

**VOLFRAM VA QALAY TARKIBLI RUDALARDAN SKANDIYNI AJRATIB OLISH  
TEXNOLOGIYALARINING TAHLILINI ASOSLASH.**

<https://doi.org/10.5281/zenodo.19547714>

*“Konchilik ishi” kafedrası assistenti.*

**Turg'unov F.F**

**[ft355724@gmail.com](mailto:ft355724@gmail.com)** (O'zbekiston) Olmaliq Davlat

*Texnika Instituti Konchilik ishi fakulteti*

*“Neft-gaz va geologiya” fakulteti dekani t.f.d.(DSc)*

**Shodiyev A.N**

*(O'zbekiston) Qarshi davlat texnika universiteti*

**Annotatsiya:** *ushbu maqolada volfram chiqindisi hamda volfram shlaki tarkibidagi Scni ajratib olishning texnologik sxemalari taqdim qilindi va birinchi texnologik sxemadan ma'lumki tarkibida volfram bo'lgan materiallardan skandiy ajratib olish uchun katta sa'y-harakatlar qilindi. Qoldiq tarkibida skandiy asosan Sc(OH)<sub>3</sub> ko'rinishida bo'lganligi sababli, uni H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl va HNO<sub>3</sub> kabi kislotalar bilan tanlab eritish orqali eruvchan tuzlarga aylantirish mumkin. Barqaror Sc-Cl komplekslari hosil bo'lishi tufayli HCl skandiy tanlab eritmaga o'tkazishi mumkin [4]. Volframit qoldiqlaridan skandiy quyidagi rasmda keltirilgan 11 blok-sxemaga muvofiq ajratib olish mumkin, bu sxemaga HCl bilan tanlab eritish va P204 SX ham kiradi. Skandiy eritish uchun 100 °C da HCl ishlatiladi bunda konsentratsiya 95,3%. Ikkinchi texnologik sxemadan ma'lumki Shovul kislotasi (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) orqali cho'ktirish va Sc<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cho'kmaga termik ishlov berish natijasida Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mahsulotning tozaligi 90% dan yuqori va ajratib olish darajasi 82% bo'lishiga erishildi. Volfram va qalay rudalarini qayta ishlashda hosil bo'ladigan skandiyga boy chiqindilar metallning muhim manbalari sifatida qaralishi mumkin*

**Kalit so'zlar:** *sheelit, volframit, kassiterit, kislota, filtrlash, ishqor.*

**Аннотация:** *в данной статье представлены технологические схемы извлечения Sc из вольфрамового отхода и вольфрамового шлага, и, как известно из первой технологической схемы, были предприняты значительные усилия по извлечению скандия из вольфрамосодержащих материалов. Поскольку скандий в остатке содержится преимущественно в виде Sc(OH)<sub>3</sub>, его можно превратить в растворимые соли путем селективного растворения с такими кислотами, как H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl и HNO<sub>3</sub>. Благодаря образованию устойчивых комплексов Sc-Cl HCl может избирательно переводить скандий в раствор [4]. Из остатков вольфрамита скандий можно извлечь по блок-схеме 11, представленной на рисунке ниже, которая также включает выщелачивание с HCl и P204 SX. Для растворения скандия*

используется HCl при 100 °C при концентрации 95,3%. Из второй технологической схемы известно, что в результате осаждения щавелевой кислотой ( $C_2H_2O_4$ ) и термической обработки осадка  $Sc_2(C_2O_4)_3$  достигнута чистота продукта  $Sc_2O_3$  более 90% и степень извлечения 82%. Важными источниками металла могут рассматриваться богатые скандием отходы, образующиеся при переработке вольфрамовых и оловянных руд.

**Ключевые слова:** шеелит, вольфрамит, касситерит, кислота, фильтрация, щелочь.

**Abstract:** This article presents technological schemes for extracting Sc from tungsten waste and tungsten slag, and as is known from the first technological scheme, significant efforts have been made to extract scandium from tungsten-containing materials. Since scandium is primarily present in the residue as  $Sc(OH)_3$ , it can be converted into soluble salts by selective dissolution with acids such as  $H_2SO_4$ , HCl, and  $HNO_3$ . Due to the formation of stable Sc-Cl complexes, HCl can selectively transfer scandium into solution [4]. From the tungsten residue, scandium can be extracted according to the block diagram 11 presented in the figure below, which also includes leaching with HCl and P204 CH. To dissolve scandium, HCl is used at 100°C at a concentration of 95.3%. From the second technological scheme, it is known that as a result of precipitation with oxalic acid ( $C_2H_2O_4$ ) and thermal treatment of the  $Sc_2(C_2O_4)_3$  precipitate, a  $Sc_2O_3$  product purity of more than 90% and an extraction degree of 82% were achieved. Scandium-rich waste generated during the processing of tungsten and tin ores can be considered important sources of metal.

**Keywords:** sheelite, tungstenite, cassiterite, acid, filtration, alkali.

## KIRISH

Skandiy volfram(W) minerallari, masalan, volframit (Fe-Mn-W)  $FeWO_4/MnWO_4$  va sheelit  $CaWO_4$  tarkibida uchraydi, ular qazib olinadi va har yili 37 400 tonna atrofida W konsentratlari ishlab chiqariladi. Volfram rudalari odatda ishqoriy sharoitda parchalanib, ishqor volframat eritmasi hosil qilinadi, Sa, Fe, Mn esa cho'kma holida immobilizatsiya qilinadi.

Skandiy volfram rudalarini qayta ishlash volfram tarkibli rudalarni qayta ishlashdan hosil bo'lgan texnogen chiqindilar tarkibida sezilarli miqdorda mavjudligini ta'kidlash joiz [1,2]. Misol tariqasida volframit chiqindilarida skandiy 0,04-0,06% atrofida boyitilganligi aniqlandi.

Oldingi tadqiqotlarda skandiyning odatdan tashqari yuqori miqdori aniqlangan (taxm. 1000 mg/kg) Erzgebirge konidagi volframit va kassiteritda [3].

## **Skandiy olinadigan xomashyo manbalari**

1. **Alyuminiy rudalari**
2. **Uran rudalari**
3. **Titan va sirkoniy rudalari**
4. **Volfram va qalay rudalari**
5. **Nikel rudalari**
6. **Tantal va niobiy rudalari**
7. **Qotishma chiqindilari**
8. **Qizil shlam**

**1-rasm.** Skandiy olinadigan xomashyo manbalari.

Tarkibida volfram bo'lgan materiallardan skandiy ajratib olish uchun katta sa'y-harakatlar qilindi. Qoldiq tarkibida skandiy asosan  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  ko'rinishida bo'lganligi sababli, uni  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  va  $\text{HNO}_3$  kabi kislotalar bilan tanlab eritish orqali eruvchan tuzlarga aylantirish mumkin.

Barqaror Sc-Cl komplekslari hosil bo'lishi tufayli  $\text{HCl}$  skandiy tanlab eritmaga o'tkazishi mumkin [4]. Volframit qoldiqlaridan skandiy quyidagi rasmda keltirilgan 11 blok-sxemaga muvofiq ajratib olish mumkin, bu sxemaga  $\text{HCl}$  bilan tanlab eritish va P204 SX ham kiradi.

Skandiy eritish uchun  $100^\circ\text{C}$  da  $\text{HCl}$  ishlatiladi bunda konsentratsiya 95,3%.

### **METODOLOGIYA**

Aralashma eritmasidagi kislota taxminan 2 mol/l  $\text{HCl}$  va skandiy miqdori taxminan 100 mg/l  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Skandiy P204 yordamida kerosinda Q/S 1:4 nisbatda ajratib olinadi va taxminan 90% skandiy olinadi. Yuqori bosqichda organik fazadan Fe, Ca, Mg, Al, REEs va Si kabi birgalikda ajratib olingan elementlarni yo'qotish uchun 3,5 mol/l  $\text{HCl}$  eritmasi ishlatiladi.

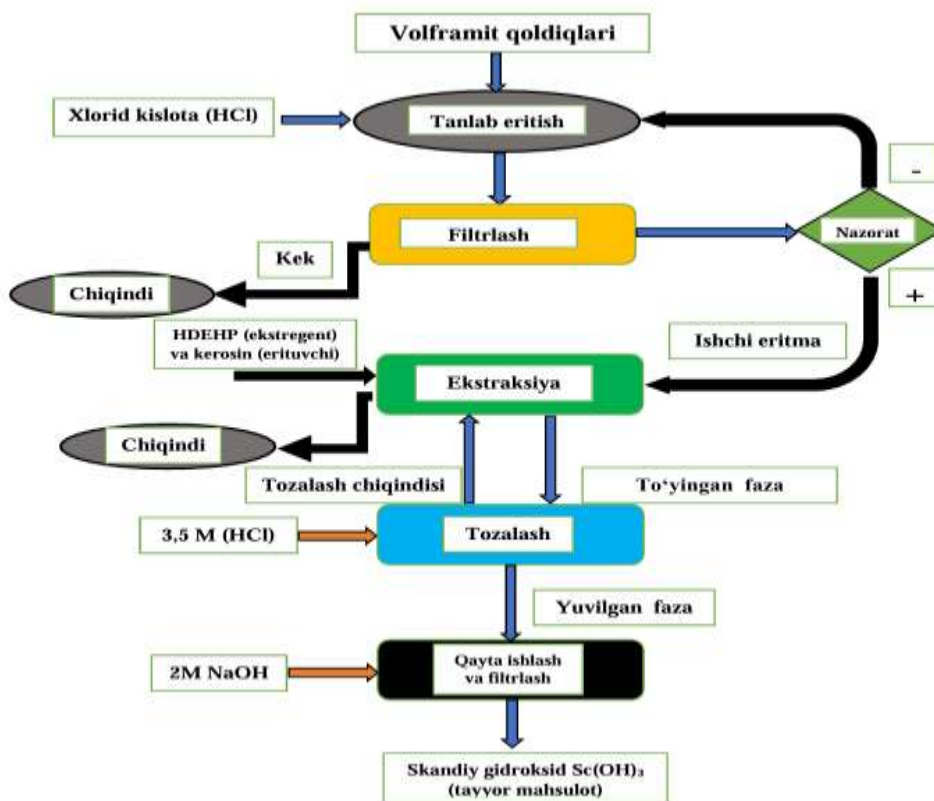
Ikki bosqichda skandiy to'liq tiklash uchun 2 mol/l natriy gidroksid sarflanadi. Olingan  $\text{Sc}(\text{OH})_3\text{Sc}_2\text{O}_3$  % 70-78%, umumiy tiklanish 76-89%. Kim, Gongyi va boshqa chet olimlari [5,6] shuni ta'kidlashdiki, skandiyning taxminan 100 foizi P204-singdirilgan smolalar bilan tarkibida taxminan 60 mg/l Sc, 39 g/l Fe, 19 g/l Mn va 0,40 g/l W bo'lgan eritmadan ajratib olingan.

Vakui[7] oz miqdordagi volframitni eritish uchun  $120^\circ\text{C}$  haroratda kuchli  $\text{HCl}$  bilan yuqori bosimli tanlab eritish usulidan foydalangan. Filtrat tarkibidagi skandiy sariq-oq volfram kislotasi cho'kmasini filtrlashdan so'ng shimdirilgan smola (PC-88A) bilan IX yordamida ajratib olingan.

Kassiterit eritilgandan so'ng tarkibida 0,2 mg/l Sc, 0,4 mg/l Y, 68 mg/l Ca, 28 mg/l Fe,

27 mg/l Al va 9,2 mg/l Nb bo'lgan xloridli tanlab eritishdan skandiy ajratib olingan. Hidroxlorid-ishqorli usulning asosiy kamchiliklari gidroxloridli bug'lanish va xavfli qo'shimcha maxsulotlarning paydo bo'lishi bo'lib, yuqori ekspluatatsion xarajatlar va ifloslanish keltirib chiqaradi.

Skandiyni tanlab eritishning yuqori samaradorligiga, shuningdek, zaharli xlor gazini ishlab chiqarmasdan sulfat kislotali tanlab eritish texnikasi yordamida ham erishiladi.



Adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlarga ko'ra tarkibida 0,04% skandiy, 69,3% volfram, 11,6% temir va 4,8% marganes bo'lgan volframit rudasini yuqori haroratda kuchli sulfat kislotasi bilan ishqorlab 94,9% Sc olish mumkin.

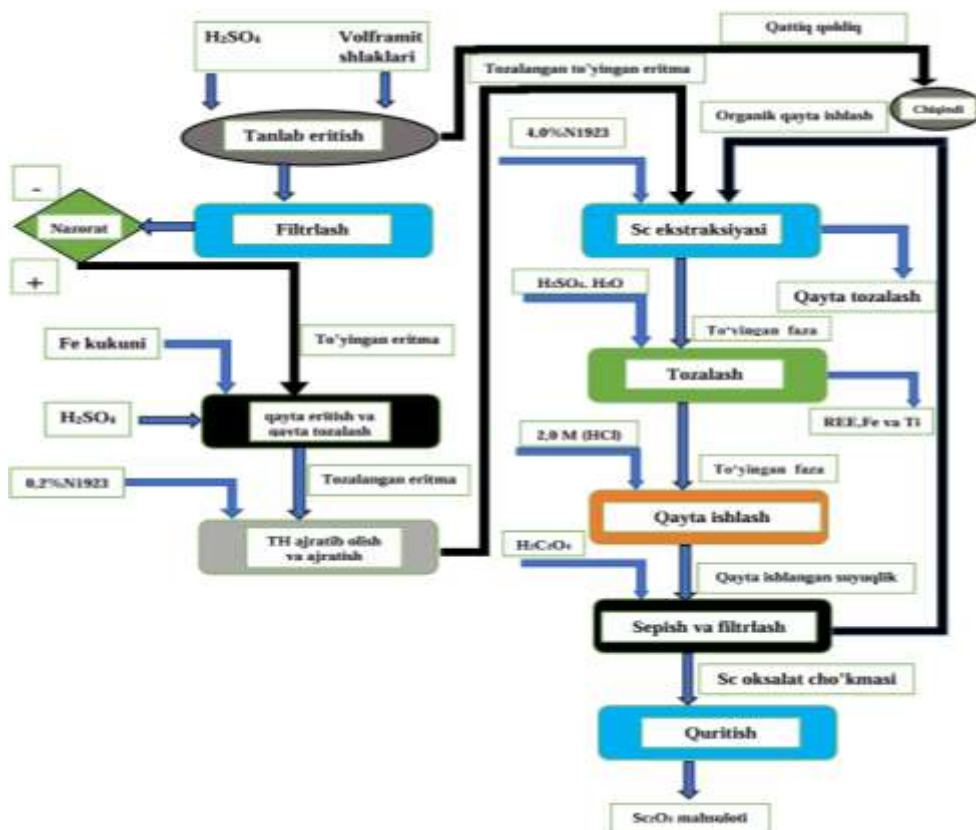
## 2-rasm. Volframit chiqindisidan skandiyni ajratib olish.

Taxminan 23,7% temir, 22,5% marganes, 0,06% skandiy va 2% volframni o'z ichiga oladi, 100 dan 140 °C gacha bo'lgan haroratlarda taxminan 6 soat davomida 18 mol/l sulfat kislotasi bilan Vanderpool [7] skandiyning deyarli 100% yuvilganligini ko'rsatdi. Eritmada Mn miqdorini kamaytirish va jarayondan oldin Sc, Mn va Fe ni to'liq parchalash uchun uglerod manbai qo'shib amalga oshirildi. Ishqorli eritmada taxminan 23,5 g/l temir, 16 g/l marganes, 0,15-0,23 g/l volfram va 0,04 g/l atrofida skandiy borligi aniqlandi. W ning katta qismi (84%) qoldiq kislotada  $H_2WO_4$  ko'rinishida qoldi.

Rourke [8] volfram chiqindilaridan skandiyni ajratib olish usulini tasvirlab berdi, ishlab chiqarish. 2 soat davomida volframit qoldig'iga 1 mol/l sulfat kislotasi, jumladan, vodorod peroksidning 6% li eritmasi bilan Q/S 1:25 nisbatda ishlov berildi. Shlam filtrlangandan so'ng olingan eritma quyidagi tarkibga ega bo'ldi: 5,6 g/l marganes, 3 g/l

temir va 14 mg/l skandiy.

Xelatlovchi ekstragent sifatida toluolda HTTA dan foydalanish orqali pH 1,8 dan 2,0 gacha bo'lgan oralqda ishqorsizlantirilgan eritmadan skandiy to'liq ajratib olindi.  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  yoki  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  skandiy 3 mol/l xlorid kislota bilan qaytarilgandan so'ng ammiak yoki oksalat kislota bilan cho'ktirildi. Zhong va uning hamkasblari 2 - rasmda keltirilgan diagramma asosida W-shlakli sulfat kislotali tanlab eritmaga o'tkazishdan skandiy ajratib olish usulini tasvirlab berdilar.



**3-rasm.** Volfram shlakidan skandiy ajratib olish.

Toriy (Th) ni yo'qotish uchun uni tanlab eritish eritmasidan ajratib olish uchun Q/S nisbati 4:1 bo'lgan kerosindagi 0,2% N1923 ishlatildi. Bu bosqich temirni eritmadan temirni yo'qotish uchun temir kukuni bilan temir ionlariga qaytarilgandan so'ng amalga oshirildi. Tarkibida 4% N1923 bo'lgan kerosindan 99% dan ortiq skandiy ajratib olish uchun 4:1 Q/S nisbatidan foydalanildi.

Bundan tashqari, birgalikda olingan REE, temir va titanni yuvish uchun 3 mol/l sulfat kislota va 3% vodorod peroksidi ishlatilgan. Keyinchalik skandiy ajratib olish uchun 2 mol/l xlorid kislota ishlatilgan.

Shovul kislota ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) orqali cho'ktirish va  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  cho'kmaga termik ishlov berish natijasida  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  mahsulotning tozaligi 90% dan yuqori va ajratib olish darajasi 82% bo'lishiga erishildi. Volfram va qalay rudalarini qayta ishlashda hosil bo'ladigan skandiyga boy chiqindilar metallning muhim manbalari sifatida qaralishi mumkin.

Kuchli xlorid kislota bilan ishqorlash mumkin, ammo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bilan ishqorlash kamroq ifloslanganligi sababli afzal ko'rildi. Ishqor eritmasidagi Fe, Mn va W dan Sc ni

ekstraksiyalash va ajratish OPCs ekstragentlari yordamida amalga oshirilishi mumkin.  $H_2SO_4$  eritmalaridan skandiy SX xelatlovchi va birlamchi amina ekstragentlar bilan HCl eritmalariga qaraganda osonroq.

#### FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR:

1. Gokhale, Y.; Bhat, T. Determination of scandium in wolframite and in the residues obtained after the extraction of tungsten. *Talanta* 1967, 14, 435–437. [CrossRef]
2. Zhong, X. Technology of extracting scandium oxide by primary amine. *Ch. J. Rare Met.* 2002, 26, 527–529.
3. Kempe, U.; Wolf, D. Anomalously high Sc contents in ore minerals from Sn–W deposits: Possible economic significance and genetic implications. *Ore Geol. Rev.* 2006, 28, 103–122. [CrossRef]
4. Gongyi, G.; Yuli, C.; Yu, L. Solvent Extraction off Scandium from Wolframite Residue. *JOM* 1988, 40, 28–31. [CrossRef]
5. Kim, T.K.; McClintic, R.P. Process for Recovering Scandium from Waste Material. U.S. Patent 4751061A, 1988.
6. Wakui, Y.; Matsunaga, H.; Suzuki, T.M. Selective recovery of trace scandium from acid aqueous solution with (2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexylphosphonate)-impregnated resin. *Anal. Sci.* 1989, 5, 189–193. [CrossRef]
7. Vanderpool, C.D.; McInnis, M.B.; Ladd, J.A. Recovery of Tungsten, Scandium, Iron, and Manganese Values from Tungsten Bearing Material. U.S. Patent US4624703A, 1986.
8. Rourke, W.J.; Lai, W.-C.; Natansohn, S. Liquid Extraction Procedure for the Recovery of Scandium. U.S. Patent US4898719A, 1990. Рудные месторождения Узбекистана. Коллектив Т: ГИДРОИНГЕО, 2001. - 661 б
9. Арапов В.А. Некоторые закономерности размещения оруденения в Алмалыкском рудном поле / Т.: 1962. - Вып. 2. - С. 85-94.
10. Хасанов А.С., Эргашев М.А. Изучение золота в пробе руды месторождения «Ёшлик I» // *Ijodkor o'qituvchi.* – 2023. – Т. 3. – №. 33. – С. 236-242.
11. Хасанов А.С., Турдиев Ш.Ш., Эргашев М.А., Махситалиева Л.О. Изучение вещественного состава руды, гранулометрический анализ месторождений “Кальмакыр” и “Ёшлик I”// Республиканская научно-техническая конференция: “Перспективы развития композиционных материалов”. – 19-20 сентября 2024 г. – Т. – С. 170-171.
12. Хасанов А.С., Турдиев Ш.Ш., Эргашев М.А. Исследование и изучение форм нахождения благородных металлов в пробе руды месторождения «Кальмакыр»// *Navoiy kon-metallurgiya kombinatining 65 yilligiga bag'ishlangan “Zarafshon vohasini kompleks innovatsion rivojlantirish yutuqlari, muammolari va istiqbollari” IV-xalqaro ilmiy-amaliy anjumani materiallari.* - 16-17 Noyabr, 2023. Navoiy, O'zbekiston. – 348-349 b.

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

14. Хасанов А.С., Турдиев Ш.Ш., Эргашев М.А., Махситалиева Л.О. Изучение формы нахождения благородных металлов в рудах месторождения "Кальмакыр"// Республиканская научно-техническая конференция: "Перспективы развития композиционных материалов". – 19-20 сентября 2024 г. – Т. – С. 173-174.

15. Махситалиева Л.О., Хайитов О.Ф., Мирзанова З.А., Эргашев М.А. Қалмоққир ва Ёшлик кони полиметалл рудаларининг қиёсий, кимёвий ва минералогик таркибини ўрганиш// "Mineral xomashyolar va texnogen chiqindilarni samarali qayta ishlashning muammolari, istiqbollari va innovatsion yondashuvlar" (Olmaliq KMK|| AJ ning 75 yilligiga bag'ishlangan) mavzusidagi respublika ilmiy-texnik anjumani materiallari to'plami, Olmaliq shahri, 2024-yil 15-16-may. 155-158 b.