

На правах рукописи

Хейн Пьей

**Извлечение скандия из отходов
ММС железо-титано-магнетитов**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2018

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Степанов Сергей Илларионович, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Официальные
оппоненты: доктор технических наук, старший научный сотрудник
Пягай Игорь Николаевич, ведущий научный сотрудник лаборатории № 3 химии гетерогенных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)

кандидат химических наук

Ануфриева Светлана Ивановна, заведующий технологическим отделом Федерального государственного бюджетного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»)

Ведущая организация: Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО «ВНИИХТ»)

Защита состоится 13 декабря 2018 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, корп.1) в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и на официальном сайте <http://diss.muctr.ru/author/249/>.

Автореферат разослан « » _____ 2018 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
Д 212.204.09, кандидат технических наук

Растунова И.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Скандий является одним из самых дорогих редких металлов с небольшим объемом промышленного производства. Он не образует крупных проявлений или промышленных месторождений, однако сопутствует многим редким элементам в рудах. Производство оксида скандия из минерального сырья связано с его попутным извлечением при переработке руд и концентратов этих элементов, а также отходов их переработки. Перспективным техногенным сырьем, содержащим 70-140 г/т оксида скандия, являются отходы мокрой магнитной сепарации (ММС) титано-железо-ванадиевых руд Гусевогорского месторождения, Качканарского ГОКа, Свердловской области. В настоящее время запасы техногенных отвалов, накопленных за время разработки месторождения и переработки этих руд, составляют более 1500 млн. тонн и ежегодно прирастают еще на 40-45 млн. тонн. Отходы ММС относятся к упорному, типу сырья, и лишь с большим трудом поддаются вскрытию традиционными гидрометаллургическими методами. С целью извлечения скандия из отходов ММС были разработаны технологические схемы, основу которых составляло выщелачивание скандия водными растворами серной кислоты с последующим его извлечением в черновой скандиевый концентрат (ЧСК) и экстракционную переработку с получением оксида скандия требуемой чистоты. В технологической схеме, разработанной во ВНИИХТ, для повышения степени извлечения скандия из отходов ММС в серноокислые растворы до 65-75% использовали ускоряющую добавку – кремнефторид натрия в количестве от 30 до 50 кг/т отходов ММС, что породило проблемы с утилизацией фтора, сбрасываемого в отвалы. В технологической схеме РХТУ им. Д.И. Менделеева была использована предварительная механоактивация отходов ММС с применением высокоэффективного лабораторного оборудования, однако в 90-е годы прошлого столетия не производились промышленные аппараты – механоактиваторы с высокой производительностью, что не позволяло внедрить в промышленную практику этот способ извлечения скандия из отходов ММС. К настоящему времени в двух центрах, занимающихся разработкой механоактивационного оборудования, в компании «Активатор», г. Новосибирск и в ООО «Техника и Технология Дезинтеграции», г. Санкт-Петербург, разработаны промышленные аппараты: «Активатор 5000» и мельницы МПЗ-МП6 с производительностью до 5 т/час по обрабатываемому материалу. Это позволило вернуться к разработке и модернизации технологической схемы извлечения скандия из отходов ММС, разработанной ранее в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Важным аспектом переработки отходов ММС стала ее комплексность, как необходимый фактор уменьшения накопленных промышленных отходов и снижения загрязнения окружающей среды.

Целью работы явились оптимизация технологической схемы получения оксида скандия высокой чистоты из отходов мокрой магнитной сепарации титано-железо-ванадиевых руд Качканарского ГОК на основе использования промышленных механоактиваторов высокой производительности и разработка вариантов утилизации гипсо-кремниевого остатка, образующегося после выщелачивания скандия.

Научная новизна работы.

Установлена линейная корреляция степени извлечения скандия в сернокислые растворы с величиной степени аморфизации отходов ММС, достигнутой в процессе механоактивации на планетарно-центробежных активаторах, что позволило определить в качестве основного критерия механообработки отходов ММС – аморфизацию кристаллической структуры силикатной матрицы, представленной диопсидом.

Определены оптимальные условия сернокислотного выщелачивания скандия из аморфизированных отходов ММС, позволившие повысить степень извлечения Sc до 95-99%, Mg и V до ~ 100%, Fe, Al и Ti до 80%, 75-78% и 65%, соответственно.

Методом РФА определен состав кеков после сернокислотного выщелачивания скандия, представленных полугидратом сульфата кальция – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ~ 70%, диопсидом – $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ и кварцем – SiO_2 в сумме ~ 30%.

Определены условия эффективной экстракции скандия из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС смесями ди-2-этилгексилфосфоной кислоты (Д2ЭГФК) с сульфатами метилтриалкиламмония (МТАА) и триоктиламмония (ТОА), позволившие проводить очистку от примесей ванадия, магния, алюминия, железа более чем на 95%, от кальция и титана на 80%, от кремния на 63,5% при степени концентрирования скандия в органической фазе от 5 до 50.

Определены условия получения ЧСК содержащего до 8% скандия при его твердофазной реэкстракции из органических экстрактов смешанными растворами $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$.

Разработаны и определены параметры щелочной переработки кремниевого остатка после сернокислотного выщелачивания скандия с получением водных растворов силиката натрия.

Практическая значимость работы.

Проведена оптимизация технологической схемы сернокислотного выщелачивания скандия из отходов ММС титано-железо-ванадиевых руд Качканарского ГОК, подвергнутых предварительной механообработке на промышленных активаторах Активатор-500 и МП-5 с последующей переработкой сернокислых растворов выщелачивания экстракционным методом с использованием в качестве экстрагента смесей Д2ЭГФК и сульфата МТАА, получением ЧСК с

содержанием 2-8% скандия, пригодным для последующей экстракционной очистки скандия от примесей с получением оксида скандия чистотой от 99,5% до 99,95%.

Предложен способ переработки кека после серноокислотного выщелачивания скандия из отходов ММС, включающий отделение полугидрата сульфата кальция от кремниевого остатка с последующей его щелочной обработкой и получением водных растворов силиката натрия, используемых для производства «жидкого стекла».

Научно-технические результаты данной работы использованы для выдачи исходных данных для проектирования опытной установки по переработке 10 тыс. т. отходов ММС с получением 1000 кг оксида скандия чистотой от 99,5% до 99,95%.

На защиту выносятся:

1. Оптимизация процесса аморфизации кристаллической структуры отходов ММС с использованием лабораторных и промышленных механоактиваторов высокой производительности.
2. Оптимизация процесса серноокислотного выщелачивания скандия из механоактивированных отходов ММС.
3. Разработка и оптимизация экстракционного выделения, очистки от примесей и концентрирования скандия из серноокислых растворов смесями Д2ЭГФК с сульфатами МТАА и ТОА.
4. Разработка и оптимизация процесса твердофазной рекстракции скандия из органических экстрактов смесей Д2ЭГФК и сульфата МТАА водными растворами $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ с получением 2-8% ЧСК.
5. Разработка и оптимизация метода щелочной переработки кремниевого остатка кеков серноокислотного выщелачивания скандия из отходов ММС с получением гипса и водных растворов силиката натрия.
6. Оптимизация технологической схемы комплексной переработки отходов ММС с получением 2-8% ЧСК и ликвидных продуктов из кеков выщелачивания: гипса и «жидкого стекла».

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на XXVI и XXVII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2012», «МКХТ-2013» и на V Международной конференции-школы по химической технологии «Сателлитная конференция XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии» в 2016 году.

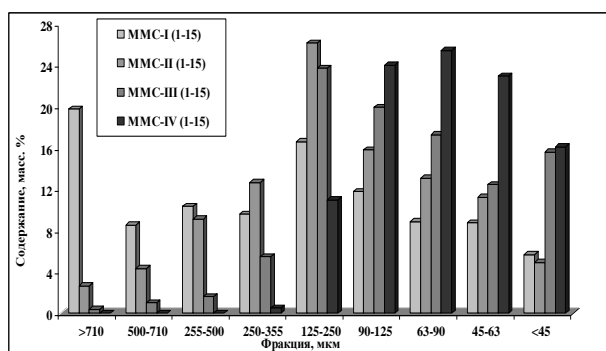
Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 5 печатных работ, из них 2 статьи в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 157 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, 6 глав, в которых представлены основные результаты работы и их обсуждение, выводы, список литературы. Работа содержит 30 рисунков и 60 таблиц. Список литературы включает 142 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре (глава 1) рассмотрены вопросы извлечения скандия из отходов ММС титано-железо-ванадиевых руд Качканарского ГОКа по ранее разработанным технологическим схемам, включая схему РХТУ им. Д.И. Менделеева, вопросы экстракционной переработки сернокислых растворов выщелачивания, включающие состояние скандия в водных сернокислых растворах, химию и технические аспекты экстракции из них скандия Д2ЭГФК, нейтральными экстрагентами, солями МТАА и их смесями с экстрагентами других классов, а также поведение и растворимость SiO_2 , как основы силикатного остатка, образующегося после извлечения скандия, в щелочных средах.

В методической части (глава 2) дана характеристика 4-х партий отходов ММС I-IV, описаны методики проведения эксперимента и аналитика работы. В работе использовали образцы отходов ММС I-IV, содержание элементов в которых варьировалось в интервале, в масс. % : Ti – 0,43-0,77; V – 0,04-0,13; Fe – 6,64-7,27; Al – 1,46-1,55; Ca – 11,25-12,07; Mg – 7,82-8,37; Si – 16,31-17,23; O – 51,30-51,46. Содержание Sc – 40-100 г/т. Основные работы проводили с партией отходов ММС II, содержащей 100 г/т Sc. Фракционный состав партий отходов ММС I-IV представлен на рис.1.



на рис.1.

Рис.1. Фракционный анализ проб ММС-I-IV.

На основании данных рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что отходы ММС представлены следующими фазами: $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ – диопсид - карта № 41-1370 (кристаллографическая база JCPDS); $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe}^{3+},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ – аугит карта № 41-1483; TiO_2 – карта № 29-1360; Sc_2O_3 – карта № 43-1028.

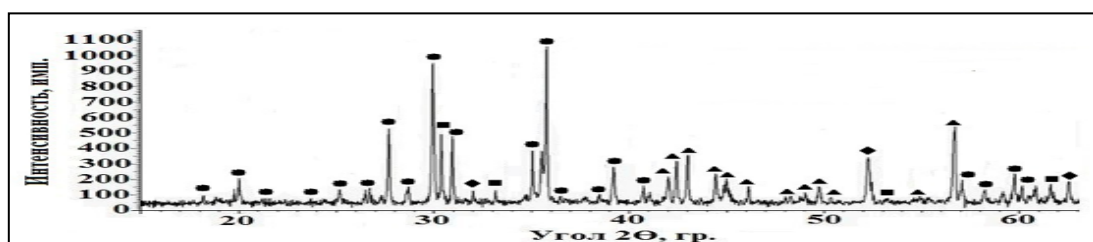


Рис.2. Рентгенограмма исходного порошка отходов ММС-III.

● - диопсид, ▲-аугирит, ■ - TiO_2 , ◆ - Sc_2O_3

Содержание Sc, Fe, V, Al и Ti в твердых образцах после вскрытия и в растворах сернокислотного выщелачивания определяли методом ICP на приборе Jobin Yvon Emission-JY 38 в аналитической лаборатории ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ». Са и Mg определяли атомной абсорбцией на спектрометре Perkin Elmer марки 4110ZL. Al в щелочных растворах переработки кремниевого остатка определяли обратным комплексонометрическим титрованием, Si - спектрофотометрически с аммонием молибденовокислым. Механообработку твердых отходов ММС проводили на лабораторных активаторах марки Активатор 2SL, АГО-2У, Pulverisette 5, и в промышленных аппаратах «Активатор 500» и МП5. Ультразвуковую (УЗ) обработку пульп при выщелачивании проводили в УЗ проточном аппарате Булава-П модель УЗАП-3/22-ОП производства ОАО «Центр ультразвуковых технологий», г. Бийск. Сернокислотное выщелачивание скандия из отходов ММС проводили в стеклянной круглодонной трёхгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и системой обогрева и отбора проб. Щелочную обработку отходов ММС проводили в нержавеющей аппарате, снабженном механической мешалкой, обратным холодильником и системой обогрева и отбора проб.

Третья глава посвящена отработке процессов механоактивации отходов ММС и сернокислотному выщелачиванию Sc из активированных образцов. Эффективность механоактивации определяли по степени аморфизации кристаллической структуры отходов ММС после механообработки. Степень аморфизации (А) оценивали по соотношению интенсивностей основного рефлекса исходного (H_0) и измельченного (H_i) минерала: $A=(H_0-H_i)/H_0$. С использованием лабораторных активаторов были проведены систематические исследования влияния условий механообработки отходов ММС на степень аморфизации и извлечения скандия при сернокислотном выщелачивании из активированных образцов. Максимальная величина степени аморфизации при обработке в Активатор-2SL за 15 мин при массовом отношении проба ММС : мелющие тела = 1:10 достигала 70%, а при увеличении времени до 1 часа при обработке в Pulverisette 5 – 85%, табл. 1.

Таблица 1

Степень аморфизации при механообработке образцов отходов ММС в Pulverisette 5.

Время обработки, мин	60	60	60	30	60	60
Масс. отношение проба ММС : мелющие тела	5:1	2:1	1:1	1:10	1:10	1:30
А, %	17	17	19	45	65	85

С увеличением времени механообработки и соотношения массы мелющих тел к массе отхода ММС происходит увеличение аморфизации кристаллических образцов. При увеличении центробежного ускорения в АГО-2У до 60g и массового

отношения проба отходов ММС : мелющие тела до 1:20, степень аморфизации возросла до 95%, но наблюдался рост агрегации частиц порошка и его уплотнение.

Для определения эффективности механоактивации проводили контрольное выщелачивание Sc из активированных образцов при следующих условиях: $C_{исх. H_2SO_4} - 300$ г/л, Т:Ж = 1:7, $t_{выщ.} - 95^\circ C$, время выщелачивания 5 ч. Извлечение Sc в сернокислый раствор (α_{Sc}) рассчитывали по его остаточному содержанию в отфильтрованном, отмытом до нейтральной реакции и высушенном при $100^\circ C$ кеке. Данные по влиянию степени аморфизации на извлечение скандия в сернокислые растворы представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние аморфизации на извлечение Sc из отходов ММС при выщелачивании H_2SO_4 .

A, %	60-70	60-80	80-90
α_{Sc} , %	65-70	75-85	90-95

Данные табл. 2 подтверждают установленную корреляцию степени аморфизации отходов ММС, достигнутой при механоактивации на планетарно-центробежных активаторах, с извлечением Sc в сернокислый раствор.

При переходе к промышленным мельницам Активатор-500 и Активатор-5000 наблюдается иная картина. Аппараты этого типа относятся к центробежно-эллиптическим шаровым мельницам. Эффективность помола определяется количеством проходов через размольную трубу активатора. Чем больше повторных проходов размалываемого материала через мельницу, тем большие нарушения в структуре претерпевает обрабатываемый материал. Достигаемые величины степени аморфизации при этом не превышали 20-25%. Однако, извлечение Sc достигает 70% с ростом числа проходов, табл. 3.

Таблица 3

Извлечение Sc в растворы H_2SO_4 после обработки отходов ММС в Активатор-500.

№ прохода	1	2	3	4	5	6
ММС II, α_{Sc} , %	16	23	45	43	55	70
ММС III, α_{Sc} , %	26	26	55	42	56	60

Высокое извлечение Sc при выщелачивании из образцов с 20-25% аморфизацией связана с накоплением различных дефектов в кристаллической структуре диоксида и изменением энергетического состояния поверхностных слоев частиц, в результате чего образуется аморфизированный слой, обладающий высокой химической активностью. Суммарный эффект от активации образцов в Активатор-500 оказывается достаточно высоким, что позволяет извлекать до 70% Sc в раствор.

Для оптимизации условий сернокислотного выщелачивания Sc предварительно проводили балансовые опыты с образцами, подвергнутыми механообработке на различных активаторах. Исходя из состава твердой фазы, был рассчитан теоретический расход H_2SO_4 , требующийся для перевода всех компонентов в сульфатную форму, и составивший величину 876 кг H_2SO_4 на 1 т отходов ММС. В табл. 4 представлены балансы по выщелачиванию скандия из отходов ММС, активированных в аппарате АГО-2У. Время обработки – 15 мин. при ускорении 40g. Отношение масс образец : мелющие стальные шары диаметром 8-9 мм = 1:20.

Таблица 4

Распределение Sc при выщелачивании из отходов ММС, активированных на АГО-2У.

Исходные реагенты				Фильтрат			Промывной раствор			Кек		$\alpha_{Sc}, \%$ (по кеку)	$\alpha_{Sc}, \%$ (по р-ру)
m, г	V(H_2SO_4), мл	V(H_2O), мл	m _{Sc} , мг	V _ф , мл	C _{Sc} , мг/л	m _{Sc} , мг	V _{пр.р.} , мл	C _{Sc} , мг/л	m _{Sc} , мг	m, г	C _{Sc} , г/г		
Серная кислота, 300 г/л													
43	50	250	4,472	285	10,0	2,85	230	0,8	0,25	37,9	26	75	70,5
Серная кислота, 150 г/л													
25	41	135	2,6	250	7,1	1,78	180	0,64	0,12	23,0	24	76,9	73,0

Исходное содержание Sc в образцах – 104 г/т. Высокая аморфизация твердой фазы в АГО-2У приводит к извлечению скандия и в растворы 300 г/л H_2SO_4 , и в растворы, 150 г/л H_2SO_4 около 75%. Безвозвратные потери H_2SO_4 составили от 502 до 593 кг/т отходов ММС или 57,3–67,7% необходимых на сульфатизацию всех компонентов.

Аналогичные данные были получены для отходов ММС, обработанных в мельнице Pulverisette 5. Для балансового опыта было проведено выщелачивание растворами 300 г/л H_2SO_4 . Извлечение Sc составило 83%, при степени аморфизации образцов ~ 85%. Содержание Sc в растворах повысилось до 13 мг/л, а в твердом остатке снизилось до 18 г/т. Безвозвратные потери H_2SO_4 составили от 589 до 675 кг/т отходов ММС или 67,2÷77,1% от максимальных потерь на сульфатизацию.

При переработке опытной партии использовали 50 кг отходов ММС, обработанных на мельнице Активатор-500. Аморфизация после механообработки не превышала 30%. Выщелачивание проводили раствором 300 г/л при Т:Ж=1:7, t=95°C, 4 ч. Объем фильтрата составил 1700 мл, C_{Sc} в фильтрате – 7,0 мг/л, C(H_2SO_4)–255 г/л. Объем промывных вод: 1-я промывка – 805 мл, C_{Sc} – 2,0 мг/л, C(H_2SO_4) = 45,6 г/л, 2-я промывка – 785 мл, C(H_2SO_4) = 6,6 г/л. Масса сухого остатка после выщелачивания – 297 г. Содержание Sc в сухом остатке 32 мг/т. α_{Sc} в раствор по водной фазе – 63,7%. α_{Sc} в раствор по твердой фазе – 64,4%. Безвозвратные потери H_2SO_4 на сульфатизацию – 453-579 кг на 1 т. отходов ММС, 51,7-66,9%.

Наряду со Sc в сернокислые растворы переходят примеси других элементов. Их содержание в растворе выщелачивания из отходов ММС II представлено в табл. 5, из которой следует, что хорошо растворимые сульфаты Mg, Fe, Al, а также V достаточно полно переходят в раствор. Менее растворимые сульфаты Ti переходят в раствор частично. Сульфат кальция практически полностью остается в осадке в виде гипса.

Таблица 5

Извлечение примесей в раствор при выщелачивании H_2SO_4 отходов ММС.

Элемент	Mg	V	Fe	Al	Ti	Ca	Si
Концентрация в растворе, г/л	12,3	0,033	7,2	4,5	0,44	0,19	0,052
Извлечение, %	100	100	80,1	77,8	65	1,8	0,2

При выщелачивании Sc из отходов ММС оборотными рафинатами экстракции с каждым новым оборотом концентрация Sc снижается на 0,5–1,0 мг/л, что соответствует понижению извлечения на 0,5-1%, табл. 6.

Таблица 6

Выщелачивание Sc из отходов ММС оборотными рафинатами экстракции, содержащими 150 г/л H_2SO_4

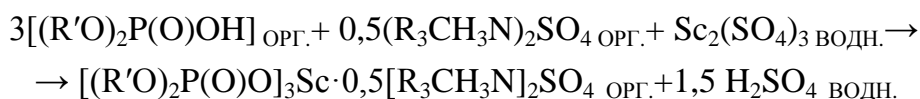
Количество оборотов	1	2	3	4	5
C_{Sc} в растворе, мг/л	6,3	5,8	4,8	4,1	3,6
α_{Sc} , %	49	45,1	37,3	32	28

Из-за накопления сопутствующих примесей в оборотных растворах происходит подавление экстракции скандия. Для устранения депрессирующего влияния примесей перед возвратом рафинатов на выщелачивание необходимо проводить их экстракционную очистку, например, растворами ТБФ или его смесями с Д2ЭГФК. Такая очистка позволит не только выводить примеси из рафинатов экстракции, но и получать коллективный концентрат, содержащий такие металлы как Ti, V и Fe.

В четвертой главе представлены результаты по извлечению Sc из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК и сульфата МТАА или ТОА в толуоле. Выбор этих смесей обусловлен высокими коэффициентами распределения Sc, проявлением синергетного эффекта и упрощением реэкстракции Sc из органической фазы за счет образования прочной связи между органическими катионом и анионом.

Для предотвращения негативного влияния Si на процесс экстракционного выделения Sc, использовали гидрофобизирующую кремнийорганическую жидкость марки ГКЖ-11П, изготовленную по ТУ 2229-092-40245042-2004 в ООО «ПЕНТА-91» в количестве 0,02% об. ГКЖ-11П от объёма водной фазы, что полностью предотвращало образование третьей фазы.

Экстракция скандия из сернокислых растворов смесью Д2ЭГФК+сульфат МТАА может быть описана следующим уравнением:



В зависимости от условий проведения экстракции Sc 0,4-0,9 М изомолярными растворами смесей Д2ЭГФК+сульфат МТАА в толуоле из сернокислых растворов выщелачивания концентрация Sc в органической фазе достигает 350-400 мг/л, при остаточной концентрации в рафинате от 0,02 до 2 мг/л, рис. 3.

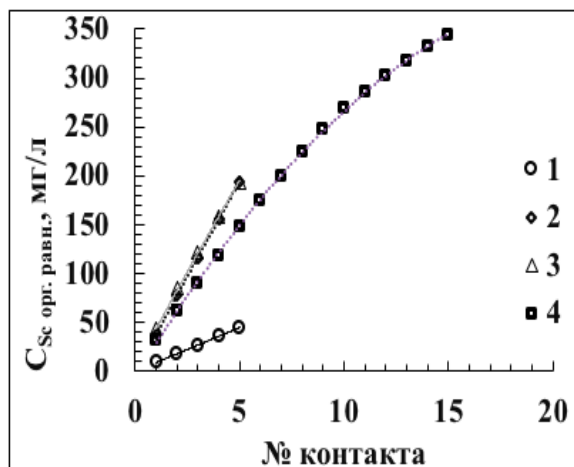


Рис. 3. Экстракция Sc из растворов выщелачивания отходов ММС смесями Д2ЭГФК+сульфат МТАА в толуоле.

1 - 0,5 М Д2ЭГФК+0,5 М сульфат МТАА.

$C_{\text{ScИСХ.}} = 9,0$ мг/л, $C(H_2SO_4) = 2,6$ М, О:В=1:1.

2 - 0,4 М Д2ЭГФК+0,4 М сульфат МТАА.

$C_{\text{ScИСХ.}} = 8,2$ мг/л, $C(H_2SO_4) = 2,6$ М, О:В=1:5.

3 - 0,9 М Д2ЭГФК+0,9 М сульфат МТАА.

$C_{\text{ScИСХ.}} = 9,0$ мг/л, $C(H_2SO_4) = 2,6$ М, О:В=1:5.

4 - 0,9 М Д2ЭГФК+0,9 М сульфат МТАА.

$C_{\text{ScИСХ.}} = 7,2$ мг/л, $C(H_2SO_4) = 2,6$ М, О:В=1:1.

Концентрация Sc в органической фазе линейно возрастает с ростом концентрации экстрагента. При экстракции Sc из растворов выщелачивания происходит соэкстракция Si, Ti, Mg, в меньшей степени Fe и Al, Эти примеси вносят существенный вклад в уменьшение емкости экстрагента по отношению к скандию.

Также была изучена экстракция Sc из растворов выщелачивания отходов ММС смесью экстрагентов Д2ЭГФК–сульфат МТАА – ТБФ. Добавка ТБФ необходима для предотвращения образования «третьей фазы» при замене толуола на углеводородный неароматический разбавитель, например, осветленный керосин, РЭД-2, используемые в промышленных процессах. При экстракции Sc смесью 0,5 М Д2ЭГФК–0,5 М сульфат МТАА–0,5 М ТБФ в толуоле из раствора, содержащего 8,2 мг/л Sc и 2,6 М H_2SO_4 при О:В=1:5 за 5 контактов со свежими водными растворами содержание Sc в органической фазе составило 202 мг/л при остаточной концентрации в рафинате – 0,19 мг/л. Аналогичные результаты были получены для смеси 0,5 М Д2ЭГФК+0,5 М сульфат ТОА в толуоле. Насыщение за 5 контактов составило 187,3 мг/л при остаточной концентрации Sc в рафинате 0,77 мг/л. Полученные данные позволяют рекомендовать и сульфат МТАА и сульфат ТОА в смесях с Д2ЭГФК для экстракционной переработки сернокислых растворов выщелачивания Sc.

Для оптимизации процесса экстракционного концентрирования и полноты извлечения скандия из растворов сернокислотного выщелачивания была разработана

схема проведения многоступенчатой экстракции, представленная на рис. 4. При организации экстракции Sc в режиме полупротивотока, удается достигать его степени извлечения более 99,9%, при остаточной концентрации Sc в рафинате после второй ступени исчерпывания 0,009-0,018 мг/л, что позволяет использовать эти растворы на стадии сернокислотного выщелачивания.

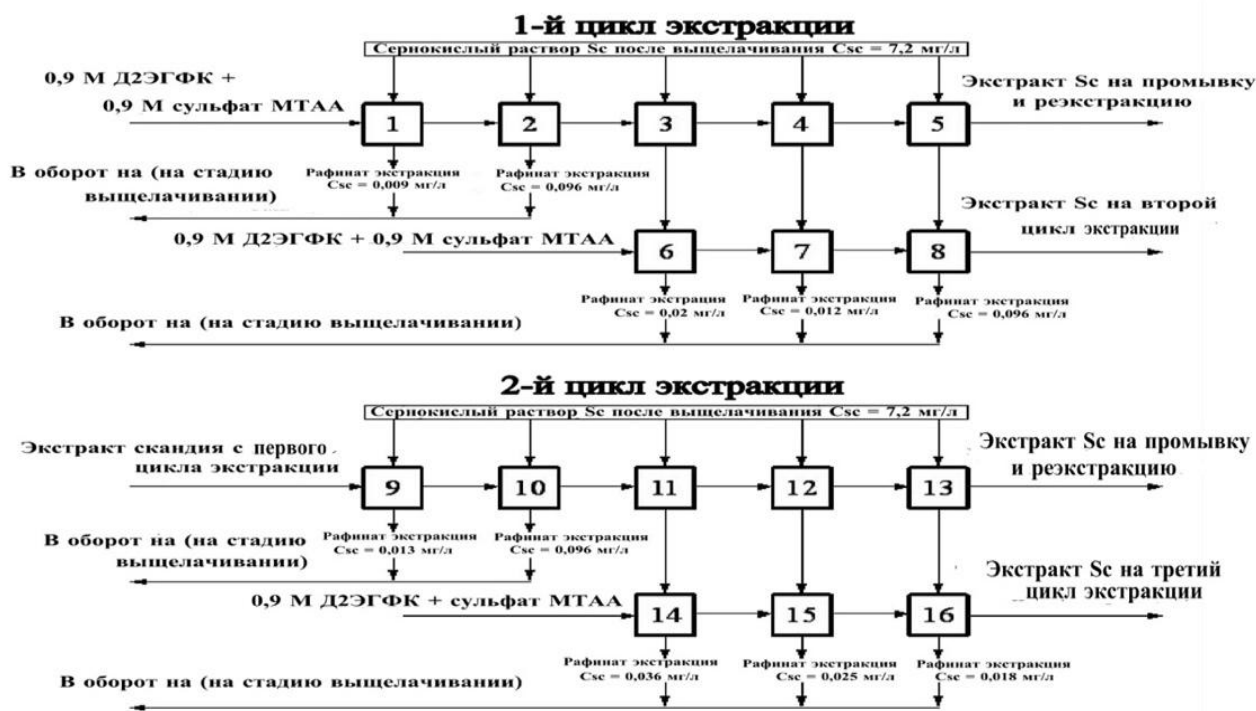
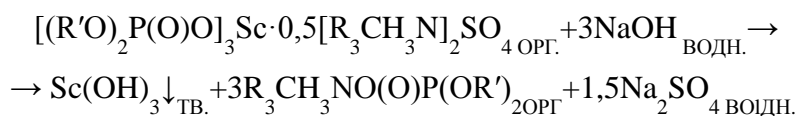


Рис. 4. Операционная схема экстракции Sc смесью 0,9 М Д2ЭГФК+0,9 М сульфат МТАА из растворов сернокислотного выщелачивания отходов ММС.

Уравнение реэкстракции Sc из бинарной смеси Д2ЭГФК + сульфат МТАА может быть записано следующим образом:



Оптимизацию реэкстракции Sc из экстрактов проводили с использованием водных растворов Na_2CO_3 , NaOH и их смесей. Для эффективного осаждения Sc из экстрактов в ЧСК был выбран водный раствор, содержащий 12% Na_2CO_3 +1% NaOH. Реэкстракция Sc в этих условиях составляла ~ 95%, а степень осаждения Sc в ЧСК ~ 96%. С учетом того, что насыщенная органическая фаза содержала значительные количества соэкстрагированной H_2SO_4 , перед реэкстракцией проводили 3 последовательные промывки водой при 30-40°C и O:B=1:1. Концентрация Sc в промывных водах 1-ой промывки достигала – 0,005 мг/л, H_2SO_4 – 0,8÷0,9 М, 2-ой и 3-ей промывках – менее 0,001 мг/л Sc и ~ 0,4 М и 0,05 М H_2SO_4 . В зависимости от содержания Sc в экстрактах получали 2-8% ЧСК. Реэкстракция из экстрактов с более 300 мг/л Sc позволяла получать ЧСК, содержащий до 8% Sc, табл. 7.

Таблица 7

Состав ЧСК, полученного из органического экстракта, содержащего 350 мг/л Sc

Элемент	Sc	SiO ₂	Ti	Fe	Al	Mg	Ca	V
Содержание, %	7,70	21,3	15,0	8,00	0,20	0,52	0,83	0,16

В пятой главе представлены результаты по переработке твердого остатка после сернокислотного выщелачивания скандия из отходов ММС. Образующийся кек представляет смесь двух твердых фаз белого – гипс, и серого – силикатные соединения с включением гипса, цвета. РФА показал, что гипсовая часть представлена полугидратом - CaSO₄·0,5H₂O, а кремниевая часть диопсидом – Ca(Mg,Al)(Si,Al)₂O₆ и SiO₂. Для отделения гипса от кремниевой части проводили отмывку горячей водой и 1-5% растворами H₂SO₄. Отмывка горячей водой не позволяет полностью разделить гипс и кремниевый остаток, табл. 8, в то время как отмывка серной кислотой позволяет получать более чистые продукты, табл. 9.

Таблица 8

Содержание основных компонентов в кремниевом остатке и гипсе после отмывки кеков горячей (50°С) водой на 10-ти ступенях, в %.

Фракция	Sc	Ti	V	Al ₂ O ₃	Fe	SiO ₂	Ca	Mg
Кремниевая	0,0027	0,06	0,0043	2,5	0,89	80,3	3,2	2,0
Гипсовая	0,0060	0,004	0,0034	1,4	0,5	45,8	14,7	0,9

Таблица 9

Содержание основных компонентов в кремниевом остатке и гипсе после отмывки кеков 5% H₂SO₄ на 5-ти ступенях, в %.

Фракция	Sc	Ti	V	Al ₂ O ₃	Fe	SiO ₂	Ca	Mg
Кремниевая	0,0029	0,07	0,0028	1,3	0,37	98	-	-
Гипсовая	0,0021	0,0031	0,0014	0,47	0,27	-	18,8	-

Полученные данные по переработке кеков сернокислотного выщелачивания отходов ММС позволяют определить условия, при которых происходит эффективное выделение гипса и кремниевого остатка: 5 ступеней отмывки 5% водным раствором H₂SO₄ при Т:Ж=1:2 и комнатной температуре. Гипс может быть направлен в производство гипсовых вяжущих, а кремниевый остаток – в производство цемента.

В шестой главе представлены результаты щелочной переработки отходов ММС. В качестве одного из способов разрушения кристаллической решетки диопсида может быть предложено обескремнивание в концентрированных растворах NaOH. При выщелачивании Si из отходов ММС водными 10 М растворами NaOH при 85°С в течение 2-4 часов при Т:Ж=1:10 извлечение Si в щелочной раствор за 2

ступени не превысило 2,5%. Механообработка образцов перед выщелачиванием до аморфизации 60-70% приводила к увеличению извлечения Si в раствор до 8-12%, рис. 5. Кинетические кривые выщелачивания Si растворами NaOH проходят через максимум, наличие которого было связано с выщелачиванием Al в этих же условиях и образованием нерастворимого гидроалюмосиликата натрия, выпадающего в виде вторичного осадка белого цвета.

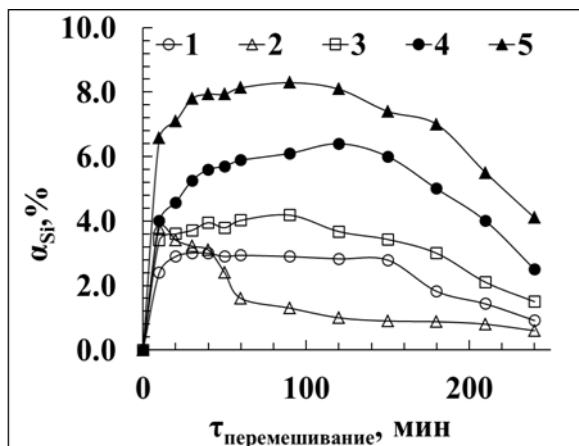


Рис. 5. Кинетические кривые выщелачивания кремния из механоактивированных образцов ММС.

1 – 10 мин. механообработки на «МПП-2-1»;
 2 – 10 мин. механообработки на «МПП-2-1» в присутствии 0,5% NaOH;
 3 – 10 мин. механообработки на «МПП-2-1» в присутствии 1,0% NaOH;
 4 – 10 мин. механообработки на «МПП-2-1» в присутствии 3,0% NaOH;
 5 – 30 мин. механообработки на Pulverisette 5.

Для интенсификации щелочного выщелачивания было предложено использовать УЗ воздействие на пульпу. Это привело к снижению времени выщелачивания до 10-30 мин и повышению извлечения Si до 35% на одной ступени. Однако кинетические кривые также проходили через максимум, после которого содержание Si в растворе снижалось до 10-15%. Лучшие результаты по щелочному выщелачиванию Si из отходов ММС I при УЗ воздействии на пульпу представлены в табл. 10.

Таблица 10

Выщелачивание Si из активированного в Pulverisette 5 образца отхода ММС I
 10 М NaOH, t=85°C, Т:Ж=1:5, τ_{УЗ}=10 мин.

№ ступени	1	2	3	4	Σα _{Si} , %
α _{Si} , %	32	26	8	< 0,1	66

Рассмотренные закономерности обескремнивания отходов ММС водными растворами NaOH позволили предложить этот процесс для переработки кеков сернокислотного выщелачивания, которые прошли механообработку в активаторах. Основной целью проведения такого процесса является доизвлечение Sc из кремниевой части кеков и перевод Si в форму раствора силиката натрия, который находит применение в строительной промышленности в виде так называемого «жидкого стекла». При выщелачивании Si из неразделенного кека 10 М раствором NaOH при 110°C, Т:Ж=1:5 и 10 мин. УЗ воздействия на пульпу извлечение Si за 3 ступени составило ~80%. При выщелачивании Si из отделенного от гипса остатка

8,0 М раствором NaOH, извлечение Si в щелочной раствор за 4 ступени составило 95%, табл. 11.

Таблица 11

Обескремнивание кека сернокислотного выщелачивания отхода ММС I.

№ ступени	1	2	3	4	5	$\Sigma\alpha_{Si}$, %
α_{Si} , %	46	27	14	8	< 0,1	95

Для доизвлечения Sc проводили дополнительную стадию сернокислотного выщелачивания из кеков, прошедших стадию щелочной обработки. Степень извлечения скандия увеличивается ростом обескремнивания исходного кека, что указывает на большую степень разрушения диоксидной матрицы в процессах щелочной обработки в табл. 12.

Таблица 12

Содержание скандия в твердых полупродуктах, образующихся на различных стадиях переработки отходов ММС по кислотно-щелочной схеме

Образец	C_{Sc} , %
Отход ММС I	0,0104
Кек после 1-й стадии сернокислотного выщелачивания	0,0052
Кек после стадии щелочного обескремнивания	0,0115
Кек после 2-й стадии сернокислотного выщелачивания	0,0086

На основании проведенных исследований по оптимизации основных стадий переработки отходов ММС по сернокислотной схеме с предварительной механоактивацией исходного сырья был разработан и оптимизирован вариант технологической схемы переработки отходов ММС с получением ЧСК и утилизацией твердого остатка, включающей следующие операции:

- механоактивацию исходных отходов ММС до 85-90% аморфизации;
- выщелачивание Sc из активированных отходов ММС 150-300 г/л водным раствором H_2SO_4 при 95-105°C в течение 5 часов, включая стадию предварительного кислотного замеса;
- фильтрацию нерастворимого остатка после сернокислотного выщелачивания Sc;
- двухкратную промывку на фильтре водой твердого остатка после фильтрации с оборотом промывных вод на выщелачивание скандия;
- переработку твердого остатка для последующего использования в промышленности строительных материалов;
- экстракцию Sc из сернокислых растворов выщелачивания смесью Д2ЭГФК + сульфат МТАА в органическом растворителе в присутствии ГКЖ-11П;

- рециклирование рафината экстракции скандия на стадию сернокислотного выщелачивания новых порций отходов ММС;
- двух-трехкратную отмывку насыщенного экстракта Sc водой от H_2SO_4 ;
- твердофазную реэкстракцию Sc из насыщенных экстрактов водным раствором, содержащим 12% Na_2CO_3 и 1% NaOH с получением ЧСК;
- фильтрацию и промывку водой на фильтре ЧСК.

ВЫВОДЫ

1. Установлена линейная корреляция степени извлечения скандия в сернокислые растворы с величиной степени аморфизации отходов ММС, достигнутой в процессе механоактивации на планетарно-центробежных активаторах (мельницах). Показано, что основным процессом механообработки отходов ММС является аморфизация кристаллической структуры силикатной матрицы, представленной диопсидом, сопровождаемый размолом исходного материала.
2. Проведена оптимизация процесса выщелачивания скандия из механоактивированных отходов ММС водными растворами серной кислоты, в том числе оборотными рафинатами экстракции. Показано, что эффективное извлечение скандия до 95% может быть осуществлено растворами 150–300 г/л при температурах 95-105°C, времени выщелачивания 4-5 часов, Т:Ж=1:7. Установлено, что предварительный кислотный замес улучшает фильтрацию конечной пульпы. Установлено, что на стадии выщелачивания 100% магния и ванадия переходят в сернокислый раствор, железо, алюминий и титан на 80,1%, 77,8% и 65,0% соответственно, кальций и кремний практически полностью остаются в осадке.
3. Показано, что при возврате рафинатов экстракции скандия на стадию сернокислотного выщелачивания происходит накопление в них железа, алюминия, титана и ванадия, что приводит к снижению степени извлечения скандия с увеличением числа оборотов рафинатов экстракции. Для восстановления выщелачивающей способности сернокислых рафинатов экстракции необходимо проводить их периодическую, через 4-5 циклов, очистку от примесей.
4. Изучена экстракция скандия из сернокислых растворов выщелачивания смесями Д2ЭГФК + сульфат МТАА и Д2ЭГФК + сульфат ТОА. Установлено, что при экстракции скандия из растворов выщелачивания происходит очистка скандия от железа, титана, ванадия более чем на 95%, от кальция и титана на 80%, от кремния на 63,5% при степени концентрирования скандия в органической фазе от 5 до 50. Разработана схема полупротивоточной экстракции скандия растворами смеси Д2ЭГФК + сульфат МТАА в углеводородном разбавителе с получением экстрактов, содержащих до 450 мг/л Sc при его остаточной концентрации в рафинате 0,009-0,036 мг/л. Для предотвращения негативного влияния кремния на

процесс экстракционного выделения скандия и удаления кремния предложено использовать добавку в водный раствор перед экстракцией гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-11П в количестве $0,1 \div 0,2\%$ об. от объема водной фазы.

5. Проведена оптимизация твердофазной рекстракции скандия водными растворами $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ с получением ЧСК, содержащего до 8% скандия. Показано, что образование гидратно-карбонатных осадков скандия протекает через 20-30 минут после контакта фаз, что позволяет провести разделение водной и органической фаз и выделение осадка из водной фазы в различных аппаратах.
6. Методом РФА определен состав кеков сернокислотного выщелачивания скандия. Установлено, что основными фазами являются полугидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, содержание до 70%, диопсид $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ и кварц SiO_2 , суммарное содержание до 30%. Показано, что фазы полугидрата сульфата кальция и диопсида с кварцем могут быть разделены водными промывками с получением на конечном этапе переработки гипса и силикатной основы для цемента.
7. Изучено выщелачивание кремния из силикатной части кеков водными растворами NaOH . Показано, что степень извлечения кремния достигает 95% при выщелачивании 8-10 М растворами NaOH при температуре 85-110°C в течение 2-4 часов с получением растворов с содержанием до 50-60 г/л силиката натрия – основы для производства «жидкого стекла».
8. Проведена оптимизация технологической схемы комплексной переработки отходов ММС титано-железо-ванадиевых руд Качканарского ГОК, включающей механообработку на промышленных активаторах Активатор-500 и МП-5 с последующей экстракционной переработкой сернокислых растворов выщелачивания с использованием в качестве экстрагента смесей Д2ЭГФК и сульфата МГАА, получением ЧСК с содержанием до 8% скандия, пригодным для производства оксида скандия чистотой от 99,5 до 99,95%, и ликвидных продуктов из кеков выщелачивания: гипса и силикатного остатка для производства цемента или основы для «жидкого стекла».
9. Полученные в работе экспериментальные данные использованы для выдачи исходных данных для проектирования опытной установки по переработке 10 тыс. т/г отходов ММС с получением 1000 кг/г оксида скандия чистотой от 99,5 до 99,95%.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. Степанов С.И., Пьей Хейн, Бояринцев А.В., Гиганов В.Г., Аунг Маунг Маунг, Чекмарев А.М. Экстракция скандия из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК и сульфата МГАА в толуоле // Химическая технология. 2016. № 10. С. 466-470.

(Stepanov S.I., P'ei Khein, Boyarintsev A.V., Giganov V.G., Aung Maung Maung, Chekmarev A.M. Scandium extraction from sulfuric acid solutions by mixtures of D2EHPA and MТАА sulfate in toluene. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. Iss. 5. P. 846–849.).

2. Степанов С.И., Пьей Хейн, Бояринцев А.В., Гиганов В.Г. Применение механоактивации для повышения извлечения скандия из труднооскисляемого силикатного сырья // Химическая технология. 2017. № 10. С. 450-455 (Stepanov S.I., P'ei Kh., Boyarintsev A.V., Giganov V.G., Chekmarev A.M., Aung M.M. Use of Machining to Increase the Recovery of Scandium from Refractory Silicate Raw Material // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2018. Vol. 52. №. 5. P. 973–977.)

3. Сан Тун, Бояринцев А.В., Аунг Маунг Маунг, Пьей Хейн, Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция урана(VI) из фторидно-карбонатных растворов фторидом метилтриоктиламмония // Успехи химии и химической технологии. 2012. Т. XXVI. № 6. С. 118-122.

4. Варламова Д.О., Пьей Хейн, Аунг Маунг Маунг, Чжо Съва, Бояринцев А.В., Степанов С.И. Извлечение скандия из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК+ Сульфат МТОО(ТОО) // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. XXVII. № 6. С. 7-12.

5. Бояринцев А.В., Пьей Хейн, Степанов С.И., Гиганов В.Г., Гозиян А.В. Экстракция скандия в процессах получения чистого оксида скандия из отходов ММС титано-железо-магнетитов // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16: сб. тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 16-20 мая 2016 г.: в 3 т. – Волгоград: ВолгГТУ 2016. Т. III. С. 258-259.