

МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ ОТХОДОВ ТИТАНО-МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Запорожская государственная инженерная академия

Розглянуто найбільш перспективні техногенні джерела скандію. Подано розподіл скандію у продуктах переробки сировини, що містить титан. Наведено методи витягування оксиду скандію з відходів титано-магнієвого виробництва.

Рассмотрены наиболее перспективные техногенные источники скандия. Показано распределение скандия в продуктах переработки титаносодержащего сырья. Приведены методы извлечения оксида скандия из отходов титано-магниевого производства.

Введение. Скандий является редкоземельным рассеянным элементом и поэтому, несмотря на довольно значительное содержание его в земной коре ($10^{-3}\%$ по массе), собственных месторождений не образует. Минералами скандия являются тортвейтит и стереттит, а также их разновидности – бэфанамит и кольбекит, однако все эти минералы промышленного значения не имеют.

Важнейшие сферы практического применения металлического скандия – легирование алюминиевых и магниевых сплавов, а его оксида Sc_2O_3 – получение износостойкой ионно- и электропроводящей керамики. Скандий уникален тем, что даже небольшое добавление его к алюминию позволяет создать материал с очень высоким соотношением прочности к плотности. По этому показателю (удельной прочности) алюмо-скандиевые сплавы на 50% превосходят все известные высокопрочные соединения металлов (на 20% – даже титановые сплавы).

Значительные ресурсы скандия сосредоточены в отходах переработки различных руд:

- отходы титано-магниевого производства (100...350 г/т);
- отходы переработки бокситов (10...200 г/т);
- шлаки оловянной плавки (200...2200 г/т);
- отходы от производства урана (200...2000 г/т);
- отходы вольфрамового производства (500...10000 г/т);
- шлаки производства чугуна (80...600 г/т) [1].

Факторами, определяющими рациональность попутного извлечения скандия, являются не только содержание его в исходном сырье и размер основного производства, что является, безусловно, важным, но и поведение скандия в процессе производства, степень его концентрирования в полупродуктах и отходах, а также характер этих отходов.

Постановка задачи. Для Украины наиболее перспективным является извлечение скандия из отходов алюминиевого и титано-магниевого производства. Базой для производства скандия может стать КП «Запорожский титано-магниевого комбинат» (ЗТМК). С 1956 г. ЗТМК осуществляет захоронение производственных отходов – отработанного расплава титановых хлораторов – на отвальном хозяйстве, расположенном в КСП «Гнаровское» в 40 км от г. Запорожья, в котором накоплено около 1 млн. тонн отходов. Извлечение из этих отходов ценных металлов, в частности скандия, является важной технико-экономической и экологической проблемой.

Анализ литературных данных. В процессе плавки в рудотермических печах получают титановый шлак, в который переходит 97% скандия. Хлорирование титановых концентратов может осуществляться в нескольких вариантах – хлорирование брикетов в

шахтных электропечах, в кипящем слое или в расплаве хлоридов магния, калия, натрия. При хлорировании в шахтных электропечах и кипящем слое образующийся хлорид скандия в значительной степени должен перейти в газовую фазу и сконцентрироваться вместе с высококипящими твердыми хлоридами (хлориды магния, железа, марганца). При хлорировании титанового сырья в расплаве скандий, за счет его малой концентрации, остается в нем вместе с хлоридами кальция, магния, двухвалентного железа и другими. Скандий в отходах находится на 98% во вскрываемом состоянии в виде хлорида.

На переделе плавки титанового концентрата скандий на 97% переходит в титаносодержащий шлак, концентрируясь при этом в 1,6 раза. При дальнейшей переработке на переделе хлорирования 83,8% скандия от его исходного количества оказывается в отвальном расплаве. Содержание оксида скандия в техническом тетрахлориде титана оценивается в 8,3%, а в возгонах – 5,7%, таким образом, наиболее эффективным является извлечение скандия из отработанного расплава титановых хлораторов.

Наиболее широко проблему попутного извлечения скандия в процессе титанового производства изучала группой сотрудников Казахского института минерального сырья под руководством Л.В.Фаворской. Разработанная ими технология заключается в выщелачивании твердых хлоридных отходов – отработанного расплава титановых хлораторов – соляной кислотой, отстаивании и фильтрации полученных пульп, восстановлении ионов трехвалентного железа до двухвалентного магниевым порошком до достижения концентрации $FeCl_3$ 7...10 г/л. Полученный раствор направляют на экстракцию 70%-ным раствором трибутилфосфата (ТБФ) в керосине (О : В = 1 : 2...3). После экстракции органическую фазу подвергают промывке соляной кислотой (220...240 г/л), затем реэкстрагируют скандий слабой соляной кислотой (40...60 г/л). Отношение объемов органической и водной фаз на промывке и реэкстракции поддерживают на уровне О : В = 2 : 1.

Полученный реэкстракт, содержащий 0,45...0,9 г/л скандия (пересчет на Sc_2O_3), подвергают нейтрализации содой с последующей обработкой щавелевой кислотой. Полученные оксалаты отфильтровывают и направляют на прокалку с получением «чернового» оксида скандия, содержащего 40...50% Sc_2O_3 . Трибутилфосфат после реэкстракции направляют на водную отмывку (О : В = 1 : 2) и возвращают на экстракцию.

Описанная технология была внедрена на Усть-Каменогорском титано-магний-евом комбинате. Внедрение ее выявило существенные недостатки – образование значительных количеств третьей фазы вследствие экстракции титана, циркония и кремния. Сквозное извлечение скандия при одноступенчатой экстракции составляло 14,6...22%. Очень велики были потери трибутилфосфата с рафинатом – до 0,6 г/л [2].

Другая технология, разработанная Л.В.Фаворской с сотрудниками, направлена на извлечение скандия из пылевых возгонов шахтных хлораторов [3]. Возгоны выщелачивают 1%-ной соляной кислотой, пульпы осветляют. Полученный скандийсодержащий раствор направляют на экстракцию 70%-ным раствором ТБФ в керосине. Сумма оксидов, выделенных из реэкстракта, содержит 2% оксида скандия.

Для отделения скандия от примесей (в основном, железа) предусматривали промывку экстракта концентрированной соляной кислотой, которая в сочетании с реэкстракцией скандия 2...3 М раствором соляной кислоты в 2-3 степени позволяет получить из реэкстракта гидроксид с содержанием 10...17% оксида скандия. Дальнейшая переработка такого продукта заключена в сочетании оксалатной и гидратной очисток.

Извлечению скандия из сбросных растворов гидролизной кислоты процесса производства пигментного диоксида титана серноокислым способом посвящена работа [4]. В гидролизной кислоте концентрация скандия составляет 18 мг/л при концентрации

серной кислоты в растворе 24%. Экстракцию скандия ведут 0,4 М раствором диэтилгексилфосфорной кислоты (ДЭГФК) в керосине при отношении фаз О : В = 1 : 100. Обогащение по скандию при этом происходит примерно в 700 раз. Реэкстракцию скандия осуществляют твердым фторидом натрия.

Попутное извлечение скандия и ванадия при переработке ильменитовых концентратов на пигментный диоксид титана серноокислым способом описано в работе [5]. Установлено, что оба эти элемента концентрируются в упаренной гидролизной кислоте. Исследованы условия экстракционного извлечения скандия и ванадия из серноокислых растворов ТБФ при введении в систему соляной кислоты. Разработанная экстракционная схема извлечения этих элементов из упаренной гидролизной кислоты обеспечивает переход ванадия в товарный пентаоксид (V_2O_5) на 92,0%, скандия – в товарный оксид на 83,0%. Общее извлечение ванадия и скандия из ильменитовых концентратов составило соответственно 72, 8 и 73,4%.

В работе В.В.Стрелкова [6] рассмотрена технология комплексной переработки отработанного расплава процесса хлорирования титановых продуктов с получением черного скандиевого концентрата (0,3...1,2% Sc_2O_3), хромовых и железных пигментов, железо-марганцевого концентрата, а также диоксида MnO_2 или гидроксида $Mn(OH)_2$ марганца. Черновой скандиевый концентрат перерабатывают на обогащенный продукт (80...95% Sc_2O_3), а чистый оксид (более 99% Sc_2O_3) получают гидрометаллургическими методами, включающими выщелачивание, ионообменную сорбцию и осаждение скандия NH_4OH и $H_2C_2O_4$. Общее извлечение металла из отходов в оксид скандия чистотой 99,0% составляет около 80%, а извлечение из черного концентрата – 92%.

На ПО «Титан» (г.Армянск, Автономная Республика Крым) была внедрена технологическая схема, разработанная сотрудниками ВНИИХТ. Серноокислые маточные растворы, после осаждения основного компонента – гидроксида титана, подавали на экстракцию для извлечения скандия диизооктилметилфосфонатом (ДИОМФ). Результаты показали невысокую степень извлечения оксида скандия (около 30%). Полученный реэкстракт (2% Sc_2O_3) в жидком виде поставляли на Лермонтовский гидрометаллургический завод. Реэкстракт смешивали с промрастворами уранового производства данного завода и осаждали черновой оксид скандия.

В патенте России [7] предложен способ получения скандийсодержащих концентратов. Согласно изобретению, скандий из кислых растворов извлекают сорбцией, сорбент промывают, десорбцию ведут карбонат-содержащим раствором с получением элюата, который обрабатывают минеральной кислотой до $pH \leq 1,0$. В раствор вводят щелочной реагент до $pH 1,8...2,2$. Полученный оксигидратный осадок отделяют от раствора фильтрованием. Из фильтрата осаждают малорастворимые соединения скандия. Осадок отделяют фильтрованием, промывают, сушат и прокаливают.

В работе М.Ю.Смирнова [8] представленная технологическая схема получения металлического скандия из отработанного расплава титановых хлораторов и отходов собственного производства скандиевой продукции базируется на технологии и высокопроизводительной аппаратуре титано-магниевого производства: гидрохлорирование оксида скандия, очистка хлоридного расплава, натриетермическое восстановление хлоридов скандия, переработка реакционной массы на товарную продукцию путем гидрометаллургической переработки. Преимущества разработанной технологии заключаются в следующем: температура натриетермического процесса на 500...600 °С ниже по сравнению с кальциетермическим методом, рафинирование натрия осуществляется проще, чем кальцием (фильтрация вместо высокотемпературной возгонки), выщелачивание натриетермической реакционной массы взамен

высокотемпературных плавки и последующей вакуумной дистилляции при температурах выше 1350 °С. Эти обстоятельства способствуют улучшению качества получаемого металла.

С использованием ранее полученных результатов по экстракции иттрия, алюминия, железа(III), титана и марганца экстрагентом НБЭА-1 в работе [9] разработана технологическая схема переработки плава хлораторов титановых шлаков с получением Sc_2O_3 и концентрированием в водной фазе иттрия и марганца. В работе также обсуждаются преимущества НБЭА-1 по сравнению с другими экстрагентами, обладающими большей селективностью.

В процессе переработки отходов производства титана с целью извлечения из них скандия солянокислые растворы содержат, кроме скандия, и титан. В патенте России [10] предложен способ отделения скандия от титана. Для этого в хлоридный раствор, содержащий титан и скандий, добавляют пероксид водорода в массовом соотношении с концентрацией титана $\tilde{N}_{j_2j_2} / C_{Ti} = 0,8...10$, раствор нейтрализуют, после чего проводят экстракцию 0,25 моль/л раствором N-(2-гидрокси-5-нонил-бензил)- β , β -дигидроксиэтиламина (НБЭА) в октаноле в течение 30 минут при pH 2,25...3,45. Предлагаемый способ позволяет повысить коэффициент разделения металлов с 450 до 26440.

Весьма перспективными для извлечения скандия могут быть созданные в последнее время материалы, сочетающие в себе одновременно свойства сорбента и селективного экстрагента – твердые экстрагенты (ТВЭКС), которые получили широкое распространение для очистки скандия от других элементов в аналитической химии. Такие материалы могут быть получены либо путем пропитки пористого носителя органическим экстрагентом (импрегнатом), либо путем проведения суспензионной сополимеризации стирола с дивинилбензолом в присутствии экстрагента.

Так называемая «твердофазная» экстракция скандия из растворов соляной и серной кислот с использованием смолы импрегнированной ТБФ (ТВЭКС-ТБФ), изучена в работе [11]. Показано, что по сравнению со стандартным процессом жидкостной экстракции скандия ТБФ, его извлечение ТВЭКС-ТБФ характеризуется большей эффективностью в сопоставимых условиях. На основе проведенных опытов предложена гидрометаллургическая схема извлечения скандия из реальных растворов, содержащих 0,02% скандия с применением ТВЭКС-ТБФ. Получаемый по описанной технологии конечный продукт содержит 60...95% Sc_2O_3 .

Ю.П.Кудрявским и другими в работах [12,13] изучены физико-химические закономерности поведения скандия и сопутствующих ему металлов в процессах сорбции, экстракции твердыми экстрагентами, осаждения и других. Предложен ряд технологических схем извлечения скандия из отработанного расплава производства тетрахлорида титана с получением скандиевого концентрата (до 95% Sc_2O_3). Схемы были испытаны и освоены в опытно-промышленных условиях. Показано, что наиболее эффективна усовершенствованная осадительно-сорбционная (экстракционная) технология извлечения скандия с попутной утилизацией соединений железа, хрома и марганца. В качестве товарных продуктов получают железистоокисные пигменты, черновой хромовый концентрат и соединения хрома, железо-марганцевые концентраты и диоксид марганца, скандиевые концентраты и оксид скандия. Сорция скандия осуществляется фосфорсодержащими ионитами (КФП, АНКФ и другими), экстракция – фосфорсодержащими экстрагентами (ТБФ), нанесенными на твердый носитель.

Выводы. Проведенный анализ литературных данных показал, что наиболее перспективным методом извлечения скандия из отходов титано-магниевого производства

является экстракция твердыми экстрагентами. Внедрение такой технологии в Украине позволит обеспечить потребности внутреннего и внешнего рынка в этом металле и улучшить экономические показатели предприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Металічні та неметалічні корисні копалини України. Том 1. Металічні корисні копалини / Д.С.Гурський, К.Ю.Єсипчук, В.І.Калінін та інші. - Київ-Львів: Вид-во «Центр Європи», 2005. - 785 с.
2. Романова А.Д., Фаворская Л.В., Пономарев В.Д. // АН Каз. ССР. - Сер. техн. и хим. наук. -1964, - № 3. - С.49-53.
3. Фаворская Л.В., Преснецова В.А., Вайнбергер Г.Н. и др. / Технология минерального сырья. - Алма-Ата: Каз. ИМС, 1972. - Вып. 2. - С.173-177.
4. Фаворская Л.В., Кошулько Л.П., Преснецова В.А. / Технология минерального сырья. - Алма-Ата: Каз. ИМС, 1975. - Вып. 2. - С.67-72.
5. Фаворская Л.В., Преснецова В.А. Технологическая оценка минерального сырья. Алма-Ата: Каз. ИМС, 1981. - С.90-100.
6. Strelkov V.V., Sobek E. Возможности Восточно-Уральского региона для извлечения скандия и других редкоземельных элементов // Erzmetall. - 1997. - 50, № 10. - С.625-630.
7. Патент России № 2048564. Способ получения скандийсодержащих концентратов / Ю.П.Кудрявский, В.В.Волков, В.А.Колесников и др. - Заявл. 11.11.1991. - Оpubл. 20.11.1995.
8. Смирнов М.Ю. Перспективы производства скандия на основе сырьевых и техногенных источников / Полезные ископаемые России и их освоение. Тезисы докладов. - СПб., 1997. - С.151.
9. Быченко Д.В., Резник А.М., Семенов С.А. Экстракция скандия N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-3-гидроксиэтиламинол / Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: Материалы научной конференции. Ч.1. - Апатиты: КНЦ РАН, 2008. - С.51-54.
10. Патент России № 2205242. Способ отделения скандия от титана / Л.А.Гладикова, С.А.Семенов, А.М.Резник. - Заявл. 09.10.2001. - Оpubл. 27.05.2003.
11. Jiang F., Li H. Применение импрегнированной экстрагентом смолы в гидрометаллургии скандия // Rare Metals and cem. Carbides. - 2002. - № 4. - С.34-38.
12. Кудрявский Ю.П., Стрелков В.В., Чижов Н.Н. Избирательное извлечение скандия из отходов производства титана // Химия, технология, промышленная экология неорганических соединений. - 1998. - № 1. - С.115-116.
13. Кудрявский Ю.П., Казанцев Е.А. Концентрирование скандия из отходов титанового производства // Цветные металлы. - 1999. - № 1. - С.60-65.

Стаття надійшла до редакції 24.11.2008 р.

Рецензент, проф. Д.В.Прутцков