

Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева

На правах рукописи

Хейн Пъей

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

05.17.02 - Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
Степанов Сергей Илларионович
Доктор химических наук, профессор

Москва 2018

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1. Извлечение скандия из титаномагнетитовых руд Качканарского ГОКа	10
1.1.1. Состав отходов ММС Качканарского ГОК	10
1.1.2. Извлечение скандия из отходов ММС Качканарского ГОК.....	11
1.2. Состояние скандия в водных азотнокислых и	21
сернокислых растворах.....	21
1.2.1. Азотнокислые растворы скандия	21
1.2.2. Сернокислые растворы скандия	23
1.3. Экстракция скандия из водных растворов.....	25
1.3.1. Экстракция скандия нейтральными экстрагентами	26
1.4. Экстракция скандия ди-2-этилгексилфосфорной кислотой	29
1.5. Экстракция скандия солями ЧАО	34
1.6. Растворимость SiO ₂ в щелочных растворах	37
Глава 2. Методическая часть.....	46
2.1. Исходные реагенты	46
2.2. Характеристика образцов отходов ММС	47
2.3. Характеристика оборудования для механообработки	51
2.4. Характеристики ультразвуковой установки	54
2.5. Анализ металлов и кремния в водных растворах.....	55
2.6. Методика спектрофотометрического определения кремния в растворах	55
2.7. Методика проведения сернокислотного выщелачивания и щелочного	57

2.8. Методика проведения экстракции скандия из водных растворов.....	58
2.9. Методика проведения реэкстракции скандия из насыщенных экстрактов	58
2.10. Методика определения R_4N^+ групп в сульфате МТАА.....	58
2.11. Методика определения содержания серной кислоты в растворах	59
2.12. Методика очистки технической Д2ЭГФК	59
2.13. Методика приготовления бинарных смесей экстрагентов	61
2.14. Комплексонометрический метод определения алюминия	62
Глава 3. Обсуждение результатов.....	64
3.1. Механоактивация отходов ММС и серноокислотное	64
выщелачивание скандия	64
3.1.1. Механообработка образцов отходов ММС Качканарского ГОКа	64
3.1.2. Выщелачивание скандия из механоактивированных.....	73
образцов отходов ММС	73
3.1.2.1. Выщелачивание скандия растворами H_2SO_4	75
3.1.2.2. Выщелачивание скандия обратными рафинатами экстракции	86
4. Экстракционная переработка серноокислых растворов выщелачивания скандия из отходов ММС.....	91
4.1. Экстракция скандия смесями Д2ЭГФК - сульфат МТАА из растворов серноокислотного выщелачивания отходов ММС	92
4.2. Экстракция скандия смесью Д2ЭГФК – сульфат ГОА из растворов серноокислотного выщелачивания отходов ММС	100
4.3. Экстракция скандия смесью Д2ЭГФК – сульфат МТАА - ТБФ из растворов серноокислотного выщелачивания отходов ММС	104
4.4. Твердофазная карбонатно-щелочная реэкстракция скандия из насыщенных экстрактов с получением ЧСК	105

5. Переработка кеков, образующихся после сернокислотного выщелачивания скандия из отходов ММС	108
5.1. Отмывка кеков от сульфата кальция.....	108
6. Щелочная переработка отходов ММС.....	114
6.1. Выщелачивание кремния из образцов отходов ММС водными.....	116
растворами NaOH	116
6.2. Выщелачивание кремния из механоактивированных образцов отходов ММС водными растворами NaOH	119
6.3. Выщелачивание кремния из механоактивированных отходов ММС при ультразвуковой обработке пульпы	125
6.4. Обескремнивание кеков сернокислотного выщелачивания	128
отходов ММС водными растворами NaOH.....	128
6.5. Выщелачивание скандия из образцов отхода ММС I,	130
прошедших стадию щелочной обработки	130
6.6. Технологическая схема переработки отходов ММС сернокислотным методом с получением 2-8 % ЧСК.....	132
6.7. Рекомендации по проведению процессов переработки отходов ММС с получением ЧСК.....	136
ВЫВОДЫ	140
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	143

ВВЕДЕНИЕ

Скандий является одним из самых дорогих редких металлов с небольшим объемом промышленного производства. Он не образует крупных проявлений или промышленных месторождений собственных минералов, однако сопутствует многим редким элементам в рудах, таким как цирконий, титан, вольфрам, уран, алюминий, железо, олово и др. Производство оксида скандия из минерального сырья связано, прежде всего, с его попутным извлечением при переработке руд и концентратов перечисленных выше элементов, а также отходов их переработки, в которых скандий может концентрироваться. Такими продуктами являются, например, отходы мокрого магнитного обогащения (сепарации) титано-железо-ванадиевых руд, в дальнейшем отходы ММС, красные шламы (КШ), шламы переработки вольфрамитовых концентратов, рафинаты экстракции урана и т.д.

Одним из перспективных видов техногенного скандиевого сырья, содержащего достаточно высокие концентрации оксида скандия 70-140 г/т, являются отходы ММС титано-железо-ванадиевых руд Гусевгорского месторождения, Качканарского ГОКа, Свердловской области. В настоящее время запасы техногенных отвалов, накопленных за время разработки месторождения и переработки титано-железо-ванадиевых руд, составляют более 1500 млн. тонн и ежегодно прирастают еще на 40-45 млн. тонн. В то же время отходы ММС относятся к упорному, трудновскрываемому типу сырья, и лишь с большим трудом поддаются вскрытию традиционными гидрометаллургическими методами.

С целью извлечения скандия из отходов ММС были разработаны различные варианты технологических схем, основу которых составляло выщелачивание скандия в водные растворы серной кислоты с последующим его извлечением в черновой скандиевый концентрат (ЧСК) и экстракционную переработку с получением оксида скандия требуемой чистоты.

Традиционное сернокислотное выщелачивание при температурах близких к температуре кипения растворов, не позволяло извлекать более 35% скандия в раствор. Применение автоклавных технологий позволяло повысить извлечение до

60-70%, но было сопряжено со значительными энергозатратами и высоким расходом реагентов. В технологической схеме, разработанной во ВНИИХТ, для повышения степени извлечения скандия в сернокислые 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, например, энергонапряженного активатора планетарно-центробежного типа АГО-2У, позволяющего за небольшой временной промежуток (2-20 минут) проводить полную аморфизацию силикатной основы, содержащей скандий. После такой подготовки сернокислотное выщелачивание растворами 150-300 г/л H_2SO_4 при 90-105°C приводило к извлечению от 70% до 99% скандия в раствор в зависимости от степени аморфизации минеральной основы. Однако в 90-е годы прошлого столетия не производились промышленные аппараты – механоактиваторы с высокой производительностью, что не позволяло внедрить в промышленную практику этот эффективный способ извлечения скандия из отходов ММС. Все вышеперечисленные проблемы не позволили осуществить промышленную переработку отходов ММС и наладить из них производство оксида скандия.

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 активаторы, такие как, мельница Активатор 5000 или мельницы типа МПЗ-МП6, соответственно, 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. Кроме того, важным аспектом переработки отходов ММС стала ее комплексность, как необходимый фактор уменьшения накопленных промышленных отходов и снижения загрязнения окружающей среды.

Цель работы.

Целью настоящей работы явились оптимизация технологической схемы получения оксида скандия 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

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 рекстракции 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.

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 сернокислотного 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%.

Положения, выносимые на защиту:

1. Оптимизация процесса аморфизации кристаллической структуры отходов ММС с использованием лабораторных и промышленных механоактиваторов высокой производительности.
2. Оптимизация процесса сернокислотного 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 Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2012», «МКХТ-2013», 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 7 печатных работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией.

Структура и объем работы.

Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, 6 глав, в которых представлены основные результаты и их обсуждение, выводы, список литературы и приложение. Работа содержит 30 рисунков и 60 таблиц. Список литературы включает 142 наименования.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Извлечение скандия из титаномагнетитовых руд Качканарского ГОКа

1.1.1. Состав отходов ММС Качканарского ГОК

Бедные титаномагнетитовые руды Качканарского типа имеют широкое распространение на Урале. К ним относятся руды крупных месторождений – Гусевогорского и Качканарского. В настоящее время из руд Гусевогорского месторождения извлекают только железо и ванадий. Вместе с тем, они могут стать источником для получения скандия, титана, галлия, платины и золота. Особое значение может приобрести дорогостоящий скандий, характеризующийся повышенным устойчивым содержанием в рудных пироксенитах [1].

В минералах титаномагнетитовых руд Гусевогорского месторождения концентрации скандия существенно различаются. Наиболее высокие его содержания установлены в диопсиде, роговой обманке и ильмените: в среднем 0,01-0,013% Sc. В целом содержание скандия в этих минералах довольно устойчиво. Значения дисперсии и коэффициентов вариации относительно невысоки, что позволяет рассчитывать на стабильные повышенные содержания этого элемента в силикатной составляющей руды Гусевогорского месторождения [2].

Это же относится к минералам титаномагнетитовых диаллагитов Качканарского месторождения, диопсид которого в среднем содержит 122,8 г/т, ильменит 98,5 г/т и титаномагнетит 15,7 г/т скандия. Согласно представленным данным, на долю диопсида приходится около 90% скандия, содержащегося в рудах Качканарского типа. В пироксенитах Гусевогорского месторождения 73,1% всего содержащегося в них скандия приходится на диопсид, а 24,9% – на роговую обманку. Установлено, что для рудных ультрабазитов указанных месторождений наблюдается прямая корреляционная связь между концентрацией скандия и содержанием в руде его главного минерала-концентратора – диопсида.

При обогащении титаномагнетитовых руд на Качканарском ГОКе 80% от рудной массы складывается в шламохранилище. Проведенные расчеты показали, что из добытой руды в современных условиях извлекается в объемном выражении

около 20% полезных компонентов (главным образом железо и ванадий). Повышение комплексности использования добытого сырья является важной экономической задачей, решение которой позволит существенно повысить рентабельность переработки руд Качканарского типа.

Главным минеральным компонентом силикатных хвостов Качканарского ГОКа является диопсид. Химический состав отходов ММС следующий, в масс. %: 45,02 SiO₂, 0,67 TiO₂, 8,60 Al₂O₃, 4,35 Fe₂O₃, 3,95 FeO, 0,14 MnO, 13,85 MgO, 20,28 CaO, 0,90 Na₂O, 0,10 K₂O, 0,12 P₂O₅. Содержание скандия – 115 г/т [2, 1-3].

Минералогический состав отходов ММС представлен следующими минералами [3]: пироксен (диопсид) – 85,0%; плагиоклаз – 4,0%; серпентин – 3,5%; титаномагнетит – 2,5%; роговая обманка – 2,0%; оливин – 2,0%; ильменит – 1,0%. При этом распределение скандия по перечисленным выше минералам следующее: 96,6% всего Sc распределено в пироксене (диопсиде), 1,9% - в плагиоклазе и 1,5% - в титаномагнетите. С учетом распределения скандия по минералам отходов ММС его содержание в диопсиде составляет от 0,031 до 0,292%, в анортите (плагиоклаз) – 0,046% и в титаномагнетите – 0,059%.

Трудность переработки данного вида техногенного сырья заключается в том, что основное количество скандия сосредоточено в силикатной матрице – диопсиде, эффективный перевод (выщелачивание) скандия из которой в водные растворы требует предварительного разрушения кристаллической структуры.

1.1.2. Извлечение скандия из отходов ММС Качканарского ГОК

В работе [4] была предложена технологическая схема извлечения оксида скандия из силикатных хвостов рудных пироксенитов. По этой схеме первой операцией является вскрытие силикатных хвостов, что осуществляется их сплавлением со щелочью. После перевода скандия в кислотный раствор производят карбонатное осаждение. После одной операции карбонатной обработки получают промежуточный продукт, содержащий 4-7% оксида скандия. Окончательную очистку этого промпродукта осуществляют экстракцией или сорбцией с

последующим осаждением оксалата скандия. Однако указанный способ является относительно дорогим. В настоящее время разработан более совершенный способ получения оксида скандия из отходов ММС, которые остаются в процессе обогащения на Качканарском ГОКе [1,5]. По этой технологии первоначально предусматривается подготовка отходов с целью получения наиболее обогащенного пироксенового концентрата, Схема начальной подготовки отходов ММС включает следующий ряд операций:

- измельчение отходов ММС в стержневых мельницах (до 0,1 мм);
- классификация измельченного продукта;
- две стадии мокрой магнитной сепарации на барабанных магнитных сепараторах с высокой напряженностью магнитного поля;
- сгущение и обогащение на концентрационных столах;
- фильтрация железного, магнетитового и пироксенового концентратов.

По этой схеме, помимо пироксенового, предусмотрено получение платинового, золото-сульфидного и ильменитового концентратов. Полученный пироксеновый концентрат (0,01-0,013% скандия) направляют на гидрометаллургическую переработку, рис.1, с целью получения ЧСК, содержащего до 2,5% скандия [5,6]. Затем полученный ЧСК перерабатывают по экстракционной схеме, рис.2, с получением 99,0% оксида скандия – ОС-99. Кроме того, попутно получают титановый кек, содержащий 28,4% TiO_2 и циркониевый концентрат.

Технологические схемы, представленные на рис.1 и 2, иллюстрируют способ извлечения скандия из отходов ММС, разработанный во ВНИИХТ, в основе которого, лежит метод серноокислотного выщелачивания скандия из диопсида [5,6] в присутствии ускоряющей добавки, в качестве которой использовали кремнефторид натрия (КФН).

Роль этой добавки, по мнению авторов, заключается в образовании промежуточных растворимых фторидных комплексов скандия, которые легче переходят в серноокислый раствор, где в условиях высокого содержания сульфатного аниона протекает замещение фтора на сульфат. Таким образом, фторид ионы

проявляют своеобразную транспортную функцию по переносу скандия из силикатной матрицы в сернокислый раствор.

Процесс сернокислотного выщелачивания по технологической схеме ВНИИХТ, рис.1, включает две стадии обработки отходов ММС водным раствором серной кислоты. На первой стадии проводят выдержку твердой фазы при повышенной температуре в растворе, содержащем 150-300 г/л H_2SO_4 , в течение 4-6 ч., при этом не наблюдается сколько-нибудь заметного извлечения скандия в раствор.

И только на второй стадии, после введения КФН в свежий сернокислый раствор в количестве от 30 до 50 кг/т отходов происходит переход скандия в раствор выщелачивания. Вторую стадию также проводят в течение 4-6 ч. при температуре 80-95°C. Суммарная степень извлечения при этом достигает 70%.

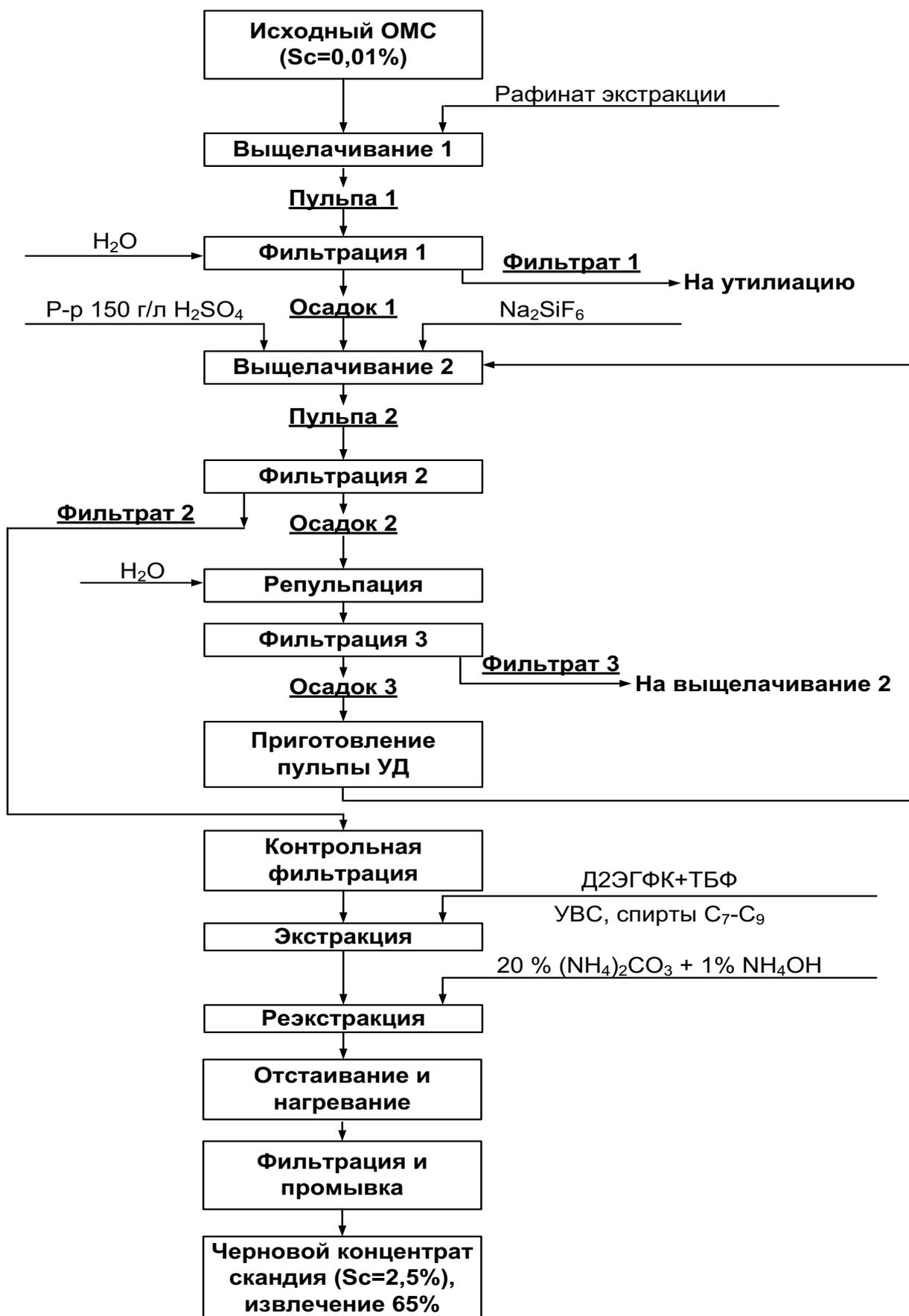


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема ВНИИХТ для получения ЧСК из отходов MMC Качканарского ГОК.

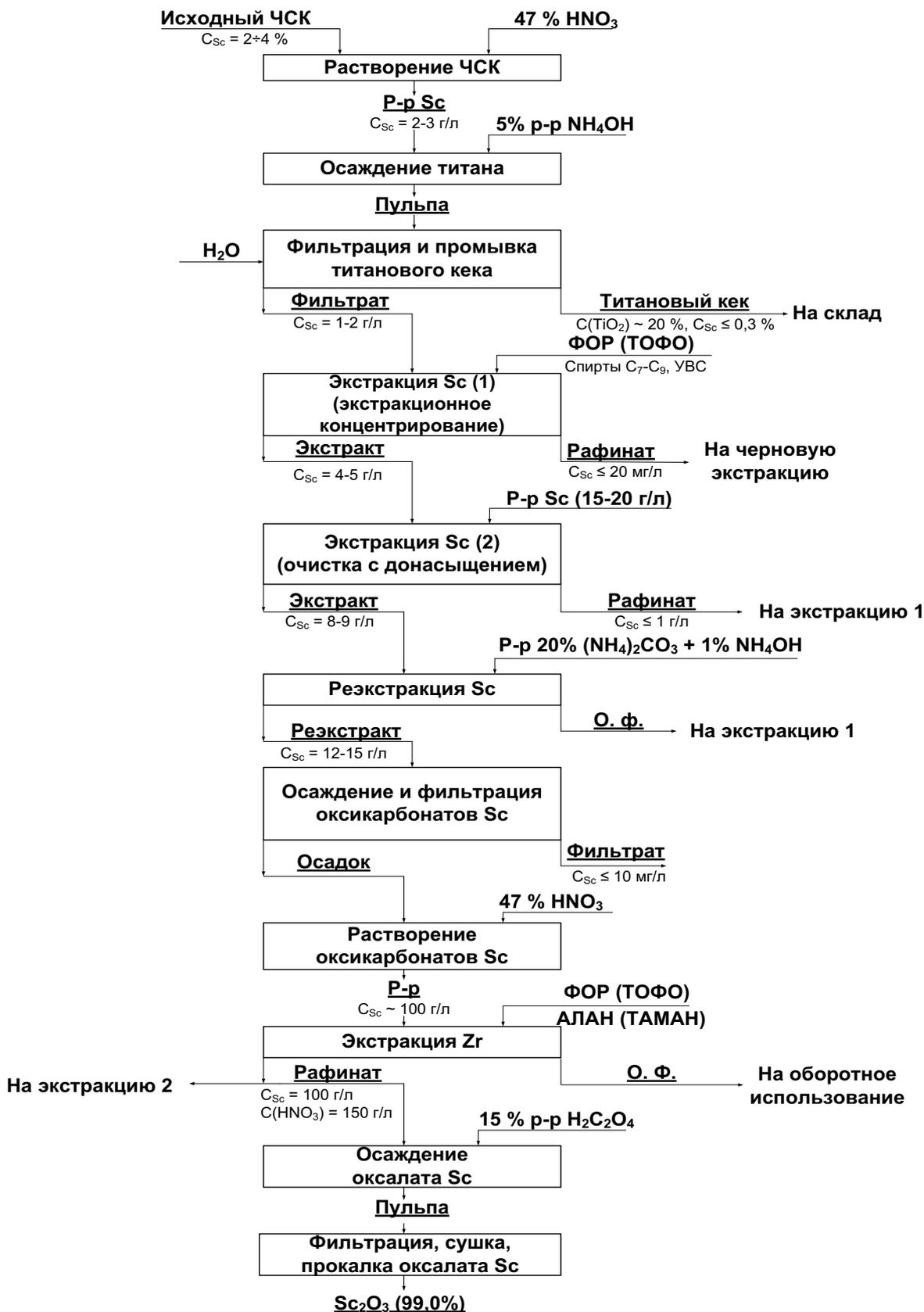


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема ВНИИХТ для получения оксида скандия ОС-99,0 из ЧСК.

Последующие операции включают экстракционное концентрирование скандия из сернокислого раствора с использованием Д2ЭГФК как селективного экстрагента на скандий и твердофазную реэкстракцию в щелочно-карбонатные растворы. Образующийся осадок отделяют фильтрацией, промывают от маточного раствора, высушивают и получают ЧСК с содержанием 2-3% скандия. Сквозное извлечение скандия на этой стадии переработки отходов ММС не превышает 65%.

Полученный ЧСК растворяют в азотной кислоте и экстракционным методом получают оксид скандия чистотой 99,0%, рис.2. В основе этой технологической схемы лежит последовательное отделение скандия от гидролизующихся примесей осаждением их аммиаком при $\text{pH} \sim 1$, экстракцию скандия из азотнокислого раствора растворами фосфинооксида разнорадикального (ФОР) с донасыщением органической фазы концентрированным водным раствором очищенного нитрата скандия, твердофазную реэкстракцию гидролизированных соединений скандия в щелочно-карбонатной среде, и дополнительную экстракционную очистку смесями ФОР и солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) от циркония. Для второго цикла экстракционной очистки скандия от примесей реэкстракцию проводят водными растворами азотной кислоты. Часть азотнокислого реэкстракта возвращают в первый экстракционный цикл для операции донасыщения.

Из оставшегося нитратного раствора щавелевой кислотой осаждают оксалат скандия, который промывают, высушивают и прокаливают до оксида скандия. Достигаемая при этом чистота оксида скандия лежит в пределах 99,0–99,9% в зависимости от количества экстракционных переделов.

Необходимо отметить, что рассмотренные выше две принципиальные технологические схемы переработки отходов ММС с получением оксида скандия ОС-99, разработанные во ВНИИХТ, представляют собой два традиционных блока операций переработки практически любого вида скандийсодержащего сырья. В первом блоке проводят извлечение скандия из минерального сырья и его концентрирование в ЧСК. Этот блок операций характеризуется большими объемами перерабатываемого сырья и растворов выщелачивания из-за низкого содержания в

них скандия. Первичное концентрирование скандия осуществляется на стадиях получения ЧСК.

Для концентрирования скандия традиционно применяют экстракцию органическими растворами Д2ЭГФК, которая характеризуется высокой селективностью к скандию [7]. В то же время, экстракция из сернокислых растворов может быть заменена сорбцией на твердых экстрагентах, так называемых ТВЭКСах, содержащих Д2ЭГФК, ТБФ или их смесь [8]. Использование ТВЭКС-ТБФ позволяет снизить потери экстрагента на стадии концентрирования скандия из большого объема сернокислых растворов.

Второй блок операций проводится уже с небольшими объемами твердых продуктов и водных растворов, т.к. концентрация скандия в них достаточно высокая. Однако при проведении операций по получению оксида скандия высокой чистоты необходимо использовать исходные реагенты и воду для приготовления растворов соответствующей степени чистоты.

Большое значение для технологии получения оксида скандия по рассмотренной выше схеме, рис.2, имеет подбор эффективных экстрагентов как для извлечения самого скандия в органическую фазу, так и для очистки от примесей за счет их соэкстракции в фазу экстрагента. Для первой экстракции наибольшее применение получили органические растворы фосфиноксидов, к которым относится экстрагент ФОР, производство которого было организовано в СССР. Объем выпускаемого ФОР достигал 20-40 т/год. Среди зарубежных экстрагентов этого класса наибольшее распространение получил триоктилфосфиноксид (ТОФО). Однако стоимость этого экстрагента достаточно высока, что требует использования эффективных приемов его регенерации из рафинатов экстракции, а также реэкстрактов.

На стадии очистки от других примесей хорошие экстракционные свойства проявляют синергетные смеси нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС), к которым относятся ФОР и ТОФО, и солей ЧАО. В СССР в качестве солей ЧАО использовали промышленно выпускавшийся экстрагент (объем

производства ~ 40 т/год) – метилсульфат или сульфат триалкилметиламмония (ТАМАМС, ТАМАС соответственно) в нитратной форме (ТАМАН). Другим экстрагентом этого класса служил выпускаемый небольшими партиями аллилтриалкиламмоний нитрат (АЛАН). В технологической схеме ВНИИХТ в качестве соли ЧАО был использован АЛАН, в то время как в технологической схеме переработки ЧСК на комбинате в г. Актау (республика Казахстан) в советские времена использовали ТАМАН.

Недостатком рассмотренной выше технологической схемы первого блока переработки отходов ММС, рис.1, является введение в процесс фтора в виде КФН, который является токсичным агентом и повышает класс опасности образующихся отходов.

Для устранения этого недостатка была предложена альтернативная схема, исключая применение фторирующей добавки в процессе сернокислотного выщелачивания скандия из отходов ММС, разработанная в РХТУ им. Д.И. Менделеева [9], рис.3. Для повышения выхода скандия в сернокислые растворы выщелачивания было предложено механически разрушать кристаллическую структуру силикатной матрицы с её частичной или полной аморфизацией методом механоактивации исходных отходов ММС. Выщелачивание из аморфизированной силикатной основы позволяет повысить выход скандия в сернокислые растворы до 90-95%. При этом не требуется введения ускоряющей добавки, что позволяет рециклировать растворы серной кислоты после экстракционного извлечения из них скандия (и других примесных металлов).

Выщелачивание скандия из механоактивированных отходов ММС, рис.3, проводят в одну стадию при температурах 90-105°C водными растворами 150-300 г/л H_2SO_4 в течение 5-6 ч. Охлажденную пульпу фильтруют, из сернокислого раствора экстрагируют скандий, доукрепляют рафинат серной кислотой и рециклируют на стадию сернокислотного выщелачивания из новых порций сырья. Насыщенную скандием органическую фазу направляют на твердофазную карбонатно-щелочную реэкстракцию, в результате которой получают ЧСК,

содержащий от 2 до 4% скандия, в зависимости от степени насыщения экстрагента и количества соэкстрагированных примесей. В дальнейшем ЧСК перерабатывают по азотнокислотной схеме, которая схожа с технологической схемой, разработанной во ВНИИХТ, рис.2.

За счет высокой степени извлечения, достигаемой на стадии выщелачивания скандия из аморфизированных отходов ММС, сквозное извлечение скандия от исходного сырья до оксида скандия ОС-99,9 составляет 80-90% в зависимости от эффективности первой стадии переработки.

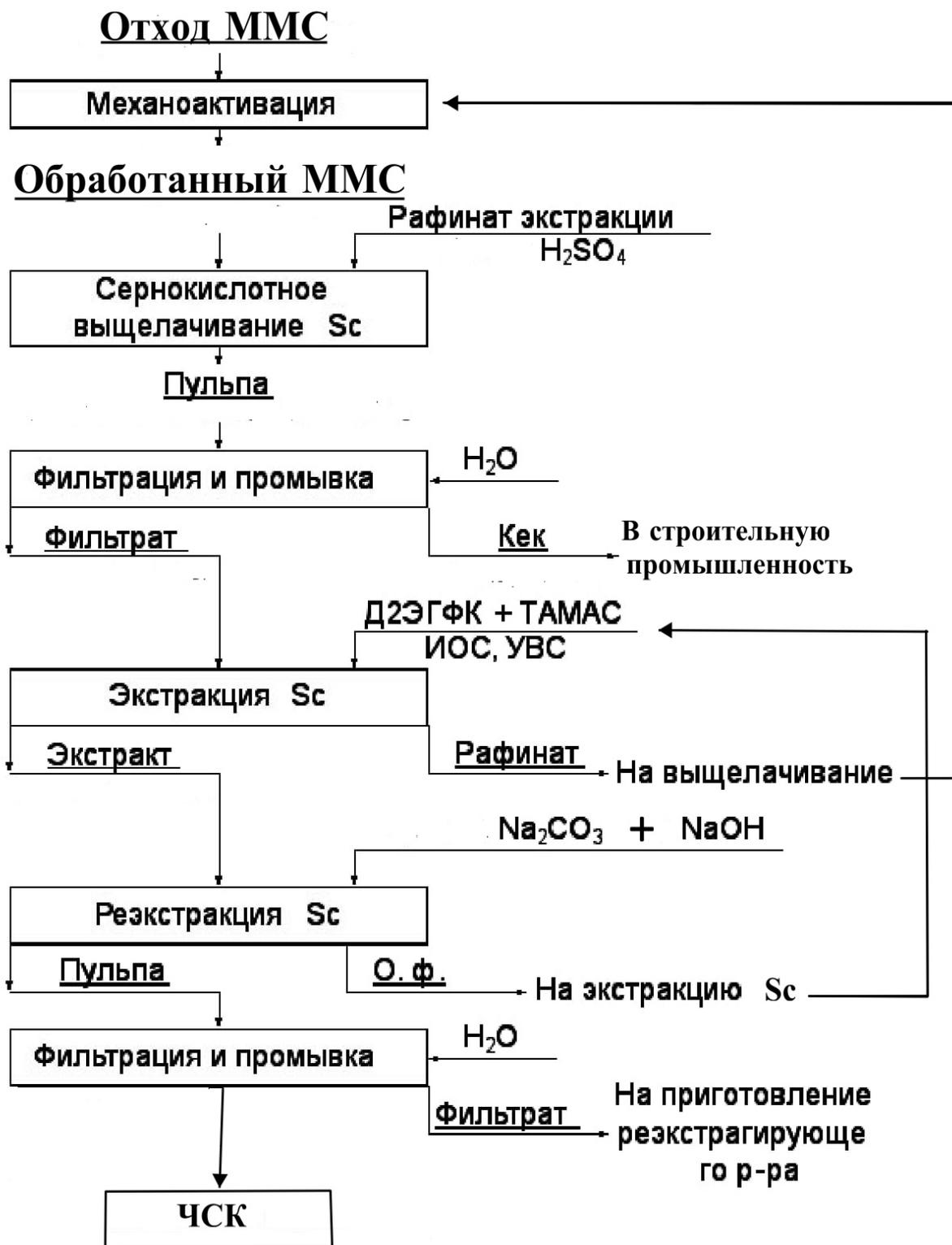


Рис. 3. Концептуальная технологическая схема РХТУ им. Д.И. Менделеева для переработки отходов ММС с получением ЧСК.

Необходимо отметить, что разработки ВНИИХТ были запатентованы в середине 90-х годов XX века [10]. Также были частично запатентованы отдельные операции технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева [11].

1.2. Состояние скандия в водных азотнокислых и сернокислых растворах

1.2.1. Азотнокислые растворы скандия

Химия нитратов скандия разнообразна по типам образующихся соединений, которые существенно различаются своим строением и физико-химическими свойствами. Известны средний нитрат скандия, его гидраты, сольваты с азотной кислотой, оксидами азота, ароматическими аминами, и другими органическими соединениями, основные нитраты скандия и комплексные нитраты с щелочными элементами. Комплексы типа $M_2Sc(NO_3)_5$ весьма неустойчивы и нехарактерны для нитрат-содержащей группы соединений скандия [12].

Устойчивые и типичные для этой группы периодической системы элементов простые представители соединений с NO_3 -лигандом, гидраты основного и среднего нитратов скандия имеют состав $ScOH(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$. Они кристаллизуются в широких интервалах концентраций N_2O_5 и при пониженной температуре ($0^\circ C$). В области высоких концентраций N_2O_5 ($>66,6\%$) происходит частичное обезвоживание тетрагидрата до три- и дигидрата, а в присутствии избытка N_2O_5 в концентрированной HNO_3 образуется $Sc(NO_3)_3 \cdot 2HNO_3$. По существу, это соединение представляет собой в растворе комплексную кислоту $H_2[Sc(NO_3)_5]$ [13]. Состав нитратных комплексов скандия, существующих в азотнокислых растворах, зависит от концентрации ионов NO_3^- и скандия, все они имеют невысокую устойчивость. Из водных растворов получен еще один кристаллический основной нитрат $Sc(OH)_{2,85}(NO_3)_{0,15} \cdot nH_2O$, образующийся при соотношении $OH^-:Sc^{3+}=1,1:1,5$ (рН 4,4–4,5). При увеличении отношения до 2,75 он полностью превращается в гидроксид скандия [12, 13].

В растворах $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-6} М), содержащих избыток NO_3^- -ионов ($\sim 1,0$ М), могут образовываться комплексные ионы типа $\text{Sc}(\text{NO}_3)_m^{3-m}$, где величина $m=1-2$ определена методами криоскопии и потенциометрического титрования [14]. Величины констант устойчивости ($K_{\text{уст.}}$) комплекса $[\text{Sc}(\text{NO}_3)]^{2+}$ в водных растворах при $t=20-25^\circ\text{C}$ с ионной силой (μ) равной 1, 2 и 4 составили 1,2, 3,5 и 1,9 соответственно. Для комплекса $[\text{Sc}(\text{NO}_3)_2]^+$, величины $K_{\text{уст.}}$ при $\mu=1$ и 2 составили 0,2 и 1,2 соответственно.

Соединения $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ характеризуются высокой растворимостью в воде, которая заметно увеличивается с повышением температуры. Средний нитрат скандия при 55°C образует сиропообразные растворы, в которых он устойчив при $60-80^\circ\text{C}$. $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворим во многих кислородсодержащих органических растворителях. Наибольшая растворимость наблюдается в полярных растворителях (кетонах, спиртах). В случае одного класса соединений растворимость понижается с увеличением числа углеродных атомов. Состав $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в твердой фазе не изменяется [14].

Гидраты $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ весьма гигроскопичны и неустойчивы во влажном воздухе при 20°C [14]. Термолиз $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=4$ и 3) протекает через стадию образования дигидрата, которой предшествует плавление. $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ разлагается по многостадийной схеме с образованием различных промежуточных продуктов, состав и температурный интервал их существования зависят от скорости нагревания. В процессе термического разложения $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуются следующие оксонитраты: $\text{Sc}_4\text{O}(\text{NO}_3)_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($160-200^\circ\text{C}$), $\text{Sc}_4\text{O}_3(\text{NO}_3)_6 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ ($190-250^\circ\text{C}$, устойчив), $\text{Sc}_4\text{O}_3(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($200-250^\circ\text{C}$), $\text{Sc}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$ ($210-260^\circ\text{C}$, устойчив). Устойчивость оксонитратов скандия возрастает по мере понижения содержания NO_3^- -групп. Основной нитрат скандия $\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ так же термически неустойчив. Его обезвоживание протекает с частичным разложением и образованием тех же оксонитратов скандия, за исключением $\text{Sc}_4\text{O}(\text{NO}_3)_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, в котором отношение $\text{NO}_3^-:\text{Sc}^{3+}$ более 2. В динамических условиях удалось установить, что на первой стадии при $120-140^\circ\text{C}$ происходит частичное

обезвоживание соединения и образуется крайне неустойчивый $\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Конечным продуктом разложения всех обсуждаемых нитратов скандия является Sc_2O_3 ($390\text{--}435^\circ\text{C}$) [14].

Растворение нитратов скандия в воде сопровождается заметным гидролизом, причем $\text{Sc}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ меньше подвержен гидролизу, чем $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [15]. Установлено, что в интервале содержаний N_2O_5 25,4–43,4% устойчиво соединение состава $\text{Sc}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а в интервале 43,9–71,2% N_2O_5 нитрат состава $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

При постепенном повышении концентрации OH^- -ионов в азотнокислых растворах Sc на кривых титрования наблюдаются перегибы которые соответствуют образованию различных гидролизованных форм: $[\text{Sc}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Sc}_2(\text{OH})_3]^{3+}$, $[\text{Sc}_2(\text{OH})_4]^{2+}$ и $[\text{Sc}_2(\text{OH})_5]^+$ при pH 4,9, 5,2, 5,3 и 5,4 – 5,5, соответственно [12]. Проявление перегибов на кривых титрования в значительной степени зависит от концентрации $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$. При концентрации нитрата скандия меньше чем 0,1 М отсутствует перегиб при мольном отношении $[\text{OH}^-]:[\text{Sc}^{3+}]=1$, а при его концентрации менее 0,03 М слабо проявляется перегиб, соответствующий соотношению $[\text{OH}^-]:[\text{Sc}^{3+}]=1,5$.

1.2.2. Серноокислые растворы скандия

Сульфат скандия получают растворением оксида или гидроксида в серной кислоте с последующим выделением из раствора кристаллогидратов различного состава $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=1, 2, 4, 5, 6$ и 7 . Наиболее устойчивым и растворимым в воде является пентаводный сульфат скандия, растворимость которого при 20°C составляет 54,61 г на 100 мл раствора [15]. Его растворимость снижается с повышением температуры раствора [16], содержания серной кислоты [17] и концентрации сульфатов щелочных металлов или аммония.

ИК-спектроскопические исследования показали, что вода неравноценно связана в кристаллогидрате $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и оказывает существенное влияние на колебания SO_4 - групп. В водных серноокислых растворах скандий образует

комплексы состава $\text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-$, предпочтительно с сульфатом лития, и $\text{Sc}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ - с Na_2SO_4 . Для сульфатов NH_4^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ наблюдаются оба типа комплексов [15]. При повышении pH раствора образуются гидролизованые формы скандия за счет последовательного вытеснения сульфатного лиганда гидроксидными группами. При этом образуются соединения состава $\text{Sc}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Sc}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ и, наконец, при $\text{pH} \geq 4,9$ нерастворимые основные сульфаты скандия выделяются из раствора [18]. В анионных сульфатных комплексах SO_4 - группы координированы как моно-, так и бидентатно, а также могут являться мостиковыми элементами. Максимальное содержание сульфатных лигандов во внутренней сфере комплекса отвечает составу $\text{Sc}(\text{SO}_4)_3^{3-}$.

Для сульфата скандия получены многочисленные двойные сульфаты с сульфатами щелочных металлов и аммония состава $\text{MeSc}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Me}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ [15], образующие различные гидраты в твердой фазе. Все это позволяет сделать вывод о нахождении скандия в водных сернокислых растворах преимущественно в виде двух анионных комплексов: однозарядного $\text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-$, менее устойчивого, и трехзарядного $\text{Sc}(\text{SO}_4)_3^{3-}$, более устойчивого.

При изучении спектров комбинационного рассеяния растворов $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ в воде и в растворах H_2SO_4 установлено образование комплексных катионов состава $[\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_n]^{(6-2n)+}$ и анионов состава $[\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_n]^{(6-2n)-}$, где: n меняется в зависимости от концентрации свободной H_2SO_4 . В водных растворах $n=1-3$, а в сернокислых увеличивается до 4-6.

Для $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ характерно образование комплексных соединений с сульфатами щелочных металлов и аммония. В работах [19, 20] установлено существование комплексов состава $\text{NH}_4[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$, в водных растворах, содержащих соответственно $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$ и $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ -ионы.

1.3. Экстракция скандия из водных растворов

В настоящее время известно несколько десятков экстрагентов, используемых для извлечения Sc из растворов переработки минерального сырья. Известны обзоры по экстракции Sc из сложных многокомпонентных кислотных растворов [21, 22].

Для получения «чернового» соединения Sc (оксида, фторида или гидроксида) рекомендуют использовать методы жидкостной экстракции различными экстрагентами и их смесями. Также используется последовательное применение двух различных экстрагентов. Для первичного концентрирования Sc из кислых растворов (серная, соляная, азотная кислоты) с низким содержанием Sc (1-10 мг/л) в основном используют Д2ЭГФК, Д2ЭГФК+ТБФ, ТБФ или первичные амины [23]. В тоже время ТБФ лучше применять при работе с более концентрированными по Sc растворами.

При использовании Д2ЭГФК основные сложности возникают при реэкстракции компонентов и селективностью выделения Sc. Реэкстракцию Sc из органических экстрактов с Д2ЭГФК проводят щелочными реагентами, такими как NaOH или смесями NaOH+Na₂CO₃. Образующийся при этом ЧСК обычно перечищают экстракцией с применением растворов ФОР и его смесей с другими экстрагентами [21, 22].

На заключительной стадии очистки Sc рекомендуется использовать экстракцию Sc эфирами и кетонами из смешанных роданидно-хлоридных растворов [23]. Использование растворов органических кислот и растворителей повышает селективность выделения Sc. Так отделение Sc от Zr и Hf из трихлорацетатных растворов достигается экстракцией 1-фенил-3-метил-5-пирозолоном (ФМПЗ) в смеси хлороформа и бутилового спирта. Y и Be успешно отделяются от Sc при экстракции растворами (1,1-ди(1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он-4-ил)гептана (ДПГ) в хлороформе из растворов трихлорацетатов натрия при pH 2-4. От титана Sc можно отделить экстракцией окисью мезитила [(CH₃)₂C=CHCOCH₃] из раствора салицилата натрия при pH=4 [24]. Алкилфосфорные кислоты эффективны для отделения Sc от Ti, Ca, Sr, Al, Mg, Zn, Fe, W. Амиды алкилфосфорных кислот весьма

эффективны для отделения Sc от Ca, Zr, Th [25]. Экстракция Sc из водных растворов 0,5 М HCl практически не зависит от концентрации высаливателя (LiCl) при использовании в качестве экстрагента растворов алкилфосфорных кислот [26]. Диалкилфосфаты образуют со Sc весьма прочные соединения и эффективно экстрагируют его в широком интервале кислотности водного раствора [26].

Для извлечения Sc из сернокислых растворов, например, при переработке КШ в настоящее время также используют твердые экстрагенты (ТВЭКС), получаемые путем введения жидких экстрагентов в гранулы пористых сополимеров на стадии их синтеза. В зависимости от содержания экстрагента ТВЭКС может совместить достоинства экстракционных и сорбционных процессов [27].

1.3.1. Экстракция скандия нейтральными экстрагентами

В работах [28, 29] было впервые установлено, что для отделения Sc от многих элементов, в частности от Th(IV), может быть использована экстракция его из водных растворов в системе $\text{ScCl}_3\text{-NH}_4\text{CNS-HCl}$ диэтиловым эфиром (ДЭЭ). Высказано предположение, что экстракция протекает по гидратно-сольватному механизму, при этом скандий экстрагируется в виде комплексной кислоты $\text{H}[\text{Sc}(\text{SCN})_4]$. Авторы [29] изучили влияние различных факторов на полноту извлечения Sc. При концентрации NH_4SCN в растворе 300 г/л и pH 3-5, коэффициент распределения скандия (D_{Sc}) составлял 18,6. Дальнейшее увеличение концентрации NH_4CNS не приводило к повышению степени извлечения Sc. В области значений pH=8-10, величина D_{Sc} была близка к 0,001.

Экстракцию скандия ДЭЭ можно проводить из солянокислых и азотнокислых растворов. Присутствию SO_4^{2-} - и PO_4^{3-} - ионов резко ухудшает извлечение скандия. [29].

В работе [29] была изучена экстракция скандия ДЭЭ из нитратных растворов при 35°C и показано, что в присутствии высаливателя (LiNO_3) из 1,0 М раствора HNO_3 $D_{\text{Sc}}=5$.

Для очистки Sc от Th и частично от Ti в работе [30] проводили экстракцию тиоцианатных комплексов Sc метилизобутилкетонем (МИБК). Исходный раствор содержал в г/л: Sc-19, Th-19, Ti-18, NH₄SCN-500. При одноступенчатой экстракции извлечение Sc в органическую фазу составляло 98%. Реэкстракцию Sc проводили 1,0 М HNO₃. После реэкстракции водная фаза содержала в г/л: Sc-15, Th≤0,01, Ti-5.

В работе [31] была изучена экстракция хелатных комплексов теноилтрифторацетоната (ТАА) Sc из перхлоратных растворов с $\mu=0,1$ бис-2-хлорэтилэфиром при 25°C. Исходные концентрации ТАА-10⁻² М, Sc-0,1-10⁻⁶ М. Методом сдвига равновесия показано, что в органическую фазу извлекается хелатный комплекс состава Sc(ТАА)₃.

В работе [32] методом термического анализа было установлено, что при экстракции Sc из водных растворов с рН 4,5 β-дикетонами образуются соединения состава ScL₃ и Me[Sc(L)₄], где L-ацетилацетон, трифторацетилацетон, а Me- K, Rb, Cs. Экстракцию проводили при мольном соотношении Sc:L=1:4 в среде 60% толуола при концентрации Sc₂O₃=5 г/л.

В работе [33] была изучена экстракция Sc из роданидных растворов изоамиловым спиртом в бензоле. Методами потенциометрического титрования, сдвига равновесия установлено, что в области концентраций Sc 8,3·10⁻⁴-1,14·10⁻² М, H⁺- 0,1 н и соотношении Sc³⁺:CNS⁻=1:3-1:30 в органическую фазу извлекается комплекс состава Sc(OH)₂CNS·C₅H₁₁OH.

В работе [34] была исследована экстракция Sc из азотнокислых растворов алифатическими спиртами. Показано, что при экстракции образуются гидрато-сольваты состава Sc(NO₃)₃·2S·4H₂O, где S-молекула спирта.

Экстракцию скандия из нитратных, хлоридных и перхлоратных растворов сульфоксидами была изучена в работе [35]. Экстракцию проводили в интервале концентраций HCl и HNO₃ 1-10 М, а также из 1,0 М раствора HClO₄ 0,05-0,1 М растворами диоктилсульфоксида (ДОСО) и бис-октилсульфонилметаном (БОСМ) в толуоле. D_{Sc} из растворов, содержащих 1,2·10⁻⁵ М Sc, во всех случаях был меньше 1.

В работе [36] было показано, что Sc незначительно экстрагируется из солянокислых растворов 10% растворами нефтяных сульфоксидов (НСО) и дигексилсульфоксида (ДГСО) в толуоле. При увеличении концентрации HCl от 0,1 М до 8,0 М, D_{Sc} возрастал с 10^{-3} до $3,2 \cdot 10^{-2}$.

В работе [37] была изучена экстракция Sc из солянокислых растворов, содержащих 5,0 г/л Sc_2O_3 , 1,0 М раствором бутилбензилсульфоксида (ББСО) в толуоле. Показано, что в интервале концентраций HCl 1-5 М $D_{Sc}=10^{-2}$, дальнейшее увеличение кислотности раствора приводило к уменьшению извлечения Sc. При введении в раствор высаливателя - 4,5 М $MgCl_2$ $D_{Sc}=188$. Методом сдвига равновесия установлено, что Sc экстрагируется по сольватному механизму с образованием соединения $ScCl_3 \cdot 2ББСО$.

В работе [38] было показано, что при экстракции Sc из солянокислых растворов 100% ТБФ D_{Sc} увеличивается от 10^{-3} до 10^2 с увеличением концентрации HCl от 1 М до 10 М. Введение в раствор высаливателя (0,1 М LiCl) приводит к увеличению D_{Sc} до 10^3 . Методом сдвига равновесия (в качестве разбавителя использовали бензол) определен состав экстрагируемого комплекса - $ScCl_3 \cdot 3ТБФ$.

В работе [39] было подтверждено образование в органической фазе трисольвата методами насыщения, сдвига равновесия и ИК-спектроскопии при экстракции Sc из растворов, содержащих 3,56 г/л Sc_2O_3 и 6,0 М HCl, 0,1 М раствором ТБФ в CCl_4 .

В работе [40] была изучена экстракция Sc 100% ТБФ из солянокислых растворов и показано, что при увеличении C_{HCl} с 3,0 М до 8,0 М D_{Sc} возрастает от 0,04 до 50, в то время как D_Y увеличивается с 0,001 до 0,05 (исходные концентрации Sc и Y – 0,1 г/л). Этот метод предложен для отделения Sc от Y из солянокислых растворов.

В работе [41] была исследована экстракция Sc из нитратных растворов 100% ТБФ в присутствии 5,0 М $LiNO_3$ при содержании Sc в исходном растворе 0,04 М. Методом ИК-спектроскопии показано наличие OH- группы в экстрактах, т.е. наличие гидролизованных соединений Sc в органической фазе. Установлено

образование комплексов состава $\text{Sc}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{ТБФ}$ и $\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2n\text{ТБФ}$ при соотношении $[\text{OH}^-] : [\text{Sc}^{3+}] = 0,77$ и $\text{Sc}_2\text{O}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot 2n\text{ТБФ}$ при $[\text{OH}^-] : [\text{Sc}^{3+}] = 1-20$, где $n=2$ или 3 .

В работе [42] было показано, что заметное экстрагирование $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ТБФ}$ наблюдается при $C_{\text{HNO}_3}=4,0\text{ М}$ и $\mu=2,0$.

В работе [43] методом ИК-спектроскопии было установлено наличие в органической фазе при экстракции Sc из азотнокислых растворов ТБФ комплексного соединения состава $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$.

В работах [42, 44] была изучена экстракция Sc из сернокислых растворов, содержащих $0,03\text{ г/л Sc}_2\text{O}_3$, $100\% \text{ТБФ}$. Установлено, что при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}<4,0\text{ М}$ $D_{\text{Sc}}<0,5$, при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 6,5\text{ М}$ $D_{\text{Sc}}\sim 2,5$. Дальнейшее увеличение $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ приводило к снижению D_{Sc} . Методами сдвига равновесия и ИК-спектроскопии показано, что скандий экстрагируется из сернокислых растворов ТБФ по гидратно-сольватному механизму с образованием соединений состава $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_m \cdot \text{ТБФ}^+][\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$ при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}<6,0\text{ М}$ и $\text{ТБФ} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$ при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 6,0\text{ М}$.

В работе [45] была изучена экстракция минеральных кислот и Sc из азотнокислых растворов триизоамилфосфатом (ТиАФ). Исследовано влияние концентрации ТиАФ, высаливателей (LiNO_3 , NH_4NO_3) и HNO_3 на коэффициент распределения Sc. С помощью метода насыщения и разбавления определен состав экстрагируемого комплекса $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТиАФ}$. Изучено экстракционное распределение примесей: Zr, Th, РЗЭ в широком диапазоне концентраций HNO_3 . Определены коэффициенты разделения Sc и элементов-примесей.

1.4. Экстракция скандия ди-2-этилгексилфосфорной кислотой

Наиболее эффективным экстрагентом для Sc, является Д2ЭГФК, которая извлекает его в виде катиона Sc^{3+} из кислых растворов [46]. Из всех алкилфосфорных кислот (АФК) наиболее подробно исследована экстракция Sc Д2ЭГФК. Так, в работе [47] показана возможность извлечения Sc из сернокислых растворов переработки урана с $\text{pH}=1,7$ раствором Д2ЭГФК в керосине. При этом

совместно со Sc извлекаются PЗЭ и Th(IV), реэкстракцию которых проводили 9,0 н H₂SO₄. Sc при этом оставался в органической фазе. При экстракции Д2ЭГФК зависимости D_{Sc} от концентрации HCl, HNO₃ и H₂SO₄ имеют максимумы соответственно при 5,0 М, 9,0 М и 4,5 М [48, 49], что связано с изменением механизма экстракции Sc, причем при низкой кислотности водной фазы доминирует катионообменный механизм, а при высокой кислотности – сольватный. Методами сдвига равновесия и насыщения установлен состав экстрагируемого комплекса Sc при экстракции из растворов, содержащих 47,6·10⁻³ г/л Sc и 1,0-9,0 М HCl, растворами Д2ЭГФК в керосине. Показано, что до концентрации HCl, равной 5,0 М, Sc экстрагируется по катионообменному механизму с образованием соединения ScA₃, при C_{HCl}>5,0 М экстракция протекает по обоим механизмам с образованием комплекса состава ScA₃·3НА.

В работе [50] был исследован механизм экстракции Sc Д2ЭГФК из 4-6 М растворов HCl и было показано, что до концентрации 6,0 М HCl в органической фазе образуются соли Sc с Д2ЭГФК, при дальнейшем повышении концентрации HCl Sc экстрагируется в виде хлоридной соли с Д2ЭГФК.

В работе [51] было установлено, что присутствие небольших количеств ионов C₂O₄²⁻ - ионов или PO₄³⁻ - ионов заметно снижает D_{Sc} при экстракции Д2ЭГФК, причем эффект в случае C₂O₄²⁻ - ионов выше. В присутствии PO₄³⁻ - ионов снижается и скорость экстракции. Равновесие в этом случае устанавливается за несколько часов, в то время как без PO₄³⁻ - ионов время достижения равновесия - несколько минут. Константа скорости экстракции Sc по катионообменному механизму составила 0,0293 сМ/мин, по сольватному – 0,0415 сМ/мин. Достижение равновесия в системе при прочих равных условиях зависит, прежде всего, от концентрации Sc в исходном растворе и от концентрации экстрагента.

В работе [52] было изучено экстракционное извлечение Sc(III) из сернокислых растворов Д2ЭГФК, Ionquest-801 и Суанех-272. Полученные данные согласуются с результатами, полученными в работе [53]. При исследовании реэкстракции Sc из экстрактов Суанех-272 растворами 300-400 г/л H₂SO₄, степень реэкстракции

достигала 90-99%. В то же время реэкстракция Sc из Д2ЭГФК и Ionquest-801 при тех же условиях была затруднена.

В работе [54] было показано, что Д2ЭГФК может извлекать Sc в присутствии больших количеств Fe и других элементов из солянокислых сред. Экстракционная способность элементов при экстракции Д2ЭГФК возрастает в ряду $\text{Ho}^{3+} < \text{Y}^{3+} < \text{Er}^{3+} < \text{Yb}^{3+} < \text{Lu}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Sc}^{3+}$. Также было установлено, что при экстракции Д2ЭГФК из раствора с $\text{pH} \sim 0,35$, более 98% Sc^{3+} извлекается в органическую фазу, при этом Fe^{3+} , Y^{3+} и Ln^{3+} не экстрагируются.

В работе [55] была изучена экстракция некоторых переходных металлов 0,75 М Д2ЭГФК в керосине из HCl, HClO₄ и HNO₃ в диапазоне кислотности 1-11 М. Было установлено, что более 99% скандия извлекается в органическую фазу для всех исследуемых условий в присутствии соединений Mn, Tc, Re и др. металлов, при этом Ti, Zr и Hf количественно переходят в фазу экстрагента.

В работе [56] был предложен метод отделения Sc и Ln от некоторых элементов из технологического раствора содержащего, в мг/л: Fe-146,1; Co-8,0; Mn-348,0; Zn-45,2; Cu-12,4; Ni-12,0; Al-1002,0; Mg-150,2; Ca-448,0; Ln-80,1; Sc-2,0 с использованием смеси 1-2 М нафтяных кислот и 0,2-0,5 М Д2ЭГФК в керосине. Экстракцию проводили при $\text{pH}=1,2-1,5$, O:B=1:5-50. В экстракт количественно переходили Sc, Fe, PЗЭ, 46-51% Al, 0,1-2% Cu, Zn и др. цветные металлы. В рафинате оставались Mg, Ca, Co, Ni, Mn, основные количества Cu, Zn и Al. На стадии реэкстракции экстракт последовательно обрабатывали 1-1,5 М HCl (реэкстракция Ln), 6 М HCl (реэкстракция Fe и Al) и 3,5-4,5 М HF (реэкстракция Sc) при O:B=2:1. Степень извлечения Ln и Sc составляла 97-99%.

В работе [57] для отделения Sc от Y и Ln из хлоридных растворов, содержащих до 6 М NH₄Cl, использовали экстракцию 0,05 М раствором Д2ЭГФК в гексане. Sc из органической фазы реэкстрагировали 2 М NaOH.

В работе [58] для извлечения Sc из сбросных серноокислых растворов выщелачивания давидитовых концентратов, содержащих до 20 мг/л (по Sc₂O₃), использовали 0,1 М раствор Д2ЭГФК в керосине с добавлением 4% нонилового

спирта (для предотвращения образования эмульсии). Для удаления РЗЭ, Th, Zr, Ti и V экстракт промывали 4,5 М раствором H_2SO_4 . При реэкстракции Sc 2,5 М NaOH происходило образование твердого $Sc(OH)_3$, который перерастворяли в HNO_3 , проводили экстракцию Sc ТБФ, а затем осаждали оксалат Sc. Степень извлечения Sc достигала 80 %. Чистота Sc_2O_3 составляла 95,8%.

В работе [59] экстракцию Sc из растворов сложного солевого состава проводили 0,2 М Д2ЭГФК + 0,1 М ТБФ в углеводородной смеси. Степень извлечения Sc составляла 95%. Реэкстракцию Sc из насыщенной органической фазы проводили 4% NaF. В результате получали «черновой» фторидный концентрат с содержанием Sc 2,7–4,3%, при промывке которого 1% HNO_3 содержание Sc повышалось до 25%.

В работе [60] экстракционное концентрирование Sc из серноокислых растворов выщелачивания красных шламов (КШ) проводили смесью 0,1 М Д2ЭГФК + 0,1 М ТБФ в керосине.

В работе [61] был предложен процесс экстракционной переработки серноокислых растворов (100-200 г/л H_2SO_4) выщелачивания КШ. Перед экстракцией скандия из раствора удаляли Zr при использовании первичного амина марки Primene JMT. Sc экстрагировали смесью Д2ЭГФК и ТБФ в керосине при соотношении Д2ЭГФК:ТБФ=1:0.5, О:В=1:5, $t=40^\circ C$. Извлечение Sc составляло более 99%, Zr и Ti 20% и 15% соответственно, Fe, Ga, Al, Ca, V, Cr практически полностью оставались в рафинате. Промывку насыщенного экстрагента от Zr и Ti проводили раствором 50-100 г/л H_2SO_4 + 5-20 г/л H_2O_2 . Реэкстракцию Sc проводили 2 М раствором NaOH.

В работе [62] экстракционное извлечение Sc из солянокислых растворов выщелачивания вольфрамитового кека проводили раствором 0,03 М Д2ЭГФК в керосине в присутствии в качестве модификатора вторичного октанола. Степень извлечения Sc составляла 92,5% (при О:В=1:1) и 45% (при О:В=3:1). Fe, Ca, Mg, Al, РЗЭ и Si удаляли из экстракта промывкой 3,5 М HCl, после чего Sc реэкстрагировали 2 М NaOH в две стадии. Суммарное извлечение Sc составляло 76–89%.

В работе [63] для извлечения Sc из солянокислых растворов выщелачивания шлаков, полученных при плавке ильменитовых концентратов, использовали экстракцию 30% раствором Д2ЭГФК в керосине при O:B=1:20. Степень извлечения Sc составляла 94%. После экстракции органическую фазу промывали 5 М раствором HCl от Fe, а затем проводили реэкстракцию Sc 2 М NaOH, образующийся осадок Sc(OH)₃ перерастворяли в HCl и осаждали оксалат Sc. Суммарное извлечение Sc составляло 90%.

В работах [64, 65] для выделения Sc из гидролизной серной кислоты производства пигментного TiO₂, использовали экстракцию смесью Д2ЭГФК и ТБФ в керосине. Реэкстракцию проводили в 2 ступени. На первой ступени использовали твердый NaF. В результате получали концентрат с содержанием, в %: Sc 1-2, PЗЭ 0,1-1, Fe 2÷7, Ti 0,1-1, Zr 0,1, F 20-43. На второй ступени реэкстракцию проводили содово-щелочным раствором и получали осадок гидроксидов с содержанием, в %: Ti 0,1-0,3, Fe 2-7, Zr 0,1-0,3, Sc<0,01, F-20,1, PЗЭ<0,01, который может быть возвращен в производство пигмента.

В работе [66] для выделения Sc из раствора гидролизной серной кислоты производства пигментного TiO₂ использовали экстракцию 0,4 М Д2ЭГФК в керосине при O:B=1:100. Sc реэкстрагировали твердым NaF. Содержание Sc (в пересчете на Sc₂O₃) в конечном продукте составляло до 61%.

В работе [67] для извлечения Sc из солянокислых растворов выщелачивания металлической окалины от процесса плавки магний-скандиевого сплава использовали Д2ЭГФК. При этом 99,9% Mg и 90% Fe оставались в рафинате. Органический экстракт промывали раствором HCl от Fe, после чего реэкстрагировали Sc 5 М NaOH и осаждали Sc(OH)₃. При обжиге Sc(OH)₃ получали оксид скандия с содержанием 64,5% Sc, 0,5% Mg и 0,4% Fe.

В работе [68] для извлечения Sc из сернокислого раствора, содержащего 100 г/л H₂SO₄ и 1 г/л Sc, полученного растворением концентрата состава Sc₂O₃ – 20%, TiO₂ – 20%, ZrO₂ – 2%, ThO₂ – 40%, Fe₂O₃ – 18% использовали смеси Д2ЭГФК и ТБФ с соотношением 1:0,5-7, соответственно. Для удаления Zr, Ti и других

примесей перед экстракцией раствор пропускали через колонку, заполненную анионитом, содержащим первичные аминогруппы. После экстракции органическую фазу промывали раствором 100 г/л H_2SO_4 + 10 г/л H_2O_2 . Для реэкстракции Sc использовали смесь NaOH и Na_2CO_3 с соотношением 1:5-11. Степень извлечения Sc на стадии экстракции органическими смесями состава Д2ЭГФК : ТБФ = 1:0,5-3 составляла 98%, на стадии реэкстракции растворами состава NaOH : Na_2CO_3 =1:5 – 96%.

В работе [69] была исследована экстракция Sc ТВЭКС-Д2ЭГФК и ТВЭКС-Д2ЭГФК/ДБ18К6 из растворов, содержащих 0,08 г/л Sc и 6 М H_2SO_4 при комнатной температуре и перемешивании в течении 24 ч. Перед началом экстракции ТВЭКС насыщали H_2SO_4 в течении 1 ч. В качестве высаливателя использовали 4 М NaCl. Степень извлечения Sc при использовании ТВЭКС - Д2ЭГФК составляла – 100 %, а в случае ТВЭКС-Д2ЭГФК/ДБ18К6 – 59%.

Успешное выделение Sc и разделение Sc и Y изучено при использовании ТВЭКС-ТБФ, ТВЭКС-Д2ЭГФК и смесью ТВЭКС - Д2ЭГФК/ДБ18К6 [70, 71]. Так же известен ТВЭКС для извлечения Sc из скандийсодержащих растворов включающий, в масс. %: Д2ЭГФК - 40-60; динитрил азодиизомаэляной кислоты - 3-5; аминометилфосфорную кислоту - 3-5; в матрице из стирола, сшитого дивинилбензолом [72].

1.5. Экстракция скандия солями ЧАО

Состояние экстракционной химии Sc солями ЧАО достаточно полно изложено в монографии [73].

Из солянокислых и азотнокислых растворов Sc экстрагируется солями аминов довольно слабо, при этом степень извлечения возрастает в ряду: первичные < вторичные < третичные < четвертичные аммониевые основания [73].

В работе [74] была изучена экстракция Sc окисью мезитила из растворов салицилата натрия в зависимости от величины pH раствора в области концентрации салицилата натрия 0,01-0,1 М, и области концентрации окиси мезитила, равной 35-

100% в бензоле. Количественное извлечение Sc было достигнуто при использовании 0,1 М раствора окиси мезитила в бензоле при pH раствора равном 4.

В работах [75, 76] была подробно изучена экстракция скандия из хлоридных, нитратных и сульфатных растворов Aliquat-336 Adogen-464. Было установлено, что для системы 0,2 М HNO_3 - 0-10 М LiNO_3 -0,1 М Adogen-464-диэтилбензол D_{Sc} увеличиваются от 10^{-3} до 1, а для системы 0,2 н H_2SO_4 - 0-10 М Li_2SO_4 -0,1 М Adogen 464-диэтилбензол, D_{Sc} остается постоянным на уровне 10^{-2} .

В работе [75] было показано, что при содержании 1-10 г/л Sc не экстрагируется из 0,01-0,9 М HNO_3 0,35 М нитратом ТАБА в толуоле.

В работе [77] была исследована экстракция большого числа элементов, в том числе и Sc, из 0,2-5,0 М растворов NaOH, HCl, HF, HNO_3 , H_2SO_4 растворами йодида тетрагексиламмония (ТГА) и йодидом тетрабутил-(ТБА) и тетрапропил-(ТПА)-аммония в МИБК. Извлечение скандия в органическую фазу не превысило 1%.

В работе [78] было установлено, что Sc практически не экстрагируется 50% раствором хлорида триалкилбензиламмония (ТАБАХ) из растворов, содержащих 20 г/л Sc_2O_3 , 5,0 М LiCl и HCl. Величина D_{Sc} при экстракции из растворов, содержащих 0,1 и 10 М HCl составляла 0,07 и 0,009 соответственно. Авторы связывают низкую экстракцию Sc с отсутствием его анионных хлоридных комплексов в водной фазе. В то же время смеси ТБФ и ТАБАХ (25-30%) проявляют значительный синергетный эффект (величина последнего $\sim 4,0$ -5,0) при экстракции Sc из 2,0 М HCl, что обусловлено образованием смешанных соединений с ТБФ и ТАБАХ.

В работе [79] исследована экстракция Sc из растворов с C(HCl) от 0,2 М до 10 М 0,05 М растворами хлорида диметилбензилалкиламмония (ДМБАА) и хлоридом тетраоктиламмония (TeOA) в 1,2-дихлорэтаноле в присутствии 5 % изоамилового спирта. Показано, что с увеличением концентрации кислоты с 0,2 М до 10 М D_{Sc} увеличивается с 10^{-2} до 1,0.

В работе [80] была изучена экстракция Sc из сульфатных растворов сульфатом бис-(3,5,5-триметилгексин)аммония в CHCl_3 и показано, что в органическую фазу

извлекается комплекс состава $(R_4N)_4Sc(OH)(SO_4)_3$, где R_4N^+ -катион четвертичной соли.

В работе [81] было установлено, что хлорид алкилдиметил-бензиламмония (АДМБА) не экстрагирует Sc из раствора, содержащего $7,5 \cdot 10^{-3}$ М $Sc(NO_3)_3$, $9,0 \cdot 10^{-2}$ М K_2CO_3 и pH 7,0.

Рассмотренная в данном разделе литература по экстракции скандия солями ЧАО указывает на их низкую эффективность для извлечения скандия из хлоридных, нитратных и сульфатных растворов. В тоже время при использовании Д2ЭГФК, величины коэффициентов распределения скандия могут на несколько порядков превышать D_{Sc} достигаемые при экстракции ЧАС. Однако следует учитывать, что при экстракции скандия Д2ЭГФК образуются очень прочные соединения состава $[(RO)_2P(O)OH \cdot (RO)_2P(O)O]_3Sc$ или $[(RO)_2P(O)O]_3Sc$, реэкстракция из которых даже щелочными реагентами затруднена [82]. Применение смеси анионообменного и катионообменного экстрагентов приводит не только к улучшению процесса реэкстракции металла из органической фазы за счет образования прочной межмолекулярной связи между органическим катионом и анионом, но и к изменению экстракционных свойств обоих экстрагентов [83].

В работе [83] было показано, что смешанные в толуоле при мольном соотношении 3:2 Д2ЭГФК и ТАМАН при экстракции скандия из нитратно-фосфатных растворов проявляют синергетный эффект, величина которого в максимуме достигала 4. При использовании в качестве экстрагентов сульфата МТАА и ФОК синергетный эффект при экстракции скандия достигал величины 2-6 в области мольных соотношений $R_4N^+:(RO)_2POOH$ равных 2:3 и 1:4, что соответствовало образованию синергетных соединений скандия состава $[(RO)_2P(O)O]_3Sc \cdot n(R_4N)_2SO_4$, где $n=0,5-1$. Так же синергетный эффект был зафиксирован при мольном отношении $R_4N^+:(RO)_2POOH=4:1$, что соответствовало образованию смешанного сульфатного комплекса скандия с сульфатом МТАА и ФОК.

В работе [83] была изучена экстракция Sc смесями экстрагентов ТАБАХ-Д2ЭГФК, ТАБАХ-ди-2-этилгексил-дитиофосфорная кислота (Д2ЭГДФК), ТОА-Д2ЭГФК в гептане, было установлено, что смеси ТОА-Д2ЭГФК и ТАБАХ-Д2ЭГФК полностью извлекают Sc из азотнокислых растворов в диапазоне концентраций 0,1-3,0 М. Извлечение Sc смесями состава ТАБАХ-Д2ЭГДФК не превышало 90%. Так же было показано, что степень извлечения Sc раствором Д2ЭГФК-гептан составляет более 99% и не изменяется в широком интервале концентрации кислоты в водной фазе. Извлечение Sc растворами Д2ЭГДФК в гептане не превышало 85-90%. Извлечение Sc БЭ ТАБАХ-Д2ЭГФК из модельных растворов с увеличением концентрации кислоты уменьшается. Степень извлечения Tb, La, Gd, Eu, Y, Yb и Er практически не изменялось с повышением концентрации HNO_3 и не превышало 5%.

В работе [84] была исследована экстракция скандия из сернокислых растворов выщелачивания отходов мокрой магнитной сепарации смесями Д2ЭГФК-сульфат МТОА и Д2ЭГФК-ТОА. Сернокислый раствор содержал в г/л: Sc – 0,009, Si-0,052, Ti-0,44, Fe-7,2, Al-4,5, Mg-12,3, Ca-0,19 и V-0,033, H_2SO_4 -250. Экстракцию проводили при О:В=1:5 и $t=25^\circ\text{C}$. Время контакта фаз составляло 10 мин. Степень очистки Sc от Si Ti Fe Al Mg Ca V составила 63,5%, 81,9%, 94,4%, 95,4%, 95,9%, 99,5% и 97,5% соответственно. Так же было установлено, что для предотвращения образования третьей фазы на стадии экстракции необходимо использовать гидрофобизирующую кремнийорганическую жидкость.

1.6. Растворимость SiO_2 в щелочных растворах

В свободном виде кремний в земной коре практически не встречается, как правило, он представлен в виде диоксида. На долю свободного диоксида кремния приходится более 20% всего кремнезема. Кварц - наиболее распространенный и устойчивый минерал, представляющий свободный диоксид кремния, встречается в виде нескольких полиморфных модификаций: низкотемпературный α - и высокотемпературный β -кварц, кроме того, существуют метастабильные при низкой температуре кристаллические фазы α - и β -кristобалита, высокотемпературные α -

β_1 - и β_2 -тридимита. Стеклофаза SiO_2 может быть выражена лешатерьеритом или халцедоном, а аморфная - опалом [85]. В природе встречается ряд микрокристаллических форм α -кварца, которые ранее считались аморфными [86, 87]. К ним относятся агат, кремьень, трепел (кизельгур). Микрокристаллические формы кремнезема благодаря огромной внутренней поверхности обладают более высокой химической активностью, чем α -кварц. Кроме кварцевого стекла существуют и другие аморфные формы безводного кремнезема, которые получают в основном обезвоживанием водных гелей диоксида кремния, например, природного опала или искусственно выделенного силикагеля. Аморфные формы кремнезема гораздо активнее микрокристаллических.

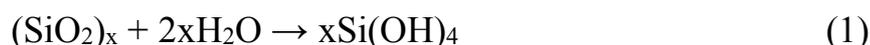
Известно, что диоксид кремния плохо растворяется в воде [88, 89]. Скорость и степень растворения кремнезема в значительной степени зависят от его модификации и степени дисперсности. В табл.1 приведена сравнительная растворимость различных модификаций кремнезема в воде.

Таблица 1

Сравнительная растворимость некоторых модификаций кремнезема в воде при различных температурах

Модификация	Концентрация SiO_2 в растворе (г/л) в зависимости от температуры, °С		
	20	100	175
Кварц	4,5	27	100
Кристаллит	26,0	82	290
Кварцевое стекло	36,0	98	370
Опал	48,0	300	680

Растворение твердого диоксида кремния в воде можно представить следующей химической реакцией:



В водной среде происходит гидролиз связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ с структуре кремнезема, в результате возникают группы $\equiv\text{SiOH}$, т.е. происходит процесс гидратации. Взаимодействие $\equiv\text{SiOH}$ с H_2O первоначально происходит на

поверхности частиц. Далее процесс проникает в более глубокие слои частиц кремнезема, и в конечном счете образуется $\text{Si}(\text{OH})_4$, которая происходит в раствор. Таким образом чем больше в кремнеземе разрушается связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, тем легче он растворяется [89].

При комнатной температуре растворимость кварца в воде равна 0,0006%, аморфного кремнезема – 0,014% (при 95°C – 0,042%) [90]. У измельченного кварца растворимость в воде при 20°C может достигать 0,012% [91]. Повышение растворимости кварца по мнению авторов связано с разрывом связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ на поверхности раскола при измельчении (аморфизации).

В работе [92] исследована растворимость аморфной кремнекислоты в интервале температур 100-340°C. В работе [93] определена растворимость кварца, халцедона и опала при 200°C, 250°C и 300°C. В работе [94] была исследована растворимость кварцевого стекла при температурах выше 200°C и кварца в широком интервале температур и давлений.

По данным работы [95], при 1050 атм. растворимость кварца в воде при 100°C составляет 0,007%, при 200°C - 0,032%, при 300°C - 0,0925%. Было установлено, что растворимость кварца ниже, чем у других видов кремнезема. Так же было показано, что высокая растворимость, характерна для кристобалита и аморфных форм SiO_2 .

В работах [96, 97] было изучено влияние pH среды на растворимость чистого аморфного кремнезема в воде при 25°C при pH, равном 1;2, 3,0, 4,2, 5,0, 7,0, 7,7, 10,26 и 10,6 концентрация SiO_2 (в масс. %) соответственно составила 0,014, 0,015, 0,013, 0,011, 0,010, 0,049, 0,112.

В кислой среде ортокремниевая кислота наиболее стабильна при pH=5-6 [98]. Выше и ниже этой области устойчивость ее понижается. Наиболее интенсивно полимеризация идет при pH=5-6. В щелочной среде при pH выше 10 она практически отсутствует.

При pH до 7 по данным [99, 100] кремнезем в водных растворах существует только в форме ортокремневой кислоты H_4SiO_4 . Заметная диссоциация кремневой кислоты начинается с pH 8 и выше. При pH=10-11 основная часть ее представлена

H_3SiO_4^- , а при $\text{pH}=12$ обнаружены равные количества $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_4^{3-} , SiO_4^{4-} . При $\text{pH}=8$ начинается образование ионов димерных ионов HSi_2O_5^- . При $\text{pH}=10-11$ в растворе преобладают ионы $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Поскольку полимеризация идет ступенчато, авторы [99] утверждают, что на долю еще более высокополимерных силикат-ионов (тримерных и выше) не может приходиться более нескольких процентов от всего количества кремнезема в растворе.

Ранее [101, 102] считалось, что в растворах, имеющих $\text{pH}\geq 11$, присутствуют анионы SiO_3^{2-} при $\text{pH}\leq 11$ конденсированные анионы $(\text{SiO}_3\text{aq})^{2-}$ и $(\text{Si}_5\text{O}_3\text{aq})^{2-}$. В работе [79] рассматриваются силикаты натрия как соли монокремневой кислоты H_4SiO_4 .

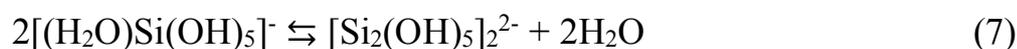
Кристаллические силикаты натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=5, 6, 9$), по мнению [103], следует рассматривать как $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=4, 5, 8$). При $\text{pH}\geq 12$ в силикатных растворах в основном присутствуют ионы $[\text{SiO}_2(\text{OH}_2)]^{2-}$. Согласно работе [104] полимеризацию силикатных ионов без учета гидратации, можно записать:



При координационном числе кремния по отношению к кислороду, равном 4, комплексные анионы могут быть представлены следующим образом:



Принимая координационное число кремния в растворимых силикатах равным 6, авторы работы [104] считают, что возможны следующие реакции:



Приведенные выше данные позволяют сделать вывод, что в нейтральной и кислой средах растворимость кремнезема минимальна. При $\text{pH}=2-3$ она незначительно увеличивается, а в щелочной среде ($\text{pH}>9$) резко возрастает. Такая зависимость справедлива не только для аморфного кремнезема, но и для его кристаллических разновидностей. Это, видимо, объясняется образованием силикат-

иона при взаимодействии ортокремневой кислоты с гидроксил-ионом по схеме [105]:



С дальнейшим повышением щелочности среды растворимость диоксида кремния или его водных гелей резко повышается [106, 107]. В щелочных растворах схема растворения кремнезема может быть выражена следующим уравнением:



Растворимость кремнезема в растворах щелочей резко возрастает за счет протекания процесса его деполимеризации. В результате гидратации и растворения кремнезема образуется кислота, которая при добавлении OH^- -иона выделяет силикат-ион. Если раствор силиката, который всегда щелочной, нейтрализуется кислотой, то силикатные ионы разлагаются до кремневой кислоты.

Подробно обратимый процесс полимеризации - деполимеризации был рассмотрен в работе [108]. Данные работ [109,110] свидетельствуют, что кремневая кислота должна иметь две константы диссоциации: около $10^{-9,7}$ и 10^{-12} . В работе [111] на основании измерений скорости диффузии было показано, что при pH выше 13,6 метасиликатный ион, соответствующий мономеру, является устойчивым; между pH 13,6 и 10,9 дисиликатный ион - основной анион, присутствующий в растворе.

В работах [112, 113] было отмечено, что растворимость силикатов натрия в воде значительна и при комнатной температуре достигает $60 \text{ кг/м}^3 \text{ SiO}_2$. С повышением температуры растворимость кремнезема и силиката натрия резко возрастает [114-117]. В водных растворах, могут присутствовать только Na_2SiO_3 и NaHSiO_3 . Во всех остальных силикатно-натриевых растворах содержатся смеси $x\text{Na}_2\text{SiO}_3 + y\text{NaOH}$ либо $x\text{Na}_2\text{SiO}_3 + y\text{NaHSiO}_3$ или $\text{NaHSiO}_3 + \text{коллоидная кремнекислота}$. При гидролизе Na_2SiO_3 образуются только ионы HSiO_3^- , не выпадающие в виде коллоидных осадков. В работе [118] было установлено, что NaHSiO_3 по сравнению с Na_2SiO_3 подвергается очень слабому гидролизу.

Данные работ [119-121] подтверждают, что в растворах метасиликата и дисиликата натрия, соответствующих соотношению $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, равному 1:1 и 2:1, присутствуют только простые метасиликатные и дисиликатные ионы. Силикаты с соотношением от 2:1, 4:1 становятся все более «коллоидными», или состоящими из полианионов. По мере прибавления SiO_2 к растворам NaOH вязкость возрастает вначале медленно, однако, как только содержание SiO_2 переходит за пределы отношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:2$, она начинает увеличиваться гораздо быстрее [121]. Повышение вязкости в каждом случае зависит также от концентрации раствора. Влияние температуры на вязкость в пределах небольшого интервала ($20-40^\circ\text{C}$) можно представить в виде линейного уравнения типа $\eta=\eta_0+kT$. Величина температурного коэффициента (k) в значительной степени определяется отношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$. Для отношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=2:1$ величина k равна 0,0101, при $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 =1:2$ $k=0,0314$, а при $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:3$, $k=0,095$. Растворы с содержанием SiO_2 , не превышающим отношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2-1:2$, не обладают свойствами коллоидных растворов.

В работе [118] на основании потенциометрических измерений сделано заключение, что ионы HSiO_3^- не образуют коллоидов и что в растворе с соотношением $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3:1$ часть кремнезема находится в «коллоидном» растворе, т.е. и виде полисиликатных ионов. Этот вывод подтвержден в работе [122] при изучении светорассеяния.

В работе [123] была определена растворимость кремнекислоты в водных растворах NaOH при 250°C в полибарических условиях, табл. 2.

Таблица 2

Растворимость кремнезема в растворах NaOH при 250°C в полибарических условиях.

Концентрация компонентов, масс. %		
Na_2O	SiO_2	H_2O
0,98	1,4	97,62
1,50	2,4	96,10
1,90	3,3	94,80
3,50	7,5	89,00

4,40	9,8	85,80
9,00	21,8	69,20
17,50	45,5	37,00

В работах [124-126] была определена сравнительная растворимость кварца, высокотемпературных модификаций кремнезема (кристобалита, тридимита), аморфной (кварцевого стекла) и водной кремнекислот при температурах 20°C, 100°C и 175°C как в нейтральной (pH=6,7), так и в щелочной (pH=12,8) средах при продолжительности контакта 8 ч. Для получения щелочной среды применяли раствор NaOH, для экспериментов использовали фракции кварца 0,05-0,1 мм. В табл. 3 приведены результаты растворимости различных модификаций кремнезема в растворах щелочи по данным работ [124-126].

Таблица 3

Растворимость некоторых модификаций кремнезема в растворах NaOH при различных температурах [124-126].

Модификация	Концентрация SiO ₂ в растворе, кг/м ³		
	20°C	100°C	175°C
Кварц	75	475	22-50
Кристобалит	335	2350	6900
Тридимит	402	2625	8750
Кварцевое стекло	375	2675	7500
Опал	5900	7100	10750

Из табл. 3 видно, что растворимость опала в 2-3 раза выше, чем активных безводных форм кремнезема. Лишь при 20°C в щелочной среде растворимость опала превышает растворимость кварцевого стекла, тридимита и кристобалита в 15-18 раз. Такое различие объясняется как более высокой удельной поверхностью опала (за счет внутренней пористости), так и частичной гидратацией этой поверхности, содержащей группы $\equiv\text{SiOH}$.

Растворимость безводных модификаций кремнезема повышается от кварца к кристобалиту, тридимиту и далее к кварцевому стеклу в том же порядке, в каком

возрастают величины основных термодинамических характеристик этих форм (ΔH_f^0 , S^0 и ΔG_f^0) и уменьшается их плотность [127].

В работе [128] был проведен ряд опытов по нахождению растворимости SiO_2 в растворах некоторых электролитов (NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH , $\text{Ba}(\text{OH})_3$). Максимальная растворимость, как и следовало ожидать, наблюдалась в растворах NaOH . При температуре 350°C и pH 13,5 растворимость кварца составила 120-160 $\text{кг}/\text{м}^3$. В случае карбоната натрия при тех же условиях опыта и pH 10,0-11,0 она не превышала 35-50 $\text{кг}/\text{м}^3$. По-видимому, на растворимость кремнезема влияют примеси, присутствующие в растворе. Например, растворимость кремнезема при 150°C в присутствии малых количеств гидрата оксида кальция несколько увеличивается и достигает максимума при концентрации CaO 0,033 $\text{кг}/\text{м}^3$ [129]. При дальнейшем увеличении концентрации оксида кальция в растворе растворимость кремнезема резко падает за счет образования гидросиликатов кальция.

В работе [130] была изучена кинетика автоклавного растворения кварца водными растворами NaOH из медных концентратов при температурах 140 - 180°C при $\text{T}:\text{Ж}=1:4$. Исходный медный концентрат содержал в масс. %: Cu -32,02; SiO_2 - 30,20; $\text{S}_{\text{об}}$ - 11,70; Fe - 4,78; Pb - 2,30; Zn - 1,27; CaO - 1,75; Al_2O_3 - 5,10; MgO - 0,67; Na_2O - 1,46. Было установлено, что скорость процесса выщелачивания возрастала с увеличением температуры процесса. Было установлено, что для достижения извлечения кремнезема в раствор 62-65% время выщелачивания при 142°C должно составлять 4,5 ч, при 150°C - 3ч, при 160°C - 100 мин, при 170°C - 60 мин и при 180°C - 20 мин. соответственно. Полученные в работе [130] не противоречат результатам работ [131, 132, 133] в которых было установлено, что скорость растворения кремнийсодержащих компонентов лимитируется внутренней диффузией.

Процесс автоклавного щелочного выщелачивания позволяет извлекать в раствор основную массу кремнезема из сульфидных материалов [134]. С целью регенерации кремнийсодержащего щелочного раствора используется процесс каустификации - осаждение кремнезема оксидом кальция с получением

гидросиликатов кальция, пригодных для производства высокоалитового цемента [135, 136].

Выводы по главе 1

На основании проведенного обзора разработанных гидromеталлургических технологии переработки отходов ММС, технология, разработанная в РХТУ им. Д.И. Менделеева является наиболее эффективной, поскольку позволяет извлекать от 70% до 99% скандия из ММС в раствор на стадии выщелачивания. Для достижения высоких степеней извлечения скандия в раствор, перед выщелачиванием необходимо проводить механообработку ММС. Отсутствие на момент разработки технологии промышленных механоактиваторов не позволило внедрить её в промышленном масштабе. В настоящее время разработаны промышленные активаторы с производительностью до 5 т/час по обрабатываемому материалу, что позволяет вернуться к разработке и оптимизации таких ключевых процессов технологии как аморфизация кристаллической структуры отходов ММС при механообработке, сернокислотное выщелачивание скандия из механоактивированных отходов ММС, экстракционное выделение, очистка от примесей и концентрирование скандия, твердофазная реэкстракция скандия из органических экстрактов.

Согласно обзору литературы для экстракционного выделения, очистки от примесей и концентрирования скандия из сернокислых растворов необходимо использовать смесь экстрагентов Д2ЭГФК и сульфата МТОА как наиболее эффективную.

Для реализации комплексной технологии переработки отходов ММС, необходимо вовлекать в переработку кек, образующийся при сернокислотном выщелачивании скандия с получением из него товарного гипса и кремниевых продуктов, например, «жидкого» стекла. Как было показано в обзоре литературы, кремнийсодержащее сырье может быть достаточно эффективно переработано щелочными методами в водных растворах гидроксида натрия.

Глава 2. Методическая часть

2.1. Исходные реагенты

Для проведения эксперимента и химических анализов на всех этапах работы были использованы вещества и реагенты, представленные в табл. 4.

Таблица 4

Исходные вещества и реагенты, использованные в работе.

№	Реактив	Формула	Квал.	ГОСТ (ТУ)
1	Азотная кислота	HNO_3	ХЧ	4461-77
2	Соляная кислота	HCl	ХЧ	3118-77
3	Серная кислота	H_2SO_4	ХЧ	4204-77
4	Плавиковая кислота	HF	ХЧ	10484-78
5	Карбонат натрия	Na_2CO_3	ХЧ	83-97
6	Гидроксид натрия	NaOH	ЧДА	4328-77
7	Аммиак, водный р-р	NH_4OH	ЧДА	3760-79
8	Молибдат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	ЧДА	3765-78
9	Нитрат серебра	AgNO_3	ХЧ	1277-75
10	Нитрат аммония	NH_4NO_3	Ч	22867-77
11	Борная кислота	H_3BO_3	ХЧ	9656-75
12	Аскорбиновая кислота	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	ЧДА	4815-84
13	Йодид натрия	NaI	ЧДА	8422-76
14	Ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	ХЧ	2633-018- 44493179-98
15	Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	ЧДА	5789 -78
16	Пропанол-2	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	ХЧ	2632-009- 00207787-2002
17	Ксиленоловый оранжевый	$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$	ЧДА	09-1509-78
18	Натрий фтористый	NaF	ЧДА	4463-76
19	Трилон Б	Ди-На-ЭДТА	Ч	10398

20	Ацетат цинка	$(Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O)$	ХЧ	5823-78
21	Уксусная кислота	CH_3COOH	ХЧ	61-75

В качестве экстрагентов использовали:

нитрат метилтриалкиламмония (нитрат МТАА, ТАМАН) общей формулы $[CH_3(C_7H_{15} \div C_9H_{19})_3N]NO_3$ с содержанием основного вещества 96-98 % в пересчете на сухой продукт, полученный из технического промышленно выпущенного по временным ТУ экстрагента – метилсульфата метилтриалкиламмония (ТАМАМС) общей формулы $[CH_3(C_7H_{15} \div C_9H_{19})_3N]CH_3SO_4$;

нитрат метилтриоктиламмония $CH_3(C_8H_{17})_3NNO_3$ с содержанием основного вещества 99,5 %, изготовленного по оригинальной методике;

техническую ди-2-этилгексилфосфорную кислоту – $(i-C_8H_{17}O)_2P(O)OH$, с содержанием основного вещества не менее 98 %;

триоктиламин - $(C_8H_{17})_3N$ и три-н-бутилфосфат – $(C_4H_9O)_3P=O$, квалификации «ч», а также их смеси.

2.2. Характеристика образцов отходов ММС

В работе использовали образцы отходов ММС Качканарского ГОКа. Методом электронной сканирующей микроскопии в сочетании с рентгеновским микрозондовым анализом получены микрофотографии всех образцов порошков отходов ММС, рис.4, а также определен их химический состав.

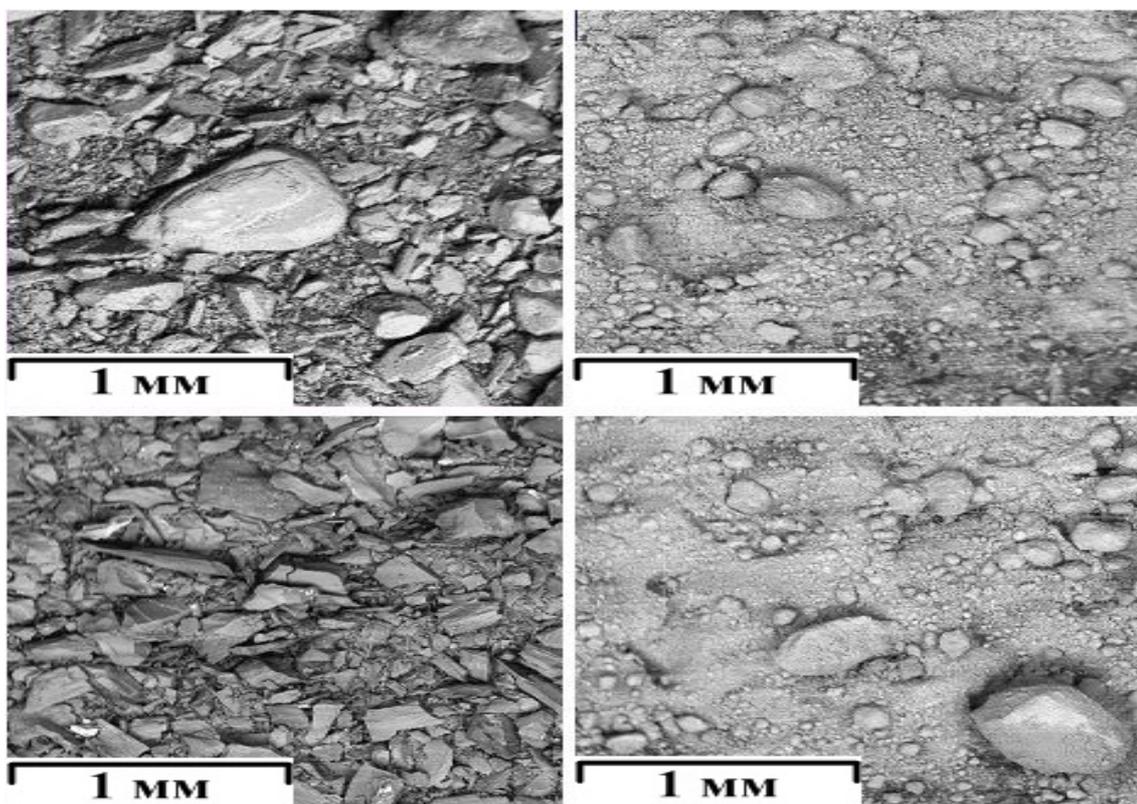


Рис. 4. Микрофотографии образцов ММС.

Установлено содержание следующих химических элементов в составе отходов ММС: С, О, Na, Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Fe, табл.5. В отдельных пробах установлено наличие Мо со средним содержанием 11,28%, что обусловлено, по-видимому, вкраплениями молибденсодержащих минералов. Окончательно не ясна также природа углерода, содержащегося во всех образцах в количестве от ~ 1 до 19 % в зависимости от образца. Возможно, что содержание углерода обусловлено наличием карбонатных пород или минералов.

Таблица 5

Среднее содержание элементов в образцах ММС (в масс. %) по данным рентгеновского микрозондового анализа

Образец	Sc, г/т	Ti	V	Fe	Al	Ca	Mg	Si	O
ММС-I	40	0,43	0,09	6,72	1,48	11,42	7,82	16,92	51,34
ММС-II	100	0,44	0,07	6,64	1,47	12,07	8,32	17,23	51,46
ММС-III	100	0,63	0,04	7,27	1,46	11,92	8,21	16,83	51,30
ММС-IV	40	0,77	0,13	6,93	1,55	11,25	8,37	16,31	51,42

Данные фракционного анализа исходных образцов ММС представлены на рис. 5 и в табл. 6.

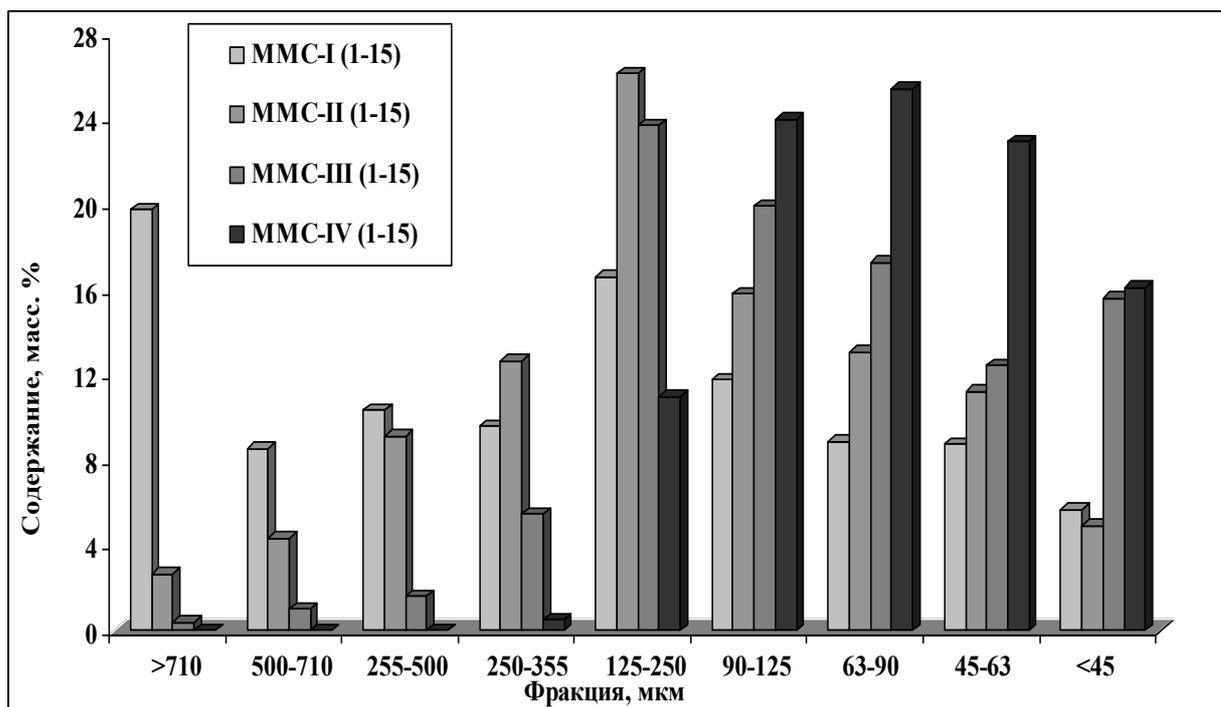


Рис. 5. Фракционный анализ проб ММС-I-IV (1-15).

Таблица 6

Фракционный анализ проб ММС-I-IV (1-15).

Фракция, мкм	ММС-I (1-15)	ММС-II (1-15)	ММС-III (1-15)	ММС-IV (1-15)
	Содержание, %			
>710	19,78	2,65	0,40	0,00
500-710	8,55	4,34	0,99	0,00
355-500	10,35	9,13	1,61	0,00
250-355	9,60	12,64	5,45	0,52
125-250	16,60	26,16	23,71	10,97
90-125	11,79	15,82	19,92	24,02
63-90	8,89	13,09	17,29	25,44
63-45	8,76	11,25	12,44	22,96
<45	5,68	4,92	15,58	16,09

На основании данных рентгенофазового анализа было 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); $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ – карта № 41-1483 (Аугит); TiO_2 – карта № 29-1360; Sc_2O_3 – карта № 43-1028.

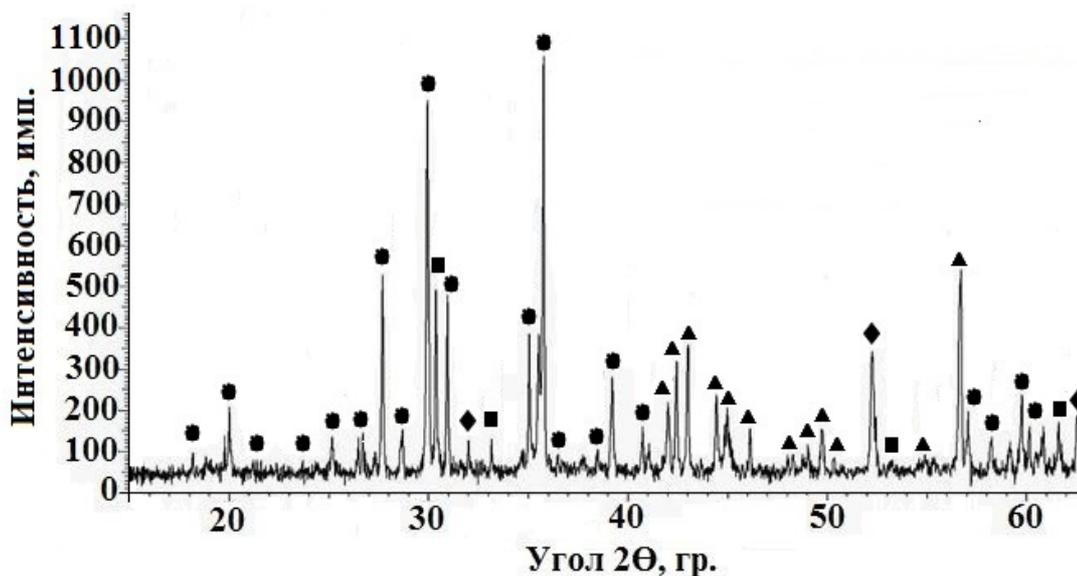


Рис.6. Рентгенограмма исходного порошка отходов MMC-III (1-15).

- фаза $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$, № карты 41-1370 JCPDS;
- ▲- фаза $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$, № карты 41-1483 JCPDS;
- ◆- фаза Sc_2O_3 , № карты 43-1028 JCPDS;
- фаза TiO_2 , № карты 29-1360 JCPDS.

Кристалличность образца в общем случае определяется интенсивностью линий на штрих-диаграмме: чем больше интенсивность линии, тем менее аморфизирован продукт.

На рис. 7 представлена штрих-диаграмма пробы отходов MMC, построенная на основании данных РФА, рис. 6.

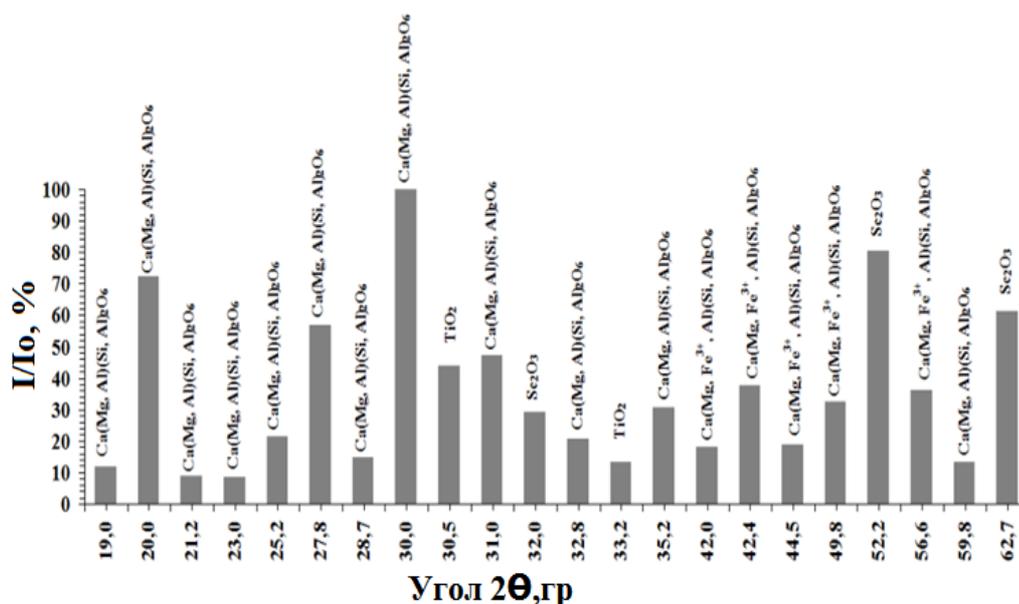


Рис.7. Штрих-диаграмма исходного образца отходов ММС.

2.3. Характеристика оборудования для механообработки

Механообработку образцов отходов ММС проводили в энергонапряженном активаторе планетарно-центробежного типа АГО-2У и планетарной шаровой мельнице марки Pulverisette 5 в РХТУ им. Д.И. Менделеева, в планетарной шаровой мельнице марки Активатор-2SL в ОАО «ГИРЕДМЕТ», а также в промышленном активаторе марки Активатор-500 с максимальной производительностью 500 кг/час и промышленной мельнице МП-5 с максимальной производительностью до 12 т/час

Паспортные данные активаторов, используемых для механообработки образцов ММС:

АГО-2У:

Количество барабанов	2
Вместимость барабана, мл	160
Масса измельчаемого материала в одном барабане, г не более	100
Максимальная масса шаровой загрузки в один барабан, г	250
Центробежное ускорение, g	20, 40, 60
Диаметр шаров, мм	2-8
Потребляемая мощность, кВт	1,5

Расход воды для гидростатических опор и охлаждения, л/мин	2,0
---	-----

Pulverisette 5:

Количество барабанов	2
Вместимость барабана, мл	250
Масса измельчаемого материала в одном барабане, г не более	60
Максимальная масса шаровой загрузки в один барабан, г	300
Центробежное ускорение, g	50-400
Диаметр шаров, мм	5-40
Потребляемая мощность, кВт	1,5
Расход воды для гидростатических опор и охлаждения, л/мин	-

Активатор-2SL:

Количество барабанов	2
Вместимость барабана, мл	250
Масса измельчаемого материала в одном барабане, г не более	20-80
Максимальная масса шаровой загрузки в один барабан, г	200-400
Макс. Частота вращения диска, об/мин	1000
Макс. Частота вращения барабанов, об/мин	2000
Диаметр шаров, мм	5-40
Потребляемая мощность, кВт	1,7
Расход воды для гидростатических опор и охлаждения, л/мин	5,0

Активатор-500:

Количество помольных камер, шт.	2
Максимальный размер частиц на входе в барабан, мм	10
Максимальный размер частиц на выходе из барабана, мкм	<50
Потребляемая мощность, кВт	42
Напряжение в сети, В	380
Частота вращения водила, об./мин	800
Рабочий эксцентриситет вала, мм	50
Производительность по кварцевому песку, кг/ч	500-700

Внутренний диаметр помольной камеры, мм	250
---	-----

МП-5:

Крупность исходного сырья, мм	10
Производительность, т/час	
менее 75 мкм до	50
менее 10 мкм до	12,0
Центробежный фактор, g	20
Количество барабанов, шт.	4
Диаметр барабана (без футеровки), мм	540
Длина барабана (без футеровки), мм	250
Установленная мощность, кВт	500-1000
Толщина футеровки, мм	30-50
Мелющие тела-шары, Ø, мм	12-18

МПП-2-1

Количество барабанов	4
Установленная мощность, кВт	11
Скорость вращения водила, об/мин	340
Центробежный фактор относительно центра барабанов, g	26
Расположение осей	вертикальное
Диаметр барабана, мм	190
Высота барабана, мм	88
Объем барабана без футеровки, мл ²	49
Объем загружаемого материала в один барабан, мл	488
Максимальная крупность исходного материала (самоизмельчения), мм до	50,0

В лабораторном активаторе АГО-2У измельчение осуществляется в поле трех инерционных сил: двух центробежных и силы Кориолиса. Центробежные силы, действующие на шары и материалы, превышают силу тяжести в десятки и сотни раз, благодаря чему энергонапряженность активатора, достигающая 10 кВт/дм,

превосходит энергонапряженность гравитационных шаровых мельниц на 2-3 порядка.

Воздействие больших инерционных сил на мелющие тела и обрабатываемый материал в сотни раз убыстряет помол и приводит к механохимической активации веществ, инициирующей химические реакции. В результате такого механического воздействия увеличиваются растворимость и скорость растворения минеральных веществ, снижается температура спекания оксидов и сплавов и т.д.

Для проведения механообработки отходов ММС в АГО-2У, навеску образца массой 20 г загружали в каждый из двух барабанов совместно с мелющими металлическими телами. В зависимости от выбранных условий варьировали время механоактивации от 1 до 10 мин. при трех различных ускорениях: 20, 40 и 60 g. После механообработки порошок выгружали из барабана, отделяли от мелющих тел и использовали в дальнейших исследованиях.

2.4. Характеристики ультразвуковой установки

Для интенсификации процессов выщелачивания в работе использовали ультразвуковой проточный аппарат, Булава-П модель УЗАП-3/22-ОП производства ОАО «Центр ультразвуковых технологий» г. Бийск, рис. 8, основные технические характеристики которого представлены в табл. 7.



Рис. 8. Ультразвуковой проточный аппарат Булава-П модель УЗАП-3/22-ОП

Основные технические характеристики ультразвукового проточного аппарата
Булава-П модель УЗАП-3/22-ОП

Мощность, Вт	3000
Частота ультразвуковых колебаний, кГц	22±1,65
Питание от сети переменного тока напряжением, В	220±22
Интенсивность ультразвукового воздействия, Вт/см ² , не менее	10
Время непрерывной работы, ч	8
Диаметр рабочего инструмента (max/min), мм	50/30
Длина излучателя, мм, не менее	500
Производительность, л/мин	5-25

2.5. Анализ металлов и кремния в водных растворах

Скандий, железо, ванадий, алюминий, титан и кремний в жидких образцах определяли с помощью метода эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной плазмой на приборе Jobin Yvon Emission-JY 38 (Франция) в аналитической лаборатории ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ».

Кальций и магний определяли методом атомной абсорбции на атомно-абсорбционном спектрометре марки WFX-110.

Твердые пробы предварительно вскрывали смесью плавиковой, азотной и серной кислот.

2.6. Методика спектрофотометрического определения кремния в растворах

Метод основан на образовании желтого кремнемолибденового комплекса, восстановлении этого соединения аскорбиновой кислотой до кремнемолибденовой «сини» и измерении оптической плотности окрашенного раствора.

Мешающее влияние фосфорно-молибденового комплекса устраняется добавлением щавелевой кислоты при растворении в соляной кислоте и лимонной–

при растворении в серной кислоте. Мышьяково-молибденовый комплекс образуется только при температуре кипения раствора.

Отбирают аликвотную часть раствора (до 5 мл) в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют раствор до 50 мл 0,14 н раствором серной кислоты, добавляют 5 мл молибденовокислого аммония (50 г/л). Через 10 мин при перемешивании приливают 25 мл 8 н раствора серной кислоты, обмывая ею стенки колбы, через 2-3 мин добавляют 10 мл аскорбиновой кислоты (10 г/л), доливают до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряли на фотометре марки КФК-3-01 при 825 нм и длине оптического пути $l=30$ мм.

При анализе растворов выщелачивания для деполимеризации кремниевых поликислот перед проведением анализа выполняют следующие операции:

1. Отбирают аликвоту раствора кремниевой кислоты (до 10 мл) и помещают ее в полиэтиленовый стакан, добавляют 20 мл дистиллированной воды, 7-12 капель концентрированной HF.
2. Полученный раствор помещают на водяную баню $t=70^{\circ}\text{C}$.
3. Приливают 20 мл насыщенного раствора H_3BO_3 и греют на бане еще 30 мин при той же температуре.
4. Охлаждают, переливают в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой и выливают в полиэтиленовый стакан.
5. Отбирают аликвоту анализируемого раствора из стакана и проводят анализ согласно вышеописанной методике, предварительно доведя рН раствора 5 % раствором аммиака до появления желтой окраски в присутствии 2-3 капель 2,4-динитрофенола.

Таблица 8

Данные для построения калибровочной кривой для определения SiO_2 в водных растворах

CSiO_2 в колбе, г/л	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
D_i	0,08	0,14	0,2	0,265	0,33	0,4	0,54

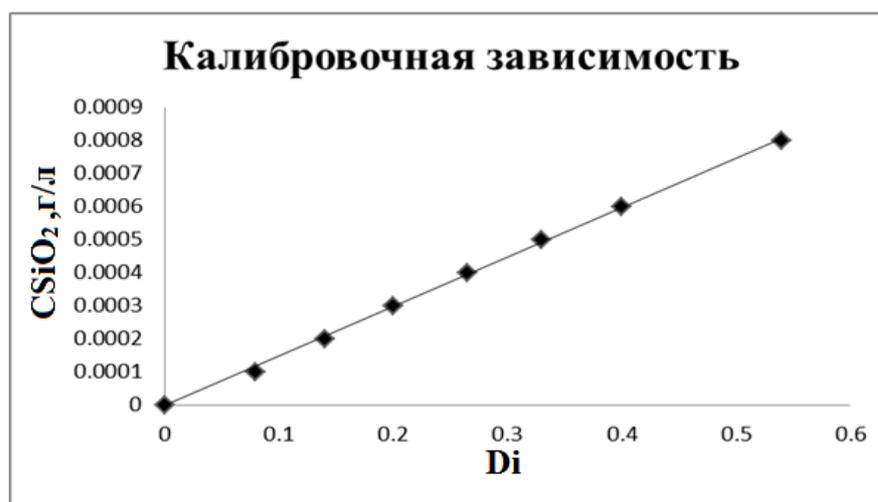


Рис. 9. Калибровочная кривая для определения концентрации Si в растворах. Уравнение калибровочной зависимости: $CSiO_2 = 10,3 \cdot Di + 0,98$. Коэффициент корреляции: $R = 0,98$.

2.7. Методика проведения сернокислотного выщелачивания и щелочного обескремнивания отходов ММС

Сернокислотное выщелачивание скандия из образцов ММС (механоактивированных и неактивированных) проводили в стеклянной трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой и термометром. Колбу устанавливали в глицериновую баню, нагрев которой осуществляли электрической плиткой. Температуру контролировали и поддерживали с помощью контактного термометра и электрического реле-прерывателя нагрева. В колбу помещали требуемое количество концентрированной серной кислоты, нагревали до температуры 90–95°C и при интенсивном перемешивании добавляли порциями навеску отходов ММС. Температуру реакционной смеси поддерживали постоянной 90-95°C с точностью 1-5°C. При определении кинетики процесса выщелачивания осуществляли отбор реакционной пульпы из реактора через отвод без остановки мешалки. Суммарный объем всех проб отбираемой пульпы не превышал 10 % от основной массы реакционной смеси.

Аналогично проводили щелочное обескремнивание образцов ММС. Реактор был изготовлен из фторопласта или нержавеющей стали, механическая мешалка была футерована фторопластом.

2.8. Методика проведения экстракции скандия из водных растворов

Экстракцию скандия проводили в химическом стакане при интенсивном перемешивании, температуре $22\pm 2^\circ\text{C}$. Время контакта фаз, необходимое для установления равновесия, определяли из предварительных экспериментов. В большинстве случаев оно составляло 10 мин., после расслаивания 10-20 мин. и разделения фаз, рафинаты экстракции и исходные растворы анализировали на содержание скандия и других примесей.

2.9. Методика проведения реэкстракции скандия из насыщенных экстрактов

Реэкстракцию проводили в химических стаканах при интенсивном перемешивании. Время перемешивания, необходимое для установления равновесия, было определено в предварительных экспериментах и составляло 10 мин. После установления равновесия водно-органическую эмульсию переносили в делительную воронку для расслаивания в течение 15-20 мин. Органическую и водную фазу разделяли и анализировали на содержание скандия. Отделение осадка ЧСК от маточного раствора проводили на фильтре «белая лента». Для удаления остатков маточника из ЧСК проводили репульпацию. С целью ускорения разделения твердой и водной фаз на стадиях промывки, проводили центрифугирование при 1000-1500 об/мин в течении 5-10 мин.

2.10. Методика определения R_4N^+ групп в сульфате МГАА

Концентрацию солей ЧАО в исходном экстрагенте и в органических растворах устанавливали по содержанию R_4N^+ групп. С этой целью навеску четвертичной соли около 2,5 г, растворяли в мерной колбе на 25 мл в толуоле. Аликвоту полученного раствора 10 мл контактировали с 10 мл 1,0 М водного раствора КJ при О:В=1:1 и

комнатной температуре. После разделения фаз органическую фазу отделяли, отбирали аликвоту 1 мл, растворяли ее в 30-50 мл изопропилового спирта и титровали 0,1 М водным раствором AgNO_3 в присутствии иодид-селективного электрода до скачка потенциала. Расчёт содержания R_4N^+ групп проводили по формуле, представленной ниже:

$$N_{\text{R}_4\text{N}} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{аликвота}}}, \left[\frac{\text{г-экв}}{\text{л}} \right]$$

Где: V_{AgNO_3} - объем раствора AgNO_3 , пошедший на титрование, N_{AgNO_3} - концентрация AgNO_3 в [г-экв/л], $V_{\text{аликвота}}$ - объем аликвоты органической фазы.

2.11. Методика определения содержания серной кислоты в растворах

Концентрацию серной кислоты в водной и органической фазах определяли титриметрическим методом с помощью раствора NaOH . Изменение рН в процессе титрования контролировали с помощью рН-метра типа ЭВ-74.

На основе полученных титриметрических данных строили график в координатах $\Delta\text{pH}/\Delta V$. Титрование вели до рН=11, т.е. до нейтрализации двух протонов серной кислоты. Расчет концентрации серной кислоты производили по соотношению:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = (V_1 - V_2) \cdot C_{\text{NaOH}} / 2 \cdot V_{\text{пробы}}, \text{ М}$$

Где: $V_{\text{пробы}}$ – объем пробы серной кислоты, мл; C_{NaOH} – концентрация NaOH в титранте, М; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – концентрация серной кислоты в исходной смеси, М;

V_1 – эквивалентный объем раствора титранта, соответствующий первому скачку на кривой титрования, мл; V_2 – эквивалентный объем раствора титранта, соответствующий второму скачку на кривой титрования, мл.

2.12. Методика очистки технической Д2ЭГФК

Известно [137], что как коммерческая, так и лабораторного приготовления Д2ЭГФК, как правило, содержат моно- и диэфиры фосфорной кислоты, триэфиры,

спирты и пирофосфаты. Поэтому перед использованием её в качестве экстрагента следует подвергнуть очистке.

В настоящей работе использовали методику очистки Д2ЭГФК, разработанную в НИЦ «Курчатовский институт» [137].

Очистка Д2ЭГФК включала следующие основные операции:

1. Приготовление 50 % раствора Д2ЭГФК в толуоле (250 мл технической Д2ЭГФК смешивали с 250 мл толуола в течении 10 мин.
2. Обработка 50 % раствора Д2ЭГФК в толуоле 10 % NH_4OH , содержащем 20 г/л NH_4NO_3 . 5 последовательных контактов со свежими порциями раствора аммиака при соотношении О:В=1:1 и времени контакта 5 мин. Водную и органическую фазы расслаивали в делительной воронке в течении 15 мин.
3. Взаимодействие ди-2-этилгексилфосфата аммония с 2 М раствором HNO_3 для перевода его в кислоту, после чего органическую фазу контактировали несколько раз с дистиллированной водой до величины рН промывных вод 6÷7.

Концентрацию очищенной Д2ЭГФК определяли потенциометрическим титрованием с 0,1 М водным раствором NaOH .

Содержание Д2ЭГФК в растворах в толуоле технической и очищенной кислоты приведены в табл. 9.

Таблица 9

Результаты титрования толуольных растворов Д2ЭГФК, очищенной от М2ЭГФК

Продукт	$C_{\text{Д2ЭГФК}}$, М
Техническая (исходная) Д2ЭГФК	0,95
Очищенная Д2ЭГФК опыт 1	1,13
Очищенная Д2ЭГФК опыт 2	1,00
Очищенная Д2ЭГФК опыт 3	1,05

Концентрация в исходном техническом продукте ниже в среднем на 0,1 М, что указывает на очистку от моно-2-этилгексилфосфорной кислоты. Далее очищенную Д2ЭГФК использовали для приготовления различных смесей экстрагентов.

2.13. Методика приготовления бинарных смесей экстрагентов

Для приготовления 50 мл раствора Д2ЭГФК-сульфат МТАА добавляли рассчитанное количество очищенной Д2ЭГФК с концентрацией 1,05 М в колбу емкостью 50 мл, затем в колбу приливали соответствующее количество технического сульфата МТАА. Полученный органический раствор доводили до метки толуолом. Необходимое количество сульфата МТАА рассчитывали исходя из его концентрации, которую определяли по методике, описанной в разделе 2.10.

Для изучения экстракции скандия из серноокислых растворов были приготовлены следующие органические смеси, табл. 10.

Таблица 10

Состав толуольных растворов смесей Д2ЭГФК-сульфат МТАА в расчете на 50 мл раствора. $C(\text{Д2ЭГФК})_{\text{исх}} = 1,05 \text{ М}$, $C(\text{ЧАС})_{\text{исх}} = 2,17 \text{ М}$.

№	$C_{\text{Д2ЭГФК}}, \text{ М}$	$C_{\text{ЧАС}}, \text{ М}$	$V_{\text{Д2ЭГФК}}, \text{ мл}$	$V_{\text{ЧАС}}, \text{ мл}$
1	0,10	0,10	4,8	2,3
2	0,15	0,15	7,1	3,5
3	0,20	0,20	9,5	4,6
4	0,30	0,30	14,3	6,9
5	0,40	0,40	19,0	9,3
6	0,50	0,50	23,8	11,6

При необходимости для регенерации смеси экстрагентов после операции твердофазной рекстракции скандия смесь Д2ЭГФК-сульфат МТАА контактировали 1 раз с 15 %-м раствором NaOH при O:B=1:1 в течении 10 мин, затем органическую фазу промывали водой 2 раза при O:B=1:1. Далее проводили 2 контакта с 0,5 М H₂SO₄ при O:B=1:1, время контакта 10 мин. В результате этой операции технический карбонат МТАА переходит в сульфат МТАА, а натриевая соль Д2ЭГФК в H⁺ форму.

Процесс образования ди-2-этилгексилфосфата МТАА при смешении Д2ЭГФК и сульфата МТАА может быть выражен следующим уравнением:



По аналогичной методике готовили смеси экстрагентов Д2ЭГФК-ТОА и Д2ЭГФК-сульфат МТАА–ТБФ. Расчетные данные для приготовления смесей экстрагентов приведены в табл. 11 и 12.

Таблица 11

Состав толуольных растворов смесей Д2ЭГФК-ТОА в расчете на 100 мл раствора. $C(\text{Д2ЭГФК})_{\text{ИСХ}} = 1,05 \text{ М}$, $C(\text{ТОА})_{\text{ИСХ}} = 2,0 \text{ М}$

№	$C_{\text{Д2ЭГФК}}, \text{ М}$	$C_{\text{ТОА}}, \text{ М}$	$V_{\text{Д2ЭГФК}}, \text{ мл}$	$V_{\text{ТОА}}, \text{ мл}$
1	0,10	0,10	9,5	5,0
2	0,15	0,15	14,3	7,5
3	0,20	0,20	19,0	10,0
4	0,30	0,30	28,6	15,0
5	0,40	0,40	38,1	20,0
6	0,50	0,50	47,6	25,0

Таблица 12

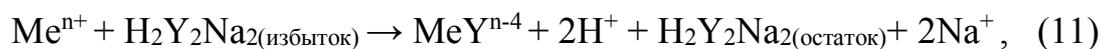
Состав толуольных растворов смесей Д2ЭГФК-сульфат МТАА-ТБФ в расчете на 50 мл раствора $C(\text{Д2ЭГФК})_{\text{ИСХ}} = 1,05 \text{ М}$, $C(\text{ЧАС})_{\text{ИСХ}} = 2,17 \text{ М}$, $C(\text{ТБФ})_{\text{ИСХ}} = 3,65 \text{ М}$

№	$C_{\text{Д2ЭГФК}}, \text{ М}$	$C_{\text{ЧАС}}, \text{ М}$	$C_{\text{ТБФ}}, \text{ М}$	$V_{\text{Д2ЭГФК}}, \text{ мл}$	$V_{\text{ЧАС}}, \text{ мл}$	$V_{\text{ТБФ}}, \text{ мл}$
1	0,10	0,10	0,10	4,8	2,3	1,37
2	0,15	0,15	0,15	7,1	3,5	2,06
3	0,20	0,20	0,20	9,5	4,6	2,74
4	0,30	0,30	0,30	14,3	6,9	4,12
5	0,40	0,40	0,40	19	9,3	5,49
6	0,50	0,50	0,50	23,8	11,6	6,86

2.14. Комплексометрический метод определения алюминия

Сущность метода: метод основан на образовании комплексного соединения алюминия с ди- Na-ЭДТА , последующем его разрушении фтористым натрием и титрованием освободившегося раствора ди- Na-ЭДТА , эквивалентного количеству алюминия, раствором ацетата цинка. Одновременно образующиеся комплексные соединения Mg, Ca, Ti и Fe с ди- Na-ЭДТА не разрушаются фторидом натрия и не мешают определению.

Проведение анализа :Аликвоту анализируемого раствора ($V_{ал} = 2-5$ мл) помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл и добавляют от 5 до 20мл Трилона Б (избыток). Раствор кипятят 1-2 мин, охлаждают



Где Me- Al, Mg, Ca, Ti и Fe.

Затем прибавляют 1-2 капли раствора ксиленолового оранжевого- раствор становится желтым. Затем по каплям добавляют раствор гидроксида аммония до перехода окраски раствора из желтой в фиолетовую (если раствор после добавления ксиленолового оранжевого становится сразу фиолетовым добавление NH_4OH не требуется). Далее прибавляют по каплям раствор соляной кислоты до перехода окраски из фиолетовой в желтую (рН раствора становится равным 5,8). К раствору приливают 5 мл буферного раствора, кипятят 2-3 мин, быстро охлаждают в проточной воде и избыток Трилона Б титруют раствором ацетата цинка до перехода окраски раствора из желтой в фиолетовую (ярко-красную):



К раствору приливают 10-30 мл раствора NaF, кипятят 2-3 мин, быстро охлаждают в проточной воде. Окраска опять становится желтой:



Вытесненный из комплексного соединения Трилон Б, эквивалентный количеству алюминия, титруют раствором ацетата цинка до перехода окраски раствора из желтой в фиолетовую (ярко-красную):



Формула для расчета концентрации алюминия:

$$C(Al) = (C(Zn(C_2H_3O_2)_2) \cdot V(Zn(C_2H_3O_2)_2)) / V_{ал}, \text{ (моль/л)},$$

Где $C(Zn(C_2H_3O_2)_2)$ – концентрации ацетата цинка (0,5 моль/л);

$V(Zn(C_2H_3O_2)_2)$ – объем ацетата цинка, ушедший на второе титрование (на титрование вытесненного Трилона Б, после добавления NaF), мл.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1. Механоактивация отходов ММС и сернокислотное выщелачивание скандия

3.1.1. Механообработка образцов отходов ММС Качканарского ГОКа

Проведенные ранее лабораторные исследования [3] по вскрытию отходов ММС с применением механоактивации и последующим сернокислотным выщелачиванием скандия и других ценных компонентов в водный раствор, показали достаточно высокую эффективность предлагаемого способа для утилизации данного вида отходов.

В настоящей работе проведены систематические исследования влияния условий механообработки отходов ММС на степень извлечения скандия при сернокислотном выщелачивании механоактивированных образцов. В качестве параметра эффективности процесса рассматривали степень извлечения скандия в раствор. Степень аморфизации (А) твердых образцов оценивали по соотношению интенсивностей основного рефлекса исходного (H_0) и измельченного (H_i) минерала.

$$A = (H_0 - H_i)/H_0$$

Для определения оптимальных условий аморфизации отходов ММС была проведена серия экспериментов на мельнице Активатор-2SL. Работы на этой мельнице проводили в ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ».

В табл. 13 представлена зависимость величин степеней аморфизации от времени механообработки и массового соотношения мелющих тел к твердой пробе образцов отходов ММС. Условия механообработки следующие: соотношение оборотов диска и барабанов: 1:2,0-2,4, центробежное ускорение – 100 g, мелющие тела – стальные шары диаметром 15 мм.

Как и следовало ожидать, с увеличением времени механообработки и соотношения массы мелющих тел к массе образца отхода ММС происходит увеличение степени аморфизации кристаллических образцов, что отражается на рентгенограммах порошков, рис. 10-11, уменьшением интенсивности всех сигналов

и их уширением. Для наглядности на рис. 12 представлена штрих-диаграмма для всех выбранных условий.

Таблица 13

Зависимость степени аморфизации при механообработке образцов отходов ММС на Активатор-2SL. Условия механообработки: центробежное ускорение – 100 g, мелющие тела - стальные шары, $D_{ш}=15$ мм.

№ п.п.	1	2	3	4	5	6	7	8
$\tau_{\text{обработки}}$, МИН	3	5	10	15	10	10	15	20
Массовое соотношение проба ММС : мелющие тела	1:5	1:5	1:5	1:5	1:7	1:10	1:10	1:10
A, %	15	20	35	45	60	65	70	65

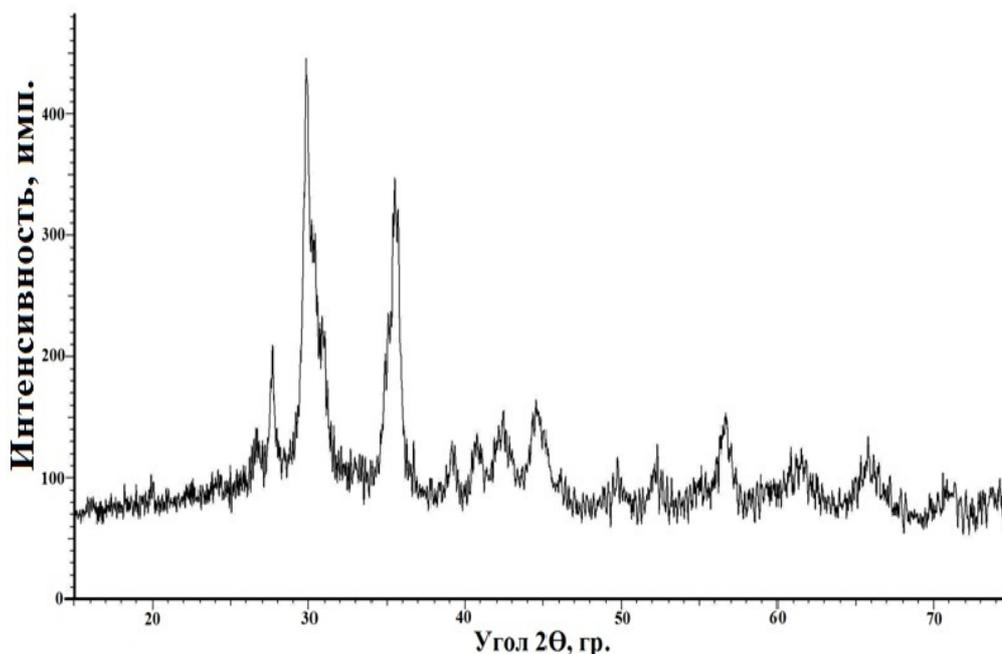


Рис. 10. Рентгенограмма порошка отходов ММС прошедшего обработку в планетарной шаровой мельнице марки Активатор-2SL. Массовое отношение проба: шары = 1:5. Время обработки - 10 мин.

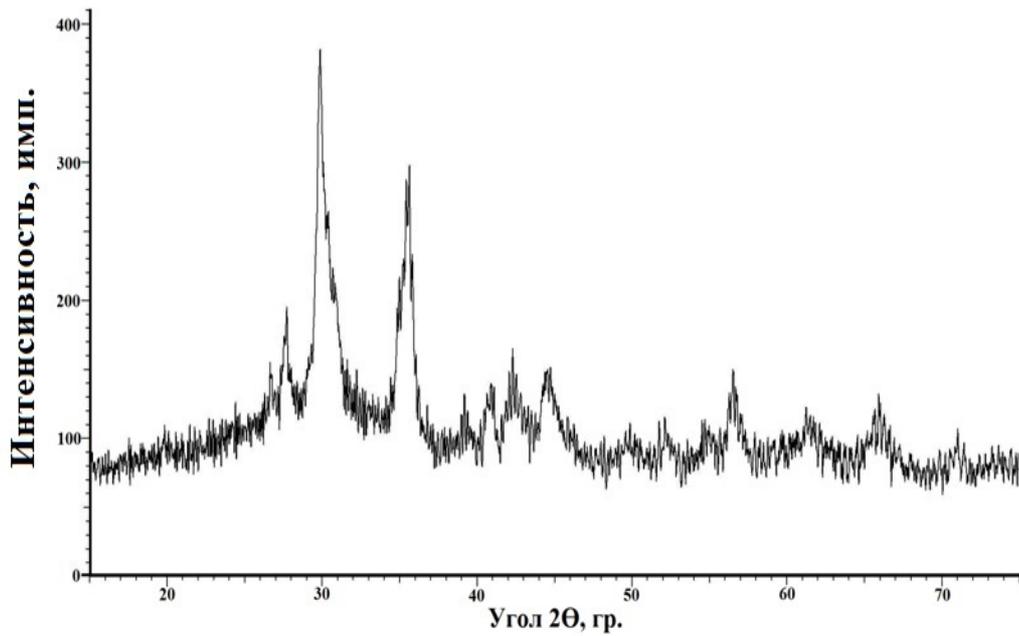


Рис. 11. Рентгенограмма порошка отходов ММС прошедшего обработку в планетарной шаровой мельнице марки Активатор-2SL. Массовое отношение проба: шары = 1:10. Время обработки - 15 мин.

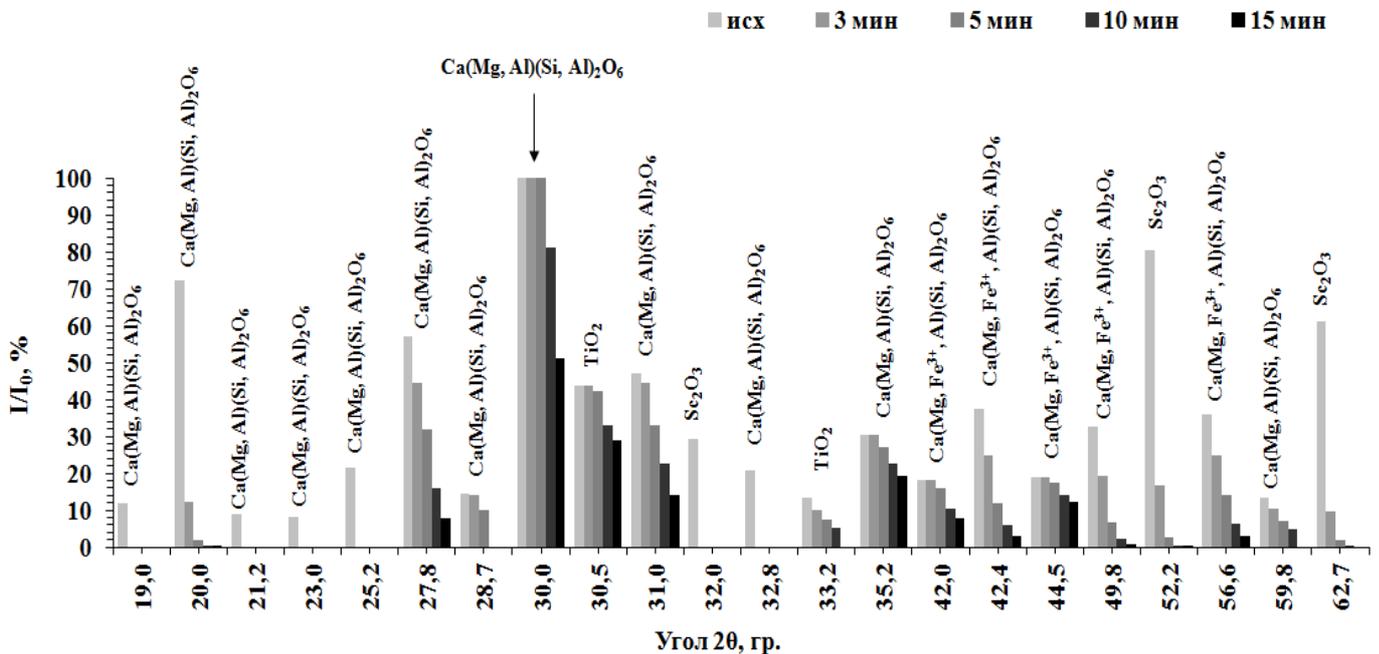


Рис. 12. Штрих-диаграмма исходного образца отхода ММС и механообработанных на Активатор-2SL при массовом соотношении проба : шары = 1:5, в течении 3, 5, 10 и 15 мин.

Максимально достигаемая степень аморфизации при механообработке образцов отходов ММС на Активатор-2SL в условиях 15 минутной механообработки при соотношении массы проба – мелющие тела = 1:10 не превысила – 70 %. Дальнейшее увеличение времени механообработки не приводило к увеличению степени аморфизации. В то же время длительная обработка при высоком значении центробежного ускорения, 100 g, приводила к значительному уплотнению и агрегированию образца, его налипанию на стенки барабанов и трудностям его выгрузки из них.

Для устранения этих недостатков и одновременного достижения более высокой степени аморфизации, было предложено увеличить массовое соотношение проба отходов ММС : мелющие тела до 1:20 с одновременным снижением центробежного ускорения при проведении механоактивации в аппарате АГО-2У. Как показали проведенные эксперименты, принятые изменения условий механоактивации действительно привели к повышению степени аморфизации до 80 %, табл. 14, и в значительной степени снизили уплотнение порошка и его адгезию к стенкам барабана.

Таблица 14

Величины степени аморфизации при механообработке образцов ММС в АГО-2У.

Условия механообработки: центробежное ускорение – 40 g,
мелющие тела – стальные шары, $D_{ш}=8-9$ мм.

№ п.п.	1	2
$\tau_{\text{обработки}}$, МИН	15	15
Массовое соотношение проба ММС : мелющие тела	1:10	1:20
A, %	50	80

Рассчитанная на основе рентгенограмм образцов порошков величина степени аморфизации составила 50 и 80 % при массовом соотношении проба отходов ММС : мелющие тела = 1:10 и 1:20, соответственно. При увеличении центробежного ускорения в АГО-2У до 60 g и массового соотношения проба отходов

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

Дальнейшие исследования по оптимизации массового соотношения проба отхода ММС : мелющие тела были проведены на лабораторной шаровой планетарной мельнице Pulverisette 5 при следующих условиях: 60 мин. в стальной гарнитуре, с использованием стальных шаров диаметром 20 мм и скорости вращения ротора – 350 об/мин, g 50-400. Результаты представлены в табл.15, из которой видно, что только высокие массовые соотношения проба ММС : мелющие тела позволяют достигать степени аморфизации 65- 85 %.

Таблица 15

Величины степени аморфизации при механообработке образцов ММС
в Pulverisette 5.

№ п.п.	1	2	3	4	5	6
$\tau_{\text{обработки}}$, МИН	60	60	60	30	60	60
Массовое соотношение проба ММС : мелющие тела	5:1	2:1	1:1	1:10	1:10	1:30
A, %	17	17	19	45	65	85

При механообработке образцов отходов ММС на промышленном механоактиваторе марки Активатор-500, расчетная величина степени аморфизации составила не более 70 %.

Для определения эффективности механоактивации на стадии оптимизации этого процесса проводили контрольное выщелачивание скандия из механоактивированных образцов отходов при следующих условиях: исходная концентрация серной кислоты – 300 г/л, отношение Т:Ж = 1:7, температура выщелачивания 95°C, время выщелачивания 5 ч. Извлечение скандия в сернокислый раствор рассчитывали по его остаточному содержанию в отфильтрованном, отмытом до нейтральной реакции и высушенном при 100°C кеке. Обобщенные данные по влиянию степени аморфизации на степень извлечения скандия в сернокислые растворы представлены в табл. 16. Для сравнения представлены данные, полученные ранее в РХТУ им. Д.И.Менделеева в работе [3].

Влияние величины степени аморфизации A на степень извлечения скандия (α_{Sc}) из отходов ММС при сернокислотном выщелачивании.

$A, \%$	60-70	60-80	80-90
$\alpha_{Sc}, \%$	65-70	75-85	90-95

Данные табл. 16 подтверждают ранее установленную корреляцию степени аморфизации образцов отходов ММС, достигнутой в процессе механоактивации на планетарно-центробежных активаторах (мельницах), с величиной степени извлечения Sc в сернокислый раствор.

При переходе к промышленным образцам мельниц Активатор-500 и Активатор-5000 наблюдается иная картина. Мельницы 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 осуществляется в процессе механоактивации, тем большие нарушения в структуре претерпевает обрабатываемый материал. На рис. 13 представлены спектры РФА механоактивированных образцов отходов ММС в Активатор-500 после первого и шестого проходов, а на рис. 14 – после 7-го.

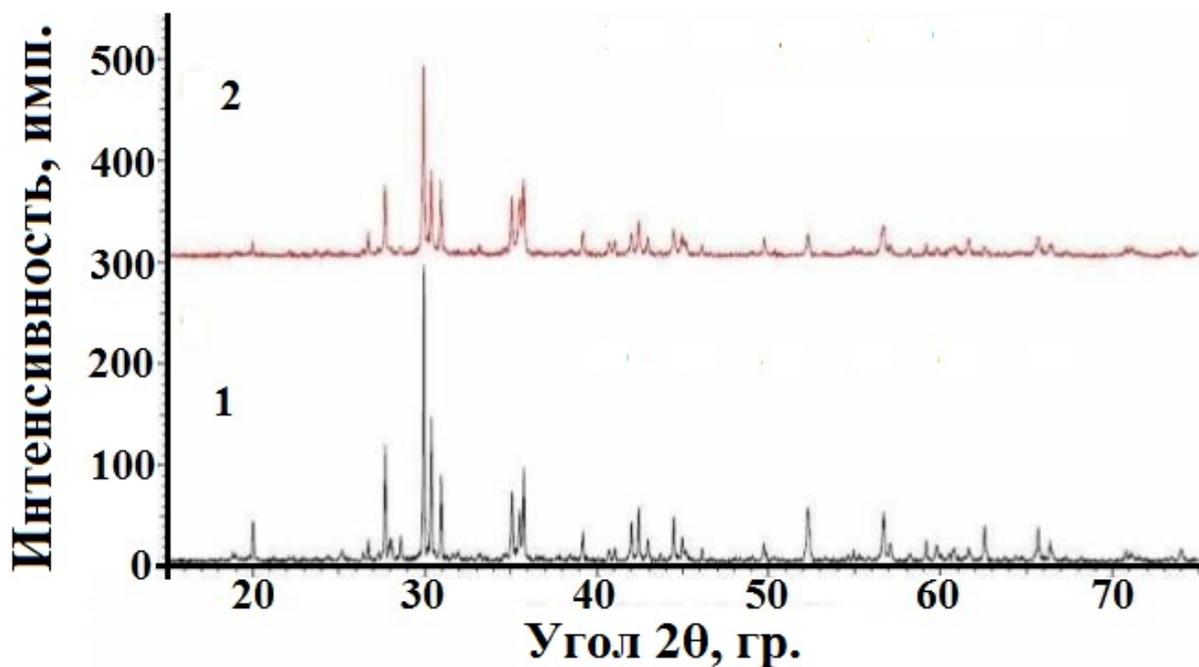


Рис. 13. Рентгенограммы образцов отходов ММС, обработанных в мельнице Активатор-500. Время одного прохода 40 секунд. 1 – спектр РФА образцов ММС после 1-го прохода; 2 – спектр РФА образцов ММС после 6-го прохода.

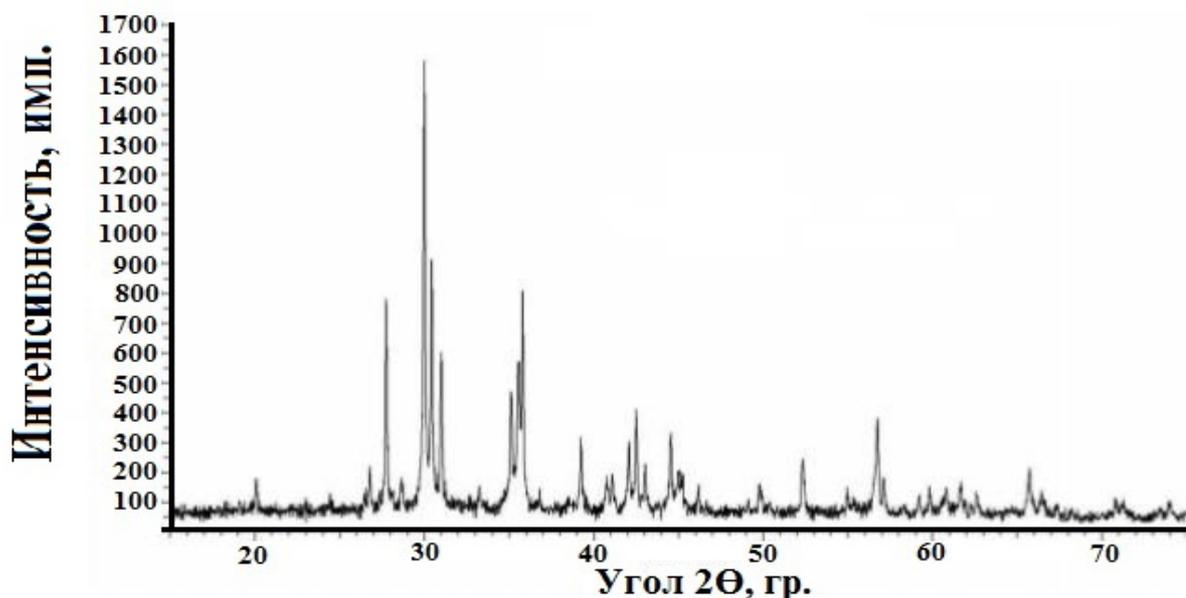


Рис. 14. Рентгенограмма образца отходов ММС, обработанного в мельнице Активатор-500 после 7-го прохода.

Как следует из рис. 13, увеличение количества проходов от 1 до 6 приводит к снижению интенсивности основных сигналов в спектре с 3000 до 2000. Однако

уширения сигналов не наблюдается, что свидетельствует только об измельчении образцов и очень незначительной аморфизации. Уширение сигналов в спектре РФА не наблюдается и после 7-го и 8-го проходов, рис. 14. Рассчитанные значения степени аморфизации для этих рентгенограмм не превышают 20 % что в соответствии с вышесказанным, должно приводить к низким, не более 20-30 % степеням извлечения скандия в сернокислые растворы.

Для определения эффективности сернокислотного выщелачивания скандия из отходов ММС, активированных в мельнице Активатор-500, были проведены контрольные выщелачивания при условиях, описанных выше. Полученные данные для партии № 1 образцов отходов ММС представлены в табл. 17, а для партии № 2 – в табл. 18. Отличия в партиях №1 и №2 заключались в различном соотношении исходного материала и размольных тел, что приводило к неодинаковому истирающему эффекту на стадии обработки. Для партии №2 это соотношение было выше и соответственно достигался больший истирающий эффект. Как и следовало ожидать, снижение степени аморфизации отходов ММС приводит к снижению степени извлечения скандия в раствор.

Таблица 17

Извлечение скандия в сернокислые растворы после механообработки отходов ММС (партия 1) в Активатор-500.

№ прохода	C_{Sc} в растворе, мг/л	α_{Sc} , %
1 проход	3,80	25,6
2 проход	4,70	31,6
3 проход	5,60	37,7
4 проход	4,50	30,3
5 проход	6,40	43,1
6 проход	7,00	47,1

Максимальная её величина для партии № 1 не превышала 50 %. В то же время, увеличение числа проходов через размольную трубу приводило к повышению степени извлечения скандия в раствор с 25 % до 47 %.

Извлечение скандия в сернокислые растворы после механообработки
отходов ММС (партия 2) в Активатор-500.

№ прохода	C_{Sc} в растворе, мг/л	α_{Sc} , %
Эксперимент 1		
1 проход	2,3	16
2 проход	3,3	23
3 проход	6,8	45
4 проход	6,5	43
5 проход	8,3	55
6 проход	10,4	70
Эксперимент 2		
1 проход	3,9	26
2 проход	3,9	26
3 проход	8,5	55
4 проход	6,3	42
5 проход	8,5	56
6 проход	9,1	60

При повышении интенсивности истирающего эффекта за счет изменения соотношения материала и мелющих тел удается повысить степень извлечения скандия с 25 % до 60-70 % за 6 проходов, не смотря на то, что степень аморфизации для этих образцов не превышала 20 %.

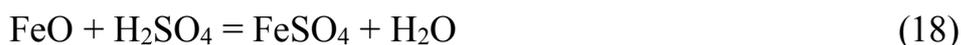
Достижимая высокая степень извлечения Sc при выщелачивании из образцов ММС с 20 % аморфизацией по-видимому связана с появлением трещин, пор и накоплением различных дефектов в кристаллической структуре диопсида в процессе обработки в аппарате Активатор-500. Известно, что изменение размера частиц не является единственным результатом механического воздействия при помолу твердофазных реагентов. При измельчении происходят изменения кристаллической структуры и энергетического состояния поверхностных слоев частиц, возникают контактные разности потенциалов, наблюдается эмиссия электронов [138]. Также происходит накопление дефектов в кристаллической

решетке, на поверхности частиц образуется аморфизированный слой, обладающий высокой химической активностью [9].

Таким образом, промышленные аппараты «Активатор-500» и «Активатор-5000», характеризующиеся высокой производительностью по обрабатываемому материалу, позволяют проводить более эффективный размол отходов ММС, хотя и с невысокой аморфизацией кристаллического материала. Однако суммарный эффект от механоактивации образцов отходов ММС оказывается достаточно высоким, что позволяет извлекать на стадии сернокислотного выщелачивания до 70 % скандия в раствор.

3.1.2. Выщелачивание скандия из механоактивированных образцов отходов ММС

Стадия сернокислотного выщелачивания связана с переводом оксидов скандия и сопутствующих примесей в растворимые сернокислые соли и переходом их из твердой фазы в жидкую. Образование сульфатов металлов в процессе сернокислотного выщелачивания связано с безвозвратными потерями серной кислоты, которые могут быть теоретически рассчитаны для известного состава отходов ММС. Данные по химическому составу отходов ММС приведены в табл. 19. В соответствии с этими данными, уравнения химических реакций образования сульфатов скандия и примесных элементов могут быть записаны следующим образом:



С учетом записанных уравнений и данных по химическому составу отходов ММС были рассчитаны необходимые количества серной кислоты на сульфатизацию скандия и примесных элементов, представленные в табл. 19. На основании проведенных расчетов в случае 100 % сульфатизации всех примесей стехиометрический расход 100 % серной кислоты на 1 т отходов ММС составит 876 кг, или 947 кг технической 92,5 % H_2SO_4 .

Таблица 19

Расчет стехиометрического расхода H_2SO_4 на реакцию сульфатизации оксидов скандия и примесных элементов

Фаза	Содержание, %	Масса в 1 т ММС, кг	Масса H_2SO_4 на сульфатизацию, кг
Sc ₂ O	0,02	0,16	0,34
TiO ₂	1,05	10,50	12,89
V ₂ O ₅	0,07	0,71	0,38
FeO	4,45	44,51	60,72
Fe ₂ O ₃	5,35	53,47	98,45
Al ₂ O ₃	2,8	28,03	80,82
CaO	16,7	166,78	291,47
MgO	13,6	136,13	331,0
ИТОГО:			876 кг

Для определения реальных безвозвратных потерь серной кислоты проводили выщелачивание скандия из механоактивированных отходов ММС различными растворами серной кислоты. На первой стадии исследований, в соответствии с данными отчета [139], выщелачивание проводили водными растворами, содержащими 150 г/л и 300 г/л серной кислоты. В дальнейшем для этих целей использовали рафинаты экстракции скандия, которые доукрепляли до требуемой концентрации 92,5 % серной кислотой.

3.1.2.1. Выщелачивание скандия растворами H_2SO_4

Выщелачивание механоактивированных образцов отходов ММС проводили в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником и помещенной в регулируемую по температуре глицериновую баню. Перед выщелачиванием температуру в глицериновой бане доводили до 95-105°C с точностью $\pm 5^\circ C$, затем приливали концентрированную серную кислоту (H_2SO_4 квалификации «ч» по ГОСТ 4204-77, плотность 1820 кг/м³, концентрация – 1660 г/дм³), термостатировали при необходимой температуре, вносили 50–300 г образца отходов ММС и выдерживали при перемешивании в течение 30 мин. Далее порциями в колбу приливали необходимое количество дистиллированной воды или промывного раствора, полученного после отмывки кека, или сернокислого рафината экстракции скандия после его извлечения из раствора с предыдущей стадии выщелачивания (концентрация скандия в промывных водах или рафинатах экстракции составляла от 0,1 до 2 мг/л), и продолжали выщелачивание в течение еще 4,5 часов. При загрузках 300 г твердой фазы объем дистиллированной воды составлял около 1700 мл. Объем оборотных растворов, содержащих серную кислоту, варьировали в зависимости от ее содержания. Суммарное время выщелачивания не превышало 5 ч. После окончания процесса выщелачивания горячую пульпу перекачивали насосом в промежуточную емкость в течение 10-15 мин., в результате чего температура пульпы снижалась до 75-80°C и затем фильтровали на воронке Бюхнера под вакуумом. Осадок на фильтре промывали горячей 85-90°C водой 3-4 раза при Т:Ж=1:1. Промывные воды и фильтрат не объединяли. Для оптимизации условий выщелачивания скандия предварительно проводили балансовые опыты с образцами, подвергнутыми механообработке на различных активаторах. В табл. 20 представлены данные по выщелачиванию скандия из образцов, обработанных на мельнице Активатор-2SL, водными растворами 150 г/л и 300 г/л H_2SO_4 . Образец в количестве 50 г подвергали механообработке на мельнице Активатор-2SL в течение 15 мин. Как следует из табл. 20, извлечение скандия несколько выше в растворы 300 г/л H_2SO_4 , чем в

растворы 150 г/л и составляет 63-70 %. Остаточное содержание скандия в твердой фазе не превышает 40 г/т. Безвозвратные потери серной кислоты составили 434-477 кг на 1 т отходов ММС, или 49,5–54,5 % от максимально возможных потерь на сульфатизацию оксидов скандия и примесных металлов.

Таблица 20

Балансовое распределение скандия при выщелачивании из отходов MMC, активированных намельнице Активатор-2SL.

Исходные реагенты					Фильтрат			Промывной раствор			Кек		$\alpha_{Sc}, \%$ (по кеку)	$\alpha_{Sc}, \%$ (по р-ру)	
Образец MMC	Масса, г	$V(H_2SO_4)^*$, мл	$V(H_2O)$, мл	$m_{Sc}, \text{г}$	V_{ϕ} , мл	C_{Sc} , мг/л	$m_{Sc}, \text{г}$	$V_{\text{пр.р.}}$, мл	C_{Sc} , мг/л	$m_{Sc}, \text{г}$	$m_{K}, \text{г}$	$\omega_{Sc}, \%$			
Серная кислота 150 г/л															
15 мин. на Активатор- 2SL	50,3	32	318	0,0052	335	6,8	0,0023	350	2,5	0,00087	-	0,0038	63	61	
Серная кислота 300 г/л															
15 мин. на Активатор- 2SL	50,0	64	286	0,0052	340	8,8	0,0030	350	1,4	0,00050	-	0,0032	70	67	

* - H_2SO_4 ($\rho=1820 \text{ кг/м}^3$, 1660 г/л).

В табл. 21 представлены балансы по выщелачиванию скандия из отходов ММС, активированных в аппарате АГО-2У. Время механообработки - 15 мин. при центробежном ускорении 40 g. Мелющие тела – стальные шары диаметром 8-9 мм; Исходное содержание скандия в образцах отходов ММС – 104 г/т. Высокая аморфизация твердой фазы в АГО-2У приводит к повышению степени извлечения скандия в сернокислые растворы. И для растворов, содержащих 300 г/л серной кислоты, и для растворов, содержащих 150 г/л серной кислоты, степень извлечения скандия в растворы составляет ~75 %. Остаточное содержание скандия в твердой фазе не превышает 24-28 г/т. Концентрация скандия в сернокислом растворе достигает 10 мг/л, а в промывных водах не превышает 1 мг/л. Безвозвратные потери серной кислоты составили от 502 до 593 кг/т отходов ММС или 57,3–67,7 % максимальных потерь на сульфатизацию оксидов скандия и других металлов.

Аналогичные данные были получены для образцов отходов ММС, обработанных в мельнице Pulverisette 5, табл. 22. Для балансового опыта было проведено выщелачивание растворами, содержащими 300 г/л H_2SO_4 . Степень извлечения для активированных образцов повысилась до 83 %, что обусловлено высокой степенью аморфизации механоактивированных образцов, более 85 %. Содержание скандия в растворах выщелачивания повысилось до 13 мг/л, а остаточное содержание скандия в твердом остатке снизилось до 18 г/т. Безвозвратные потери серной кислоты составили от 589 до 675 кг/т отходов ММС или 67,2÷77,1 % максимальных потерь на сульфатизацию оксидов скандия и других металлов.

Также были проведены исследования по выщелачиванию скандия из механоактивированных на шаровой планетарной мельнице непрерывного действия МП-5, предоставленной ЗАО «Техника и технология дезинтеграции», г. Санкт-Петербург. Условия обработки проб ММС и величина степени извлечения скандия при выщелачивании 300 г/л H_2SO_4 , представлены в табл. 23. В качестве мелющих тел использовали стальные шары.

Балансовое распределение скандия при выщелачивании из отходов ММС, активированных на АГО-2У.

Исходные реагенты					Фильтрат			Промывной раствор			Кек		$\alpha_{Sc}, \%$ (по кеку)	$\alpha_{Sc}, \%$ (по р-ру)	
Образец ММС	Масса, г	$V(H_2SO_4)^*$, мл	$V(H_2O)$, мл	$m_{Sc}, \text{Г}$	V_{ϕ} , мл	C_{Sc} , мг/л	$m_{Sc}, \text{Г}$	$V_{\text{пр.р.}}$, мл	C_{Sc} , мг/л	$m_{Sc}, \text{Г}$	тк, г	$\omega_{Sc}, \%$			
Серная кислота, 300 г/л															
Соотношение масс проба: мельющие тела 1:10	43	50	250	0,004472	285	10,0	0,00285	230	0,8	0,00025	37,9	0,0026	75	70,5	
Соотношение масс проба: мельющие тела 1:20	44	50	250	0,004576	290	10,4	0,00302	225	0,56	0,0001	43,0	0,0028	72,6	71,4	
Серная кислота, 150 г/л															
Соотношение масс проба:															

мелющие тела 1:20	25	41	135	0,0026	250	7,1	0,00178	180	0,64	0,00012	23,0	0,0024	76,9	73,0
-------------------------	----	----	-----	--------	-----	-----	---------	-----	------	---------	------	--------	------	------

* - H₂SO₄ (ρ=1820 кг/м³, 1660 г

Таблица 22

Балансовое распределение скандия при выщелачивании из отходов ММС, активированных на Pulverisette 5.

Исходные реагенты					Фильтрат			Промывной раствор			Кек		α _{Sc} , % (по кеку)	α _{Sc} , % (по р-ру)
Образец ММС	Масса, г	V(H ₂ SO ₄)*, мл	V(H ₂ O), мл	m _{Sc} , г	V _ф , мл	C _{Sc} , мг/л	m _{Sc} , г	V _{пр.р.} , мл	C _{Sc} , мг/л	m _{Sc} , г	m _к , г	ω _{Sc} , %		
30 мин Pulverisette 5	30,08	38	172	0,0031	180,0	12,8	0,0023	250	1,0	0,00025		0,00180	83,0	82,2
60 мин Pulverisette 5	20,2	25	115	0,0021	122,5	11,3	0,0014	223	2,5	0,0003		0,00182	82,5	81,0

* - H₂SO₄ (ρ=1820 кг/м³, 1660 г/л).

Таблица 23

Величины степени извлечения скандия из механоактивированных на планетарной мельнице непрерывного действия МП-5 в раствор при выщелачивании 300 г/л H_2SO_4 . Условия выщелачивания: Т:Ж=1:7, $t=100-105^{\circ}C$, $\tau_{пер.} - 5$ ч., содержание Sc в исходном механоактивированном образце 0,0120 %.

№ пробы	Дш, мм	Время обработки, мин.	Величина g, ед.	α_{Sc} , %
1	9	10	-	39,2
2	15	10	-	40,8
3	9	15	-	54,2
4	15	15	-	48,3
5	9	20	-	33,3
6	15	20	-	45,8
7	9	5	60	23,3
8	9	10	60	37,5

Как видно, максимальная степень извлечения скандия в раствор из механоактивированных на МП-5 образцов ММС составила 54,2 %. В табл. 24 представлены данные по балансовому распределению скандия при выщелачивании механоактивированных на МП-5 образцов ММС.

Таблица 24

Балансовое распределение скандия при выщелачивании из отходов ММС, активированных на МП-5.

№ пробы	Исходные реагенты				Фильтрат		Кек
	Масса ММС, г	$V_{воды}$, мл	$C(H_2SO_4)$, г/л	$V(H_2SO_4)$, мл	$V_{ф}$, мл	$C(H_2SO_4)$ г/л	ω_{Sc} , %
1	100	573	300	126	570	318	0,0073
2	100	573	300	126	560	270	0,0071
3	100	573	300	126	570	392	0,0055
4	100	573	300	126	545	294	0,0062

5	100	573	300	126	550	318	0,0080
6	100	573	300	126	563	392	0,0065
7	30	172	300	37	180	318	0,0092
8	30	172	300	37	180	441	0,0075

Таким образом, балансовые опыты по выщелачиванию скандия из механоактивированных образцов отходов ММС подтверждают корреляцию степени аморфизации, достигаемую в планетарно-центробежных аппаратах, со степенью извлечения скандия в сернокислые растворы. Заключительные балансовые испытания были проведены для образцов отходов ММС, активированных за 5 проходов в мельнице Активатор-500. Полученные данные представлены в табл. 25.

Балансовое распределение скандия при выщелачивании из отходов ММС, активированных на Активатор-500.

Образец ММС	Исходные реагенты				Фильтрат			Промывной раствор			Кек		α_{Sc} , % (по кеку)	α_{Sc} , % (по р- ру)
	Масса, г	$V(H_2SO_4)^*$, мл	$V(H_2O)$, мл	m_{Sc} , г	V_{ϕ} , мл	C_{Sc} , мг/л	m_{Sc} , г	$V_{пр.р.}$, мл	C_{Sc} , мг/л	m_{Sc} , г	m_k , г	ω_{Sc} , %		
Серная кислота, 150 г/л														
5-й проход	300	188	1880	0,0312	1900	8,5	0,0162	1500	1,1	0,0017	296	0,0045	57	56
Серная кислота, 300 г/л														
5-й проход	299,8	375	1700	0,0312	1900	8,5	0,0162	1500	1,0	0,0015	297	0,0052	50	56
5-й проход. Основная партия ММС (50 кг)	300	375	1700	0,0312	2000	7,2- 9,0	0,0144- 0,0180	1500	1,0	0,0015	296- 297	0,0057- 0,0048	45-55	50-62

* - H_2SO_4 ($\rho=1820 \text{ кг/м}^3, 1660 \text{ г/л}$).

Низкая величина степени извлечения скандия в раствор, равная 50-57 %, обусловлена низкой степенью аморфизации образцов. Концентрация скандия в растворе составляла 8,5 мг/л, а его остаточное содержание в твердом остатке – 45 г/т. Таким образом, в промышленной мельнице Активатор-500 при описанных выше условиях не достигается требуемое качество механообработки для полного извлечения скандия в растворы.

При сернокислотной переработке опытной партии использовали 50 кг отходов ММС, обработанных на мельнице Активатор-500. Степень аморфизации кристаллической структуры опытной партии после механообработки не превышала 30 %. Для таких образцов отходов ММС в процессе сернокислотного выщелачивания раствором 300 г/л H_2SO_4 , были достигнуты следующие показатели:

- Массовое отношение Т:Ж на стадии выщелачивания - 1:7;
- Объем фильтрата: 1700 мл;
- Концентрация скандия в фильтрате – 7,0 мг/л;
- Концентрация H_2SO_4 в фильтрате – 2,6 М (255 г/л);
- Объем промывных вод: первая промывка – 805 мл (концентрация Sc = 2,0 мг/л, концентрация H_2SO_4 = 0,46 М (45,6 г/л); вторая промывка – 785 мл (концентрация H_2SO_4 = 0,07 М (6,6 г/л);
- Масса сухого остатка после выщелачивания – 297 г;
- Содержание скандия в сухом остатке после выщелачивания: 0,0032 % (3,2 мг/т);
- Степень извлечения скандия в раствор (по водной фазе) – 63,7 %;
- Степень извлечения скандия в раствор (по твердой фазе) – 64,4 %;
- Безвозвратные потери серной кислоты на сульфатизацию оксидов скандия и примесных металлов – 453-579 кг на 1 т. отходов ММС, 51,7-66,9 % от максимально возможных.

Наряду со скандием в сернокислые растворы выщелачивания переходят примеси других элементов, входящих в состав отходов ММС. Содержание примесей в сернокислом растворе после выщелачивания из партии отходов ММС, охарактеризованной выше, представлено в табл. 26, из которой следует, что хорошо

растворимые сульфаты магния, железа, алюминия, а также ванадий достаточно полно переходят в раствор. Менее растворимые сульфаты титана переходят в раствор частично. Сульфат кальция практически полностью остается в осадке в виде гипса.

Таблица 26

Степень извлечения примесей в раствор при сернокислотном выщелачивании механоактивированных образцов отходов ММС.

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

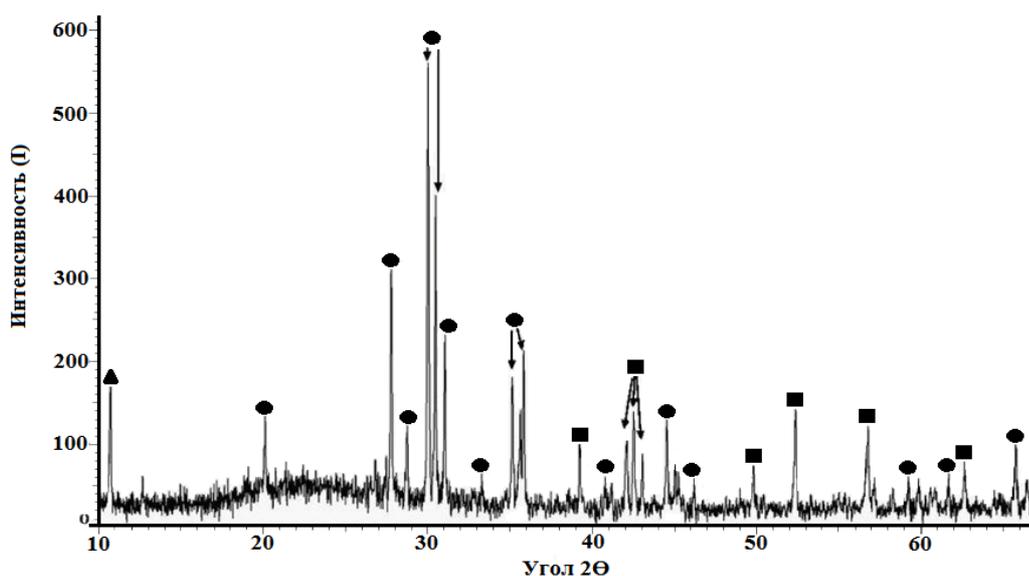


Рис. 15. Рентгенограмма кека сернокислотного выщелачивания механоактивированных образцов отходов ММС.

- - фаза SiO_2 , № карты 43-0745 JCPDS;
- - фаза $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$, № карты 41-1370 JCPDS;
- ▲ - фаза $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, № карты 01-0999 JCPDS;

Образующийся после выщелачивания кек представляет собой смесь двух твердых фаз белого и серого цвета. Данные РФА неразделенного кека указывают на присутствие в нем неразложившегося диопсида – $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$, сульфата кальция состава – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и кварца SiO_2 . Твердая фаза белого цвета представляет собой гипс, а фаза серого цвета силикатные соединения с небольшим включением гипса.

Также были проведены исследования по выщелачиванию скандия из мехаообработанных образцов отходов ММС водными растворами, содержащими 150 г/л H_2SO_4 . В результате проведенных исследований по выщелачиванию одинаковых образцов отходов ММС было установлено, что снижение концентрации серной кислоты на стадии выщелачивания с 300 г/л до 150 г/л не приводит к снижению степени извлечения скандия в раствор, если степень аморфизации образца достаточно высока, например, при обработке в активаторах АГО-2У или Pulverisette 5, табл. 21, 22.

Концентрация скандия в растворе после 5 ч выщелачивания 150 г/л H_2SO_4 составила – 8,5 мг/л, что полностью совпадало с результатом выщелачивания того же образца ММС раствором серной кислоты 300 г/л. В то же время, выщелачивание водными растворами, содержащими 150 г/л серной кислоты, позволяет снизить ее расход ~ в 2 раза.

3.1.2.2. Выщелачивание скандия обратными рафинатами экстракции

При выщелачивании скандия обратными рафинатами экстракции, доукрепленными до 150 г/л по H_2SO_4 , при прочих равных условиях концентрация Sc в фильтрате выщелачивания 1-го цикла составляла 6,3 мг/л, концентрация H_2SO_4 – 93 г/л. После фильтрации твердый кек промывали на фильтре горячей дистиллированной водой, при этом объем промывных вод составил – 500 мл, концентрация скандия в фильтрате – 0,3 мг/л, серной кислоты – 0,5 М. Степень извлечения скандия в раствор (рассчитанная по водной фазе) составила – 49 %. Фильтрат направляли на экстракцию смесью 0,9 М Д2ЭГФК+0,9 М ТАМАС при

соотношении объемов органической и водной фаз $O:B=1:5$, 2 ступени исчерпывания, время контакта фаз равнялось 10 мин., $t=25\pm 2^\circ\text{C}$. После экстракции водную и органическую фазу разделяли в делительной воронке в течение 15 мин. Объем рафината составил – 325 мл, концентрация скандия – 0,012 мг/л, концентрация серной кислоты – 73,5 г/л. Полученный рафинат доукрепляли концентрированной H_2SO_4 до 150 г/л и направляли во 2-й цикл выщелачивания скандия.

Органический экстракт 1-го цикла промывали 3 раза теплой ($40-50^\circ\text{C}$) дистиллированной водой при $O:B=1:1$, время контакта фаз – 5 мин. Концентрация скандия в промывной воде после первого контакта – 0,005 мг/л. Концентрация серной кислоты в промывной воде после первого контакта – 0,09 М, после второго контакта – 0,04 М, после третьего контакта – 0,005 М. Промытый экстракт контактировали однократно с 2 М водным раствором NaOH , при $O:B=2:1$ и времени контакта фаз 10 мин. В процессе контактирования наблюдали образование в водной фазе осадка черного концентрата скандия, который отделяли от раствора фильтрацией на воронке Бюхнера на фильтре «синяя лента». Концентрация скандия в фильтрате составила – 4,0 мг/л. Затем органическую фазу контактировали с 0,5 М водным раствором Na_2CO_3 (до pH 12 – доведен 4 М NaOH) при $O:B=2:1$, времени контакта 10 мин., и комнатной температуре. В процессе контактирования наблюдали образование в водной фазе осадка светло-коричневого цвета, который отделяли от раствора фильтрацией на воронке Бюхнера на фильтре «синяя лента». Концентрация скандия в фильтрате составила – 4,5 мг/л. После 2-х контактов реэкстракции органическую фазу направляли на второй цикл экстракции и т.д.

Во втором цикле для выщелачивания брали 60 г механоактивированного на Активатор-500 отхода ММС. Для выщелачивания использовали 315 мл рафината экстракции после 1-го цикла и 81 мл сернокислого раствора после промывки кека. Для доукрепления раствора использовали 24 мл 92,6 % H_2SO_4 . Объем фильтрата после выщелачивания 2-го цикла составил 360 мл, концентрация скандия в фильтрате – 5,8 мг/л, серной кислоты – 90 г/л. После фильтрации твердый кек

промывали на фильтре горячей дистиллированной водой, при этом объем промывных вод составил – 490 мл, концентрация скандия в фильтрате – 0,06 мг/л, серной кислоты – 0,065 М. Степень извлечения скандия в раствор, рассчитанная по водной фазе, составила 45,1 %. На выщелачивание 58,4 г механоактивированного отхода ММС в 3-м цикле использовали 15,6 мл конц. H₂SO₄, 330 мл рафината экстракции после 2-го цикла и 74 мл сернокислого раствора после промывки кека. Объем фильтрата после выщелачивания 3-го цикла составил 350 мл, концентрация скандия в фильтрате – 4,8 мг/л, серной кислоты – 83,3 г/л. После фильтрации твердый кек промывали на фильтре горячей дистиллированной водой, при этом объем промывных вод составил – 575 мл, концентрация скандия в фильтрате – 0,06 мг/л, серной кислоты – 0,06 М. Степень извлечения скандия в раствор (рассчитанная по водной фазе) составила – 37,3 %. Всего было проведено 5 циклов. В результате проведенной серии экспериментов можно сделать вывод, что извлечение скандия в раствор с каждым новым циклом снижается ~ на 0,5–1,0 мг/л, что соответствует снижению степени извлечения на 4–8 % табл. 27.

Таблица 27

Извлечение скандия из механоактивированных отходов ММС при возвращении рафинатов экстракции на стадию выщелачивания в режиме выщелачивание – экстракция – реэкстракция.

№ цикла	C _{Sc} в фильтрате, МГ/Л	α, %*
1	6,3	49,0
2	5,8	45,1
3	4,8	37,3
4	4,1	32,0
5	3,6	28,0

* - величина рассчитана по водной фазе.

В процессе оборота рафинатов экстракции происходит накопление всех примесей в растворе, табл. 28.

Содержание примесей в рафинатах экстракции скандия в циклах
выщелачивание – экстракция.

Эл-т	Концентрация элемента, г/л						
	Si	Ti	Fe	Al	Mg	Ca	V
1-й цикл	0,052	0,44	7,2	4,5	12,3	0,190	0,033
2-й цикл	0,064	0,55	9,1	4,8	13,2	0,015	0,040
3-й цикл	0,078	0,76	10,4	5,0	16,0	0,014	0,046
4-й цикл	0,083	0,86	11,3	5,2	17,5	0,012	0,051
5-й цикл	0,088	0,91	12,0	5,4	17,9	0,013	0,056

Из-за накопления сопутствующих металлов в оборотных растворах происходит подавление экстракции скандия, что можно наблюдать из полученных данных. Для устранения депрессирующего влияния сопутствующих металлов перед возвратом рафинатов на выщелачивание, необходимо проводить их экстракционную очистку от примесей, например, растворами ТБФ или его смесью с Д2ЭГФК. Такая очистка позволит не только выводить примеси из сернокислых рафинатов экстракции, но и получать коллективный химический концентрат, содержащий такие металлы как титан, ванадий и железо. В табл. 29 представлены балансовые данные по выщелачиванию скандия в 5 циклах.

Балансовое распределение скандия при выщелачивании из отходов ММС, активированных на Активатор-500 (5 проходов).

На экстракцию скандия направляется рафинат экстракции с предыдущего цикла выщелачивание-экстракция.

№ цикла	Исходные реагенты				Фильтрат			Кек		Рафинат		
	Масса ММС, г	V _{р-ра} , мл	C(H ₂ SO ₄), г/л	V(H ₂ SO ₄), мл*	C _{Sc} , мг/л	V _ф , мл	C(H ₂ SO ₄), г/л	m _к , г	ω _{Sc} , %	C _{Sc} , мг/л	V, мл	C(H ₂ SO ₄) г/л
1	60,0	382 (вода)	150	38	6,3	330	93	55,8	0,0053	0,012	325	73,5
2	60,0	1) 315 (рф.1) 2) 81 (пр.р.1)	150	24	5,8	360	90	55,6	0,0057	0,010	330	75,3
3	58,4	1) 330 (рф.2) 2) 74 (пр.р.2)	150	15,6	4,8	350	83,3	56,7	0,0065	0,006	320	68,6
4	60,9	1) 310 (рф.3) 2) 85 (пр.р.3)	150	25	4,1	330	93,1	57,2	0,0071	0,007	325	78,4
5	59,9	1) 325(рф.4) 2) 72 (пр.р.4)	150	22,6	3,6	320	89	57,8	0,0075	0,004	330	74,3

* - H₂SO₄ (ρ=1820 кг/м³, 1660 г/л)

4. Экстракционная переработка сернокислых растворов выщелачивания скандия из отходов ММС

Наиболее эффективными экстрагентами для скандия, являются Д2ЭГФК, ТБФ, соли первичных, вторичных и третичных аминов, а также соли четвертичных аммониевых оснований. Д2ЭГФК извлекает скандий в виде катиона Sc^{3+} из слабокислых растворов [46]. Катионообменный механизм в общем виде может быть описан следующим уравнением:



где n – заряд катиона, s – количество дополнительно сольватирующихся молекул кислоты, $(HR)_2$ – димеризованная молекула кислоты.

Соли первичных аминов и четвертичных аммониевых оснований экстрагируют Sc в виде анионных комплексов. Из сернокислых растворов в основном в виде анионного комплекса состава $[Sc(SO_4)_3]^{3-}$.

Применение ФОК в синергетных смесях с солями МГАА для экстракции скандия оказывается достаточно результативным. При экстракции Д2ЭГФК скандий образует прочные соли состава $[(RO)_2P(O)OH(RO)_2P(O)O]_3Sc$ или $[(RO)_2P(O)O]_3Sc$, реэкстракция из которых даже щелочными реагентами затруднена [5]. Применение смеси анионообменного и катионообменного экстрагентов приводит не только к улучшению процесса реэкстракции скандия из органической фазы за счет образования прочной межмолекулярной связи между органическим катионом и анионом, но и к изменению экстракционных свойств обоих экстрагентов.

Коэффициенты распределения скандия в толуольные растворы Д2ЭГФК на порядки превышают D_{Sc} в растворы нитрата МГАА той же концентрации при равных условиях. В то время как смешанные растворы двух экстрагентов проявляют синергетный эффект, величина которого в максимуме достигает ~ 4 [6].

4.1. Экстракция скандия смесями Д2ЭГФК - сульфат МТАА из растворов сернокислотного выщелачивания отходов ММС

В процессе экстракции скандия из растворов сернокислотного выщелачивания отходов ММС толуольными растворами смесей Д2ЭГФК - сульфат МТАА на границе раздела фаз наблюдали образование третьей фазы. Как видно из табл. 30, в водную фазу при выщелачивании отходов ММС наряду со скандием переходит и кремний, который, по-видимому, способствует образованию третьей фазы, или так называемой «бороды», которая приводит к значительным потерям экстрагента.

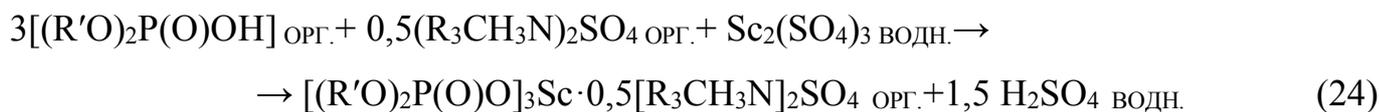
Таблица 30

Содержание основных примесей в растворе при сернокислотном выщелачивании отходов ММС

Компонент	Концентрация в р-ре, г/л
Si	0,052
Ti	0,440
Fe	7,200
Al	4,500
Mg	12,300
Ca	0,190
V	0,033

Для предотвращения негативного влияния кремния на процесс экстракционного выделения скандия было предложено вводить в водную фазу перед стадией экстракции гидрофобизирующую кремнийорганическую жидкость, способствующую выведению кремния из раствора. В качестве последней использовали кремнийорганическую жидкость марки ГКЖ-11П, изготовленную по ТУ 2229-092-40245042-2004 в ООО «ПЕНТА-91». Проведенные исследования по оптимизации расхода ГКЖ-11П показали, что 0,02 % об. ГКЖ-11П от объема водной фазы было достаточно для полного устранения образования третьей фазы в процессе экстракции скандия смесями Д2ЭГФК - сульфат МТАА.

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



На первом этапе изучали влияние концентрации изомолярных смесей Д2ЭГФК – сульфат МТАА на степень извлечения скандия из растворов сернокислотного выщелачивания скандия из отходов MMC. Результаты по экстракции скандия из раствора, содержащего 8,6 мг/л Sc и 2,6 М H₂SO₄, изомолярными растворами Д2ЭГФК - сульфат МТАА различной концентрации в толуоле представлены на рис.16. Концентрация скандия в равновесной органической фазе практически линейно возрастает с ростом концентрации экстрагента.

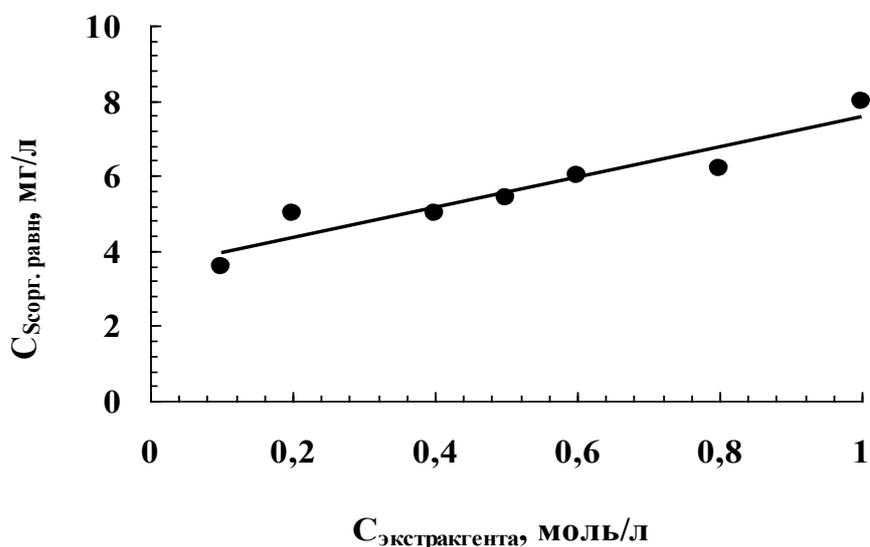


Рис. 16. Экстракция скандия из сернокислых растворов изомолярными растворами

Д2ЭГФК – сульфат МТАА в толуоле. $C_{Sc \text{ исх.}} = 8,6$ мг/л,

$C(H_2SO_4) = 2,6$ М, О:В=1:5, $\tau_{\text{к.}} = 10$ мин., $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

При экстракции смесью 1,0 М Д2ЭГФК–1,0 М сульфат МТАА, концентрация скандия в органической фазе составила 8,03 мг/л, что соответствует степени извлечения в органическую фазу – 93,4 %. Неполнота извлечения скандия из растворов выщелачивания даже концентрированным экстрагентом обусловлена соэкстракцией примесей, сопутствующих скандию в растворах выщелачивания. В табл. 31 представлены данные по содержанию основных примесей в исходном

растворе после выщелачивания и в рафинате экстракции при использовании 0,1 М изомолярной смеси Д2ЭГФК-сульфат МТАА в толуоле для извлечения скандия.

Таблица 31

Распределение примесей при экстракции Sc из растворов сернокислотного выщелачивания отходов ММС. Экстрагент: 0,1 М Д2ЭГФК – 0,1 М сульфат МТАА в толуоле. Условия экстракции: О:В=1:5, $\tau_{\text{к}}=10$ мин., $t=20\pm 2^{\circ}\text{C}$

	Концентрация, г/л						
	Si	Ti	Fe	Al	Mg	Ca	V
Раствор после выщелачивания	0,052	0,44	7,2	4,5	12,3	0,19	0,033
Рафинат экстракции	0,033	0,36	6,8	4,3	11,8	0,19	0,033

На основании данных табл. 31 можно сделать вывод о преимущественной соэкстракции в органическую фазу кремния, титана и магния. В меньшей степени в экстракт переходят железо и алюминий. Однако, с учетом их более высоких концентраций, можно полагать, что именно эти примеси вносят существенный вклад в уменьшение емкости экстрагента по отношению к скандию. В табл. 32 представлены значения остаточных содержаний примесных элементов в рафинате экстракции, рассчитанные по данным табл. 32, которые показывают, что наибольшая очистка на этой стадии наблюдается от ванадия, магния, алюминия, железа и кальция, в меньшей степени – от титана и кремния.

Таблица 32

Остаточное содержание примесей в рафинате экстракции скандия смесью 0,1 М Д2ЭГФК–0,1 М сульфат МТАА в толуоле.

Остаточное содержание, %						
Si	Ti	Fe	Al	Mg	Ca	V
63,5	81,9	94,4	95,4	95,9	100	100

Следующим этапом экстракционных исследований было определение числа ступеней исчерпывающей экстракции скандия из растворов выщелачивания отходов ММС. При использовании смеси 0,5 М Д2ЭГФК – 0,5 М сульфат МТАА, О:В=1:1,

концентрация скандия в равновесной органической фазе за 5 последовательных контактов со свежими порциями водной фазы составила 44,8 мг/л, табл. 33.

Таблица 33

Экстракция Sc из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС

смесью 0,5 М Д2ЭГФК – 0,5 М сульфат МТАА в толуоле.

$C_{Sc \text{ исх.}}=9,0$ мг/л, $C(H_2SO_4)=2,6$ М, О:В=1:1, $\tau_K=10$ мин., $t=20\pm 2^\circ C$.

№ п.п.	$C_{Sc \text{ в.р.}}$, мг/л	$C_{Sc \text{ о.р.}}$, мг/л*	$\Sigma C_{Sc \text{ о.р.}}$, мг/л**
1	0,02	8,98	8,98
2	0,03	8,97	17,95
3	0,04	8,96	26,9
4	0,03	8,97	35,9
5	0,05	8,95	44,8

* - величина концентрации за ступень, рассчитана по разности концентрации Sc в исходном водном растворе и равновесной водной фазе.

** - суммарная величина концентрации, рассчитанная по сумме концентрации за все предыдущие контакты.

При этом остаточная концентрация скандия в рафинатах не превышала 0,05 мг/л, что является приемлемым для их возвращения в оборот на стадию выщелачивания.

При увеличении отношения О:В до 1:5 на стадии экстракции концентрация скандия в равновесной органической фазе за 5 последовательных контактов со свежими порциями водной фазы составила 194 мг/л при использовании смеси 0,4 М Д2ЭГФК – 0,4 М сульфат МТАА в толуоле, табл. 34, и 193,3 мг/л при использовании более концентрированного экстрагента 0,9 М Д2ЭГФК – 0,9 М сульфат МТАА, табл. 35.

Экстракция Sc из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС
смесью 0,4 М Д2ЭГФК–0,4 М сульфат МТАА в толуоле.

$C_{Sc \text{ ИСХ.}} = 8,2 \text{ мг/л}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,6 \text{ М}$, $\text{O:B} = 1:5$, $\tau_{\text{к}} = 10 \text{ мин.}$, $t = 20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

№ контакта	$C_{Sc \text{ В.Р.}}$, мг/л	$C_{Sc \text{ О.Р.}}$, мг/л	$\Sigma C_{Sc \text{ О.Р.}}$, мг/л
1	0,49	38,5	38
2	0,44	38,8	77
3	0,43	38,8	116
4	0,42	38,9	155
5	0,41	38,9	194

Таблица 35

Экстракция Sc из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС
смесью 0,9 М Д2ЭГФК–0,9 М сульфат МТАА в толуоле.

$C_{Sc \text{ ИСХ.}} = 9,0 \text{ мг/л}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,6 \text{ М}$, $\text{O:B} = 1:5$, $\tau_{\text{к}} = 10 \text{ мин.}$, $t = 20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

№ п.п.	$C_{Sc \text{ В.Р.}}$, мг/л	$C_{Sc \text{ О.Р.}}$, мг/л	$\Sigma C_{Sc \text{ О.Р.}}$, мг/л
1	0,42	42,9	43
2	0,56	42,2	85
3	1,64	36,8	122
4	1,72	36,4	158
5	2,00	35,0	193

Практически одинаковая емкость по скандию для двух разных по концентрации смесей экстрагентов объясняется, по-видимому, более эффективной соэкстракцией примесей концентрированным экстрагентом в процессе исчерпывающей экстракции. Таким образом, при проведении исчерпывающей экстракции скандия из растворов выщелачивания необходимо учитывать изменение селективности экстрагента по отношению к примесям.

Остаточная концентрация скандия в рафинате 5-ой ступени составила 2 мг/л, что превышает его содержание для возврата в новый цикл выщелачивания.

При увеличении числа ступеней исчерпывающей экстракции до 15, достигаемая величина концентрации в равновесной органической фазе составила 344,7 мг/л, табл. 36.

Таблица 36

Экстракция Sc из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС смесью 0,9 М Д2ЭГФК–0,9 М сульфат МТАА в толуоле.

$C_{Sc\text{ исх.}}=7,2$ мг/л, $C(H_2SO_4)=2,6$ М, О:В=1:5, $\tau_K=10$ мин., $t=20\pm 5^\circ C$.

№ п.п.	$C_{Sc\text{ в.р.}}$, мг/л	$C_{Sc\text{ о.р.}}$, мг/л	$\Sigma C_{Sc\text{ о.р.}}$, мг/л
1	0,8	31,9	32
2	1,2	30,2	62
3	1,5	28,5	91
4	1,5	28,6	119
5	1,5	28,5	148
6	1,8	26,9	175
7	2,2	25,0	200
8	2,3	24,6	224
9	2,4	24,0	248
10	3,1	20,5	269
11	3,8	17,0	286
12	3,9	16,4	302
13	4,1	15,5	318
14	4,4	14,2	332
15	4,6	13,0	345

Концентрация скандия в органической фазе практически линейно возрастает с 1 по 7 контакты, однако за 15 контактов не наблюдается насыщения органической фазы. Остаточная концентрация скандия в рафинате экстракции после 15-го контакта составила 4,6 мг/л, что соответствует степени извлечения на этой ступени ~ 35 %.

Необходимость в увеличении концентрации скандия в экстракте обусловлена потребностями получения на стадии твердофазной реэкстракции более концентрированного по скандию черного скандиевого концентрата, что, в свою очередь, упрощает его дальнейшую переработку. Однако, как следует из данных табл.36 увеличение числа контактов исчерпывающей экстракции приводит к

образованию концентрированных по скандию рафинатов, содержащих более 1 мг/л Sc, что требует его доизвлечения до значений менее 0,1 мг/л с целью их возврата на стадию сернокислотного выщелачивания отходов ММС.

Для оптимизации процесса экстрационного концентрирования и полноты извлечения скандия из растворов сернокислотного выщелачивания была разработана схема проведения многоступенчатой экстракции, представленная на рис. 21. Доизвлечение скандия проводили из рафинатов третьей, четвертой и пятой ступеней полупротивоточной экстракции первого цикла и из рафинатов 11, 12 и 13 ступеней второго цикла экстракции, для чего их контактировали с новыми порциями экстрагента. Полученный в первом цикле экстракт направляли на донасыщение во второй цикл экстракции. Насыщенный во втором цикле экстрагент направляли на реэкстракцию, а частично насыщенный возвращали в первый цикл.

При проведении экстракции согласно представленной на рис. 21 операционной схеме удается достичь высоких степеней извлечения скандия в органическую фазу, с получением рафинатов, пригодных для их возврата на стадию выщелачивания. Содержание скандия в экстрактах, рассчитанное по разности его концентраций в исходном и равновесном водных растворах, составило – 300-350 мг/л, а остаточная концентрация в рафинатах, направляемых в новый цикл сернокислотного выщелачивания 0,018-0,036 мг/л.

При экстрационном выделении скандия из растворов сернокислотного выщелачивания отходов ММС смесями экстрагентов Д2ЭГФК – сульфат МТАА удается сконцентрировать скандий в органической фазе почти в 50 раз с получением органических экстрактов более 340 мг/л по скандию. При этом происходит незначительная очистка скандия от таких примесей как железо, титан, ванадий, кремний и магний.

При организации экстракции скандия в режиме полупротивотока, как показано на рис. 17, удается достигать более 99,9 % степени извлечения скандия из раствора при этом остаточная концентрация скандия в рафинате экстракции

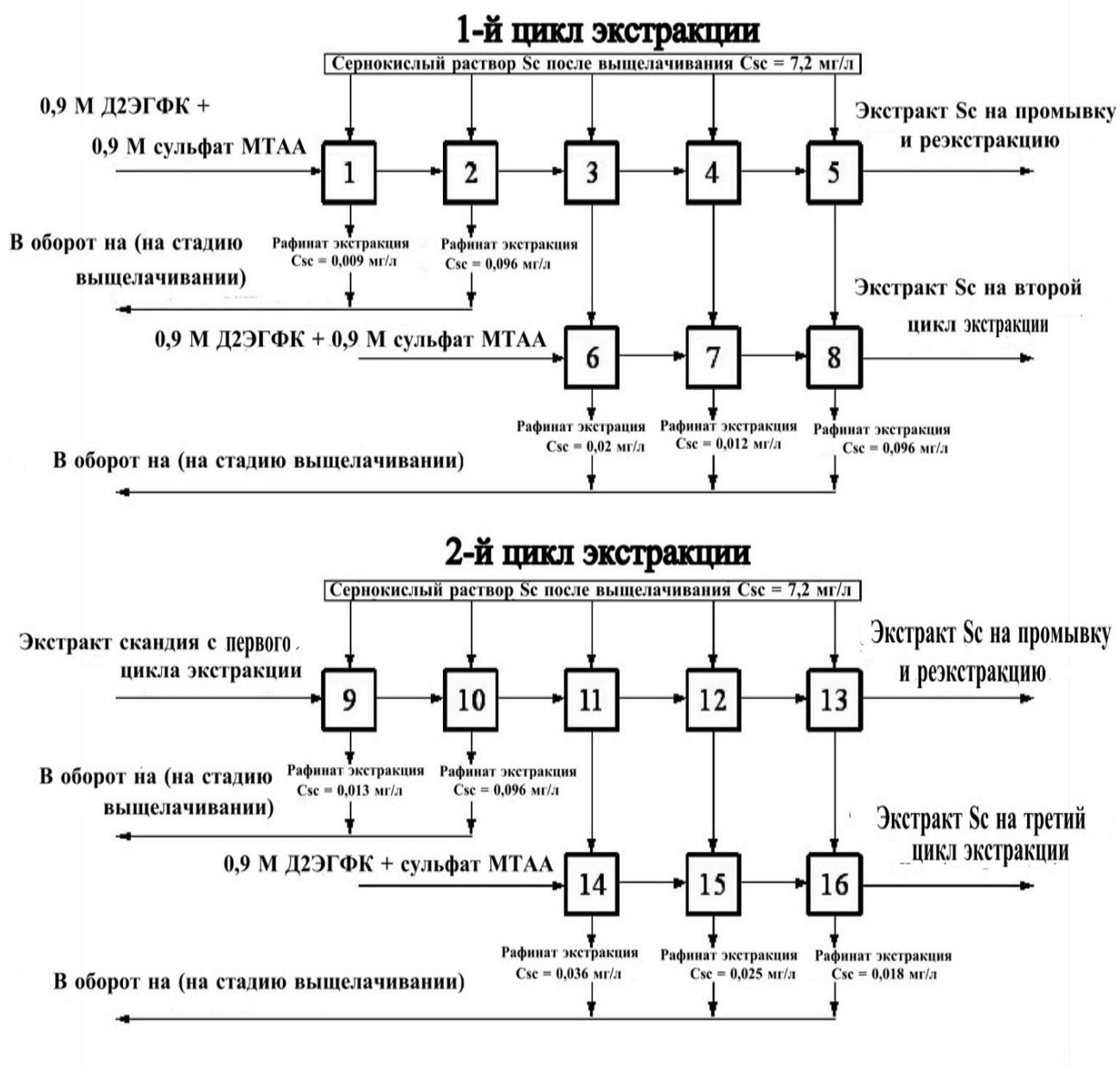


Рис. 17. Операционная схема экстракции Sc

смесью 0,9 М Д2ЭГФК–0,9 М сульфат МТАА в толуоле из растворов сернокислотного выщелачивания отходов ММС.

$C_{Sc\text{ исх.}}=7,2$ мг/л, $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=2,6$ М, $\text{O}:\text{B}=1:5$, $\tau_{\text{к}}=10$ мин., $t=20\pm 2^\circ\text{C}$.

после второй ступени истощивания составляет 0,01-0,096 мг/л, табл. 37, что позволяет использовать эти растворы на стадии сернокислотного выщелачивания.

Таблица 37

Равновесные данные по экстракции Sc смесью 0,9 М Д2ЭГФК–0,9 М сульфат МТАА в толуоле из растворов сернокислотного выщелачивания отходов ММС. C_{Sc} исх. = 7,2 мг/л, $C(H_2SO_4)=2,6$ М, О:В=1:5, $\tau_{к.}=10$ мин., $t=20\pm 5^\circ C$.

№ контакта	1	2	6	7	8	9	10	14	15	16
C_{Sc} в.р., мг/л	0,01	0,096	0,02	0,01	0,096	0,01	0,096	0,04	0,03	0,02

4.2. Экстракция скандия смесью Д2ЭГФК – сульфат ТОА из растворов сернокислотного выщелачивания отходов ММС

В настоящей работе была также изучена экстракция скандия из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС смесями Д2ЭГФК – сульфат ТОА. Так при экстракции скандия смесью 0,15 М Д2ЭГФК – 0,15 М сульфат ТОА из сернокислого раствора с содержанием 8,2 мг/л Sc за 5 последовательных контактов при О:В=1:5, содержание скандия в органической фазе составило 154 мг/л, при этом остаточная концентрация скандия в рафинате экстракции после пятого контакта составила 1,8 мг/л, табл. 38.

Таблица 38

Экстракция Sc из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС смесью 0,15 М Д2ЭГФК–0,15 М сульфат ТОА в толуоле (насыщение).

C_{Sc} исх. = 8,2 мг/л, $C(H_2SO_4)=2,6$ М, О:В=1:5, $\tau_{к.}=10$ мин., $t=20\pm 2^\circ C$.

№ контакта	C_{Sc} в.р., мг/л	C_{Sc} о.р., мг/л	ΣC_{Sc} о.р., мг/л
1	1,3	34,5	35
2	1,5	33,5	68,5
3	4,0	21,0	89,5
4	1,7	32,5	122
5	1,8	32,0	154

При экстракции скандия смесью 0,2 М Д2ЭГФК–0,2 М сульфат ТОА в толуоле при вышеописанных условиях за 5 последовательных контактов содержание скандия в органической фазе составило 183,8 мг/л, при этом остаточная концентрация скандия в рафинате экстракции после пятого контакта – 0,97 мг/л, табл. 39.

При исчерпывании за два последовательных контакта новой порцией экстрагента остаточная концентрация скандия в рафинате экстракции снизилась до 0,14 мг/л, табл. 40.

Таблица 39

Экстракция Sc из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС смесью 0,2 М Д2ЭГФК–0,2 М сульфат ТОА в толуоле (насыщение).

$C_{Sc\text{ исх.}} = 8,2$ мг/л, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,6$ М, О:В=1:5, $\tau_{\text{к.}} = 10$ мин., $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

№ контакта	$C_{Sc\text{ в.р.}}$, мг/л	$C_{Sc\text{ о.р.}}$, мг/л	$\Sigma C_{Sc\text{ о.р.}}$, мг/л
1	0,33	39,4	39
2	0,90	36,5	75,5
3	1,00	36,0	115,5
4	0,98	36,1	147,6
5	0,97	36,2	183,8

Таблица 40

Экстракция Sc из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС смесью 0,2 М Д2ЭГФК–0,2 М сульфат ТОА в толуоле (исчерпывание).

$C_{Sc\text{ исх.}} = 0,97$ мг/л, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,6$ М, О:В=1:5, $\tau_{\text{к.}} = 10$ мин., $t = 20 \pm 5^\circ\text{C}$.

№ контакта	$C_{Sc\text{ в.р.}}$, мг/л	$C_{Sc\text{ о.р.}}$, мг/л	$\Sigma C_{Sc\text{ о.р.}}$, мг/л
1	0,33	3,2	3,2
2	0,14	0,95	4,15

В случае экстракции скандия смесью 0,5 М Д2ЭГФК – 0,5 М сульфат ТОА в толуоле при тех же условиях за 5 последовательных контактов содержание скандия

в органической фазе составило 187,3 мг/л, при этом остаточная концентрация скандия в рафинате после пятого контакта - 0,77 мг/л, табл. 41.

Таким образом, с увеличением концентрации экстрагентов с 0,2 М до 0,5 М за 5 контактов насыщения прирост концентрации Sc в органической фазе составил всего 4 мг/л, а остаточная концентрация скандия в рафинате снизилась с 0,97 мг/л до 0,77 мг/л.

Таблица 41

Экстракция Sc из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС смесью 0,5 М Д2ЭГФК–0,5 М сульфат ТОА в толуоле (насыщение).

$C_{Sc\text{ исх.}} = 8,2$ мг/л, $C(H_2SO_4) = 2,6$ М, О:В=1:5, $\tau_K = 10$ мин., $t = 20 \pm 5^\circ C$.

№ контакта	$C_{Sc\text{ в.р.}}$, мг/л	$C_{Sc\text{ о.р.}}$, мг/л	$\Sigma C_{Sc\text{ о.р.}}$, мг/л
1	0,65	37,75	37,7
2	0,64	37,8	75,5
3	0,61	37,95	112,8
4	0,73	37,35	150,2
5	0,77	37,15	187,3

Для оптимизации процесса экстракционного концентрирования и полноты извлечения скандия из растворов сернокислотного выщелачивания, проводили моделирование противоточного каскада. Операционная схема каскада приведена на рис. 28.

Данные, представленные в табл. 42, показывают, что при противоточной экстракции на 3-х ступенях остаточная концентрация скандия в водной фазе на выходе из 3-й ступени (поз. 9 на схеме) составила 2,5 мг/л, что соответствует степени извлечения равной 70 %.

Извлечение Sc из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС на 3-х ступенчатом противоточном каскадесмесью 0,2 М Д2ЭГФК–0,2 М сульфат ТОА в толуоле. $C_{Sc \text{ исх.}} = 8,2 \text{ мг/л}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=2,6 \text{ М}$, $\text{O:B}=1:5$, $\tau_{\text{к}}=10 \text{ мин.}$, $t=20\pm 2^\circ\text{C}$.

ШИФР рафината на схеме	В3	В6	В9	В11	В12
$C_{Sc \text{ в.р.}}$, мг/л	2,5	2,7	2,5	0,5	3,3

Суммарный коэффициент распределения на 3-х ступенях составил 35, что подтверждает довольно высокую экстракционную способность смеси 0,2 М Д2ЭГФК-0,2 М сульфат ТОА по отношению к скандию.

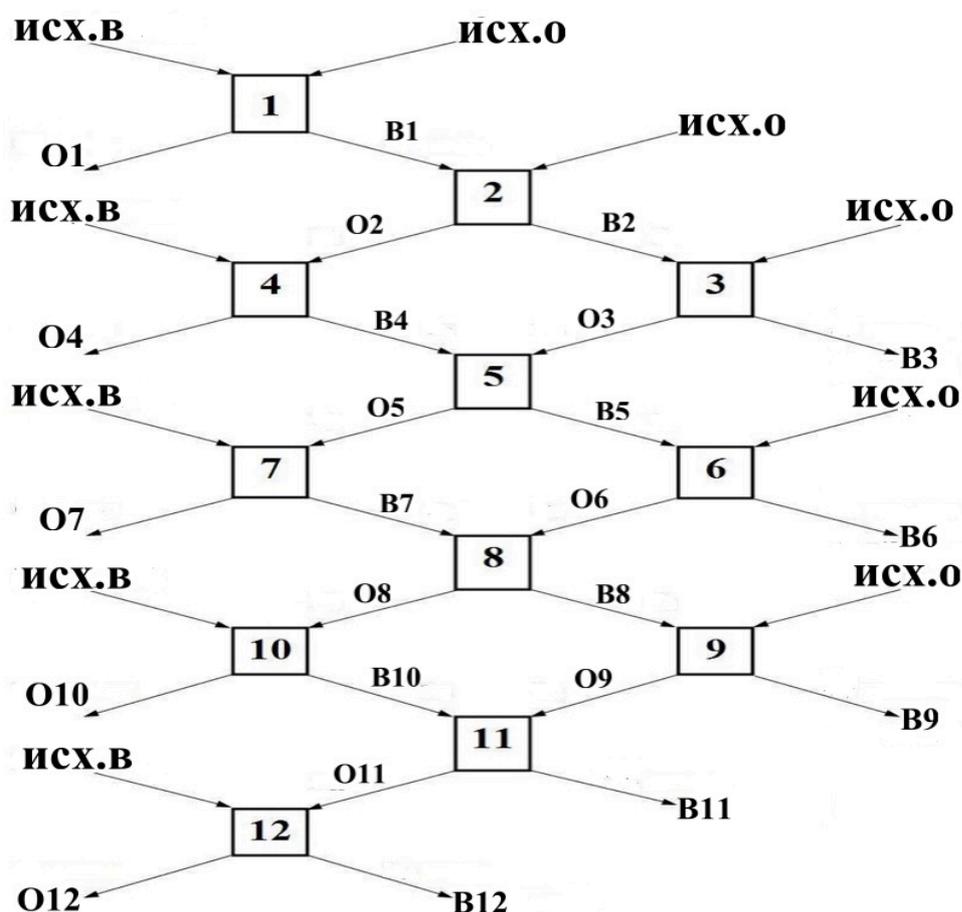


Рис. 18. Операционная схема 3-х ступенчатого противоточного каскада для извлечения скандия из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС смесью 0,2 М Д2ЭГФК–0,2 М сульфат ТОА в толуоле.

$C_{Sc \text{ исх.}} = 8,2 \text{ мг/л}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=2,6 \text{ М}$, $\text{O:B}=1:5$, $\tau_{\text{к}}=10 \text{ мин.}$, $t=20\pm 2^\circ\text{C}$.

Таким образом, при исследовании экстракции скандия толуольными смесями Д2ЭГФК–сульфат ТОА установлено, что степень насыщения равная 185-190 мг/л достигается за 5 ступеней при экстракции смесью 0,2 М Д2ЭГФК–0,2 М сульфат ТОА в толуоле. Полученные результаты несколько ниже, чем при экстракции смесью 0,4 М Д2ЭГФК–0,4 М сульфат МТАА в толуоле, однако вполне сопоставимы с экстракцией этой смесью.

4.3. Экстракция скандия смесью Д2ЭГФК – сульфат МТАА - ТБФ из растворов сернокислотного выщелачивания отходов ММС

В настоящей работе также была изучена экстракция скандия из сернокислых растворов выщелачивания 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.

Так, при экстракции скандия смесью 0,5 М Д2ЭГФК–0,5 М сульфат МТАА–0,5 М ТБФ в толуоле из сернокислого раствора с содержанием металла 8,2 мг/л, за 5 последовательных контактов при О:В=1:5 содержание скандия в органической фазе составило 201,5 мг/л, при этом остаточная концентрация скандия в рафинате экстракции после пятого контакта составила 0,19 мг/л (табл. 43).

Таблица 43

Экстракция Sc из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС смесью 0,5 М Д2ЭГФК–0,5 М сульфат МТАА–0,5 М ТБФ в толуоле (насыщение).

$C_{Sc\text{ исх.}} = 8,2$ мг/л, $C(H_2SO_4) = 2,6$ М, О:В=1:5, $\tau_{к.} = 10$ мин., $t = 20 \pm 5^\circ C$.

№ контакта	$C_{Sc\text{ в.р.}}$, мг/л	$C_{Sc\text{ о.р.}}$, мг/л	$\Sigma C_{Sc\text{ о.р.}}$, мг/л
1	0,06	40,7	41
2	0,14	40,3	81
3	0,16	40,2	121
4	0,15	40,3	162
5	0,19	40,1	202

При исчерпывании за три последовательных контакта новой порцией экстрагента остаточная концентрация скандия в рафинате экстракции снизилась до 0,05 мг/л (табл. 44).

Таблица 44

Экстракция Sc из сернокислых растворов выщелачивания отходов ММС смесью 0,5 М Д2ЭГФК–0,5 М сульфат МТАА–0,5 М ТБФ в толуоле (исчерпывание).

$C_{Sc\text{ исх.}} = 8,2$ мг/л, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,6$ М, О:В=1:5, $\tau_{\text{к.}} = 10$ мин., $t = 20 \pm 5^\circ\text{C}$.

№ контакта	$C_{Sc\text{ в.р.}}$, мг/л	$C_{Sc\text{ о.р.}}$, мг/л
1	0,05	40,75
2	0,04	40,80
3	0,05	40,75

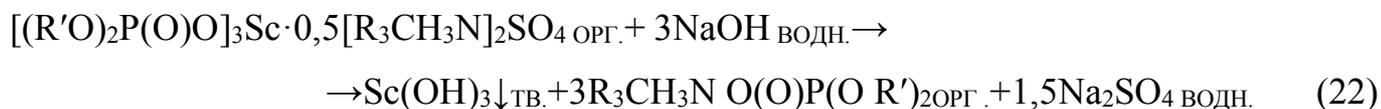
Рассмотренные в настоящей работе экстракционные смеси для извлечения скандия позволяют достаточно полно его извлекать из сернокислых растворов сложного солевого состава. При этом наиболее эффективной экстракционной смесью является бинарный экстрагент 0,4 М Д2ЭГФК – 0,4 М сульфат МТАА в толуоле.

4.4. Твердофазная карбонатно-щелочная реэкстракция скандия из насыщенных экстрактов с получением ЧСК

Твердофазную реэкстракцию скандия из сернокислых экстрактов было предложено проводить водными растворами карбоната натрия с добавкой гидроксида натрия для полноты осаждения скандия в ЧСК. С учетом того, что насыщенная органическая фаза содержала значительные количества соэкстрагированной серной кислоты, которая при взаимодействии с карбонатом натрия приводила к устойчивому пенообразованию за счет выделения углекислого газа, перед реэкстракцией проводили 3 последовательные промывки при О:В=1:1 органической фазы от серной кислоты дистиллированной водой при температуре 30-40°C. Концентрация скандия в промывных водах первого контакта достигала – 0,005 мг/л, второго и третьего контактов – менее 0,001 мг/л. Концентрация серной

кислоты в первой промывной воде достигала 0,8–0,9 М, во 2 промывной воде ~ 0,4 М, в 3 промывной воде – 0,05 М.

Уравнение твердофазной реэкстракции скандия из бинарной смеси экстрагентов Д2ЭГФК + сульфат МТАА может быть записано следующим образом:



При реэкстракции скандия из насыщенных экстрактов водными растворами Na_2CO_3 наблюдается неполнота осаждения вследствие образования растворимых карбонатных анионных комплексов состава $[Sc(CO_3)_n]^{(2n-3)-}$ [73, 74]. При добавлении небольшого избытка $NaOH$ в карбонатный раствор часть карбонатных комплексов разрушается с образованием нерастворимых гидроксида скандия и оксикарбонатов состава $Sc(OH)CO_3$, $Sc_2O(CO_3)_2$. В результате растворимость скандия в карбонатно-щелочных растворах уменьшается, и он переходит в образующийся осадок.

В этой связи твердофазную реэкстракцию проводили за два последовательных контакта с 12 % водным раствором Na_2CO_3 + 1 % $NaOH$ при О:В=2:1. Время контакта составляло 10 мин. Состав реэкстрагирующего раствора был выбран на основании предварительных исследований реэкстракции скандия и данных, представленных в литературе [140]. При использовании указанной смеси степень реэкстракции скандия составила ~95 %, а степень осаждения в ЧСК ~96 %. Были получены легкофильтруемые осадки, по-видимому, за счет образования более хорошо кристаллизующихся карбонатных соединений скандия, что упрощало последующую переработку маточников реэкстракции.

Органическую и водную фазы разделяли на центрифуге при 1000 об/мин. 10 мин., затем органическую фазу декантировали из центрифужного стакана, а водную фазу с осадком отправляли на фильтрацию с целью отделения осадка. Осадки после первого и второго контакта объединяли, промывали горячей водой 70–80°C 3–4 раза при соотношении Т:Ж=1:5–6, затем осадок ЧСК сушили, измельчали, взвешивали и анализировали на содержание скандия и других металлов. Содержание скандия в ЧСК составляло от 2 до 8 % в зависимости от содержания

металла в органическом экстракте. Полученный ЧСК представлял собой порошок желто-коричневого цвета, рис. 19.



Рис. 19. Внешний вид порошка ЧСК.

Составы ЧСК по основным примесям представлены в табл. 45 и 46. При реэкстракции Sc из экстрактов, содержащих 100 мгSc/л, был получен 3,8 % (по Sc) ЧСК, табл. 45.

Таблица 45

Состав ЧСК, полученного из органического экстракта, содержащего 100 мг Sc/л

Элемент	Sc	SiO ₂	Ti	Fe	Al	Mg	Ca	V
Содержание, %	3,80	16,8	1,40	20,8	0,085	0,36	1,10	0,042

В то же время при реэкстракции Sc из более концентрированного экстракта (350 мгSc/л), при прочих равных условиях был получен ЧСК с содержанием Sc – 7,7 %, табл. 46.

Таблица 46

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

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

Таким образом, для получения концентрированного по скандию ЧСК необходимо на стадии экстракции добиваться максимального насыщения по

целевому компоненту – скандию. Именно с этой целью была разработана достаточно многоступенчатая схема насыщения экстрагента скандием, описанная в предыдущем разделе. С другой стороны, применение на стадии рекстракции карбонатно-щелочных растворов позволило получать хорошо фильтруемые осадки оксикарбоната скандия и добиваться полноты рекстракции за один – два контакта органической фазы с рекстрагирующим раствором.

5. Переработка кеков, образующихся после сернокислотного выщелачивания скандия из отходов ММС

5.1. Отмывка кеков от сульфата кальция

Отмывку кеков сернокислотного выщелачивания проводили с целью отделения кремниевой части кека (представляющую собой смесь неразложившегося диоксида кремния и диоксида кремния) от гипса. При проведении исследований отмывку кеков от гипсовой составляющей осуществляли как горячей дистиллированной водой, так и 1-5 % водными растворами соляной или серной кислот.

Степень отмывки кеков от гипса определяли по содержанию кальция и магния как в промывных водах (комплексометрическим титрованием), так и в отмытом кеке.

Для перемешивания кека в водной фазе использовали обычную механическую мешалку, а также проводили обработку пульпы ультразвуком (УЗ) на проточном аппарате Булава-П модель УЗАП-3/22-ОП. Применение ультразвука высокой интенсивности способствует ускорению процессов растворения твердых веществ, уменьшению доли нерастворенного осадка. Ультразвуковое растворение веществ в большинстве случаев протекает без применения специальных растворителей. Под действием кавитации, акустических течений, звукового давления и т.д. на поверхности частицы вещества образуется значительно более тонкий диффузионный граничный слой, чем при естественной или вынужденной конвекции. Вследствие этого интенсифицируются массообменные процессы. Нарушение граничного диффузионного слоя в поле мощных ультразвуковых

колебаний приводит к увеличению градиента концентрации реагирующих веществ на границе раздела фаз и, следовательно, к росту скорости диффузии, что, в конечном счете, определяет скорость выщелачивания целевого компонента. Подбирая параметры звукового поля, физико-химические свойства жидкости, внешние факторы (давление, температуру), можно в широких пределах управлять процессом растворения, оптимизируя его применительно к типу системы.

На начальном этапе исследований соотношение фаз Т:Ж при отмывке составляло 1:5 (т.е. на 100 г воздушно-сухого кека использовали 500 мл промывного раствора). Условия отмывки кремниевой части от гипса при переработке кека сернокислотного выщелачивания были следующие: 1-я ступень – отмывка от гипса – 5 мин. УЗ обработки (масса кека - 100 г, объем горячей воды – 500 мл); 2-я и последующие ступени – отмывка от гипса – 5 мин. УЗ обработки (остаток кека, объем горячей воды – 500 мл). Температура горячей воды составляла 80-90°C.

В табл. 47 представлены данные по содержанию сульфата кальция в отмытом кеке, рассчитанные на основе комплексометрического титрования горячих промывных растворов. Можно видеть, что отмывка от кальция кремниевой части остатка происходит только на первых семи ступенях. Дальнейшая обработка не приводит к снижению содержания сульфата кальция, которое остается на уровне 0,1 г CaSO₄/г остатка.

Таблица 47

Результаты отмывки гипса от кремниевой основы кеков сернокислотного выщелачивания ММС

№ ступени отмывки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание CaSO ₄ (г/г кека)	0,98	0,65	0,49	0,46	0,39	0,29	0,23	0,10	0,10

Высушенный на воздухе при 100°C остаток после 10-й ступени отмывки анализировали методом РФА. Рентгенограмма кека, представленная на рис. 20, показала наличие диопсида ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) – как основного компонента и небольшую примесь моногидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кроме того, на рентгенограмме видно, что в твердом образце присутствует рентгеноаморфная фаза (уширенный пик), по-видимому относящаяся к диоксиду кремния. Данные РФА подтвердили неполноту отмывки кремниевой части от гипса.

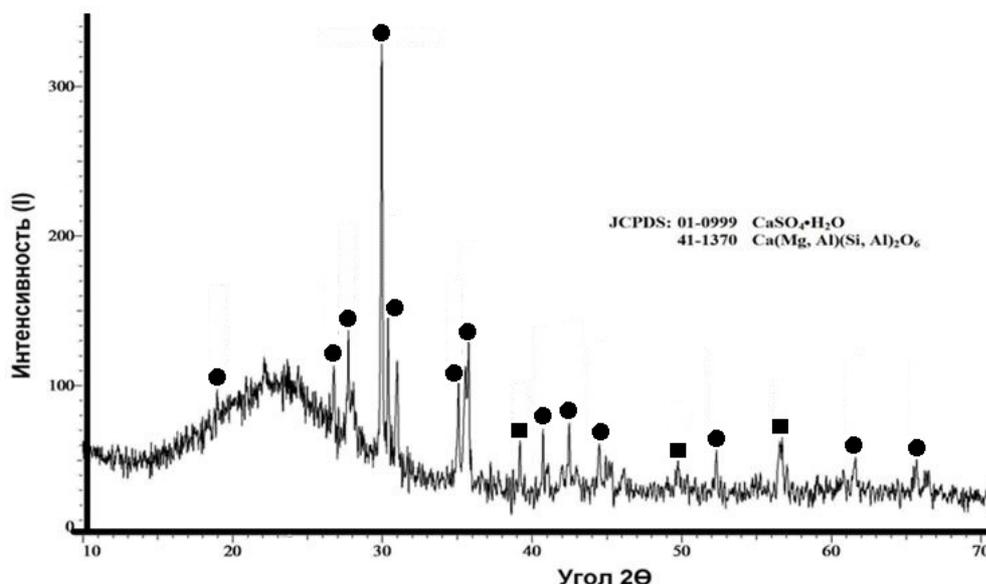


Рис.20. Рентгенограмма «тяжелой» кремниевой фракции кека сернокислотного выщелачивания после отмывки дистиллированной водой.

● - фаза $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$, № карты 41-1370 JCPDS;

■ - фаза $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, № карты 01-0999 JCPDS;

После отделения большей части гипсовой составляющей проводили отмывку оставшегося остатка водным раствором соляной кислоты для перевода в водный раствор титана, алюминия и железа в виде растворимых хлоридов.

Условия отмывки кремниевого остатка от примесей были следующими:

1-4 стадия: вода, температура 50°C, 5 минут УЗ обработки; 5 и 6 стадия: 5% водный раствор HCl , температура 50°C, 10 минут УЗ обработки; 7-10 стадия: вода, температура 50°C, 2 минуты УЗ обработки.

После 10 отмывки промывной раствор декантировали, твердый остаток отфильтровали на воронке Бюхнера и высушивали при 100°C. Суммарное количество кремниевого остатка из 300 г воздушно-сухого кека, составило 36 г (12 %).

По результатам РФА твердый остаток соответствует диопсиду (карточка в кристаллографической базе JCPDS № 71-1067) с примесью кварца SiO₂ (карточка в кристаллографической базе JCPDS № 85-0865).

Суммарное количество выделенного гипса из 300 г воздушно-сухого кека составило 210 г (~70 %). По результатам РФА выделенная твердая фаза соответствует формуле CaSO₄·0,5H₂O (карточка в кристаллографической базе JCPDS - № 83-0439). В табл. 47 представлены результаты анализа кремниевого остатка и гипса на содержание основных компонентов.

Таблица 48

Содержание основных компонентов в кремниевом остатке и гипсе после водной отмывки кеков выщелачивания скандия, в %

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

Как видно из представленных в табл. 48 данных, кремниевый остаток в своей основе содержит до 80 % кремния в пересчете на SiO₂ в виде диопсида и кварца. В ходе промывки кеков наблюдается полная отмывка кремниевого остатка от алюминия, не входящего в состав диопсида, а также достаточно полная отмывка от титана и железа. Кальций и магний, присутствующие в пробе кремниевого остатка в соизмеримых количествах, входят в состав диопсида и не выщелачиваются соляной кислотой.

В гипсе содержится до 14,7 % кальция и только 0,9 % магния. В пересчете на CaSO₄·0,5H₂O (по результатам РФА) его содержание составляет 55 %.

В промывных растворах во времени протекает процесс вторичного осадкообразования. Белый осадок, выпадающий в процессе охлаждения и длительного стояния промывных вод, был высушен, а затем сделан его рентгенофазовый анализ, рис. 21, который показал наличие только одной фазы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

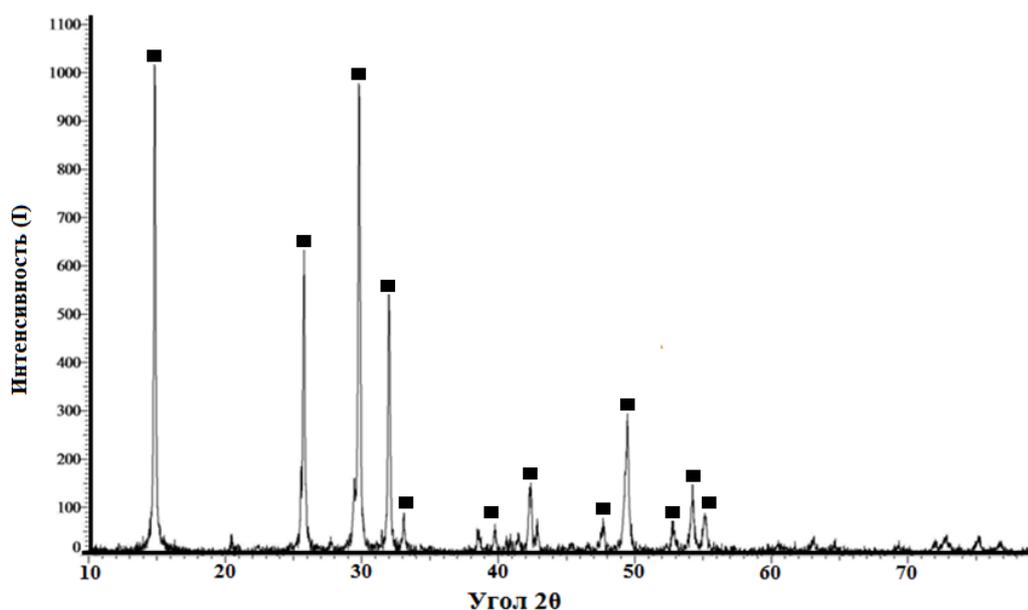


Рис.21. Рентгенограмма вторичного осадка после отмывки кека сернокислотного выщелачивания дистиллированной водой.

■ - фаза $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, № карты 01-0999 JCPDS;

Таким образом, при охлаждении промывного раствора происходит частичное выделение чистого сульфата кальция, после отделения которого последний может быть направлен в цикл на отмывку свежих партий кеков.

Анализ отмывтой гипсовой части методом РФА, показал, что в твердой фазе, наряду с полугидратом сульфата кальция присутствует как примесь кремниевая часть, представленная диоксидом и кварцем.

Таким образом, полной отмывки кремниевого остатка от гипса при использовании в качестве промывного раствора воды и 1-5 % раствора соляной кислоты не достигается, как не удастся и достаточно полно выделить чистый

сульфат кальция. По-видимому, это связано с наличием очень мелких частиц диоксида и кварца, которые при отмывке распределяются в гипс.

Для предотвращения гидролиза соединений железа в водном растворе с образованием его окрашенных продуктов и ухудшения цветности гипса, в растворы добавляли серную кислоту, в присутствии которой происходит растворение сульфата железа в промывном растворе.

Для более эффективной отмывки кеков сернокислотного выщелачивания, использовали 1-5 % водные растворы серной кислоты, табл. 49. Для двух образцов кеков, полученных при разных условиях сернокислотного выщелачивания отходов ММС, наблюдаются идентичные результаты по отмывке в водных растворах серной кислоты.

Таблица 49

Результаты отмывки кеков от гипса 5 % раствором H_2SO_4 .

№ ступени отмывки	C(CaSO ₄), г/л	V _{ФИЛЬТРАТА} , МЛ
Кек № 1		
1	0,6	385
2	0,5	485
3	0,5	500
4	0,4	450
5	0,5	487
Кек № 2		
1	0,7	382
2	0,6	443
3	0,5	462
4	0,5	450
5	0,4	460

После проведения 5-ти ступеней отмывки, масса кремниевой части для первого кека составила - 21,77 г, а для второго кека - 66,36 г.

В табл. 50 представлены данные по содержанию скандия и других основных компонентов в кремниевой и гипсовой составляющих после отмывки растворами серной кислоты. Содержание скандия в исходном образце кека составляло 0,0047 %.

Таблица 50

Содержание основных компонентов в кремниевом остатке и гипса после сернокислотной отмывки кеков выщелачивания скандия, %.

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

Как видно из данных табл. 50, в кремниевом остатке содержится до 98 % кремния в пересчете на SiO₂, в то время как в гипсе содержание кальция в пересчете на полугидрат CaSO₄·0,5H₂O, составляет 65 %.

Рассмотренные данные по процессам переработки кеков сернокислотного выщелачивания отходов ММС позволяют определить условия, в которых происходит достаточно эффективное выделение сульфата кальция и кремниевой составляющей. Такими условиями были выбраны: 5 ступеней 5 % водным раствором серной кислоты при Т:Ж=1:2 при комнатной температуре.

6. Щелочная переработка отходов ММС

Трудность переработки отходов ММС заключается в том, что основное количество скандия сосредоточено в прочной силикатной матрице диопсида, представляющей собой полиалюмосиликат кальция и магния, которая с большим трудом поддается вскрытию традиционными гидрометаллургическими методами, например, при выщелачивании растворами серной кислоты.

В качестве одного из способов разрушения кристаллической решетки диопсида может быть предложена стадия обескремнивания в концентрированных растворах гидроксида натрия. Для более полного и эффективного разрушения

минеральной матрицы перед стадией щелочной обработки можно проводить механоактивацию отходов ММС с привлечением промышленных высокопроизводительных механоактиваторов. Кроме того, для интенсификации обработки ММС растворами щелочи может быть предложена ультразвуковая обработка пульпы.

При таком подходе силикатная матрица минерала должна разрушаться (растворяться), в результате чего кремний должен переходить в щелочной раствор в виде растворимых силикатных соединений, например, Na_2SiO_3 . Скандий же в виде нерастворимого $\text{Sc}(\text{OH})_3$ должен оставаться в нерастворимом остатке, который затем может быть переработан традиционным серноокислотным способом.

В результате щелочного обескремнивания должно протекать концентрирование скандия в твердой нерастворимой фазе, объем которой, по сравнению с исходным объемом отходов ММС, существенно ниже. Щелочные кремнийсодержащие растворы переработки отхода могут быть использованы для получения товарных продуктов на основе кремния. Следует отметить, что при реализации щелочного способа обработки отходов ММС возможна и переработка всей массы отхода, что в первую очередь позволит улучшить экологическую обстановку, связанную с рекультивацией земель в регионах размещения данных отходов. В настоящее время в научной литературе не найдено работ, связанных с привлечением щелочных методов к переработке отходов ММС.

Для реализации описанного щелочного метода переработки отходов ММС были проведены предварительные исследования по щелочному вскрытию диоксидной матрицы отходов ММС водными растворами гидроксида натрия при температурах, близких к температуре кипения таких растворов. Об эффективности щелочного обескремнивания судили по величинам достигаемых степеней извлечения кремния в выщелачивающий раствор.

6.1. Выщелачивание кремния из образцов отходов ММС водными растворами NaOH

Щелочную обработку отходов ММС проводили в полипропиленовой или фторопластовой посуде при температурах до 85°C и в нержавеющей аппарате при температурах выше 95°C. Предварительные эксперименты выщелачивания кремния из образца отходов ММС I 16-25 (далее в тексте ММС I) и его различных фракций, показали низкую эффективность процесса.

Так, при выщелачивании кремния из ММС I при температуре 85°C, 1-10 М водными растворами NaOH при соотношении Т:Ж=1:10, степень извлечения кремния в щелочной раствор не превышала 1 % даже в случае 10 М NaOH. При этом максимальная концентрация кремния была достигнута за 90 мин. проведения процесса, рис. 22.

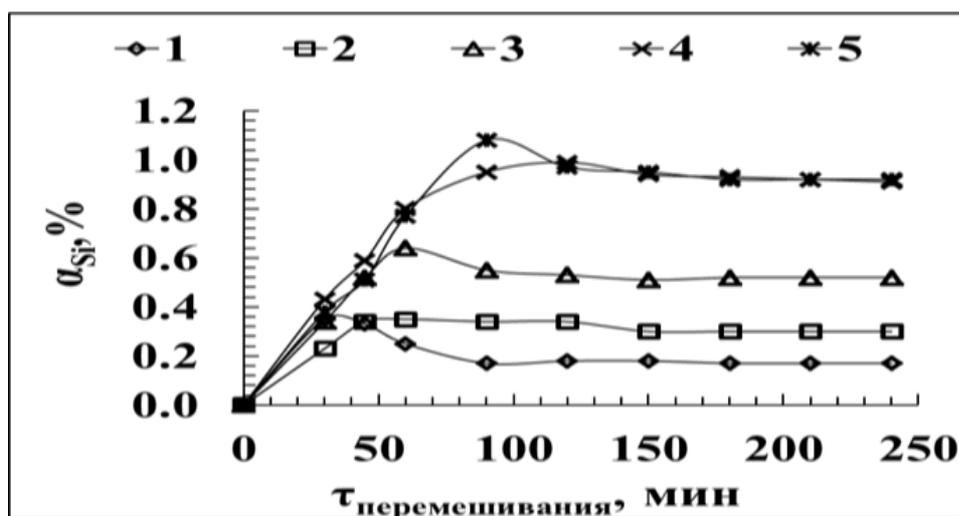


Рис. 22. Кинетические кривые выщелачивания кремния из образца ММС I растворами NaOH, $t=85^\circ\text{C}$, Т:Ж=1:10. 1 – 1,0 М NaOH; 2 – 2,0 М NaOH; 3 – 5,0 М NaOH; 4 – 7,0 М NaOH; 5 – 10,0 М NaOH.

При дальнейшем перемешивании концентрация кремния медленно снижалась. Содержание скандия в щелочном растворе после 90 мин., составило 0,007 мг/л, что соответствовало степени извлечения, равной 0,9 %.

Снижение концентрации кремния в щелочном растворе связано с процессами вторичного осадкообразования, поскольку при выщелачивании в раствор помимо кремния переходит алюминий, который, по-видимому, связывает кремний в

нерастворимый в щелочных средах гидроалюмосиликат натрия состава $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [141]. При этом установлено, что гидроалюмосиликаты щелочных металлов, устойчивые в щелочной среде, легко разлагаются в слабых растворах кислот даже при низких температурах с переводом алюминия и щелочных металлов в раствор в виде соответствующих солей, а кремния в осадок. Тип кислоты не имеет значения. Кислота должна быть достаточно сильной, чтобы образовалась устойчивая соль с амфотерной гидроокисью алюминия [141].

Увеличение соотношения Т:Ж в пользу твердой фазы с 1:10 до 1:5 при прочих равных условиях приводит к снижению степени извлечения кремния в раствор, рис. 23.

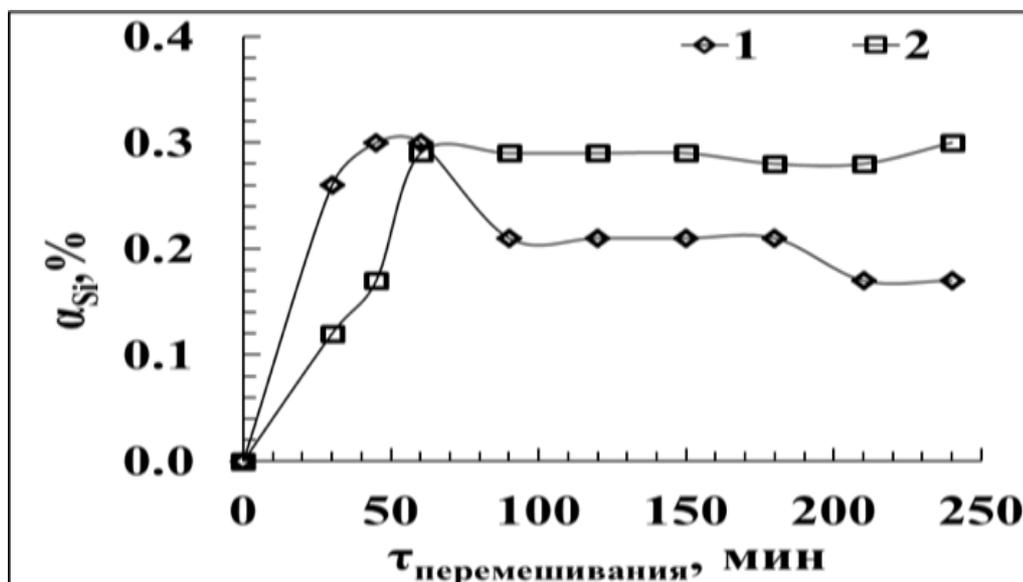


Рис. 23. Кинетическая кривая выщелачивания кремния из образца ММС I растворами NaOH, $t=85^\circ\text{C}$, Т:Ж=1:5.

1 – 1,0 М NaOH; 2 – 5,0 М NaOH.

При 2-х стадийном выщелачивании кремния из фракций ММС I с различным гранулометрическим составом было установлено, что степень извлечения кремния в щелочной раствор незначительно повышается с уменьшением размера частиц твердой фазы, рис. 24, 25.

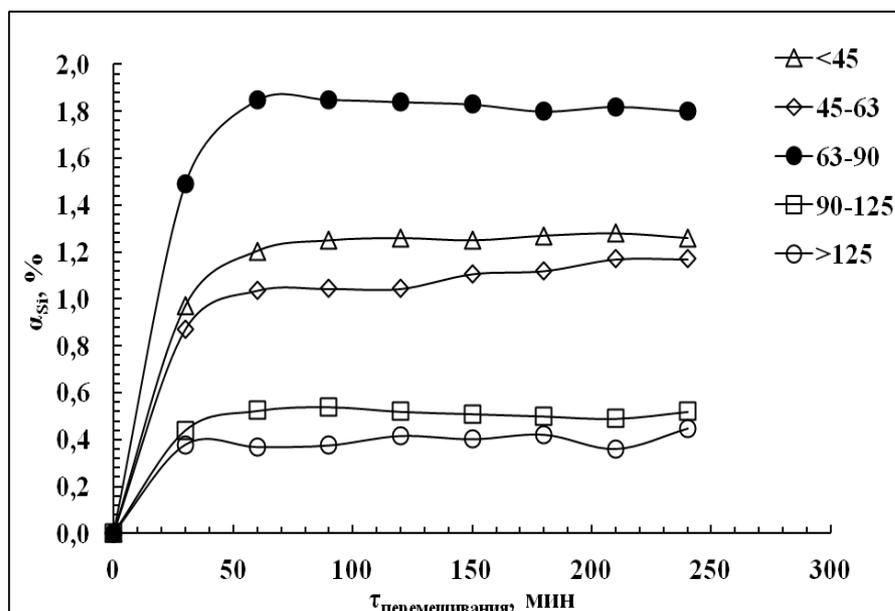


Рис. 24. Кинетические кривые 1-й стадии выщелачивания кремния из различных фракции образца MMC I 7,0 М NaOH, t=85°C, T:Ж=1:10

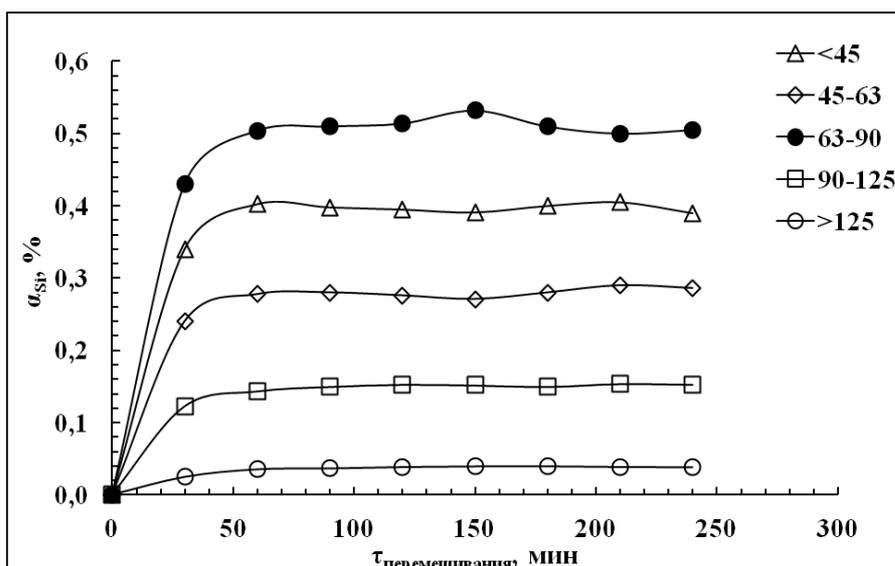


Рис.25. Кинетические кривые 2-й стадии выщелачивания кремния из различных фракции образца MMC I 7,0 М NaOH, t=85°C, T:Ж=1:10

Максимальная суммарная величина степени извлечения кремния в щелочной раствор за 2 ступени для фракции MMC I размером 63-90 мкм составила ~ 2,5 %, что указывает на низкую растворимость диоксида в указанных выше условиях.

6.2. Выщелачивание кремния из механоактивированных образцов отходов

ММС водными растворами NaOH

Для повышения степени перевода кремния в раствор было предложено проводить механообработку образцов перед выщелачиванием. Кроме того, для более эффективного разрушения силикатной основы диопсида механообработку исходных отходов ММС можно проводить в присутствии твердых гидроксидов (например, NaOH и/или Mg(OH)₂). При этом в результате протекания превращений в твердых фазах силикатная основа должна разрушаться (деполимеризоваться), а кремний переходить в растворимый силикат натрия – Na₂SiO₃.

В соответствии с данными табл. 51 в составе ММС I содержится 49,9 % кремния (в пересчете на SiO₂), что соответствует содержанию 499 кг/т ММС I.

Таблица 51

Содержание основных компонентов в отходах ММС

№ п.п	Соединение	Содержание в ММС, %	Содержание в ММС, кг/т	Содержание в ММС, г/т
1	Fe	7,90	79,0	79000
2	V ₂ O ₅	0,06	0,6	600
3	TiO ₂	0,96	9,6	9600
4	SiO ₂	49,9	499,0	499000
5	Al ₂ O ₃	4,10	41,0	41000
6	CaO	15,8	158,0	158000
7	MgO	8,70	87,0	87000
8	MnO	0,16	1,6	1600
9	S	0,01	0,1	100
10	P	0,04	0,4	400
11	ппп	1,70	17,0	17000
12	Sc ₂ O ₃	0,01	100,0	100

При стехиометрическом количестве на реакцию образования силиката натрия расход твердой щелочи NaOH составит 598,7 кг/т ММС I или 59,87 % от исходной массы отхода.

Для оптимизации расхода достаточно дорогостоящего щелочного реагента необходимо изучить влияние добавок твердой щелочи на стадии механообработки в количествах гораздо ниже стехиометрического: 1 % (от общей массы ММС на загрузку в активатор), 5 %, 10 %.

Химия процесса перевода минералов в составе отходов ММС в растворимые формы (кремний на примере кварца) в случае использования твердого NaOH при механообработке может быть описана следующими уравнениями:



Указанные выше реакции протекают при повышенных температурах. Известно, что при механообработке минерального сырья в точках соударения мелющих тел температура может достигать тысяч градусов.

Следует также учитывать, что диопсид более упорное сырье по сравнению с оксидом кремния, который достаточно хорошо растворим в растворах щелочей. Образование силиката натрия в ходе механообработки в присутствии NaOH, служит подтверждением разрушения полимерной силикатной матрицы диопсида.

Механообработку образцов ММС I проводили в центробежной мельнице периодического действия марки МПП-2-1 и на центробежно-эллиптической шаровой мельнице марки Активатор-500. Кроме того, образцы ММС I активировали на лабораторной планетарной мельнице марки Pulverisette 5 и АГО-2У.

Механообработку проводили в течение 10 и 30 мин. при диаметре мелющих тел 9 мм и 15 мм. При механообработке в присутствии NaOH и H₂O в образец ММС I необходимое количество вещества добавляли непосредственно перед механообработкой.

На рис. 26 приведены кинетические кривые выщелачивания кремния из механоактивированных образцов ММС I при различных добавках твердого гидроксида натрия и для различных типов активаторов.

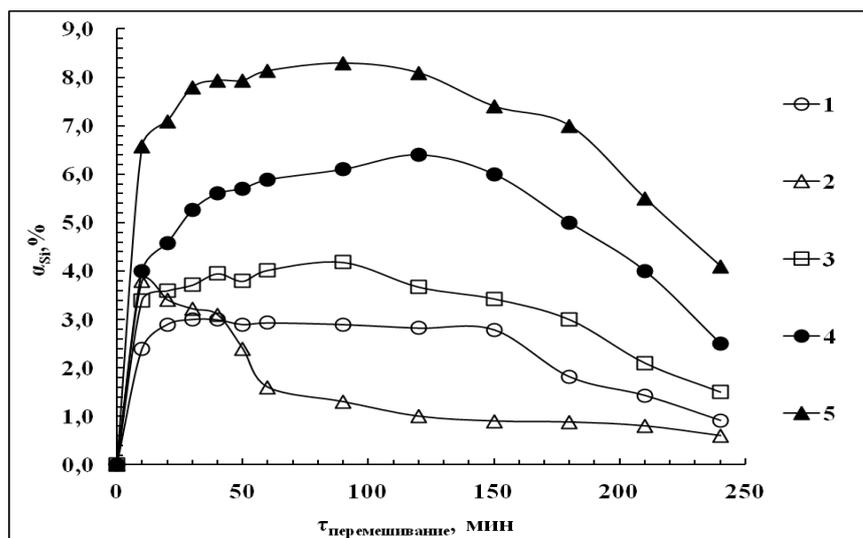


Рис. 26. Кинетические кривые выщелачивания кремния из механоактивированных образцов ММС I 7,0 М NaOH, $t=85^{\circ}\text{C}$, Т:Ж=1:10.

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.

Как и следовало ожидать, предварительная механообработка отходов ММС в присутствии твердой щелочи приводит к повышению степени выщелачивания кремния в раствор ~ до 8-12 %. Кинетические кривые для всех активированных образцов ММС I проходят через максимум. Снижение содержания кремния в щелочном растворе с ростом времени перемешивания пульпы связано, по-видимому, с разложением образующихся соединений кремния с образованием

малорастворимых форм, выпадающих в виде вторичных осадков, в том числе с образованием $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Максимальная степень извлечения кремния в щелочной раствор на кривых рис. 26 равная 8,3 %, наблюдается при выщелачивании образца ММС I, прошедшего механообработку на Pulverisette 5 в течение 30 мин. Следует отметить, что образец ММС I, обработанный на Pulverisette 5, подвергали выщелачиванию сразу после механообработки, в то время как образцы, обработанные на «МПП-2-1» выщелачивали по истечению продолжительного времени, прошедшего с момента механообработки.

Как видно из табл. 52, при щелочной обработке механоактивированного образца ММС I, в раствор наряду с кремнием переходят алюминий, титан, железо, ванадий, частично кальций и магний.

Таблица 52

Содержание компонентов в кеке после 1-й стадии щелочного обескремнивания механоактивированного образца ММС I

Компонент		Sc_2O_3	TiO_2	Fe	V_2O_5	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO
Содержание, %	1	0,012	0,96	7,9	0,06	4,1	49,9	15,8	8,7
	2	0,013	0,28	3,0	0,015	3,5	46,5	13,2	7,5
α , %		-	71	62	75	15	3,4	16	14

1 – образец ММС I; 2 – кек после щелочного обескремнивания образца ММС I.

В сводной табл. 53 приведены данные по выщелачиванию кремния из механообработанных при различных условиях образцов ММС I.

Таблица 53

Выщелачивание кремния из механоактивированных образцов ММС.

Условия выщелачивания: 7,0 М NaOH, $t=85^\circ\text{C}$, Т:Ж=1:10, $t_{\text{в.}}=90$ мин.

№ п.п.	Вид механообработки ММС	α_{Si} , %
1	10 мин., «МПП-2-1», $D_{\text{ш}}=9$ мм	2,9
2	30 мин., «МПП-2-1», $D_{\text{ш}}=9$ мм	10,0

3	10 мин., «МПП-2-1», $D_{ш}=9$ мм, 0,5% NaOH 30 мин	6,1
4	10 мин., «МПП-2-1», $D_{ш}=9$ мм 1,0% NaOH 10 мин	8,4
5	10 мин., «МПП-2-1», $D_{ш}=9$ мм 3,0 % NaOH 10 мин	12,0
6	10 мин., «МПП-2-1», $D_{ш}=15$ мм, 1,0 % NaOH	5,6
7	30 мин., «МПП-2-1», $D_{ш}=9$ мм, 3,0 % NaOH	14,5
8	30 мин., «МПП-2-1», $D_{ш}=9$ мм, 25,0 % NaOH 30 мин	17,0
9	30 мин., Pulverisette 5, $D_{ш}=9$ мм	10,3

На увеличение степени извлечения кремния в щелочной раствор оказывает влияние время механообработки. Увеличение диаметра стальных шаров на стадии механообработки не приводит к улучшению перевода кремния в раствор.

При двухстадийном выщелачивании кремния из образца ММС I, механоактивированного в присутствии 3,0 % NaOH (МПП-2-1), 7,0 М водным раствором NaOH при 85°C и Т:Ж=1:10, суммарная максимальная степень извлечения кремния (120 мин.) составила – 8,5 %, рис.27.

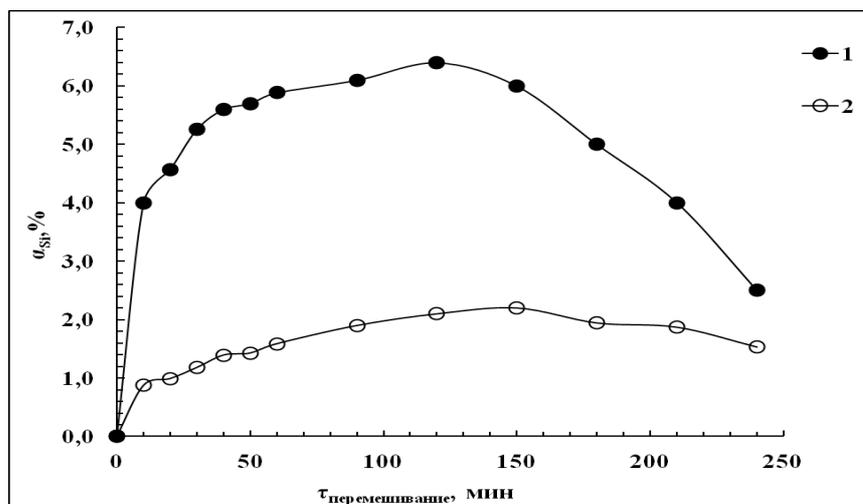


Рис.27. Кинетические кривые выщелачивания кремния из механоактивированного в присутствии 3,0 % NaOH образца ММС I 7,0М NaOH, $t=85^{\circ}\text{C}$, Т:Ж=1:10.

1 – 1-я стадия; 2 – 2-я стадия

При трехстадийном выщелачивании кремния из этого же образца при тех же условиях суммарная максимальная степень извлечения кремния (60 мин.) за 3 стадии составила – 18,3 %.

Максимально достигаемая степень извлечения кремния из образца ММС I, механоактивированного на Pulverisette 5 в присутствии 3,0 % щелочи, за две стадии выщелачивания 7,0 М водным раствором NaOH при 85°C и Т:Ж=1:10 составила – 15,1 %, а за 3 стадии - 18,3 %, что более чем в 6 раз выше по сравнению с выщелачиванием из неактивированного образца.

Алюминий при выщелачивании также частично переходит в щелочной раствор, рис. 28. Степень извлечения алюминия за 3 стадии выщелачивания составила – 25 %. Кинетическая кривая выщелачивания алюминия также проходит через максимум при времени порядка 90-100 мин, что подтверждает гипотезу о образовании нерастворимого в щелочном растворе гидроалюмосиликата натрия, выпадающего в виде вторичного осадка белого цвета.

Таким образом, проведенные эксперименты показали принципиальную возможность повышения степени выщелачивания кремния в щелочные растворы после механообработки диоксидной матрицы отходов ММС в присутствии твердого гидроксида натрия.

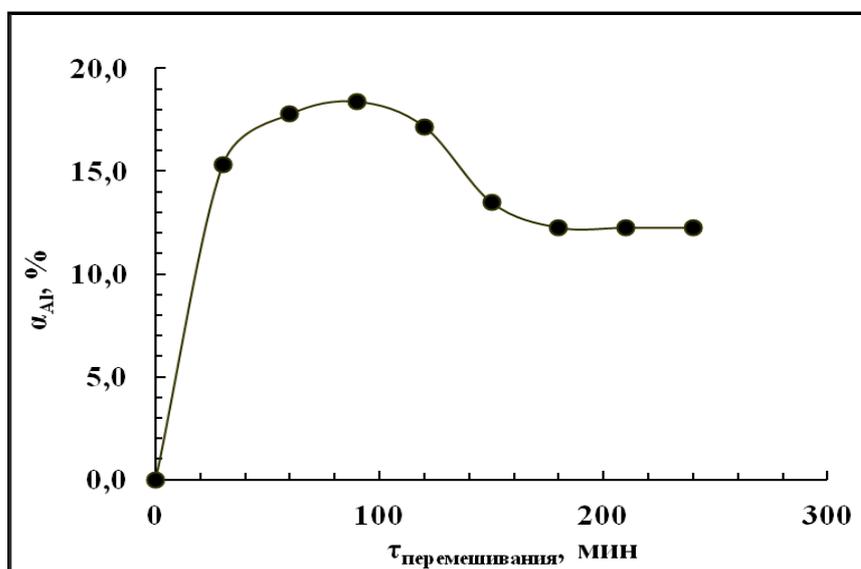


Рис.28. Кинетическая кривая 1-й ступени выщелачивания алюминия из механоактивированного ММС.

Условия: 7,0 М NaOH, $t=85^{\circ}\text{C}$, Т:Ж=1:10.

Однако полное извлечение кремния в раствор не происходит, что может быть связано с недостаточным расходом щелочи на стадии предварительной

механообработки. Снижение концентрации кремния в растворе во времени протекания процесса обусловлено переходом алюминия в раствор и образованием нерастворимых алюмосиликатов натрия.

6.3. Выщелачивание кремния из механоактивированных отходов ММС при ультразвуковой обработке пульпы

Для интенсификации медленных диффузионных процессов было предложено использовать ультразвуковое воздействие на пульпу. При выщелачивании лимитирующей стадией является переход вещества в раствор с поверхности твердых частиц, а в дальнейшем - внутренняя диффузия, скорость которой в основном и определяет скорость процесса. Сопротивление диффузии оказывают капиллярные каналы и поры, диффузионный слой, а также образующаяся в ряде случаев пленка нерастворимых соединений. Интенсивное УЗ перемешивание пульпы при выщелачивании уменьшает толщину диффузионного слоя, что приводит к увеличению скорости выщелачивания, так как толщина диффузионного слоя обратно пропорциональна корню квадратному из скорости относительного движения фаз. Под действием кавитации, акустических течений, звукового давления и др. нелинейных эффектов ультразвукового поля происходит уменьшение толщины диффузионного слоя, более существенное, чем в случае естественной или вынужденной конвекции. Вследствие этого интенсифицируются массообменные процессы. Нарушение граничного диффузионного слоя в поле мощных ультразвуковых колебаний приводит к увеличению градиента концентрации реагирующих веществ на границе раздела фаз и, следовательно, к росту скорости диффузии, что в конечном счете определяет скорость выщелачивания [142].

Кинетические кривые выщелачивания кремния из механоактивированного в течение 30 мин. на Pulverisette 5 образца отхода ММС I, рис. 29, при УЗ обработке пульпы, имеют максимум на 10 мин. Дальнейшая обработка щелочной пульпы приводит к падению концентрации кремния в растворе. Экстремальный характер кинетических кривых выщелачивания в случае использования для интенсификации

процесса УЗ более ярко выражен при выщелачивании концентрированными растворами NaOH, рис. 29. Также необходимо отметить, что при использовании УЗ время достижения максимального значения концентрации кремния в растворе существенно сокращается, что указывает на ультразвуковое ускорение как физических, так и химических процессов в исследуемой системе.

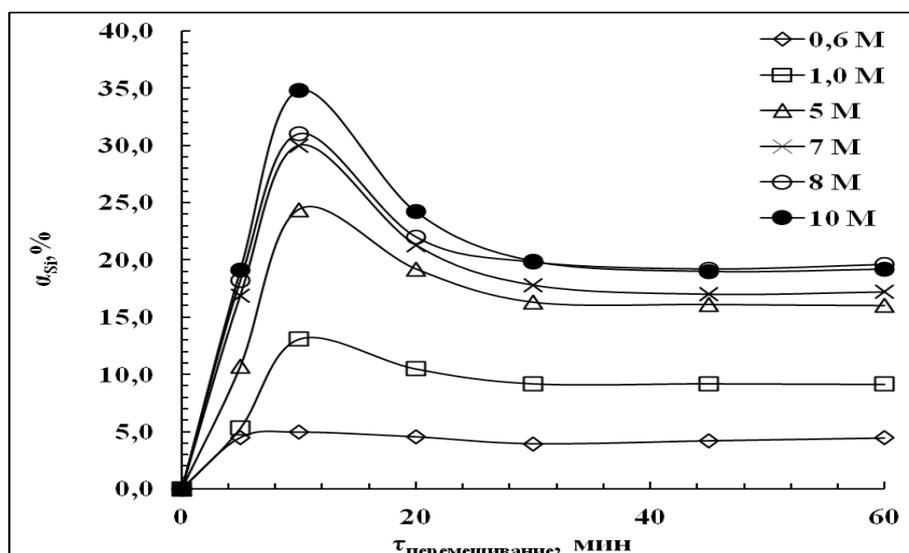


Рис. 29. Кинетические кривые выщелачивания кремния из механоактивированного в Pulverisette 5 образца ММС I 10 М NaOH, при $t=85^{\circ}\text{C}$, $T:Ж=1:5$ и УЗ обработке пульпы ($W=3$ кВт, $I=10$ Вт/см², $\nu=22$ кГц).

Максимальное значение степени извлечения кремния в раствор за 10 мин. обработки УЗ при выщелачивании 10 М NaOH составило – 34,8 %, а за 60 мин. ее величина снижается в 1,7 раза (до 20,7 %). Быстрое снижение концентрации кремния в щелочном растворе свидетельствует об ускорении процессов, приводящих к образованию малорастворимых соединений кремния и алюминия, выпадающих в виде вторичных осадков.

Следует отметить, что визуально остаток после выщелачивания представлял собой 2 фракции. Верхняя фракция белого цвета, выход которой возрастает с ростом концентрации NaOH в растворе, является вторичным осадком. Нижняя фракция серого цвета представляла собой не прореагировавший отход ММС I. При выщелачивании 10 М NaOH, масса выделенной белой фракции составила 7,39 г (41 %), а масса серой фракции составила – 10,69 г (59 %).

Таким образом, при длительном воздействии УЗ на пульпу степень извлечения кремния в раствор существенно снижается. В последующих многостадийных экспериментах по выщелачиванию кремния из образцов отхода ММС I время УЗ обработки принимали равным 10 мин.

Результаты многостадийного выщелачивания кремния из образца механоактивированного в Pulverisette 5 отхода ММС I 10 М NaOH при Т:Ж=1:5, 85°C и 10 минутной УЗ обработке пульпы на каждой стадии представлены в табл. 54.

Таблица 54

Выщелачивание кремния из механоактивированного в Pulverisette 5 образца отхода ММС I 10 М NaOH, $t=85^{\circ}\text{C}$, Т:Ж=1:5, $\tau_{\text{УЗ}}=10$ мин.

№ стадии	$\Sigma\tau_{\text{УЗ}}$, мин	α_{Si} , %
1	10	32
2	10	26
3	10	8
4	10	< 0,1
	$\Sigma\alpha_{\text{Si}}$, %	66

Суммарная величина степени извлечения кремния за 4 последовательных стадии выщелачивания составила – 66 %. Эти данные показали, что предварительная механообработка отходов ММС в присутствии твердой щелочи с последующим выщелачиванием водными растворами гидроксида натрия при ультразвуковой обработке пульпы позволяют проводить достаточно полное разрушение диоксидной матрицы с переводом кремния в щелочной раствор. При этом время выщелачивания снижается с 2-3 ч до 10-20 мин. В то же время ультразвуковое воздействие на пульпу приводит к ускорению побочных процессов, в том числе выщелачиванию алюминия в раствор и образованию вторичных осадков гидроалюмината натрия, приводящих к выводу кремния из раствора.

6.4. Обескремнивание кеков сернокислотного выщелачивания отходов ММС водными растворами NaOH

Рассмотренные выше закономерности обескремнивания отходов ММС водными растворами гидроксида натрия позволили предложить этот процесс для переработки кремниевого остатка, образующегося после отделения гипсовой составляющей из кеков сернокислотного выщелачивания механоактивированных отходов ММС. Основной целью проведения такого процесса является доизвлечение скандия из кремниевой части кеков и перевод кремния в форму раствора силиката натрия, который находит применение в строительной промышленности в виде так называемого «жидкого стекла».

Для решения этой задачи были проведены исследования по выщелачиванию кремния из кремниевого остатка, представленного диопсидом и кварцем (рентгенограмма РФА, рис. 14) 8-10 М водными растворами NaOH. Необходимо отметить, что отходы ММС перед сернокислотным выщелачиванием прошли механообработку до определенной степени аморфизации, о чем свидетельствует наличие аморфной фазы диоксида кремния в выделенном остатке. В тоже время в кремниевом остатке содержится большая доля неаморфизированного диопсида, в матрице которого и находится скандий. Таким образом, обескремнивание такого продукта также требует дополнительного использования УЗ обработки пульпы на стадии выщелачивания.

На первом этапе исследований выщелачивание кремния растворами NaOH проводили непосредственно из кека сернокислотного выщелачивания без предварительного отделения гипса от кремниевой части. В табл. 55 представлены результаты по обескремниванию такого кека водным 8 М раствором NaOH при УЗ озвучивании пульпы в течение 10 минутного контакта фаз.

За четыре последовательные ступени проведения выщелачивания в раствор было переведено 63 % кремния, что недостаточно для данного вида переработки кеков. Причиной такого поведения могла быть недостаточная аморфизация

диоксидной части кремниевого остатка, что, как и при кислотном вскрытии этого минерала, не позволяет разрушить его прочную кристаллическую основу.

Таблица 55

Выщелачивание кремния из кека сернокислотного выщелачивания ММС I.

Условия: 8 М NaOH, $t=85^{\circ}\text{C}$, Т:Ж=1:5, $\tau_{\text{УЗ}}=10$ мин.

№ стадии	1	2	3	4	5
α_{Si} , %	28	19	11	5	< 0,1
$\Sigma\alpha_{\text{Si}}$, %	63				

Для повышения степени обескремнивания неразделенного кека сернокислотного выщелачивания водными растворами NaOH была проведена его дополнительная механообработка на Pulverisette 5 в течение 30 мин, после чего проведено выщелачивание кремния 8,0 М водным раствором NaOH при 85°C , Т:Ж=1:5 и 10 мин. УЗ обработке пульпы. Полученные результаты представлены в табл. 56, из которой видно, что основное количество кремния 64,8 % перешло в раствор за первые два контакта. Последующие 3, 4 и 5 контакты не привели к дополнительному извлечению кремния в раствор.

Таблица 56

Обескремнивание кека сернокислотного выщелачивания отхода ММС I.

Условия выщелачивания: 8,0 М NaOH, $t=85^{\circ}\text{C}$, Т:Ж=1:5, $\tau_{\text{УЗ}}=10$ мин.

№ стадии	1	2	3
α_{Si} , %	51,8	13	< 0,1
$\Sigma\alpha_{\text{Si}}$, %	64,8		

Для повышения степени обескремнивания было предложено повысить температуру процесса до температуры кипения водного раствора щелочи. В табл. 57 представлены данные по выщелачиванию кремния из неразделенного кека сернокислотного выщелачивания 8 М водным раствором NaOH при 110°C и при прочих равных условиях. Степень извлечения кремния в водный раствор за три контакта повысилась до 80 %. Возможной причиной недовыщелоченных 20 %

кремния, оставшихся в остатке, может являться мешающее воздействие неотделенного сульфата кальция. Поэтому дальнейшие исследования были проведены с отмытым от гипса кремниевым остатком при соблюдении условий выщелачивания, описанных выше.

Таблица 57

Обескремнивание кека сернокислотного выщелачивания отхода ММС I.

Условия выщелачивания: 10 М NaOH, $t=110^{\circ}\text{C}$, Т:Ж=1:5, $\tau_{УЗ}=10$ мин.

№ стадии	1	2	3	3
α_{Si} , %	48	20	12	< 0,1
$\Sigma\alpha_{\text{Si}}$, %	80			

В табл. 58 представлены результаты по выщелачиванию кремния из отмытого от гипса кека 8 М водным раствором NaOH при 85°C . Как и следовало ожидать, степень извлечения кремния в раствор за четыре 10 мин. контакта и при УЗ обработке пульпы повысилась до 95 %. Предварительную отмывку кека от гипса проводили горячей водой в течение 10 мин при обработке пульпы УЗ за 5 контактов. После перемешивания взмученную пульпу гипса отделяли от кремнистой основы декантацией.

Таблица 58

Обескремнивание кека сернокислотного выщелачивания отхода ММС I.

Условия выщелачивания: 8 М NaOH, $t=85^{\circ}\text{C}$, Т:Ж=1:5, $\tau_{УЗ}=10$ мин.

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

6.5. Выщелачивание скандия из образцов отхода ММС I, прошедших стадию щелочной обработки

Дополнительную стадию сернокислотного выщелачивания из кеков, прошедших стадию щелочной обработки, проводили с целью доизвлечения скандия и перевода кремния в водный раствор с образованием раствора силиката натрия –

«жидкого стекла». Выщелачивание проводили при одних и тех же условиях: концентрация H_2SO_4 – 150 г/л, Т:Ж=1:7, температура – 100°C, время процесса 5 ч. Все образцы прошли стадию щелочной обработки при одних и тех же условиях: выщелачивание кремния 8 М водным раствором NaOH при Т:Ж=1:5, температуре 85°C, 3 стадии УЗ по 10 мин. В табл. 59 представлены полученные результаты. Степень извлечения скандия возрастает с 10,5 % до 27 % с ростом степени обескремнивания исходного кека, что вызвано большей степенью разрушения диоксидной матрицы в процессах щелочной обработки. В то же время, невысокая степень извлечения скандия в сернокислые растворы, не превышающая 30 %, свидетельствует о том, что большая часть диоксида не подверглась полному разрушению в предыдущих процессах и невыщелаченный скандий не выходит из прочной силикатной матрицы. Необходимо отметить, что концентрация скандия в растворе при щелочной обработке во всех случаях не превышала 0,0015 мг/л.

Таблица 59

Выщелачивание скандия из отхода ММС, прошедших стадию щелочной обработки.

Условия выщелачивания: $C(H_2SO_4)=150$ г/л, Т:Ж=1:7, $t=100^\circ C$, $\tau_K=5$ ч.

Исходный ММС	Условия щелочной обработки	α_{Si} , %	α_{Sc} , %*
Механоактивированный в Pulverisette 5 образец ММС I	C(NaOH)=8 М, Т:Ж=1:5, $t=85^\circ C$, (3 стадии УЗ обработки по 10 мин.)	64,7	10,5
Образец кека**		66,0	25,6
Отмытый от гипса образец кека**		95,0	27,0

* - степень извлечения рассчитана по содержанию скандия в конечном кеке;

** - кек после 1-й стадии сернокислотного выщелачивания механоактивированного в Pulverisette 5 образец ММС I 16-25.

В табл. 60 приведено содержание скандия в твердых образцах при переработке отходов ММС по кислотно-щелочному методу.

Таблица 60

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

Образец	ω_{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

Как видно из табл. 60, на стадии щелочной обработки происходит концентрирование скандия в твердом продукте за счет растворения кремниевой основы в щелочном растворе. В то же время, скандий в указанных выше условиях щелочной обработки нерастворим.

6.6. Технологическая схема переработки отходов ММС сернокислотным методом с получением 2-8 % ЧСК

На основании проведенных исследований по оптимизации основных стадий переработки отходов ММС по сернокислотной схеме с предварительной механоактивацией исходного сырья был разработан вариант технологической схемы, представленный на рис. 30 и включающей следующие операции:

- механоактивацию исходных отходов ММС до 85-90 % аморфизации кристаллической структуры;
- сернокислотное выщелачивание скандия из механоактивированных отходов ММС 150-300 г/л водным раствором серной кислоты при температуре 95-105°C в течение 5 часов, включая стадию предварительного кислотного замеса;
- фильтрацию нерастворимого остатка после сернокислотного выщелачивания скандия;

- двухкратную промывку водой на фильтре твердого остатка после фильтрации с оборотом промывных вод на выщелачивание скандия;
- кондиционирование твердого остатка для последующего использования в промышленности строительных материалов;
- экстракцию скандия из сернокислых растворов выщелачивания бинарной смесью 0,5 М Д2ЭГФК – 0,5 М сульфат МТАА в присутствии ГКЖ-11П;
- рециклирование рафината экстракции скандия на стадию сернокислотного выщелачивания новых порций отходов ММС;
- двух-трехкратную отмывку водой насыщенного сернокислого экстракта от соэкстрагированной серной кислоты;
- твердофазную карбонатно-щелочную реэкстракцию скандия из насыщенных экстрактов водным раствором, содержащим 12 % Na_2CO_3 и 1 % NaOH с получением ЧСК;
- фильтрацию и промывку водой на фильтре ЧСК;
- сушку ЧСК при 100-120°C.

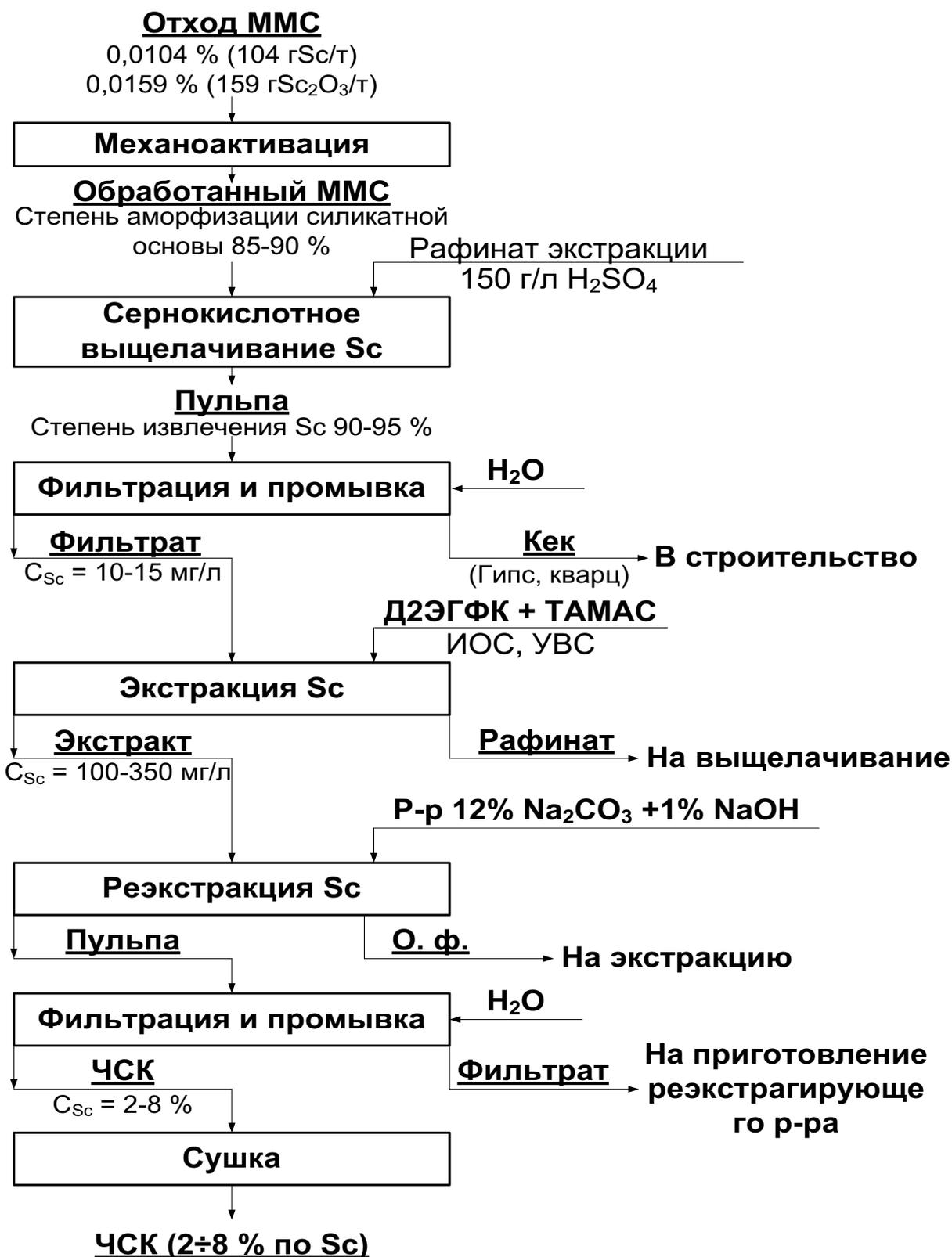


Рис. 30. принципиальная технологическая схема переработки отходов ММС до чернового скандиевого концентрата

Основные отличия предложенной технологической схемы сернокислотной переработки отходов ММС с получением ЧСК, содержащего до 8 % скандия, от разработанной ранее схемы РХТУ им. Д.И. Менделеева и описанной в разделе 1.1.2, заключаются в следующем.

1. Проведена оптимизация узла механоактивации отходов ММС на основе промышленных аппаратов МПЗ-МП6 и Активатор 500 (5000).
2. Проведена оптимизация процесса сернокислотного выщелачивания скандия из механоактивированных отходов ММС водными растворами, содержащими 150 г/л и 300 г/л серной кислоты, в том числе обратными рафинатами экстракции. Введена предварительная стадия сернокислотного замеса концентрированной серной кислотой, позволяющая не только повысить степень извлечения скандия в растворы выщелачивания, но и повысить фильтруемость пульпы после окончания процесса.
3. Проведена оптимизация числа оборотов рафинатов экстракции скандия на стадию его сернокислотного выщелачивания из отходов ММС. Обоснована необходимость периодической очистки рафинатов экстракции от сопутствующих скандию примесей перед их оборотом на стадию сернокислотного выщелачивания.
4. Разработана и оптимизирована экстракция скандия из сернокислых растворов выщелачивания смесями Д2ЭГФК – сульфат МТАА (МТОА, ТОА) с получением экстрактов, содержащих до 400 мг/л Sc, что позволило получать ЧСК с содержанием до 8 % масс. по скандию.
5. Разработан и оптимизирован узел карбонатно-щелочной твердофазной реэкстракции скандия из насыщенных экстрактов смесей Д2ЭГФК – сульфат МТАА (МТОА, ТОА) с получением ЧСК, содержащего до 8 % Sc.
6. Разработан и оптимизирован вариант щелочной переработки кеков, образующихся после сернокислотного выщелачивания скандия из отходов ММС, с получением в качестве ликвидных продуктов гипса, растворов

силиката натрия («жидкого стекла») или силикатного остатка, который может быть использован в цементной промышленности.

7. Разработан вариант доизвлечения скандия из остатка, образующегося после щелочной переработки кеков сернокислотного выщелачивания отходов ММС.

6.7. Рекомендации по проведению процессов переработки отходов ММС с получением ЧСК

Для повышения эффективности переработки отходов ММС по предлагаемой технологической схеме могут быть выданы следующие рекомендации.

Механоактивация отходов ММС до требуемой степени аморфизации 90-95 % может быть проведена, в соответствии с проведенными исследованиями, на планетарно-центробежных аппаратах (мельницах) с высокой, не менее 2 т/час, производительностью. Такими аппаратами в настоящее время могут служить мельницы МПЗ-МП6, выпускаемые ООО «Техника и Технология Дезинтеграции».

Проведенные испытания промышленного аппарата Активатор-500 показали, что достигаемые на нем характеристики помола отходов ММС позволяют проводить извлечение скандия на 70 % из-за низкой степени аморфизации кристаллической структуры. В то же время, при таком выходе скандия в сернокислые растворы возможна последующая их переработка с получением оксида скандия чистотой 99,9-99,95 %.

При проведении сернокислотного выщелачивания целесообразно на первой стадии осуществлять обработку механоактивированных отходов ММС концентрированной серной кислотой в течение 0,5 ч, т.н. кислотный замес. После этого пульпу разбавляют рафинатами экстракции скандия и промывными водами, полученными на стадии промывки твердого остатка, до требуемой концентрации серной кислоты и продолжают проводить выщелачивание еще 4,5 ч. Такой режим сернокислотного выщелачивания обусловлен повышенной фильтруемостью пульпы после окончания процесса, что в значительной мере сократит время на операцию фильтрации и промывки.

Проведенные исследования по сернокислотному выщелачиванию показали, что безвозвратные потери серной кислоты на сульфатизацию оксида скандия и примесных металлов на 30-40 % меньше рассчитанных теоретически. Это позволяет проводить экономию серной кислоты. Другим мероприятием, направленным на экономию серной кислоты, является ее оборот после экстракционного извлечения скандия из сернокислых растворов. Если рафинаты экстракции скандия не подвергаются очистке от растворенных примесей, то возможно без значительных потерь скандия на стадии выщелачивания осуществлять пятикратный оборот рафинатов экстракции. После этого рафинаты выводят на очистку от примесей нейтрализацией сернокислых растворов гидроксидом кальция (гашеной известью). Получаемый осадок сульфатов кальция и примесных элементов объединяют с твердым остатком, полученным после выщелачивания скандия из отходов ММС, и направляют на переработку в цементные материалы, гипс и т.д. Это позволит предотвратить сброс сульфатных отходов в окружающую среду (на шламохранилище) и снизить себестоимость оксида скандия за счет производства ликвидного продукта.

Другим вариантом регенерации серной кислоты и снижения ее расхода в процессах переработки отходов ММС является экстракционная очистка от примесей сопутствующих металлов – железа, ванадия, алюминия, титана.

Использование бинарного экстрагента на основе Д2ЭГФК и ТАМАС позволило организовать эффективное извлечение скандия из сернокислых растворов выщелачивания и получать ЧСК с содержанием до 8 %. Это позволяет в значительной степени сократить объемы растворов на последующих операциях производства оксида скандия и повысить коэффициенты очистки от примесей. Другим важным следствием использования бинарной экстракции для получения концентрированного ЧСК является сокращение количества операций очистки по сравнению со схемами, разработанными во ВНИИХТ и на предприятии в г. Шевченко, бывший СССР.

Проведение экстракции скандия из сернокислых растворов необходимо осуществлять в 5-10-ти ступенчатом противоточном каскаде с получением экстракта, содержащего 300-400 мгSc/л, с последующей промывкой органической фазы от серной кислоты на 3-5-ти ступенях этого же противоточного каскада. Полученные промывные воды необходимо использовать повторно для промывки органической фазы и затем на стадии выщелачивания скандия из отходов ММС. Это позволит экономить до 10-15 % серной кислоты, затрачиваемой на выщелачивание скандия.

Для предотвращения образования межфазных осадков, «бород», «медуз» и других образований необходимо обескремнивание растворов, подаваемых на экстракцию. В настоящей работе эффективное обескремнивание достигали при введении в водный раствор гидрофобизирующей добавки в виде ГКЖ-11П. Это полностью исключает образование межфазных образований и способствует хорошему разделению фаз на стадии расслаивания эмульсии. В то же время, введение в процесс ГКЖ-11П приводило к повышению содержания диоксида кремния в ЧСК. Очевидно, что при проведении экстракции в промышленных условиях необходимо экспериментально подобрать расход обескремнивателя с целью снижения содержания кремния в ЧСК и уменьшения расходов на обескремнивание водных растворов.

Твердофазную реэкстракцию скандия из насыщенных экстрактов с получением ЧСК необходимо проводить карбонатно-щелочными растворами, содержащими не более 1 % гидроксида натрия для осаждения хорошо фильтруемых осадков оксикарбоната скандия. При повышении содержания щелочи в реэкстрагирующем растворе возможно образование осадков скандия и сопутствующих примесных элементов, которые плохо фильтруются и захватывают большие количества органической фазы, что ведет к ее дополнительным потерям. Процесс необходимо проводить на двух – трех ступенях в аппаратах, позволяющих осуществлять разделение трех фаз – двух жидких и одной твердой. Для проведения твердофазной реэкстракции в промышленных условиях необходима отработка на

аппаратах большой производительности с подбором условий образования хорошо фильтрующегося осадка оксикарбоната скандия.

После фильтрации осадка и промывки на фильтре от маточного раствора его целесообразно сразу же без промежуточной сушки направлять на растворение в азотной кислоте для последующей переработки с получением оксида скандия требуемой чистоты.

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 обратными 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÷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 МТАА, 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 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисенко Л.Ф., Еремин Н.Я., Усков Е.Д. Роль скандия в повышении комплексного использования титаномагнетитовых руд // Горная промышленность. 1997. №1. С. 51-55.
2. Быховский Л.З., Архангельская В.В., Тигунов Л.П., Ануфриева С.И. Скандий России: перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства / Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая, № 22. М.: Изд-во ВИМС, 2007. 45 с.
3. Степанов С.И., Чижевская С.В., Поветкина М.В., Клименко О.М., Харчев А.Е. Извлечение скандия из отходов магнитного обогащения руд Качканарского горно-обогатительного комбината. Этап 1. Влияние механообработки отходов ММС на выщелачивание скандия серной кислотой // Отчет о НИР. М.: 1995. 36 с.
4. Комиссарова Л.Н., Борисенко Л.Ф., Шацкий В.М. О возможности выделения скандия из пироксенитов // Журн. прикл. химии. 1965. Т. 38. вып. 2. С. 241-244.
5. Шаталов В.В., Никонов В.И., Смирнов И.П., Смирнов К.М. и др. Разработка технологии получения оксидов скандия высокой степени чистоты из отходов магнитного обогащения руд Качканарского ГОКа / Отчет о НИР. Шифр темы: 666-С2. М.: 1992. 73 с.
6. Сухомлин В.В., Кучин В.И., Киселева О.В., Соколова И.Н., Федосеева Н.В. Получение оксида скандия из хвостов мокрой магнитной сепарации по технологии, предложенной ВНИИХТ, в условиях ЦКЛ Качканарского ГОКа // Отчет о НИР. 1994. 22 с.
7. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М.: Metallurgia, 1987. 184 с.

8. Коровин В.Ю., Погорелов Ю.Н., Чекоданов А.И. Переработка отходов титаномагнетитовых производств с извлечением скандия твердым экстрагентом (ТВЭКС-ТБФ) // Экотехнология и ресурсосбережение. 1994. № 3. С. 25-32.
9. Степанов С.И., Чижевская С.В., Поветкина М.В., Клименко О.М., Харчев А.Е. Разработка технологии комплексной переработки отходов мокрой магнитной сепарации титано-магнетитов Качканарского ГОКа серноокислотным методом и ТЭО опытно-промышленного участка вскрытия отходов ММС производительностью 150000 тонн/год с извлечением скандия, титана и ванадия в раствор и получением кондиционного кремниевого остатка // Отчет о НИР. М.: 1996. 71 с.
10. Смольная Т.А., Смирнов И.П., Шаталов В.В. и др. Способ извлечения скандия из пироксенитового сырья // Бюллетень изобретения. 1995. №10. С. 44-46.
11. Патент RU № 2094374 РФ, МПК C01F17/00, B09B3/00. Способ извлечения скандия из кремнийсодержащих материалов / Степанов С.И., Ильенок А.А., Чижевская С. В., Ключников М. И., Мусаев В.В. Заявитель и патентообладатель федеральный институт промышленной собственности, отделение ВПТБ. Заявка № 96111651/25; заявл. 11.06.96; опубл. 27.10.97.
12. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Эберт М. Некоторые свойства растворов нитрата скандия // Журн. неорг. химии. 1969. Т. 14. С. 2925-2931.
13. Миронов Н.Н., Малькевич Н.В. Исследование реакции образования гидроокиси скандия // Журн. неорг. химии. 1970. Т. 15. С. 599-601.
14. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Спицын В.И. О получении и некоторых свойствах нитратов скандия // Журн. неорг. химии. 1963. Т. 8. С. 1384-1394.
15. Комиссарова Л.Н. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы. М.: Род ред. наука, 1986. 235 с.
16. Комиссарова Л.Н., Чуваев В.Ф., Шацкий В.М. О водных сульфатах скандия // Журн. неорг. химии. 1971. Т.16. Вып. 5. С. 1258-1263.

17. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Моисейченко Г.И. Термическая устойчивость сульфатов скандия и их растворимость в растворах серной кислоты при 25°C // Журн. неорг. химии. 1965. Т. 10. Вып. 4. С. 755-763.
18. Шацкий В.М., Башков Б.И., Комиссарова Л.Н., Гревцев А.М. Изучение условий образования и синтез основных сульфатов скандия // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19. Вып. 8. С. 2013-2017.
19. Комиссарова Л.Н. О состоянии ионов скандия в водных растворах // Журн. неорг. химии. 1980. Т.25. Вып. 1. С. 143-151.
20. Иванов-Эмин Б.Н., Коротаева Л.Г. Исследование двойных сульфатов скандия, щелочных металлов и аммония // Журн. неорг. химии. 1966. Т. 11. Вып. 3. С. 511-515.
21. Семенов С.А., Резник А.М., Юрченко Л.Т. Взаимодействие хлорида скандия с сульфоксидами // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1983. Т. 26. Вып. 2. С. 251.
22. Michael Cox. Liquid-Liquid Extraction and Liquid Membranes in the Perspective of the Twenty-First Century. In book: Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials: научное издание / ed. by M. Aguilar, J. L. Corina. - Boca Raton [et al.]: CRC Press: Taylor & Francis, 2008. -XVIII, 344 с.
23. Пягай И.Н. Извлечение скандия и других металлов из красного шлама глиноземного производства с поглощением токсичных газов печей спекания: дис. докт. тех. наук. Санкт-Петербургский горный университет, 2017. С. 65.
24. Бережко П.Г., Гранат Д.А., Коровин С.С., Резник А.М., Экстракция скандия и сопутствующих элементов из хлоридных растворов ТБФ // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 4. С. 757-760.
25. Заявка 57-40213 Япония. МКИ С22В1/00. Способ извлечения из красного шлама щелочи и алюминия. 1982.
26. Самоделов А.П. Экстракция нитрата скандия трибутилфосфатов // Журн. неорг. химии. 1965. Т. 10. Вып. 9. С. 2180-2183.

27. Шаталов В.В., Никонов В.И., Соловьева Л.Г., Паршин А.П. Производство соединений скандия при комплексной переработке различных руд // В сб. «ВНИИХТ 50 лет. Юбилейный сборник трудов». М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2001. 307-311 с.
28. Fisher W. Die Darstellung reiner Scandium verbindungen // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1972. V. 249. № 2. P. 146-197.
29. Bock R. Die Darstellung reiner Scandium verbindungen // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1972. V. 249. № 2. P. 120-125.
30. Ross J.R., Schack C.H. Recovery of scandium from uranium plant iron sludge and from wolframite concentrates // U.S. Bureau of Mines Rept. Invest. 1965. № 6580 (Цит. по « Chem. Abstr.» , 1965, V.62, № 8722).
31. Suzuki N. Akinava K. Regularities in the distribution of TTA and its scandium chelate into a series of enter solvents // Analytica Chimica Acta. 1970. V. 52. № 1. P. 115-121.
32. Гуревич М.З., Степин Б.Д. Соединения щелочных элементов и скандия с β -дикетонами // Журн. неорг. химии. 1971. Т. 16. Вып. 1. С. 93-98.
33. Сас Т.М., Гагарина В.А. Исследование образования комплексных соединений скандия с роданид-ионами в водных растворах // Журн. неорг. химии. 1970. Т. 15. Вып. 5. С. 1255-1260.
34. Azzaro B. Solvet extraction of scandium. I Confer. Interamer. De Radioquimica, Washington, Union Panamericana, 1963. P. 207.
35. Kennedy D.C., Fritz J.S. Sulphoxides as Solvating reagents for the separation of metal ions // Talanta. 1970. V. 17. № 9. P. 823-835.
36. Бродская Г.А., Усаченко В.С. Экстракция и экстракционно-хроматографическое разделение металлов из солянокислых растворов с использованием сульфоксидов // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 29. Вып. 11. С. 2209-2915.
37. Казанцева Н.Н., Семенов С.А. Экстракция скандия сульфоксидами // Журн. неорг. химии. 1975. Т. 20. Вып. 5. С. 1431-1433.

38. Morris D.F.C., Sutton K.J. Extraction of scandium(III) with tri-n-butylphosphate aqueous chloride solutions // Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. V. 40. № 4. P. 786-787.
39. Коровин С.С., Бережно П.Г., Резник А.М., Филатов Г.С. О состоянии сольватов хлорида скандия с три-и-бутилфосфатом // Химия и химическая технология. 1969. Т. 12. Вып. 11. С. 1607-1608.
40. Peppard D.F., Faris J.R., Cray P.R., Mason G.W. Studies of the solvent Extraction Behavior of the transition elements. I. Order and degree of fractionation of the trivalent rare earths // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. № 3. P. 294-301.
41. Коровин С.С., Жамбулова М.Ш., Ключников В.М., Апраксин И.А. Экстракция скандия трибутилфосфатом из нитратных растворов с дефицитом кислоты // Журн. неорг. химии. 1972. Т. 17. Вып. 1. С. 207-210.
42. Самоделов А.П. Состояние и комплексообразование скандия в растворах минеральных кислот // Журн. неорг. химии. 1964. Т. 6. Вып. 5. С. 568-581.
43. Ferraro J.R. The nature of the nitrate in the TBP Solvates $M(NO_3)_3 \cdot 3TBP$, $M(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ and $MO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. V. 10. № 3-4. P. 319-322.
44. Бережно П.Г., Резник А.М., Коровин С.С., Орнис Ю.Н. Экстракция скандия и сопутствующих элементов из сернокислых растворов трибутилфосфатом // Журн. неорг. химии. 1973. Т. 18. Вып. 6. С. 1650-1655.
45. Kostikova G.V., Danilov N.A., Krylov Yu.S., Korpusov G.V., Sal'nikova E.V. Extraction of scandium from various media with triisooamyl phosphate: 1. Extraction of Sc and impurity metals from aqueous nitric acid solutions // Radiochemistry. 2005. Т. 47. № 2. P. 181-185.
46. Стряпков А.В., Сальникова Е.В. Влияние природы амина на экстракцию редкоземельных элементов их смесями с алкилфосфорными экстрагентами // Вестник оренбургского государственного университета. 2004. Том 5. С. 121-124.

47. Амер С. Применение жидкостной экстракции в гидрометаллургии. Ч.У. Редкоземельные элементы, Y и Sc // J. Rev. Met. Cenim. 1981. V. 17. № 4. P. 245-283.
48. Смирнов Г.И., Черняк А.С., Костромина О.Н., Яковлев М.А. Механизм экстракции скандия алкилфосфоновыми кислотами из сильно кислых хлоридных растворов // Журн. неорг. химии. 1977. Т. 22. вып. 10. С. 2801-2805.
49. Смирнов Г.И., Черняк А.С. Исследование процесса экстракции скандия ди-2-этилгексил фосфорной кислотой. В сб. «Обогащение и металлургия полезных ископаемых». М.: Иркутск, 1970. С. 103-104.
50. Фаворская Л.В., Кошулько Л.П., Грановский Ю.В. Исследование механизма и условий реэкстракции скандия из ди-2-этилгексилфосфорной кислоты // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19. Вып. 1. С. 168-173.
51. Смирнов Г.И., Черняк А.С., Костромина О.Н. // Журн. неорг. химии. 1977. Т. 22. Вып. 9. С. 2527-2530.
52. Haslam M., Arnall B. An investigation into the feasibility of extracting scandium from nickel laterite ores. In Proceeding of ALTA 1999 Nickel / Cobalt Pressure Leaching & Hydrometallurgy Forum, Perth, Australia, 1999.
53. Wang C., Li D. Solvent extraction of Sc(III), Zr(IV), Th(IV), Fe(III), and Lu(III) with thiosubstituted organophosphinic acid extractants // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1995. V. 13. P. 503–523.
54. Xue L.Z., Li D.Q. Extraction mechanism of scandium(III) from sulphuric acid solutions with di-(2-ethylhexyl) phosphinic acid // J. Nucl. Radiochem. Sci. 1991. V. 13. P. 163-167.
55. Qureshi I.H., McClendon L.T., Lafleur F.D. Extraction studies of the Group IIIВ-VIВ Elements and the Lanthanides Utilizing Bis(2-Ethyl-Hexyl) Orthophosphoric Acid // Radiochem. Acta. 1969. V. 12. I. 2. P. 107–111.
56. Патент RU 2031168 РФ, МПК C22B059/00, C22B003/00. Способ отделения скандия и лантаноидов от сопутствующих элементов / Зебрева А.И., Андреева Н.Н., Романчук С.А., Савранский Л.И., Мануйлова О.А., Пасынкова

Т.А., Малаха И.Н., Иванова Н.В. Заявитель и патентообладатель Казахский государственный национальный университет им. Аль-Фараби. Заявка № 5032064; заявл. 02.07.1991; опубл. 20.03.1995.

57. Ochsenkuhn-Petropulu M. Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange / solvent extraction method // *Analytica Chimica Acta*. 1995. V. 315. P. 231–237.

58. Allen R.J., Pullman B.J. The chemistry of scandium. Part IV. Compounds of scandium // *AMDEL Bull.* 1968. № 5. P. 52-64.

59. Патент RU 2083710 РФ, МПК C22B59/00. Способ получения фторидного скандиевого продукта / Соколова Ю.В., Коряков В.Б., Перьков П.Г. Безродный С.А. Заявка № 93057315/02 ; заявл. 27.12.1993; опубл.10.7.1997.

60. 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.

61. Weiwei W., Yoko P., Chu Y.C. Recovery of scandium from Synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA // *Separation and Purification Technology*. 2013. V. 108. P. 96-102.

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

63. Mao J.Z., Fan J.Q., Yu Z.H. Scandium extraction from Panzhihua titanium tailin // *Min. Metall. Eng.* 1996. V. 16. I. 4. C. 48–52.

64. Соколова Ю.В., Коряков В.Б., Перьков П.Г. Экстракционное концентрирования скандия(III) с получением фторидного концентрата // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 2004. № 4. С. 30-36.

65. Соколова Ю.В., Черепанин Р.Н., Махов С.В., Тер-Акопян М.Н. Экстракционное концентрирование скандия с получением фторидного концентрата при комплексной переработке ильменита / *Новые подходы в*

химической технологии минерального сырья. В кн.: Материалы научной конференции. М.: Санкт-Петербург, 2013. 501 с.

66. Фаворская Л.В., Преснецова В.А., Вайнбергер Г.Н. Технология минерального сырья // Алма-Ата: Каз. ИМС. 1972. Вып. 2. С. 173–177.

67. Ditze. A., Kongolo K. Recovery of scandium from magnesium, aluminium and iron scrap // Hydrometallurgy. 1997. V. 44. P. 179–184.

68. Патент RU 2618012 РФ, МПК C01F17/00. Способ получения оксида скандия из концентрата скандия / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Баталов М.С., Попонин Н.А., Смирнов А.Л., Машковцев М.А. Заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Заявка № 2015144441; заявл. 15.10.2015; опубл. 02.05.2017.

69. Широкова А.Г., Корякова О.В., Яценко С.П. Использование экстрагентов в капельно-жидком состоянии для извлечения скандия. - В кн.: Современные проблемы химии и технологии экстракции. Сб. статей. т.П. М.: 1999. С. 284-293.

70. Патент RU 2395529 РФ, МПК C08F212/08, C22B59/00, C08F2/24. Способ получения твердых экстрагентов для извлечения редких металлов из кислых растворов / А.Г. Широкова, С.П. Яценко. Заявитель и патентообладатель ИХТТ УрО РАН «Институт химии твердого тела УрО РАН». Заявка № 2008146800/04; заявл. 26.11.2008; опубл. 27.07.2010.

71. Патент RU 2487184 РФ, МПК C22B59/00, C22B3/26, C08F2/00. Твердый экстрагент для извлечения скандия и способ его получения / Широкова А.Г., Яценко С.П. Заявитель и патентообладатель ИХТТ УрО РАН «Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН». Заявка № 2011144755/02; заявл. 03.11.2011; опубл. 10.07.2013.

72. Патент RU 2417267 РФ, МПК C22B 59/00, C22B3/24, C22B3/26, C08F2/00. Способ извлечения скандия из скандийсодержащих растворов,

твердый экстрагент (твэкс) для его извлечения и способ получения твэкса / Горохов Д.С., Попонин Н.А., Кукушкин Ю.М., Казанцев В.П. Заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Далур». Заявка № 2009134931/02; заявл. 17.09.2009; опубл. 27.04.2011.

73. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004. 347 с.

74. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 512 с.

75. Seeley F.G., Crouse D.J. Extraction of metals from chloride solutions with amines // J. Chem. Eng. Data. 1966. V. 2. № 3. P. 424-429.

76. Seeley F.G., Crouse D.J. Extraction of metals from nitrate and sulfate solutions by amines // J. Chem. Eng. Data. 1971. V. 16. № 4. P. 393-397.

77. Maeek W.J., Booman G.L. Kissy M.E., Rein J.E. Extraction of the Elements as Quaternary (Propyl-, Butyl-, and Hexyl-) amine Complexes // J. Anal. Chem. 1961. V. 33. № 12. P. 1775-1780.

78. Гильберт Э.Н., Пронин В.А., Иванов И.М., Иванова С.Н. Экстракция некоторых элементов солями четвертичных аммониевых оснований из соляных растворов // Журн. неорг. химии. 1968. Т. 13. вып. 4. С. 1055-1057.

79. Митякин Ю.Л., Иванов И.М., Гиндин Л.М., Глухов Г.Г. Экстракция элементов нитратом триалкилбензиламмония из азотнокислых растворов и экстракционно-хроматографическое разделение Pt(IV), Re(VII), Mo(VI), W(VI) // Радиохимия. 1972. Т. 14. вып. 17. С. 150-151.

80. Cattrall R.W., Slater S. The Extraction of Scandium from aqueous Sulfate Solution by Bic –(3,5,5- trimethyl hexyl) ammonium Sulfate // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 9. № 3. P. 598-602.

81. Шевчук И.А., Симонова Т.И., Коноваленко Л.И., Смирнова Л.М. Исследование экстракции карбонатных комплексов металлов // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. Вып. 7. С. 1289-1293.

82. Haid E., Kohnlein D., Kossler G. et al. ^{45}Sc Scandium NMR investigations in aqueous solutions // *Z. Naturforsch.* 1983. Bd.A38. № 3. S.317-321.
83. Злобина Е.В., Пак Л.О. Применение бинарных экстрагентов для извлечения скандия // *Вестник казну им. аль-фараби. серия химическая.* 2013. № 4(72). С. 168.
84. Варламова Д.О., Хейн П., Маунг М.А. Извлечение скандия из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК+ сульфат МТОО (ТОО) // *Успехи в химии и химической технологии.* 2013. Т. 27. С. 7-12.
85. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. 86-87 с.
86. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М.: Стройиздат, 1965. 45 с.
87. Ботвинкин О.А., Запорожский А.И. Кварцевое стекло. М.: Стройиздат, 1965. 13 с.
88. Аваков В.А. Сравнительная растворимость некоторых модификаций кремнезема // *Строительные материалы.* 1972. № 11. С. 35.
89. Аваков В.А., Виноградов Б.Н. Исследование сравнительной растворимости кремнезема и некоторых алюмосиликатов // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* 1974. № 6. С. 879-882.
90. Siever R. // *J. Geolog.* 1962. V. 70. N. 2. P. 76-82.
91. Ходаков Г.С., Плущис Э.Р. О растворимости тонкоизмельченного кварца в воде. – Докл. АН СССР, 1958, Т. 123. № 4. С. 725-728.
92. Gruner J.W. Hydrothermal oxidation and leaching experiments // *Economic Geology.* 1930. V. 25. P. 18-20.
93. Kennedy G.C. A portion of the system silica-water // *Economic Geology.* 1950. V. 45. P. 629-653.
94. Alexander G.B., Heston W.M, Iler R.K. The solubility of amorphous silica in water // *J. Phys. Chem.* 1954. V. 58. № 6. P. 453-455.

95. Carr R.M., Fyfe W.S. Some observations on the crystallization of amorphous silica // American Journal of Science. 1958. V. 43. P. 908.
96. Аилер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Госстройиздат, 1959. 385с.
97. Carr-Brion K.G., Williams A.W. On-Stream determination of Copper- a new concept in control analysis // Mining Magazine. 1972. V.127. № 1. P. 5.
98. Alexander G. B., Heston W.M., Iler R.K. // J. Phys. Chem. 1954. V. 56. P. 6-12.
99. Копейкин В А ., Михайлов А. С. Растворимость и формы кремнезема в разбавленных растворах при нормальных условиях. - Докл. АН СССР, 1970. Т. 191. № 4. С. 917-920.
100. Сретенская Н.Г. О состоянии кремния в водных растворах. -В кн.; Экспериментальные исследования процессов минералообразования. М: Наука, 1970. 46-50 с.
101. Jander G., Neukeshoven W. Аналитическая химия кремния // J. Inorg. Chem. 1931. V. 201. P. 361.
102. Fricke R., Huttig G.F. Hydroxides and Oxyhydrates, Akademische Verlag, Leipzig // Handbuch der Allgemeine Chemie. 1937. V. 9. P. 146.
103. Тило Э., Функ Г., Вихман Е.М. О средних и кислых солях низкомолекулярных кремневых кислот и продуктов их конденсации. - В кн.; Физическая химия силикатов. М .: ИЛ , 1956. 5 с.
104. Hitchen C.A. // Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. 1934. V. 35. P. 44.
105. Хитаров Н.И., Казик А.А., Лебедев К.Б. Влияние температуры и давления на растворимость воды в силикатных растворах. - В кн.: Тр. VIII совещ. по экспериментальной и технической минералогии и петрографин. М.: Наука, 1971. 288 с.

106. Ренинский С.М., Пуга В.А. Растворение слове поликристаллического кремния в растворах щелочи // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. 1980. № 14/6. С. 51-55.
107. Hahn F.L., Klockmann R. // J. Phys. Chem. 1930. V. 146. P. 373.
108. Матвеев М.А. Растворимость стеклообразных силикатов натрия. М.: Промстройиздат, 1957. 216 с.
109. Treadwell W.D., Wieland W. Silicic acid hydrates // Helvetica Chimica Acta. 1930. V. 13. P. 842-864.
110. Kahlenberg L., Lincoln A. Solutions of silicates of the alkalies // J. Phys. Chem. 1898. V.2. P. 82.
111. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Высшая школа, 1966. 134 с.
112. Певзнер И.З., Макаров Н.А. Обескремивание алюминатных растворов. М.: Металлургия, 1974. 112 с.
113. Киргинцев А.Н., Трушинков Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических вещества в воде. М.: Химия, 1972. 199 с.
114. Fouriner R.O., Rowe J.J. Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells // American Journal of Science. 1966. V. 264. P. 685.
115. Morey C. W., Fourier R.O., Rowe G.G. The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25-300° C // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1962. V. 26. P. 1029.
116. Carr R.M., Fyfe W.S. Some observations on the crystallization of amorphous silica // American Journal of Science. 1958. V. 43. P. 908.
117. White J.F., Corwin J.F. Synthesis and origin of chalcedony // American Mineralogist. 1961. V. 46. P. 112.
118. Hogg G., Ztschr. Studies on silicates. III. The hydrolysis of sodium silicates // Inorganic and General Chemistry. 1926. V. 155. P. 21-41.

119. КукоклеВ Г.В. Химия кремния и физическая химия силиктов. М.: Высшая школа, 1966. 134 с.
120. Jander G., Jahr K. Neuere Ansehauungenuben die Hydroluse arorganischer Salze und die Chemie der hochmolelarer Hydrolyseprodukte (einschliesslich ISO-und Heteropolyverbindungen) // Kolloid-Beihefte. 1934. V. 41. P. 48-57.
121. Main V.R. The viscosity of aqueous solutions of the silicates of soda // J. Phys. Chem. 1926. V. 30. P. 535-561.
122. Nauman R.V., Debye P. Light scattering investigations of carefully filtered sodium silicate solution // J. Phys. Chem. 1951. V. 55. P. 1-8.
123. Brady A.P., Brown A.G., Huff H. The polymerization of aqueous potassium silicate solutions // Colloid and Interface Science. 1953. V. 8. P. 256.
124. Аваков В.А. Сравительная растворимость некоторых модифткаций кремнезема // Строительные материалы. 1972. № 11. С. 35.
125. Аваков В.А., Виноградов Б.Н. Исследавание сравительнойрастворимости кремнезема и некоторых аллюмо-силикатов // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 1947. №.6. С. 879-882.
126. Кузнецов С.И, Деряники В.А. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. М.: Металлургиздат, 1964. 352 с.
127. Сатпаева М.К. Структурно-морфологические особенности рудообразующих минералов богатых рениеносных руд Джекказгана. - В кн.: Новое исследования руд Джекказгана. М: Алма-Ата: Наука, 1970. 87-121 с.
128. Танеев И.Г. О механизме растворения и формах миграции кремнезема в щелочных гидротермальных расвторах // Геохимия. 1968. № 6. С. 727-729.
129. Flint E.P., Mc Murdie H.F., Wells L.S. Formation of hydrated calcium silicates at elevated temperatures and pressures // Research of the National Bureau of Standards. 1938. V. 21. P. 5.
130. Шкодин В.Г., Абишев Д.Н., Бектурганов Н.С. Щелочное обескремнивание сырья. М: Алма-Ата: Наука, 1984. 200 с.

131. Курин Н.П., Стась Н.Ф. Испытание автоклавно-щелочного способа очистки железных руд от примесей с использованием промышленной аппаратуры // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. С. 1014-1018.
132. Курин Н.П., Стась Н.Ф. Исследование процесса выщелачивания окиси кремния из железной руды водными растворами едкого натрия при атмосферном давлении // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. № 8. С. 1710-1714.
133. Курин Н.П., Стась Н.Ф. Исследование процесса выщелачивания примесей из железной руды водными растворами едкого натра в автоклаве // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. № 8. С. 2251-2257.
134. Шкодин В.Г. Автоклавное обескремнивание сульфидных материалов. - Экспресс-инф. КазНИИНТИ. Сер. 09Б.07. Алма-Ата, 1976. вып. 34 (273). 57с.
135. Патент SU 523063 СССР, МПК С04В 7/36. Способ получения цементного клинкера / Садуакасов А.С., Букетов Е.А., Абишев Д.Н. Заявитель и патентобладатель Химико-металлургический институт АН Казахской ССР. Заявка № 2092925/33; заявл. 06.01.75; опубл. 30.01.76.
136. Шкодин В.Г., Лепихина Г.А., Козорин Л.Г. Физико-химические основы регенерации силикатно-щелочных растворов. - В кн.: Щелочная металлургия цветных металлов: Тез. докл. II Респ. конф. М: Алма-Ата: Наука, 1981. 198 с.
137. Дедов В.Б., Калиниченко Б.С., Трухляев П.С., Косяков В.Н., Ерин Е.А., Швецов И.К. Новый эффективный метод очистки ди-2-этилгексилового эфира ортофосфорной кислоты (Д2ЭГФК) // Препринт Института атомной энергии им. И.В.Курчатова, 1977, 24 с.
138. Dempster P.B., Ritchie P.D., Physicochemical studies on dusts. V. Examination of finely ground quartz by differential thermal analysis and other physical methods // Applied Chemistry. 1953. V. 3 № 4. P. 182-192.
139. Туманов Ю.Н. Электротехнологии нового поколения в производстве неорганических материалов: экология, энергосбережение, качество. М.: Физматлит, 2013. 816 с.

140. Патент RU 2618012 РФ, МПК C01F17/00. Способ получения оксида скандия из концентрата скандия / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Боталов М.С., Попонин Н.А., Смирнов А.Л., Машковцев М.А. Заявитель и патентобладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Заявка № 2015144441; заявл. 15.10.2015; опубл. 24.04.2017.

141. Патент RU 2440296 РФ, МПК C01F 7/20. Щелочно-кислотный способ получения глинозема из высококремнистых алюминиевых руд / Выдревич Е.З., Выдревич Д.Е. Заявитель и патентобладатель Санкт-Петербург, ул. Белградская, 24, кв.100, Е.З.Выдревичу. Заявка № 2009138606/05; заявл. 19.10.2009; опубл. 20.01.2012.

142. Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н., Эскин Г.И. Основы физики и техники ультразвука. М.: Высшая школа, 1987. 352 с.