РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 828 808**(13) **C1**

(51) МПК
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)
C22B 3/20 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C22B 59/00 *(2024.08);* ***C22B 3/08*** *(2024.08);* ***C22B 3/20*** *(2024.08);* ***C22B 3/24*** *(2024.08);* ***Y02W 30/20*** *(2024.08)*

(21)(22) Заявка: **2024108622, 02.04.2024**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.04.2024

Дата регистрации:
21.10.2024

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **02.04.2024**

(45) Опубликовано: **21.10.2024** Бюл. № **30**

Адрес для переписки:
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ, Центр интеллектуальной собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):
Рычков Владимир Николаевич (RU),
Кириллов Евгений Владимирович (RU),
Кириллов Сергей Владимирович (RU),
Буньков Григорий Михайлович (RU),
Смышляев Денис Валерьевич (RU),
Боталов Максим Сергеевич (RU),
Таукин Асланбек Оразбаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2622201 C1, 13.06.2017. RU 2813590 C1, 13.02.2024. ALI DAWOOD SALMAN et al. Scandium Recovery Methods from Mining, Metallurgical Extractive Industries, and Industrial Wastes., Materials, 2022, 15(7), p.2376. RU 2582425 C1, 27.04.2016. RU 2008144647 A, 20.05.2010. CN 106702180 A, 24.05.2017.**

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОБОРОТНОГО СКАНДИЙСОДЕРЖАЩЕГО РАСТВОРА УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

(57) Реферат:

Изобретение относится к извлечению скандия из техногенных и продуктивных скандийсодержащих растворов, образующихся при извлечении урана. Способ включает экстракцию скандия на твердом экстрагенте (ТВЭКС), реэкстракцию скандия, возвращение реэкстрагированного ТВЭКС на экстракцию скандия, осаждение фторида тория из раствора реэкстракции скандия, осаждение концентрата фторида скандия соединением кальция из дезактивированного раствора реэкстракции скандия с получением фильтрата, который насыщают по фтористоводородной кислоте и повторно направляют на реэкстракцию скандия и концентрата фторида скандия, который обрабатывают с получением труднорастворимого соединения скандия. Концентрат фторида скандия обрабатывают концентрированной серной кислотой, получают отходящие кислые газы и спек, из которого впоследствии осаждают труднорастворимое соединение скандия или направляют непосредственно на получение оксида скандия и нерастворимого остатка. Остаток обрабатывают раствором гидроксида

RU 2828808 C1

RU 2828808 C1

натрия или карбоната натрия, получают суспензию нерастворимого остатка. Суспензию фильтруют, а полученный осадок повторно направляют на осаждение концентрата фторида скандия соединением кальция из дезактивированного раствора реэкстракции скандия. Отходящие кислые газы пропускают через фильтрат. Фильтрат перед пропусканием отходящих кислых газов и насыщением по фтористоводородной кислоте контактирует с анионитом для извлечения редких металлов с получением насыщенного анионита. Анионит десорбируют раствором карбоната щелочного металла или аммония с получением анионита, который повторно направляют на извлечение редких металлов из фильтрата и раствора десорбции, насыщенного редкими металлами, который направляют на получение концентрата редких металлов. Способ позволяет повысить сквозную степень извлечения скандия. 9 ил., 9 пр.

Раствор для десорбции редких металлов	Концентрация, г/дм^3	Степень десорбции титана, %	Степень десорбции циркония, %	Степень десорбции молибдена, %
Карбонат натрия	50	64	33	61
	100	88	87	91
	150	95	95	94
	200	96	95	95
Карбонат калия	50	60	33	61
	100	86	84	85
	150	96	91	90
	200	94	91	91
Карбонат аммония	50	51	45	65
	100	80	80	90
	150	90	90	95
	200	90	89	90

Фиг.9

RU 2828808 C1

RU 2828808 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 828 808**(13) **C1**

(51) Int. Cl.
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)
C22B 3/20 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C22B 59/00 *(2024.08);* ***C22B 3/08*** *(2024.08);* ***C22B 3/20*** *(2024.08);* ***C22B 3/24*** *(2024.08);* ***Y02W 30/20*** *(2024.08)*

(21)(22) Application: **2024108622, 02.04.2024**

(24) Effective date for property rights:
02.04.2024

Registration date:
21.10.2024

Priority:
(22) Date of filing: **02.04.2024**

(45) Date of publication: **21.10.2024** Bull. № **30**

Mail address:
620062, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.

(72) Inventor(s):
Rychkov Vladimir Nikolaevich (RU),
Kirillov Evgenii Vladimirovich (RU),
Kirillov Sergei Vladimirovich (RU),
Bunkov Grigorii Mikhailovich (RU),
Smyshliaev Denis Valerevich (RU),
Botalov Maksim Sergeevich (RU),
Taukin Aslanbek Orazbaevich (RU)

(73) Proprietor(s):
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin (RU)

(54) METHOD OF RECYCLING SCANDIUM-CONTAINING SOLUTION OF URANIUM PRODUCTION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry; various technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to extraction of scandium from technogenic and productive scandium-containing solutions formed during extraction of uranium. Method involves extraction of scandium on a solid extractant (SE), re-extraction of scandium, return of the re-extracted SE for extraction of scandium, precipitation of thorium fluoride from the scandium re-extraction solution, precipitation of the scandium fluoride concentrate with a calcium compound from the deactivated scandium re-extraction solution to obtain a filtrate which is saturated with hydrofluoric acid and re-directed for the scandium re-extraction and the scandium fluoride concentrate, which is treated with obtaining sparingly soluble scandium compound. Scandium fluoride concentrate is treated with concentrated sulphuric acid to obtain off-gases and sinter, from which a sparingly soluble scandium compound is subsequently deposited or directed directly to obtain scandium oxide and an insoluble residue. Residue is treated with a solution of sodium hydroxide or sodium carbonate to obtain a suspension of an insoluble residue. Suspension is filtered, and the obtained precipitate is repeatedly sent for precipitation of a concentrate of scandium fluoride with a calcium compound from a deactivated solution of scandium re-extraction. Waste acid gases are passed through filtrate. Before passing off acid gases and saturation with hydrofluoric acid, the filtrate contacts the anionite to extract rare metals to obtain a saturated anionite. Anionite is desorbed with a solution of an alkali metal or ammonium carbonate to obtain anionite, which is repeatedly sent for extraction of rare metals from the filtrate and a desorption solution saturated with rare metals, which is sent to obtain a concentrate of rare metals.

EFFECT: method makes it possible to increase through degree of extraction of scandium.

1 cl, 9 dwg, 9 ex

RU 2828808 C1

RU 2828808 C1

Раствор для десорбции редких металлов	Концентрация, г/дм^3	Степень десорбции титана, %	Степень десорбции циркония, %	Степень десорбции молибдена, %
Карбонат натрия	50	64	33	61
	100	88	87	91
	150	95	95	94
	200	96	95	95
Карбонат калия	50	60	33	61
	100	86	84	85
	150	96	91	90
	200	94	91	91
Карбонат аммония	50	51	45	65
	100	80	80	90
	150	90	90	95
	200	90	89	90

Фиг.9

RU 2828808 C1

RU 2828808 C1

Изобретение относится к металлургии цветных металлов, а именно к технологии извлечения скандия из техногенных и продуктивных скандийсодержащих растворов, образующихся при извлечении урана.

Подземное выщелачивание урана характеризуется значительными объемами выщелачивающих растворов при общем малом содержании целевых компонентов в них. Как правило, содержание урана в таких продуктах составляет десятки миллиграмм в литре, а таких редких металлов, как скандий – меньше миллиграмма в литре. Это диктует использование в технологиях подземного выщелачивания сорбционных методов предварительного концентрирования. [Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Н.П. Лаверов, И.Г. Абдульманов, К.Г. Бровин и др.; под ред. Н.П. Лаверова. – М.: Издательство Академии горных наук, 1998. – 444 с.].

Несмотря обозначенную специфику растворов подземного выщелачивания, попутное извлечение редких металлов из них, после сорбционного извлечения урана, экономически оправданно, ввиду большого объема таких растворов.

Так, известен способ переработки сбросных скандийсодержащих растворов уранового производства (Патент РФ №2622201 от 28.03.2016 г.), включающий операцию экстракции скандия на твердом экстрагенте (ТВЭКС) реэкстракцию скандия, возвращение реэкстрагированного ТВЭКС на операцию экстракции скандия, осаждение фторида тория из раствора реэкстракции скандия, осаждение концентрата фторида скандия из дезактивированного раствора реэкстракции скандия с получением фильтрата, который насыщают по фтористоводородной кислоте и повторно направляют на операцию реэкстракции скандия, обработку концентрата фторида скандия с получением труднорастворимого соединения скандия, которое направляют на получение алюмо-скандиевой лигатуры или оксида скандия.

Преимуществом способа является то, что в результате его реализации конечным продуктом – труднорастворимым соединением скандия – является фторид скандия, из которого без промежуточных операций можно получать алюмоскандиевую лигатуру. При этом, в качестве недостатков способа можно отметить, что при циклическом использовании фильтрата, при проведении операции осаждения концентрата фторида скандия кристаллическим щелочным агентом, в нем копится щелочной металл (натрий или калий). Повышение концентрации щелочного металла в фильтрате снижает степень реэкстракции скандия и, соответственно, снижает сквозную степень извлечения скандия.

Из известных аналогов наиболее близким к заявленному изобретению по совокупности признаков и назначению является способ (Патент РФ № 2813590 от 13.02.2024) попутного получения концентрата скандия из растворов выщелачивания урана, включающий операцию экстракции скандия на твердом экстрагенте (ТВЭКС), реэкстракцию скандия, возвращение реэкстрагированного ТВЭКС на операцию экстракции скандия, осаждение фторида тория из раствора реэкстракции скандия, осаждение концентрата фторида скандия соединением кальция из дезактивированного раствора реэкстракции скандия с получением фильтрата, который насыщают по фтористоводородной кислоте и повторно направляют на операцию реэкстракции скандия и концентрата фторида скандия, который обрабатывают с получением труднорастворимого соединения скандия.

Несмотря на такое преимущество аналога, как использование на операции осаждения концентрата фторида скандия соединения кальция, что повышает сквозную степень извлечения скандия, способ не лишен недостатков. Так, предлагается вести обработку концентрата фторида скандия раствором серной кислоты с концентрацией 10÷200 г/дм^3 или раствором с концентрацией карбоната натрия 50÷200 г/дм^3, при этом,

обязательным условием высокой эффективности операции является обработка свежеосажденного концентрата фторида скандия. Этого не всегда удается добиться в условиях реального производства т.к. фильтрация концентрата фторида скандия проходит достаточно долго и за это время осадок успевает «состариться» на фильтре, что снижает сквозную степень извлечения скандия.

Кроме того, полученный после обработки концентрата фторида скандия нерастворимый остаток, представленный в основном фторидом кальция, в соответствии с аналогом, никак не перерабатывается, что приводит как к постоянному расходу соединения кальция, так и к затратам на размещение постоянно накапливающегося фторида кальция в виде отхода, что отражается на себестоимости конечной продукции.

В основу изобретения положена задача, обеспечивающая разработку способа переработки оборотного скандийсодержащего раствора уранового производства, позволяющего, как повысить сквозную степень извлечения скандия, так и снизить затраты на осуществление способа.

При этом техническим результатом заявляемого изобретения является увеличение сквозного извлечения скандия за счет применения операции спекания концентрата фторида скандия с серной кислотой и снижение затрат на осуществление способа за счет переработки нерастворимого остатка после обработки концентрата фторида скандия, улавливания отходящих кислых газов и извлечения из фильтрата концентрата редких металлов.

Технический результат достигается тем, что способ переработки оборотного скандийсодержащего раствора уранового производства, включающий операцию экстракции скандия на твердом экстрагенте (ТВЭКС), реэкстракцию скандия, возвращение реэкстрагированного ТВЭКС на операцию экстракции скандия, осаждение фторида тория из раствора реэкстракции скандия, осаждение концентрата фторида скандия соединением кальция из дезактивированного раствора реэкстракции скандия с получением фильтрата, который насыщают по фтористоводородной кислоте и повторно направляют на операцию реэкстракции скандия и концентрата фторида скандия, который обрабатывают с получением труднорастворимого соединения скандия, отличается тем, что обработку концентрата фторида скандия проводят концентрированной серной кислотой при массовом соотношении серная кислота: концентрат фторида скандия = 1÷5, температуре 180÷220°С в течение 1÷5 часов с получением отходящих кислых газов и спека, который растворяют в воде при соотношении вода:спек = 5÷20 с образованием суспензии спека, которую фильтруют, с получением раствора скандия, из которого осаждают труднорастворимое соединение скандия или направляют непосредственно на операцию получения оксида скандия и нерастворимого остатка, который обрабатывают раствором гидроксида натрия или карбоната натрия концентрацией 100÷200 г/дм^3 при соотношении Ж:Т = 1÷5 с получением суспензии нерастворимого остатка, которую фильтруют и полученный осадок повторно направляют на операцию осаждения концентрата фторида скандия соединением кальция из дезактивированного раствора реэкстракции скандия, а отходящие кислые газы пропускают через фильтрат, перед операцией его насыщения по фтористоводородной кислоте, при этом, фильтрат перед пропусканием отходящих кислых газов и операцией насыщения по фтористоводородной кислоте, приводят в контакт с анионитом, для извлечения редких металлов, с получением насыщенного анионита, который десорбируют раствором карбоната щелочного металла или аммония с концентрацией 100÷150 г/дм^3 с получением анионита, который повторно направляют на извлечение редких металлов из фильтрата и раствора десорбции, насыщенного

редкими металлами, который направляют на получение концентрата редких металлов.

Обработка концентрата фторида скандия концентрированной серной кислотой (конверсия фторида скандия в сульфат скандия) позволяет получать спек. Раствор скандия, получаемый после растворения спека в воде и последующей фильтрации можно обработать раствором щавелевой кислоты с получением труднорастворимого соединения скандия – оксалата скандия, после прокаливания которого можно получить оксид скандия или направить непосредственно на операцию жидкостной экстракции – операцию, которая способствует получению оксида скандия. Оптимальный интервал массового соотношения серная кислота:концентрат фторида скандия = 1÷5, определяется тем, что при величине массового соотношения менее 1 уменьшается степень конверсии фторида скандия вследствие недостатка серной кислоты, при величине массового соотношения более 5 суспензия становится слишком жидкой и не происходит твердофазной реакции, что так же уменьшает степень конверсии фторида скандия.

Температура так же имеет важное значение для операции обработки концентрата фторида скандия. При температуре менее 180°С твердофазная реакция идет не полно, что уменьшает степень конверсии фторида скандия, при температуре более 220°С начинает возгоняться серная кислота и фториды, составляющие концентрат фторида скандия, что так же уменьшает степень конверсии фторида скандия.

Времени обработки концентрата фторида скандия менее 1 часа недостаточно для проведения операции конверсии фторида скандия ввиду низкой скорости реакции, после пяти часов проведения реакции степень конверсии достигает максимума и не увеличивается.

Дальнейшее растворение спека в воде с образованием суспензии спека регулируется интервалом соотношения вода:спек = 5÷20. При значении соотношения менее 5, в варианте дальнейшего осаждения оксалата скандия из раствора скандия после фильтрации суспензии спека, наблюдается повышенное соосаждение примесей с оксалатом скандия, при большем значении соотношения степень осаждения оксалата скандия из раствора скандия падает. В варианте дальнейшего использования раствора скандия на операции получения оксида скандия методом жидкостной экстракции, при значении соотношения менее 5, концентрация скандия достаточно велика, что приводит к образованию третьей фазы, снижающей показатели экстракции, при большем значении соотношения наблюдается повышенная степень реэкстракции примесных элементов, что снижает степень чистоты оксида скандия.

Нерастворимый остаток, после фильтрации суспензии спека представляет из себя сульфат кальция. Данный продукт будет постоянно накапливаться от операции к операции, что потребует дополнительных затрат на его размещение или утилизацию, что в условиях действующего производства подземного выщелачивания урана дорого и недопустимо, т.к. это производство не предполагает образования и размещения твердых отходов. В соответствии со способом предлагается конвертировать сульфат кальция в гидроксид кальция путем взаимодействия с раствором гидроксида натрия или карбоната натрия концентрацией 100÷200 г/дм^3 при соотношении Ж:Т = 1÷5. Использование раствора для обработки нерастворимого остатка с концентрацией гидроксида натрия или карбоната натрия менее 100 г/дм^3 не позволит полностью конвертировать сульфат кальция в гидроксид кальция, более 250 г/дм^3 будет приводить к перерасходу реагентов без видимого увеличения степени конвертирования сульфата кальция в гидроксид кальция. Оптимальным соотношением Ж:Т будет являться 1÷5. Использование раствора гидроксида натрия в количестве, менее соотношения Ж: Т =

1, не позволит полностью конвертировать сульфат кальция в гидроксид кальция. При изменении данного соотношения в сторону увеличение Ж:Т = более 5, степень конверсии сульфата кальция в гидроксид кальция не увеличится, а будет приводить только к перерасходу гидроксида натрия или карбоната натрия. Реализация данной операции позволит не только избавиться от отходов (сульфата кальция), а в то же время получение осадка (гидроксида кальция) - соединение кальция, после фильтрации суспензии нерастворимого остатка, позволит использовать его на операции осаждения концентрата фторида скандия. Все это значительно снизит затраты на осуществление способа.

Отходящие кислые газы представляют из себя газовоздушную смесь фтористого водорода. Фтористоводородная кислота – один из важнейших и дорогостоящих реагентов, рассматриваемой технологии. Поэтому даже её незначительные потери повышают себестоимость получения скандия. В соответствии со способом предлагается отходящие кислые газы, получаемые при обработке концентрата фторида скандия концентрированной серной кислотой, направлять в емкость хранения фильтрата и пропускать (барботировать) через фильтрат. Проходя через объем фильтрата газообразный фтористый водород поглощается жидкостью (фильтратом). Концентрация фтористоводородной кислоты в фильтрате повышается. Данная операция позволит вернуть практически весь фтористый водород, который был выведен из системы на операции осаждения концентрата фторида скандия соединением кальция из дезактивированного раствора реэкстракции скандия, что резко снизит объем добавляемой фтористоводородной кислоты на операции насыщения фильтрата по фтористоводородной кислоте, что, соответственно, снизит затраты на осуществление способа.

Наряду с поглощением скандия, из оборотного скандийсодержащего раствора уранового производства в фазу ТВЭКС переходят и другие редкие металлы, присутствующие в растворах уранового производства: молибден, титан, цирконий. Каждый из этих металлов поглощается ТВЭКС в соответствии со своими коэффициентами распределения. Исходя из химии данных соединений они так же будут десорбироваться растворами фтористоводородной кислоты из ТВЭКС. При этом на последующих операциях данные металлы не осаждаются вместе со скандием, а копятся в оборотном фильтрате. Видится целесообразным извлекать данные редкие металлы из фильтрата. Во-первых, это повысит общие финансовые показатели способа, т.к. появляется дополнительный ликвидный коммерческий продукт – концентрат редких металлов, а во-вторых, при извлечении данных редких металлов из фильтрата возрастает реэкстрагирующая способность раствора реэкстракции скандия ввиду повышения его чистоты, а значит и движущей силы процесса реэкстракции, что повышает сквозную степень извлечения скандия.

Извлечение редких металлов из фильтрата перед пропусканием отходящих кислых газов и операцией насыщения по фтористоводородной кислоте можно вести, как сильноосновным типом анионита, так и слабоосновным типом анионита. Десорбцию насыщенного анионита целесообразно вести раствором, в котором концентрация карбоната щелочного металла или аммония находится в интервале 100÷150 г/дм^3. При меньшей концентрации концентрация карбоната щелочного металла или аммония степень десорбции редких металлов достаточно низкая, при большей концентрации концентрация карбоната щелочного металла или аммония степень десорбции редких металлов не увеличивается, идет перерасход реагентов.

Сущность изобретения поясняется фигурами, на которых изображено:

- фиг. 1 – таблица, показывает влияние массового соотношения серная кислота:

концентрат фторида скандия на степень конверсии фторида скандия;

- фиг. 2 – таблица, показывает влияние температуры обработки концентрата фторида скандия на степень конверсии фторида скандия;

- фиг. 3 – таблица, показывает влияние времени обработки концентрата фторида скандия на степень конверсии фторида скандия;

- фиг. 4 – таблица, показывает влияние соотношении вода:спек таблица, на степень выхода скандия и содержание примесей в получаемых соединениях в зависимости от операции по переработке раствора скандия;

- фиг. 5 – таблица, показывает влияние концентрации раствора гидроксида натрия или карбоната натрия при обработке нерастворимого остатка (сульфата кальция) на степень его конверсии в соединение кальция (гидроксид кальция);

- фиг. 6 – таблица, показывает влияние соотношения Ж(раствор гидроксида натрия или карбоната натрия):Т(нерастворимый остаток) при обработке нерастворимого остатка (сульфата кальция) на степень его конверсии в соединение кальция (гидроксид кальция);

- фиг. 7 – таблица, показывает степень поглощения отходящих кислых газов фильтратом;

- фиг. 8 – таблица, показывает зависимость извлечения редких металлов из фильтрата от типа анионита и влияние очистки фильтрата от редких металлов на степень реэкстракции Sc из ТВЭКС;

- фиг. 9 – таблица, показывающая влияние концентрации раствора карбоната щелочного металла или аммония на степень десорбции редких металлов из насыщенного анионита.

Сущность изобретения поясняется фигурами, на которых изображено:

Пример 1. Пять одинаковых партий ТВЭКС, поместили в однотипные сорбционные колонки и насытили оборотным скандийсодержащим раствором по Sc. Далее, в каждой из сорбционных колонок провели операцию реэкстракции скандия. Из полученных растворов реэкстракции осадили фторид тория, отфильтровали фторид тория. Из дезактивированных растворов реэкстракции скандия осадили концентраты фторида скандия соединением кальция. Отфильтровали концентраты фторида скандия. Полученные пять осадков концентратов фторида скандия обработали концентрированной серной кислотой при массовом соотношении серная кислота: концентрат фторида скандия 0,5, 1, 2, 5, 10, в течение двух часов при температуре 200°С. Полученные спеки, каждый растворили отдельно в воде при соотношении вода:спек 10 с образованием суспензии спека, которые фильтровали, с получением растворов скандия и нерастворимых остатков. Растворы скандия проанализировали на содержание скандия. По результатам анализа оценили степень конверсии фторида скандия.

Из данных, представленных на фиг. 1 видно, что при величине массового соотношения менее 1 степень конверсии фторида скандия незначительна и составляет около 30%, при величине массового соотношения более 5, суспензия становится слишком жидкой, степень конверсии не превышает 30%.

Пример 2. Пять одинаковых партий ТВЭКС, поместили в однотипные сорбционные колонки и насытили оборотным скандийсодержащим раствором по Sc. Далее, в каждой из сорбционных колонок провели операцию реэкстракции скандия. Из полученных растворов реэкстракции осадили фторид тория, отфильтровали фторид тория. Из дезактивированных растворов реэкстракции скандия осадили концентраты фторида скандия соединением кальция. Отфильтровали концентраты фторида скандия. Полученные пять осадков концентратов фторида скандия обработали

концентрированной серной кислотой при массовом соотношении серная кислота: концентрат фторида скандия 2, в течении двух часов, при температурах 150°С, 180°С, 200°С, 220°С, 250°С. Полученные спеки, каждый растворили отдельно в воде при соотношении вода:спек 10 с образованием суспензии спека, которые фильтровали, с получением растворов скандия и нерастворимых остатков. Растворы скандия проанализировали на содержание скандия. По результатам анализа оценили степень конверсии фторида скандия.

Из данных, представленных на фиг. 2 видно, что при температуре менее 180°С твердофазная реакция конверсии идет не полно, при температуре более 220°С начинает возгоняться серная кислота и фториды, составляющие концентрат фторида скандия, что так же уменьшает степень конверсии фторида скандия.

Пример 3. Пять одинаковых партий ТВЭКС, поместили в однотипные сорбционные колонки и насытили оборотным скандийсодержащим раствором по Sc. Далее, в каждой из сорбционных колонок провели операцию реэкстракции скандия. Из полученных растворов реэкстракции осадили фторид тория, отфильтровали фторид тория. Из дезактивированных растворов реэкстракции скандия осадили концентраты фторида скандия соединением кальция. Отфильтровали концентраты фторида скандия. Полученные пять осадков концентратов фторида скандия обработали концентрированной серной кислотой при массовом соотношении серная кислота: концентрат фторида скандия 2, в течение 0,5, 1, 2, 5, 7 часов при температуре 200°С. Полученные спеки, каждый растворили отдельно в воде при соотношении вода:спек 10 с образованием суспензии спека, которые фильтровали, с получением растворов скандия и нерастворимых остатков. Растворы скандия проанализировали на содержание скандия. По результатам анализа оценили степень конверсии фторида скандия.

Из данных, представленных на фиг. 3, видно, что при времени обработки концентрата фторида скандия менее 1 часа степень конверсии фторида скандия незначительна ввиду долгой кинетики реакции, после пяти часов проведения реакции степень конверсии достигает максимума и не далее увеличивается.

Пример 4. Десять одинаковых партий ТВЭКС, поместили в однотипные сорбционные колонки и насытили оборотным скандийсодержащим раствором по Sc. Далее, в каждой из сорбционных колонок провели операцию реэкстракции скандия. Из полученных растворов реэкстракции осадили фторид тория, отфильтровали фторид тория. Из дезактивированных растворов реэкстракции скандия осадили концентраты фторида скандия соединением кальция. Отфильтровали концентраты фторида скандия. Полученные пять осадков концентратов фторида скандия обработали концентрированной серной кислотой при массовом соотношении серная кислота: концентрат фторида скандия 2, в течение двух часов при температуре 200°С. Полученные спеки, каждый растворили отдельно в воде при соотношении вода:спек 2, 5, 10, 20, 30 для пяти образцов и при таком же соотношении для других пяти образцов. Полученные первые пять растворов скандия обработали насыщенным раствором щавелевой кислоты. Полученные растворы проанализировали на скандий и основные примеси. Оксалат скандия отфильтровали, прокалили до оксида скандия. Оксид скандия проанализировали на содержание скандия и примесей. По результатам анализов оценили степень осаждения оксалата скандия и содержание примесей в оксиде скандия. Вторые пять растворов скандия обработали каждый методом жидкостной экстракции с дальнейшим получения оксида скандия по способу («Способ получения оксида скандия из концентрата скандия» RU2618012C2 от 15.10.2015 г.). По результатам анализов растворов по стадиям оценили степень экстракционного извлечения скандия и содержание примесей в полученном

оксиде скандия.

Из данных, представленных на фиг. 4 видно, что при значении соотношения вода: спек менее 5, в варианте осаждения оксалата скандия, наблюдается повышенное соосаждения примесей с оксалатом скандия из раствора скандия, что отражается в их большей концентрации в оксиде скандия, при соотношении вода:спек более 20 степень осаждения оксалата скандия из раствора скандия падает. В варианте дальнейшего использования раствора скандия на операции получения оксида скандия методом жидкостной экстракции, при значении соотношения вода:спек менее 5, концентрация скандия достаточно велика, что приводит к образованию третьей фазы, снижающей показатели экстракции, степень экстракции в данных условиях составляет всего 60%, при соотношении вода:спек более 20 наблюдается повышенная степень экстракции примесных элементов, что снижает степень чистоты оксида скандия, содержание примесей в оксиде возрастает до 2,3%.

Пример 5. Восемь одинаковых партий ТВЭКС, поместили в однотипные сорбционные колонки и насытили оборотным скандийсодержащим раствором по Sc. Далее, в каждой из сорбционных колонок провели операцию реэкстракции скандия. Из полученных растворов реэкстракции осадили фторид тория, отфильтровали фторид тория. Из дезактивированных растворов реэкстракции скандия осадили концентраты фторида скандия соединением кальция. Отфильтровали концентраты фторида скандия. Полученные восемь осадков концентратов фторида скандия обработали концентрированной серной кислотой при массовом соотношении серная кислота: концентрат фторида скандия 2, в течение двух часов при температуре 200°С. Полученные спеки, каждый растворили отдельно в воде при соотношении вода:спек 10. Полученные суспензии спека отфильтровали. Первые четыре осадка – нерастворимые остатки, обработали раствором с концентрацией гидроксида натрия 50 г/дм^3 (первый), 100 г/дм^3 (второй), 200 г/дм^3 (третий), 250 г/дм^3 (четвертый). Вторые четыре осадка – нерастворимые остатки, обработали раствором с концентрацией карбоната натрия 50 г/дм^3 (пятый), 100 г/дм^3 (шестой), 150 г/дм^3 (седьмой), 200 г/дм^3 (восьмой). Все осадки обрабатывали при соотношении Ж:Т = 2 с получением суспензии нерастворимого остатка. Суспензию нерастворимого остатка отфильтровали. Полученные осадки (соединение кальция) проанализировали на содержание серы. По этому показателю рассчитывали степень конверсии сульфата кальция в гидроксид кальция.

Из данных, представленных на фиг. 5, видно, что использование раствора для обработки нерастворимого остатка с концентрацией гидроксида натрия или карбоната натрия менее 50 г/дм^3 не позволяет полностью конвертировать сульфат кальция в гидроксид кальция. Увеличение концентрации гидроксида натрия или карбоната натрия более 200 г/дм^3 не приводит к увеличению степени конверсии. Раствор с концентрацией карбоната натрия 200 г/дм^3 представляет из себя насыщенный раствор, дальнейшее увеличение концентрации практически не возможно.

Пример 6. Пять одинаковых партий ТВЭКС, поместили в однотипные сорбционные колонки и насытили оборотным скандийсодержащим раствором по Sc. Далее, в каждой из сорбционных колонок провели операцию реэкстракции скандия. Из полученных растворов реэкстракции осадили фторид тория, отфильтровали фторид тория. Из дезактивированных растворов реэкстракции скандия осадили концентраты фторида скандия соединением кальция. Отфильтровали концентраты фторида скандия. Полученные пять осадков концентратов фторида скандия обработали

концентрированной серной кислотой при массовом соотношении серная кислота: концентрат фторида скандия 2, в течение двух часов при температуре 200°С. Полученные спеки, каждый, растворили отдельно в воде при соотношении вода:спек 10. Полученные суспензии спека отфильтровали с получением на фильтре нерастворимых остатков, которые затем обработали каждый раствором с концентрацией гидроксида натрия 100 г/дм^3 при соотношении Ж:Т = 0,5, 1, 2, 5, 7 с получением суспензии нерастворимого остатка. Образовавшиеся суспензии нерастворимого остатка отфильтровали. Полученные осадки (соединение кальция) проанализировали на содержание серы. По этому показателю рассчитывали степень конверсии сульфата кальция в гидроксид кальция.

Из данных, представленных на фиг. 6 видно, что использование раствора для обработки нерастворимого остатка при соотношении Ж:Т менее 1 не позволяет полностью конвертировать сульфат кальция в гидроксид кальция. Увеличение соотношения Ж:Т более 5 не приводит к увеличению степени конверсии.

Пример 7. Партию ТВЭКС, поместили в сорбционную колонку и насытили оборотным скандийсодержащим раствором по Sc. Далее, в сорбционной колонке провели операцию реэкстракции скандия. Из полученного раствора реэкстракции осадили фторид тория, отфильтровали фторид тория. Из дезактивированного раствора реэкстракции скандия осадили концентрат фторида скандия соединением скандия. Отфильтровали концентрат фторида скандия. Фильтрат поместили в сборную емкость, а полученный осадок концентрата фторида скандия обработали концентрированной серной кислотой при массовом соотношении серная кислота:концентрат фторида скандия 2, в течение двух часов при температуре 200°С. Обработку вели в закрытом реакторе с выводом отходящих кислых газов через трубку, помещенную на дно сборной емкости с фильтратом. По результатам анализа фильтрата по фтористоводородной кислоте до и после поглощения отходящих кислых газов (фтористого водорода), а так же соединения кальция на содержание фтора рассчитывали степень конверсии фторида кальция в сульфат кальция, а также степень поглощения (улавливания) отходящих кислых газов фильтратом.

Из данных, представленных на фиг. 7 видно, что поглощения фильтратом отходящих кислых газов, позволяет практически полностью поглотить фтористый водород при конверсии фторида кальция в сульфат кальция. При этом сама конверсия так же проходит практически нацело.

Пример 8. Три партии ТВЭКС, поместили в сорбционные колонки и насытили оборотным скандийсодержащим раствором по Sc. Далее, в сорбционных колонках провели операцию реэкстракции скандия. Из полученных растворов реэкстракции осадили фторид тория, отфильтровали фторид тория. Из дезактивированных растворов реэкстракции скандия осадили концентраты фторида скандия соединением кальция. Отфильтровали концентраты фторида скандия. Три фильтрата пропустили через сорбционные колонки, заполненные одинаковыми навесками анионитов: слабоосновный анионит, содержащий первичные аминогруппы (первый фильтрат); слабоосновный анионит, содержащий вторичные и третичные аминогруппы (второй фильтрат); сильноосновный анионит (третий фильтрат). По результатам анализа фильтратов на молибден титан и цирконий до и после пропускания через аниониты рассчитали степень извлечения молибдена титана и циркония.

Две партии ТВЭКС, поместили в сорбционные колонки и насытили оборотным скандийсодержащим раствором по Sc. Далее, в сорбционных колонках провели операцию реэкстракции скандия. При этом из первой сорбционной колонки

реэкстрагировали скандий насыщенным фильтратом, а из второй сорбционной колонки насыщенным фильтратом после извлечения из него редких металлов (молибден, цирконий, титан) слабоосновным анионитом, содержащим первичные аминогруппы. По результатам анализа растворов реэкстракции на скандий рассчитали степень реэкстракции скандия.

Из данных, представленных на фиг. 8 видно, что извлечение титана, молибдена и циркония происходит достаточно эффективно с использованием всех типов анионитов. Очистка фильтрата от редких металлов повышает степень реэкстракции Sc из ТВЭКС на 10%.

Пример 9. Двенадцать партий ТВЭКС, поместили в сорбционные колонки и насытили оборотным скандийсодержащим раствором по Sc. Далее, в сорбционных колонках провели операцию реэкстракции скандия. Из полученных растворов реэкстракции осадили фторид тория, отфильтровали фторид тория. Из дезактивированных растворов реэкстракции скандия осадили концентраты фторида скандия соединением кальция. Отфильтровали концентраты фторида скандия. Все двенадцать фильтратов параллельно пропустили через сорбционные колонки, заполненные одинаковыми навесками слабоосновного анионита. По результатам анализа фильтратов до и после пропускания через сорбционные колонки рассчитывали и фиксировали емкость слабоосновного анионита по редким металлам. Через первые четыре сорбционные колонки, с насыщенным анионитом пропустили параллельно растворы карбоната натрия с концентрацией, г/дм^3: 50, 100, 150, 200; через вторые четыре сорбционные колонки, с насыщенным анионитом пропустили параллельно растворы карбоната калия с концентрацией, г/дм^3: 50, 100, 150, 200; через последние четыре сорбционные колонки, с насыщенным анионитом пропустили параллельно растворы карбоната аммония с концентрацией, г/дм^3: 50, 100, 150, 200. По результатам анализа растворов десорбции рассчитывали степень десорбции редких металлов.

Из данных, представленных на фиг. 8 видно, что при использовании исследованных растворов для десорбции редких металлов из насыщенного анионита менее 100 г/дм^3 снижает степень десорбции. Увеличение концентрации растворов для десорбции редких металлов из насыщенного анионита более 150 г/дм^3 не приводит к увеличению степени десорбции редких металлов. Отметим, что при выбранных условиях осуществления данной операции, карбонатные растворы будут содержать значительные количества обозначенных редких металлов. Данные растворы могут быть переработаны известными гидрометаллургическими способами: защелачивание этих растворов приведут к совместному осаждению гидроксидов с получением концентрата редких металлов; сорбционное или экстракционное разделение металлов непосредственно из данных растворов тоже возможно с получением уже индивидуальных концентратов редких металлов.

(57) Формула изобретения

Способ переработки оборотного скандийсодержащего раствора уранового производства, включающий операцию экстракции скандия на твердом экстрагенте (ТВЭКС), реэкстракцию скандия, возвращение реэкстрагированного ТВЭКС на операцию экстракции скандия, осаждение фторида тория из раствора реэкстракции скандия, осаждение концентрата фторида скандия соединением кальция из дезактивированного раствора реэкстракции скандия с получением фильтрата, который насыщают по фтористоводородной кислоте и повторно направляют на операцию

реэкстракции скандия и концентрата фторида скандия, который обрабатывают с получением труднорастворимого соединения скандия, отличающийся тем, что обработку концентрата фторида скандия проводят концентрированной серной кислотой при массовом соотношении серная кислота:концентрат фторида скандия = 1:5, температуре 180-220°С в течение 1-5 ч с получением отходящих кислых газов и спека, который растворяют в воде при соотношении вода:спек = 5:20 с образованием суспензии спека, которую фильтруют с получением раствора скандия, из которого осаждают труднорастворимое соединение скандия или направляют непосредственно на операцию получения оксида скандия и нерастворимого остатка, который обрабатывают раствором гидроксида натрия или карбоната натрия концентрацией 100-200 г/дм^3 при соотношении Ж:Т = 1:5 с получением суспензии нерастворимого остатка, которую фильтруют и полученный осадок повторно направляют на операцию осаждения концентрата фторида скандия соединением кальция из дезактивированного раствора реэкстракции скандия, а отходящие кислые газы пропускают через фильтрат, перед операцией его насыщения по фтористоводородной кислоте, при этом фильтрат перед пропусканием отходящих кислых газов и операцией насыщения по фтористоводородной кислоте приводят в контакт с анионитом для извлечения редких металлов с получением насыщенного анионита, который десорбируют раствором карбоната щелочного металла или аммония с концентрацией 100-150 г/дм^3 с получением анионита, который повторно направляют на извлечение редких металлов из фильтрата и раствора десорбции, насыщенного редкими металлами, который направляют на получение концентрата редких металлов.

1

Массовое соотношение серная кислота:концентрат фторида скандия	Степень конверсии фторида скандия, %
0,5	30
1	89
2	92
5	91
10	24

Фиг.1

Температура обработки концентрата фторида скандия, °С	Степень конверсии фторида скандия, %
150	53
180	90
200	94
220	92
250	75

Фиг.2

Время обработки концентрата фторида скандия, час	Степень конверсии фторида скандия, %
0,5	38
1	95
2	93
5	91
7	94

Фиг.3

Соотношение вода:спек	Операция по переработке раствора скандия	Степень выхода Sc по операции, %	Содержание примесей в оксиде Sc, %
2	Осаждение труднорастворимого соединения скандия (оксалата скандия)	91	50
5		92	18
10		91	14
20		90	10
30		72	8
2	Получение оксида скандия методом жидкостной экстракции	60	0,05
5		89	0,07
10		93	0,1
20		92	0,2
30		94	2,3

Фиг.4

2

Реагент для обработки нерастворимого остатка	Концентрация, г/дм^3	Степень конверсии сульфата кальция в гидроксид кальция, %
Гидроксид натрия	50	67
	100	88
	200	96
	250	95
Карбонат натрия	50	54
	100	91
	150	97
	200	94

Фиг.5

Реагент для обработки нерастворимого остатка	Соотношение Ж(раствор гидроксида натрия):Т(нерастворимый остаток)	Степень конверсии сульфата кальция в гидроксид кальция, %
Гидроксид натрия 100 г/дм^3	0,5	37
	1	85
	2	88
	5	93
	7	90

Фиг.6

Концентрация HF в фильтрате	Концентрация HF в фильтрате после поглощения отходящих кислых газов	Степень поглощения (улавливания) отходящих кислых газов фильтратом	Степень конверсии фторида кальция в сульфат кальция
75 г/дм^3	84 г/дм^3	99,2 %	99,6 %

Фиг.7

3

Тип анионита	Степень	Степень	Степень	Степень
	извлечения титана, %	извлечения циркония, %	извлечения молибдена, %	реэкстракции Sc, %
Слабоосновный анионит, содержащий первичные аминогруппы	88	96	91	Насыщенный фильтрат – 78% Насыщенный фильтрат, после сорбции редких металлов – 88%
Слабоосновный анионит, содержащий вторичные и третичные аминогруппы	90	84	94	
Сильноосновный анионит	92	83	87	

Фиг.8

Раствор для десорбции редких металлов	Концентрация, г/дм^3	Степень десорбции титана, %	Степень десорбции циркония, %	Степень десорбции молибдена, %
Карбонат натрия	50	64	33	61
	100	88	87	91
	150	95	95	94
	200	96	95	95
Карбонат калия	50	60	33	61
	100	86	84	85
	150	96	91	90
	200	94	91	91
Карбонат аммония	50	51	45	65
	100	80	80	90
	150	90	90	95
	200	90	89	90

Фиг.9