

Pannon Egyetem
GINOP-2.2.1-15-2017-00106
Ritkaföldfémek kinyerése és másodlagos nyersanyagok előállítása a
vörösiszap komplex hasznosítása keretében

Ritkaföldfémek kinyerése a vörösiszap hasznosítása keretében c. alprojekt
szakmai jelentés

1 Bevezetés

A szkandium (Sc) és egyéb fémkomponensek elválasztására ion-cserés módszerrel végeztünk kísérleteket (1. ábra). A kationok elválasztásához valamilyen erősen savas kationcserélő gyanta használata ajánlott (pl. Dowex/Amberchrom). A ritkaföldfémek kinyerésére javasolt eljárás első lépése a vörösiszap különféle savakkal történő kezelése, mely a ritkaföldfémek szelektív és hatékony kioldódását eredményezi. Az oldatban lévő ritkaföldfémek és az esetleg beoldódó egyéb fémkomponensek elválasztására kation cserélő eljárás alkalmazható több lépésben. A kationcserélő oszlopról a ritkaföldfémek több lépésben egyre töményebb savval leszorításra kerülnek, és a ritkaföldfémek - a szkandiumot is beleértve - elválasztása az ioncserélő oszlopot elhagyó erősen savas oldatból lehetséges. A kapott oldat további tisztítása érdekében oxalát formában történő csapadékképzést, illetve folyadék-folyadék extrakció (szerves foszfát alapú extrahálószerrel) lehetőségét vizsgáltuk meg.

Az általunk alkalmazott eljárás technológiai lépései az **1. ábrán** kerülnek bemutatásra. Ezen jól látható, hogy a szárított vörösiszaból a szkandium kinyerése öt fő lépésben történt. Az első lépésben a vörösiszap sósavas feltárása történik. Így kapott oldat nagy mennyiségű vasat tartalmaz, amit szerves extrakcióval (dietyl-éter) távolítunk el. Ezt követően a ritkaföldfémek elválasztása a főelemektől ioncserés eljárással kerül megvalósításra. Ennek eredményeként kapott frakció nagyságrendileg azonos mennyiségben tartalmazza a ritkaföldfémeket és a főelemeket. A kapott salétromsavas frakcióból oxálsavas csapadékképzés során szilárd fázisba vihetők a kinyerni kívánt komponensek. Ezt a lépést tributil-foszfáttal (TBP) végzett folyadék-folyadék extrakcióval kombinálva még tovább csökkenthető a szennyező elemek mennyisége és a termék tisztasága.

1. Mérés menete

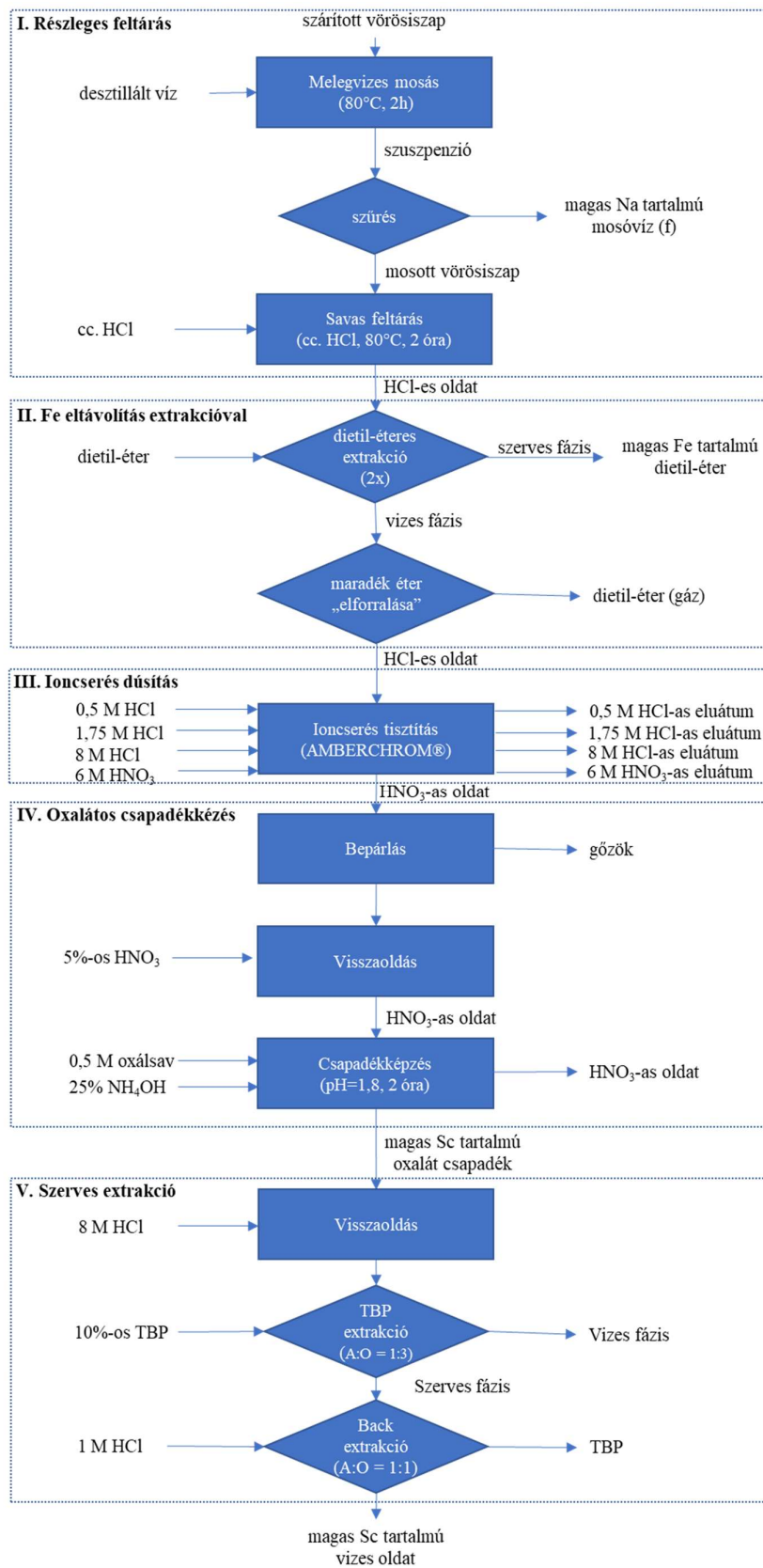
1.1 Vörösiszap minta feloldása

Az első lépésben az X. kazettából származó, eredeti, szárított vörösiszapon részleges sósavas feltárást végzünk. Ehhez a 110 °C-os szárított és porított vörösiszapot két részletben (2x15 g) desztillált vízzel mossuk 80 °C-on (30 g: 750 ml deszt. víz), 2 órát át, amely során a nátrium egy része eltávolítható.

Ezt követően a mosott vörösiszap mintát sósavval (75 ml cc HCl, pH<0 és ~15 ml desztillált víz) oldjuk fel 80 °C-on, 2 órát át, amely a vas, mint fő komponens (Fe >90 %-a) és a ritkaföldfémek hatékony (Sc kb. 65-70 %-a) kioldódását eredményezi. A fel nem oldott anyagokat a savas feltárást követően szűréssel távolítottuk el (MN 640d, 2-4 µm), a csapadékot mossuk át desztillált vízzel, majd a szűrlethez hozzáadunk cc HCl-t (szűrlet: cc. HCl 2:1).

1.2 Vas eltávolítása dietil-éteres extrakcióval

Az oldatban lévő ritkaföldfémek és a beoldódó vas elválasztását dietil-éteres extrakciós módszerrel valósítottuk meg. Ehhez a pH beállítását követően 1:1 arányban dietil-étert adtunk a mintához. Az extrakciót kétszer megismételve a Fe jelentős többsége a szerves fázisban (>99,7%) dúsul fel, míg a többi komponens (ritkaföldfémek) a vizes fázisban marad (Sc ~ 65-70 ppm). Az extrakciót követően a vizes fázis maradék éter tartalmának eltávolítása céljából 50°C-on 1 órán át melegítjük további feldolgozás előtt.



1. ábra. A szkandium kinyerés folyamata

1.3 Ioncserélő gyantán történő elválasztás

Az ioncserét megelőzően, a gyantát (AmberChrom/DOWEX® 50Wx8(H)) kondicionálni szükséges. Ehhez 150 ml 0,5 M koncentrációjú sósavval mostuk át az oszlopon maradt regeneráló erős sav (8 M HCl) maradékának eltávolítása céljából, hogy a pH azonos legyen a már gyantán lévő oldatban és a mintaoldatokban.

A feloldott vörösiszapot az éteres kezelés és az NH₄OH-dal történő pH beállítás (a pH≈0,3 azonos 0,5 M HCl oldattal) után felöntjük az ioncserélő oszlopra és a csap nyitásával elindítjuk az oldat átáramlását az oszlopon. A mintaoldat átfolytatása után 0,5 M koncentrációjú sósavval eluáltuk az elemek egy részét. Ekkor a szkandium még nem jön le az oszlopról. A mosást követően ismét előkezelt vörösiszap oldatot adunk fel az oszlopra (2 részletben), egészen a Sc ion eluátumban való megjelenéséig. Ehhez a mintákat 20-40 ml-enként gyűjtöttük.

A gyantán megkötődött fém-ionok különböző koncentrációjú eluensként alkalmazott sav hatására távoznak a gyantáról. A különböző fémek kationjai részlegesen / szelektíven eluálódnak az ioncserélő oszlopról sósav (0,5, 1,75 és 8 M HCl) és salétromsav (6 M HNO₃) hatására. A fém-ionok koncentráció változását az eluátumban Avio™ 550 MAX típusú készülékkel, ICP-OES módszerrel követtük nyomon. Annak érdekében, hogy csökkentsük a mátrix hatást, az ICP elemzések előtt egységesen ötszörös hígítást készítettünk a mintákból. Az mérési eredményeket összesítve az 1. táblázatban mutatjuk be.

1.4 Bepárlás

Az ioncserével történő dúsítást követően a magas Sc tartalmú 6M HNO₃ oldatokat összegyűjtjük, majd két részletben bepároljuk (termék frakció: 576 ml, 1,95 mg Sc /l). A bepárlás során az oldat nagy részét forralással távolítottuk el, a salétromsav gőzök lekondenzáltatása mellett. A bepárlás végén a melegítést lekapcsolva hagytuk levegőn elpárologni a maradék folyadékot. A bepárlás során a salétromsav miatt a kiváló sók valószínűleg nitrát formájában vannak elsősorban. A bepárlás tömegéből számolható a dúsítás mértéke.

1.5 Oxalátos csapadékképzés

A bepárlással kapott kikristályosodó sókat 5%-os salétromsav oldatban visszaoldottuk. A visszaoldást követően az oldathoz 10 ml 0,5 M-os oxálsavat adtunk, majd az oldat pH értékét 1,8-ra állítottuk be ammónium-hidroxid hozzáadásával. Ezen a pH értéken az oxálsav rosszul oldódó csapadékot képez az oldatban található fémekkel, köztük a szkandiummal is. Az pH beállítását követően 2 órát hagytuk a csapadék képződést szobahőmérsékleten, majd centrifugálás segítségével leválasztottuk az oldatból.

Az így kapott csapadékot szobahőmérsékleten végzett szárítást követően SEM-EDS segítségével vizsgáltuk, illetve 5%-os salétromsavban való visszaoldást követően ICP-OES módszerrel meghatároztuk az elemösszetételét.

1.6 Szerves folyadék-folyadék extrakció (TBP)

Az oxalátos kicsapatás után visszaoldott mintában a szkandium elválasztása tributil-foszfát (TBP) extrahálószer segítségével a többi ritkaföldfém-től, elsősorban cériumtól és lantántól.

Ehhez az extrakció első lépéseként, a száraz oxalátos csapadékot ($m=0,0264 \text{ g} = 26,4 \text{ mg}$) 15 ml 8 M-os sósavban oldottuk fel. A vizes mintához 10%-os kerozinban feloldott TBP oldatot adtunk (1:3 arány). A laboratóriumi kísérletben az extrakciót 15 percig, rázógéppel segítségével valósítottuk meg, majd elválasztótölcsérral választottuk el a felső szerves fázist. Ebből a kinyerni kívánt komponenseket 1 M-os sósav oldattal nyertük vissza (back extrakció). Ennél a visszanyerési lépésnél 1:1 arányban adtunk hozzá sósav oldatot (15 ml TBP, 15 ml 1 M HCl). Az extrakciót ebben az esetben is rázógéppel 15 percen keresztül végeztük.

2 Következtetések

2.1 Részleges feltárás

A vörösiszap szervesen savak segítségével végzett feltárása lehetőséget ad a főelemek és a ritkaföldfémek szelektív oldatba vitelére. Azaz a fő komponensek nem teljesen oldódnak fel (vas kivételével), míg a ritkaföldfémek szelektíven és hatékonyan oldatba vihetők. A feltárást viszonylag alacsony hőmérsékleten (80°C), atmoszférikus nyomáson, tömény sósavval elvégezve a kapott oldat összetétele: Al (56%), Ca (73%), Mg (89%), Mn (65%), Na (51%), Ti (63%), Si (1%), Fe (>91%). Emellett az oldat nagy mennyiségben tartalmazza a kiindulási vörösiszap Sc tartalmát (~65-70%), a kapott oldatban a Sc mennyisége ~70 ppm.

2.2 Dietil-éteres vas eltávolítás

A dietil-éterrel végzett extrakció a vas szelektív eltávolítását biztosítja. A folyadék-folyadék extrakció után a szerves fázisba a feldolgozott vörösiszap vas tartalmának kb. 99,7%-a kerül, míg a többi mért komponens esetén nem volt mérhető csökkenés. Ennek eléréséhez a laboratóriumi kísérletek alapján érdemes a folyadék-folyadék extrakciót kétszer megismételni.

2.3 Ioncserélő gyantán történő elválasztás

A korábbi vizsgálatok során megvizsgáltuk a két sav (HCl, HNO₃) hatását és koncentrációjukat a különböző fémionok leszorítása a kationcserélő oszlopról. Megállapítottuk, hogy kis terhelés esetén a 0,5 M koncentrációjú sósavval történő eluálás csak kis mennyiségben távolítja el a vörösiszap fő- és nyomelemeit az ioncserélő gyantáról. Ezt követően azonban a 1,75 M koncentráció esetén már főelemek nagy részét képes leszorítani az oszlopról (Na, Si, Ti, Mn, Mg, Fe). Magasabb koncentrációjú **8 M sósavval** azonban a fő komponensek (Al, Ca, Fe, Mg, Mn) csaknem teljes mennyisége eltávolítható az oszlopról, az itriummal együtt (98%). Ezt követően a gyantán maradó nyomelemek (Sc, Ce, La) teljes mennyisége és a főkomponensek ionjainak ppm nagyságrendben mérhető maradéka (főleg Ca, Fe, Mg, Na) **6 M salétromsavval** eluálható.

A most bemutatott sorozat (ID 600 sorozat) során azt vizsgáltuk, hogy az ioncserélő gyantának mekkora a kapacitása szkandiumra nézve, azaz mennyi az a maximális Sc mennyiség, amit a használt gyanta meg képes kötni. A gyanta szelektivitásából adódóan, az oszlop a nyomelemeket erősebben köti meg, mint a főelemeket. Az erősen savas ioncserélő gyantákra általánosan igaz, hogy a kötési erősség az ionok töltésszámának növekedésével nő. Ebből adódóan a kötés erőssége a következő képpen alakul: $H^+ < Na^+ < Mg^{2+}, Ca^{2+} < Al^{3+} < Sc^{3+}$. Ezen tulajdonság kihasználható több részletben való feladással és közbeni híg savas elúcióval. A kísérletek során 30 g vörösiszap feldolgozásából származó mintát 2 részletben adtunk fel és 0,5 M-os sósavas közbeni elúciót végeztünk. Ennek segítségével eltávolításra kerül a főelemek egy része, ami további kötőhelyek felszabadulásával jár. Utóbbi növeli a szkandium megkötésére fordítható kapacitást. Több részletben való mintafeladás során feldúsul a szkandium az oszlopon és elúció során nagyobb szkandium koncentrációjú oldat nyerhető ki, mint egyszerre történő feladásnál.

Az ioncserés eljárás eredményeképp kapott salétromsavas eluátumot érdemes két részre bontani, az alapján, hogy milyen mennyiségben tartalmaz ritkaföldfémeket (Sc, Ce, La). Ezeket a frakciókat tartjuk érdemesnek további feldolgozásra (lásd. 1. táblázat).

1. táblázat. Vörösiszap ioncserével való feldolgozása során meghatározott fő- és nyomelem koncentrációk (ID 600 sorozat)

Minta	Al mg/L	Ca mg/L	Fe mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	Ti mg/L	Ce mg/L	La mg/L	Sc mg/L	Y mg/L
Feladott minták átlagos koncentrációja éterezés előtt	6755,00	7241,00	20860,00	491,80	333,70	2665,00	1609,00	54,80	15,70	7,00	8,90
Termék frakció IE665-697 összeöntve	0,08	4,86	0,11	0,09	0,01	0,73	0,24	4,70	2,30	1,31	0,02
Legtisztább frakció IE675	0,22	5,25	0,11	0,04	0,01	0,54	0,64	8,12	5,70	2,99	0,00

Látható, hogy az ioncserés eljárás során kapott két termék frakcióban (termék frakció 665-697 és legtisztább frakció IE675) a ritkaföldfémek a főelemekkel azonos nagyságrendben vannak jelen.

Az ioncserével a feladott szkandium közel 78%-a visszanyerhető (lásd 2. és 3. táblázat). Általánosságban elmondható azonban, hogy az előállított termék tisztasága és a visszanyerés mértéke fordítottan arányos. Nagyobb visszanyerés érhető el (maximum 66 %), ha az egész 6 M HNO₃-al eluált frakciót termékként tekintjük és bepároljuk.

2. táblázat. Az ioncserélő gyantán történő elválasztás anyagmérlege

Minta megnevezése	Al [mg]	Ca [mg]	Fe [mg]	Mg [mg]	Mn [mg]	Na [mg]	Ti [mg]	Ce [mg]	La [mg]	Sc [mg]	Y [mg]
Feladott minták	1859,67	1881,36	38,67	135,39	88,72	700,79	395,80	12,87	4,53	1,96	2,56
0,5 M HCl-al eluált frakciók	754,66	586,95	16,58	53,02	34,23	337,09	152,93	0,73	0,12	0,05	0,71
1,75 M HCl-al eluált frakciók	118,46	386,58	7,84	17,84	8,41	109,06	101,54	0,38	0,08	0,08	0,19
8 M HCl-al eluált frakciók	119,24	106,44	0,29	0,17	0,06	0,16	0,08	2,42	0,31	0,11	0,21
6 M HNO ₃ -al eluált frakciók	0,13	9,84	0,22	0,14	0,01	0,29	0,40	3,81	2,37	1,28	-0,01
Veszteség	214,58	358,91	1,54	18,48	13,73	10,71	0	5,35	1,62	0,42	0,94
Teljes eluált mennyiség	1645,09	1522,45	37,13	116,91	74,99	690,09	404,55	7,53	2,91	1,53	1,62

3. táblázat. Adott eluens savval eluált mennyiség és az összes visszanyerési hatékonyság, %

Frakció megnevezése	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Na	Ti	Ce	La	Sc	Y
0,5 M HCl-al eluált frakciók	41%	31%	43%	39%	39%	48%	39%	5,7%	2,7%	2%	28%
1,75 M HCl-al eluált frakciók	16%	21%	20%	13%	9%	16%	26%	3%	2%	4%	7,5%
8 M HCl-al eluált frakciók	101%	6%	1%	0,1%	0,1%	0,0%	0,0%	19%	6,9%	5%	8,0%
6 M HNO₃-al eluált frakciók	0,1%	0,5%	0,6%	0,1%	0,0%	0,0%	0,1%	30%	52%	66%	-0,3%
Veszteség	0%	19%	4,0%	14%	15%	1,5%	0,0%	42%	36%	22%	37%
Teljes eluált mennyiség	767%	81%	96%	86%	85%	98%	102%	58%	64%	78%	63%

A vizsgálatok során a gyantára összesen 1,96 mg szkandium került feladásra. A kísérletek során hozzávetőlegesen 50 ml gyantát használtunk, így a szkandium megkötő képessége 1 liter gyantára megadva: ~39,2 mg Sc/L.

2.4 Oxalátos csapadékképzés

Az oxálsav segítségével oxalát ionokat adunk a szkandium oldathoz, amelyből 1-2 pH értékre történő beállítással csapadék állítható elő. Ezt használják kombinálva izzítással, amely során az oxalát formájú csapadék oxiddá alakítható. A kidolgozott eljárásban a pH beállítását NH₄OH végeztük el, ezzel kiküszöbölve a szennyező elemek hozzáadását.

A kísérletek alapján elmondható, hogy az oxalátos csapadékképzés nagy hatékonysággal alkalmas a vizsgált ritkaföldfémek (Ce, La, Sc) visszanyerésére, míg az oldat alumínium, és vas tartalma tovább csökkent (4. táblázat).

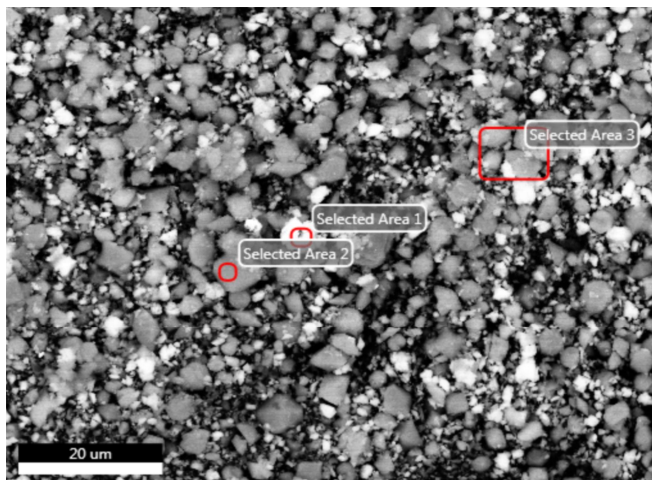
4. táblázat Oxalátos csapadékképzéssel elért visszanyerés

Frakció megnevezése	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Na	Ti	Ce	La	Sc	Y
Ioncsere hatékonysága (termék frakcióra)	0,00%	0,15%	0,16%	0,04%	0,00%	0,06%	0,03%	21,03%	29,24%	38,55%	0,34%
Csapadékképzés hatékonysága	0,00%	0,04%	0,00%	0,00%	0,00%	0,03%	0,00%	20,81%	28,95%	37,42%	0,34%

A csapadék SEM-EDS-el (2. ábra) végzett vizsgálata során az alábbi összetétel került meghatározásra, amely az alábbi 5. táblázatban látható. A csapadék nagy mennyiségben tartalmaz oxigént és szenet, azonban ezek aránya közelítőleg megfelel a szkandium-oxalát (C₆H₆O₁₂Sc₂) összetételének (O: 53,3%, C: 20%, Sc: 25%). Ez arra enged következtetni, hogy a csapadék elsősorban oxalát sókat tartalmaz, azonban a szkandium mellett más fémekkel is kialakulhatott oxalát csapadék (pl. alumínium-oxalát).

5. táblázat Oxalátos csapadékképzéssel kapott só összetétele EDS alapján

Elem	C	N	O	Al	Si	S	Ca	Sc	La	Ce
(m/m)%	25,38	4,73	54,23	0,39	0,43	0,11	8,01	1,44	2,13	3,14



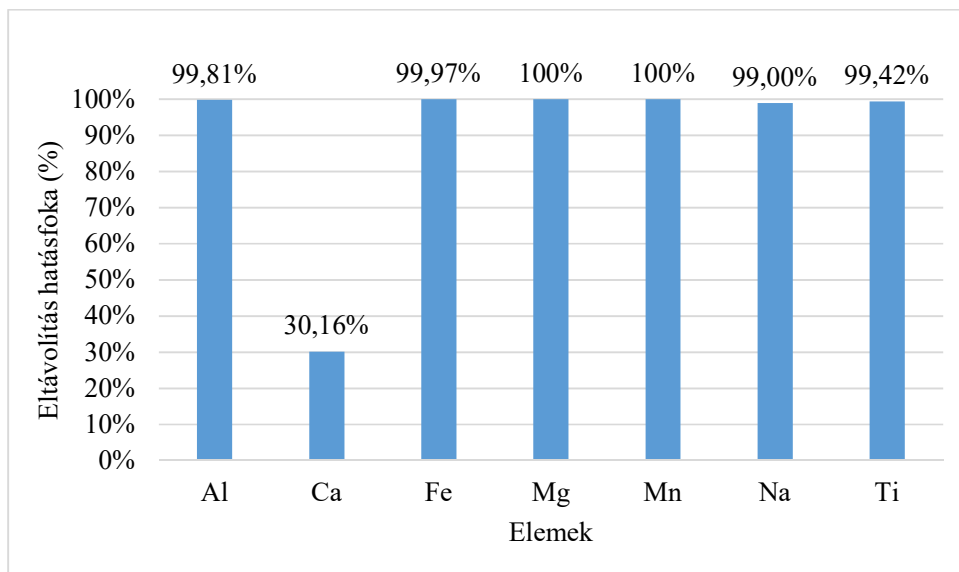
2. ábra Oxalát csapadék SEM felvétele

A keletkező csapadékot visszaoldva 5%-os salétromsavba, majd ICP-OES segítségével visszamérve az alábbi koncentrációkat mértük (6. táblázat).

6. táblázat. Kiindulási vörösiszap és a keletkező csapadék összetétele ICP-OES alapján

	Al	Ca	Ce	Fe	La	Mg	Mn	Na	Sc	Ti	Y
Vörösiszap összetétele											
(m/m)%	9,01%	9,65%	0,07%	27,81%	0,02%	0,66%	0,44%	3,55%	0,01%	2,15%	0,01%
ppm	90067	96547	731	278133	209	6557	4449	35533	93	21453	119
Előállított csapadék összetétele											
(m/m)%	0,02%	6,74%	7,14%	0,01%	3,16%	0%	0,00%	0,04%	1,72%	0,01%	0,01%
ppm	175	67424	71400	80	31607	0	0	357	17240	125	125

A kidolgozott eljárás során a zavaró elemek nagy része eltávolításra kerül, ennek hatékonysága (4. ábra): Al 99,81%. Ca: 30,16%, Fe: 99,97%, Mg: 100%, Mn: 100%, Na: 99%, Ti: 99,42%. Az eddig elvégzett tisztítási lépések segítségével a cérium 97-szeres, a lantán 151-szeres, a szkandium pedig 184-szoros dúsítása érhető el.



4. ábra Főelemek eltávolításának határfoka részleges feltárással, dietil-éteres extrakcióval, ioncserével és oxalátos csapadékképzés alkalmazásával

2.5 Szerves folyadék-folyadék extrakció (TBP)

Az oxalátos kicsapatás után visszaoldott mintában lehetséges a szkandium elválasztása tributil-foszfát (TBP) extrahálószer segítségével a többi ritkaföldfémről, elsősorban cériumtól és lantántól. Az extrakció és back extrakció során kapott vizes fázisok fém tartalmát ICP-OES módszerrel vizsgáltuk meg (7. táblázat).

A TBP-vel történő extrakciós lépésben a szkandium 89%-át sikerült kinyerni az oldatból. A back extrakció során a feladott Sc teljes mennyisége visszanyerhető a szerves fázisból. Ennél a lépésnél a Sc mennyisége jelentősen megnövekedett a mért összes ion mennyiségéhez képest. Az elért dúsulás mértéke a kiindulási 11,5%-ról 53%-ra nőtt.

Ezen tisztítási lépés hatékonyságát laboratóriumi körülmények között, kis mennyiségű mintával (8,8 mg, 11,5%-os tisztaság) végzett kísérletek alapján erősítettük meg. Amelyben 5%-os salétromsavas oldatból, 0,5 M-os oxálsavval történt az oxalát csapadék képzése. Mivel az egyéb fémek befolyásolják az oxálsavas extrakció hatékonyságát, így ezek figyelembevétele elengedhetetlen. A vizsgált mintában ezek aránya a következő: (Sc/Fe: 18,6; Sc/Al: 103,6; Sc/Ca: 0,3; Sc/Ce: 0,4; Sc/La: 0,6). A kísérletek során megerősítést nyert, hogy a lépést megelőzően szükség van a minták előzetes dúsítására. Továbbá megállapítottuk, hogy a használt vegyszerekből is származhatnak ezek a szennyezők számottevő mennyiségben. Ahogy az a fenti táblázatban is látható, ezek az Al, Mg, Fe és Si ionok koncentrációjának számottevő növekedéséhez vezetnek ebben a koncentráció tartományban.

7. táblázat. Kiindulási vörösiszap és a keletkező oxalátos csapadék összetétele ICP-OES alapján

	Al (ppm)	Ca (ppm)	Ce (ppm)	Fe (ppm)	La (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Na (ppm)	Sc (ppm)	Ti (ppm)	Y (ppm)	Si (ppm)	Sc aránya %*
Feltárt vörösiszap összetétele	90067	96547	731	278133	209	6557	4449	35533	93	21453	119	191	0.017
Oxalátos csapadék összetétele	175	67424	71400	80	31607	0	0	357	17240	125	125	1176	9.09
Szerves extrakcióra (10% TBP) előkészített minta összetétele	182	51278	43432	983	31608	63	0	11233	18250	0	148	864	11.5
Back extrakció során nyert oldat összetétele	1295	4943	1500	3153	1108	631	0	716	16909	0	23	1523	53.17

* Az ICP mérés során mért koncentrációk összehasonlításából kapott érték: Sc / összes mért ion mennyisége

3 Mellékáramok hasznosítása

A dietil-éteres extrakció során használt szerves extrahálószer visszanyerhető desztillációval. Ez lehetővé teszi a dietil-éter visszaforgatását az eljárásban.

Az ioncsere során a közbenső 1,75 M-os sósavval végzett elúcióval távolítható el a főelemek (Al, Mg, Mn, Na) nagy része. Ez a frakció tartalmazza a titán döntő többségét. Igény szerint ezen elemek hasznosíthatóak.

Az ioncsere követően a salétromsavas oldatok bepárlásása során a kezdeti 576 ml térfogatú oldatból 560 ml kondenzátum került felfogásra a laboratóriumi kísérlet során. Így a felhasznált salétromsav visszanyerhető és esetlegesen visszaforgatható az ioncserehez.

A TBP-vel végzett extrakció során a Ce és La a szerves fázisban marad az 1 M-os sósavval történő strippelés után. Ezen komponensek további kinyerését nem vizsgáltuk, de ezek Sc-tól mentes formában visszanyerhetőek.

4 Fajlagos vegyszerfelhasználás

Ezen fejezetben feltüntetett fajlagos értékek az ajkai X. kazettából származó vörösiszap laboratóriumi feldolgoása alapján kerültek meghatározásra. A labor méretű kísérletek során 30 g légszáraz vörösiszap került feldolgozásra, amelyből a 1 t vörösiszagra vonatkoztatott fajlagos értékek az 8. táblázatban láthatóak.

Az anyagfelhasználás szempontjából érdemes figyelembe venni, hogy a folyadék-folyadék extrakcióhoz használt dietil-éter regenerálható, illetve a maradék éter elpárologtatása során a gőzök visszanyerhetőek. Továbbá a laboratóriumi kísérletek során a visszanyerés maximalizálása érdekében bizonyos vegyszerek feleslegben kerültek felhasználásra (pl. sósav a feltárás során, aminek hatása van a pH beállításhoz használt lúg mennyiségére). Az ioncsere során pedig a tisztasággal és visszanyeréssel kapcsolatos elvárások határozzák meg az eluálószer felhasználást. Ebből kifolyóan a vegyszerfelhasználás mennyisége valószínűleg tovább csökkenthető a műveletek optimalizációjával.

8. táblázat Fajlagos vegyszerfelhasználás a teljes feldolgozás során

Anyag	Művelet	Laboratóriumi felhasználás	Fajlagos felhasználás
I. Részleges feltárás			
Desztillált víz	Na kimosása, 80 °C-on 2 óra	750 ml / 30 g	25 m ³ /t
cc HCl	vörösiszap feltárása, 80 °C-on 2 óra	150 ml / 30 g	5 m ³ /t
II. Dietil-éteres vas eltávolítás			
Dietil-éter	folyadék-folyadék extrakció	344 ml / 30 g	11,5 m ³ /t
III. Ioncserélő gyantán történő elválasztás			
0,5 M HCl	Az ioncserélő oszlop mosás, kondicionálás	150 ml / 30 g	85 m ³ /t
25% NH ₄ OH	a minták pH értékének beállítására 2 részletben	128 ml / 30 g	4,3 m ³ /t
0,5 M HCl	eluáló oldat	320 ml / 30 g	10,7 m ³ /t
1,75 M HCl	eluáló oldat	680 ml / 30 g	22,7 m ³ /t
8 M HCl	eluáló oldat	360 ml / 30 g	12 m ³ /t
6 M HNO ₃	eluáló oldat	1025 ml / 30g	34,2 m ³ /t
IV. Oxalátos csapadékképzés			
5%-os HNO ₃	oldószer	10 ml / 30 g	0,3 m ³ /t
0,5 M-os oxálsav	Csapadékképző reagens	10 ml / 30 g	0,3 m ³ /t
25% NH ₄ OH	pH beállítása	1,3 ml / 30 g	0,3 m ³ /t
V. Szerves folyadék-folyadék extrakció (TBP)			
5%-os HNO ₃	oldószer	15 / 30 g	1 m ³ /t
10%TBP	extrahálószer	4,5 ml / 30 g	0,3 m ³ /t
kerozin	extraháló oldószer	41,5 ml / 30 g	2,7 m ³ /t
1M HCl	back extrahálószer	45 ml / 30g	3 m ³ /t

5 Összefoglaló

A szkandium (Sc) és egyéb fémkomponensek vörösiszapból történő kinyerése céljából egy ion-cserén alapuló módszert dolgoztunk ki. A kationok elválasztásához valamilyen erősen savas kationcserélő gyanta használata ajánlott (pl. AmberChrom/DOWEX® 50Wx8(H)). A ritkaföldfémek kinyerésére javasolt eljárás első lépése a vörösiszap különféle savakkal történő kezelése, mely a ritkaföldfémek szelektív és hatékony kioldódását eredményezi (Sc: ~70 %). Az oldatban lévő ritkaföldfémek és az esetleg beoldódó egyéb fémkomponensek elválasztása céljából egy ioncserés eljárás került kidolgozásra. Az eljárás során a megfelelő előkezelést követően a kationcserélő gyantán megkötésre kerülnek a különböző elemek. Ezeknek az elválasztása a ritkaföldfémek több lépésben egyre töményebb savval történő leszorításával végezhető el. A projektkomponens keretében az elúció paramétereit optimalizáltuk a lehető legnagyobb ritkaföldfém elválasztás érdekében. A laboratóriumi méretű rendszerben 30 g vörösiszap feldolgozásával **0,75 mg Sc**-ot nyertünk ki, amely a vörösiszapban található mennyiség 39%-a. Ennek mennyisége a további feldolgozás és az elvárt termék tisztaság függvényében akár 66%-ig növelhető az ioncsere során.

A ritkaföldfémek - a szkandiumot is beleértve – további tisztítása érdekében az ioncserélő oszlopot elhagyó erősen savas oldatból folyadék-folyadék extrakcióval, szerves extrahálószer alkalmazásával, illetve oxalát formában történő kinyerés érdekében csapadék képzéssel vizsgáltuk meg.

A kidolgozott eljárás során a zavaró elemek eltávolításának határfoka: Al: 99,81%, Ca: 30,16%, Fe: 99,97%, Mg: 100%, Mn: 100%, Na: 99%, Ti: 99,42%. A laboratóriumi kísérletek során a ritkaföldfémek a következő mértékben kerültek dúsításra a vörösiszaphoz képest: Ce: 97, La: 151, Sc: 184 szoros. Ez Sc esetén a kezdeti vörösiszapban lévő 93 ppm-ről, 17240 ppm-re történő dúsítást jelent a keletkező oxalát csapadékként ($\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) történő kinyerés esetén. **Ez fajlagosan átszámítva 1 kg vörösiszapra, 2 g Sc, Ce és La oxalát termék előállítását jelenti.**

Ezen komponensek (további tisztás esetén) 0,1 USD értékesíthető termék előállítását teszik lehetővé 1 kg vörösiszap feldolgozása esetén. Ennek költsége (csak vegyszerfelhasználás alapján) hozzávetőlegesen 490 USD. Ezen költségeket a további tisztítás (TBP extrakció) hozzávetőlegesen 10%-al növeli meg.

A kutatás folytatásaként érdemes a teljes folyamatot egyben vizsgálni, amivel minimalizálhatóak a lépések közötti veszteségek a kinyerni kívánt Sc szempontjából. Ezen túl mivel a kísérletek csak kis mennyiségű vörösiszap feldolgozására volt lehetőség megvizsgálni, érdemes léptéknövelés után ismét értékelni a kapott eredményeket ipari hasznosítást megelőzően.