

АННОТАЦИЯ

Диссертационной работы на тему:

«ПОЛУЧЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ И РЗЭ ИЗ ПРОМПРОДУКТОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА»,

представленной на соискание учёной степени доктора философии PhD

по специальности 6D070900 – «МЕТАЛЛУРГИЯ»

АХМАДИЕВОЙ НАЗЫМ КАНАТОВНЫ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы. Благодаря достижениям в области фундаментальных и прикладных наук в мире и низким ценам на редкоземельную и редкометальную продукцию в последнее время стремительно растет её потребление в различных областях. Мировое потребление РЗЭ в 2011 году составило более 100 000 т и ожидается, что к 2020 году потребление РЗЭ увеличится вдвое с ежегодным увеличением от 4 до 9%, а потребление неодима и диспрозия увеличится на 700% и 2600% соответственно в последующие 25 лет. Редкие металлы и РЗЭ играют ключевую роль в энергетике (от мощных ветрогенераторов и АЭС до широкого спектра аккумуляторов, электродвигателей и энергосберегающих ламп), поэтому директивой Департамента энергетики США они отнесены к категории «критических материалов». Анализ мирового рынка редкоземельных металлов показывает, что к 2020 году объем спроса со стороны промышленности возрастает до 225-250 тыс. тонн. Такой спрос приведет к дефициту неодима, диспрозия, тербия и празеодима, а потенциально, и лантана, иттрия и европия.

Китай сконцентрировал в своих руках более 95% мирового производства РЗЭ, начиная от добычи сырья до выпуска металлов и соединений различной степени чистоты. Основные потребители РЗЭ – содержащей продукции принимают меры, позволяющие уменьшить зависимость от Китая в этой области. В Конгрессе США рассматривается законопроект о поддержке производства РЗЭ, включая льготное госкредитование проектов под контролем американских компаний. Министерство Экономки США создало центр для поддержки исследований РЗЭ и планирует потратить 120 млн. долл. США в течение 5 лет. Японией вложено в реализацию программы по РЗЭ 1,25 млрд. долл. США в 2010 г. и финансирование продолжается, создается госзапас РЗЭ металлов. Государственные (JOGMEC) и частные компании Японии реализуют проекты во Вьетнаме, Мьянме, Индии, Казахстане и США. Евросоюз формирует ресурсную базу за рубежом. Лидером является Франция, выделившая сотни миллионов евро на гарантии поставок «незаменимых металлов», включая РЗЭ. Развитие производства РЗЭ осуществляется под контролем AREVA в альянсе с Rhodia Южная Корея: 1,0 – 1,5 млрд. долл. США выделено госкомпаниям Korea Electric Power Corp и Korea Resources Corp. для приобретения в 2011 г. перспективных проектов в Африке и Австралии.

Области применения редких металлов, РЗЭ и их соединений многообразны. С развитием новейших отраслей науки и техники во всем мире резко возросла роль редких металлов, используемых в ведущих отраслях производства и обеспечивающих экономическую и оборонную безопасность любого государства.

РЗЭ имеют широкую область применения, используются во многих новых электронных устройствах: таких как мобильные телефоны, экраны, высокочастотные батареи, постоянные магниты для ветроэлектрических станций, керамика, 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 батареи, батареи электроавтомобилей, батареи 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 высокомоментных магнитов для ноутбуков, тулий – высокомоментные магниты для ноутбуков, лазеры; самарий – высокотемпературные магниты; лютеций – рентгеновский фосфор, диспрозий – высокомоментные магниты, лазеры; тербий – люминофоры на мониторы.

Одними из широко применяемых в различных отраслях современного производства являются такие редкие металлы, как галлий, ванадий и титан.

Галлий является одним из наиболее распространенных редких металлов, но не встречается в больших концентрациях, кроме минерала галлита. Основными источниками галлия являются растворы переработки бокситов и нефелинов на глинозем, отходы цинкового производства.

Галлий - основа электронной промышленности: он используется в производстве оптоэлектроники и полупроводников. Галлий является базой таких соединений, как арсенид галлия и нитрид галлия, используемых в электронной промышленности.

Мировой рынок галлия, по прогнозам, увеличится на 40% до примерно 422 тонн в год к 2020 году, при этом доля использования металла в общем освещении вырастет с 18% до 33% от общего спроса. Использование галлия для управления электронной мощностью останется крупнейшим рынком, но его доля будет снижаться с 50% до 43% от общего объема.

Китай, Япония, Великобритания и США являются основными производителями рафинированного галлия. Китай является ведущим производителем первичного галлия, далее следуют Германия, Казахстан, Украина, Южная Корея и Россия. Галлий производится при переработке отходов в Канаде, Германии, Японии, Великобритании и США.

Одним из лидеров на рынке галлия является фирма GEO GALLIUM. Её основные мощности до 2006 года складывались из предприятия STADE (Германия), где добывается около 33,0 тонн галлия в год, завода Salindres,

перерабатывающего 20,0 тонн в год (Франция) и в Pinjarra (Западная Австралия) – потенциальные (но не введенные в строй мощности до 50,0 тонн в год).

Ванадий является очень важным редким металлом, который используется в железных и цветных сплавах для улучшения прочности, сопротивления материала. Около 85% мирового ванадия используется в производстве стали.

Самые обширные месторождения ванадия находятся в США, ЮАР, Армении и России. Мировым лидером по производству ванадия был и остается Китай. Он обеспечивает больше половины предложений по ванадию и тем самым постоянно регулирует цены.

Основными источниками ванадия являются металлургические шлаки, титаномagnetитовые руды, углистые сланцы и нефтяные отходы.

Титан – уникальный металл, который может использоваться в производстве широкого круга товаров различного направления, таких как авиастроение, ракетостроение, автомобилестроение, строительство, медицина. Достоинством его соединения - диоксида титана, является нетоксичность и безвредность. Так, более половины всего объема диоксида титана идет на изготовление товаров лакокрасочной отрасли, поскольку диоксид титана обладает отличными красящими свойствами. Развитие полупроводников на основе диоксида титана широко изучено за счет эффективности этого материала при фотоэлектрохимическом расщеплении воды.

Минеральными источниками для производства титана обычно служат титаносодержащие руды – рутилы, ильмениты и люоксены. Наиболее богатыми являются рутилы, в которых содержатся от 93,0 до 96,0 % диоксида титана; в ильменитах содержатся от 44,0 до 70,0 % TiO_2 , а концентраты люоксенов могут содержать 90,0 % TiO_2 .

В качестве сырья для извлечения редких металлов и РЗЭ может быть использован красный шлам – промпродукт глиноземного производства. С красным шламом безвозвратно теряются щелочь, глинозем, железо, галлий, ванадий, титан и РЗЭ. Переработка красного шлама может обеспечить до 20-30% потребности в сырье РЗЭ. Однако, в настоящее время, все известные способы не позволяют эффективно и комплексно его переработать. В основном, целью переработки красного шлама считается извлечение гидроксида алюминия и щелочи, несмотря на то, что в его составе имеются редкие металлы и РЗЭ. Попытки использовать красный шлам в качестве сырья для получения чугуна и концентрата РЗЭ не были реализованы, из-за низкого качества получаемого концентрата, вызванного высоким содержанием железа в шлаке. На сегодняшний день вопрос вовлечения красного шлама в качестве сырья для получения редких металлов и РЗЭ при полной его утилизации с попутным решением экологических проблем является одним из приоритетных.

Основание и исходные данные для разработки темы. В 2015 г Казахстан перешел к реализации второй пятилетки Программы

индустриального развития, в которой горно-металлургический комплекс является одним из приоритетных направлений. По итогам 2014 г. отрасль обеспечивает 19% валовой добавляемой стоимости в экономике страны и 2,9% занятости населения Республики.

На сегодняшний день перед горно-металлургическим комплексом стоит задача производства продукции высоких переделов и готовой продукции, а также внедрение инновационных, наукоемких технологий. Правительством реализуется «План развития редкометальной отрасли горно-металлургического комплекса Республики Казахстан на 2015-2019 годы», подразумевающий осуществление комплекса мер в области Законодательно-нормативного обеспечения.

В связи с этим, тема диссертационной работы, связанная с разработкой технологии получения редких металлов и РЗЭ, является актуальной и соответствует направлению пути реализации программы индустриализации Республики Казахстан.

Казахстан располагает значительными запасами низкокачественного алюминиевого сырья, в том числе железистых бокситов. Бокситы по своему составу являются многокомпонентным сырьем содержащим, в том числе редкие металлы и РЗЭ. При комплексной переработке низкокачественных бокситов обеспечивается рентабельность производства.

В АО «Институт металлургии и обогащения» в течение ряда лет разрабатывается комплексная технология переработки высокожелезистых бокситов Кокतालского месторождения, которые рассматриваются как наиболее перспективное сырье для создания нового глиноземного производства в Республике Казахстан.

В проведенных ранее исследованиях рассматривался вопрос только с точки зрения извлечения глинозема и сокращения потерь щелочи. Для организации более глубокой переработки сырья с полной утилизацией промпродуктов необходимо также решение проблемы извлечения редких металлов и РЗЭ.

Представленная работа выполнена в рамках проекта «Научно-технологическое обеспечение строительства глиноземного завода в Костанайской области РК на основе Байер-гидрогранатовой технологии переработки железистых Кокतालских бокситов на 2015-2017 гг.», определяет возможность получения редких металлов и РЗЭ из промпродуктов переработки железистых Кокतालских бокситов и является одним из разделов комплексной технологии.

Актуальность темы диссертационной работы. Одним из возможных источников попутного получения редких металлов и РЗЭ могут служить отходы и промпродукты глиноземного производства. Красный шлам, сбросы которого составляют более 100 млн. т. в год представляют серьезную экологическую угрозу для окружающей среды, в то же время содержит 14–45% Fe, 5–14% Al, 1–9% Si, 1–6% Na, 2–12% Ti, 0,05 – 0,8% V₂O₅, 60-80 г/т галлия, и РЗЭ в количестве от 500-1700 г/т. С ним теряется 50-100 тыс. тонн РЗЭ в год, что составляет 20-30% от потребности в дефицитном сырье, около

5 млн. тонн TiO_2 , 200-300 тыс. тонн ванадия и 6-8 тыс. тонн галлия. Учитывая потребность мировой экономики в дополнительных источниках сырья для получения редких металлов и РЗЭ, весьма актуальной является разработка эффективной технологии комплексной переработки алюминиевого сырья.

Целью диссертационной работы является разработка технологии получения из промпродуктов глиноземного производства концентрата РЗЭ и редких металлов – металлического галлия, пентаоксида ванадия и концентрата диоксида титана.

Объектом и предметом исследований являются алюминатные растворы конверсии и гидрогранатовый шлам – промпродукты переработки высокожелезистых бокситов Кокतालского месторождения по Байер-гидрогранатовой технологии.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом:

- разработка технологии получения галлия и ванадия из алюминатных растворов конверсии и концентратов РЗЭ и титана из гидрогранатового шлама - промпродуктов переработки высокожелезистых бокситов по Байер-гидрогранатовой технологии;
- исследование кинетики и установление механизма разряда ионов галлия в щелочном растворе;
- разработка эффективного способа электроосаждения галлия;
- испытание электролизера с вращающимся галлированным катодом;
- исследование условий регенерации галлированной поверхности.

Научная новизна полученных результатов:

- впервые разработана технология переработки алюминатных растворов конверсии с получением пентаоксида ванадия с содержанием 89,8% V_2O_5 и концентрата галлия с содержанием 0,5% Ga_2O_3 ;
- исследована кинетика и установлен механизм разряда ионов галлия в щелочном растворе. Выявлено, что при добавлении протоно-донорной добавки в электролит резко повышается скорость реакции восстановления галлия. Разработан способ электровосстановления галлия из щелочных растворов с добавлением гидроксида аммония, что снижает расход электроэнергии в 2-3 раза;
- определены условия галлирования металлических электродов. Установлено, что наиболее предпочтительным конструкционным материалом для подложки электрода является медь. Установлено, что соляная кислота активирует процесс смачивания подложки галлием.
- разработан способ глубокой переработки гидрогранатового шлама, включающий восстановительную плавку, магнитную сепарацию, гидрометаллургическую переработку немагнитной фракции с получением концентратов РЗЭ и диоксида титана.
- определено, что предварительная активация немагнитной фракции шлака увеличивает степень извлечения РЗЭ при азотнокислотном выщелачивании.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты обоснования получения РЗЭ и редких металлов из промпродуктов глиноземного производства;
- результаты извлечения галлия и ванадия из алюминатного раствора конверсии;
- результаты глубокой переработки гидрогранатового шлама с получением концентратов диоксида титана и РЗЭ;
- результаты исследования кинетики и механизма электрохимического разряда галлия из щелочного раствора;
- результаты испытаний электролизера на галлированном катоде;
- результаты испытания комплексной переработки железистых бокситов по Байер-гидрогранатовой технологии на опытно-экспериментальном металлургическом производстве.

Практическая значимость работы.

Результаты исследований и испытаний вошли в разработанный Технологический регламент, на основе которого выдана Техно-экономическая оценка строительства глиноземного завода в Костанайской области РК.

Публикации и апробация работы. По результатам диссертационной работы опубликованы 7 статей, в том числе:

- 1 статья в журнале, входящем в базу данных Thomson Reuters (Hydrometallurgy);
- 1 статья в журнале, входящем в базу данных Scopus (Annals of the Brazilian Academy of Sciences);
- 5 статей в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Основные положения и результаты работы апробированы на 6 международных конференциях в виде устных докладов:

- «Bauxite residue valorisation and best practices conference» ICSOBA (Leuven, Belgium);
- «16th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM2016» (Albena, Bulgaria);
- Международная научно-техническая конференция «Комбинированные процессы переработки минерального сырья: теория и практика» (Санкт-Петербург, РФ);
- Международная конференция «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Санкт-Петербург, РФ);
- Международная научно-техническая конференция «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов» (Алматы);
- Международная научно-практическая конференция «Переработка промышленных отходов как залог экологической безопасности» (Павлодар).

Новизна технических решений подтверждена выдачей Патента РК «Способ электрохимического извлечения галлия из алюмощелочных растворов» №32400 от 29.09.2017, заявкой на выдачу патента «Способ переработки красного шлама» № 2017/1023.1.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения и 5 приложений. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 31 таблицу, 43 рисунка. Список использованных источников включает 122 наименований.