solution, a concentrated solution of sodium formate, crystalline sodium formate and a dealcalized ferruginous concentrate.

1 cl, 4 dwg, 6 tbl, 3 ex



Фиг. 1

RU 2756599 C1

RU 2756599 C1

Изобретение относится к области металлургии, а именно, к технологии извлечения и концентрирования редких металлов, преимущественно скандия, легких, преимущественно алюминия, щелочноземельных, преимущественно кальция и редкоземельных металлов из красного шлама - отхода глиноземного производства.

5 Известен способ извлечения скандия из красного шлама глиноземного производства (патент RU №2692709, опубл. 26.06.2019 г.) включающий стадии распульповки красного шлама, сорбционного ступенчатого выщелачивания скандия из пульпы с использованием ионнообменного сорбента с получением насыщенного по скандию ионита и обедненной по скандию пульпы, десорбцию скандия раствором карбоната натрия с получением десорбированного ионита, который повторно направляется на сорбционное  
10 выщелачивание скандия, и раствора товарного регенерата скандия, который направляют на получение скандиевого концентрата. Распульповку красного шлама проводят раствором со смесью карбоната и бикарбоната натрия с концентрацией по  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$  40-80 г/дм<sup>3</sup>, при этом содержание  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{бикарб}}$  составляет от 50 до 100% от  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ .  
15 Сорбционное выщелачивание скандия из пульпы красного шлама проводят ступенчато на фосфорсодержащем ионите непрерывно в противоточном режиме при непосредственном контакте «пульпа-ионит» при температуре 40-90°C. Причем выщелачивание скандия на каждой стадии проводят при массовом соотношении твердой и жидкой фаз в пульпе красного шлама Т:Ж=1:(2,5-5,0). Десорбцию скандия из  
20 органической фазы ионита проводят раствором карбоната натрия с концентрацией  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  200-400 г/дм<sup>3</sup> с получением товарного регенерата скандия, из которого выделяют скандиевый концентрат.

25 Недостатком способа является избирательное извлечение скандия из красного шлама, что не уменьшает объем данного вида отходов.

Известен способ комплексной переработки красного шлама и техническая линия для его реализации (патент RU №2198943, опубл. 20.02.2003 г.), включающий подачу красного шлама в виде пульпы, имеющей щелочную среду, на магнитно-осадительный сепаратор с отделением ферромагнитных составляющих (железосодержащий продукт)  
30 от пульпы, активацию пульпы и электрофоретическое разделение для выделения отрицательно заряженных частиц, главным образом состоящих из окиси кремния, и положительно заряженных частиц, основную массу которых составляют окислы алюминия и титана, с переводом последних в пульпу и последующим электрофоретическим разделением частиц окислов алюминия и титана.

35 Недостатком способа является недостаточно высокое качество получаемого железосодержащего продукта и сложность осуществления способа, предусматривающего две стадии электрофоретического разделения.

Известен способ извлечения алюминия, кальция и редкоземельных металлов из красных шламов глиноземных производств (патент RU №2034066, опубл. 30.04.1995 г.), включающий выщелачивание кислотой, фильтрацию раствора и разделение  
40 извлекаемых целевых продуктов, отличающийся тем, что выщелачивание проводят с использованием в качестве выщелачивающего реагента жидких карбоновых кислот жирного ряда с числом атомов углерода в молекуле более 5 или их смеси при массовом соотношении сухой твердой и жидкой фаз 1:(7-10) при температуре 30-80°C в течение  
45 0,5-5 ч.

Недостатком способа является низкий процент извлечения целевых компонентов, образование большого количества растворов с низкой концентрацией в них полезных компонентов, что влечет за собой удорожание стадий технологических процессов при

получении целевых продуктов и образование больших потоков оборотных и сбрасываемых растворов, образование гипса при переработке красного шлама, приводит к увеличению количества твердых отходов.

Известен способ извлечения алюминия, кальция и редкоземельных металлов из красных шламов (патент RU №2048556, опубл. 20.11.1995 г.) принятый за прототип, включающий выщелачивание кислотой, фильтрацию раствора и разделение извлекаемых целевых продуктов, отличающийся тем, что выщелачивание проводят с использованием в качестве выщелачивающего реагента водорастворимых карбоновых кислот жирного ряда с числом атомов углерода в молекуле менее 3 при массовом соотношении сухой твердой и жидкой фаз 1:(4-18) и концентрации кислот 3-25% при температуре 30-80°C в течение 0,5-3 ч.

Существенным недостатком данного способа является образование большого количества растворов с низкой концентрацией в них полезных компонентов, что влечет образование больших потоков оборотных и сбрасываемых растворов, образование гипса при переработке красного шлама, приводит к увеличению количества твердых отходов.

Техническим результатом изобретения является, комплексная переработка красного шлама с получением скандий-редкоземельного концентрата, алюминия в виде алюминатного раствора, концентрированного раствора формиата натрия, кристаллического формиата кальция и обесщелоченного железистого концентрата.

Технический результат достигается тем, что вначале пульпу красного шлама фильтруют, отфильтрованный продукт смешивают с муравьиной кислотой, затем сушат при температуре от 50 до 150°C, далее полученный кек направляют на кучное выщелачивание, которое ведут водой, с получением производного раствора, содержащего AL, Na, Ca, Sc и PЗЭ, производного раствора, содержащего Ca и AL, и отработанного красного шлама, который содержит обесщелоченный железистый концентрат, после чего производный раствор, содержащий AL, Na, Ca, Sc, PЗЭ, направляют на нейтрализацию известковым молоком при pH от 5,5 до 6,5 с получением концентрата, содержащего AL, Sc и PЗЭ, и раствора формиатов Na, Ca, который направляют на выпарку с получением концентрированного раствора формиата натрия и кристаллического формиата кальция, а упомянутый концентрат направляют на растворение алюминия в растворе гидроксида натрия, содержащего 150-480 г/л  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ , с получением скандиево-редкоземельного концентрата и алюминатного раствора, а производный раствор, содержащий Ca и AL направляют на нейтрализацию известковым молоком при pH от 5,5 до 6,5, полученную пульпу подают на фильтрацию, с получением концентрата алюминия и фильтрата – раствора формиата кальция, который направляют на выпарку с получением кристаллического формиата кальция и концентрированного раствора формиата кальция, который возвращают на выпарку, а концентрат алюминия направляют на растворение алюминия в растворе гидроксида натрия, содержащего 150-480 г/л  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ , с получением скандиево-редкоземельного концентрата и алюминатного раствора.

Способ поясняется следующими фигурами:

- фиг.1 - технологическая схема способа;
- фиг.2 - краткая технологическая схема опыта №1;
- фиг.3 - краткая технологическая схема опыта №2;
- фиг.4 - краткая технологическая схема опыта №3.

Способ осуществляется следующим образом. Пульпа красного шлама поступает с потока на фильтр, получают отфильтрованный красный шлам и подшламовую воду.

Подшламовая вода после фильтрации возвращается в технологическую цепочку производства глинозема. Отфильтрованный красный шлам смешивается с муравьиной кислотой, количество которой определяется расчетом, согласно содержанию извлекаемых компонентов в красном шламе. Далее в смесителе производится  
5 перемешивание. После перемешивания красный шлам направляют на сушку при температуре от 50 до 150°C. Кек красного шлама после термической обработки, направляется на формирование кучи для кучного выщелачивания, выщелачивание кека ведут водой. Раствор выщелачивания разделяется, по мере выхода из кучи, на 2 ветви, в зависимости от содержания компонентов в выходном растворе, которое определяют  
10 химическим анализом на компоненты, продукционный раствор AL, Na, Ca, Sc, PЗЭ и продукционный раствор Ca, AL.

Продукционный раствор AL, Na, Ca, Sc, PЗЭ направляется в реактор на нейтрализацию известковым молоком, pH в реакторе поддерживается в диапазоне от 5,5 до 6,5. Полученную пульпу из реактора нейтрализации подают на фильтрацию  
15 получают концентрат, содержащий алюминий, скандий и редкоземельные металлы и раствор формиатов Na, Ca. Концентрат направляется в реактор на стадию растворения алюминия в крепком растворе гидроксида натрия с содержащим 150÷480 г/л Na<sub>2</sub>O<sub>кауст</sub>, с получением скандиево-редкоземельного концентрата и алюминатного раствора, направляемого в производство глинозема. Раствор формиатов Na, Ca направляется в  
20 выпарной аппарат на выпарку, с получением, после фильтрации упаренного раствора, концентрированного раствора формиата натрия и кристаллического формиата кальция, которые направляют в химическое производство.

Продукционный раствор Ca, AL, направляется в реактор на нейтрализацию известковым молоком, pH в реакторе поддерживается в диапазоне от 5,5 до 6,5.  
25 Полученную пульпу из реактора нейтрализации подают на фильтрацию, с получением кека, концентрата алюминия и фильтрата, раствора формиата кальция. Кек направляется в реактор на стадию растворения алюминия в крепком растворе гидроксида натрия содержание Na<sub>2</sub>O<sub>кауст</sub> в котором составляет 150÷480 г/л Na<sub>2</sub>O<sub>кауст</sub> с получением  
30 скандиево-редкоземельного концентрата и алюминатного раствора, направляемого в производство глинозема. Фильтрат формиата кальция, подается в выпарной аппарат на выпарку. В процессе выпарки, в твердую фазу выпадает кристаллический формиат кальция, его от раствора отделяют фильтрацией, кристаллический формиат кальция, направляется потребителю в химическую промышленность, жидкая часть,  
35 концентрированный раствор формиата кальция, возвращается на стадию выпарки.

Отработанный красный шлам, который является обесщелоченным железистым концентратом, с содержанием по Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менее 55% и с содержанием Na<sub>2</sub>O менее 0,5%, может быть использован в черной металлургии, либо в цементной промышленности.

Кучи формируются параллельно, во время отработки одной, идет формирование следующей. Данная схема позволяет организовать непрерывное производство и  
40 утилизацию красного шлама. Осуществление заявляемого способа и его преимущества перед прототипом подтверждаются следующими примерами.

Пример 1. Красный шлам, состав которого представлен на фиг.2, там же приведен химический состав отработанного красного шлама после кучного выщелачивания и  
45 составы продукционных растворов, получаемых на выходе из колонки, взятый в количестве m<sub>сух</sub>=1434,5г смешали с 85% муравьиной кислотой, взятой в количестве V=700мл. Количество муравьиной кислоты рассчитывалось исходя из содержания в шламе полезных макрокомпонентов натрия, кальция и алюминия по реакциям растворения

их соединений муравьиной кислотой. Полученную смесь подвергали термической обработке в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 4 часов. Далее спек поместили в стеклянную колонку в нижней части которой установили дренажное устройство, позволяющее задерживать частицы красного шлама и пропускать через себя раствор, прошедший через слой помещенного в колонку шлама. Приведённые составы продукционных растворов показывают, извлекаемые нами полезные компоненты из красного шлама концентрируются в выводимых из колонки растворах при этом идет их разделение в выводимых из колонки растворах.

Таблица 1 - Выходная кривая водной промывки обработанного муравьиной кислотой красного шлама

№ п/п	Объем порции раствора из колонки, мл.	Скорость выхода раствора из колонки, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> час.	Состав раствора на выходе из колонки.						
			Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> мг/л	ΣРЗО г/л	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> г/л	Na <sub>2</sub> O г/л	CaO г/л	ρ г/см <sup>3</sup>	рН раствора из колонки
1	200	0,01	262,0	1,79	80,4	131,0	13,0	1,332	3,55
2	200	0,03	120,3	1,56	47,2	117,5	16,6	1,247	3,80
3	200	0,03	87,8	1,38	39,8	97,5	41,8	1,221	3,80
4	200	0,03	76,4	1,25	25,9	26,9	89,0	1,187	3,86
5	200	0,03	47,5	1,13	22,5	7,0	91,3	1,179	4,22
6	200	0,03	35,0	0,85	19,2	2,5	95,3	1,155	4,46
7	200	0,03	13,8	0,77	17,9	1,0	92,0	1,140	4,21
8	200	0,03	6,80	0,61	16,5	<0,01	80,3	1,123	4,00
9	200	0,03	2,80	0,50	16,0	<0,01	79,5	1,101	3,75
10	200	0,03	2,75	0,37	15,5	<0,01	60,6	1,081	3,65
11	200	0,03	1,65	0,19	15,0	<0,01	42,6	1,044	3,63

Извлечение скандия, алюминия и других полезных компонентов из красного шлама, составило: Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 65%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 31,5%, Na<sub>2</sub>O - 96,0%, CaO - 82,5% и ΣРЗО -64%.

Первые четыре порции продукционных растворов объединили для определения рН осаждения концентрата алюминия содержащего скандий и редкоземельные металлы, в процессе нейтрализации объединенного раствора известковым молоком. Определяли рН осаждения концентрата алюминия, содержащего скандий и редкоземельные металлы, дробной нейтрализацией объединенного раствора известковым молоком имеющего концентрацию по CaO 200г/л. Нейтрализацию вели при температуре 50°C, достигнув определенное значение рН и дав полученной пульпе в течение 0,5 часа стабилизироваться, отбирали пробу для анализа состава жидкой фазы и далее продолжали нейтрализацию объединенного раствора, соблюдая порядок действий в процессе нейтрализации, описанный выше. Состав объединенного раствора и жидких фаз, отобранных при различных значениях рН, представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Химические составы объединенного раствора и жидких фаз полученных в процессе нейтрализации.

Показатели, г/дм <sup>3</sup>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣРЗО	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O <sub>общ</sub>	Примечания
Исходный раствор.	0,14	1,5	48,3	40,1	93,2	Раствор получен объединением первых четырех порций продукционных растворов.
Жидкая фаза при рН-5,0	0,12	1,28	34,2	53,4	85,5	Al, Sc и РЗЭ в основной массе остались в растворе. 1,09л
Жидкая фаза при рН-5,5	0,02	0,31	3,3	89,5	64,3	Al, Sc и РЗЭ в основной массе более 70% перешли в концентрат. 1,45л
Жидкая фаза при рН-6,0	<0,01	0,15	0,1	90,8	62,1	Al, Sc и РЗЭ в основной массе более 90% перешли в концентрат. 1,5л
Жидкая фаза при рН-6,5	<0,01	0,01	<0,1	91,1	61,9	Al, Sc и РЗЭ полностью перешли в концентрат. 1,5л

Жидкая фаза при pH-7,0	<0,01	0,01	<0,1	93,1	61,7	Перерасход известкового молока					
------------------------	-------	------	------	------	------	--------------------------------	--	--	--	--	--

После установления оптимального значения pH нейтрализации объединенный раствор нейтрализовали известковым молоком, концентрация CaO в котором составляла 200г/л, до pH-6,5, при температуре 50°C. Полученную пульпу выдержали при указанной температуре 1 час, отфильтровали, концентрат алюминия содержащий скандий и редкоземельные металлы, химический состав которого представлен в таблице 3, растворили в растворе NaOH, с концентрацией по Na<sub>2</sub>Oкауст. - 250г/л. Нерастворимый осадок, скандиевый концентрат, отделили от алюминатного раствора фильтрацией, химические составы скандиевого концентрата и алюминатного раствора представлены в таблице 3. Маточник осаждения концентрата алюминия содержащего скандий и редкоземельные металлы, упарили до концентрации по Na<sub>2</sub>O - 190г/л, после его отфильтровали от выпавшего кристаллического формиата кальция, химический состав фильтрата, концентрированного раствора формиата натрия и кристаллического формиата кальция, также представлен в таблице 3.

Таблица 3 - Химические составы полученных продуктов первой ветви

Наименование	Ед. изм.	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣРЗО	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>общ</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>ка-</sub> ус
Концентрат Al-Sc-РЗЭ	%	0,16	1,72	0,01	54,8	0,01	<0,05	1,7	<0,02	<0,15	2,15	
Маточник осаждения концентрат Al-Sc-РЗЭ	г/дм <sup>3</sup>	0,0009	0,024	0,02	0,4	<0,01	<0,15	94,0	0,11	<0,15	93,2	
Концентрат Sc-РЗЭ	%	3,5	38,2	0,2	7,8	0,1	<0,15	1,3	<0,02	<0,15	2,4	
Алюминатный раствор	г/дм <sup>3</sup>	<0,01	<0,05	0,09	238,5	0,0054	<0,005	0,017	0,002	<0,15	-	250,0
Раствор формиата натрия	г/дм <sup>3</sup>	<0,01	<0,05	<0,1	0,8	<0,01	<0,15	6,9	<0,02	<0,15	190,0	
Формиат кальция	%	<0,01	<0,05	<0,06	0,23	<0,015	<0,005	38,2	0,35	<0,15	5,15	

Оставшиеся порции производственных растворов с повышенным содержанием кальция и низким содержанием натрия Na<sub>2</sub>O менее 2г/л в объединенном растворе, объединили и нейтрализовали известковым молоком, концентрация CaO в котором составляла 200г/л, до pH-6,5, при температуре 50°C. Полученную пульпу выдержали при указанной температуре 1 час, отфильтровали, получили концентрат алюминия и маточник осаждения концентрата алюминия, химические составы которых представлены в таблице 4. Маточник осаждения концентрата алюминия, упарили до концентрации по CaO - 180г/л, после его отфильтровали от выпавшего кристаллического формиата кальция, химический состав фильтрата, концентрированного раствора формиата кальция и кристаллического формиата кальция, также представлен в таблице 4.

Таблица 4 - Химические составы полученных продуктов второй ветви

Наименование	Ед. изм.	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣРЗО	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>общ</sub>
Концентрат Al	%	0,05	1,97	0,012	57,7	0,05	<0,05	2,4	<0,02	<0,15	<0,15
Маточник осаждения концентрата Al	г/дм <sup>3</sup>	0,0011	0,044	0,01	0,6	<0,01	0,05	93,4	0,15	0,05	1,5
Раствор формиата кальция	г/дм <sup>3</sup>	0,0023	0,07	0,01	0,5	0,0011	<0,005	85,9	0,12	0,05	4,2
Формиат кальция	%	<0,01	<0,05	<0,06	0,36	<0,015	<0,005	43,2	0,10	<0,15	<0,15

Пример 2. Красный шлам, состав которого представлен на фиг.3, там же приведен химический состав отработанного красного шлама после кучного выщелачивания и составы производственных растворов, получаемых на выходе из колонки, взятый в

количеством<sub>сух</sub>=890,5г смешали с 85% муравьиной кислотой, взятой в количестве V=435мл. Количество муравьиной кислоты рассчитывалось исходя из содержания в шламе полезных макрокомпонентов натрия, кальция и алюминия по реакциям растворения их соединений муравьиной кислотой. Полученную смесь подвергали термической обработке в сушильном шкафу при температуре 50°C в течение 4 часов. Далее спек поместили в стеклянную колонку в нижней части которой установили дренажное устройство, позволяющее задерживать частицы красного шлама и пропускать через себя раствор, прошедший через слой помещенного в колонку шлама. Приведённые составы продукционных растворов показывают, извлекаемые нами полезные компоненты концентрируются в выводимых из колонки растворах, но разделение их не наблюдается, как и в прототипе в котором концентрация полезных компонентов ниже полученной в данном опыте в 3÷9 раз.

Извлечение скандия, алюминия и других полезных компонентов из красного шлама, в данном примере составило: Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 47,0%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20,0%, Na<sub>2</sub>O - 93,5%, CaO - 60,0% и ΣРЗО -70,0%.

Таблица 5 - Выходная кривая водной промывки обработанного муравьиной кислотой красного шлама

№ п/п	Объем порции раствора из колонки, мл.	Скорость выхода раствора из колонки, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> час.	Состав раствора на выходе из колонки.						
			Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> мг/л	ΣРЗО мг/л	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> г/л	Na <sub>2</sub> O г/л	CaO г/л	ρ г/см <sup>3</sup>	рН раствора из колонки
1	100	0,01	54,0	367,0	46,6	32,0	32,3	1,231	3,47
2	100	0,015	55,0	252,0	46,3	37,0	29,8	1,264	3,19
3	100	0,02	55,0	261,0	53,7	36,4	32,4	1,274	3,12
4	100	0,02	53,0	260,0	41,5	33,4	39,5	1,256	3,64
5	100	0,02	49,0	231,0	9,3	46,9	33,3	1,182	3,37
6	100	0,02	42,0	163,0	6,7	49,4	33,5	1,168	3,69
7	100	0,02	39,0	115,0	5,8	38,6	29,8	1,163	3,85
8	100	0,02	35,0	105,0	4,6	34,5	29,5	1,156	3,78
9	100	0,02	32,0	110,0	5,3	34,1	30,9	1,140	3,71
10	100	0,02	31,0	110,0	3,9	26,8	24,5	1,121	3,72
11	100	0,02	28,0	108,0	3,7	21,4	20,2	1,119	3,75
12	100	0,02	23,0	103,0	4,0	19,3	15,3	1,104	3,74
13	100	0,02	10,0	98,0	4,4	15,7	11,4	1,077	3,53

Пример 3. Красный шлак, состав которого представлен на фиг.4, там же приведен химический состав отработанного красного шлама после кучного выщелачивания и составы продукционных растворов, получаемых на выходе из колонки, взятый в количестве<sub>сух</sub>=720,0г смешали с 85% муравьиной кислотой, взятой в количестве V=350мл. Количество муравьиной кислоты рассчитывалось исходя из содержания в шламе полезных макрокомпонентов натрия, кальция и алюминия по реакциям растворения их соединений муравьиной кислотой. Полученную смесь подвергали термической обработке в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение 4 часов. Далее спек помещали в стеклянную колонку в нижней части которой устанавливалось дренажное устройство, позволяющее задерживать частицы красного шлама и пропускать через себя раствор, прошедший через слой помещенного в колонку шлама.

Извлечение скандия, алюминия и других полезных компонентов из красного шлама, в данном примере составило: Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 15,0%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20,0%, Na<sub>2</sub>O - 85,0%, CaO - 82,0% и ΣРЗО -15,5%.

Таблица 6 - Выходная кривая водной промывки обработанного муравьиной кислотой

## красного шлама

№ п/п	Объем порции раствора из колонки, мл.	Скорость вы- хода раствора из колонки, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> час.	Состав раствора на выходе из колонки.						
			Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> мг/л	ΣРЗЭ мг/л	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> г/л	Na <sub>2</sub> O г/л	CaO г/л	ρ г/см <sup>3</sup>	рН раство- ра из колон- ки
5	100	0,01	37,0	214,0	20,6	104,3	24,1	1,227	5,75
	100	0,015	20,0	259,0	13,7	50,2	40,6	1,173	5,46
	100	0,015	14,0	231,0	10,8	14,9	61,8	1,149	6,11
	100	0,015	11,0	216,0	8,5	5,2	69,0	1,142	6,05
	100	0,015	9,2	110,0	7,6	1,3	71,3	1,136	4,70
10	100	0,015	8,2	97,2	6,5	0,76	73,3	1,135	4,70
	100	0,015	8,0	88,3	6,5	0,64	72,7	1,133	5,05
	100	0,015	7,3	85,2	5,6	0,83	72,0	1,133	5,37
	100	0,015	6,3	53,9	4,4	0,80	70,3	1,126	5,41
	100	0,015	5,2	48,0	3,2	0,76	63,4	1,128	5,25
	100	0,015	2,8	11,0	1,7	0,51	46,6	1,115	5,45

15 Таким образом, за счет использования предложенного способа комплексной переработки красного шлама методом кучного выщелачивания, основанного на кислотном замесе красного шлама с муравьиной кислотой, с последующей термической обработкой полученной смеси и кучного выщелачивания водой спека красного шлама, смешанного с муравьиной кислотой, при установленных оптимальных параметрах с  
20 получением скандий-редкоземельного концентрата, алюминия в виде алюминатного раствора, концентрированного раствора формиата натрия, кристаллического формиата кальция и обесщелоченного железистого концентрата, существенно упрощает аппаратурно-технологическую схему и позволяет снизить операционные и капитальные  
25 затраты на производство указанных выше продуктов, а также позволяет избежать образование новых отходов, гипса и выполнения действий, связанных с их утилизацией.

## (57) Формула изобретения

Способ комплексной переработки красного шлама методом кучного выщелачивания, включающий выщелачивание, фильтрацию и разделение извлекаемых целевых  
30 продуктов, отличающийся тем, что вначале пульпу красного шлама фильтруют, отфильтрованный продукт смешивают с муравьиной кислотой, затем сушат при температуре от 50 до 150°С, далее полученный кек направляют на кучное выщелачивание, которое ведут водой, с получением производного раствора, содержащего Al, Na, Ca, Sc и РЗЭ, производного раствора, содержащего Ca и Al, и  
35 отработанного красного шлама, который содержит обесщелоченный железистый концентрат, после чего производный раствор, содержащий Al, Na, Ca, Sc, РЗЭ, направляют на нейтрализацию известковым молоком при рН от 5,5 до 6,5 с получением концентрата, содержащего Al, Sc и РЗЭ, и раствора формиатов Na, Ca, который направляют на выпарку с получением концентрированного раствора формиата натрия  
40 и кристаллического формиата кальция, а упомянутый концентрат направляют на растворение алюминия в растворе гидроксида натрия, содержащего 150-480 г/л Na<sub>2</sub>O<sub>кауст.</sub>, с получением скандиево-редкоземельного концентрата и алюминатного раствора, а производный раствор, содержащий Ca и Al, направляют на нейтрализацию известковым молоком при рН от 5,5 до 6,5, полученную пульпу подают на фильтрацию,  
45 с получением концентрата алюминия и фильтрата – раствора формиата кальция, который направляют на выпарку с получением кристаллического формиата кальция и концентрированного раствора формиата кальция, который возвращают на выпарку, а концентрат алюминия направляют на растворение алюминия в растворе гидроксида

натрия, содержащего 150-480 г/л  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ , с получением скандиево-редкоземельного концентрата и алюминатного раствора.

5

10

15

20

25

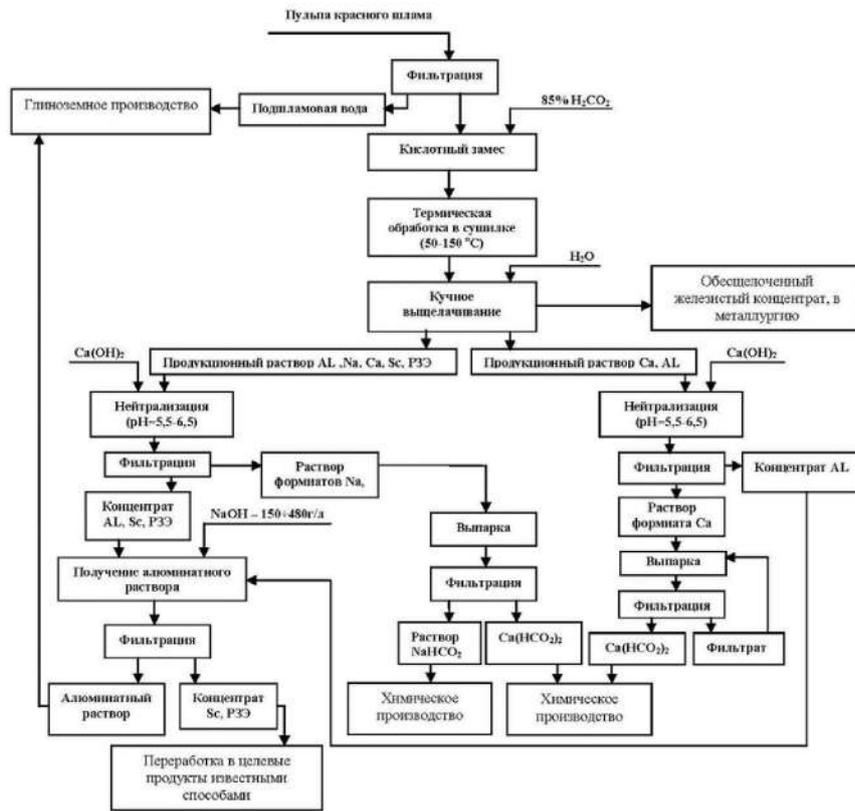
30

35

40

45

1



Фиг. 1

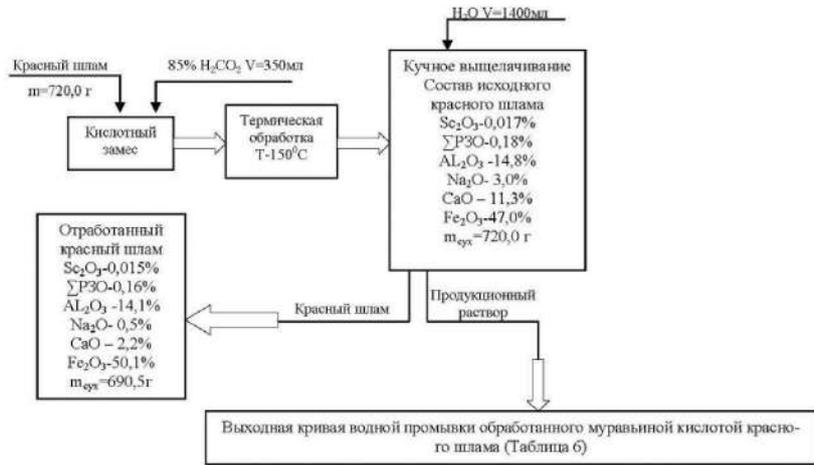
2



Фиг.2



Фиг.3



Фиг.4