

ОБОСНОВАНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВОЛЬФРАМОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.19601036>

Ассистент кафедры "Горное дело." Тургунов Ф.Ф¹.

(Узбекистан) Алмалыкский государственный технический институт

"Горный" факультет

ft355724@gmail.com

Декан факультета "Нефть, газ и геология" д.т.н. (DSc) Шодиев А.Н.²

(Узбекистан) Каршинский государственный технический университет

Аннотация

Есть одна технологическая схема, приведенная в работе, включает сернокислотное выщелачивание скандия из кека выщелачивания вольфрамита. Добавлением железного порошка в раствор, восстанавливали железо до двухвалентного состояния и экстрагировали торий используя 0,2 %-ный первичный амин N1923 в керосине, при В:О 4:1. 99 % скандия экстрагировали 4,0 %-ным N1923 в керосине при соотношении 4:1. Созэкстрагированные РЗЭ, железо и титан вымывали 3М раствором H₂SO₄, 0,5М раствором H₂SO₄ и 3 %-ным раствором H₂O₂. Скандий реэкстрагировали 2М раствором HCl на 82 %. Далее использовали оксалатную очистку оксида скандия 90 %-ной чистоты. Для разделения скандия и тория предусмотрена предварительная экстракция тория.

Ключевые слова

реэкстракция, кислотное выщелачивание, осадительных методов, низкое сквозное извлечение, концентрат.

Abstract

There is one technological scheme presented in the work, which includes sulfuric acid leaching of scandium from the tungsten leaching cake. By adding iron powder to the solution, iron was reduced to a divalent state and thorium was extracted using 0.2% primary amine N1923 in kerosene at a V:S ratio of 4:1. 99% scandium was extracted with 4.0% N1923 in kerosene at a ratio of 4:1. Co-extracted REEs, iron, and titanium were washed with 3M H₂SO₄ solution, 0.5M H₂SO₄ solution, and 3% H₂O₂ solution. Scandium was re-extracted with a 2M HCl solution by 82%. Furthermore, oxalate purification of scandium oxide with a 90%

purity was used. To separate scandium and thorium, preliminary extraction of thorium is provided.

Keywords

re-extraction, acid leaching, precipitation methods, low through-extraction, concentrate,

Переработка отходов вольфрамового и оловянного производства

Отвальные кеки гидрометаллургической переработки вольфрамитовых концентратов состоят в основном из оксидов железа (25 – 35 %) и марганца (25 – 35 %), содержат Nb, Ta, Th, U, Sn РЗЭ и 0,15 – 0,50 % Sc_2O_3 . Для выделения скандия известны методы хлорирования, методы вскрытия соляной или серной кислотой.

Более высокое извлечение скандия достигнуто в результате вскрытия кеков 98 %-ной серной кислотой при 220,°С (Т:Ж = 1:1,4) (рис.91). При водном выщелачивании в раствор вместе со Sc (0,2 – 0,3 г/л) переходят большая часть железа (15 – 25 г/л), марганца (15 – 20 г/л), Zr, Ti, Th, РЗЭ, Al и другие примеси. Железо и алюминий отделяют карбонатным методом, основанным на способности скандия образовывать комплексные карбонаты с содой и карбонатом аммония, растворимые в избытке соответствующего карбоната.

Из раствора после подкисления HCl до pH = 1 и кипячения осаждают $Sc(OH)_3$, прибавляя концентрированный раствор аммиака. Прокаливая гидроксид, получают 40 – 70 %-ный Sc_2O_3 . Дальнейшую очистку от примеси Ti, Zr, Th, РЗЭ проводят экстракционными методами с применением различных экстрагентов. Извлечение скандия составляет 80 – 88 %, чистота Sc_2O_3 99,99 %.

В шлаках получения металлического олова содержание скандия оставляет от 200 до 2200 г/т [3]. Основными операциями схемы извлечения из него скандия является [2]: кислотное выщелачивание, экстракция и реэкстракция, ряд перечистных операций, осаждение оксалата скандия и его прокаливание до оксида. По такой схеме в 80-х годах 20 века было организовано производство скандия на Новосибирском оловянном комбинате в РФ. С 80-х годов производство закрыто.

Высокое извлечение скандия достигнуто в результате вскрытия вольфрамитовых кеков 98%-ной серной кислотой при 220 °С. При водном выщелачивании в раствор вместе со Sc(III) (0,2–0,3 г/л) переходят большая часть Fe(III), Mn(II), Zr(IV), Ti(IV), Th(IV), РЗЭ(III), Al(III) и другие примеси. Железо и алюминий отделяют карбонатным методом благодаря способности

скандия образовывать растворимые карбонатные комплексы. Из раствора аммиаком осаждают гидроксиды, после прокаливания гидроксидов получают 40–70%-ный оксид скандия. Дальнейшую очистку проводят экстракционными методами с использованием различных экстрагентов. Извлечение скандия составляет 80–88 %, содержание Sc_2O_3 99,9 % [2]. Использование осадительных методов на начальном этапе концентрирования обуславливает низкое сквозное извлечение скандия.

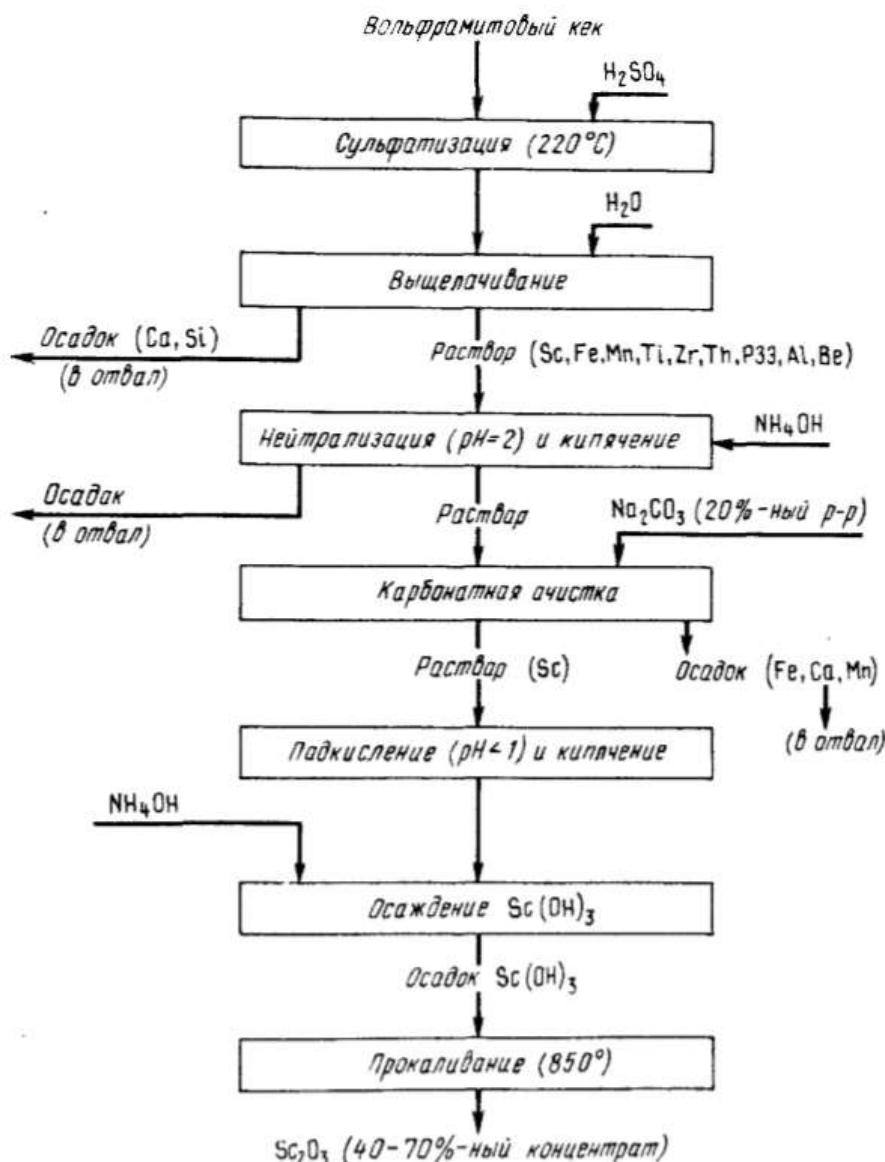


Рис.1. Технологическая схема извлечения скандия из вольфрамитовых кеков

В работе [4] предложена технологическая схема (рис 1.7) включающая выщелачивание раствором HCl вольфрамитового кека и экстракцию скандия ДЭГФК из раствора после выщелачивания. Степень извлечения скандия на

стадии выщелачивания концентрированной кислотой при 100°C составляет 95,3%. Около 90% экстрагируется Д2ЭГФК в керосине при Т:Ж 1:4. Примеси железа, кальция, магния, алюминия, редких земель и кремния удаляются промывкой раствором 3,5М HCl. Скандий реэкстрагируется 2М раствором NaOH в две стадии. Суммарное извлечение скандия в описанном способе равно 76–89%. Отсутствует решение по удалению такой характерной для данного сырья примеси как торий.



Рисунок 2. - Принципиальная технологическая схема извлечения скандия из вольфрамового кека

Еще одна технологическая схема, приведенная в работе [5], включает сернокислотное выщелачивание скандия из кека выщелачивания вольфрамита. Добавлением железного порошка в раствор, восстанавливали железо до двухвалентного состояния и экстрагировали торий используя 0,2 %-

ный первичный амин N1923 в керосине, при В:О 4:1. 99 % скандия экстрагировали 4,0 %-ным N1923 в керосине при соотношении 4:1. Созэкстрагированные РЗЭ, железо и титан вымывали 3М раствором H_2SO_4 , 0,5М раствором H_2SO_4 и 3 %-ным раствором H_2O_2 . Скандий реэкстрагировали 2М раствором HCl на 82 %. Далее использовали оксалатную очистку оксида скандия 90 %-ной чистоты. Для разделения скандия и тория предусмотрена предварительная экстракция тория.

При обработке измельченного вольфрамитового шлака [2] 18 %-ной HCl при 80–90°C (т:ж = 1:1–5) в раствор извлекается до 96 % скандия. Для отделения от основных количеств примесей используют ряд осадительных операций. Скандий осаждают в составе малорастворимого фторида путем введения в раствор кремнефторида натрия при $pH = 2$. Осадок фторида скандия обрабатывают серной кислотой, а затем проводят водное выщелачивание, осаждают гидроксиды, вводя $NaOH$, при $pH = 10$. Осадок гидроксидов растворяют в соляной кислоте и осаждают скандий щавелевой кислотой. Прокаливанием оксалат скандия переводят в оксид. После растворения в HCl , осаждения гидроксидов и их прокаливания получают концентрат, содержащий 30 % и 70 % оксидов РЗЭ. Извлечение из шлака доходит до 76 % [6]. Обработка серной кислотой фторидного осадка ведет к переводу основной массы примесей в раствор, что требует большого числа очистительных операций.

Вариант бескислотного метода вскрытия основан на разложении вольфрамита с использованием низкоплавкой эвтектики в системе Na_2WO_4 – Na_2CO_3 – $NaNO_3$. Плавление шихты происходит при 260–300°C, в кеке после водного выщелачивания остается скандий совместно с Nb , Ta , Sn и др. Его растворяют в растворе азотной кислоты, раствор поступает на дальнейшую переработку скандия известными методами [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Рынок скандия надеется на стабилизацию. [Электронный ресурс] / metaltorg.ru.– 2015 Режим доступа: <http://www.metaltorg.ru/n/9A7885>
2. Коршунов Б.Г. Скандий / Б.Г. Коршунов, А.М. Резник, С.А. Семенов. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.
3. Разработка технологических принципов получения оксида скандия с заданной степенью чистоты из красного шлама: Отчет о НИР/ Соколова Ю.В. – М.: Национальный исследовательский технологический

университет «Московский институт стали и сплавов», 2015. –312 с.

4. Lash, L.D. Vitro chemical recovers costly scandium from uranium solutions / L.D. Lash, J.R. Ross // Min. Eng. – 1961. – V. 13. – P. 966–969.

5. Как извлечь редкоземельные металлы из техногенных растворов урановой промышленности / И.О. Аймбетова, А.М. Устимов, Ж.К. Бахов, А.Е. Сейсенбаев, А.К. Тулекбаева // Редкие земли. – 2014. – № 3. – С. 126-131.

6. Резник А.М. Распределение скандия при переработке цирконовых концентратов по известково-хлоридной технологии / А.М. Резник, С.А. Семенов, Л.Д. Юрченко // Цв. металлургия. Бюл. НТО. – 1978. – №24. – С. 20–21.

7. Рудные месторождения Узбекистана. Коллектив Т: ГИДРОИНГЕО, 2001. - 661 б

8. Арапов В.А. Некоторые закономерности размещения оруденения в Алмалыкском рудном поле / Т.: 1962. - Вып. 2. - С. 85-94.

9. Хасанов А.С., Эргашев М.А. Изучение золота в пробе руды месторождения «Ёшлик I» // Ijodkor o'qituvchi. – 2023. – Т. 3. – №. 33. – С. 236-242.

10. Хасанов А.С., Турдиев Ш.Ш., Эргашев М.А., Махситалиева Л.О. Изучение вещественного состава руды, гранулометрический анализ месторождений “Кальмакыр” и “Ёшлик I”// Республиканская научно-техническая конференция: “Перспективы развития композиционных материалов”. – 19-20 сентября 2024 г. – Т. – С. 170-171.

11. Хасанов А.С., Турдиев Ш.Ш., Эргашев М.А. Исследование и изучение форм нахождения благородных металлов в пробе руды месторождения «Кальмакыр»// Navoiy kon-metallurgiya kombinatining 65 yilligiga bag'ishlangan “Zarafshon vohasini kompleks innovatsion rivojlantirish yutuqlari, muammolari va istiqbollari” IV-xalqaro ilmiy-amaliy anjumani materiallari. - 16-17 Noyabr, 2023. Navoiy, O'zbekiston. – 348-349 b.

12. Хасанов А.С., Турдиев Ш.Ш., Эргашев М.А. Изучение минералогического состава проб исходной руды месторождения «Ёшлик I»// Navoiy kon-metallurgiya kombinatining 65 yilligiga bag'ishlangan “Zarafshon vohasini kompleks innovatsion rivojlantirish yutuqlari, muammolari va istiqbollari” IV-xalqaro ilmiy-amaliy anjumani materiallari. - 16-17 Noyabr, 2023. Navoiy, O'zbekiston. – 350-351 b.

13. Хасанов А.С., Турдиев Ш.Ш., Эргашев М.А., Махситалиева Л.О. Изучение формы нахождения благородных металлов в рудах месторождения “Кальмакыр”// Республиканская научно-техническая конференция:

“Перспективы развития композиционных материалов”. – 19-20 сентября 2024 г. – Т. – С. 173-174.

14. Махситалиева Л.О., Ҳайитов О.Ғ., Мирзанова З.А., Эргашев М.А. Қалмоққир ва Ёшлик кони полиметалл рудаларининг қиёсий, кимёвий ва минералогик таркибини ўрганиш// “Mineral хомашыolar va texnogen chiqindilarni samarali qayta ishlashning muammolari, istiqbollari va innovatsion yondashuvlar” (Olmaliq КМКЎ АЖ ning 75 yilligiga bag’ishlangan) mavzusidagi respublika ilmiy-texnik anjumani materiallari to’plami, Olmaliq shahri, 2024-yil 15-16-may. 155-158 b.