

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

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ГУБЧАТОГО ТИТАНА

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ ООО НПП «Лаборатория водной химии», г. Черкассы

Приведений опис розроблених технологічних схем витягання й очищення оксиду скандію з відходів титано-магнієвого виробництва, що включають наступні операції: підготовка та вилуговування відпрацьованого розплаву титанових хлораторів, підготовка розчинів та екстракція з них скандію, осадження, фільтрація і прожарення оксалатів, очищення технічного оксиду скандію від торія, цирконію, титану та фосфору з одержанням товарного оксиду скандію.

Приведено описание разработанных технологических схем извлечения и очистки оксида скандия из отходов титано-магниевого производства, включающих следующие операции: подготовка и выщелачивание отработанного расплава титановых хлораторов, подготовка растворов и экстракция из них скандия, осаждение, фильтрация и прокалка оксалатов, очистка технического оксида скандия от тория, циркония, титана, фосфора с получением товарного оксида скандия.

Введение. Скандий является одним из наиболее дорогих металлов с ограниченным объемом производства, что вызвано отсутствием природных концентрированных источников сырья и чрезвычайной рассеянностью элемента, а также значительной сложностью существующих технологических процессов извлечения и очистки соединений данного металла. Уникальные свойства скандия и его соединений определяют перспективность их широкого использования и стимулируют поисковые и технологические исследования. Особое внимание уделяется разработке технологических процессов попутного извлечения скандия в крупнотоннажных производствах титана, циркония, урана, вольфрама, олова и алюминия. Извлечение из отходов цветной металлургии, в частности из отходов титано-магниевого производства, значительно расширяет сырьевую базу скандия, повышает комплексность использования металлургического сырья, приводит к снижению стоимости металла.

Постановка задачи. В процессе плавки титансодержащего сырья в руднотермических печах (РТП) получают титановый шлак, в который переходит 95 % скандия с концентрированием его в 1,6 раза. Титановый шлак подвергают хлорированию в солевых хлораторах, при этом скандий практически полностью хлорируется и переходит в возгоны, улавливаемые в пылевых камерах. Скандий в таких отходах находится на 98 % во вскрываемом состоянии в виде хлорида. При дальнейшей переработке более 83 % скандия от его исходного количества переходит в отработанный расплав, который перерабатывают по технологии, показанной на рис. 1 и 2.

Извлечение оксида скандия (рис. 1). Отработанный расплав солевых титановых хлораторов транспортируют из цеха хлорирования на опытно-промышленный участок переработки хлоридных отходов, где его помещают на стенд гидроразмыва.

Слив расплава в реактор размыва осуществляют либо с помощью аэролифта, либо путем поворота ковша. Струю расплава подают на зеркало раствора в реакторе с

перемешивающим устройством и циркуляцией раствора. Отходящие газы (водяной пар и хлорид водорода) отсасывают при помощи вытяжной вентиляции. После достижения регламентной плотности пульпы, равной $1,31 \dots 1,34 \text{ г/см}^3$, ее корректируют по кислотности (до 80 г/л HCl) путем добавления кислоты.

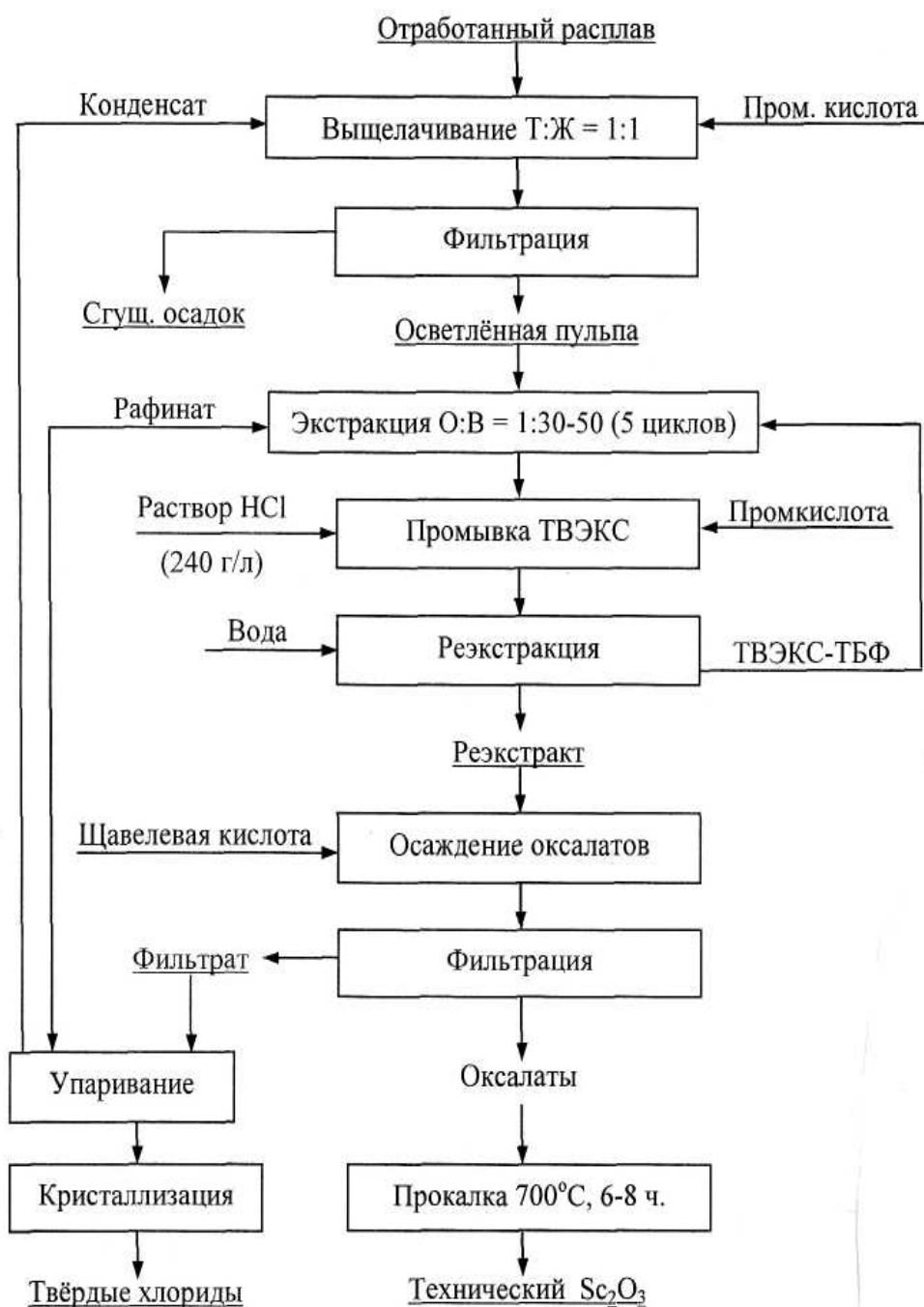


Рисунок 1 – Технологическая схема переработки отходов титано-магниевого производства с получением технического оксида скандия

Готовую пульпу хлоридов подают с помощью насоса в бак-отстойник, из которого сгущенную часть пульпы направляют на фильтр-пресс ФПАК, а осветленную часть пульпы перекачивают в расходный бак. Осадок после фильтрации сгущенной пульпы подают на репульпацию в реактор. Для распульповки используют хлоридный раствор с добавкой 0,4 % полиакриламида (ПАА), который готовят путем дозирования 10 %-го ПАА. После распульповки при $T : Ж = 1 : 5$ полученную пульпу подают на фильтр-пресс.

Полученный в результате фильтрации осветленный раствор собирают в баке и с помощью насоса направляют в голову процесса на гидроразмыв. Осадок (песковую фракцию), отмытый от солей, накапливают в контейнерах и направляют на утилизацию (производство клинкерного цемента). Осветленную пульпу подают на экстракцию в пульсационную колонну.

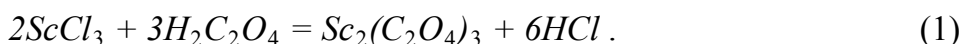
Ввод пульпы в колонну осуществляется через напорный бак. В колонне пульпа проходит сверху вниз, контактируя на своем пути с экстрагентом ТВЭКС-ТБФ. Пульпу порционно сбрасывают в нижней части колонны через специальный клапан. Экстрагент вводят в колонну через пульсационные камеры с помощью насадки КРИМЗ. В пульпе происходит всплытие ТВЭКСа, а в верхней отстойной части колонны происходит отделение его от пульпы. Предусматриваются две последовательно соединенные колонны сорбции.

В первую колонну подают исходную пульпу и ТВЭКС после контакта во второй колонне, во вторую колонну подают пульпу после контакта в первой, а ТВЭКС вводят после регенерации из бака, то есть осуществляется противоток «пульпа-ТВЭКС-ТБФ». Такое решение обеспечивает достаточную длительность контакта ТВЭКС-ТБФ с пульпой – 1,0...1,5 ч.

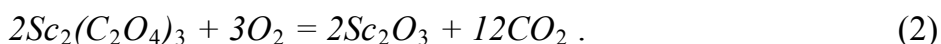
Экстрагент после контакта с пульпой выводят в верхней отстойной зоне первой колонны и направляют гидротранспортом в колонну десорбции. Гидротранспорт осуществляют крепкой соляной кислотой (230...240 г/л HCl). При транспортировании происходит отмывка ТВЭКСа от налипших твердых частиц из пульпы и некоторых частично экстрагированных примесей (титан, цирконий). После загрязнения кислоты ее сбрасывают в бак-сборник для повторного использования.

Экстрагент, поступивший в колонну, подвергается десорбции (реэкстракции) – отдает экстрагированный скандий и другие элементы в десорбирующий раствор – воду. В десорбирующем растворе ТВЭКС тонет и собирается в нижней части колонны, откуда вновь подается на экстракцию.

Полученный при десорбции раствор (реэкстракт) отводится из верхней части колонны в бак-сборник и после фильтрации на нутч-филт্রে подается в реактор, где глухим паром нагревается до температуры 70...80 °С и обрабатывается аммиачной водой. В этот же раствор дозированно вводят щавелевую кислоту. В реакторе происходит образование осадка – оксалатов скандия и сопутствующих примесных элементов:

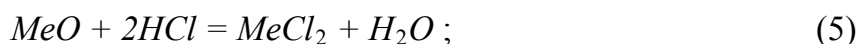
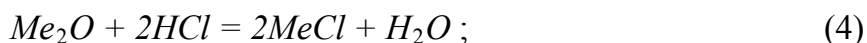
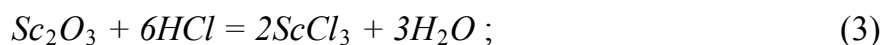


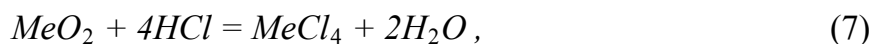
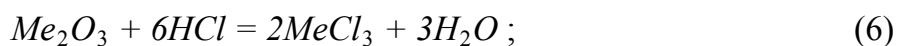
Полученную пульпу оксалатов фильтруют на нутч-филт্রে через слой стеклоткани и фильтровальной бумаги. Осадок оксалатов собирают в титановые поддоны и помещают в подовую печь для прокалики при температуре 700...720 °С в течение 6...8 ч. При прокалике происходит разложение оксалатов скандия на оксид скандия и диоксид углерода:



Продукт прокалики - черновой оксид скандия, содержащий 83 % Sc_2O_3 .

Очистка оксида скандия (рис. 2). Технический оксид скандия поступает на очистку от примесей Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Ti^{4+} , Si^{4+} , Th^{4+} , Mn^{2+} и фосфатов. Очистку начинают с растворения в реакторе, в который загружают технический Sc_2O_3 , оборотную промкислоту (Т : Ж = 1 : 10), нагревают смесь «глухим» паром до кипения и выдерживают 2...3 ч. Растворение протекает по реакциям:





где Me – примеси.

Пульпу отстаивают, затем декантируют и далее фильтруют на нутч-филт্রে. В результате фильтрации получают нерастворимый остаток, содержащий 3...6 % Sc_2O_3 , и хлоридный скандийсодержащий раствор, который накапливают в баке и направляют на экстракцию.

Перед экстракцией проводят корректировку кислотности раствора (до 270...280 г/л HCl) и массовой концентрации оксида скандия (до 15...17 г/л Sc_2O_3). Раствор выдерживают в баке 15...20 ч для выпадения в осадок солей во избежание образования эмульсии в экстракторе.

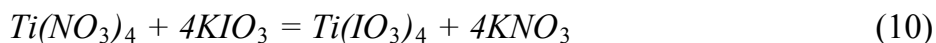
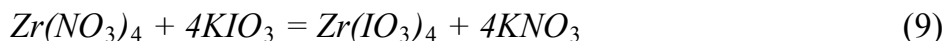
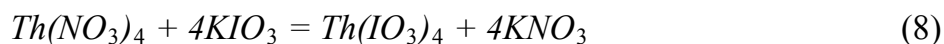
В экстрактор I подают исходный раствор и 70 %-ный раствор ТБФ в керосине, поступающий из отстойной зоны экстрактора II (О : В = 1 : 1). После контакта и отстоя водную фазу направляют в экстрактор II, туда же подают свежий ТБФ. Водную фазу после контакта и отстоя в экстракторе II сливают в бак-сборник, а экстрагент, обогащенный скандием, отмывают от примесей соляной кислотой (230...240 г/л, О : В = 1,0 : 0,5). При этом часть скандия (до 3 г/л Sc_2O_3) переходит из органической фазы в промкислоту. Вторую промывку экстракта проводят аналогично, после чего промкислоту обеих промывок накапливают в баке.

Для перевода скандия из органической фазы в раствор проводят реэкстракцию раствором соляной кислоты (18...20 г/л HCl) при О : В = 1 : 1. Отстоявшийся реэкстракт тщательно отделяют от органической фазы. Органику в экстракторе промывают дистиллированной водой при температуре 70...80 °С. При регенерации ТБФ органическую фазу промывают в экстракторе 65 %-ным раствором соды (О : Ж = 1 : 1), затем ТБФ отмывают горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции последней и направляют в оборот.

Кислый скандийсодержащий раствор разбавляют при перемешивании дистиллированной водой при температуре 80...90 °С до массовой концентрации скандия 10 г/л Sc_2O_3 и 25 %-ным раствором аммиачной воды нейтрализуют его до pH = 3. Из полученного после нейтрализации раствора щавелевой кислотой осаждают оксалаты скандия по реакции (1).

Осажденную пульпу оксалатов отстаивают в течение 10...20 мин, осветленную часть раствора декантируют и сливают в бак-сборник, а пульпу отфильтровывают на нутч-филт্রে. Прокалку оксалатов ведут при температуре 700...720 °С в течение 15...20 ч.

Йодатную очистку от тория, циркония, титана осуществляют следующим образом. В реактор загружают прокаленный Sc_2O_3 и концентрированную азотную кислоту (Т : Ж = 1 : 4), пульпу нагревают до температуры кипения и полного растворения Sc_2O_3 . Во избежание вспенивания раствора добавляют холодную дистиллированную воду. Для достижения концентрации скандия в растворе 50 г/л Sc_2O_3 охлажденную после растворения пульпу разбавляют горячей (температура 80...90 °С) дистиллированной водой. Осаждение йодатов ведут 15 %-ным раствором йодата калия при перемешивании и температуре кипения в течение 10 мин по реакциям:



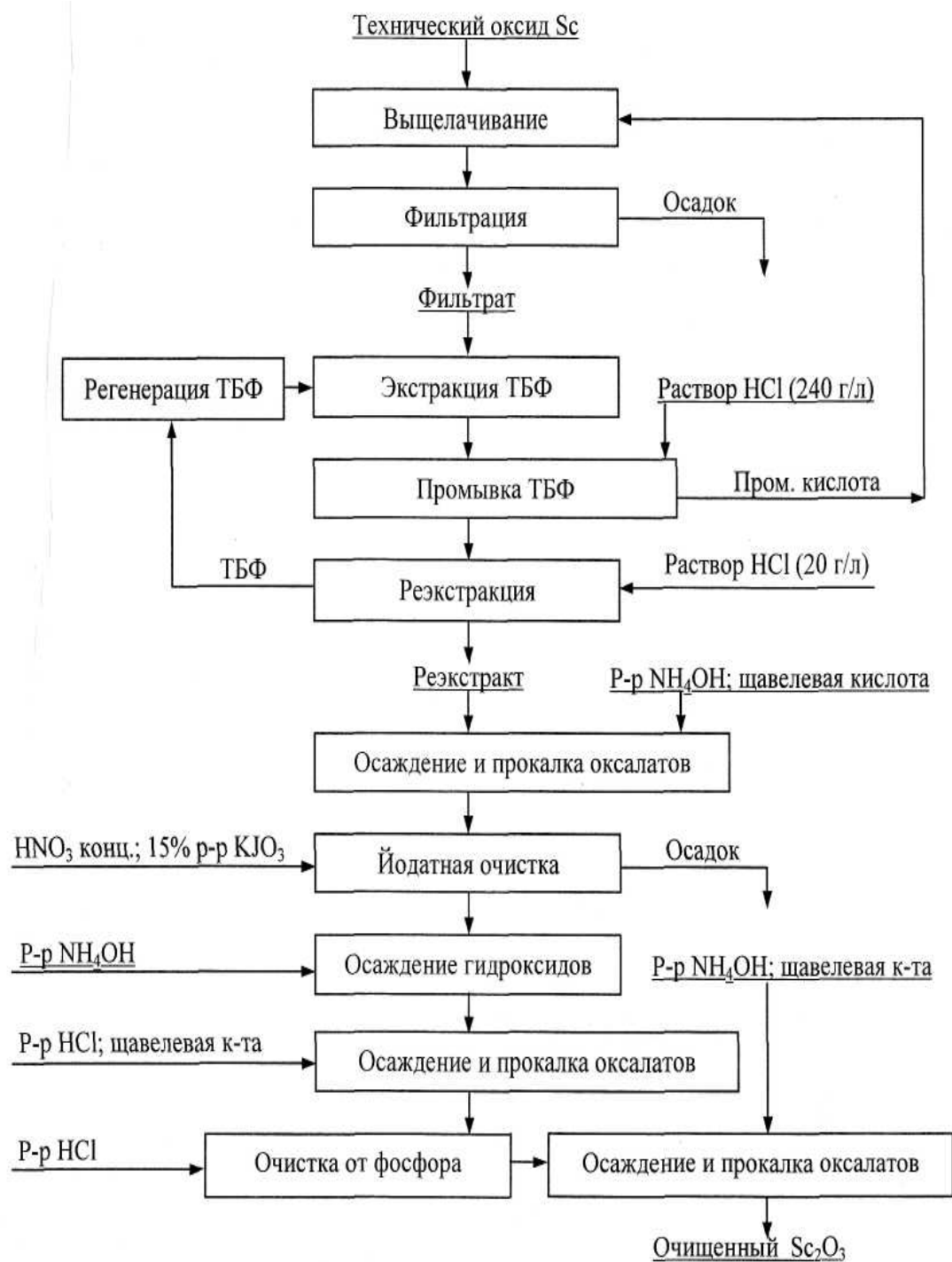
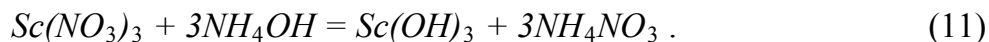


Рисунок 2 – Технологическая схема получения чистого оксида скандия

После осаждения йодатов раствор охлаждают в течение 18...20 ч, фильтруют на нутч-филтре и осадок загружают в специальные свинцовые контейнеры для последующего захоронения.

Из фильтрата осаждают гидроксид скандия 12 %-ным раствором аммиачной воды при $\text{pH} = 7,5 \dots 8$ по реакции:



На этой операции происходит очистка оксида скандия от кальция, магния, калия, натрия и меди. Скандий и элементы, имеющие pH осаждения менее 8, выпадают в осадок, а перечисленные выше примеси остаются в растворе. Фильтрат разбавляют горячей

дистиллированной водой до массовой концентрации скандия 10...15 г/л Sc_2O_3 и при перемешивании добавляют 12 %-ный раствор аммиачной воды. Горячую пульпу отфильтровывают на нутч-филт্রে через слой бельтинга и фильтровальной бумаги. Осадок гидроксида промывают горячей дистиллированной водой (температура 80...90 °C), а фильтрат сливают в бак-сборник.

Гидроксид в баке-смесителе растворяют в соляной кислоте и разбавляют горячей дистиллированной водой (температура 80...90 °C) до массовой концентрации скандия 15...20 г/л. В горячий раствор при перемешивании добавляют щавелевую кислоту. Осажденные оксалаты отстаивают в течение 15...20 мин, осветленную часть декантируют, а пульпу фильтруют на нутч-филт্রে. Осадок оксалатов помещают в титановые кюветы и прокаливают при температуре 700...720 °C в течение 15...20 ч.

Попутно осуществляют очистку от фосфора. Оксид скандия в аппарате подвергают обработке концентрированной соляной кислотой при нагревании и $T : Ж = 1 : 5$. После полного растворения оксида скандия раствор охлаждают и отфильтровывают на нутч-филт্রে. Фильтрат сливают в бак, где происходит осаждение оксалатов. Отфильтрованные оксалаты прокаливают при температуре 700...720 °C, а фильтрат сливают в бак-сборник. Часть фосфора остается в виде невскрываемых осадков на филт-ре фильтрации кислых растворов. Та часть фосфора, которая перешла в раствор совместно со скандием, отделяется от него во время осаждения оксалатов при фильтрации.

Прокаленный оксид скандия является товарным продуктом с содержанием Sc_2O_3 99,99 %. По внешнему виду товарный Sc_2O_3 представляет собой порошок белого цвета без коричневых и черных включений. Недокаленный оксид скандия подвергают повторному прокаливанию при температуре 700...720 °C.

Заключение. Технология извлечения и очистки скандия по представленным схемам апробирована и внедрена на Усть-Каменогорском титано-магниево-м комбине-те.

Стаття надійшла до редакції 27.06.2011 р.

Рецензент, проф. В.П. Грицай