

А.Б. Комаров ⁽¹⁾, зам. директора
 Г.А. Колобов ⁽²⁾, профессор, к.т.н.
 О.И. Коренева ⁽²⁾, аспирант

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

⁽¹⁾ ООО НПП «Лаборатория водной химии», г. Черкассы,

⁽²⁾ Запорожская государственная инженерная академия

Методом побудови ізотерм визначено вплив компонентів солянокислих розчинів на екстрагування скандію твердим екстрагентом. Показана необхідність регламентації вмісту в розчинах іонів Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Si^{4+} .

Путем построения изотерм определено влияние компонентов солянокислых растворов на экстрагируемость скандия твердым экстрагентом. Показана необходимость регламентации содержания в растворах ионов Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Si^{4+} .

Введение. Реализация извлечения скандия из отходов может значительно расширить природную сырьевую базу этого металла. В качестве источника, содержащего значительное количество скандия, могут использоваться отходы титано-магниевого производства. Хлоридные отходы с отвального захоронения содержат от 150 до 350 г/т оксида скандия, из которых около 85 % находятся в водорастворимой форме. Скандийсодержащие отходы представляют собой отработанный расплав титановых хлораторов, который образуется в результате хлорирования титанового шлака.

Скандийсодержащие растворы, образующиеся при вскрытии хлоридных отходов титанового производства соляной кислотой, представляют собой сложную солевую систему (табл. 1) с высоким содержанием Cl -ионов (более 8 моль/л) и плотностью 1280...1300 кг/м³.

Таблица 1 – Состав скандийсодержащего раствора, г/л

Компонент	$FeCl_2$	$AlCl_3$	$FeCl_3$	$CrCl_3$	KCl	$MnCl_2$	$NaCl$
Содержание	100...120	8...20	28...45	~ 12	120...135	8...20	80...85

Компонент	TiO_2	$MgCl_2$	ZrO_2	$CaCl_2$	HCl	TiO_2	$MgCl_2$
Содержание	~0,8	110...115	~ 0,4	8...12	15...20	~0,8	110...115

Кроме компонентов, указанных в табл. 1, раствор содержит кремниевую кислоту и взвешенные твердые частицы. Изменение состава такого раствора оказывает значительное влияние на процесс извлечения из него скандия [1].

Постановка задачи. Целью работы является определение влияния состава солянокислых растворов на количественные показатели извлечения скандия из них твердым экстрагентом.

Методика и результаты эксперимента. Извлечение скандия проводили экстракционным способом с помощью твердофазного экстрагента на основе трибутилфосфата (ТВЭКС-ТБФ), который представляет собой инертную матрицу, состоящую из сополимера стирола и дивинилбензола, в порах которой находится экстрагент в микроканальном виде.

Синтетические растворы готовили растворением навесок хлоридов примесных металлов марки «х.ч.» и «ч.д.а.» в воде, после чего в них вводили $ScCl_3$ до содержания от 10 до 45 мг/л. Для обеспечения постоянного анионного высаливающего фона к растворам добавляли рассчитанное количество концентрированной соляной кислоты марки «х.ч.» до достижения концентрации 8,55 моль/л по Cl -иону.

Для определения влияния содержания того или иного компонента раствора на экстрагируемость скандия ТВЭКС-ТБФ были получены серии изотерм (температура 50 °С [2]) извлечения скандия из растворов, в которых концентрацию данного компонента последовательно увеличивали при постоянстве содержания других. Изотермы экстракции строили методом замкнутого объема. Навески твердого экстрагента подвергали контакту в течение 2 ч [3] с исходным раствором с различным отношением твердой органической и жидкой фаз. Затем систему после установления равновесия разделяли на фазы и подвергали их анализу на содержание скандия. Изотермы экстракции скандия ТВЭКС-ТБФ при переменной концентрации ионов Ca^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Si^{4+} представлены на рис. 1-5.

Анализ полученных результатов показал, что из изученных компонентов только изменение концентрации ионов кальция в широких пределах практически не влияет на показатели равновесного распределения скандия (рис. 1).

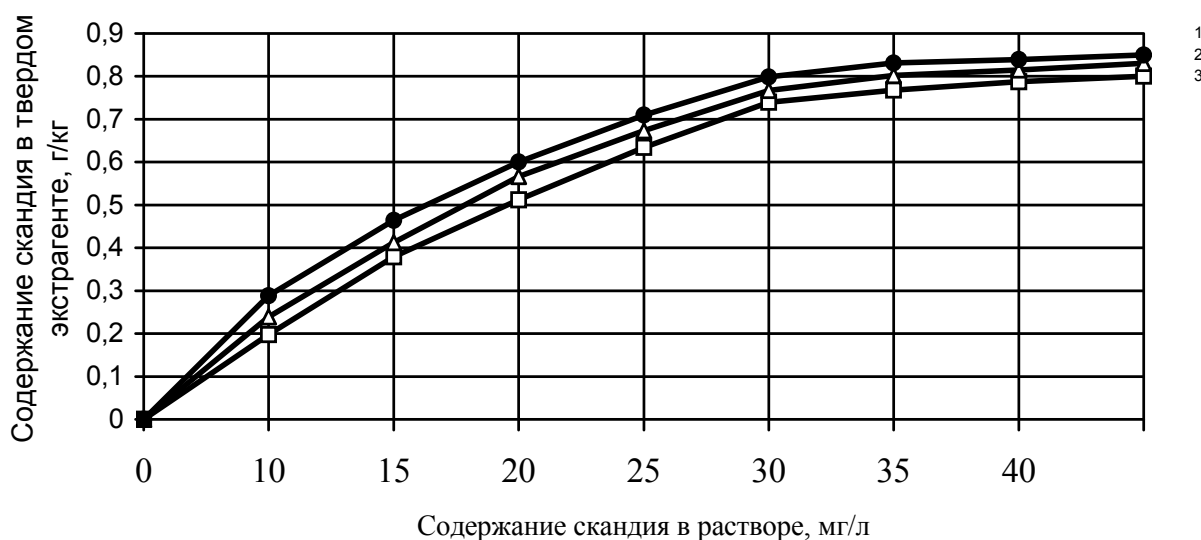
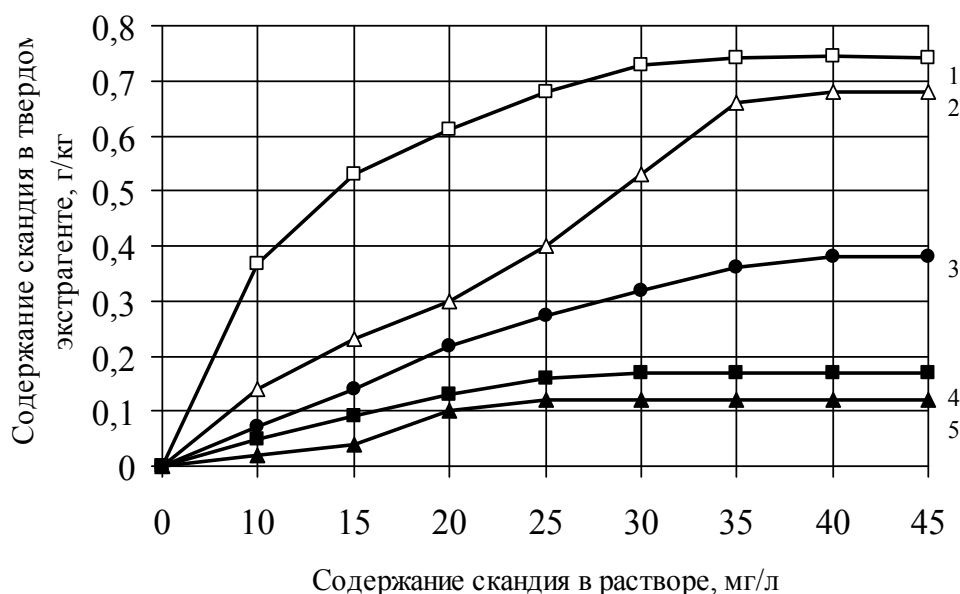


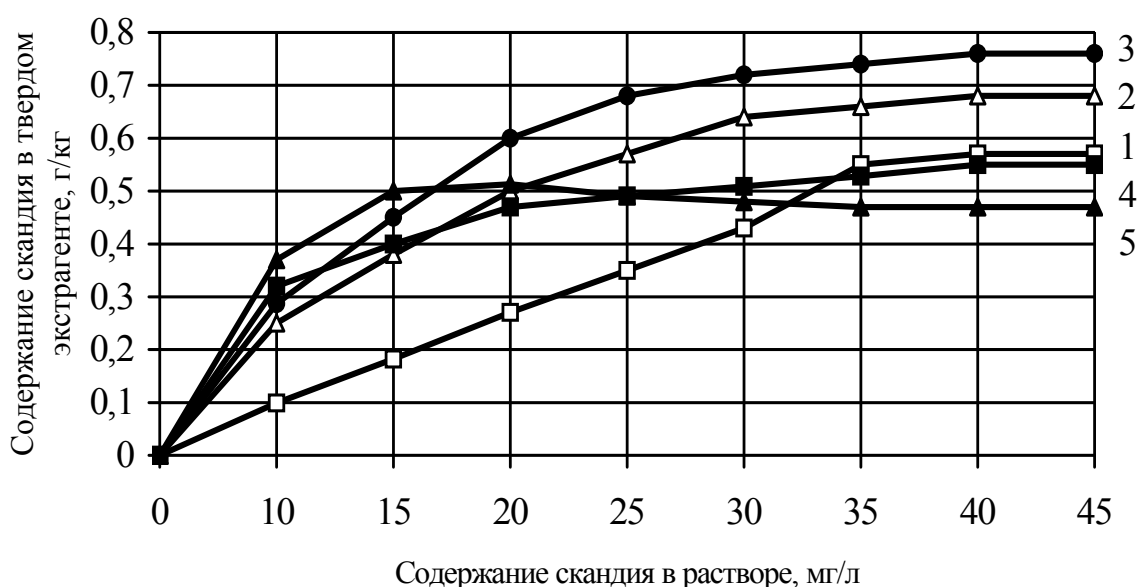
Рисунок 1 – Изотермы экстракции скандия ТВЭКС-ТБФ из солянокислых растворов с различной концентрацией ионов кальция:
1 - 0 г/л $CaCl_2$; 2 - 50 г/л $CaCl_2$; 3- 152 г/л $CaCl_2$

Содержание хлорида железа ($FeCl_3$) оказывает большое влияние на экстрагируемость скандия (рис. 2). Повышение концентрации $FeCl_3$ от 8,5 до 36 г/л приводит к значительному возрастанию содержания скандия в ТВЭКС-ТБФ, но при дальнейшем увеличении концентрации $FeCl_3$ величина емкости ТВЭКС-ТБФ по скандию снижается. Такое поведение ионов Sc^{3+} в присутствии ионов Fe^{3+} характерно также и для жидкостной экстракции скандия ТБФ из хлоридных систем: вначале идет эффективная экстракция ионов Sc^{3+} , а затем при определенных концентрациях $FeCl_3$ происходит насыщение органической фазы, и содержание в ней скандия падает.

Наличие титана в растворе приводит к значительному снижению равновесной концентрации скандия в ТВЭКС-ТБФ. Так, повышение концентрации ионов Ti^{4+} от 0 до 8 г/л вызывает снижение емкости ТВЭКС-ТБФ по скандию более чем в три раза (рис. 3).



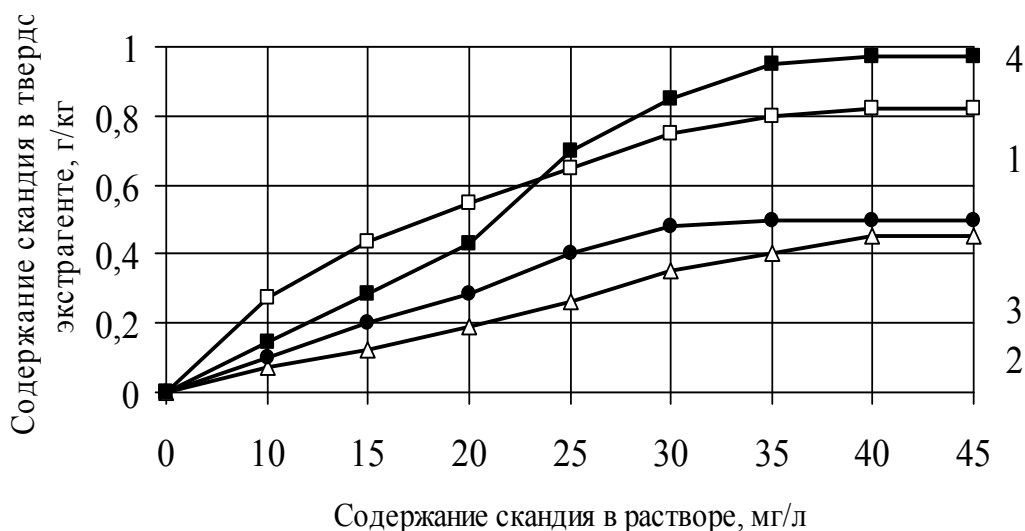
1 - 8,5 г/л $FeCl_3$; 2 - 20,3 г/л $FeCl_3$; 3 - 36 г/л $FeCl_3$; 4 - 46 г/л $FeCl_3$; 5 - 54 г/л $FeCl_3$
Рисунок 2 – Изотермы экстракции скандия ТВЭКС-ТБФ из солянокислых растворов с различной концентрацией ионов железа:



1 - 0 г/л $TiCl_4$; 2 - 2,2 г/л $TiCl_4$; 3 - 3,8 г/л $TiCl_4$; 4 - 8 г/л $TiCl_4$; 5 - 16,8 г/л $TiCl_4$
Рисунок 3 – Изотермы экстракции скандия ТВЭКС-ТБФ из солянокислых растворов с различной концентрацией ионов титана:

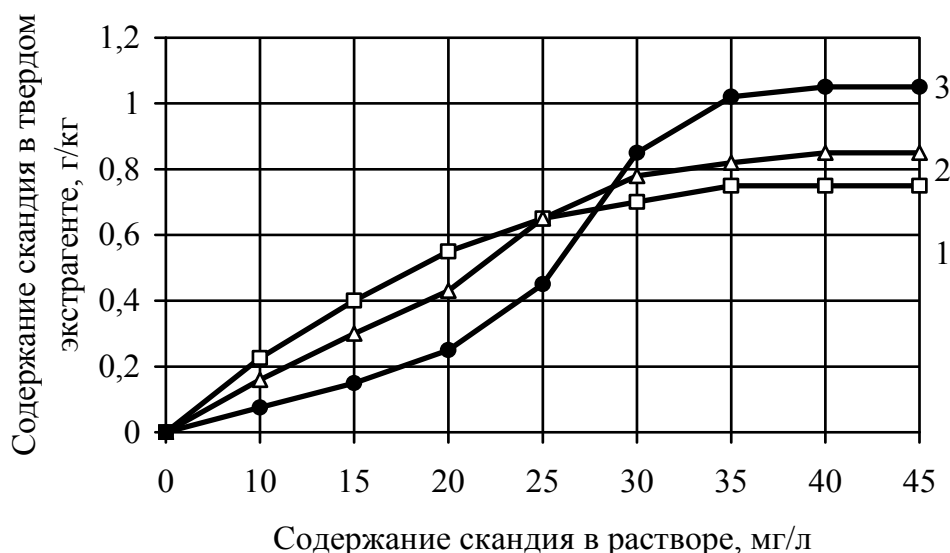
Наличие циркония в растворе до содержания 5,8 г/л (рис. 4) также приводит к снижению равновесной емкости ТВЭКС-ТБФ по скандию. При дальнейшем увеличении содержания ионов Zr^{4+} величина емкости экстрагента начинает возрастать и при концентрации ионов Zr^{4+} 14,4 г/л превышает емкость ТВЭКС-ТБФ при извлечении скандия из раствора, в котором циркония нет.

Довольно сложная картина экстракционного поведения скандия наблюдается при введении в изучаемую систему кремния в виде $SiCl_4$ (рис. 5). При концентрации скандия в водном растворе до 20 мг/л наличие кремния вызывает снижение емкости ТВЭКС-ТБФ по целевому компоненту, а при концентрации скандия 30 мг/л и выше, наоборот, повышение емкости.



1 - 0 г/л $ZrCl_4$; 2 - 5,8 г/л $ZrCl_4$; 3 - 6,9 г/л $ZrCl_4$; 4 - 14,4 г/л $ZrCl_4$

Рисунок 4 – Изотермы экстракции скандия ТВЭКС-ТБФ из солянокислых растворов с различной концентрацией ионов циркония:



1 - 0 г/л $SiCl_4$; 2 - 0,12 г/л $SiCl_4$; 3 - 0,21 г/л $SiCl_4$

Рисунок 5 – Изотермы экстракции скандия ТВЭКС-ТБФ из солянокислых растворов с различной концентрацией ионов кремния:

Анализ полученных результатов. Таким образом, проведенные исследования зависимости извлечения скандия от состава водной фазы показали необходимость регламентации концентрации в растворе таких компонентов, как ионы Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Si^{4+} . Для достижения удовлетворительных показателей извлечения скандия ТВЭКС-ТБФ из растворов вскрытия хлоридных отходов титанового производства концентрация данных компонентов должна находиться в пределах, представленных в табл. 2.

Таблица 2 – Допустимая концентрация хлоридных отходов

Компонент	Концентрация, г/л
Хлорид железа (III)	не более 36
хлорид титана (IV)	отсутствует

хлорид циркония (IV)	отсутствует, если содержание скандия в растворе не превышает 25 г/л
хлорид кремния (IV)	отсутствует

Для более детального определения влияния содержания ионов Fe^{3+} в исходной пульпе были проведены сравнительные исследования по извлечению скандия из растворов вскрытия расплавов титановых хлораторов КП «Запорожский титано-магний-евый комбинат» 70 %-ным раствором ТБФ в керосине и ТВЭКС-ТБФ. Отработанный расплав титановых хлораторов выщелачивали разбавленным солянокислым раствором (20 г/л HCl). Полученные пульпы либо подвергали осветлению путем отстаивания и фильтрации, либо использовали непосредственно для экстракции. В растворах и пульпах корректировали содержание $FeCl_3$ путем обработки их порошком магния для восстановления ионов железа (3+) до ионов железа (2+).

Результаты эксперимента показали значительно более высокие экстракционные характеристики ТВЭКС-ТБФ по сравнению с раствором ТБФ, а также позволили определить оптимальные условия проведения процесса извлечения скандия. Было определено, что при содержании хлорида железа (3+) в растворах менее 28 г/л наблюдается резкое снижение степени извлечения скандия. Повышение же концентрации хлорида железа (3+) до 40 г/л и более приводит к «проскоку» ионов скандия в рафинат, по-видимому, за счет насыщения экстрагента ионами Fe^{3+} .

Результаты опытов позволяют определить оптимальное соотношение ТВЭКС (О) и водного раствора (В). Повышение отношения О : В выше 1 : 50 приводит к «проскоку» ионов скандия в рафинат, а снижение О : В ниже 1 : 30 нецелесообразно, так как это влечет за собой повышение расхода экстрагента без повышения степени извлечения. Нижний предел О : В, равный 1 : 30, обеспечивает запас по рабочей емкости экстрагента, так как состав хлоридных растворов изменяется в достаточно широких пределах и увеличение концентрации $FeCl_3$ и прочих примесей (циркония, титана, ванадия и др.) может привести к быстрому насыщению ТВЭКС-ТБФ и снижению степени извлечения целевого компонента. Результаты исследований подтверждают сложный характер влияния $FeCl_3$, содержащегося в водных растворах, на процесс экстракции скандия ТВЭКС-ТБФ. Так, степень извлечения скандия повышается по мере того как экстрагент поглощает определенное количество железа (3+).

Выводы. Таким образом, полученные данные показали высокие кинетические и емкостные характеристики ТВЭКС-ТБФ при экстракции скандия из растворов вскрытия расплава титановых хлораторов. Применение данного материала позволяет улучшить извлечение целевого компонента по сравнению с экстракцией раствором ТБФ и организовать процесс извлечения скандия непосредственно из пульпы, исключив длительный и трудоемкий процесс фильтрации

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комаров А. Б. Влияние сопутствующих элементов на извлечение скандия твердыми экстрагентами / А. Б. Комаров, Г. А. Колобов, К. А. Печерица // Теория и практика металлургии. – 2003. – № 4. – С. 33-35.
2. Коренева О. И. Экстракция скандия из растворов минеральных кислот твердыми экстрагентами. Сообщение 1. Исследование кинетических закономерностей / О. И. Коренева // Металлургия: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА. – 2010. – Вип. 22. – С. 83-87.
3. Коренева О. И. Экстракция скандия из растворов минеральных кислот твердыми экстрагентами.

тами. Сообщение 2. Зависимость степени извлечения скандия от состава водного раствора / О. И. Коренева, А. Б. Комаров // Металургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА. – 2010. – Вип. 23. – С. 52-57.

Стаття надійшла до редакції 15.03.2011 р.

Рецензент, проф. В.П. Грицай