Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

ПИРОЖЕНКО Кирилл Юрьевич

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ ВОЗВРАТНЫХ РАСТВОРОВ СКВАЖИННОГО ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, вед. науч. сотр.
Ю. В. Соколова

Москва 2016

Оглавление

Обозначения и сокращения 4

Введение…... 5

Глава 1. Литературный обзор…… 9

1.1 Применение скандия и его соединений. Перспективы использования скандия…….…… 9

1.2 Сырьевые источники скандия…… 14

1.3 Основные технологические решения при попутном извлечении скандия при комплексной переработке руд редких и цветных металлов…….……... 19

Выводы по главе 1…….…….. 39

Глава 2. Материалы, оборудование и методики исследований…..…… 40

2.1 Характеристики исходных материалов, растворов и реагентов……..…..... 40

2.2 Приборы и оборудование. Методы анализа…….……...…….……... 42

2.3 Методики исследований……... 44

Выводы по главе 2…….…….. 48

Глава 3. Разработка научных основ технологии извлечения скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана…….…… 49

3.1 Характеристика объекта исследования…….……. 49

3.2 Сорбционное извлечение скандия из возвратных растворов СПВ урана……... 52

3.2.1 Исследование сорбции скандия с использованием гранулированного фосфата титана…….……..... 53

3.2.2 Извлечение скандия с применением фосфорсодержащих ионитов промышленных марок……..…….... 58

3.2.3 Извлечение скандия на волокнистом азотфосфорсодержащем ионите ФИБАН Р….……..... 68

3.3 Разработка способа десорбции скандия с фосфорсодержащих ионитов……. 81

3.3.1 Изучение растворимости гексафторосканда та аммония в растворе гидродифторида аммония……...…… 82

3.3.2 Исследование десорбции скандия с насыщенных ионитов Purolite S957 и ФИБАН Р-1-3……...…… 92
3.4. Повышение емкости ионита Purolite S957 по скандию в процессе донасыщения…….. 96
3.5. Исследование сорбционного концентрирования скандия из десорбата анионитами……... 98
Выводы по главе 3……... 100
Глава 4. Разработка технологической схемы извлечения скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана……. 102
4.1. Описание принципиальной технологической схемы извлечения скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана……. 102
4.2. Характеристика образующихся по схеме технологических растворов……. 105
4.3 Укрупнено-лабораторные испытания разработанной технологической схемы…. 106
4.4. Использование волокнистого ионита ФИБАН Р-1-3 для извлечения скандия из растворов СПВ урана…….. 119
Выводы по главе 4……..... 110
Общие выводы……... 111
Список литературы……. 113
Приложение А……..... 129
Приложение Б……... 130

Обозначения и сокращения

ПВ – подземное выщелачивание;

ПР – продуктивный раствор;

ВР – возвратный раствор;

СПВ – скважинное подземное выщелачивание;

МР – модельный раствор;

РЗЭ – редкоземельные элементы;

КШ – красные шламы;

ТБФ – трибутилфосфат;

Д2ЭГФК – ди-2-этилгексилфосфорная кислота;

ТС – технологическая схема

РФА – рентгенофазовый анализ;

т : ж– отношение массы твердой фазы к объему жидкой;

C_0 – исходная концентрация;

η – степень сорбции, %

$D_Э$ – коэффициент распределения элемента;

$\beta_{Э1/Э2}$ – степень очистки элемента $Э_1$ от элемента $Э_2$;

БЭТ – метод Браунауэра – Эммета – Теллера;

БДХ – метод Баррета – Джойнера – Халенды;

СОЕ – статическая обменная ёмкость;

ДОЕ – динамическая обменная емкость;

РОЕ – рабочая обменная емкость;

ПДОЕ – полная динамическая обменная емкость;

F – степень приближения к равновесию;

τ – время;

ПАН – полиакрилонитрил;

ФИ - фосфорсодержащий ионит;

ФТ – фосфат титана;

МО – мольное отношение.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В последнее время в России и в мире наблюдается устойчивый интерес к проблеме получения соединений скандия из различных видов минерального и техногенного сырья, который связан с перспективами применения этих соединений в производстве новых материалов с высокими эксплуатационными характеристиками (топливных элементов, люминофоров, лазеров, и др.). В зависимости от назначения скандий используют в виде ряда соединений различной квалификации. Так, для производства алюминиево-скандиевой лигатуры используют оксид или фторид скандия, производства твердооксидных топливных элементов – оксид скандия квалификации ОС-99,9. Широкое использование скандия сдерживается высокой ценой из-за малых объемов его производства, низкого содержания в сырье (скандий – рассеянный элемент и не образует собственных месторождений), а также сложности технологических схем его извлечения. Промышленное производство соединений скандия в Российской Федерации в настоящее время отсутствует, поэтому настоящая работа, посвященная разработке основ технологии попутного извлечения скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана, в соответствии с Распоряжением Правительства РФ от 19.06.2013 № 997-р, относится к разработке востребованных критических технологий.

Цель работы: разработка эффективной технологии извлечения скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие **задачи:**

- на основе анализа научно-технической литературы выбрать направление и методы исследований;

- осуществить выбор наиболее эффективных сорбентов для извлечения скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания (СПВ) урана с использованием новейших отечественных и зарубежных разработок;

- изучить равновесие, кинетику и динамику сорбции скандия из возвратного раствора СПВ урана на выбранных ионитах;

- разработать способ эффективной десорбции скандия из сорбентов, насыщенных из возвратного раствора СПВ урана;
- разработать способ концентрирования десорбата скандия;
- разработать и апробировать принципиальную технологическую схему получения соединений скандия из возвратного раствора СПВ урана.

Методы исследования. Работа выполнена с применением современных методик и методов исследований: эмиссионно-спектральный метод с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентный анализ, электронная сканирующая микроскопия с локальным рентгеноспектральным анализом, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, ИК и Мёссбауэровская спектроскопия, нейтронно-активационный анализ, методы химического анализа.

Научная новизна

1. На основе экспериментально полученных данных по равновесию и кинетике сорбции скандия из раствора сернокислотного скважинного подземного выщелачивания урана с использованием фосфорсодержащих сорбентов последнего поколения установлено, что лучшие сорбционные характеристики имеют иониты Purolite S957 и волокнистый ионит ФИБАН Р-1-3.
2. По данным кинетического исследования сорбции скандия на макропористых ионитах Purolite S957, Lewatit TP260 и волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3 из сернокислых растворов сульфата скандия установлен внутридиффузионный характер кинетики сорбции скандия для ионитов Lewatit TP260 и Purolite S957 и внешнедиффузионный для волокнистого ионита ФИБАН Р-1-3.
3. Изучено равновесие в системе $(NH_4)_3ScF_6$-NH_4HF_2-H_2O и построены изотермы растворимости гексафторскандата аммония в растворе гидродифторида аммония в интервале концентраций NH_4HF_2 0,05–3,5 моль/л при температурах 18 и 90^oC; установлен инконгруэнтный характер растворимости $(NH_4)_3ScF_6$ в исследованных условиях.
4. Впервые выделена из раствора новая фаза соединения $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$, и определены условия ее существования. С применением рентгеноструктурного анализа установлено, что новая фаза имеет тетрагональную решетку (пространственная группа $I4_1/a$) с периодами a=0,80843 нм и c=2,5177 нм; определены её кристаллографические характеристики (тип и параметры решетки, координаты атомов, длины связей).

Практическая значимость

1. В результате исследований, проведенных совместно с сотрудниками ИФОХ НАН Беларуси, разработан новый волокнистый ионит ФИБАН Р-1-3 на основе полиакрилонитрила с аминометилфосфоновой функциональной группой для извлечения скандия из растворов сложного солевого состава, имеющий высокую селективность к скандию.

2. Предложен новый метод десорбции скандия с фосфорсодержащих ионитов 1М раствором гидродифторида аммония. Его использование, по сравнению с известными методами десорбции скандия карбонатами щелочных металлов и фторида аммония, позволяет эффективно проводить процесс без повышения температуры, а также организовать оборот десорбента.

3. Разработана принципиальная технологическая схема получения фторида скандия из возвратного раствора скважинного подземного выщелачивания урана, включающая сорбцию скандия с использованием ионита PuroliteS957 или ФИБАН Р-1-3, десорбцию примесей раствором серной кислоты с последующим донасыщением ионита по скандию, десорбцию скандия 1М раствором гидродифторида аммония, сорбцию скандия из десорбата на аниоките АВ-17 с десорбцией 1М раствором гидродифторида аммония, осаждение смеси фторидов скандия фторидом натрия, и получение фторида скандия известным способом. Укрупненные лабораторные испытания предложенного способа на предприятии ООО Интермикс Мет с использованием растворов скважинного подземного выщелачивания урана одного из предприятий АО Атомредметзолото позволили получить фторидный концентрат с содержанием скандия 9,1% и высокой степенью отделения примесей урана и тория, что позволит избежать дорогостоящих переделов для их отделения.

На защиту выносятся:

–результаты изучения статики, кинетики и динамики сорбции на гранулированном фосфате титана, ионитах Purolite S957, LewatitTP260 и волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3;

– результаты исследования растворимости гексафтороскандата аммония в растворе гидродифторида аммония; данные, полученные при изучении новой фазы соединения $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$ (тип и параметры решетки, координаты атомов, длины связей);

– данные по десорбции скандия и примесей с фосфорсодержащих ионитов с использованием 1М раствора гидродифторида аммония;

– данные по повышению емкости ионита PuroliteS957 по скандию в процессе донасыщения;

– результаты исследования сорбции скандия из раствора гидродифторида аммония на аниоките АВ-17 с десорбцией 1М раствором гидродифторида аммония;

– принципиальная технологическая схема сорбционного извлечения скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана; результаты укрупненных лабораторных исследований по извлечению скандия из технологических растворов СПВ урана одного из предприятий АО Атомредметзолото.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием ХТ'12, 18–23 марта 2012 г.; IV Всероссийскиом симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии с международным участием», 28 сентября – 04 октября 2014 г., Туапсе-Краснодар; XV Международная научно-техническая конференция"Наукоемкие химические технологии-2014", 22–26 сентября 2014, Московская область; Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии», 21–22 мая 2015 г. Томск; VI Молодежной научно-технической конференции «Наукоёмкие химические технологии-2015», 11-12 ноября 2015 г., Москва.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 3, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 6, подана 1 заявка на патент. Всего – 9 научных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, двух разделов основной части, заключения, списка литературы (191 наименование) и приложения. Диссертация изложена на страницах 131, включая 30 таблиц и 50 рисунков.

Глава 1 Литературный обзор

1. 1 Применение скандия и его соединений. Перспективы использования скандия

Скандий входит в перечень основных видов стратегического минерального сырья Российской федерации [1]. Основными сферами применения скандия сегодня являются металлургия, керамика, светотехника [2].

Главным направлением использования скандия является **производство сплавов на основе алюминия**, применяющихся в самолетостроении, ракетостроении, производстве спортивного инвентаря и огнестрельного оружия [3].

Скандий – эффективный модификатор и лучший антирекристаллизатор алюминия и его сплавов [4]. Впервые улучшение механических свойств алюминия установлено Вайли Лоуэлом А., получившим патент на алюминиевый сплав с добавкой скандия (0,1–1%) [5]. Положительное действие добавки скандия объясняется почти полным размерноструктурным соответствием структурной решетки алюминия и высокодисперсных интерметаллидов Al_3Sc, которые оказывают не только модифицирующее и антирекристаллизационное воздействие на структуру, но и обеспечивают упрочнение сплава. Частицы этой фазы образуются либо при кристаллизации, либо при распаде пересыщенного твердого раствора в процессе технологических нагревов при изготовлении полуфабрикатов [4, 6–7].

Эффект от введения в алюминиевый сплав скандия превышает соответствующий эффект от добавки наиболее часто используемых антирекристаллизаторов алюминия Zr и Mg [8]. Механизмы влияния скандия на структуру алюминиевых сплавов подробно рассмотрены в работах [9–14].

Разработан ряд промышленных деформируемых алюминиевых сплавов, легированных скандием, состав которых приведен в таблице 1.1. К сплавам на основе системы Al–Mg–Sc относятся сплавы 1515, 1523, 1535, 1545, 1570, 1571; На основе системы Al–Zn–Mg (1970, 1975, 7041), Al–Mg–Li (1421, 1423, 1430), Al–Cu–Li (01460).

Таблица 1.1 – Составы промышленных деформируемых алюминиевых сплавов, легированных скандием, по данным работы [15, 16]

Система	Сплав	Содержание,%								
		Si	Fe	Cu	Mg	Li	Zn	Zr	Sc	Другие
2xxx	2023	0,1 макс	0,15 макс	3,6-4,5	1,0-1,6	–	–	0,05-0,15	0,01-0,06	Mn<0,20, Cr<0,10, Ti<0,05
5xxx	5024	0,25 макс	0,40 макс	0,20 макс	3,9-5,1	–	0,25 макс	0,05-0,20	0,10-0,40	Ti< 0,2, Cr< 0,1 Mn<0,2
	5025	0,25 макс	0,25 макс	0,10 макс	4,5-6,0	–	0,25 макс	0,1-0,25	0,05-0,55	Mn<0,20, Cr<0,20, Ti<0,05-0,20, Be<0,0008; РЗЭ
	5028	0,3	0,4	0,2	3,2-4,8	–	0,05-0,50	0,05-0,15	0,02-0,40	Ti 0,05-0,15 Cr 0,05-0,15 Mn 0,3-1,0
	1515				0,9-1,4			0,05-0,15	0,20-0,40	V, РЗЭ
	1523				1,8-2,4			0,10-0,20	0,20-0,40	Be, РЗЭ
	1535				3,9-4,5			0,05-0,15	0,30-0,50	Be, РЗЭ
	1545				4,5-5,7			0,05-0,15	0,30-0,50	Be
	1570				5,3-6,3			0,05-0,15	0,15-0,35	Cr , Be, B,
	1571				5,8-6,8			0,05-0,15	0,30-0,50	РЗЭ
7xxx	1970			0,35	2,0		5,4	0,1	0,25	Mn 0,3
	1975			0,25	2,0		5,4	0,1	0,08	Mn 0,3*
	7041	0,2	0,2	1,3-1,9	2,0-2,8		6,5-7,9	0,11-0,20	0,18-0,50	Cr 0,05 Mn 0,2-0,4
Al-Li	1421	0,10 макс	0,15 макс	–	4,8-5,2	1,9-2,2	0,1	0,08-0,10	0,12	
	1423	0,1 макс	0,15 макс		3,5	1,9		0,12	0,08	Ti 0,02-0,1 Be 0,02-0,2
	1430	0,1 макс	0,15 макс	1,5-1,8	2,5-3,0	1,5-1,9		0,08-0,14	0,02-0,03	Y 0,05-0,25
	1460			2,6-3,3	0,05-0,10	2,0-2,5		0,06-0,15	0,05-0,14	Mn 0,05-0,1

Из-за отсутствия взаимодействия этих сплавов с перекисью водорода, специалисты NASA считают легированные скандием алюминиевые сплавы наиболее подходящим материалом для изготовления СТП (сварка трением с перемешиванием) баков гиперзвукового самолета X-43B Hyper-X [17]. В российской авиаракетокосмической технике применение алюминиево-скандиевых сплавов позволило перейти на сварные конструкции ракет и самолетов. В сварном варианте самолет МИГ-29М весит на 20% меньше [18]. Испытания партии труб из сплава 1570 (проведенные при бурении и добыче нефти и газа) показали более высокие эксплуатационные характеристики, чем импортные трубы из стали 08Х18Н10 [19].

Анализ публикаций по новым материалам с добавлением скандия позволяет выделить несколько основных направлений, в которых получены определенные положительные результаты.

Значительная часть публикаций, посвященных свойствам скандиевых соединений, относится к созданию новых материалов электронной техники. Среди них ионные проводники, различные люминесцентные материалы, пьезоэлектрики, сегнетоэлектрики, кристаллофосфоры [20–27].

Скандий используют **при синтезе кристаллов гранатовой структуры**, таких как, итрий-скандий-галлиевые $Y_{2.93}Sc_{1.43}Ga_{3.64}O_{12}$ (YSGG) [28], гадолиний-скандий-алюминиевые $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ (GSAG) [29] и гадолиний-скандий-галлиевые $Gd_3Sc_2(GaO_4)_3$ (GSGG) [30] гранаты, используемых в качестве рабочих тел твердотельных лазеров. Есть данные о возможности применения иттрий-скандиевых ванадатов в лазерах с полупроводниковой накачкой [31].

Кристаллы GSAG и GSGG, несмотря на высокий КПД, из-за сложного синтеза и отсутствия практического интереса, остаются в настоящее время перспективными лазерными материалами, а гранаты YSGG пользуются активным спросом в сфере лазерной медицины [32, 33]. На основе YSGG, легированного эрбием, созданы медицинские лазеры для щадящего и быстрого удаления частей зубов, твердых и мягких тканей кожного покрова и полости рта, коагуляции и гемостаза. Благодаря длине волны, на которой работают эти лазеры, облучение хорошо поглощается молекулами воды, обеспечивая эффективную абляцию твердых и мягких тканей. Удаление ткани происходит в результате гидрокинетического эффекта и микровзрывов, вызванных мгновенным испарением воды в клетках. В этом случае режущим элементом является вода, которая биологически совместима с биотканью. Эти лазеры точно разрезают окружающие ткани без термического повреждения [34].

Разработан лазер нового типа на основе кристаллов Er,Cr:YSGG – Millenium Laser (Biolase Technology, Inc). Одним из главных преимуществ лазера является возможность обработки твердых и мягких тканей одним и тем же инструментом, что позволяет проводить высокоэффективную комбинированную процедуру. Анализ данных клинических методов

исследования показал, что применение Er,Cr:YSGG лазера способствует сокращению сроков эпителизации, снижению болевой реакции, уменьшению послеоперационного отека. Снижается травматизация во время операции, обеспечивается надежный гемостаз, а также создаются условия полной стерильности [35, 36].

Добавка скандия положительно влияет на **люминесцентные характеристики** ряда материалов [37–39]. Некоторые соединения скандия имеют применение в качестве носителя фосфора (Sc_2O_3 и $ScVO_4$) или в качестве активатора ионов в телевизионных или компьютерных мониторах. На основе $ZnCdS_2$, активированного смесью серебра и скандия, создают красные, люминесцентные фосфоры, пригодные для использования в телевизионных дисплеях. Материалы же на основе ортованадата скандия $ScVO_4$ активно используются в качестве матриц люминофоров. Разработаны люминесцентные экраны со спектром свечения в зеленой области спектра ($ScVO_4$, λ = 510–520 нм) [40].

Перспективным направлением применения скандия, является создание материалов способных **накапливать водород** [41, 42]. Интерметаллид $Mg_{0,65}Sc_{0,35}$ имеет емкость при поглощении водорода до 6,4 мас.%. В первом цикле зарядки при 150°С и в следующих циклах гидрирования обратимая емкость водорода составила 4,3 мас.%, причем спустя последующие 50 циклов зарядка-разрядка способность к накоплению осталась неизменной. Также с этой целью исследован сплав $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}$ (x = 0,02–0,1), добавка скандия в который увеличивает емкость по водороду. В зарубежной литературе моделируются процессы накопления водорода различными материалами с добавками скандия, емкость по водороду в некоторых из них может доходить до 10,2 мас.% [43].

Одной из **наиболее перспективных областей** использования скандия, является применение скандия в качестве добавки к материалам твердотопливных элементов (**ТОТЭ**). В области применения ТОТЭ сегодня концентрируются научно–исследовательские и технологические работы ведущих фирм электрохимической энергетики мира [44–49]. Стабилизированная скандием керамика является лучшим кандидатом в твердые электролиты, работающие при температурах около 1000^{o}С [50]. Допирование ZrO_2 скандием приводит к заметному повышению ионной проводимости по сравнению с твердым раствором на основе иттрия. Это позволяет существенно понизить рабочую температуру электрохимического устройства при сохранении высокой проводимости разделительной мембраны, что весьма важно для увеличения ресурса эксплуатации и надежности электрохимических реакторов, таких как твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), электролизеров, сенсоров и т.д. [51].

Еще одной перспективной сферой использования скандия является производство **прозрачной керамики**, легированной его соединениями, которая имеет широкие перспективы применения в технике. Она может заменить стекло в приборах, работающих в условиях

ночного видения, высоких температур, агрессивных сред. Существуют перспективы использования прозрачной керамики в качестве линз высокотемпературных микроскопов, как арматуры для специальных ламп, линз для фототехники. Ряд работ посвящен прозрачным керамикам на основе оксида иттрия с добавкой оксида скандия и других редких и редкоземельных металлов [52–54].

Интересным направлением применения скандия является производство на основе его **изотопов целевых радиофармпрепаратов**, разработанных для визуализации или лечения онкологических заболеваний (позитронно-эмиссионная томография). Используют скандий-44 с периодом полураспада 3,97 часа, излучающий позитроны и превращающийся в безвредный кальций-44. Созданные на его основе препараты позволяют следить за длительными перемещениями лекарственных и других веществ в организме. Также интерес представляет скандий-47, который в сочетании со скандием-44 является перспективным изотопом для целевой радионуклидной терапии [55–58]. Впервые скандий-44 использован для исследования больных в 2009 г.

В **светотехнике** йодид скандия используется в качестве добавки в галогенидные лампы, которые являются одним из наиболее эффективных источников света. Они превосходят ртутные лампы по световой отдаче и коэффициенту светопередачи, обеспечивают высокую интенсивность свечения и индекс цветопередачи [59]. Скандий обеспечивает им спектр излучения, сходный с солнечным. Разработаны отечественные металлогалогенные дуговые лампы содержащие скандий, марки ДРИ-250-5, ДРИ-250-6, ДРИ-2006. Несмотря на то, что светодиоды сегодня вытесняют такие лампы с рынка, это вряд ли скажется на спросе соединений скандия в светотехнике, так как скандий входит в состав перспективных люминофоров, например, $KBa_{1-x}ScSi_3O_9:Eu^{2+}_x$ и $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$ для белых светодиодных ламп [60].

Металлорганические соединения с участием скандия проявляют каталитическую активность в реакциях органического синтеза. Так, трифлат скандия (гептадекафтороктансульфонат), представляет собой химическое соединение с формулой $Sc(SO_3CF_3)_3$, используется в качестве кислоты Льюиса в органической химии [61]. Он является важнейшим катализатором для ацилирования по Фриделю-Крафтсу, реакций Дильса-Альдера и других, формирующих связи углерод-углерод в реакции [62].

Установлена каталитическая активность хелатного иминофенолятного комплекса скандия при синтезе капролактона [62]. Каталитические свойства трифлата скандия используется в реакции гидротиолирования ароматических и альфатических тиолов [63], алкилирования индолов и пирролов в воде [64], синтеза бета-цианокетонов. Также он стереохимически катализирует радикальную полимеризацию акрилатов. Значительное

количество публикаций последних лет посвящено описанию каталитической активности трифлата скандия [65-70] и других катализаторов с добавками соединений скандия [71, 72].

Анализируя потенциальные области применения скандия, можно сделать вывод о том, что основной потребитель соединений скандия сегодня и в будущем – металлургия, причем использование сплавов с добавками скандия может носить широкомасштабный характер (кроме авиа- и ракетостроения – изготовление трубопроводов, судостроение, автомобилестроение, производство спортинвентаря и бытовой техники), что сегодня сдерживается высокой ценой на его соединения. На рисунке 1.1 приведена цена на оксид скандия по данным United States Geological Survey (USGS) [73].

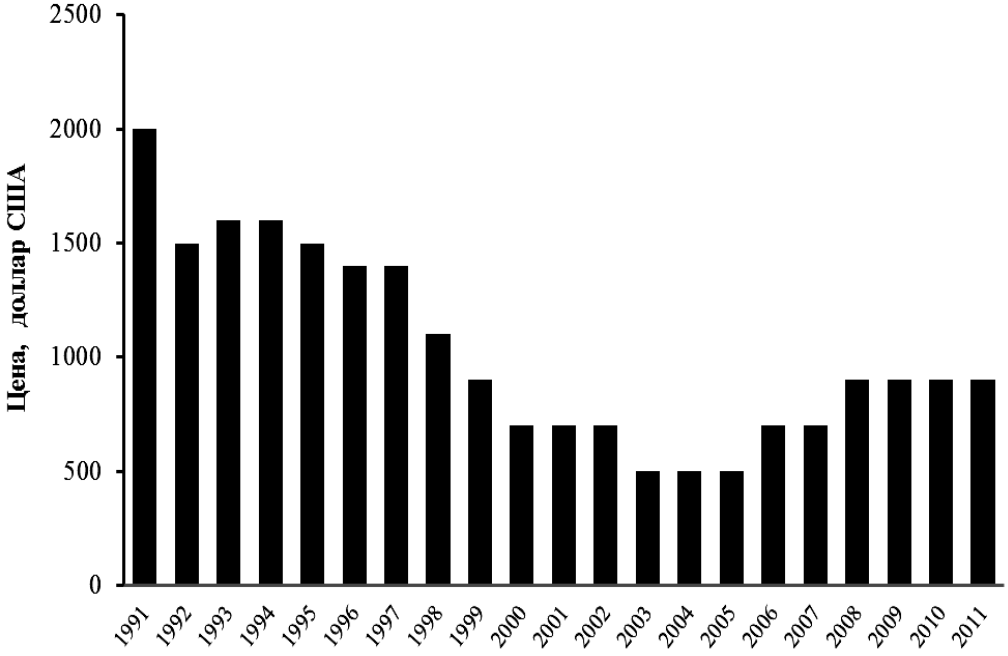


Рисунок 1.1 – Динамика цен на оксид скандия 99,0 с 1991 по 2011 г.

По данным Российского бюллетеня MetalTorg [74] цена на оксид скандия 99,99 % выше и составляла в декабре 2015 1512–1543 доллара США за килограмм. Для обеспечения потребностей рынка по скандию и его соединениям необходима разработка технологий и организация производства с применением современных прогрессивных методов извлечения и концентрирования его из сырья.

1.2 Сырьевые источники скандия

Скандий относят к рассеянным элементам. Он образует ограниченное количество редко встречающихся собственных минералов; содержание скандия в пересчете на оксид скандия в его собственных минералах составляет 11–41,9 % (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Собственные минералы скандия

Название	Формула	Содержание Sc, %	Литература
Тортвейтит	$Sc_2Si_2O_7$	27,4	[75]
Сканд-гибонит	$Ca_2Sc_4Al_6TiO_{19}$	19,3	[76]
Сканд-иксиолит	Sc_2TaNbO_8	12,3	[76]
Сканд-циркелит	$Sc_2Zr_2O_7$	22,6	[76]
Баццит	$Be_3ScFeSi_6O_{18}$	9,4	[76]
	$Sc_2Be_3Si_6O_{18}$	9,4–15,6	[75]
Каскандит	$CaScSi_3O_8(OH)$	9,4	[75]
Скандиобабингтонит	$Ca_2(Fe,Mn)ScSi_5O_{14}(OH)$	7,4	[77]
Джервесит	$NaScSi_2O_6$	12,1	[75]
Претулит	$(Sc_{0,98}Y_{0,02})PO_4$	30,9	[78]
Кольбекит	$ScPO_4{\cdot}2H_2O$	24,5	[75]
Енаит	$CaMgSc(PO_4)_2OH{\cdot}4H_2O$	9,4	[76]

За исключением тортвейтита, все остальные минералы скандия в природе очень редки; только тортвейтит образует более или менее значительные скопления [75].

Кларк скандия находится на уровне с кларками Cr, Zn, Ni, Co, Cu, Rb [79]. Содержание скандия в литосфере, атмосфере и гидросфере, по различным данным составляет от 10^{-3} до $6{\cdot}10^{-4}$ % [80]. По сведениям Л.Ф. Борисенко и Л.Н. Комиссаровой, основанных на результатах экспериментального определения, кларк скандия равен $1{,}66{\cdot}10^{-3}$ % [81].

Максимальным средним содержанием скандия обладают основные магматические породы и продукты их метаморфизма. В них сконцентрировано 15,96 % массы скандия (основные вулканиты, базиты и метабазиты). Метаморфические породы являются главными носителями скандия. В них (включая метабазиты) находится 65,74 % массы скандия [82].

В виде изоморфной примеси скандий присутствует во многих породообразующих, рудных и акцессорных минералах, при этом возможны как гетеровалентные, так и изовалентные замещения [81]. Насчитывают более 110 скандийсодержащих минералов [83].

Основные запасы скандия в мире сосредоточены в странах СНГ, Норвегии, Китае, Австралии и Мадагаскаре. В Норвегии это месторождение титаномагнетитов Селваг (200 млн. т руды). Оконтурены общие запасы скандия 5 т при содержании до 70 г/т [84]. В Китае это крупные скандиеносные месторождения: вольфрамовое в провинции Цзянси, титаномагнетитовое в провинции Фуцзянь, вольфрамо-бериллиевое в провинции Чжецзян,

оловянные в провинции Гуанси и Гуандун. Прогнозные ресурсы скандия в Китае оцениваются в несколько сотен тыс. т, в том числе 63 % в ильменитовых рудах, 31% – в колумбитовых и, в небольшом количестве, – в вольфрамо-оловянных и железных рудах. На Мадагаскаре скандий содержится в пегматитовых породах. В Австралии запасы скандия известны в урановых рудах и хвостах их разработки, а также его ресурсы связаны с месторождениями никеля и кобальта. Наиболее крупное открытие последних лет – месторождение Лейк Иннес в латеритных корах выветривания серпентинитов в шт. Новый Южный Уэльс. Запасы руды здесь оцениваются в 9 млн. т с содержанием никеля 0,8 %, кобальта – 0,11 % и скандия – 36 г/т [2].

Украина занимает первое место в Европе и входит в число мировых лидеров по запасам скандия. Желтореченское месторождение по запасам скандия – уникальное (900 т оксида скандия при среднем содержании элемента 105, максимальном – 130-170 и бортовом – 100 г/т), локализовано в рудном поле одноименного отработанного U-Fe-месторождения. Руды комплексные – содержат Sc, V, Zr, P, U. Наибольшими концентрациями скандия характеризуются карбонатные руды, содержащие основную массу скандия в эгирине (до 1020 г/т) и рибеките (до 335 г/т). Содержание скандия в ванадий-скандиевых рудных метасоматитах составляет 80–153 г/т, скандий-циркониево-редкоземельных – 126–179 г/т [85].

Основная часть ресурсов скандия в России находится в инфильтрационных урановых и титановых магматических месторождениях, титано-циркониевых россыпях, бокситах, углях.

Крупными ресурсами скандия характеризуются комплексные (Fe, Ti, V) железорудные, ильменитовые и титаномагнетитовые месторождения дунит-пироксенит-габбровой и габбро-анортозитовой формаций. Содержание оксида скандия в их рудах составляет 0,008–0,013 %; минералы-концентраторы скандия – ильменит (до 0,05 % Sc_2O_3) и пироксен (до 0,03 % Sc_2O_3); в титаномагнетите содержится до 0,002 % Sc_2O_3. Наиболее интересны титаномагнетитовые Качканарское и Гусевогорское месторождения, главные скандийсодержащие минералы которых – диопсид и роговая обманка (0,01–0,016 % Sc_2O_3) [85].

Руды месторождений ильменитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд габбро-анортозитовой формации (Большой Сейм и Куранахское) содержат до 0,005 % Sc_2O_3; основные концентраторы скандия – ильменит (до 0,015 % Sc_2O_3) и пироксен (до 0,024 % Sc_2O_3). На ильменит приходится до 60 % содержащегося в рудах скандия. Скандиеносны Zr-Ti-месторождения прибрежно-морских россыпей (Туганское и Центральное) и титановые континентальных элювиально-аллювиальных россыпей (Ариадненское – в Приморском крае России), которые характеризуются повышенными содержаниями (г/т) оксида скандия в лейкоксенизированном ильмените (до 150), лейкоксене (до 120), рутиле (до 150), цирконе (до 250). В Туганском месторождении запасы Sc_2O_3 утверждены в ильмените (при среднем содержании 70–110 г/т), рутиле и лейкоксене (110–130 г/т) и цирконе (110 г/т) [85].

Перспективны месторождения Ковдорское, Томторское, Кийское и др., в которых скандиеносны пироксены, оливин (до 0,015 %), монацит, гатчеттолит, пирохлор, перовскит, бадделеит и другие минералы; в Ковдорском месторождении – бадделеит (до 0,06 % Sc_2O_3), в Кийском – пирохлор. В Томторском месторождении основные минералы – пирохлор, монацит, крандаллит; содержания оксидов редких элементов в руде меняются достаточно широко: по ниобию ─ 1–24 %, иттрию – 0,1–3,5 %, скандию 0,01–0,15 %, сумме редких земель 1–39 % [86].

Месторождения W-Sn-Mo руд (Шерловогорское, Правоурмийское, Фестивальное), хорошо изучены, многие из них разрабатывались или разрабатываются (запасы оксида скандия в их рудах измеряются десятками тонн). Скандий сосредоточен в вольфрамите (до 0,6 % Sc_2O_3), касситерите (до 0,2 %) и берилле (до 0,2 %). Наиболее высокими его содержаниями характеризуются касситериты (до 1060 г/т) и вольфрамиты (до 3700 г/т) месторождения Полярное в Якутии и связанных с ним россыпей (месторождение Омчикандя) [85].

Кумирское месторождение – представитель U-Sc-REE-месторождений. Скандий сконцентрирован в основном в тортвейтите (65 % всего объема Sc_2O_3 в рудах). В наиболее богатых рудах средние содержания оксидов составляют, %: Sc – 0,03, Be – 0,56, U – 0,384, Y – 0,94 [86].

В U-Sc-REE-месторождениях Зауральской урановорудной провинции (Долматовское, Добровольное, Витимские месторождения в России) среднее содержание Sc_2O_3 составляет 0,001–0,1 %. Минералы-концентраторы скандия – браннерит (~0,05 %) и метатуямунит (0,05–0,01%). К настоящему времени в Витимской группе оценено свыше 10 месторождений; запасы оксида скандия колеблются от десятков до первых сотен тонн. Из руд месторождений этого типа имеется возможность эффективного извлечения скандия, рения и REE попутно с ураном при использовании сернокислотного способа скважинного подземного выщелачивания [87].

Бокситовые месторождения России (уральские – Красная Шапочка, Сосьвинское, Ново-Кальинское, а также Северо-Онежской и Чадобецкой провинций) содержат до 0,012, но чаще 0,003–0,005% Sc_2O_3. Скандий сосредоточен в бемите (до 0,01% Sc_2O_3), гиббсите (до 0,007), оксиде и гидроксиде железа (до 0,008), а также в рутиле. Запасы скандия в бокситах достигают многих тысяч тонн.

Каменные угли содержат (преимущественно в их минеральной части) в среднем 0,0003 %, бурые – 0,0002 % Sc_2O_3 [87]. Геохимия скандия в углях Сибири подробно изучена в работе [88], накопление скандия в золах нефти рассмотрено в работе [89].

Экономически целесообразно попутное извлечение скандия при комплексной переработке ряда руд цветных и редких металлов с этой целью используют промпродукты и отходы; перечень основных сырьевых источников скандия показан в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Поведение скандия при переработке ряда руд и рудных концентратов цветных и редких металлов (по данным работ [90, 91, 92])

Сырье	Способ переработки	Поведение скандия
Вольфрамитовые концентраты	Содовая переработка	Концентрируется в кеке выщелачивания содового спека (0,01–0,1% Sc_2O_3)
	Переработка на ферровольфрам	Шлаки плавки на ферровольфрам (0,046 % Sc_2O_3)
Оловянные концентраты	Восстановительная плавка	Концентрация оксида скандия в шлаках плавки 0,04–0,5 %
Цирконовые концентраты	Сульфатизация	Извлечение в раствор от 50–80 % в зависимости от формы нахождения скандия в цирконе. После осаждения гидроксидов, содержание в гидратных продуктах 0,13–0,15% Sc_2O_3
	Спекание с известью	Количественно переходит в раствор после выщелачивания спека крепкой соляной кислотой (8,6 мг/л Sc_2O_3).
	Хлорирование с восстановителем (850–950^oC)	В зависимости от условий хлорирования распределяется между возгоном и огарком: при 800^oC и времени хлорирования 120 мин – 7 % Sc_2O_3 переходит в возгон; при 900^oC и 180 мин – 41 % переходит в возгон и, далее, в производстве основного сульфата циркония концентрируется в маточном растворе после фильтрации. При использовании для очистки хлоридов циркония солевого фильтра хлорид скандия остается в фильтре.
	Спекание с кремнефторидом калия (700^oC)	На 25–30% переходит в солянокислый раствор выщелачивания спека. В виде труднорастворимых фторидов остается в кеке.
Бокситы	Метод Байера и метод спекания	Концентрируется в красном шламе (содержание 0,007–0,011 % Sc_2O_3 – метод Байера, до 0,017 % Sc_2O_3 – метод спекания)

Урановые руды	Содовая обработка	При содовой обработке урановых руд скандий в раствор не переходит и остается в кеках выщелачивания
	Азотно- или серно-кислотный способ переработки (агитационное выщелачивание)	Переходит в раствор. При экстракции урана переходит в органическую фазу. При сорбции урана анионитами из сернокислых растворов скандий остается в растворе (≈ 0,001 г/л Sc).
	Подземное сернокислотное выщелачивание (pH раствора не более 2) с последующей сорбцией	Поступает в продуктивный раствор на уровне от долей до нескольких единиц миллиграммов на литр. Исходный уровень сохраняется в фильтратах сорбции урана анионитами.
Титановые концентраты	Сернокислый способ с получением двуокиси титана	Остается в маточнике после фильтрации диоксида титана (в «гидролизной кислоте» ≈ 18 мг/л Sc_2O_3)
	Хлорирование	На переделе плавки титанового концентрата скандий на 97% переходит в шлак. При хлорировании шлака 83,8% скандия концентрируется в отвальном расплаве. Переход оксида скандия в технический тетрахлорид титана оценивается в 8,3%, а в возгон – 5,7%

1.3. Основные технологические решения при попутном извлечении скандия при комплексной переработке руд редких и цветных металлов

До 1991 г. в СССР оксид скандия производили Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат (УКТМК) из отработанного солевого фильтра производства тетрахлорида титана (около 1 тонны в год), Прикаспийский химический комбинат (г. Шевченко) и Лермонтовское производственное объединение «Алмаз» из урансодержащих фосфоритов месторождения «Меловое» в Казахстане (содержание скандия 40 г/т) общей мощностью 13 т/год [93]. На предприятии АООТ «Уралредмет» (Верхняя Пышма, Свердловская область) действовала технологическая схема получения оксида скандия высокой чистоты (квалификации СКО-3). Для производства металлического скандия и алюминиево-скандиевой лигатуры использовали фторид скандия, который получали фторированием Sc_2O_3 газообразным фтороводородом при температуре 450^{o}C. Сейчас все эти производственные установки демонтированы, и в настоящее время в России нет производства соединений скандия. Выпуск алюминиево-скандиевой

лигатуры осуществляет ООО «Интермикс Мет» (г. Лермонтов Ставропольского края) из запасов оксида скандия, наработанного ранее.

Разработаны технологические схемы попутного извлечения скандия при переработке руд титана, алюминия, вольфрама, циркония, урана и др. Конечным продуктом описанных схем является оксид скандия различной квалификации.

Наиболее полная характеристика методов извлечения скандия из различного сырья приведена в монографиях Б.Г. Коршунова, А.М. Резника, С.А. Семенова «Скандий» [92], Л.В. Фаворской «Химическая технология скандия» [90] и Horovitz C.T., Gschneidner K.A., Melson G.A., Youngblood D.H., Schock H.H. Scandium. Its Occurrence, Physics, Metallurgy, Biology and Technology [94], и в обзорах [95, 96].

Извлечение из продуктов переработки титанового сырья

До 1991 г. на предприятии Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат (УКТМК) в Казахстане действовала промышленная установка по получению оксида скандия из **отработанного солевого фильтра производства тетрахлорида титана**. Схема включала выщелачивание измельченного отработанного СФ в растворе соляной кислоты (20–40 г/л) при отношении твердой и жидкой фаз (Т:Ж) 1:2,5 в присутствии стружки металлического магния для восстановления Fe(III) до Fe(II) с содержанием 7–12 г/л $FeCl_3$, отстаивание и отделение нерастворимого остатка осветленной части пульпы фильтрацией. В результате получали раствор с содержанием Sc(III) 0,07–0,08 г/л и содержанием солей несколько сотен граммов в литре.

Раствор поступал на экстракцию 70 %-ным раствором ТБФ в керосине (или ТВЭКС ТБФ), после нее в сброс. Насыщенный экстрагент промывали крепким раствором HCl (230 г/л) для отделения примесей. Реэкстракция проводили 7 %-ным раствором HCl, где концентрация Sc_2O_3 достигала ~0,68 г/л; далее экстрагент промывали водой и возвращали на экстракцию. Из реэкстракта осаждали оксалат скандия введением щавелевой кислоты; осадок фильтровали и прокаливали при температуре 700–720^oC до Sc_2O_3 (содержание Sc_2O_3 35–60 %) [97].

Технический оксид скандия растворяли в соляной кислоте с содержанием свободной кислоты 270 г/л, и проводили экстракционное отделение раствором ТБФ в керосине ряда примесей: Na(I), Ca(II), Fe(II)+Fe(III), Ti(IV), Si,(IV), Al(III) и др. Насыщенный экстрагент промывали соляной кислотой (140–150 г/л кислоты). Реэкстракцию скандия вели слабым раствором HCl (40 г/л). Из реэкстракта осаждали гидроксид скандия аммиачной водой; осадок отделяли фильтрованием.

Далее гидроксид скандия направляли на иодатную очистку от примесей Zr(IV), Th(IV) и Ti(IV). Гидроксид скандия растворяли в азотной кислоте и добавляли 15%-ный раствор KIO_3. Пульпу иодатов отстаивали, осадок иодатов отделяли фильтрованием. Из раствора аммиаком осаждали гидроксид скандия, при этом происходило отделение примесей Ca(II), Mg(II), Cu(II). Осадок $Sc(OH)_3$ отделяли от раствора фильтрованием. Гидроксид скандия растворяли в соляной кислоте и осаждали оксалат скандия, осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, сушили и прокаливали до Sc_2O_3.

Переработка **ильменитовых шлаков после плавки ильменитовых концентратов** с целью извлечения скандия описана в работе [98] (рис. 1.2). Предложенный способ включает в себя измельчение шлака, спекание с Na_2CO_3 в диапазоне температур 900–1000°C, выщелачивание 30%-ным раствором HCl при 80°C при Т:Ж = 1:2. Экстракцией 30%-ным Д2ЭГФК в керосине при В:О 20:1 извлекается до 94% скандия из полученного раствора. Промывкой 5М раствором HCl избавляются от экстрагированного железа, 2М раствором NaOH реэкстрагируют скандий. Осадок $Sc(OH)_3$ растворяют в растворе HCl и осаждают оксалат скандия. Суммарное извлечение скандия составило 90%. Поведение обычно присутствующих в заметных концентрациях V, Ti, Zr, Th не описано.

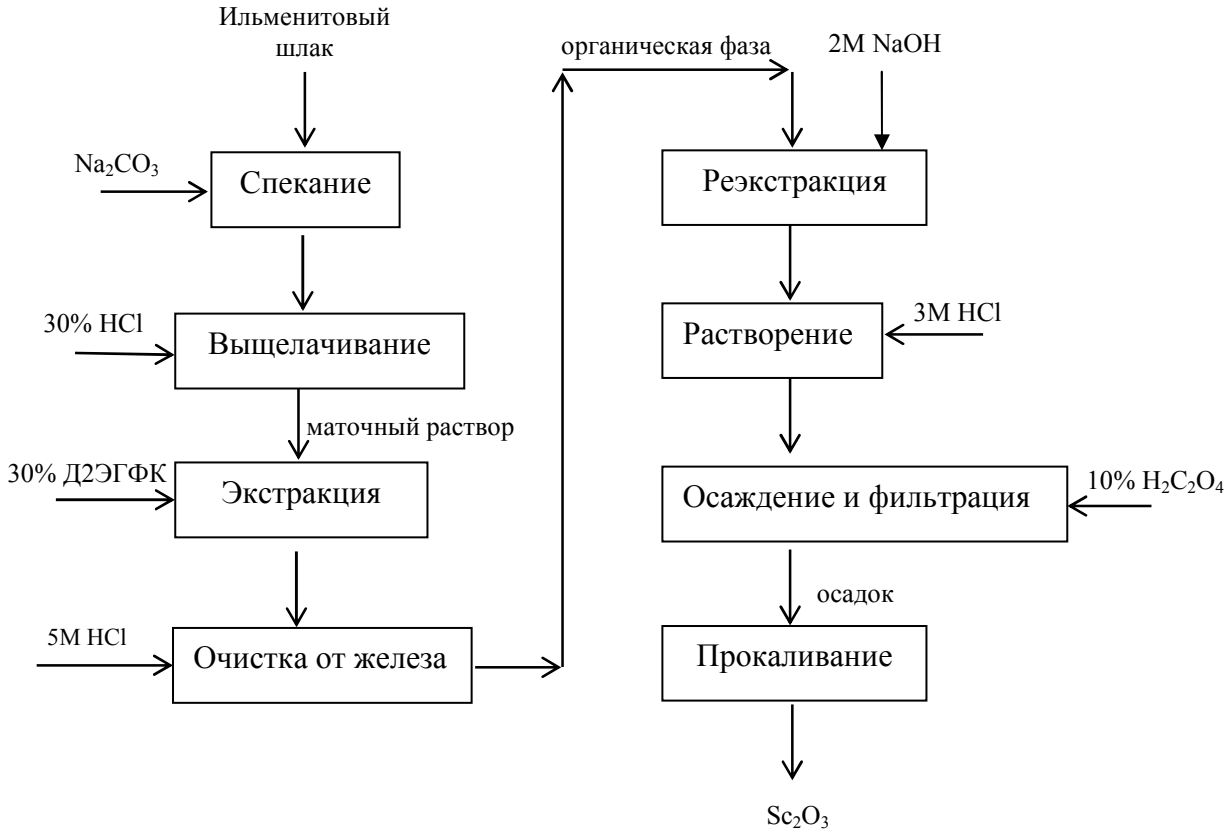


Рисунок 1.2 – Технологическая схема извлечения скандия из титанового шлака

Извлечение скандия из отработанного расплава хлорирования титанового шлака (до 0,01–0,03 % Sc_2O_3) изучено в работах [99, 100]. Отработанный расплав предложено растворять в разбавленном растворе соляной кислоты, нерастворимый осадок отделять фильтрованием. Из раствора скандий извлекают экстракцией раствором ТБФ в керосине. Реэкстракцию скандия проводят 2–3%-ным раствором HCl после предварительной промывки насыщенного экстрагента раствором HCl (около 230 г/л). В зависимости от содержания примесей возможны различные способы очистки. Например, из реэкстракта осаждают оксалат или гидроксид скандия. После их прокаливания, с целью повышения степени чистоты полученный оксид растворяют в HNO_3 и осаждают из него иодаты Zr(IV), Th(IV), Ti(IV). Из $Sc(OH)_3$ прокаливанием получают оксид скандия квалификации ОС-99,9 и выше.

В работах [101, 102] изучены закономерности поведения скандия и сопутствующих ему элементов в процессах сорбции и экстракции твердыми экстрагентами (ТВЭКС) из титанового сырья. Предложен ряд технологических схем извлечения скандия из отработанного расплава производства тетрахлорида титана с получением скандиевого концентрата. Показано, что наиболее эффективна усовершенствованная осадительно-сорбционная (экстракционная) технология извлечения скандия с попутной утилизацией соединений железа, хрома и марганца. В качестве товарных продуктов предложено получение железооксидных пигментов, чернового хромового концентрата и соединений хрома, железо-марганцевых концентратов, диоксида марганца, скандиевых концентратов и оксида скандия. Сорбция скандия осуществляется фосфорсодержащими ионитами (КФП, АНКФ и другими), экстракция – фосфорсодержащими экстрагентами (ТБФ), нанесенными на твердый носитель (ТВЭКС).

Извлечение скандия с применением ТВЭКС имеет высокие емкостные и хорошие кинетические показатели при извлечении скандия, но в большинстве случаев, по мнению специалистов, такие экстрагенты разрушаются после небольшого количества экстракционных циклов из-за вымывания экстрагента, что делает их непригодными для практического применения.

На рисунке 1.3 приведен пример схемы извлечения скандия из отработанного расплава хлорирования титанового шлака по данным работы [103]. Технологическая схема основана на экстракции скандия ТБФ из хлоридных растворов, полученных при выщелачивании 6М раствором соляной кислоты, и включает очистку раствора от радия соосаждением со свежесформированным сульфатом бария. Скандий после реэкстракции 0,1М раствором HCl выделяют в виде гидрооксида осаждением раствором NH_4OH, и прокаливают до Sc_2O_3. В работе не обсуждается поведение примесей V, Zr, Ti, Th, а так же чистота получаемого продукта.

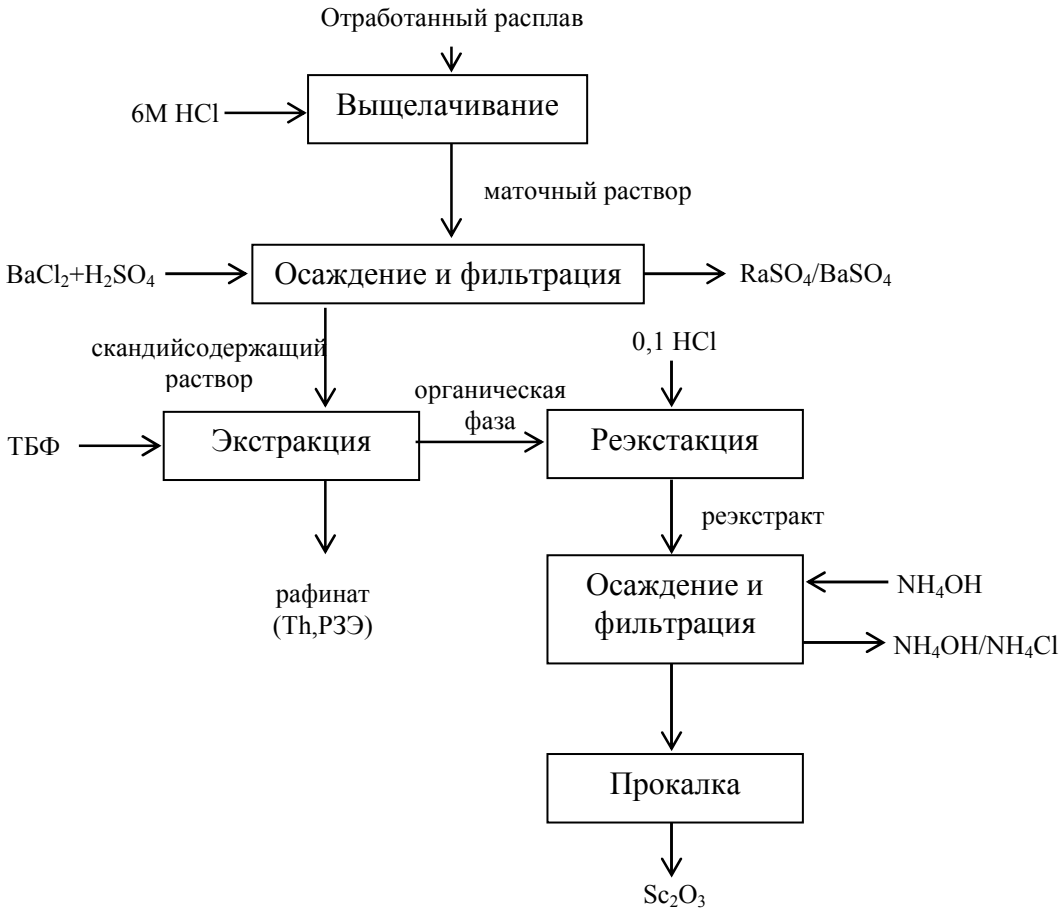


Рисунок 1.3 – Технологическая схема извлечения скандия из отработанного расплава хлорирования титанового шлака

В работе [104] описан способ переработки плава титановых хлораторов с получением Sc_2O_3 и концентрированием в водной фазе иттрия и марганца. Решение основано на результатах исследований экстракции скандия, иттрия, алюминия, железа(III), титана и марганца новым азотсодержащим экстрагентом N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β,β-дигидроксиэтиламин (НБЭА-1) в органическом разбавителе. В работе дано сравнение свойств НБЭА-1 с другими экстрагентами, обладающими большой селективностью к скандию.

На экстракции раствором НБЭА в органическом разбавителе основан способ разделения скандия и титана [105]. Для этого в хлоридный раствор, содержащий титан и скандий, добавляют пероксид водорода в массовом соотношении с концентрацией титана 0,8–10, раствор нейтрализуют, после чего проводят экстракцию 0,25 моль/л раствором НБЭА в октаноле в течение 30 минут при pH 2,25–3,45. Способ позволяет повысить коэффициент разделения металлов с 450 до 26440.

В ряде публикаций предлагается проводить извлечение скандия из раствора солевого фильтра титанового хлоратора сорбцией с использованием карбоксильных ионитов или фосфорсодержащих ионитов. Десорбцию с карбоксильных ионитов проводят растворами

минеральных кислот. При использовании ФИ десорбцию проводят карбонатами натрия или аммония. В процессе десорбции удаляются основные элементы, сопутствующие скандию. Сообщается, что сочетание сорбции и оксалатной очистки позволяет получить продукт с содержанием 90 % Sc_2O_3 [106, 107].

В работе [108] для извлечения скандия из раствора солевого фильтра титанового хлоратора предложено использовать фосфорсодержащие сорбенты: фосфоновокислый КРФ-20т-60 и полиамфолит ПА-1. Установлено, что значительное улучшение кинетических параметров сорбции достигнуто при использовании полиамфолита ПА-1 в виде микродисперсий с размером частиц менее 50 мкм, помещенных в матрицу волокна полиакрилонитрила. Десорбцию скандия осуществляли карбонатом натрия или аммония. Волокнистые сорбенты на основе полиакрилонитрила с фосфорсодержащими смолами, в силу своих высоких кинетических характеристик, являются перспективными для извлечения скандия из кислых растворов, но требуют особого аппаратного оформления процесса.

Скандийсодержащие возгоны шахтных хлораторов производства $TiCl_4$ предлагается перерабатывать следующим образом [109]: проводят выщелачивание 1%-ным раствором HCl, пульпу фильтруют, полученный скандийсодержащий раствор направляют на экстракцию 70%-ным раствором ТБФ в керосине, после промывки скандий реэкстрагируют 2–3М раствором HCl в 2–3 ступени, из реэкстракта осаждают гидроксид с содержанием 10–17% оксида скандия. Дальнейшая переработка такого продукта заключена в его очистке методом осаждения гидроксидов и оксалатов.

Основной проблемой переработки отработанного солевого флюса является утилизация раствора после извлечения скандия (не решена до настоящего времени), т.к. содержание хлоридов в нем составляет до 700 г/л [92].

В работе [110, 111] предложен способ извлечения скандия извлечения скандия из гидролизной кислоты производства пигментного TiO_2, заключающийся в экстракции скандия раствором смеси Д2ЭГФК и ТБФ в керосине. Особенностью способа является двухступенчатая реэкстракция. На первой ступени реэкстракции твердым NaF получен концентрат состава, %: Sc(III) 1–2, РЗЭ (III) 0,1–1, Fe(III) 2–7, Ti (IV) 0,1–1, Zr(IV) 0,1, F(I) 20–43, остальное – Na(I). На второй ступени реэкстракции содово-щелочным раствором получили осадок гидроксидов с содержанием, %: Ti (IV) 0,1–0,3, Fe(III) 2–7, Zr(IV) 0,1–0,3, Sc(III) <0,01, F^- 20,1, РЗЭ(III) < 0,01, который может быть возвращен в производство пигмента.

Описана возможность извлечения скандия из гидратных осадков, полученных из раствора гидролизной кислоты, растворением в HNO_3. Образовавшуюся суспензию нейтрализуют аммиаком и выделяют Sc(III) из раствора жидкостной экстракцией смесью 15% ФОР и 8% спиртов C_7–C_9 [112].

Разработана экстракционная схема извлечения скандия и ванадия из упаренной гидролизной кислоты с помощью ТБФ и введением в систему соляной кислоты. Переход ванадия в товарный пентаоксид составил 92,0 %, скандия – в товарный оксид на 83,0%. Общее извлечение ванадия и скандия из ильменитовых концентратов составило соответственно 72, 8 и 73,4% [113].

Сообщается об эффективности экстракции скандия из раствора гидролизной кислоты с использованием Cyanex 923 (триоктил-фосфиноксида (ТОФО)). Соэстрагированный титан (IV) удалялся промывкой H_2O_2 или разбавленной H_2SO_4. Конечный скандиевый продукт имел 95–96% чистоты с извлечением 94 %, был получением за 6–8 стадий экстракции, 7–9 стадий промывки и 1–2 реэкстракции [114].

Извлечение скандия из гидролизной кислоты приемлемо с экологической точки зрения т.к. сорбат (после отделения катионных примесей) может быть возвращен в основное производство.

Извлечение из красного шлама производства глинозема

Извлечение скандия непосредственно из красных шламов, используя процесс сорбционного выщелачивания, описано в работах [115, 116]. На примере красных шламов Николаевского глиноземного завода (Украина) установлено, что извлечение скандия ионитами СФ-4, СФ-5, АФИ-21 и АФИ-22 максимально в области pH = 1–3 при равновесном содержании Sc(III) в твердой фазе красных шламов 0,003–0,005 %. Десорбцию скандия проводили раствором карбоната натрия, с которым десорбировалось до 94 % скандия. В полупромышленных испытаниях извлечение скандия из красного шлама составило 28,6 %. К недостаткам способа следует отнести повышенный расход фосфорсодержащих ионитов за счет истирания в процессах сорбционного выщелачивании.

Разработан сорбционный способ извлечения скандия, позволяющий отделить скандий от титана, что актуально при переработке красных шламов [117]. После сернокислого выщелачивания из полученного раствора проводят сорбцию титана на обработанном раствором серной кислоты слабоосновном анионите на основе полиэтиленполиаминов (3-хлор-1,2-эпоксипропана и аммиака), затем фосфорсодержащим ионитом проводят сорбцию скандия. Десорбцию титана с анионита осуществляют раствором соляной кислоты, скандия с катионита раствором карбонатом натрия. Степень извлечения скандия в указанных в работе примерах 96-99 %. Степень извлечения титана составляет больше 99,9 %.

В работе [118] изучено извлечение скандия из КШ, полученных в Греции (рис. 1.4). КШ спекаются с карбонатами или боратами натрия при 1100^{o}C в течение 20 мин; спек

выщелачивают 1,5М раствором HCl. Раствор от после выщелачивания идет на стадию ионного обмена с использованием сульфокатионита Dowex 50W-X8. Скандий и большое количество примесей извлекается смолой. Примеси элюируются 1,75М раствором HCl. Скандий количественно десорбируют 6М раствором HCl, раствор нейтрализуют до pH = 0 аммиаком и отправляют на стадию жидкостной экстракции 0,05М раствором Д2ЭГФК в гексане. Реэкстракцию скандия проводят 2М NaOH.

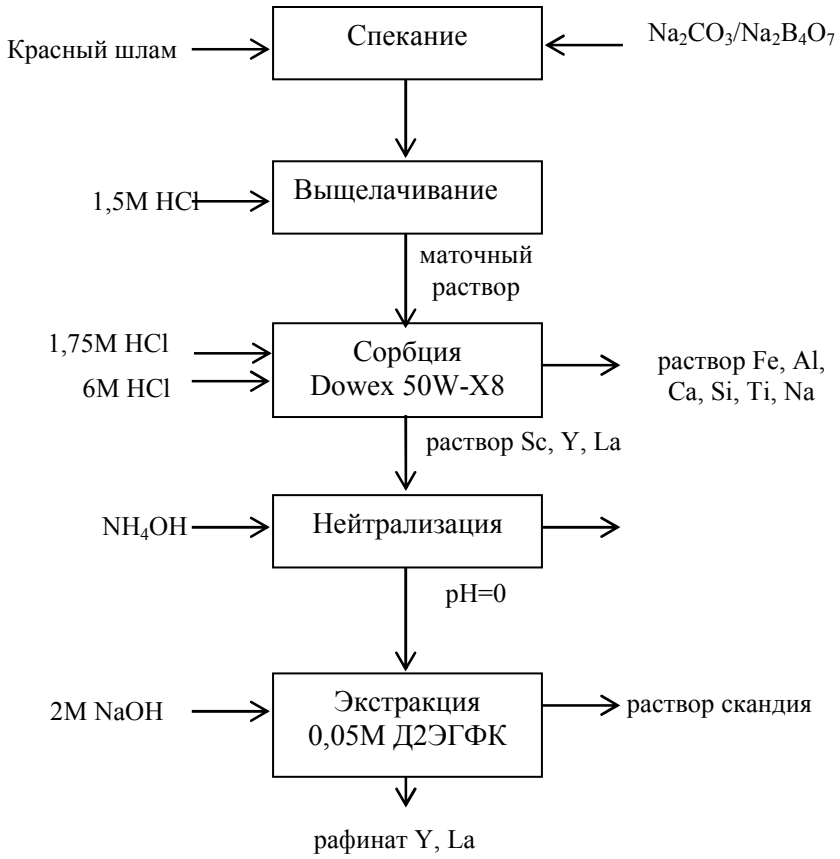


Рисунок 1.4 – Технологическая схема извлечения скандия из красного шлама

Такой способ извлечения является экономически невыгодным, из-за отсутствия селективности извлечения скандия как на стадии выщелачивания, так и сорбции, что подразумевает значительные затраты на дополнительные операции очистки. Авторами работы [119] разработаны методы для более избирательного выщелачивания скандия из КШ. Изучено выщелачивание лантаноидов, скандия и иттрия из КШ растворами серной, азотной и соляной кислотами. Наилучшие результаты были достигнуты с применением разбавленной HNO_3 (с концентрацией около 0,5М) при комнатной температуре. Извлечение при данном условии для скандия (80%), иттрия (96%) и иттербия (70%). Железо переходит в раствор лишь на уровне 3%.

Известны работы по переработке КШ с использованием реагентов микробного происхождения [120]. В процессе кислотного выщелачивания в качестве дополнительного

вскрывающего реагента использованы промышленные препараты бактериальных полисахаридов, а также продукты микробного синтеза с использованием гетеротрофных микроорганизмов. В результате кислотного вскрытия КШ Николаевского глиноземного завода с использованием 30%-ной HNO_3 с культурами Ja lipolytica при температуре 80^oC степень выщелачивания скандия составила 55 %, а иттрия 72 %.

Описан метод извлечения скандия из КШ с использованием карбонизации. Способ заключается в многократном выщелачивании КШ смесью растворов карбоната и гидрокарбоната натрия, через которые пропускается смесь дымовых газов печей спекания, содержащих CO_2. Извлечение скандия от исходного содержания в шламе в содогидрокарбонатый раствор в среднем составляет 13,9 % [121].

Щелочной метод извлечения скандия из КШ описан в работе [122]. Технологическая схема включает обработку КШ раствором Na_2CO_3, гидролитическое осаждение Sc(III) с носителем (раствор оксида алюминия или цинка в гидроксиде натрия). Далее осадок обрабатывают крепким раствором гидроксида натрия и переводят в раствор соляной кислотой, фильтрат обрабатывают раствором аммиака или плавиковой кислотой с избытком от стехиометрии. По данным экспериментов, возможно получение богатого скандиевого концентрата на уровне 10–30 % Sc_2O_3 в оксидном концентрате, и во фторидном концентрате на уровне 30–50 % ScF_3. При осаждении из кислого раствора раствором аммиака извлечение скандия в осадок достигает 94–100 %, а при осаждении плавиковой кислотой 92–100%.

Способ включает большое количество операций осаждения и фильтрации, что говорит о его низкой производительности и сложности автоматизации.

В работе [123] разработана технология получения 2%-ного концентрата скандия, включающая выщелачивание КШ 3,3М-ным раствором серной кислоты при температуре 80^oC, отделение кека фильтрацией, и экстракционное концентрирование скандия раствором смеси 0,1М Д2ЭГФК + 0,1М ТБФ в керосине с реэкстракцией содо-щелочным раствором. Кек, образующийся на стадии выщелачивания, после очистки, можно использовать в качестве красного пигмента в производстве лакокрасочных покрытий.

В настоящее время промышленных установок по извлечению скандию из КШ в Российской Федерации нет.

Извлечение из уранового сырья

Основная часть производимого оксида скандия в СССР приходилась на переработку уранового сырья.

Богатыми по содержанию скандия (40 г/т) являются урансодержащие фосфориты месторождения Меловое (Казахстан). Скандий извлекали из нитратных и сульфатно-фосфорных растворов, образующихся при переработке этих руд. Первичное концентрирование скандия из раствора с концентрацией оксида скандия 30 мг/л и суммарным содержанием фосфатов около 100 г/л проводили экстракцией раствором Д2ЭГФК в керосине. Полученный после содо-щелочной реэкстракции концентрат скандия подвергали перечистке экстракцией с применением растворов ГБТ, ФОР и смесевых экстрагентов сложного состава в керосине. Многостадийный процесс экстракционного извлечения и очистки скандия позволил получить из первичного скандиевого концентрата оксид скандия чистотой 99,9 %. На основе этой технологии (1969–1990 г.г.) было организовано производство оксида скандия на Прикаспийском химическом комбинате (г. Шевченко) и Лермонтовском производственном объединении «Алмаз» (г. Лермонтов) производительностью до 13 тонн в год с извлечением скандия 80% и себестоимостью 200–300 долларов за 1 кг оксида скандия [124]. В настоящее время все установки демонтированы в связи с сокращением производства.

Содержание скандия в **комплексной силикато-карбонатной руде Желтореченского месторождения** (Украина) составляет 0,01–0,015 % [125], поэтому она может быть важным сырьевым источником скандия. Первичное вскрытие руды производили автоклавным выщелачиванием раствором серной кислоты при температуре 130–140^{o}C в течение 4–6 часов. Дальнейшее выделение скандия предложено производить сорбционным либо экстракционным методами.

В работе [126] предложен способ экстракции скандия из раствора с использованием раствора 0,2М Д2ЭГФК + 0,1М ТБФ в углеводородной смеси. Реэкстракцию Sc(III) из насыщенной органической фазы проводили 4%-ным раствором NaF. В результате получали черновой фторидный концентрат с содержанием скандия 2,7–4,3%. При этом степень экстракции Sc(III) из пульпы составила 95 %, степень реэкстракции – 86 %. В результате промывки концентрата 1 %-ным раствором HNO_3 получен фторидный концентрат с содержанием скандия, примерно 25 %. При этом потери скандия не превышают 4 процентов.

При первичном сорбционном концентрировании Sc(III) из пульпы и растворов сложного солевого состава наибольшая эффективность достигнута при использовании азот- и фосфорсодержащего полиамфолита ПА-1; извлечение скандия в ионит составляет 88–95 %. Продуктом переработки является фторид скандия [127, 128].

При экстракции урана 0,1М раствором додецилфосфорной кислоты в керосине скандий переходит в органическую фазу вместе с торием, ванадием и титаном. При реэкстракции соляной кислотой скандий остается в органической фазе вместе с торием и титаном. Раствором плавиковой кислоты вымывают скандий и торий. Предложено несколько способов

переработки полученного фторидного скандиево-ториевого кека. Один из них предполагает обработку кека раствором щелочи (75 –90^{o}C). Осадки гидроксидов растворяют в HCl (pH = 4, 100 ^{o}C). В результате гидролиза в осадок выделяют титан, цирконий, кремний, железо, торий. Далее осаждают оксалат скандия. Прокаливают при температуре 800^{o}C. Полученный оксид скандия растворяют в соляной кислоте, проводят экстракционную очистку, из реэкстракта аммиаком осаждают гидроксид скандия, прокаливанием гидроксида получают оксид скандия с содержанием основного вещества 95 % [90].

По другому варианту после обработки кека щелочью и растворения гидроксидов в азотной кислоте осаждают торий в виде малорастворимого иодата. Далее при pH = 6–9 осаждают гидроксиды. Осадок растворяют в растворе HCl и осаждают оксалат скандия, который прокаливают при температуре 800^{o}C с получением оксида скандия (чистота 99 %). Извлечение скандия из исходного раствора составляет 85 % [92].

Технологическая схема попутного извлечения скандия при переработке урана (рис. 1.5) рассмотрена в работе [129]. Урановую руду выщелачивают серной кислотой (маточный раствор содержит до 1 мг/л Sc_2O_3). Уран из этого раствора может быть полностью экстрагирован додецилфосфорной кислотой (0,1М). Скандий, торий и титан совместно экстрагируются, но остаются в органической фазе при реэкстракции урана 10М-ным раствором HCl. Скандий и торий извлекают из органической фазы обработкой фтористоводородной кислотой, при этом скандий и торий выпадают в осадок (10 % Sc_2O_3 и 20 % ThO_2). Осадок растворяют в 15%-ном растворе гидроксида натрия при 75–90°C в течение 4 часов с образованием оксида скандия. После фильтрации гидроксид скандия растворяют в растворе соляной кислоты и проводят гидролитическое отделение примесей титана, циркония, железа и кремния. Далее используют оксалатную отчистку.

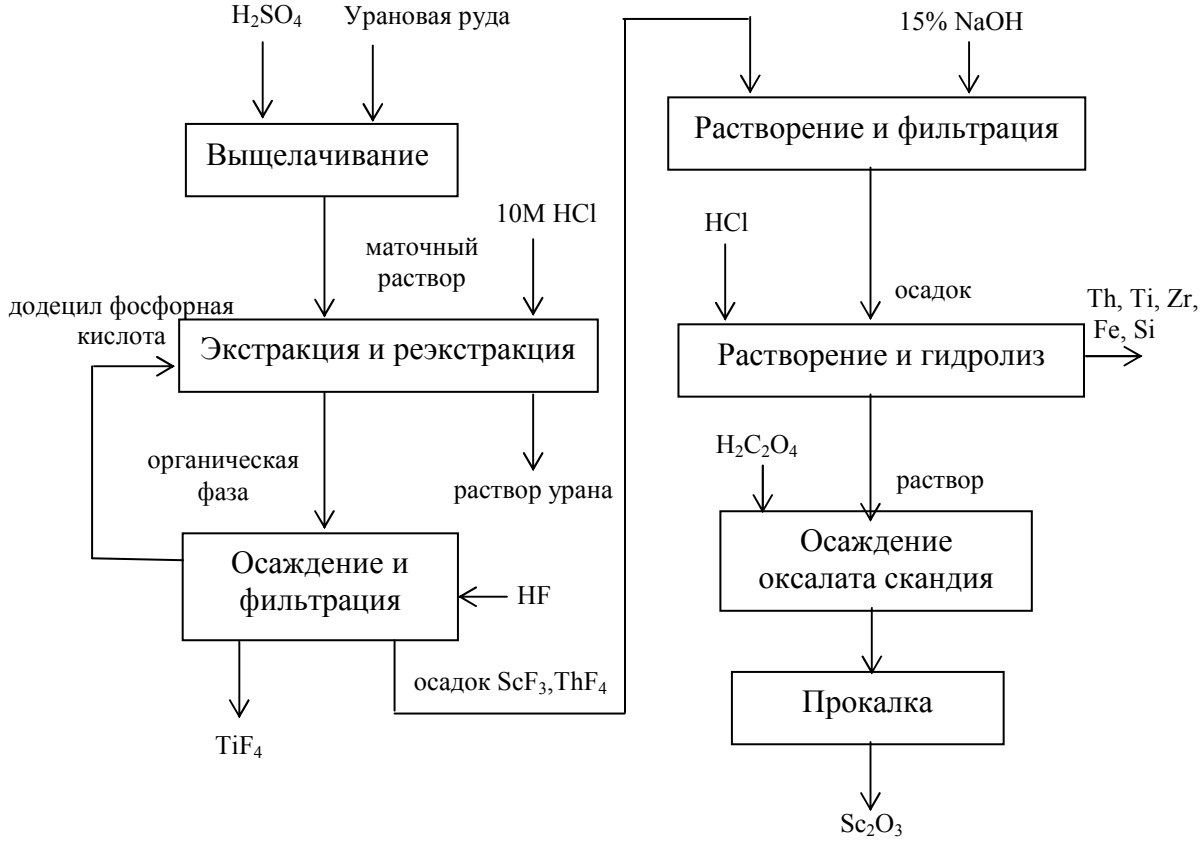


Рисунок 1.5 – Технологическая схема попутного извлечения скандия при переработке урана

При извлечении основных компонентов из **глинистопиритных руд**, содержащих U(IV), РЗЭ(III) и P(V), методами экстракции ТБФ в керосине (выделение урана) и катионного обмена (выделение РЗЭ) скандий получают из отходов, образующихся после экстракции в виде межфазного продукта. Его обрабатывают каустиком для выделения фосфора в раствор. Осадок прокаливают, растворяют в соляной кислоте, далее в процессе экстракции раствором ТБФ в керосине извлекают уран, железо, а затем скандий, который реэкстрагируют водой, после осаждения оксалата скандия и его прокаливания получают чистый оксид скандия (99 %) [92].

Сотрудниками ВНИИХТ изучена сорбция скандия **из продуктивных растворов скважинного подземного выщелачивания урана** и маточных растворов сорбции урана Далматовского месторождения в 1990–1994 г. [130]. Для извлечения скандия из раствора СПВ с концентрацией скандия до 1,5 мг/л и ∑РЗЭ 30–40 мг/л использовали опытные партии полиамфолита АФИ-22. Десорбцию скандия проводили 15%-ным раствором соды при 50–60^{o}C; степень десорбции скандия составила около 80%. В результате испытаний на предприятии «Далур» в режиме противотока полиамфолита АФИ-22 и продуктивного раствора СПВ урана, содержащего 1,3 мг/л скандия, в колоннах КНПДС степень извлечения скандия из растворов составляла от 63 до 87% при насыщении ионита от 0,07 до 0,17 кг скандия на тонну. На

сорбционной установке было переработано около 358 тыс. $м^3$ продуктивных растворов и получено 65 т коллективного чернового уран-скандиевого концентрата, содержащего 135 кг скандия, т.е. 0,2% Sc.

С целью повышения селективности извлечения скандия более эффективной является технологическая схема включающая предварительную сорбцию урана из продуктивных растворов СПВ анионитом, и последующую сорбцию скандия на АФИ-22. Опытные работы, включавшие предварительную сорбцию урана из продуктивных растворов анионитом АМП и последующую сорбцию скандия амфолитом АФИ-22 из маточников сорбции урана показали возможность получения чернового скандиевого концентрата (ЧСК), содержащего, %: < 5 Sc; 2,7–8,0 U; 6,4 Fe и 6,8 Al. Сообщается, что очистка от примесей насыщенного скандием амфолита АФИ-22, а также термогидролитическая очистка от них скандиевых десорбатов позволяют повысить содержание скандия в ЧСК до 10,2–10,9% [130].

При переработке маточников сорбции скандия с целью извлечения РЗЭ на катионите КУ-2 было получено 11,15 т концентрата РЗЭ с содержанием 0,3 % суммы РЗЭ [130], что говорит о нецелесообразности использовании данной разработки для извлечения РЗЭ из растворов СПВ урана.

Производство ионита АФИ в 90-х годах 20 века осуществлялось в опытно-промышленном масштабе, и в настоящее время не проводится, поэтому для извлечения скандия из ВР сернокислотного СПВ урана необходимы новые решения.

Предложена технологическая схема (рис.1.6) извлечения скандия из маточников сорбции урана (C_{Sc}= 0,2–0,4 мг/л) при СПВ урана предприятия АО “НАК “Казатомпром” [131]. Технология извлечения основана на сорбции скандия с использованием фосфорсодержащего ионита Lewatit TP260. В лабораторных экспериментах на реальных растворах достигнуто полная динамическая емкость по скандию 0,049 $кг/м^3$ (пропущено 600 удельных объёмов раствора при удельной нагрузке 10 уд.об./об./ч.). При десорбции скандия с насыщенного сорбента восьмью удельными объёмами раствора Na_2CO_3 (200 г/л) степень десорбции составила 80%. Полученные десорбаты поступают на вторую сорбцию скандия на сильноосновном аниоките Amberlit 920, откуда скандий десорбируют азотнокислым раствором нитрата аммония. Далее из десорбата второй стадии предложено осаждение оксалата скандия и его прокаливание получением Sc_2O_3. Поведение примесей РЗМ, U и тория, являющихся характерными для данного вида сырья, не рассмотрено.

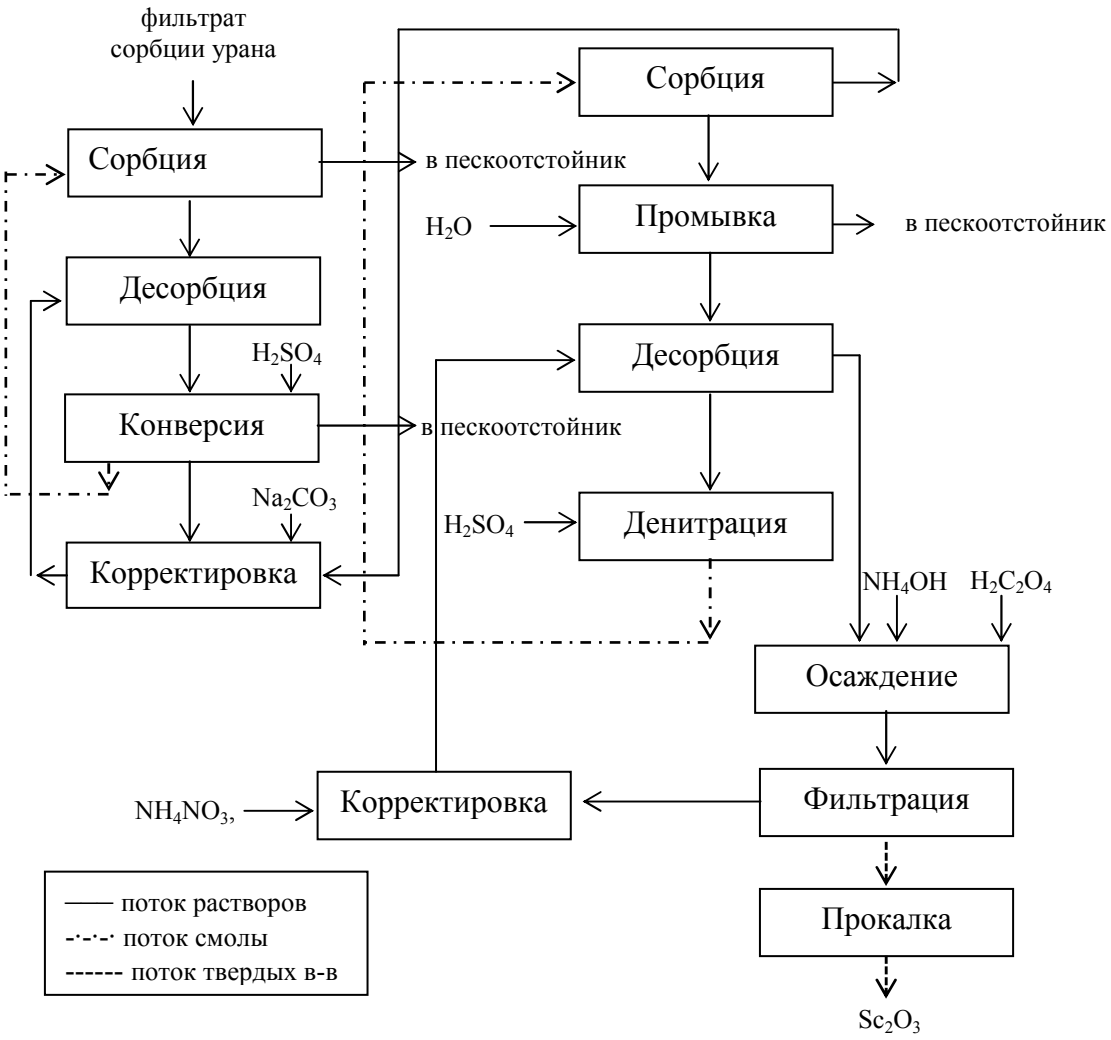


Рисунок 1.6 – Принципиальная технологическая схема сорбции скандия смолой Lewatit TP260

Разработан также способ извлечения РЗМ методом совместного осаждения РЗМ и железа гидролитическим способом путем нейтрализации маточников сорбции урана со следами урана (ΣРЗМ 15–50 мг/дм^3). Получен коллективный концентрат, содержащий 1,5–2,5% суммы РЗМ, содержащий скандий. В качестве нейтрализатора использовались раствор аммиака, каустическая и кальцинированная сода, магнезит и частично гашеная известь [132]. Как уже отмечалось, методы осаждения являются низкопроизводительными, имеют невысокие суммарные выходы целевых компонентов и требуют больших производственных площадей, однако просты в применении.

Переработка вольфрамового и оловянного концентратов

В шлаках получения металлического олова содержание скандия оставляет от 200 до 2200 г/т [133]. Основными операциями схемы извлечения из него скандия является [92]: кислотное выщелачивание, экстракция и реэкстракция, ряд перечистных операций, осаждение оксалата скандия и его прокаливание до оксида. По такой схеме в 80-х годах 20 века было организовано производство скандия на Новосибирском оловянном комбинате в СССР. С 80-х годов производство закрыто.

Высокое извлечение скандия достигнуто в результате вскрытия вольфрамитовых кеков 98%-ной серной кислотой при 220 ^{o}C. При водном выщелачивании в раствор вместе со Sc(III) (0,2–0,3 г/л) переходят большая часть Fe(III), Mn(II), Zr(IV), Ti(IV), Th(IV), РЗЭ(III), Al(III) и другие примеси. Железо и алюминий отделяют карбонатным методом благодаря способности скандия образовывать растворимые карбонатные комплексы. Из раствора аммиаком осаждают гидроксиды, после прокаливания гидроксидов получают 40–70%-ный оксид скандия. Дальнейшую очистку проводят экстракционными методами с использованием различных экстрагентов. Извлечение скандия составляет 80–88 %, содержание Sc_2O_3 99,9 % [92]. Использование осадительных методов на начальном этапе концентрирования обуславливает низкое сквозное извлечение скандия.

В работе [134] предложена технологическая схема (рис 1.7) включающая выщелачивание раствором HCl вольфрамитового кека и экстракцию скандия Д2ЭГФК из раствора после выщелачивания. Степень извлечения скандия на стадии выщелачивания концентрированной кислотой при 100^{o}C составляет 95,3%. Около 90% экстрагируется Д2ЭГФК в керосине при Т:Ж 1:4. Примеси железа, кальция, магния, алюминия, редких земель и кремния удаляются промывкой раствором 3,5М HCl. Скандий реэкстрагируется 2М раствором NaOH в две стадии. Суммарное извлечение скандия в описанном способе равно 76–89%. Отсутствует решение по удалению такой характерной для данного сырья примеси как торий.



Рисунок 1.7 – Принципиальная технологическая схема извлечения скандия из вольфрамитового кека

Еще одна технологическая схема, приведенная в работе [135], включает сернокислотное выщелачивание скандия из кека выщелачивания вольфрамита. Добавлением железного порошка в раствор, восстанавливали железо до двухвалентного состояния и экстрагировали торий используя 0,2 %-ный первичный амин N1923 в керосине, при В:О 4:1. 99 % скандия экстрагировали 4,0 %-ным N1923 в керосине при соотношении 4:1. Соэкстрагированные РЗЭ, железо и титан вымывали 3М раствором H_2SO_4, 0,5М раствором H_2SO_4 и 3 %-ным раствором H_2O_2. Скандий реэкстрагировали 2М раствором HCl на 82 %. Далее использовали оксалатную очистку оксида скандия 90 %-ной чистоты. Для разделения скандия и тория предусмотрена предварительная экстракция тория.

При обработке измельченного вольфрамитового шлака [92] 18 %-ной HCl при 80–90°С (т:ж = 1:1–5) в раствор извлекается до 96 % скандия. Для отделения от основных количеств примесей используют ряд осадительных операций. Скандий осаждают в составе малорастворимого фторида путем введения в раствор кремнефторида натрия при pH = 2.

Осадок фторида скандия обрабатывают серной кислотой, а затем проводят водное выщелачивание, осаждают гидроксиды, вводя NaOH, при pH = 10. Осадок гидроксидов растворяют в соляной кислоте и осаждают скандий щавелевой кислотой. Прокаливанием оксалат скандия переводят в оксид. После растворения в HCl, осаждения гидроксидов и их прокаливания получают концентрат, содержащий 30 % и 70 % оксидов РЗЭ. Извлечение из шлака доходит до 76 % [136]. Обработка серной кислотой фторидного осадка ведет к переводу основной массы примесей в раствор, что требует большого числа очистительных операций.

Вариант бескислотного метода вскрытия основан на разложении вольфрамита с использованием низкоплавкой эвтектики в системе Na_2WO_4–Na_2CO_3–$NaNO_3$. Плавление шихты происходит при 260–300°C, в кеке после водного выщелачивания остается скандий совместно с Nb, Ta, Sn и др. Его растворяют в растворе азотной кислоты, раствор поступает на дальнейшую переработку скандия известными методами [74].

Извлечение скандия при переработке цирконийсодержащих концентратов

При переработке **цирконовых концентратов** по известково-хлоридной технологии скандий концентрируется главным образом в маточных растворах после выделения основного сульфата циркония. Степень осаждения скандия с основным сульфатом циркония 14–23 % [136]. Первоначальное концентрирование скандия предполагает осаждение гидроксидов металлов, содержание оксида скандия в котором составляет около 0,03 %. Согласно работе [137] возможно отделение скандия от сопутствующих элементов растворением гидроксидов в азотной кислоте и экстракцией из полученного раствора 100%-ным ТБФ в керосине.

В работе [138] предлагается схема извлечения скандия из **маточного раствора фильтрации основного сульфата циркония**. Первичное концентрирование достигается фракционным осаждением гидроксидов. Осаждение первой фракции рекомендовано проводить при pH = 3 и температуре 60–95 ^oC При этом осаждается 80–95 % железа и циркония и 30–60 % алюминия. Потери скандия с первой фракцией составляют 8–10 %. После осаждения второй фракции (pH = 8–9) получали осадок гидроксидов примерного состава, % : Zr(IV) 0,19, Fe(III) 0,09, Al(III) 1,155, Si(IV) 0,22, Ca 0,13, Sc(III) 0,024, Y(III) 0,27, Yb(III) 0,065, остальное H_2O. Осаждение гидроксидов проводили раствором NaOH. Скандий экстрагировали 70%-ным раствором ТБФ в керосине из солянокислых растворов, полученных растворением смеси гидроксидов в HCl (5–5,5 моль/л). Реэкстракцию проводили 1–2М-ным раствором HCl при соотношении объемов органической и водной фазы 1:1. При этом степень экстракции скандия за одну ступень составляла 98,4 %. После осаждения гидроксидов раствором аммиака и их

прокаливанием был получен концентрат состава, %: ZrO_2 18,8, Fe_2O_3 4,4, Al_2O_3 14,1, Sc_2O_3 3,0, Y_2O_3 42,5, Yb_2O_3 13,3.

Пример сорбционного извлечения скандия на фосфорсодержащей смоле КРФ20т-60 из маточного раствора после фильтрации основного сульфата циркония показан в работе [139].

.

Извлечение скандия из других видов сырья

Разработана технология комплексной переработки **отходов мокрой магнитной сепарации титан-железо-ванадиевых руд** Качканарского ГОКа (Sc 90–120 г/т) с извлечением скандия, титана и ванадия. Особенностью данной технологии является механоактивация сырья, которая обеспечивает высокое извлечение ценных металлов на стадии выщелачивания и эффективную очистку от примесей, что позволяет создать практически безотходную схему его переработки [140]. Процессы механоактивации сырья в металлургии на сегодняшний день не используются, что связано с отсутствием мельниц промышленного масштаба.

При сернокислотном выщелачивании отходов мокрой магнитной титано-железо-ванадиевых руд сепарации получаются растворы содержащие скандий, железо, титан, ванадий, кальций магний и кремний. В работе [141] показана возможность выделения и концентрирования скандия из этих растворов с использованием раствора смеси 0,5М ди-2-этилгексилфосфорной кислотой и 0,5М сульфата метилтриоктиламмония (МТОА). Наибольшая очистка на стадии экстракции происходит от ванадия магния, алюминия, железа и кальция, в меньшей степени – от кальция, титана и кремния. После пяти ступеней экстракции скандия при О:В=1:1 из сернокислых растворов, содержащих 9,0 мг/л Sc, степень извлечения скандия достигает 99,7 %. Особенность применения метилтриоктиламмония (МТОА) в смеси с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой заключается как в повышении экстракционной способности из сернокислых растворов так и в облегчении процесса твердофазной реэкстракции за счет образования внутримолекулярной соли – ди-2-этилгексилфосфата МТОА.

Переработка скандийсодержащих пироксенитовых отходов обогащения руд с использованием бактериального выщелачивания описана в работе [142]. Вскрытие сырья и выщелачивание скандия проводят с использованием биокомплекса железоокисляющих ацидофильных тионовых бактерий Acidithiobacillus thiooxidahs, Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans, выделенных и культивированных из природных штаммов микроорганизмов, присущих используемому исходному сырью и адаптированных культурами из музейной коллекции, с численностью бактерий 10^7 клеток/мл при т:ж=1:5–1:7, температуре 15–45°С, начальном Eh 650 мВ, pH 1,5–2,15, концентрации Fe(III) 13–17 г/л, Fe(II) 1,5–3 г/л,

атмосферном давлении. Извлечение скандия в указанном примере составляет 81–83 %. После разделения твердой и жидкой фаз жидкую фазу направляют на получение фторида скандия.

Для вскрытия **зольного остатка после сжигания скандиеносных углей** применяются различные методы: обработка минеральными кислотами (HCl, HNO_3), сплавление с KHF_2 и NaOH. При вскрытии зольного остатка сплавлением с NaOH с последующим выщелачиванием раствором HCl концентрирование скандия осуществляется по двум вариантам. В одном из них вначале проводят осаждение гидроксидов едким натром, затем две стадии карбонатной очистки с получением концентратов скандия (4 и 67 масс.% Sc_2O_3). Извлечение скандия составляет 70 %. В другом варианте плав выщелачивают водой и ведут карбонизацию пульпы, пропуская ток CO_2. Полученный раствор подкисляют раствором серной кислоты, скандий сорбируют на фосфорилированной целлюлозе, и десорбируют 10%-ным раствором $(NH_4)_2CO_3$. Извлечение скандия составляет 64,2 % [92].

Из золы Канско-Ачинского бассейна скандий и иттрий извлекали солянокислыми растворами. Авторы установили, что оптимальные параметры выщелачивания скандия и иттрия являются: температура 40–50^oC, исходная концентрация соляной кислоты – 2,5–3,2 моль/л, отношение т:ж = 1:4–1:5, продолжительность процесса 30–60 мин. При этом в раствор переходит 95–96 % иттрия и 85–90 % скандия [143].

Для извлечения РЗМ, включая скандий, из золы ТЭЦ Куммертау, предлагается двухстадийная технологическая схема извлечения РЗМ (иттрия, скандия, лантана) из золотошлаков, включая химическое выщелачивание, в ходе которого извлекается основное количество РЗМ, и биологическое выщелачивание для доизвлечения металлов. Наиболее эффективным режимом химического выщелачивания является обработка серной кислотой при температуре 80^oC в течение 2,5 ч. При этом доизвлечение оставшихся металлов целесообразно проводить обработкой культуральной жидкостью содержащей тионовые бактерии. Отработанную культуральную жидкость смешивают с выщелачивающим раствором. Из полученной смеси с помощью ионной флотации выделяют и концентрируют металлы, в том числе скандий, иттрий и лантан. В качестве собирателя используют активный ил. Суммарный выход по скандию составил 57,37 % [144].

Вторичная металлургия скандия

Вторичная металлургия скандия связана с извлечением скандия из отходов переработки производства алюминиево-скандиевой лигатуры. При производстве лигатуры алюмотермическим методом образуется отработанный солевой флюс (0,3 % Sc) и возгоны (1,3 % Sc).

Отработанный солевой флюс представляет смесь хлоридов калия и натрия, а также фторидов натрия и алюминия [145]. После выщелачивания водой растворимых солей полученный фторидный концентрат скандия выщелачивают раствором NH_4HF_2. Из маточного раствора после фильтрации кека осаждают фторидом натрия комплексные фториды скандия. Извлечение скандия из солевого флюса во фторид составляет 90 % .

В работе [146] изучены физико-химические свойства **возгонов производства алюминиево-скандиевой лигатуры**, и предложен способ получения фторидного концентрата с содержанием скандия 3–11 %, путем обработки 10 %-ным раствором едкого натра при температуре 80^{o}C.

При получении магниевого сплава с высоким содержанием скандия (86 % Mg и 14 % Sc), скандий содержится в **солевых отходах или металлической окалине от процесса плавки** [147]. Средний состав окалины Mg–Sc плавки 64–77 % Mg, 12–23 % Sc и 1–1,6 % Fe. Почти полное извлечение скандия и отделение от магния может быть достигнуто после выщелачивания окалины с помощью раствора HCl, и экстракции скандия раствором Д2ЭГФК. Около 99, 9% Mg и 90 % Fe остаются в рафинате. Промывкой раствором HCl проводят очистку органической фазы от железа. Скандий реэкстрагируют 5М раствором NaOH и осаждают гидроксида скандия. После обжига получают Sc_2O_3 с 64,5 % содержанием скандия, 0,5 % магния и 0,4 % железа.

Анализ приведенных технологических решений по извлечению скандия из сырья свидетельствует о разнообразии применяемых для извлечения скандия из сырья гидрометаллургических методов. Лучшие результаты получены с применением современных эффективных процессов экстракции и сорбции. Использование сорбции обладает рядом преимуществ (простота автоматизации процесса, пожаробезопасность, отсутствие необходимости предварительного концентрирования раствора), и при извлечении из растворов с содержанием скандия до 5 мг/л целесообразно использование этого метода [148].

Для сорбции скандия из кислых растворов сложного солевого состава предпочтительно использование высокоселективных фосфорсодержащих ионитов, десорбция скандия с которых традиционно проводится растворами карбонатов щелочных металлов и аммония. Однако сочетание кислой и щелочной сред при работе с ионитами является неблагоприятным фактором из-за большой разницы в набухании ионитов, т.е. высоком осмотическом напряжении в этом случае. Кроме того, для исключения газообразования при использовании растворов карбонатов необходимо введение дополнительных обработок ионита. Поэтому поиск новых реагентов для десорбции скандия с ФИ является актуальной задачей.

Выводы по главе 1

1. Снижение себестоимости производства соединений скандия и цены на них позволит использовать соединения скандия в целом ряде новых областей промышленности и повысить эксплуатационные характеристики продукции в авиа- и ракетостроении, судостроении, твердотопливных элементов, электроники, лазерной техники и ряде других.

2. Создание энергоэффективных и экономически наиболее приемлемых технологических схем возможно при использовании в качестве сырья скандийсодержащих растворов, т.к. при этом не требуется проводить выщелачивание. В Российской Федерации таким источником сырья являются возвратные растворы сернокислотного скважинного подземного выщелачивания урана.

3. Наиболее эффективными схемами извлечения скандия из сырья со степенью извлечения ценного компонента 85–90 % являются схемы, включающие процесс сорбции и/или экстракции с использованием фосфорсодержащих реагентов на стадии первичного концентрирования скандия, а также в процессе его переработки с целью отделения примесей.

Глава 2. Материалы, оборудование и методики проведения исследований

2.1 Характеристики исходных материалов, растворов и реагентов

Сорбцию скандия изучали с использованием сернокислого раствора, моделирующего растворы сернокислотного СПВ урана (МР) состава, г/л: Sc(III) 0,001–0.01, Y(III) 0,01–0,02, Fe(III) 0,3–0,4, Al(III) 0,7–0,8, Ca(II) 0,2–0,5, Mg(II) 0,4–0,5, K(I)+Na(I) 0,8–1,0, pH 1,7–1,8.

В экспериментах использовали реактивы: гидрооксид натрия (ЧДА), гидродифторид аммония (ЧДА), фторид аммония (ЧДА), серную кислоту (ХЧ), азотную кислоту (ОСЧ) водный раствор аммиака (ХЧ), оксид скандия квалификации ОС-99, фторид натрия (ЧДА). Для приготовления МР использовали сульфаты соответствующих элементов чистоты не ниже Ч. Для фильтрования суспензий и растворов применяли фильтры обеззоленные типа «синяя лента» (ТУ 6-09-1678-95).

Исследование процесса извлечения скандия из сернокислых растворов проводили с использованием ионитов следующих марок:

- Purolite S957, Purolite S940, Purolite S950 (производитель «Purolite International Limited», Великобритания);
- Lewatit TP 260 Monoplus (производитель «Bayer AG», Германия);
- NP-1, Эко-2 (опытные партии «ЗАО «Аксион-Редкие и Драгоценные металлы»», РФ);
- АФИ-22 (опытные образцы ФГУП ВНИИХТ, Россия);
- КРФ-20т-60 (Россия);
- ФИБАН 1-1, ФИБАН 1-2 ФИБАН 2-1 ФИБАН 2-2 ФИБАН 1-3 (опытные образцы ИФОХ НАН Беларуси, Республика Беларусь);
- сферически гранулированный фосфат титана (ФТ) с различным мольным соотношением P:Ti = 0,8–1,8, фосфорилированный уголь (Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины).

Основные физико-химические свойства ионитов, неорганических сорбентов и фосфорилированного угля представлены в таблицах 2.1, 2.2 и 2.3 соответственно.

Таблица 2.1 – Основные физико-химические свойства катионитов на основе стиролдивинилбензольной матрицы

Марка ионита	Функциональная группа	Полная обменная емкость*, г-экв/л	Размер зерен, мм	Насыпной вес, г/л
Purolite S957	$–H_2PO_3$, $–SO_3H$	5,91	0,47–0,81	735
Purolite S940	$–NHCH_2PO(OH)_2$.	5,87	0,4–0,75	663
Purolite S950	$–NHCH_2PO(OH)_2$.	4,74	0,4–0,65	669
Lewatit TP 260 Monoplus	$–NHCH_2PO(OH)_2$.	5,75	0,52–0,6	690
АФИ-22	$–N(CH_2CH_2OP=N–)_2$ OH	3,6	0,63-1,0	405
КРФ-20т-60	$–H_2PO_3$	6,5	0,5-1,0	586
NP-1	α-амино-гем-дифосфоновая, карбоксильная, амидная	8,9 экв/кг	0,3–1,1	715
Эко-10	α-аминометиленфосфиновая	Не менее 2,5 экв/л	0,3–1,1	430-460

* - определена по ГОСТ 20255.1-89

Таблица 2.2 – физико-химические свойства образцов использованных ионитов ФИБАН Р

Марка ионита	СОЕ, кислые группы, мг-экв/г	СОЕ, основные группы, мг-экв/г	Набухание, Н-форма, г/г	Содержание фосфора, %
ФИБАН Р-1-1	4,96	0,16	1,0	8,50
ФИБАН Р-1-2	5,40	0,48	1,12	9,21
ФИБАН Р-1-3	8,38	0,22	0,56	9,28
ФИБАН Р-2-1	4,85	0,41	1,26	10,50
ФИБАН Р-2-2	4,94	0,59	1,02	8,27
ФИБАН Р-2-3	7,67	0,56	0,83	10,91

Таблица 2.3 – физико-химические свойства использованного угля (диаметр частиц 0,35 мм)

Образец угля	Способ обработки угля	СОЕ, мг-экв/г	$S_{уд}$, основные группы, мг-экв/г
CHEMVIRON 607C	H_3PO_4 (1 : 1)+ HNO_3	3,0	820

Образцы фосфата титана (P:Ti = 0,8–1,8) синтезированы по золь-гель технологии [149, 150] быстрым смешением растворов $TiCl_4$ и H_3PO_4, при различных мольных соотношениях, с последующей грануляцией в колонне. Полученный сорбент отмывали от ионов PO_4^{3-} до величины pH промывных вод ~4.0.

2.2 Приборы и оборудование. Методы анализа

Концентрацию элементов в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 (Thermo Electron Corporation, США). Погрешность определения не превышала 2-5 %.

Измерение значений pH растворов проводили при помощи лабораторного pH-метра АНИОН-4100. Погрешность измерения составляла 0,2 %.

Концентрацию ионов F^- в растворах определяли с помощью прибора pH-метр/иономер АНИОН-410 и ионоселективного электрода ЭЛИС-131 F.

Измерение массы сорбционных материалов и химических реактивов проводили с помощью весов марки GX-400: наименьший предел взвешивания – 0,02 г, наибольший предел взвешивания – 410 г, дискретность – 0,001 г, класс точности по ГОСТ 24104-2001–II.

Перемешивание растворов осуществляли на перемешивающем устройстве «ЭКРОС» (движение – орбитальное, максимальная частота колебаний платформы – 220 об/мин).

С целью поддержания постоянной температуры экспериментов использовали термостат СК6 Huber с точностью поддержания температуры ± 0,02 K.

Разделение твердой и жидкой фазы проводили центрифугированием с использованием центрифуги лабораторной ОПн-8 при частоте 1000–8000 об/мин.

Для отбора проб и приготовления растворов применяли одноканальные дозаторы фиксированного объёма 1 («Ленпипет») и 5 мл «Biohit» с точностью от ±0,15 до ±0,40 мкл (2 кл. точности).

Разделение твердой и жидкой фазы проводили на вакуумной воронке Бюхнера.

Методы анализа ионитов

Структурные и поверхностные характеристики исследуемых ионитов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Nova Quantachrome 1200e с использованием эталонного метода дозирования фиксированного объема азота. Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения прибора: по методу Браунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) рассчитана удельная поверхность; радиус и суммарный объем пор определены по методу Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ).

Микроскопическое измерение размера частиц ионитов выполнены на инструментальном микроскопе ИМЦ 100-50 А. Стандартное отклонение измерений составляло ± 2 мкм.

ИК-спектр ионита регистрировали на ИК Фурье-спектрометр Protégé 460 фирмы «Nicolet». Образцы ионита растирали в ступке и готовили прессованием таблетки с бромидом калия.

Мессбауэровкие спектры ионитов в Fe^{3+}-форме получены на спектрометре Ms-1104Em в режиме постоянных ускорений с источником ^{57}Co в матрице родия при комнатной температуре. Мёсбауэровские спектры регистрировались в 512 каналах компьютера и обрабатывались на нем же по программе «Univem Ms», разработанной в ЮФУ (Ростов-на-Дону). Изомерный сдвиг рассчитывался относительно α-Fe. Образец ионита в виде зерен был растерт в агатовой ступке, а волокнистый образец спрессован в измерительной ячейке. Для измерения использовались пробы навеской 100 мг.

Методы анализа твердых фаз

Анализ твердых образцов проводили с использованием ряда инструментальных методов. Для определения элементного состава твердых фаз использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) QUANTA 200 3D с приставкой для элементного анализа микрообъемов образцов (ЦКП НИТУ МИСиС). Для повышения точности анализа предварительно проводили калибровку прибора по образцу с известным и близким химическим составом.

Плотность порошков определяли на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 фирмы Micromeritics.

Для изучения кристаллической структуры фаз применяли рентгеноструктурный анализ. Съемка образцов выполнялась на дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием монохроматизированного CoKα-излучения в «Центре композиционных материалов НИТУ МИСиС».

Для интерпретации дифракционного спектра с получением количественных данных состава использовался пакет программ, разработанных в НИТУ МИСиС [151].

Решение кристаллической структуры и уточнение координат атомов при анализе впервые полученной фазы соединения $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$ проводили с применением программы Topas фирмы Bruker [152].

Для определения позиций атомов водорода в структуре соединения выполнялась съемка нейтронограммы на многодетекторном дифрактометре "ДИСК" [153], установленном на реакторе ИР-8 НИЦ "Курчатовский институт". Мощность реактора 4 МВт. Длина волны нейтронов составляла 0,1668 нм.

2.3 Методики исследований

А) Исследование сорбционных характеристик ионитов и неорганических сорбентов

Образцы ионитов перед работой предварительно кондиционировали растворами соляной кислоты и едкого натра по методике, приведенной в работе [154]. Катиониты переводили в H^+-форму, полиамфолиты в H^+ и SO_4^{2-} -форму при работе с сернокислыми растворами.

В статических условиях сорбцию проводили при определенном отношении объема раствора к массе ионита. Раствор контактировал со смолой до установления равновесия. Момент наступления равновесия фиксировали по постоянству концентрации Sc(III) в растворе. После окончания процесса твердую и жидкую фазу разделяли и отправляли раствор на спектральный анализ.

Изотерму сорбции из раствора снимали, варьируя отношение объема раствора к массе ионита V: m. Раствор контактировал со смолой также до установления равновесия.

Статическую обменную емкость (E), коэффициент распределения (D) и коэффициент разделения (β) рассчитывали по уравнениям:

$$E = (C_0 - C_\infty)\cdot V/m \quad (2.1)$$

$$D = E/C_\infty \quad (2.2)$$

$$\beta = D_{Sc}/D_{элемента} \quad (2.3)$$

где C_0 – исходная концентрация элемента в растворе, мг/л;

C_∞ – равновесная концентрация элемента в ионите мг/л;

V – объём раствора, л;

m – масса ионита, г.

Для математического описания изотерм использовали выражение для изотермы Ленгмюра:

$$\bar{c} = \frac{c}{ac + b} \tag{2.4}$$

где $\bar{c}$ – концентрация элемента в фазе ионита, мг/л;

c – концентрация элемента в растворе, мг/л;

Коэффициенты a и b находили градиентным методом.

Кинетику сорбции Sc(III) на выбранных ионитах изучали с использованием метода ограниченного объема раствора при фиксированном отношении объема жидкой фазы к массе ионита V : m. Ошибка опыта за счет отбора пробы на анализ не превышала 2%. По полученным данным рассчитывали степень обмена *F* по формуле:

$$F = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty} \tag{2.5}$$

где C_t – массовая концентрация извлекаемого компонента в растворе через определенный промежуток времени, мг/л;

C_0 – исходная концентрация элемента в растворе, мг/л;

C_∞ – равновесная концентрация элемента в ионите мг/л.

Для значения *F* равного 0,5 находили соответствующее время контакта сорбента с раствором – время полуобмена ($\tau_{1/2}$).

Данные кинетического эксперимента обработаны согласно методике, приведенной в работе [150], по уравнению Бойда, Адамсона, Майерса, описывающего диффузию из ограниченного объема раствора:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum \frac{1}{n} \exp(-Btn^2), \tag{2.6}$$

где F – степень превращения, равная отношению величины сорбции Sc(III) в момент времени t к равновесной величине сорбции;

$Bt = (D\pi^2 t)/r_o^2$;

r_o – средний радиус набухшего зерна ионита, м;

D – коэффициент диффузии иона в зерне ионита, $м^2/с$;

τ – время сорбции, с.

Делением величины Bt, известной для каждого экспериментального значения F, на время контакта ионита с раствором находили B, затем по величине B рассчитывали коэффициент диффузии. По графику зависимости Bt = f(t) (где Bt – значение эффективной константы скорости реакции сорбции) проводили проверку применимости уравнения гелевой кинетики. В случае, если зависимость Bt = f(t) прямолинейна, то коэффициент диффузии ионов в фазе ионита D_i рассчитывали по формуле:

$$Di = \frac{Bt \cdot r2}{\pi^2} \qquad (2.7)$$

Данные кинетического эксперимента обработаны также по уравнению пленочной кинетики для шара и цилиндра:

$$F = 1 - \exp(-K\tau) \qquad (2.8)$$

где K – коэффициент равный для шара $3 \cdot D/\delta \cdot r_0 \cdot D_{Sc}$; для цилиндра $2 \cdot D/\delta \cdot r_0 \cdot D_{Sc}$;

D – коэффициент диффузии ионов в растворе, $м^2/с$;

δ – толщина диффузионного слоя, принятая равной 10^{-5} м;

r_o – средний радиус набухшего зерна ионита, м;

D_{Sc} – коэф ициент распределения, мл/г,

τ – время сорбции, с.

С использованием экспериментально полученных величин степени обмена F рассчитывали значения коэффициента K. На основе полученных данных делали вывод о лимитирующей стадии процесса.

Динамические характеристики сорбции и десорбции определены при пропускании раствора через колонку, заполненную сорбентом при отношении высоты слоя сорбента к ее диаметру h/d = 7. Объём сорбента в колонке в зависимости от эксперимента составлял 10–12 или 24-25 $см^3$. Растворы подавали снизу вверх. Скорость фильтрации раствора на стадии

сорбции составляла от 0,25 до 2 мл/мин·см^2. Фильтрат отбирали по фракциям, в каждой из которых измеряли концентрацию элементов. Для вытеснения исходного раствора катиониты перед десорбцией промывали дистиллированной водой; для удаления примесей использовали промывку насыщенного ионита 1н. раствором серной кислоты.

Расчет числа аппаратов в сорбционном каскаде проводили по методике, описанной в [148], в следующей последовательности:

Определяли число ступеней массообмена при степени приближения к равновесию α = 0,80. Для этого строили кривую, описывающую соотношение концентраций извлекаемого компонента в ионите и пульпе на выходе одной ступени массообмена при α = 0,85; из точки с координатами $c_{ост}$ (предельно допустимое значение содержания металла в пульпе после сорбции) проводили рабочую линию с тангенсом угла наклона, равным отношению объема раствора к массе ионита, и графически определяли требуемое число ступеней массообмена.

Б) Исследование растворимости гексафтороскандата аммония в растворе гидродифторида аммония

Синтез исходного соединения $(NH_4)_3ScF_6$ проводили по уравнению:

$$ScF_3 + 3NH_4F = (NH_4)_3ScF_6.$$

Для получения гексафтороскандата аммония навеску фторида скандия вносили в горячий 30%-ный раствор NH_4F, нагревали до температуры 95^{o}C и выдерживали при перемешивании 30 минут, затем отделяли нерастворимый остаток от горячего раствора фильтрованием. Использовали фторид скандия, полученный обработкой оксида скандия квалификации ОС 99,0 плавиковой кислотой квалификации «ч», и фторид аммония квалификации «ч». Выпавший после охлаждения раствора осадок $(NH_4)_3ScF_6$ отделяли фильтрованием и сушили в сушильном шкафу при температуре 90^{o}C.

Изучение растворимости проводили, помещая навеску гексафтороскандата аммония в термостатируемый фторопластовый реактор с рубашкой с раствором NH_4HF_2, и выдерживали при заданной температуре при перемешивании магнитной мешалкой в течение 3-х часов (до установления равновесия). Наступление равновесия фиксировали по постоянству концентрации скандия в растворе. Из раствора отбирали пробу (1 мл) и переносили её в мерную колбу

(100 мл), доводили до метки дистиллированной водой и проводили анализ на содержание фторид-иона потенциометрическим способом, и скандия. Нерастворимый остаток (донная фаза) отделяли фильтрацией, не промывали, сушили при комнатной температуре и отправляли на рентгенофазовый (РФА) и элементный анализ.

Выводы по главе 2

1. Установлены необходимые для проведения работы материалы и реагенты.
2. Определены основные методы и оборудование для анализа ионитов и твердых фаз
3. Выбраны методики исследований и проведения экспериментов по изучению сорбционных характеристик ионитов и неорганических сорбентов, и изучению растворимости гексафтороскандата аммония в растворе гидродифторида аммония.

Глава 3. Разработка научных основ технологии извлечения скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана

3.1 Характеристика объекта исследования

Методом ПВ (in-situ leaching), в основном скважинного подземного выщелачивания (СПВ), перерабатывают руды с содержанием урана 0,01–0,03%. Добыча урана этим методом составляет в настоящее время около 20% от общего объема добычи, и ее доля растет [155]. Метод ПВ, по данным Атомредметзолото (АРМЗ) [130], используют крупные зарубежные компании ОлимпикДэм (OlimpicDam) Австралия, МакАртур-Ривер (McArturRiver) Канада, Казатомпром (Инкай, Моинкум, Мынкудук, Харасан) Казахстан, Доминион (Dominion) ЮАР. С 1995 г. в Узбекистане и с 1996 г. в Казахстане ПВ – единственный метод добычи урана.

По данным работы [91], содержание скандия в урановой руде, перерабатываемой методов СПВ, составляет 3,5–7, реже около 20 г/т. Скандий извлекается попутно при сернокислотном подземном выщелачивании урана. Степень извлечения скандия из руд этим способом колеблется от 3–12% для руд с преимущественно сингенетическими накоплениями элемента до 25–50% для руд с наличием эпигенетических месторождений.

Объектом исследования являлись возвратные растворы сернокислотного скважинного подземного выщелачивания урана. Концентрация скандия в продуктивных растворах (ПР) изменяется от долей до единиц миллиграммов в литре в зависимости от месторождения. Так, для месторождений Заречное и Южный Карамурун в Казахстане концентрации скандия в ПР составляет 0,1–0,2 мг/л; в ПР месторождений Чу-Сарысуйской провинции содержание скандия – 0,1–0,4 мг/л. Результаты лабораторных геотехнологических исследований по выщелачиванию скандия из руд пластово-инфильтрационных месторождений, выполненных на месторождениях Северный Канимех, Северный Карамурун, Заречное, Северный Харасан, указывают на средние значения концентрация скандия 0,08–3 мг/л, в отдельных случаях (при повышенных концентрациях кислоты) концентрация скандия достигает 10 мг/л (табл. 3.1) [91].

Таблица 3.1 – Результаты выщелачивания скандия (исходное содержание скандия 2–5 г/т) из руд полиэлементных месторождений

Реагент	Окислитель, его концентрация, г/л	Концентрация скандия, мг/л		Извлечение, %
		средняя	максимальная	
H_2SO_4	Нет	0,08–3, реже более	10	5–30, реже до 50
H_2SO_4	H_2O_2, 0,5–2 Cl_2, 1–2	0,08–2,5	8,5	5–29, реже до 50
N_4HCO_3	Нет	0,02–0,1	0,4	0–5
K_2CO_3	Нет			
N_4HCO_3	H_2O_2, 0,5–2			
K_2CO_3	Cl_2, 1–2			

В Российской Федерации СПВ урана осуществляет «ОА Далур» (Далматовский район Курганской обл.). В настоящее время разрабатывается Далматовское месторождение (объём производства в 2014 год составил 578,1 тонн урана, в плане 2015 г. производство 590 тонн урана), осваивается Хохловское месторождение, в перспективе будет разрабатываться Добровольное месторождение. Запасы урана в 2014 г. оценивались в 8600 т. [130].

Далматовское урановое месторождение расположено в Среднем Зауралье (Зауральский ураново-рудный район). Урановая руда залегает на глубине от 360 до 510 м; залежи имеют извилистую лентообразную форму шириной от 50 до 400 м и протяженность от сотен метров до нескольких километров. Мощность рудных тел составляет 1,2–23,7 м с 1 до 10 рудных интервалов, разделенных водонепроницаемыми участками или прослойками забалансовых руд. Уран присутствует в виде минералов настуран и коффинит примерно в равных количествах. Содержание урана составляет в среднем 0,039% (колеблется от 0,01 до первых процентов). Степень извлечения урана при подземном выщелачивании раствором серной кислоты с добавками нитрата натрия достигает 70%.

Содержание скандия в руде составляет от 1–3 до 10–18 г/т [130], в среднем 6,4 г/т [91]; скандий связан с глинистой минерализацией, в которой его содержание составляет 50–70 г/т, а также с минералами тяжелых фракций руды. Содержание РЗЭ изменяется от 50 до 530 г/т, они присутствуют преимущественно в монаците, ксенотиме, титано-тантало-ниобатах и, в небольших концентрациях, в урановых минералах. Установлено, что при 72–74%-ном извлечении урана извлечение скандия и РЗЭ достигает 12–14%; при этом концентрация скандия и РЗЭ в возвратном растворе СПВ составляет 1,5 и 30–40 мг/л соответственно [130]. С учетом объема производства урана, ежегодное попутное извлечение скандия может составить десятки тонн.

В стадии освоения находится добыча урана методом СПВ на предприятии АО «Хиагда» в Бурятии с объемом производства 442,62 тонны урана в 2014 г. и запасами 31,9 тыс. тонн урана [130].

Продуктивные растворы выщелачивания поступают на сорбцию урана анионитом АМП; при этом скандий не извлекается анионитом; в настоящее время возвратные растворы СПВ урана после доукрепления по кислоте направляют на выщелачивание урана без извлечения ценных составляющих.

Примеры составов сернокислых возвратных растворов СПВ урана по литературным данным [156, 157, 131] приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Составы сернокислых возвратных растворов СПВ урана, мг/л

	Концентрация, мг/л								pH
	Fe	Al	Ca	Mg	U	Th	Y	Sc	
АО Далур	100–1000	500–1500	200–500	100–500	<5	1–5	10–20	1,1-10*	1,6–1,7
ОА«НАК Казатом», Казахстан	1000–1300	400–700	500–600	600–700	3–5	Нет данных	2–2,3 ΣРЗЭ 14–18	0,15–0,25	1,96
АО Хиагда	535–700	Нет данных	390	600	0,1	1	Нет данных	Нет данных	1,9

*в зависимости от кислотности раствора выщелачивания и степени отработки блока

Состав возвратных растворов меняется при переходе от одного блока к другому в пределах одного месторождения, зависит от степени отработки блока и может колебаться в достаточно широких интервалах.

В работе использовали модельный раствор СПВ урана (МР) следующего состава, мг/л: Fe(III) 300–400, Al(III) 700–800, Mg(II) 400–500, Ca(II) 400–500, K(I) 500, Na(I) 500, Y(III) 10–20, Sc 0,5–2 с pH 1,6–1,7. В ряде экспериментов использовали повышенное содержание скандия из-за необходимости получения данных анализа (нижняя граница определения скандия составляла 0,1 мг/л).

Скандий в сернокислых возвратных растворах ПВ урана с pH 1,6–1,7 находится виде катиона Sc^{3+}. В растворе присутствуют в макроколичестве катионы Fe(III), Al(III), K(I), Na(I), Mg(II), Ca(II); в концентрации, соизмеримой с содержанием скандия, присутствуют РЗЭ(III), Th(IV) и U(VI). Наиболее эффективным методом извлечения скандия из его разбавленных растворов в присутствии высокого солевого фона, как показано в главе 1, является сорбция, поэтому для извлечения скандия из возвратных

растворов скважинного поземного выщелачивания урана использовали сорбционный метод.

3.2 Сорбционное извлечение скандия из возвратных растворов СПВ урана

Для сорбционного извлечения скандия из растворов сложного солевого состава, к которым относятся возвратные растворы СПВ урана, необходимо использовать сорбенты, обладающие высокой селективностью к скандию. Как показано в Главе 1, к таким сорбентам относятся фосфорсодержащие иониты (ФИ). До 1991 г. в РФ производились иониты КРФ-20т-60 с фосфоновой функциональной группой, азотфосфорсодержащие полиамфолиты ПА-1 и АФИ -22, но в настоящее время они не производятся.

В работе использованы образцы ФИ промышленных марок Lewatit и Purolite, лабораторные образцы ионитов Аксион (Россия),неорганический сорбент сферически гранулированный фосфат титана (разработка Института сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г. Киев), а также волокнистые ФИ марки ФИБАН (разработка ИФОХ НАН Беларуси при участии НИТУ МИСиС).

Сравнение сорбционных характеристик использованных ионитов при извлечении скандия из МР (табл. 3.3) показывает, что лучшие сорбционные параметры из сорбентов промышленных марок имеют иониты Purolite S957, содержащий сульфо- и фосфоновую группу, Lewatit TP260 с аминометилфосфоновой функциональной группой, и ФИБАН Р-1-3, поэтому дальнейшие исследования проводили с их участием. Наиболее дешевым из использованных сорбентов является фосфат титана, поэтому его сорбционные характеристики также изучены.

Таблица 3.3 – Характеристики сорбции скандия из МР (V:m = 100 мл/г, C_{Sc} = 1,0 мг/л)

Ионит	Степень сорбции скандия (η_{Sc}), %	Коэффициент распределения (D_{Sc})
PuroliteS940	25,1	22,4
PuroliteS950	20,0	16,6
PuroliteS957	95,0	1360
LewatitTP260	77,6	232
АксионNP-1	80,2	267
Аксион ЭКО	76,3	179
АФИ-22*	85,1	230
КРФ-20т-60*	95,4	1120
ФИБАН Р-1-3	88,1	111
Фосфат титана 1,8**	32,1	47,0
Уголь Ф(Chenviron)**	12,0	13,6

*сняты с производства

**образец Института сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г. Киев

3.2.1 Исследование сорбции скандия с использованием гранулированного фосфата титана

В работах ряда авторов показана эффективность порошков фосфатов титана (ФТ), циркония и олова для извлечения скандия из слабокислых и нейтральных растворов хлоридов щелочных металлов [158, 159], однако для решения стоящей задачи селективного извлечения скандия в присутствии макроколичеств трехзарядных катионов неорганические сорбенты практически не использовались.

Использовали гранулированный ФТ в H^+-форме с мольным отношением (МО) P:Ti от 0,8 до 1,8 (фракция 1,0–2,0 мм), полученный золь-гель методом [160]. Образцы сорбента предоставлены институтом сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, где сферически гранулированный ФТ успешно используют для очистки жидких радиоактивных отходов от радиоизотопов цезия, стронция, америция и урана [161].

Сравнение сорбционных характеристик неорганических сорбентов при извлечении скандия из МР показывает (табл. 3.4), что лучшими сорбционными параметрами обладает фосфат титана с мольным отношением P:Ti = 1,8 (далее ФТ 1,8).

Таблица 3.4 – Характеристики сорбции скандия из МР на ФТ (V:m = 100 мл/г, C_{Sc} = 170 мг/л)

Ионит	η_{Sc}, %	$\beta_{Sc/Э}$
ФТ 0,8	17	205
ФТ 1,0	23	300
ФТ 1,25	29	408
ФТ 1,8	35	538

Структурные и поверхностные характеристики ФТ 1,8, приведенные в таблице 3.5, свидетельствуют о наличии у сорбента развитой поверхности; преобладают микропоры с радиусом 5,6–6,7 нм.

Таблица 3.5 – Структурные и поверхностные свойства ФТ 1,8 (фракция 1–2 мм)

Характеристика	Величина
Удельная поверхность, $м^2/г$	211–294
Суммарный адсорбционный объем пор, $см^3/г$	0,5–0,7
Радиус пор, нм	5,6–6,7
Удельная внешняя поверхность, $м^2/г$	164–232

С целью определения ионообменных свойств сорбента проводили pH-метрическое титрование образца ФТ 1,8 в Н-форме. На кривой pH-метрического титрования образца

ФТ (рис. 3.1) имеется скачок при значении pH 2,2, что, вероятно, соответствует диссоциации дигидрофосфат-иона; дальнейшая диссоциация гидрофосфат-иона происходит постепенно с ростом pH. Полученные данные позволяют сделать вывод о катионообменных свойствах ФТ в кислотной среде, начиная с pH 2,2, и их росте с дальнейшим увеличением pH. При меньших значениях pH, по аналогии с фосфорсодержащими ионитами, имеет место комплексообразование. В нейтральной и щелочной среде извлечение может происходить также за счет осаждения малорастворимых фосфатов, что убедительно доказано на примере извлечения урана в работе [162].

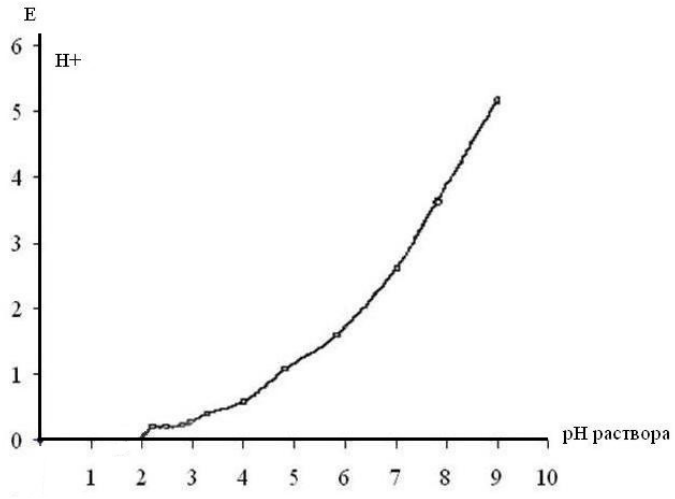


Рисунок 3.1 – Кривая pH-метрического титрования ФТ 1,8 в H^+-форме 0,1 н. раствором NaOH; E – емкость ФТ, мг-экв/г

По данным [163], ФТ с МО P:Ti = 1,0 – аморфное вещество состава $Ti(OH)_2(HPO_4)\cdot 2H_2O$, ФТ при МО P:Ti = 1,4 – также аморфен и имеет состав $Ti(OH)_{1,2}(HPO_4)_{1,4}\cdot H_2O$, а ФТ с МО P:Ti = 2,0 – кристаллическое вещество состава $Ti(HPO_4)_2\cdot H_2O$. В работе [164] показано, что аморфные образцы ФТ содержат также в небольших количествах дигидрофосфат-ион $H_2PO_4^-$. Наш образец ФТ 1,8, по данным РФА, относится к аморфным и, по-видимому, содержит преимущественно гидрофосфат-ион и некоторое количество дигидрофосфат-иона.

Результаты исследования гидролитической устойчивости ФТ 1,8 на фоне 0,1 н. раствора NaCl указывают на заметную степень десорбции фосфат-ионов, особенно в щелочной среде (рис. 3.2). При значении pH 1,5–6,0 эта величина составляет 3–4%, при pH = 8 – около 40%, поэтому сорбент целесообразно использовать в кислотной среде.

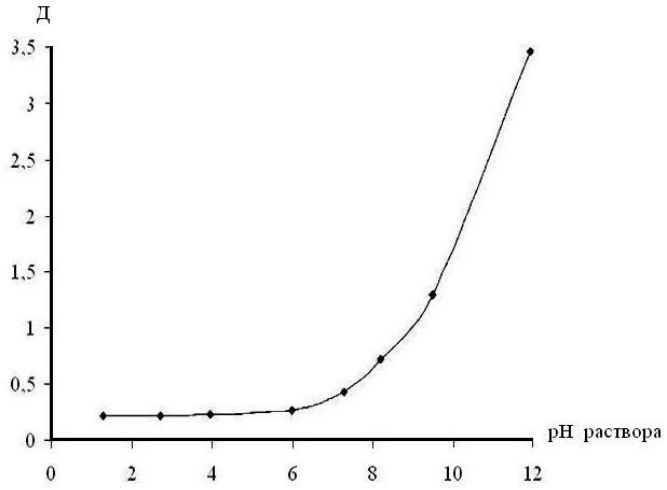


Рисунок 3.2 – Кривая гидролитической устойчивости ФТ 1,8 в присутствии 0,1н. NaCl; Д – десорбция фосфат-ионов, ммоль/г

По данным результатов эксперимента по сорбции в статических условиях рассчитаны степень сорбции η, статическая обменная емкость (СОЕ), коэффициенты распределения ($D_Э$) и разделения ($\beta_{Sc//Э}$) (табл. 3.6). Максимальный коэффициент разделения получен для катиона K^+, не сорбирующегося в условиях подавления диссоциации фосфат-иона; из трехзарядных катионов лучше всего отделяется Al(III), не образующий прочных комплексов с фосфат-ионом. Степень сорбции Y(III) по сравнению со Sc(III) невелика, что связано с большей величиной его ионного радиуса [165] и меньшей прочностью фосфатного комплекса относительно Sc(III). Емкость сорбента по катиону Fe(III) максимальна, и коэффициент разделения $\beta_{Sc/Fe}$ близок к 1.

Таблица 3.6 – Характеристики сорбции на гранулированном ФТ 1,8 из МР (V/m = 50 мл/г, C_{Sc} = 10,3 мг/л)

Характеристика	Sc	Y	K	Fe	Mg	Al	Ca
η, %	49,0	9,8	2,4	47,6	11,6	3,4	20,1
СОЕ, мг/кг	240	52,8	975	7520	2440	567	3500
$D_Э$	48,1	5,4	1,3	45,4	6,5	1,8	12,6
$\beta_{Sc/Э}$	–	8,8	37,2	1,05	7,3	26,8	3,8

Изучена зависимость сорбции скандия от pH исследуемого раствора (рис. 3.3). Полученная зависимость указывает на увеличение емкости сорбента по Sc(III) с ростом pH, что, по-видимому, связано с повышением степени диссоциации гидрофосфат-иона с

уменьшением кислотности. Установлено, что степень сорбции иттрия на ФТ 1,8 в выбранном диапазоне pH также увеличивается, но в целом невелика и при концентрации элемента в исходном растворе 9 мг·л$^{-1}$ составляет 10–20%.

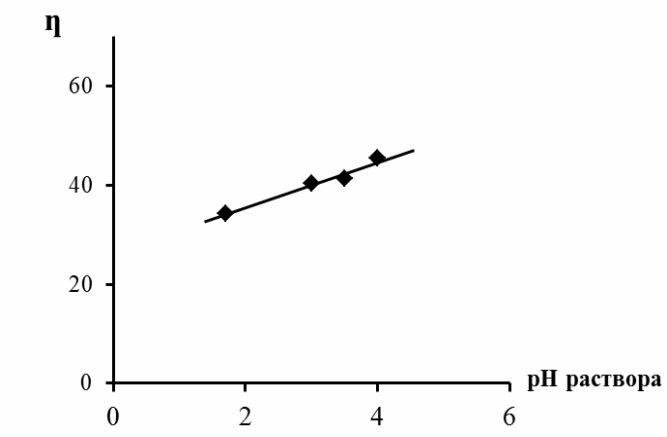


Рисунок 3.3 – Зависимость степени сорбции скандия из МР на ФТ 1,8 от кислотности раствора (V:m = 100 мл/г, C_{Sc} = 180 мг/л); η – степень сорбции скандия, %

Изотерма сорбции скандия из МР на ФТ 1,8, приведенная на рисунке 3.4, имеет выпуклый характер.

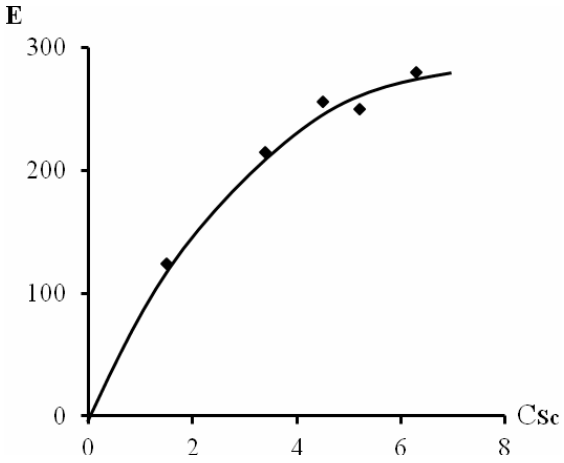


Рисунок 3.4 – Изотерма сорбции Sc(III) из МР на гранулированном ФТ 1,8 в H^+-форме (pH = 1,7, C_{Sc}= 8,1 мг/л). E – емкость ФТ по скандию, мг/кг; C_{Sc} – равновесная концентрация скандия в растворе, мг/кг

Математическое описание изотермы с использованием выражения для изотермы Ленгмюра имеет следующий вид:

$$E = \frac{1000C}{2{,}05C + 8{,}63}, \qquad (3.1)$$

где E – емкость ФТ по Sc(III), мг/кг;

C – равновесная концентрация скандия в растворе, мг/кг.

Максимальное насыщение по скандию, рассчитанное при $c \to \infty$ из уравнения 3.1, составляет 487 мг/кг.

Кинетическая кривая сорбции скандия из МР на ФТ 1,8, снятая методом ограниченного объёма раствора, представлена на рисунке 3.5.

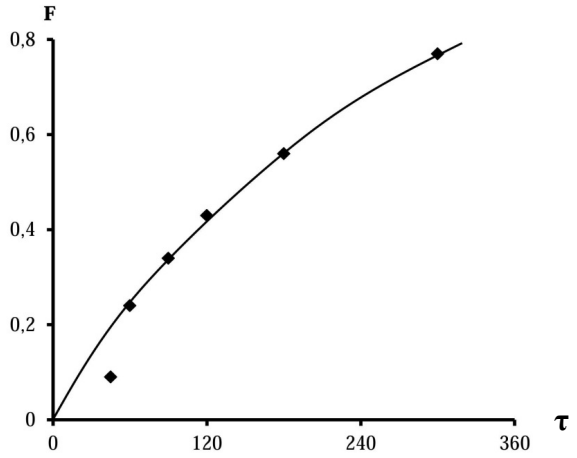


Рисунок 3.5 – Кинетическая кривая сорбции скандия из МР на ФТ 1,8 в H^+-форме (фракция ФТ 1–2 мм, V:m = 100 мл/г, C_{Sc}= 7,83 мг/л; F – степень приближения к равновесию; τ – время сорбции, мин

За 3 часа степень приближения к равновесию составляет 56 %; время полуобмена равняется 2,5 часа, что соответствует кинетическим характеристикам ФИ при сорбции скандия из растворов сложного солевого состава [139] и указывает на удовлетворительную кинетику изучаемого процесса.

В роли десорбентов скандия при использовании ФИ традиционно успешно используют растворы карбонатов щелочных металлов и аммония и фторида аммония [75, 139], что неприемлемо из-за неустойчивости ФТ в этих средах. Поэтому десорбцию

скандия проводили растворами азотной кислоты. Использовали ФТ 1,25 с содержанием скандия 5 мг/г (сорбцию из МР проводили в статических условиях).

Данные таблицы 3.7 свидетельствуют о росте эффективности процесса с повышением концентрации азотной кислоты. Максимальная степень десорбции скандия при использовании 8М раствора HNO_3 в объеме, равном пяти объемам сорбента, составляет 63,3%.

Таблица 3.7– Результаты эксперимента по десорбции скандия с ФТ 1,25 растворами HNO_3 (h:d = 4,6, скорость пропускания раствора 10 Vуд/ч)

Концентрация HNO_3, М	Десорбировано Sc, мг	Степень десорбции Sc, %	Концентрация Ti(IV), г/л
1	11,2	31,1	0,20
5	16,8	46,6	0,27
6	16,4	45,5	–
8	23,5	63,3	0,33

Удовлетворительная полнота десорбции, по-видимому, может быть достигнута использованием большего объема раствора десорбента; при этом целесообразно использование его полного или частичного оборота. Однако при десорбции скандия происходит заметное растворение ФТ (3–4%), и получаемый десорбат будет иметь соизмеримое с концентрацией скандия содержание титана.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что ФТ1,8 имеет удовлетворительные сорбционные свойства (СОЕ, скорость процесса, коэффициент распределения скандия) для извлечения скандия из сульфатных растворов сложного состава. Однако возможность проведения десорбции только большим объемом крепкого раствора азотной кислоты, сопровождающаяся частичным растворением самого сорбента, не позволяет рекомендовать этот сорбент для решения стоящей задачи.

3.2.2 Извлечение скандия с применением фосфорсодержащих ионитов промышленных марок

Закономерности сорбции скандия из растворов сложного солевого состава с использованием производившихся ранее отечественных ФИ промышленных марок КРФ-20т-60 и полиамфолита ПА-1 рассмотрены в работах [127, 139]. В настоящем исследовании изучены свойства макропористых ФИ промышленных марок Purolite S957 и Lewatit TP260 Monoplus со стиролдивинилбензольной основой.

Ионит Purolite S957 содержит две функциональные группы – фосфоновую-$PO(OH)_2$ и сульфогруппу -SO_3H; ПОЕ = 5,91 г-экв/л.

Ионит Lewatit TP260 Monoplus имеет аминометилфосфоновую функциональную группу –$NHCH_2PO(OH)_2$; ПОЕ = 5,75 г-экв/л.

Ряд селективности для ионитов Purolite S940 и S950, рекомендуемых для удаления ионов свинца, меди, цинка, кальция, магния и бария из ряда промышленных растворов, для кислотной среды, по данным [166], выглядит следующим образом: $Fe^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > U^{4+}$, Zn^{2+}, $Al^{3+} > Mg^{2+} > Sr^{2+}$, $Ca^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Na^{+}$, Ba^{2+}. Ионит Purolite S957 выпускается с целью очистки растворов электролитов от примеси железа и других переходных металлов в кислотной среде, а также в нейтральных растворах. Сообщается о его эффективности для выделения урана и лантаноидов. Ионит Lewatit TP260 высокоизбирателен к трехвалентным катионам; ряд селективности для кислотной среды выглядит следующим образом: $UO_2^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} >>> Na^{+}$ [167].

Методом низкотемпературной адсорбции азота определены структурные и поверхностные характеристики выбранных ионитов с размером частиц 0,47–0,81 и 0,52–0,60 мм для Purolite S957 и Lewatit TP260 Monoplus соответственно. Распределение пор по диаметру дано на рисунке 3.6. Удельная поверхность ионитов Purolite S957 и Lewatit TP260 составила 14,0 и 17,4 $м^2/г$ соответственно.

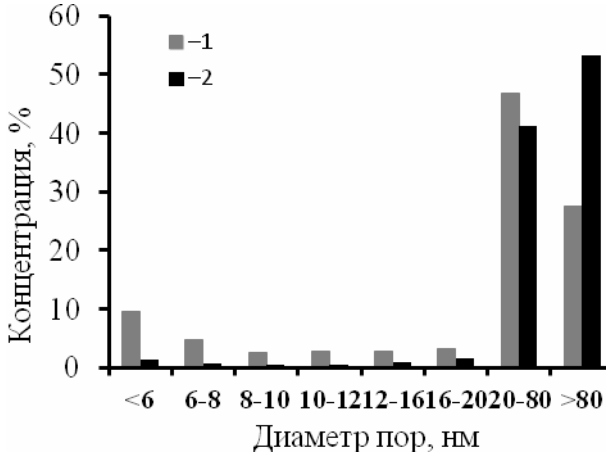


Рисунок 3.6 – Распределение пор по диаметру для ионитов Purolite S957 (1) и Lewatit TP260 (2)

Значения полученных величин указывают на наличие макропористой структуры у исследуемых ионитов. Доля крупных пор (диаметр 25 и более нм) несколько выше у

ионита Lewati TP260 (Lewatit TP260 – 50% и Purolite S957 – 27%), что позволяет ожидать для него лучшие кинетические характеристики.

Исследование равновесных характеристик сорбции

Изучено влияние кислотности МР на степень сорбции скандия. Полученные на ионите Lewatit TP260 результаты (рис. 3.7) свидетельствуют, что извлечение ионов скандия растет с уменьшением pH, т.е. по мере подавления диссоциации фосфоновой группы ионита (константы диссоциации фосфоновой кислоты по 1-й и 2-й ступени равны 1,8 и 6,7 соответственно, pH диссоциации по 2 ступени 2,6 [165]) и с увеличением доли сорбированных ионов за счет комплексообразования с функциональной группой ионита. Но технология попутного извлечения скандия должна исключать вмешательство в основное производство, поэтому корректировку кислотности исследуемого раствора не проводили.

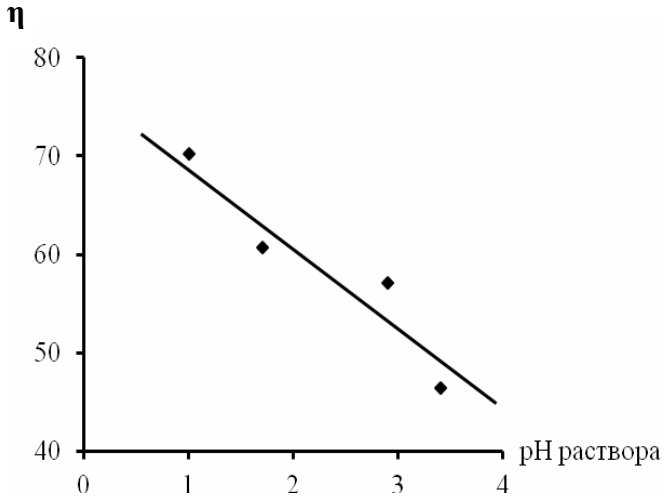


Рисунок 3.7 – Зависимость степени сорбции скандия из МР на ионите Lewatit TP260 от кислотности раствора (V:m = 100 мл/г, C_{Sc} = 8,4 мг/л); η – степень сорбции Sc, %

Для получения количественных характеристик процесса изучена сорбция скандия и основных сопутствующих ему элементов в статических условиях из МР (табл. 3.8 и 3.9). На основании полученных данных рассчитаны степень сорбции η, СОЕ, коэффициенты распределения $D_Э$ и разделения $\beta_{Sc/Э}$ сорбции из МР на выбранных ионитах.

Таблица 3.8 – Сорбционные характеристики ионитов при сорбции из МР (V:m = 125 мл/г, C_{Sc}= 3,6 мг/л)

Элемент	Ионит Purolite S957				Ионит Lewatit TP260			
	η_{Sc}, %	СОЕ, мг/л	$D_э$	$\beta_{Sc/Э}$	η_{Sc}, %	СОЕ, мг/л	$D_Э$	$\beta_{Sc/Э}$
Sc	95	314	1745	–	70,1	219	203	–
Y	14,6	141	15,7	111	17,1	156	17,8	11,4
Fe	85,9	23900	560	3,1	35,2	9240	47,1	4,3
Al	18,6	11550	21,0	83,1	10,4	6090	10,0	20,3

Таблица 3.9 – Сорбционные характеристики ионита PuroliteS957 при сорбции из МР (V:m = 200 мл/г, C_{Sc}= 1,1 мг/л)

Элемент	η_{Sc}, %	СОЕ, мг/л	$D_Э$	$\beta_{Sc/Э}$
Sc	79,0	128	553	–
Fe	58,3	24500	85,8	6,4
Al	9,4	9560	15,3	36,1
Mg	<1	662	1,4	395
Ca	2,1	932	2,8	197
K	<1	1470	1,4	395

Из полученных данных следует, что лучшие характеристики при извлечении скандия имеет ионит Purolite S957, имеющий более высокую емкость и коэффициент распределения по Sc(III), а также более высокие коэффициенты разделения для Al(III) и Y(III). Основную долю емкости ионитов занимают Fe(III) и Al(III); при этом емкость ионитов по скандию составляет около 1% от емкости ионитов. Щелочные и щелочноземельные элементы эффективно отделяются ионитом Purolite S957 от скандия из-за значительного подавления диссоциации фосфоновой функциональной группы ионита при pH раствора 1,7.

На рисунке 3.8 представлены изотермы сорбции скандия, железа и иттрия из МР с концентрацией скандия 1,1 мг/л на ионитах Purolite S927 и Lewatit TP260. Изотермы сорбции скандия и железа имеют выраженный выпуклый характер, что указывает на селективность ионитов к этим элементам.

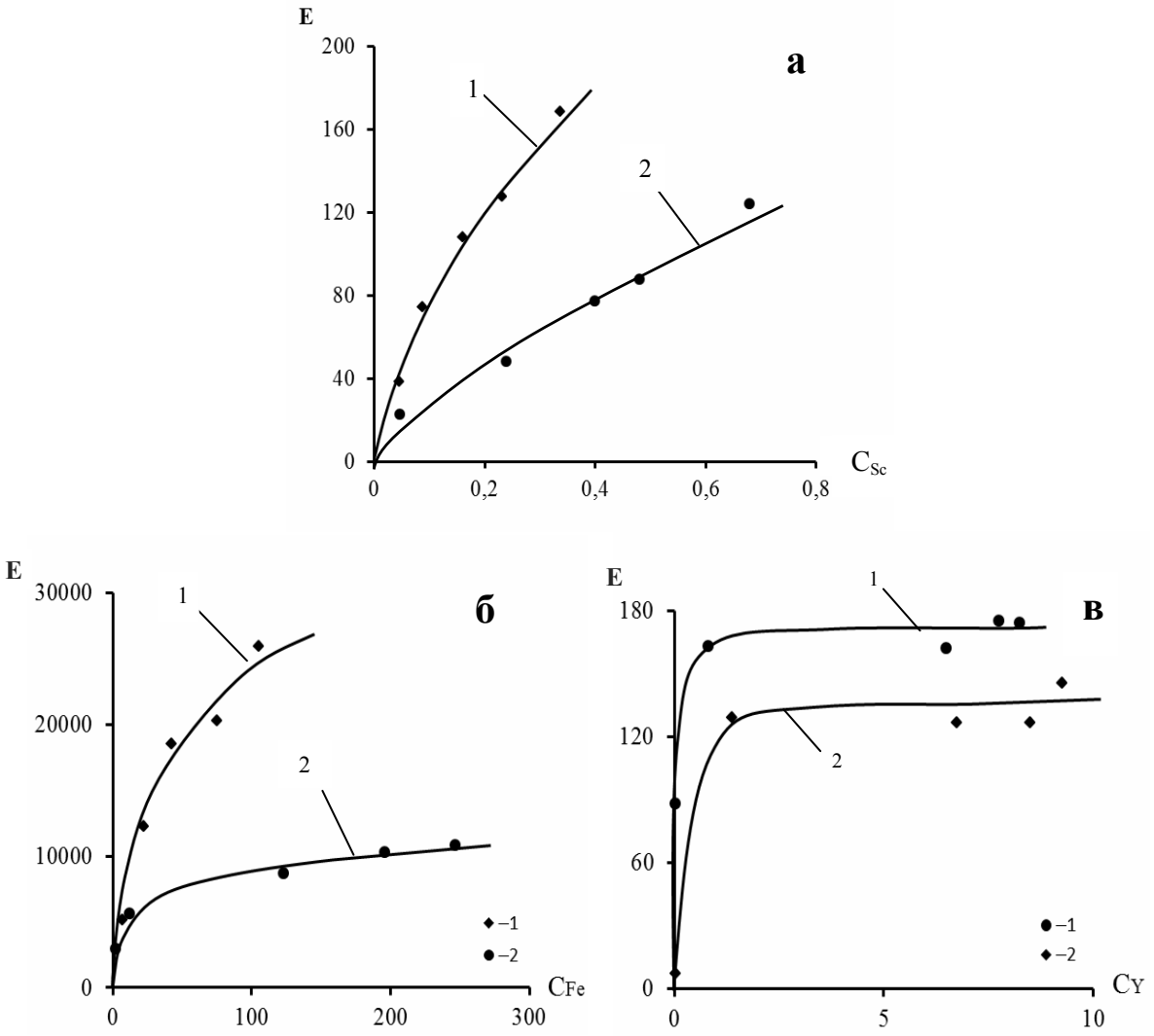


Рисунок 3.8 – Изотермы сорбции скандия (а), железа (б) и иттрия (в) на ионитах Purolite S957 (1) и Lewatit TP260 (2) из МР (C_{Sc}=1,1 мг/л); Е – емкость ионита по элементу, мг/л; С – равновесная концентрация элемента в растворе, мг/л

Изотермы сорбции скандия из МР (C_{Sc}=1,1 мг/л) удовлетворительно описываются выражением для изотермы Ленгмюра и имеют вид для Purolite S957 (уравнение 3.2):

$$E = \frac{1000C}{3{,}13C + 0{,}98} \tag{3.2}$$

и Lewatit TP260 (уравнение 3.3):

$$E = \frac{1000C}{5{,}8C + 2{,}9} \tag{3.3}$$

где С – концентрация скандия в растворе, мг/л; Е – емкость по скандию, мг/л.

С использованием данных уравнений рассчитано максимальное насыщение ионитов по скандию (при $c \to \infty$). При концентрации скандия 1,1 мг/л в МР максимальное насыщение по скандию для ионитов Lewatit TP260 и Purolite S957 составило 172 и 320 мг/л соответственно.

На рисунке 3.9 представлен расчет числа теоретических ступеней сорбции скандия ионитом Purolite S957. Для определения числа ступеней сорбции задавались значением равновесной емкости ионита по скандию (при C_0 = 1,0 мг/л), равной $0{,}8E_{равн}$ (198 мг/л). Концентрацию в обедненном растворе принимали равной 0,01 мг/л. В результате расчёта количество ступеней сорбции равно трем.

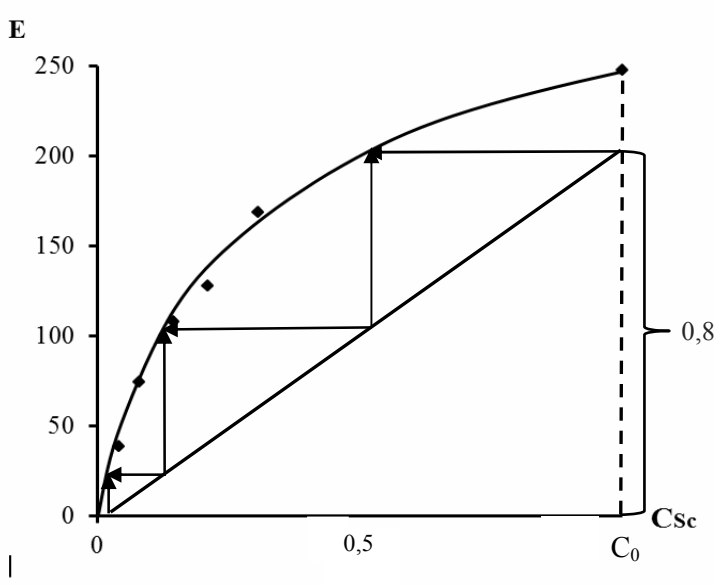


Рисунок 3.9 – Определение числа теоретических ступеней сорбции скандия ионитом Purolite S957; C_{Sc} – концентрация скандия в растворе, мг/л; Е – емкость по скандию, мг/л

Исследование кинетических характеристик сорбции

Анализ результатов исследования кинетических свойств ФИ при извлечении скандия показывает, что процесс характеризуется значительным временем установления равновесия. Для индивидуальных растворов скандия время установления равновесия составляет от 6 до 10 часов [139, 168]. Процесс может лимитироваться внутренней диффузией или характеризоваться смешанной кинетикой. Так, при сорбции скандия из солянокислого раствора макропористым фосфоновокислым ионитом КРФ-20т-60 процесс характеризуется смешанной кинетикой [139], при извлечении скандия из солянокислого раствора хелатной смолой Purolite S957 лимитирующей стадией является внутренняя диффузия [168]. Коэффициенты диффузии иона скандия в зерне ионита составляют

10^{-11}–10^{-12} м^2/с; энергия активации процесса с участием ионита Purolite S957, по данным работы [168], составляет 23,5 кДж/моль.

При извлечении скандия с использованием ФИ из растворов сложного солевого состава время установления равновесия достигает нескольких суток из-за вытеснения сорбированных ионов, к которым ионит менее селективен, ионами, к которым селективность ионита выше [139]. В отдельных случаях (если концентрация ионов, к которым ионит более селективен, велика по сравнению с концентрацией скандия) степень сорбции скандия может быть максимальной на начальном отрезке времени проведения процесса (при этом емкость ионита по сопутствующим элементам много меньше, чем при равновесии), что позволяет значительно уменьшить время контакта ионита с раствором, т.е. увеличить производительность процесса. Эта же особенность ФИ позволила предложить сорбционный метод очистки соединений скандия от примеси циркония на катионите КРФ-20т-60 [169].Заметное увеличение скорости сорбции скандия на ФИ (на 1,5 порядка) зафиксировано при использовании микродисперсных частиц (≤ 52 мкм) ФИ КРФ-20т-60, СФ-5 и азотфосфорсодержащего полиамфолита ПА-1, иммобилизованных в матрицу из полиакрилонитрила (ПАН); время установления равновесия на ионите КРФ-20т-60 для раствора хлорида скандия сократилось с 6 часов до 20 минут, для раствора сложного солевого состава время полусорбции составило 22 и 3 минуты для гранул и ПАН-волокна соответственно [170]. С увеличением температуры емкость ионитов по скандию уменьшается из-за роста емкости ионитов по макрокомпонентам (ионов Fe(III), Zr(IV) и других).

Кинетические кривые сорбции скандия из сернокислого раствора сульфата скандия на изучаемых ионитах даны на рисунке 3.10 (кривые 1 и 3). Время установления равновесия на ионите Lewatit TP260 и Purolite S957 составляет 1,5 и 2 часа соответственно, т.е. Lewatit TP260 с аминометилфосфоновой функциональной группой имеет несколько лучшие кинетические параметры.

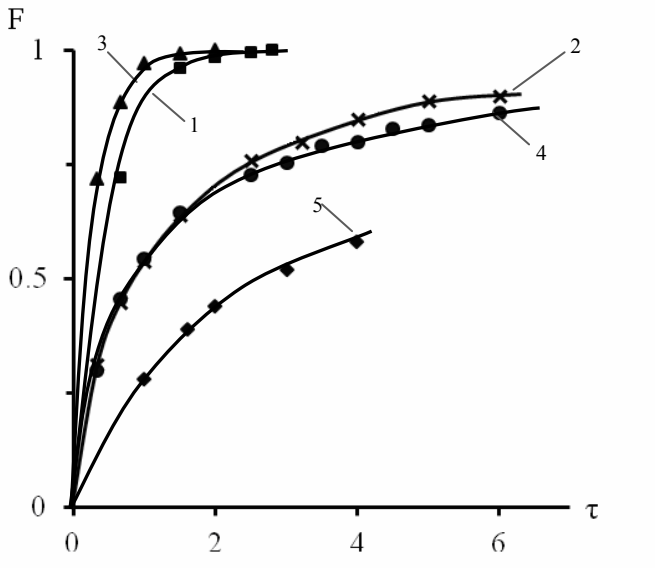


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые сорбции Sc(III) из раствора сульфата скандия (1, 3), МР (2, 4, 5) ионитами Purolite S957 (1, 2, 5), Lewatit TP260 (3, 4), (C_{Sc}= 9,5 мг/л, pH 1,7, V/m = 100 мл/г); температура 22°C (1-4), 60°C (5); F – степень приближения к равновесию; τ – время сорбции, ч

Данные кинетического эксперимента обработаны по уравнению Бойда, Адамсона, Майерса (2.6), описывающего диффузию из ограниченного объема раствора. Представленные зависимости параметра Bt от времени контакта (рис. 3.11) имеют линейный характер, что указывает на то, что скорость процесса сорбции лимитируется внутренней диффузией. Коэффициенты диффузии для среднего радиуса набухшего зерна ионита, равного $4{,}3\cdot10^{-4}$ и $3{,}1\cdot10^{-4}$ м для ионитов Purolite S957 и Lewatit TP260 соответственно, рассчитанные по формуле (2.7), равны $8{,}1\cdot10^{-12}$ м^2/с для Lewatit TP260, и $6{,}5\cdot10^{-12}$ м^2/с для Purolite S957.

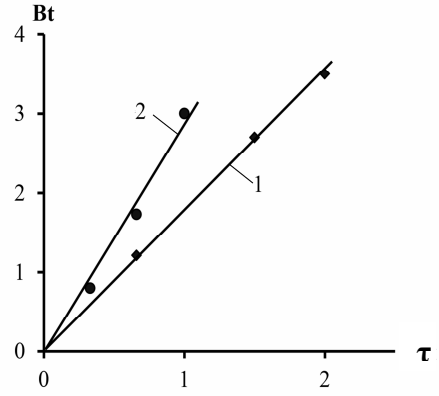


Рисунок 3.11 – Зависимость параметра Bt от времени контакта фаз для ионитов Purolite S957 (1) и Lewatit TP260 (2); τ – время сорбции, ч

Данные кинетического эксперимента обработаны также по уравнению пленочной кинетики (2.8). С использованием экспериментально полученных величин степени обмена F рассчитаны значения коэффициента K. Полученные значения коэффициента заметно отличаются, что позволяет сделать итоговый вывод о лимитировании процесса диффузией в порах ионита.

Результаты кинетического эксперимента по извлечению скандия из МР (рис. 3.10 кривые 2 и 4, 5) также указывают на близкие кинетические свойства обеих смол. Равновесие в изучаемой системе устанавливается медленно, время полусорбции на Lewatit TP260 и Purolite S957 одинаково и равно 50 мин. За 6 часов контакта смолы с раствором достигнута степень приближения к равновесию 0,9 для обеих смол Lewatit TP260 и Purolite S957, что характерно для других фосфорсодержащих ионитов [139]. При повышенной температуре (рис 3.10, кривая 5), установлено заметное уменьшение скорости сорбции скандия ионитом Purolite S957 (время полусорбции при 22^{o}C составляет 80 мин, при 60^{o}C – 180 мин). Данный эффект объясняется заметным уменьшением селективности ФИ к скандию, обусловленным значительным возрастанием емкости ФИ по примесным элементам (Zr(VI), Fe(III), Al(III)) при сорбции из сложных солевых растворов при повышенной температуре.

Исследование динамических характеристик сорбции

При исследовании сорбции Sc(III) из МР в динамических условиях (объем ионита 12 мл, h/d=7) получены выходные кривые скандия, приведенные на рисунке 3.12. Динамическая обменная емкость (ДОЕ) по скандию составляет для ионитов Purolite S957 и Lewatit TP260 432 и 81,9 мг/л соответственно. Рабочая обменная ёмкость (РОЕ) до 10%-го проскока для Purolite S957 равна 688 мг/л, а для Lewatit TP260 – 177,7 мг/л. Полученные данные свидетельствуют, что сорбция скандия на ионите Purolite S957 протекает значительно более эффективно.

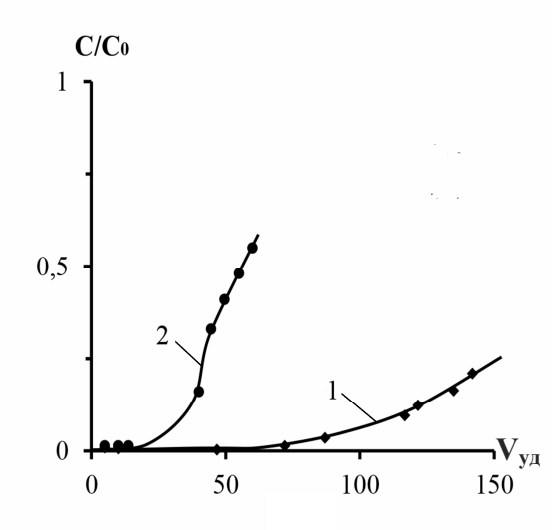


Рисунок 3.12 – Выходные кривые скандия при сорбции из МР (C_{Sc} = МР 3,6 мг/л) ионитами Purolite S957 (1) и Lewatit TP260 (2) (скорость пропускания раствора 3 $V_{уд}$); C/C_o – отношение C_{Sc} в вытекающем растворе к его исходной концентрации; $V_{уд}$ – отношение объема пропущенного раствора к объему ионита

На рисунке 3.13 представлена выходная кривая сорбции Sc(III) и Fe(III) ионитом Purolite S957 при подаче раствора сверху, скорости пропускания раствора 6 Vуд/ч из МР (C_{Sc}= 0,9 мг/л). Проскок наступает после 25 пропущенных объемов, ДОЕ по скандию составила 25,9 мг/л, РОЕ при 10%-ном проскоке равна 61 мг/л. ПДОЕ по скандию наступает после пропускания 359 удельных объёмов ионита и составляет 218мг/л. ПДОЕ по железу достигается после пропускания раствора в объеме, равном 326 удельным объемам ионита, и равно 41,2 г/л.

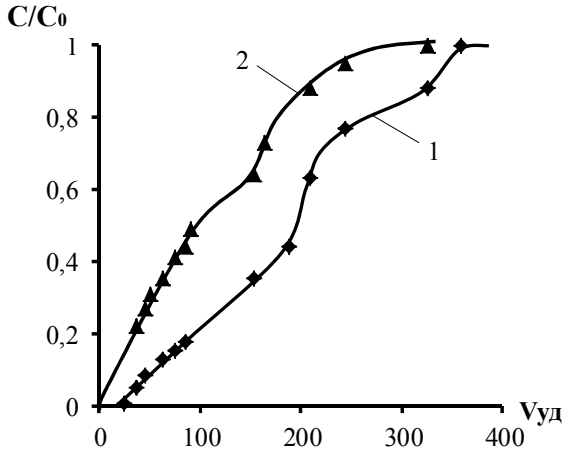


Рисунок 3.13 – Выходные кривые скандия(1) и железа(2) при сорбции из МР (C_{Sc}= 0,9 мг/л) ионитами Purolite S957 (1) и Lewatit TP260 (2) (скорость пропускания раствора 6 $V_{уд}$); C/C_o – отношение концентрации скандия в вытекающем растворе к его исходной концентрации; $V_{уд}$ – отношение объема пропущенного раствора к объему ионита

Результаты исследования статики, кинетики и динамики сорбции скандия позволяют рекомендовать для извлечения скандия из возвратных растворов СПВ урана ионит Purolite S957, имеющий лучшие сорбционные характеристики.

3.2.3 Извлечение скандия на волокнистом азотфосфорсодержащем ионите ФИБАН

Использование сорбентов, получаемых аминированием и фосфорилированием полиакрилонитрильного (ПАН) волокна (ФИБАН Р, разработка Института физико-органической химии НАН Белоруссии при участии НИТУ МИСиС) [171], позволяет ожидать значительного увеличения скорости сорбции за счёт короткого пути диффузии от поверхности к середине волокна. Скорость сорбции на волокнистых ионитах с диаметром нити 10–40 мкм (30 мкм для ионитов Фибан Р) всегда выше на порядок и более, чем на гранулированных ионитах, используемых в обычной практике (размер зерен Purolite S957 470–810 мкм)[172].

Образцы сорбентов в форме штапельного волокна, полученные обработкой волокна «нитрон Д» с применением различных аминирующих и фосфорилирующих реагентов, синтезированы в ИФОХ НАН Беларуси; их сорбционные характеристики изучались в НИТУ МИСиС. Характеристики ионитов приведены в таблице 2.2.

С целью получения лучших характеристик ионита ФИБАН Р-1-3 синтезирован ряд его образцов, которые отличались емкостью по скандию (от 641 до 1140 мг/кг) и скоростью процесса (время полусорбции от 4 до 30 мин). В результате разработан синтез ионита ФИБАН Р-1-3, обладающего лучшими емкостными и кинетическими характеристиками, которые приведены ниже.

Исследование сорбции скандия из МР на образцах волокнистых азотфосфорсодержащих ионитов ФИБАН Р проводили в статических условиях. Максимальную степень сорбции и коэффициент распределения, а также лучшие кинетические свойства имеет волокнистый ионит ФИБАН Р-1-3 (табл. 3.10, рис. 3.14), поэтому дальнейшие исследования проводили с его участием.

Таблица 3.10 – Характеристики сорбции скандия из МР на волокнистых ионитах (V:m = 100 мл/г, C_{Sc} = 7,5 мг/л)

Ионит	η_{Sc},%	D_{Sc}
ФИБАН Р-1-1	48,8	95,3
ФИБАН Р-1-2	44,0	78,6
ФИБАН Р-1-3	96,0	2400
ФИБАН Р-2-1	17,8	21,6
ФИБАН Р-2-2	87,4	693

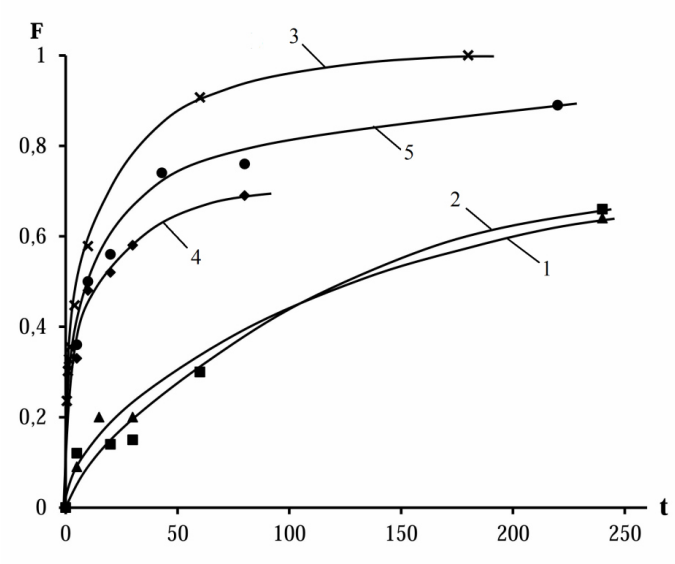


Рисунок 3.14 – Кинетические кривые сорбции скандия из МР (C_{Sc}= 3,6 мг/л) сорбентами ФИБАНР; (V/m= 100 мл/г, 1 – Р-1-1 , 2 – Р-1-2, 3 – Р-1-3, 4 – Р-2-1, 5 –Р-2-2); F – степень обмена, τ – продолжительность сорбции, мин

По результатам исследования подана заявка на патент №2015145868 от 27.10.2015 Грачек В.И., Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю., Поликарпов А.П. Способ получения волокнистого сорбента для извлечения скандия (патентозаявители НИТУ МИСиС и ИФОХ НАН Беларуси).

Исследование свойств волокнистого ионита ФИБАН Р-1-3

СЭМ-изображение волокна ФИБАН Р-1-3 дано на рисунке 3.15. Диаметр нитей волокна ионита составляет 30–40 мкм, длина нитей (филаментов) составляет 0,25–1,5 мм.

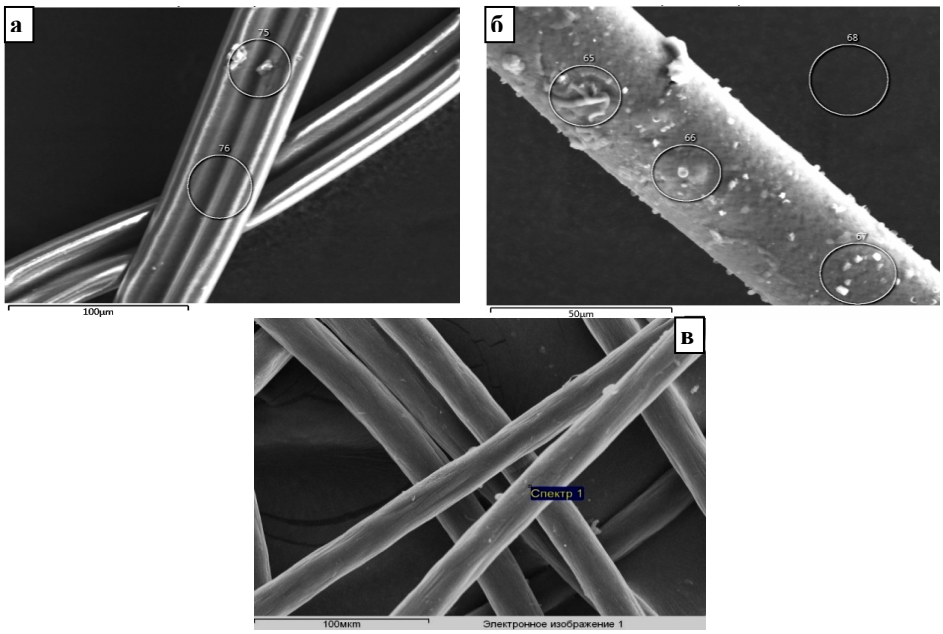


Рисунок 3.15 – СЭМ образца сорбента ФИБАН Р-1-3 с различным увеличением

По данным исследования образца ионита методом низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность сорбента ФИБАН Р-1-3 составляет 1,798 $м^2/г$, что соответствует характеристикам полиакрилонитрила. Распределение пор по диаметру (рис. 3.16) характеризуется наличием макро-(25 нм и выше – около 50%) и микропор (менее 5,5 нм – 34%). Таким образом, особенностью ионита ФИБАН Р-1-3 является наличие макро- и микропор.

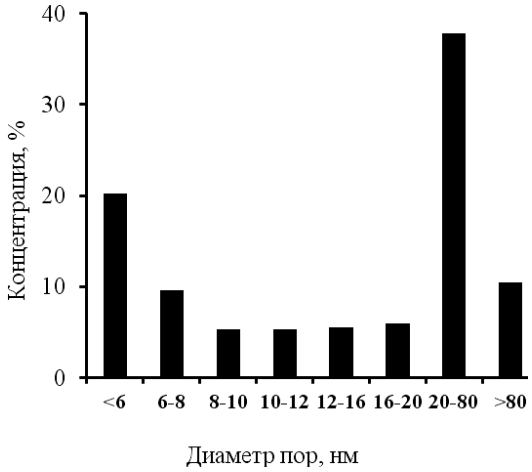


Рисунок 3.16 – Распределение пор по диаметру для ФИБАН Р-1-3

Для изучения состава функциональной группы ионита ФИБАН Р-1-3 проведены исследования ИК-спектра и мёссбауэровского спектра ионита. ИК-спектр приведен на рисунке 3.17. Полоса поглощения при 1162 ±2 $см^{-1}$ соответствует колебаниям группы P=O [173]. Полоса поглощения при 899±2 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям P-OH –

группы. Полосы поглощения при 3419±2 $см^{-1}$ и в области 1735–1649 $см^{-1}$ характеризуют деформационные колебания групп ОН в $PO(OH)_2$ [174]. Полосы поглощения при 2922 и 2855 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям CH_2 – группы, при 2245,58 – валентные колебания C≡N в ПАН-сополимере при неполном гидролизе сополимера, при 1735 $см^{-1}$– колебания – $PO(OH)_2$ группы, при 1649,47 $см^{-1}$– деформационные колебания аминогруппы NH [175]. Полученные данные свидетельствуют о наличии в ионите ФИБАН Р-1-3 фосфоновой $PO(OH)_2$, NH– и CH_2 – групп, т.е. функциональная группа является аминометилфосфоновой состава $–NHCH_2PO(OH)_2$.

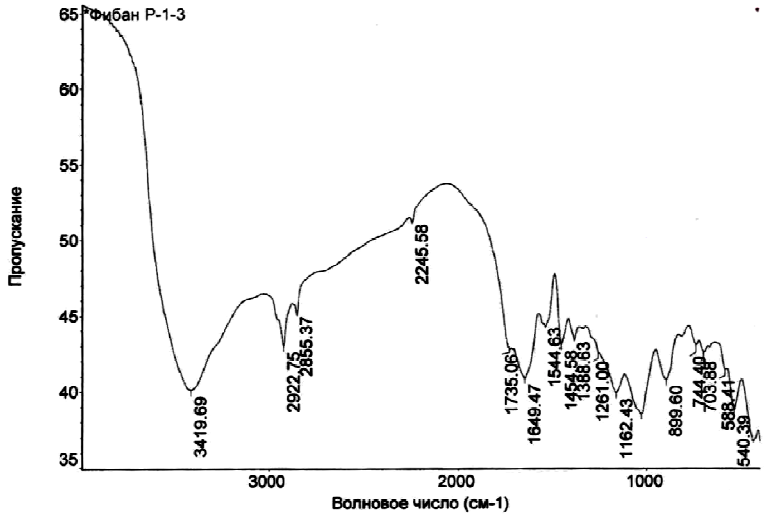


Рисунок 3.19 – ИК-спектр образца волокнистого ионита ФИБАН Р-1-3

По мнению сотрудников ИФОХ, функциональная группа ФИБАН Р содержит две метилфосфоновые группы и имеет состав $–N(CH_2PO(OH)_2)_2$[171]. Для уточнения состава группы методом мессбауэровской спектроскопии исследованы образцы сорбента ФИБАН Р-1-3 и, для сравнения, аминометилфосфонового ионита Lewatit TP260 в гранульной форме (оба в Fe^{3+} -форме, насыщение ионитов проводили из раствора $FeCl_3$ с pH = 1,7). На рисунке 3.18а приведен мёссбауэровский спектр растертых зерен ионита Lewatit TP 260, а на рисунке 3.18б волокна ФИБАН Р-1-3. Как видно из рисунков, мёссбауэровские спектры представляют собой симметричные дублеты, что свидетельствует об одной позиции, занимаемой в структуре ионитов. Полученные параметры спектров приведены в таблице 3.11. Как следует из таблицы, оба образца практически имеют близкие параметры. Их изомерный сдвиг (δ), в соответствии с [176,177], соответствует ионам Fe^{3+}, локализованным в октаэдрических позициях, т.е. координационное число иона Fe^{3+} в фазе обоих ионитов равно 6. Несколько меньший изомерный сдвиг для волокна указывает на увеличение ковалентности связи в этом случае.

Квадрупольное расщепление (Δ) возникает в результате взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля (ГЭП) на ядре. Градиент электрического поля создают как собственные электроны иона железа, так и окружающие его лиганды. Поскольку собственные электроны Fe^{3+} имеют сферическую симметрию, то градиент электрического поля в этом случае обусловлен лигандным окружением, и квадрупольное расщепление при этом пропорционально степени искажения координационного полиэдра [178, 179]. Чем больше величина квадрупольного расщепления у ионов Fe^{3+}, тем больше будет искажение координационного полиэдра, где он локализуется.

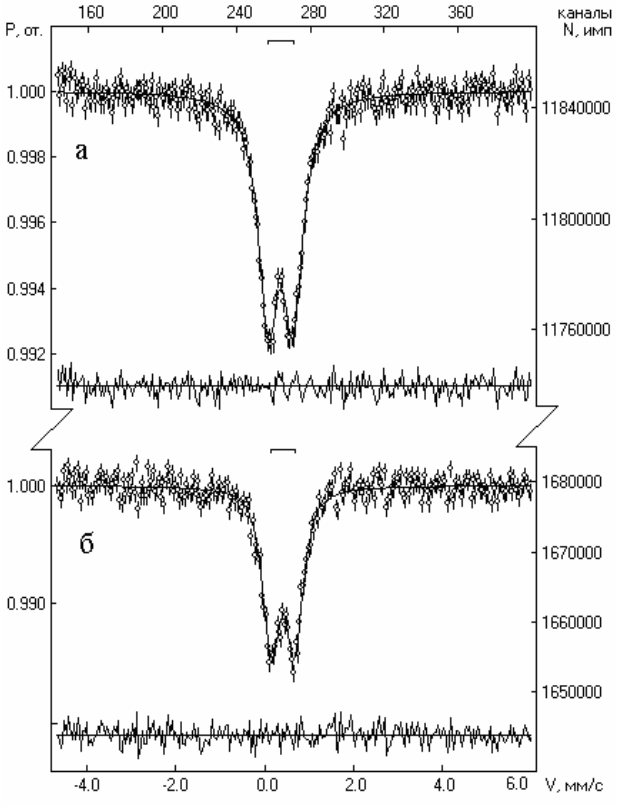


Рисунок 3.18 – Мёссбауэровские спектры образцов сорбентов:
а – ионита Lewatit TP 260; б – ФИБАН Р-1-3 (оба в Fe^{3+}-форме)

Таблица 3.11 – Параметры мёссбауэровских спектров ионитов в Fe^{3+} - форме

Образец	Изомерный сдвиг δ, мм/с	Квадрупольное расщепление Δ, мм/с	Ширина резонансной линии Г, мм/с
Зерна ионита Lewatit TP260	0,415	0,559	0,52
Волокно ФИБАН Р-1-3	0,409	0,528	0,47

В данном случае можно утверждать, что симметрия октаэдров, в которых локализуются ионы Fe^{3+}, отклоняется от кубической, причем Fe-октаэдры в зернах имеют чуть большее искажение. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что функциональная группа ионита ФИБАН Р-1-3 содержит, как и ионит Lewatit TP260, только одну фосфоновую группу, т.е. является аминометилфосфоновой группой $NHCH_2PO(OH)_2$, как и у ионита Lewatit TP260.

Изучение равновесных характеристик сорбции

Наличие аминометилфосфоновой группы у волокон ФИБАН Р-1-3 позволяет предположить наличие ряда селективности, подобного иониту Lewatit TP260. С целью определения селективности волокнистого ионита ФИБАН Р-1-3 изучена сорбция Sc(III) и Fe(III) из 2М раствора H_2SO_4, содержащего по 0,05 г-экв/л Sc(III) и Fe(III), в статических условиях (табл. 3.12). Результаты указывают на более высокую селективность ионита ФИБАН Р-1-3 к Sc(III) по сравнению с Fe(III).

Таблица 3.12 – Количественные характеристики сорбции скандия и железа из 2М раствора H_2SO_4 на ионите ФИБАН Р-1-3 (V:m = 25 мл/г)

Элемент	$D_Э$	$\beta_{Sc/Fe}$
Sc(III)	935	–
Fe(III)	203	4,6

Характеристики сорбции скандия из МР на ионите ФИБАН Р-1-3 в статических условиях представлены в таблице 3.13. Установлено эффективное отделение скандия от щелочных и щелочно-земельных металлов, алюминия и иттрия. Извлечение макропримеси Fe(III) характеризуется высоким значением коэффициента распределения. Высокие коэффициенты разделения со скандием получены для катионов щелочных и щелочноземельных металлов; степень сорбции Y(III) и Al(III), не образующих прочных комплексов с фосфат-ионом, также невелика.

Таблица 3.13 – Сорбционные характеристики ФИБАН Р-1-3 при сорбции из МР (V:m = 100 мл/г, C_{Sc}= 3,6 мг/л)

Элемент	η,%	СОЕ, мг/кг	$D_Э$	$\beta_{Sc/Э}$
Sc	87,1	305	678	–
Y	10,0	100	11,1	111
Fe	66,6	18100	200	3,3
Al	10,6	6950	11,8	56,9
K	1,0	2010	2,1	388
Mg	5,7	3500	8,0	84,6
Ca	3,3	462	3,3	205

Полученные результаты демонстрируют высокую эффективность ионита ФИБАН Р-1-3 при отделении примесей, не уступающую аналогичным характеристикам промышленного ионита Lewatit TP260.

Изучение влияния кислотности на сорбцию скандия ионитом ФИБАН Р-1-3 из МР показало, что при pH ≤ 1,7 степень сорбции скандия, в отличие от ионита Lewatit TP260, снижается незначительно. Более отчетливо эта зависимость выражена для Fe(III), что может быть связано с образованием анионных комплексов иона при участии сульфат-ионов в качестве лиганда в составе его комплекса (рис. 3.19). Понижение степени сорбции Mg(II) и K(I) с повышением кислотности раствора объясняется подавлением диссоциации фосфоновой группы.

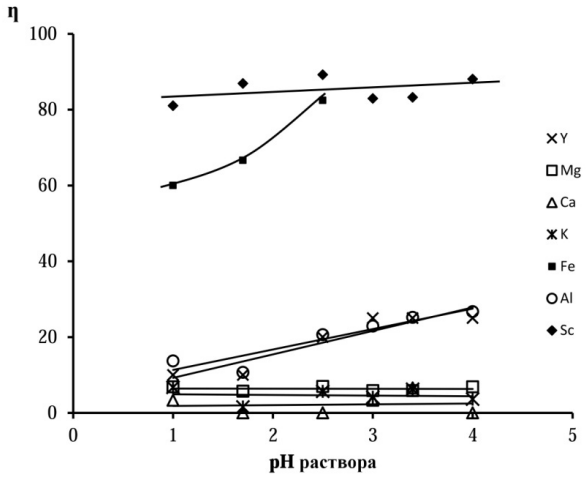


Рисунок 3.19 – Влияние кислотности раствора на сорбцию элементов из МР на ионите ФИБАН Р-1-3 (V:m = 100 мл/г, C_{Sc} = 7,5 мг/л)

Изотерма сорбции скандия на ФИБАН Р-1-3 из МР (C_{Sc}= 1,9 мг/л) представлена на рисунке 3.20.

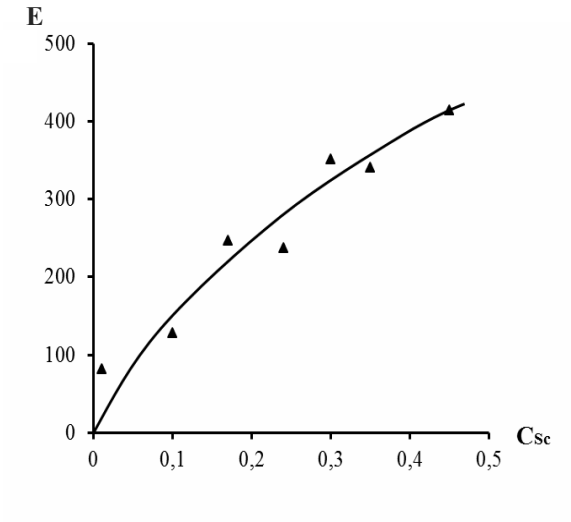


Рисунок 3.20 – Изотерма сорбции скандия на сорбенте ФИБАН Р-1-3 из МР (C_{Sc}= 1,9 мг/л); Е – емкость ионита по элементу, мг/кг; C_{Sc} – равновесная концентрация скандия в растворе, мг/кг

Представленная изотерма имеют выпуклую форму. Полученное значения СОЕ ионита ФИБАН Р-1-3 по скандию находится на уровне этих характеристик для промышленных гранульных ФИ.

Изотерма сорбции скандия на ионите ФИБАН Р-1-3 из МР (C_{Sc}= 1,9 мг/л) описывается уравнением 3.4:

$$E = \frac{1000\,C}{1{,}53C + 0{,}49} \qquad (3.4)$$

где С– концентрация скандия в растворе, мг/л; Е – емкость по скандию, мг/кг.

Уравнение 3.4 позволяет рассчитать при $c \to \infty$ максимальное насыщение ионита. Эта величина по скандию для МР с концентрацией скандия 1,9 мг/л составляет 653 мг/кг.

Растворы подземного выщелачивания в зависимости от времени года выработки имеют разную температуру, поэтому были получены данные о сорбции скандия на ионите ФИБАН Р-1-3 из МР при более низкой температуре 7^{o}С (табл. 3.14). Полученные данные свидетельствуют об отсутствии влияния понижения температуры в данном температурном диапазоне на емкость ионита по скандию.

Таблица 3.14 – Характеристики сорбции скандия на ионите ФИБАН Р-1-3 из МР при температуре 7°С (МР C_{Sc}= 1,9 мг/л)

Соотношение V/m, мл/г	Степень сорбции скандия, %, при температуре		Емкость ионита, мг/кг	
	23°С	7°С	23°С	7°С
60	94,7	95,0	128	133
130	87,3	86,8	237	220
260	76,3	76,6	414	417

Изучение кинетических характеристик сорбции скандия

Данные кинетического эксперимента извлечения скандия из сернокислого раствора сульфата скандия на волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3 показаны на рисунке 3.21. Установлено, что при сорбции из сернокислого раствора сульфата скандия (pH= 1,7) время достижения равновесия на ФИБАН Р-1-3 составляет 4 минуты (для Lewatit TP260 1,5 часа), а время полусорбции 25 секунд, что соответствует характеристикам, полученным при извлечении ряда ионов на других хелатных волокнистых сорбентах [172]. Таким образом, скорость процесса извлечения скандия на волокне ФИБАН Р-1-3 самая высокая по сравнению со всеми изученными ионитами.

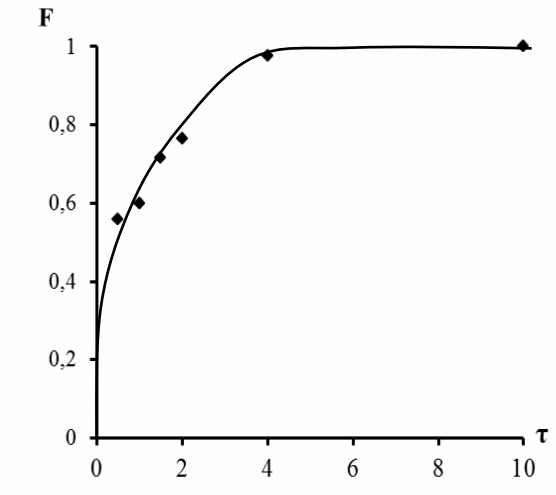


Рисунок 3.21 – Кинетическая кривая сорбции скандия на ионите ФИБАН Р-1-3 из сернокислого раствора сульфата скандия (C_{Sc}= 8,6 мг/л, pH = 1,7, V/m = 100); F – степень обмена, τ – продолжительность сорбции, мин

Полученные данные обработаны с использованием уравнения (2.8) для внешнедиффузионной кинетики для цилиндра с построением зависимости -ln(1-F) от времени контакта фаз (рис. 3.22).

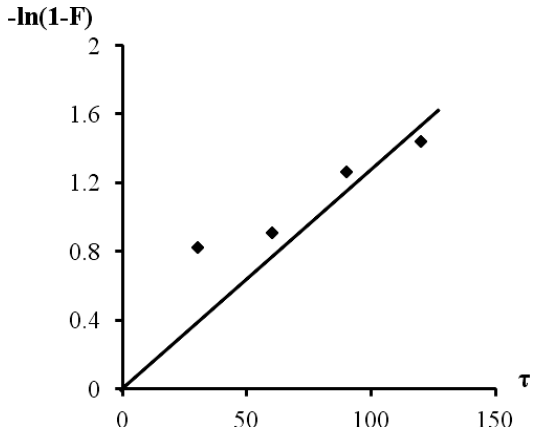


Рисунок 3.22 – Зависимость -ln(1-F) от времени контакта фаз при сорбции скандия из раствора сульфата скандия на ионите ФИБАН Р-1-3

Зависимость имеет линейный характер при удовлетворительном уровне аппроксимации (R^2= 0,95) для F>0,7, что позволяет предположить протекание процесса сорбции скандия на волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3 во внешнедиффузионном режиме. Коэффициент диффузии рассчитан из уравнения (3.4) для бесконечного цилиндра [180]:

$$K = \frac{2D}{r_0 \cdot \delta \cdot D_{Sc}} \qquad (3.5)$$

где D – коэффициент диффузии ионов в растворе, $м^2/с$;

δ – толщина диффузионного слоя, принятая равной 10^{-5} м;

r_o – средний радиус набухшего зерна ионита, м;

D_{Sc} – коэфициент распределения, мл/г,

он составил $9{,}22 \cdot 10^{-7} м^2/с$.

Наиболее эффективным способом установления роли внутридиффузионного фактора в данном случае является проведение эксперимента с прерыванием контакта фаз. Использовали образец ФИБАН Р-1-3 с несколько худшими кинетическими характеристиками, что обеспечило необходимое время для отбора проб. В результате

эксперимента (время прерывания контакта фаз 15 мин.) установлено отсутствие «эффекта памяти», что указывает на отсутствие внутридиффузионого сопротивления (рис. 3.23).

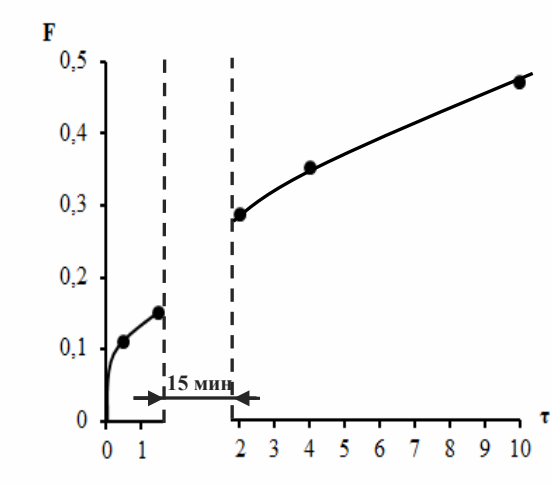


Рисунок 3.23 – Кинетическая кривая сорбции скандия из раствора сульфата скандия ионитом ФИБАН Р-1-3 с прерыванием контакта фаз (C_{Sc} = 7мг/л, pH = 1,7, V/m = 100 мл/г); F – степень обмена, τ – продолжительность сорбции, мин

Отсутствие эффекта «диффузионной памяти» при наличии внешнедиффузионного торможения в данном случае позволяет сделать вывод о пленочной кинетике сорбции скандия на волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3.

При сорбции из МР за 1 час степень приближения к равновесию составляет 0,9 (такая же степень приближения к равновесию на Lewatit TP260 достигается за 6 часов) (рис. 3.24), т.е. скорость сорбции скандия на волокне ФИБАН Р-1-3 значительно выше по сравнению с ионитами Purolite S957 и Lewatit TP260 (рис. 3.10).

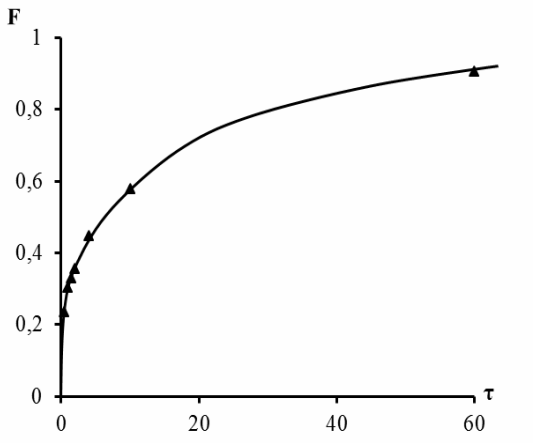


Рисунок 3.24 – Кинетическая кривая сорбции скандия на ионите ФИБАН Р-1-3 из МР (pH = 1,7, V/m = 100) с концентрацией скандия 7,8 мг/л; F – степень обмена, τ – продолжительность сорбции, мин

Изучение сорбции скандия в динамических условиях

Изучены характеристики сорбции скандия на волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3 из МР в динамических условиях при пропускании раствора через слой ионита снизу, плотности набивки 0,2 г/мл, и скорости пропускания раствора 10 $V_{уд}$/ч. Выходные кривые скандия и примесей даны на рис. 3.25. ДОЕ по скандию составила 112,5 мг/кг. 10%-й проскок в данном случае наступил после 15,5 объема (РОЕ = 218,7 мг/кг). Проскок по Y(III), Al(III), Fe(III) имеет место уже в первых порциях вытекающего раствора, но их поглощение продолжается в дальнейшем процессе. При более низкой скорости пропускания (3 $V_{уд}$/ч) и плотности набивки ионита 0,41 г/мл раствора МР (C_{Sc}= 3,0 мг/л) ДОЕ по скандию составила 111,6 мг/кг (рис. 3.28). 10%-ный проскок наступил после пропускания 21,1 объема раствора (РОЕ = 160 мг/кг). Результаты указывают, на то что сорбция в динамике ионитом ФИБАН Р-1-3 характеризуется ранним проскоком, и уменьшение скорости в два раза до 3 $V_{уд}$/ч не оказывает значительного влияния на емкость ионита по скандию.

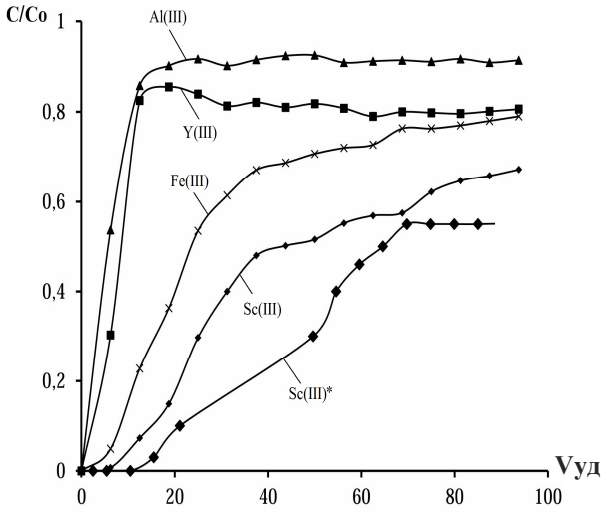


Рисунок 3.25 – Выходные кривые сорбции скандия на ионите ФИБАН Р-1-3 из МР (C_{Sc} = 3,6 мг/л, скорость подачи раствора 10 $V_{уд}$/ч, h/d = 4,6); *при скорости подачи раствора 3 $V_{уд}$/ч, h/d = 7, C_{Sc} = 3,0 мг/л; C/C_o – отношение C_{Sc} в вытекающем растворе к его исходной концентрации; $V_{уд}$ – отношение объема пропущенного раствора к объему ионита

На рис. 3.26 представлена выходная кривая сорбция при подаче раствора сверху из МР (C_{Sc} = 7,9 мг/л). Проскок имеет место после 10 пропущенных объемов, ДОЕ по скандию составила 148,1 мг/кг, РОЕ при 10%-ном проскоке равна 302,51 мг/кг. Емкость

ионита при 90%-ном проскоке скандия достигается после пропускания 120 удельных объёмов ионита и составляет 1036,8 мг/кг.

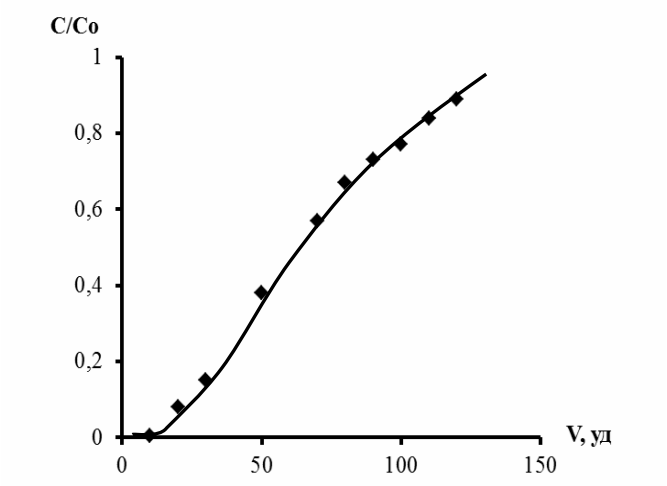


Рисунок 3.26 – Выходные кривые сорбции скандия на ионите ФИБАН Р-1-3 из МР (C_{Sc} = 7,9 мг/л) (скорость подачи раствора 10 $V_{уд}$/ч, h/d=4,6, плотности набивки 0,5 г/мл); C/C_o – отношение C_{Sc} в вытекающем растворе к его исходной концентрации; $V_{уд}$ – отношение объема пропущенного раствора к объему ионита

Таким образом, несмотря на лучшие кинетические параметры сорбции скандия ионитом ФИБАН Р-1-3 по сравнению с другими сорбентами, в динамических условиях при использовании неподвижного слоя сорбента параметры процесса практически не отличаются в лучшую сторону. Можно предположить, что за счет короткого пути диффузии (диаметр волокна 30 мкм) имеет место вытеснение скандия, к которому ионит более селективен, ионами, к которым он менее селективен, но находящимися в избытке (Fe(III), Al(III) и др.) в условиях постоянно обновляющегося раствора в фазе ионита. В результате происходит размывание фронта сорбции, поэтому при обычной скорости подачи раствора, используемой в опыте (3 и 10 $V_{уд}$/ч)) выходные кривые имеют вытянутый характер.

Полученные характеристики процесса в динамических условиях для ионита ФИБАН Р-1-3 не уступают данным для ионита Lewatit TP260 (величина ДОЕ по скандию для Lewatit TP260 и ФИБАН Р-1-3 при скорости 3 $V_{уд}$/ч и объемной плотности сорбентов 0,41 г/мл равны 108,1 и 111,6 мг/кг соответственно.

Использование фильтрующего слоя для волокнистых ионитов целесообразно, как показывает опыт ИФОХ НАН Беларуси, только для получения ориентировочных данных. Для получения характеристик процесса в динамике используют слои ткани, которую

изготавливают из волокна на специальном оборудовании; используют специально разработанные аппараты.

3.3 Разработка способа десорбции скандия с фосфорсодержащих ионитов

Из-за высокой устойчивости комплекса скандия с функциональной фосфоновой группой ионитов в роли десорбента обычно используют растворы карбонатов щелочных металлов и аммония, но этот способ обладает рядом серьезных недостатков (приводит к значительным осмотическим напряжениям при использовании кислотной и щелочной среды из-за большой разницы в набухании зерен ионита; требует повышенной температуры; выделение скандия из карбонатного раствора проводится нейтрализацией раствора, что исключает его использование в обороте) [92]. Для десорбции скандия с фосфорсодержащих ионитов в работе предложено использовать растворы фторидов аммония, которые лишены данных недостатков.

Степень десорбции с насыщенного скандием ионита Purolite S957 при использовании 1М раствора NH_4F при комнатной температуре (23^oC) в объеме, равном 5 объемам ионита, составила 61% (рис. 3.27), что позволяет сделать вывод о недостаточно удовлетворительных десорбирующих свойствах фторида аммония, и о необходимости поиска нового эффективного десорбента скандия с ФИ.

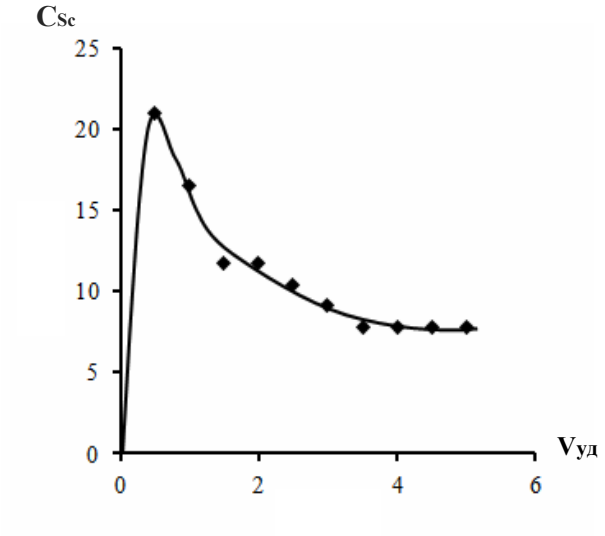


Рисунок 3.27 – Выходная кривая десорбции скандия с ионита PuroliteS957 1М раствором NH_4F (COE_{Sc} = 175 мг/л ионита, h/d = 7, скорость пропускания раствора 10 $V_{уд}$/ч); C_{Sc} – концентрация скандия, мг/л; $V_{уд}$ – отношение объема пропущенного раствора к объему ионита

Эффективным десорбентом скандия может стать раствор NH_4HF_2благодаря заметной растворимости $(NH_4)_3ScF_6$ в растворе NH_4HF_2 при комнатной температуре, а также высокой прочности гексафтороскандат-иона ($к_{уст} = 1{,}2 \cdot 10^7$ [75]).

Данные о равновесии, в том числе о растворимости в системе $(NH_4)_3ScF_6 – NH_4HF_2 – H_2O$, отсутствуют, поэтому было принято решение исследовать эту систему.

3.3.1 Изучение растворимости гексафтороскандата аммония в растворе гидродифторида аммония

Б.Н. Ивановым-Эминым с сотрудниками изучена изотерма растворимости $(NH_4)_3ScF_6$ в растворе фторида аммония при температуре 25°С. Сделан вывод, что в результате инконгруентного характера растворения комплексной соли при концентрации NH_4F менее 2 моль/л образуется соединение NH_4ScF_4, растворимое конгруентно; при более высоком содержании содержании NH_4F скандий в растворе находится в виде гексафтороскандат-иона, а в донной фазе находится гексафтороскандат аммония. Максимальная растворимость, полученная для 0,525 моль/л NH_4F, составляет по скандию 9,464 г/л [182, 183]. Однако данные РФА, приведенные в работе [183] для NH_4ScF_4 и $(NH_4)_3ScF_6$, не соответствуют известным в настоящее время кристаллографическим характеристикам этих веществ.

Состав соединений в рассматриваемой системе (табл. 3.15) известен в настоящее время в основном из данных для твердофазных превращений.

Таблица 3.15 – Кристаллографические характеристики соединений в системе $NH_4F – ScF_3$

Соединение	Сингония,пространственная группа, число формульных единиц	Литература
NH_4ScF_4	Тетрагон., *P4/mmm*, Z=1	[184]
	Орторомбич.,*Amma*, Z=4	[185]
	Ромбич.,*Pmcn*, Z=8	[186, 187]
$(NH_4)_5Sc_3F_{14}$	Тетрагон. (хиолит),*P4/mnc,Z*=2	[184, 185]
$NH_4Sc_3F_{10}$	Ромбич.,*P22$_1$2*, Z=2	[185]
$(NH_4)_2Sc_3F_{11}$	Ромбич.,*Bmmm*или*B222*, или*Bm2m*, Z=2	[185]

	Ромбич.,*Cmmm*, Z=2	[188]
α - $(NH_4)_3ScF_6$	Кубическая, *Fm3m*, Z=4	[185, 188]
β - $(NH_4)_3ScF_6$	Тетрагон., *P4/mnc*, Z=2	[186, 188]
	Монокл., *P2₁/n*, Z=2	[185, 189]

Синтез исходного соединения $(NH_4)_3ScF_6$ (подробно описан в главе 2) проводили по уравнению(3.6):

$$ScF_3 + 3NH_4F = (NH_4)_3ScF_6. \quad (3.6)$$

Изображение исходного гексафтороскандата аммония представлено на рисунке 3.28. Размер его частиц составлял 20–30 мкм для крупной фракции и 2–3 мкм для мелкой.

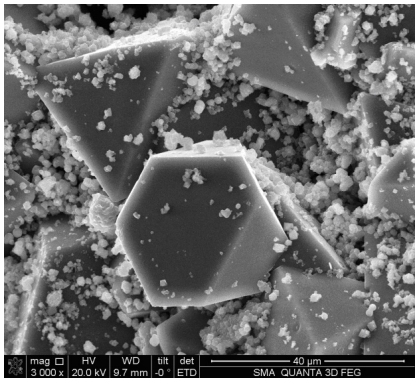


Рисунок 3.28 – Изображение исходного гексафтороскандата аммония

Рентгенограмма исходного соединения β-$(NH_4)_3ScF_6$ представлена на рисунке 3.29. Фаза имеет моноклинную решетку с периодами, нм: a = 0,6465, b = 0,6477, c = 1,1382 и β = 124,16° (периоды даны для пространственной группы *P2₁/c*)

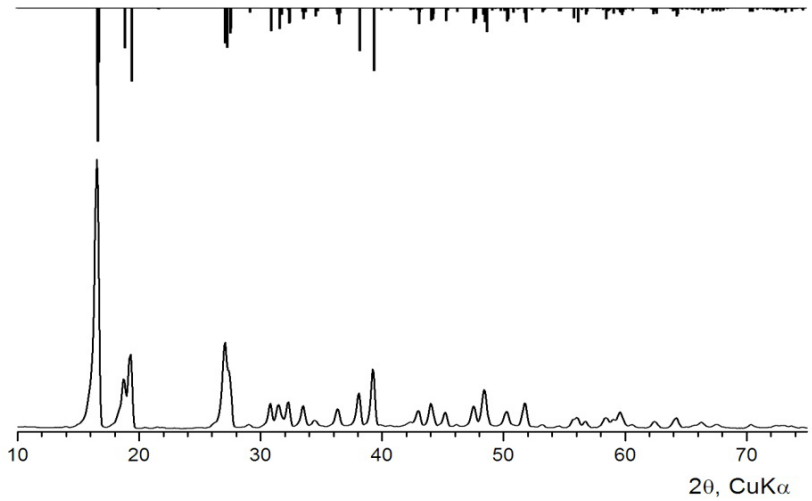


Рисунок 3.29 – Рентгенограмма соединения $(NH_4)_3ScF_6$

Изучены изотермы растворимости гексафтороскандата аммония в растворах гидродифторида аммония в интервале концентраций NH_4HF_2 0,05–3,5 моль/л при температурах 18 и 90^oC. Результаты приведены в таблице 3.16

Таблица 3.16 – Данные эксперимента по исследованию растворимости $(NH_4)_3ScF_6$ в растворах NH_4HF_2 при температурах 18 и 90°С

Концентрация NH_4HF_2, моль/л	Концентрация Sc^{3+} в растворе		Концентрация F^- в растворе	Состав донной фазы, %		
	г/л	моль/л	моль/л	Неизвестная фаза	$(NH_4)_3ScF_6$	NH_4ScF_4
18°С						
0,05	1,12	0,025	0,38	100	–	–
0,1	1,3	0,029	0,46	100	–	–
0,2	2,5	0,056	0,62	100	–	–
0,25	3,9	0,088	0,78	100	–	–
0,3	4	0,089	0,84	100	–	–
0,4	4,1	0,091	0,96	100	–	–
0,5	4,7	0,104	1,06	100	–	–
1	6,2	0,137	1,92	–	97	3
1,5	4,4	0,098	3,46	-	98	2
2,5	3	0,067	–	–	–	–
3,5	2,4	0,053	–	–	100	–
90°С						
0,05	10	0,222	0,8	16,2	–	83,81
0,1	10,7	0,238	1,06	4,4	12,02	83,6
0,2	–	–	1,24	–	–	–
0,25	10,1	0,224	1,36	–	–	–
0,3	–	–	1,6	–	–	–
0,4	11,4	0,253	1,9	91,3	8,7	–
0,5	9,8	0,217	2	92,1	7,9	–
1	12,6	0,28	2,92	78	22	–
1,5	14	0,311	3,1	8,7	91,3	–
2,5	9,1	0,202	4,6	–	84,3	15,7
3,5	6,8	0,151	5,3	–	100	–

[1] Здесь и далее образуется фаза NH_4ScF_4 с пространственной группой *Pmcn*, *Z*=8 с размером частиц 1–5 мкм.

[2] Здесь и далее фаза $(NH_4)_3ScF_6$ имеет моноклинную решетку

По данным РФА, в донных фазах, помимо известных соединений, нами обнаружена новая кристаллическая фаза (рис. 3.30, рис. 3.31). В ее исследовании принимала участие н.с. НИТУ МИСиС Т.А. Свиридова.

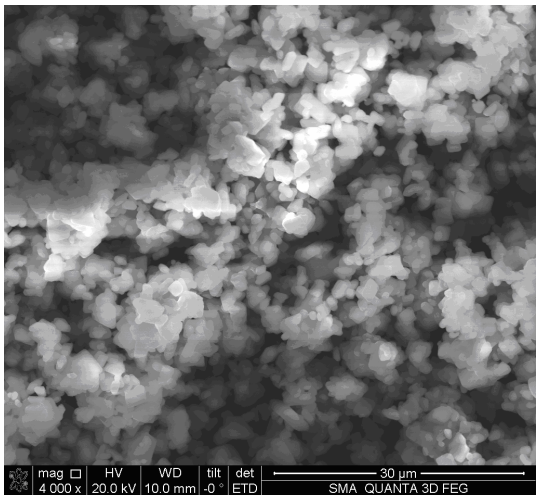


Рисунок 3.30 – Изображение порошка новой фазы

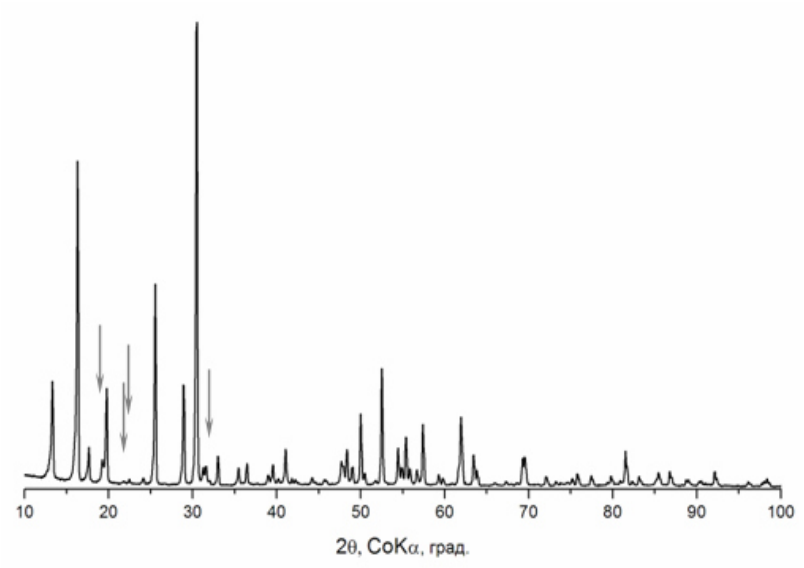


Рисунок 3.31 – Дифракционный спектр практически однофазного образца с основной фазой $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$. Стрелками отмечены отражения примесной фазы β-$(NH_4)_3ScF_6$

По данным элементного анализа, новая фаза содержит, ат.%: 12,8 Sc, 23,9 N и 63,3 F. Таким образом, фаза может иметь состав $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$. Расчетная плотность фазы при таком составе – 1,977 г/см^3, а с учетом второй фазы в образце его плотность должна составлять 1,955 г/см^3 (при содержании второй фазы около 10 об.%). Измеренная на

гелиевом пикнометре плотность образца близка к полученному значению и составляет 1,9235 ± 0,0044 г/см^3.

Индицирование спектра, представленного на рисунке 3.34, показало, что фаза имеет тетрагональную решетку с периодами a = 0,80843 нм и c = 2,5177 нм. Возможные пространственные группы – *I4$_1$/a*(No 88)*, I4$_1$/amd* (No 141). Так как наименьший R-фактор (6,62 %) был достигнут для пространственной группы *I4$_1$/a*, то окончательное решение приводится для нее.

Сравнение относительных интенсивностей отражений при наклоне образца на угол 45° с интенсивностями при съемке без наклона (рис. 3.34) показало, что в порошковом образце имелась слабая аксиальная текстура с осью [001]. Потому при уточнении координат атомов производилась оптимизация дополнительного параметра, учитывающего текстуру. Полюсная плотность для отражений типа (00L) получилась равной 1,02.

Координаты атомов для фазы $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$представлены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Координаты атомов по правильным системам точек (ПСТ)

Пространственная группа – *I4$_1$/a*, a=0,80843(3) нм, c=2,5177(1) нм					
Номер ПСТ	тип позиции	Атом	X	y	Z
1	8 (e)	Sc1	0,0000	0,0000	0,2511(3)
2	4 (a)	Sc2	0,0000	0,0000	0,0000
3	4 (b)	N1	0,0000	0,0000	0,5000
4	16 (f)	N2	0,2398(19)	0,2602(54)	0,1202(13)
5	16 (f)	F1	–0,0245(43)	0,1718(14)	0,6945(5)
6	16 (f)	F2	0,0009(36)	0,1763(14)	0,8011(4)
7	16 (f)	F3	–0,0076(33)	0,2494(12)	–0,0034(6)
8	8 (e)	F4	0,0000	0,0000	0,0787(5)
9	16 (f)	H1	0,0163(43)	0,8949(29)	0,5241(10)
10	16 (f)	H2	0,7845(49)	0,6555(44)	0,3977(14)
11	16 (f)	H3	0,6954(35)	0,8238(49)	0,3977(15)
12	16 (f)	H4	0,8241(50)	0,7842(42)	0,3429(14)
13	16 (f)	H5	0,6558(48)	0,6951(42)	0,3429(13)

Элементарная ячейка фазы $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$ показана на рисунке 3.32. Все атомы скандия располагаются в центре почти правильных октаэдров из атомов фтора. При этом атомы Sc1 занимают центры октаэдров, у которых ось «4-го» порядка практически совпадает с трансляциями a и b, а атомы Sc2 расположены в центрах октаэдров с осью «4-го» порядка, параллельной трансляции c.

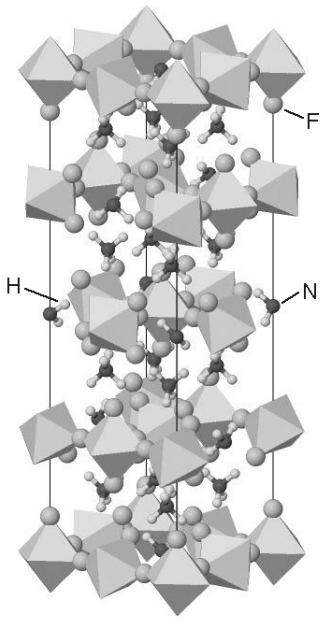


Рисунок 3.32 – Элементарная ячейка фазы $Sc_3(NH_4)_5F_{14}$. Атомы фтора – крупные шары серого цвета, атомы азота – шары черного цвета, атомы водорода – мелкие шары серого цвета. Атомы скандия расположены в центре октаэдров, образованных атомами фтора.

Длины межатомных связей приводятся в таблице 3.18.

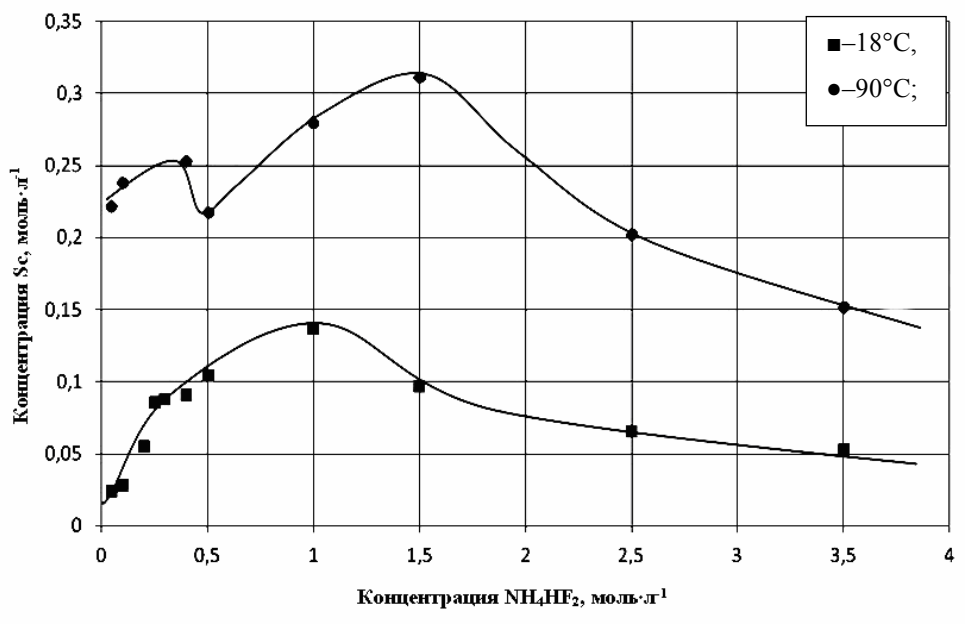
Таблица 3.18 – Длины связей в фазе $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$

ПСТ 1	ПСТ 2	Число соседей	Расстояние, Å
Sc1	F2	2	1,939(12)
	F1	2	1,961(14)
	F3	2	2,028(10)
Sc2	F4	2	1,981(13)
	F3	4	2,019(10)
N1	H1	4	1,05(2)
	F2	4	2,916(11)
	F1	4	3,005(12)
	H4	1	1,03(5)
	H3	1	1,04(5)
	H2	1	1,04(4)
	F1	1	2,60(4)
	F2	1	2,65(4)
	F2	1	2,94(4)
	F1	1	3,02(4)
	F4	1	3,03(3)
	F4	1	3,04(4)
F1	H4	1	1,81(4)
	H1	1	2,00(3)

ПСТ 1	ПСТ 2	Число соседей	Расстояние, Å
	H3	1	2,02(5)
	F2	1	2,692(16)
	F1	1	2,807(17)
	H5	1	2,82(4)
	H3	1	2,84(4)
	F3	1	2,97(3)
F2	H5	1	1,64(5)
	H2	1	2,18(5)
	H1	1	2,59(3)
	H1	1	2,72(3)
	F3	1	2,81(3)
	F2	1	2,851(16)
	F3	1	2,86(3)
F3	H4	1	2,65(4)
	F4	1	2,768(15)
	F4	1	2,888(16)
F4	H2	2	2,69(4)
	H4	2	2,73(3)
	H2	2	2,76(4)
	H5	2	2,82(4)

Таким образом, установлена кристаллическая структура соединения $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$, отличного от ранее известной модификации. Несоответствие фаз, одна из которых (известная) получена в твердом состоянии, а вторая выделена нами из раствора, связано, возможно, с неравновесностью системы в условиях наших экспериментов. По этой причине при формировании твердых фаз в растворах часто имеет место изменение формы частиц и параметров элементарной ячейки, а также ряд других эффектов.

На рисунке 3.33. приведены изотермы растворимости $(NH_4)_3ScF_6$ в растворе NH_4HF_2 при температуре 18 и 90 °C.



Рисунке 3.33 – Изотермы растворимости $(NH_4)_3ScF_6$ в растворе NH_4HF_2при температурах 18 и 90°C

Изотерма растворимости при 90ºС имеет два максимума. Первый максимум наблюдали при концентрации гидродифторида аммония 0,4 моль/л; концентрация скандия в растворе в этой точке составляет 0,253 моль/л (11,4 г/л). Донная фаза в точке первого максимума представлена в основном соединением $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$ с примесью исходного соединения. Очевидно, соединение $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$ образуется вследствие разложения гексафтороскандата аммония по уравнению (3.5):

$$3(NH_4)_3ScF_6 = (NH_4)_5Sc_3F_{14} + 4NH_4F. \quad (3.7)$$

До точки первого максимума твердой фазой является NH_4ScF_4 с примесью $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$; вероятно, тетрафторскандат аммония в результате инконгруентного характера растворения $(NH_4)_3ScF_6$ образуется по уравнению (3.6):

$$(NH_4)_3ScF_6 = NH_4ScF_4 + 2NH_4F. \quad (3.8)$$

Нами установлено, что соединение $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$ растворяется в воде инконгруентно с образованием также NH_4ScF_4, т.е. его разложение протекает по уравнению (3.7):

$$(NH_4)_5Sc_3F_{14} = 3NH_4ScF_4 + 2NH_4F. \quad (3.9)$$

Второй максимум имеет место при концентрации гидродифторида аммония 1,5 моль/л, концентрация скандия в растворе при этом составляет 0,311 моль/л (14 г/л). Донной фазой в этой точке является гексафторскандат аммония с примесью $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$. С увеличением концентрации NH_4HF_2 в растворе более 1,5 моль/л донная фаза представлена исходным гексафтороскандатом аммония.

Изотерма растворимости при температуре 18°С имеет единственный максимум при концентрации гидродифторида аммония 1 моль/л. Максимальная концентрация скандия в растворе составляет 0,137 моль/л, или 6,2 грамм скандия в литре раствора. Донная фаза в точке максимума представлена в основном соединением $(NH_4)_3ScF_6$. Донной фазой до точки максимума растворимости является $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$, т.е. процесс растворения $(NH_4)_3ScF_6$ сопровождается образованием новой фазы $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$ по уравнению (3.5), и, в незначительной степени, по уравнению (3.6). За максимумом растворимости донная фаза представлена исходным соединением с примесью NH_4ScF_4.

Полученные данные позволяют сделать вывод об устойчивости соединения $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$ при температуре 18^{o}С в растворе NH_4HF_2 до концентрации NH_4HF_2 1,5 моль/л. Его разложение при температуре 90^{o}С наблюдается при низких концентрациях NH_4HF_2 в растворе (менее 0,4 моль/л).

Таким образом, изучено равновесие в системе $(NH_4)_3ScF_6$ – NH_4HF_2 – H_2O в интервале концентраций раствора гидродифторида аммония 0,05–3,5 моль/л при температуре 18 и 90 °С. Установлено, что в твердой фазе, кроме соединений $(NH_4)_3ScF_6$ и NH_4ScF_4, в диапазоне концентраций фторид-иона в растворе $\leq$ 1,06 моль/л при 18°С и 2,92–3,01 моль/л при 90°С образуется ранее неизвестная фаза $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$.Установлено, что новая фаза имеет тетрагональную решетку (пространственная группа $I4_1/a$) с периодами a = 0,80843 нм и c = 2,5177 нм, и определены координаты атомов.

С учетом полученных данных для десорбции скандия с фосфорсодержащих ионитов раствор NH_4HF_2 может быть использован в широком интервале концентраций. При использовании раствораNH_4HF_2в обороте необходимо его доукрепление по основному веществу. Для снижения числа операций доукрепления целесообразно использовать крепкие 1-2М растворы гидродифтоида аммония, растворимость Sc(III) в которых при 18^{o}С составляет от 3,0 до 6,2 г/л.

3.3.2 Исследование десорбции скандия с насыщенных ионитов Purolite S957 и ФИБАН Р-1-3

Ранее приведенные данные показывают (табл. 3.8), что доля емкости исследованных ФИ, приходящейся на скандий, при извлечении из МР составляет около 1%. При этом около 50% емкости приходится на Fe(III), и 35% – на Al(III), остальное – щелочные и щелочно-земельные металлы. Для их удаления использовали промывку насыщенного ионита растворами серной кислоты.

С целью выбора промывного раствора для удаления макрокомпонентов из насыщенного ФИ использовали растворы серной кислоты. Использовали ионит Purolite S957 с насыщением, мг/л: Al(III) 16600, Fe(III) 15600, Sc(III) 98. Эксперимент проводили в статических условиях при отношении V/m = 50 мл/г ионита. Полученные результаты (табл. 3.19) позволяют рекомендовать для этой цели использование 1М раствора серной кислоты, т.к. при этих условиях достигается полное отделение Al(III), около 22% Fe(III), и потери Sc(III) составляют 4,9%.

Таблица 3.19 – Десорбция макропримесей из ионита Purolite S957 (статические условия, V/m = 50 мл/г)

Промывной раствор	Степень десорбции, %		
	Sc	Fe	Al
1M H_2SO_4	4,9	21,9	≈100%
1M H_2SO_4 + 10% $(NH_4)_2SO_4$	4,5	23,0	≈100%
2M H_2SO_4	16,7	28,4	≈100%

А) Десорбция скандия с насыщенного волокнистого сорбента ФИБАН Р-1-3

Насыщение ионита ФИБАН Р-1-3 проводили в динамических условиях из МР с концентрацией скандия 1,1 мг/л, плотности набивки сорбента 0,4 г/мл, отношении h/d = 7. Проведено 2 цикла сорбция – промывка – десорбция. Выходные кривые сорбции скандия в циклах представлены на рисунке 3.34.

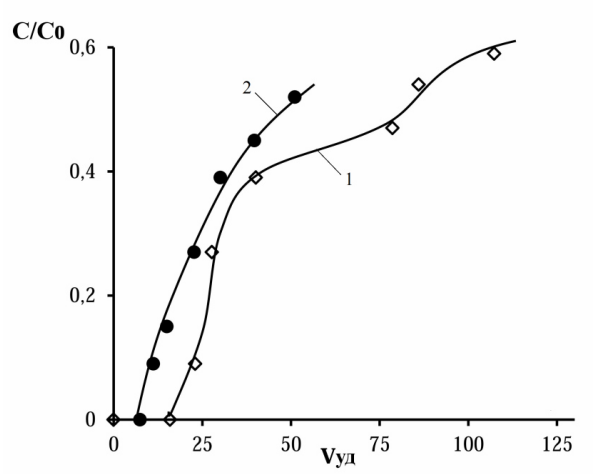


Рисунок 3.34 – Выходные кривые сорбции скандия при извлечении из МР на ионите ФИБАН Р-1-3 в опытах 1 (1-й цикл) и 2 (2-й цикл); C/C_o – отношение C_{Sc} в вытекающем растворе к его исходной концентрации; $V_{уд}$ – отношение объема пропущенного раствора к объему ионита

Десорбцию скандия (после предварительной промывки 5%-ным раствором H_2SO_4 в объеме, равном пяти удельным объёмам ионита) проводили 1М раствором NH_4HF_2 при комнатной температуре. Результаты по первым двум циклам приведены в таблице 3.20 и на рисунке 3.35.

Таблица 3.20 – Сорбционные характеристики ионита ФИБАН Р-1-3 при извлечении скандия из МР за 2 цикла

№ цикла	Скорость пропускания раствора, $V_{уд}$/ч	Сорбировано Sc, мг	ДОЕ, мг/кг	РОЕ, мг/кг	Десорбировано Sc, мг	Степень десорбции Sc, %
1	1,3	2,2	50	70	2,2	≈100
2	13	1,0	29	40	1,0	≈100

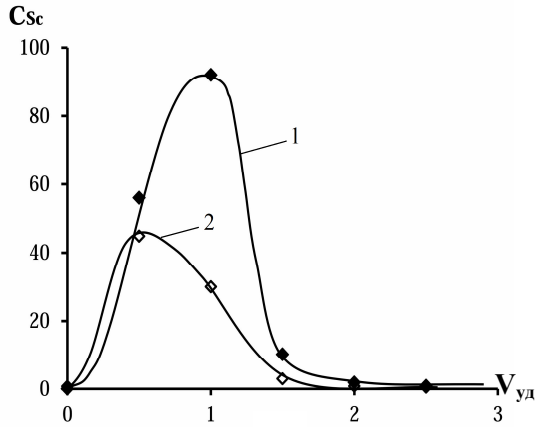


Рисунок 3.35 – Выходные кривые десорбции скандия с ионита ФИБАН Р-1-3 1М раствором NH_4HF_2 в опыте: 1 – 1 цикл, 2 – 2 цикл; C_{Sc}–концентрация скандия; $V_{уд}$ – отношение объема пропущенного раствора к объему ионита

Степень десорбции скандия при пропускании 2 объёмов раствора десорбента составляет около 100%, что говорит о высокой эффективности использования гидродифторида аммония в качестве десорбента скандия с ионита ФИБАН Р-1-3. Средняя концентрация скандия в десорбате составила 44,3 и мг/л. Концентрирование по скандию по сравнению с исходным раствором составило 40 раз.

Для оценки эффективности предложенной схемы десорбции скандия было проверено насыщение ионита ФИБАН Р-1-3 из МР в статических условиях. Степень сорбции скандия из МР на образцах ионита в H^+-форме исходном, после первого и второго цикла сорбции (эксперимент проводили в статических условиях при V:m = 150 мл/г, сорбент переводили перед сорбцией в H^+-форму) составила 88,1, 88,1 и 84,0% соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют, что предложенная схема промывки и десорбции позволяет удовлетворительно восстанавливать сорбционные свойства ионита ФИБАН Р-1-3.

Б) Десорбция скандия с насыщенного ионита Purolite S957

Насыщение ионита Purolite S957 проводили в динамических условиях из МР с концентрацией скандия 1,1 мг/л пропусканием раствора через колонку с ионитом при отношении h/d = 7 со скоростью 6 $V_{уд}$/ч. Выходная кривая сорбции дана на рисунке 3.13. ПДОЕ$_{Sc}$ составила 218 мг/л ионита.

Исследование десорбции проводили в динамических условиях пропусканием 1М раствора NH_4HF_2. Выходная кривая десорбции скандия представлена на рисунке 3.36.

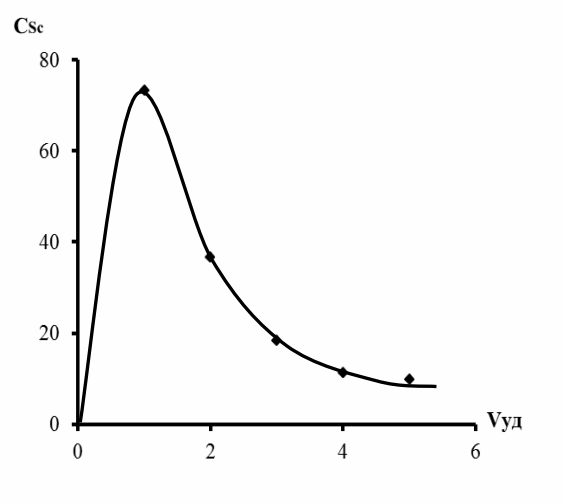


Рисунок 3.36 – Выходные кривые десорбции скандия с ионита Purolite S957 1М раствором NH_4HF_2; C_{Sc} – концентрация скандия; $V_{уд}$ – отношение объема пропущенного раствора к объему ионита

Степень десорбции скандия при использовании раствора десорбента в объеме, равном 5 объемам ионита, составила 91,2 %. Концентрация скандия в растворе при этих условиях - 31 мг/л. Таким образом, в этом опыте достигнута степень концентрирования по скандию по сравнению с исходнымраствором 34,5.

Для повышения концентрации скандия в растворе десорбент может быть использован в цикле. В результате однократного использования раствора десорбента понижение концентрации реагента составляет 5%. Высокая растворимость скандия в растворе NH_4HF_2 позволяет проводить, предположительно, до пяти циклов десорбции в обороте без доукрепления раствора.

Остаточная концентрация элементов в ионите Purolite S957 после 2 циклов сорбции – десорбции составила, по данным химического анализа, мг/л: Sc(III) 0,12, Fe(III) 3,3, Al(III) 1,5, Mg(II) 10, Na(I) 10,5, K(I) 2,5.

Сравнение сорбционных характеристик ионитов промышленной марки Purolite S957 и опытного образца ФИБАН Р-1-3 при извлечении скандия из модельного раствора фильтрата сорбции урана сернокислотного СПВ урана (табл. 3.20) позволяет сделать следующие выводы:

- емкостные характеристики, полученные в статических условиях, у ионита Purolite S957 выше на 20%, чем у ФИБАН Р-1-3;

- кинетические параметры сорбции скандия значительно лучше у ФИБАН Р-1-3;

- в динамических условиях при использовании неподвижного слоя сорбента параметры сорбции значительно лучше у ионита Purolite S957; следует отметить, что для реализации сорбции элементов с использованием волокнистых сорбентов в виде ткани используют специальные аппараты, устройство которых будет дано ниже;

- параметры десорбции скандия заметно лучше у ионита ФИБАН Р-1-3;

- степень концентрирования скандия составляет 34 и 40 для ионитов Purolite S957 и ФИБАН Р-1-3 соответственно (без донасыщения и оборота десорбента).

Для применения ионита Purolite S957 могут быть использованы известные технические решения (колонна СНК, сорбционный фильтр).

Для использования ионита ФИБАН Р-1-3 необходимо изготовление из него ткани и проведение исследований по сорбции в рекомендуемом авторами аппарате, который разработан специалистами ИФОХ НАН Беларуси и широко применяется в настоящее время для очистки воды и растворов от целого ряда примесей.

3.4. Повышение емкости ионита Purolite S957 по скандию в процессе донасыщения

Емкость используемых ионитов по скандию при его извлечении из МР, невелика, и для раствора с концентрацией скандия 1,1 мг/л РОЕ (10%-ный проскок) составляет около 40–70 мг/л, или 54–75 мг/кг. Для процесса сорбционного извлечения скандия из ПР АО Далур с концентрацией 1,3 мг/л скандия на полиамфолите АФИ-22 достигнута емкость от 70 до 170 мг скандия на килограмм [130].

С целью повышения емкости ионита по скандию изучена десорбция Fe(III) и Al(III) из насыщенного ионита Purolite S957 промывным 2М раствором серной кислоты с последующим донасыщением ионита по скандию из МР в динамических условиях в 3-х циклах, включающих сорбцию из МР, десорбцию макропримесей 2М раствором серной кислоты, донасыщение ионита из МР. Проскок скандия при пропускании раствора в объёме до 25 $V_{уд.}$ не наблюдали. Результаты даны в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Результаты эксперимента по сорбции скандия и сопутствующих элементов из МР в динамических условиях на ионите Purolite S957 в цикле; ($V_{ионита}$ = 2,8 мл, h/d = 7, скорость пропускания МР 6 $V_{уд}$/ч, скорость промывки и десорбции 10 $V_{уд}$/ч

№ цикла	Операция	Объем пропущенного раствора, $V_{уд}$	Сорбировано, мг			Десорбировано, %			РОЕ, мг/л		
			Al	Fe	Sc	Al	Fe	Sc	Al	Fe	Sc
1	Сорбция	35	17,8	28,4	0,105	-	-	-	6360	10100	38,9
	Промывка	9	-	-	-	26,1	25,0	6,6	4680	7610	35,3
2	Сорбция	35	1,1	19,0	0,1	-	-	-	5070	14400	70,7
	Промывка	5	-	-	-	19,2	18,9	5,0	4070	11600	67,0
3	Сорбция	35	≤0,1	16,1	0,095	-	-	-	4070	17400	101,0
	Промывка	5	-	-	-	23,7	14,5	3,5	3080	14850	100,5

Результаты показывают, что при использовании промывки насыщенного ионита 2М раствором H_2SO_4 в динамических условиях характеристики процесса отличаются от результатов, полученных в статических условиях (табл. 3.19), уже в первом сорбционном цикле: степень десорбции Al(III) составляет только 26%, что объяснимо протеканием его повторной сорбции в динамических условиях при освобождении ионита от ионов с меньшим зарядом – Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II). При этом степень десорбции Fe(III) практически совпадает с данными эксперимента в статических условиях; потери Sc(III) при промывке в динамических условиях снижаются от 16,7 до 6,6%.

При проведении трех сорбционных циклов степень десорбции Al(III) при промывке заметно не меняется, а для Fe(III) и Sc(III) уменьшается от первого цикла к третьему. В результате емкость ионита по Al(III) уменьшается, а по Fe(III) и Sc(III) растет с каждым следующим циклом. Увеличение емкости ионита по Fe(III) за 3 цикла промывки и сорбции составило 1,47. Использованный прием позволяет повысить емкость по скандию в 2,7 раза при проведении трех промывок 2М раствором серной кислоты.

После трех циклов сорбции (с двумя донасыщениями) ионита Purolite S957 скандий десорбировали 1М раствором NH_4HF_2, который пропускали со скоростью 10 Vуд/ч. Десорбция скандия при пропускании раствора десорбента в объеме, равном 3,5 $V_{уд}$ ионита составила 94,5%. Концентрация элементов в десорбате составила, мг/л: Al(III) – 241, Fe(III) – 2170, Sc(III) – 29,3.

Таким образом, для повышения емкости ионита Purolite S957 по скандию может быть использовано донасыщение из маточника фильтрации урана после промывки насыщенного ионита от примесей. При двух операциях донасыщения РОЕ ионита Purolite S957 увеличивается в 2,7 раза и составляет около ≈100 мг/л при условиях эксперимента.

При ПДОЕ 218 мг/л ионита Purolite S957 при использовании донасыщения эта величина может составить до 580 мг/л.

3.5. Исследование сорбционного концентрирования скандия из десорбата анионитами

Для дополнительного концентрирования скандия из десорбата исследована его сорбция с использованием анионитов (ВП, АВ-17) и образцов волокнистых анионитов (ФИБАН А-1, функциональная группа – четвертичный амин). Сравнение сорбционных характеристик анионитов проводили из МР, содержащего 1 моль/л гидродифторида аммония, состава, мг/л: Sc(III) 101, Fe(III) 214. По результатам эксперимента, удовлетворительная степень сорбции достигнута с использованием ионита АВ-17 (табл. 3.22).

Таблица 3.22 – Характеристики сорбции скандия из модельного раствора десорбата (V:m = 50 мл/г)

Ионит	η_{Sc},%	D_{Sc}
АВ-17	32,8	24,5
ВП-1Ап	16,6	9,9
ФИБАН А-1 (нетканое волокно)	3,9	2,6
ФИБАН А-1 (штапельное волокно)	0,9	0,5

Дальнейшее исследование сорбции скандия из десорбата проводили с участием анионита АВ-17. На рисунке 3.37 представлены выходная кривая сорбции скандия из МР десорбата, содержащего 1 моль/л гидродифторида аммония, состава, мг/л: Sc(III) 170, Fe(III) 86, Na(I) 1000. Емкость анионита по скандию при 92 %-ном проскоке (достигается при пропускании 49 $V_{уд}$) составляет 4,66 г/л.

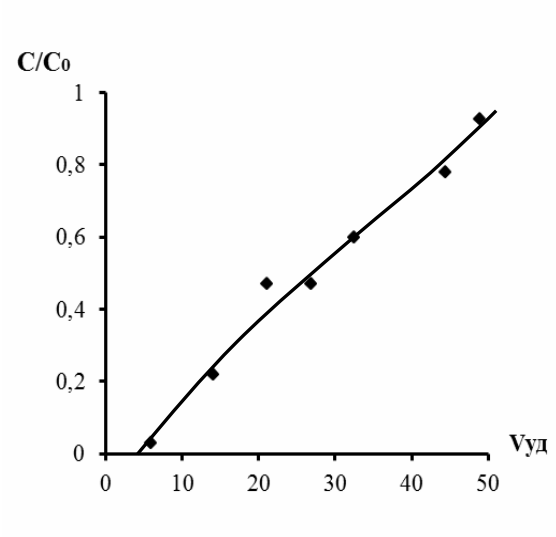


Рисунок 3.37 – Выходная кривая сорбции скандия на ионите АВ-17 из МР десорбата (скорость подачи раствора 5 $V_{уд}$, h/d = 5); C/C_o – отношение C_{Sc} в вытекающем растворе к его исходной концентрации; $V_{уд}$ – отношение объема пропущенного раствора к объему ионита

Исследование десорбции проводили в динамических условиях пропусканием 1М раствора NH_4HF_2 через ионит АВ-17, насыщенный в динамических условиях в предыдущем опыте, при скорости пропускания раствора 10 $V_{уд}$/ч (рис. 3.38).

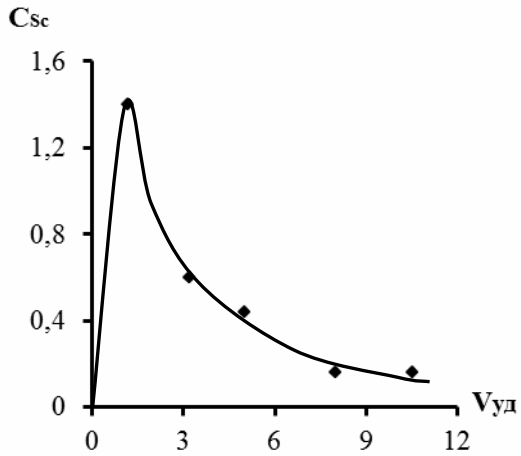


Рисунок 3.38 – Выходные кривые десорбции скандия с ионита АВ-17; C_{Sc}–концентрация скандия, г/л; $V_{уд}$ – отношение объема пропущенного раствора к объему ионита

Степень десорбции скандия при использовании раствора десорбента в объеме, равном 10,5 объемам ионита, составила 94,5%. Степень концентрирования скандия составила 5,5 раз, что позволяет рекомендовать сорбцию скандия из раствора десорбата на аниоците АВ-17 с десорбцией 1М раствором гидродифторида аммония для повышения степени концентрирования скандия в растворе.

Использование приёма двукратного донасыщения ионита Purolite S957 по скандию, оборота десорбата скандия в цикле десорбции с ионита Purolite S957, а также сорбционного концентрирования на аниоците АВ-17 позволяет достичь концентрации скандия в растворе фторида аммония, поступающего на дальнейшую переработку, более 1 г/л.

Выводы по главе 3

1. Совместно с сотрудниками ИФОХ НАН Беларуси разработан новый волокнистый ионит ФИБАН Р-1-3 на основе полиакрилонитрила с аминометилфосфоновой функциональной группой для извлечения скандия из растворов сложного солевого состава, имеющий высокую селективность к скандию.
2. На основе экспериментально полученных данных по равновесию и кинетике сорбции скандия из раствора сернокислотного скважинного подземного выщелачивания урана с использованием фосфорсодержащих сорбентов последнего поколения установлено, что лучшие сорбционные характеристики имеют иониты Purolite S957 и волокнистый ионит ФИБАН Р-1-3.
3. По данным кинетического исследования сорбции скандия на макропористых ионитах Purolite S957, Lewatit TP260 и волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3 из сернокислых растворов сульфата скандия установлен внутридиффузионный характер кинетики сорбции скандия для ионитов Lewatit TP260 и Purolite S957 и внешнедиффузионный для волокнистого ионита ФИБАН Р-1-3.
4. Изучено равновесие в системе $(NH_4)_3ScF_6$-NH_4HF_2-H_2O и построены изотермы растворимости гексафторскандата аммония в растворе гидродифторида аммония в интервале концентраций NH_4HF_2 0,05–3,5 моль/л при температурах 18 и 90^oC; установлен инконгруэнтный характер растворимости $(NH_4)_3ScF_6$ в исследованных условиях.
5. Впервые выделена из раствора новая фаза соединения $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$, и определены условия ее существования. С применением рентгеноструктурного анализа установлено, что новая фаза имеет тетрагональную решетку (пространственная группа $I4_1/a$) с периодами a=0,80843 нм и c=2,5177 нм; определены её кристаллографические характеристики (тип и параметры решетки, координаты атомов, длины связей).
6. Предложен новый метод десорбции скандия с фосфорсодержащих ионитов 1М раствором гидродифторида аммония. Его использование, по сравнению с известными методами десорбции скандия карбонатами щелочных металлов и фторида аммония,

позволяет эффективно проводить процесс без повышения температуры, а также организовать оборот десорбента.

7. Для повышения емкости ионита по скандию при его извлечении из возвратного раствора сернокислотного СПВ урана сорбцией с использованием фосфорсодержащих ионитов рекомендовано проведение двукратного донасыщения ионита из исходного раствора после десорбции примесей из насыщенного ионита Purolite S957 2M раствором серной кислоты, что позволяет повысить емкость ионита по скандию в 2,7 раза.

8. С целью повышения концентрации скандия в растворе гидродифторида аммония предложено проводить его сорбцию из десорбата на анионите АВ-17 с десорбцией 1М раствором гидродифторида аммония, что позволяет достичь концентрирования по скандию в 5,5 раз.

Глава 4. Разработка технологической схемы извлечения скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана

4.1. Описание принципиальной технологической схемы извлечения скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана

На основании полученных данных предложена принципиальная технологическая схема извлечения скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана. Схема разработана с использованием ионита PuroliteS957. Для использования волокнистого ионита ФИБАН Р-1-3 необходима разработка аппаратурного решения процесса, о чем подробно изложено в разделе 4.3.

Сорбционный цикл предлагается организовать в цепочке из 5-ти колонных аппаратов с неподвижным слоем ионита, что позволит организовать процесс таким образом, что за 10 часов до появления проскока в последней колонне емкость ионита по скандию в 1-ой колонне достигнет ПДОЕ (рис. 4.1). Рекомендуется подача исходного раствора и раствора десорбента в сорбционную колонну сверху; промывные растворы подаются снизу. При производительности по раствору 45 $м^3$/час могут быть использованы колонны из полипропилена диаметром 1600 мм с высотой слоя сорбента 4,5 м (объем ионита в H^+-форме 9 $м^3$). При скорости подачи раствора 6 $V_{уд.}$/ч время наступления проскока составляет 10 ч, время достижения ПДОЕ – 60 ч.

После появления проскока по скандию в 1 колонне (10 ч) исходный раствор поступает после прохождения через 1-ю колонну во 2-ю колонну, после появления проскока во 2-й колонне – в 3-ю и т.д. После достижения ПДОЕ в 1-й колонне (60 ч) в ней проводится промывка ионита 2М раствором серной кислоты (0,8 ч), затем – донасыщение по скандию из исходного раствора (5,8 ч); те же операции проводят во второй и следующих колоннах. Донасыщение проводят дважды. Далее проводят, начиная с 1-й колонны, промывку насыщенного ионита водой (0,5 ч), десорбцию 1М раствором гидродифторида аммония (1 ч), и регенерацию ионита 5%-ным раствором серной кислоты (1 ч). Время проведения сорбционного цикла в одной колонне составляет 76,5 часов.

Производительность установки по фториду скандию с учетом извлечения скандия в схеме 87,4 % (число рабочих дней в году принято за 300) составит 647 кг.

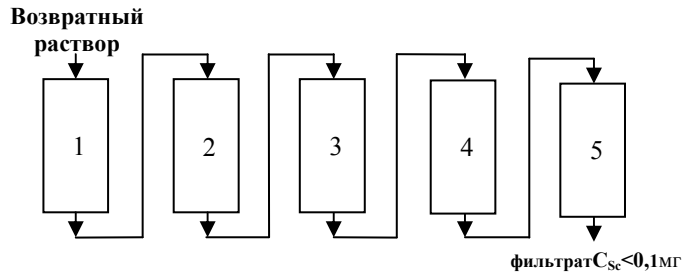


Рисунок 4.1 – Схема сорбционного каскада для извлечения скандия из возвратных растворов СПВ урана

Возвратный раствор СПВ урана со скоростью (6 $V_{уд}$/ч) поступает в сорбционный каскад (Сорбция 1) (рис. 4.2). Раствор после сорбции скандия возвращается на стадию СПВ урана. Насыщенный ионит для отделения примесей промывают раствором 2М H_2SO_4 в объеме 5 $V_{уд}$. Промывные операции, десорбцию и регенерацию ионита ведут со скоростью 10 $V_{уд}$/ч. Промывной раствор, выходящий из колонны, с содержанием скандия 0,4–0,9 мг/л направляют в головную часть схемы на стадию сорбции. Далее для повышения емкости по скандию ионит донасыщают, пропуская исходный возвратный раствор СПВ (6 $V_{уд}$/ч) до достижения в фильтрате проскока по скандию, после этого проводят промывку 2М раствором H_2SO_4 (5 $V_{уд}$) с последующим донасыщением из исходного раствора и промывкой 2М H_2SO_4 (5 $V_{уд}$). Фильтраты донасыщения объединяются с фильтратами основной стадии сорбции и направляются на выщелачивание урана; промывные растворы возвращаются на стадию сорбции скандия.

Перед десорбцией скандия ионит промывают водой от раствора серной кислоты в объеме 3 $V_{уд}$. Десорбцию скандия осуществляют 1М раствором гидродифторида аммония (5 $V_{уд}$).

Ионит регенерируют, пропуская 5%-ный раствор H_2SO_4 в количестве 6 $V_{уд}$. Промывной раствор поступает на выделение фторид-иона известковым молоком.

Десорбат скандия отделяют от осадка малорастворимых фторидов (Al, Fe, РЗЭ, U и Th) фильтрованием; получаемый осадок обрабатывают 10%-ным раствором едкого натра для удаления фтора, растворяют в серной кислоте и раствор направляют в процесс СПВ урана. Десорбат используют после отделения твердой фазы в обороте. Далее богатый десорбат поступает на сорбционное концентрирование скандия в колонну ионитом АВ-17 (Сорбция 2 (подача раствора сверху, скорость 5 $V_{уд}$/ч)). Десорбция скандия с АВ-17 (Десорбция 2) осуществляется 1М раствором гидродифторида аммония в количестве 10 $V_{уд}$. Первые пять удельных объемов десорбата поступают на осаждение КФС, остальные находятся в обороте стадии десорбции №2.

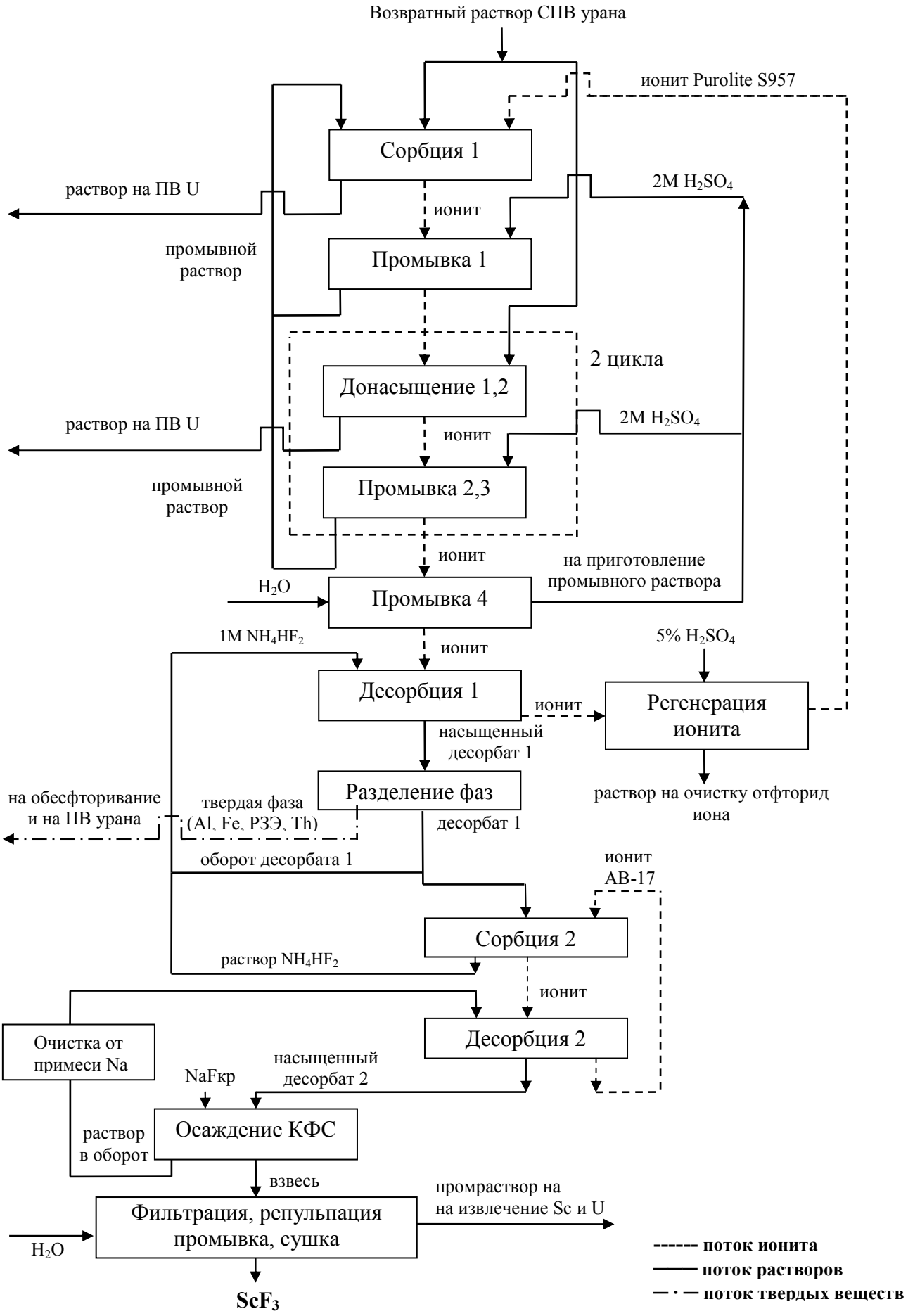


Рисунок 4.2 – Принципиальная технологическая схема получения фторида скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана

Выделение скандия из раствора десорбата 2 проводят осаждением в виде смеси комплексных фторидов скандия (КФС) введением твердого фторида натрия; отделение осадка от маточного раствора проводят фильтрованием. При репульпации и промывке осадка КФС водой происходит отделение примесей Fe(III), Ti(IV), U(VI) и др., присутствующих в осадке в виде комплексных солей. Влажный осадок фторида скандия направляют на сушку. Раствор NH_4HF_2 направляют на очистку от примеси Na^+, после нее – на доукрепление по основному веществу, и, далее, в цикл на десорбцию скандия.

4.2. Характеристика образующихся по схеме технологических растворов

При извлечении скандия из сернокислых растворов СПВ урана по разработанной схеме образуется ряд технологических растворов (табл. 4.1), поэтому для создания экологически безопасной и экономически выгодной технологии необходимо рассмотреть возможность их регенерации и утилизации.

Таблица 4.1 – Характеристика технологических растворов, образующихся в схеме

№	Наименование	Состав, мг/л	Объем, $м^3$, на 1 кг фторида скандия
1	Раствор H_2SO_4 после регенерации ионита	NH_4^+,SO_4^{2-}, F^-	7,0
2	Фильтрат после сорбции скандия и донасыщения	Разбавленный исходный раствор	502,5
3	Промывной раствор перед десорбцией скандия	Очень разбавленный исходный раствор	3,5
4	Сернокислый промывной раствор после десорбции примесей	Разбавленный исходный раствор	5,8
5	Промывной раствор обработки КФС	F^-, Fe(III), Sc(III),Ti(IV), U(VI)	0,2
6	Маточный раствор NH_4HF_2 выделения КФС фторидом натрия	Na^+	6,5

Раствор №1 содержит около 4% сульфата аммония и фторид-ион на уровне 5%, поэтому поступает на очистку от фторид-иона известковым молоком, далее – на подземное выщелачивание урана.

Растворы № 2 и 3 являются разбавленными (без скандия) исходными растворами, поэтому направляются на подземное выщелачивание урана.

Раствор №4 содержит скандий (C_{Fe}= 510–630 мг/л, C_{Al} = 180-190 мг/л, C_{Sc}= 0,3–0,9 мг/л), поэтому целесообразно направить его на стадию сорбции скандия.

Раствор №5 содержит скандий (30–40 мг/л), железо (70–100 мг/л), уран (≈100 мг/л) в составе фторидных комплексных ионов, и фторид - ион. Так как попадание фторид -

иона в возвратный раствор СПВ урана недопустимо, то данный раствор отправляется на извлечение скандия и урана сорбцией на анионите АВ-17. Раствор после этого поступает на осаждение фторид-иона известковым молоком.

Раствор NH_4HF_2 (№6) необходимо использовать в обороте, для этого его нужно очистить от тех примесей, которые остаются после выделения скандия.

Примесь Fe(III) в виде FeF_6^{3-} – иона содержится в десорбате на уровне 2 г/л. Установлено, что эта примесь соосаждается с продуктом на стадии осаждения комплексных фторидов скандия; ее удаление происходит на стадии отмывки фторида скандия водой.

Примесь Al(III) в виде AlF_6^{3-} – иона находится в растворе на уровне 0,17–0,4 г/л, но в очистке раствора от нее нет необходимости, т.к. ее содержание ограничивается уровнем растворимости $(NH_4)_3AlF_6$ (осаждается в растворе десорбата) в растворе NH_4HF_2.

Остаточная концентрация примеси Na(I) в растворе NH_4HF_2 после осаждения скандия фторидом натрия составляет ≈ 1,8 г/л. Ее присутствие в растворе NH_4HF_2 может привести к образованию нерастворимых комплексных фторидов, поэтому от нее раствор необходимо очистить, согласно рекомендациям работы [190], введением фторида алюминия.

Получаемый после фильтрации десорбата торий и урансодержащий осадок обрабатывают 10%-ным раствором едкого натра для удаления фтора при 80^oC, отмывают водой от фторида натрия, растворяют осадок гидроксидов в серной кислоте, и полученный раствор направляют в процесс СПВ урана. Из раствора фторида натрия, получаемого в этом процессе, выпариванием рекомендуется выделить фторид натрия, который можно повторно использовать на операции выделения скандия из десорбата.

4.3 Укрупнено-лабораторные испытания разработанной технологической схемы

Испытания разработанной ТС извлечения скандия из возвратных растворов СПВ урана проводили с использованием возвратного раствора одного из предприятий ОАО Атомредметзолото в период с 07.09.2015 по 13.02.2016 г. на предприятии «Филиал «ООО Интермикс Мет».

Проведены укрупнено-лабораторные испытания сорбционной технологии извлечения скандия из сернокислых возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана, которые включали сорбционное извлечение скандия на волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3, промывку насыщенного ионита 2М раствором серной

кислоты, промывку ионита водой и десорбцию скандия 1Мраствором гидродифторида аммония.

Концентрацию элементов в жидкой фазе определяли на эмиссионно-спектральном приборе МФС-8 с нижней границей определения 10^{-4}% и ошибкой определения 20%. Концентрацию Fe(III) и свободой кислоты определяли объемным методом, концентрацию Na(I), K(I), Ca(II) и Mg(II) – атомной абсорбцией. Насыщение ионита определяли его окислением (сжиганием) с определением концентраций элементов выше описанным способом. Анализ полученного концентрата скандия проводили с использованием рентгенофлюоресцентного анализа на приборе "RigakuSupermini".

Насыщение сорбента массой 5 кг проведено в динамических условиях из сернокислого возвратного фильтрата сорбции урана одного из предприятий АО «Атомредметзолото» состава, мг/л: Sc – 1,2 мг/л, Y – 9 мг/л , U – 2 мг/л, Th – 1 мг/л, Fe – 0,8 г/л , Ti – 0,25 г/л, pH - 1,7. Использовали колонку из полипропилена диаметром 185 мм, высотой 1500 мм, высота слоя ионита 1240 мм, отношение высоты слоя ионита к диаметру составляло h/d = 6,7, плотность набивки сорбента равнялась 150 г/дм^3. Скорость пропускания раствора через колонку с сорбентом составляла 5 Vуд./ч. Было пропущено 4,9 м^3 возвратного раствора подземного выщелачивания урана. Полная динамическая обменная емкость ионита ФИБАН Р-1-3 в этих условиях составила, Sc – 760 мг/кг,Y – 70 мг/кг , Fe – 0,62 г/кг , Al – 1,2 г/кг, Ti – 1,6 г/кг, U– 0,27 г/кг, Th – 0,14 г/кг.

Насыщенный ионит промывали 2М раствором H_2SO_4для отделения примесей, затем водой для отделения кислого промывного раствора, после чего проводили десорбцию скандия 1М раствором гидродифторида аммония. Скорость пропускания промывного раствора, воды, десорбирующего раствора через колонку с сорбентом составляла 1 Vуд./ч, время промывки кислым раствором – 3 часа, промывки водой – 3 час, время десорбции – 2 час. Степень извлечения скандия в десорбат составила97 %. Осадок примесей фторидов, содержащий торий(IV) и уран(VI), отделяли от десорбата фильтрованием. Из раствора десорбата введением фторида натрия при перемешивании получено 41,2 г осадка комплексного фторида скандия с содержанием скандия 9,1 %, железа – 12,0 %, титана – 4,6 %, урана – 0,012 %, тория $< 0{,}005$ %.

Полученные данные позволяют сделать вывод об эффективности разработанной технологической схемы сорбционного извлечения скандия с использованием ионита ФИБАН Р-1-3 с десорбцией раствором гидродифторида аммония для извлечения скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана.

Расходные коэффициенты в сорбционном цикле и данные о расходе реагентов по схеме с учетом данных укрупненных лабораторных испытаний приведены в таблицах 4.2 и 4.3 соответственно.

Таблица 4.2 – Расход реагентов на 1 $м^3$ ионита в сорбционном цикле

Раствор	Расход, $м^3$
Серная кислота 5%-ный раствор	6
Вода обессоленная	3
Серная кислота 2М раствор	15
Бифторид аммония, 1М раствор	5
Ионит Purolite S957	0,001
Вода техническая	27,4

Таблица 4.2 – Расход реагентов по схеме на 1 кг ScF_3

Наименование	Расход
93%-ная серная кислота, кг	175
Бифторид аммония, кг	2,1
Вода, $м^3$	3,5
Ионит PuroliteS957, л	1
Фторид натрия, кг	0,6
Вода техническая, $м^3$	22,2

Расчет затрат на химреактивы по схеме на основе расходных коэффициентов, приведенных в табл. 4.2, показал, что затраты составят ≈ 5420 руб/1 кг фторида скандия, т.е. 12290 руб. за 1 кг скандия. Затраты на реагенты обычно составляют 50-60% в себестоимости продукции. Поэтому величина себестоимости фторида скандия составляет 9854 руб.

При цене на оксид скандия в декабре 2015 года 1527 долл. США за кг [74] цена 1 кг скандия составляет 164,4 тыс. руб. Поэтому, по данным выполненной ориентировочной оценки себестоимости фторида скандия, разработанная технологическая схема позволит организовать рентабельное производство продукции.

4.4. Использование волокнистого ионита ФИБАН Р-1-3 для извлечения скандия из растворов СПВ урана

В настоящее время волокнистые сорбенты используются для очистки воды и сбросных растворов от органических примесей, Fe(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Hg(II), Sr(II), Cs(I), в том числе в промышленных масштабах. ИФОХ АН Беларуси выпускает ряд волокнистых сорбентов, среди которых есть катиониты и аниониты на

основе полипропилена и полиакрилонитрила с различными функциональными группами для очистки воздуха, воды, сточных вод предприятий. При этом волокнистые сорбенты используют в виде штапеля и нетканых иглопробивных материалов (рис. 4.3).

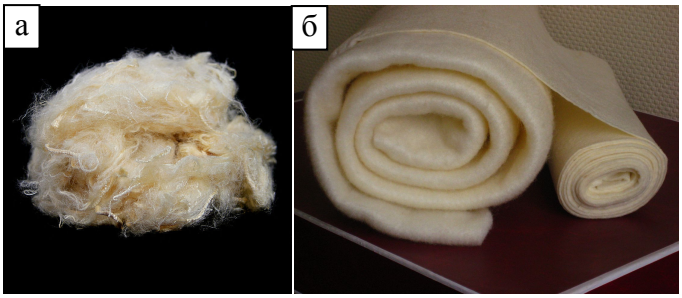


Рисунок 4.3 – Ионит ФИБАН в виде материалов штапеля(а) и нетканого иглопробивного волокна(б) [191]

Сорбенты не разрушается в циклах кислотно-содовой обработки, увлажнения-высушивания, химически стойки к растворам кислот и щелочей. Температурный интервал использования составляет от 0 до 80^0С.

Использование таких материалов проводят в картриджах, устройство которых дано на рисунке 4.4, производительностью до 40 $м^3$/час. Сорбент в виде ткани наматывается на перфорированную трубу. Исходный раствор подается в устройство снизу, и поступает в объем ионита через перфорированные стенки картриджа. Очищенный раствор собирается через перфорированную трубу, расположенную в центре устройства, и выводится из него. Диаметр картриджа имеет величину до 30 см. высота слоя сорбента – до 70 см. При этом время контакта ионита с раствором составляет несколько секунд. Может использоваться набор картриджей.

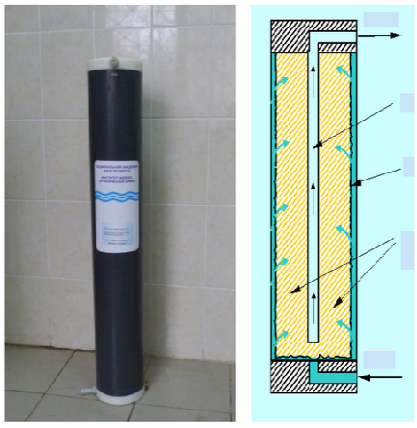


Рисунок 4.4 – Картридж для извлечения металлов с помощью волокнистых ионитов[191]

Для решения задачи извлечения скандия из возвратных растворов СПВ урана время контакта, по нашим данным, составляет более часа, поэтому для создания аппаратурного решения с использованием волокнистого ионита и больших объемов перерабатываемых растворов необходимо проведение дополнительной работы специалистами в этой области.

Выводы по главе 4

1. Разработана принципиальная технологическая схема извлечения скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана, включающая сорбцию на фосфорсодержащем ионите PuroliteS957 или ФИБАН Р-1-3, промывку насыщенного ионита 2М раствором серной кислоты в цикле с донасыщением ионита по скандию, десорбцию 1 М раствором гидродифторида аммония, сорбцию скандия из десорбата на аниоките АВ-17 с десорбцией 1М раствором гидродифторида аммония, и получение из него фторида скандия.

2. В результате укрупненных лабораторных испытаний разработанной ТС с использованием ионита ФИБАН Р-1-3, проведенных на возвратных растворах скважинного подземного выщелачивания урана одного из предприятий ОАО Атомредметзолото, получен фторидный концентрат с содержанием 9,1% скандия, и высокой степенью отделения примесей урана и тория, что позволит избежать дорогостоящих переделов для их отделения.

Общие выводы

1. На основании анализа литературных данных в качестве сырьевого источника скандия выбран сернокислый возвратный раствор подземного выщелачивания урана, для извлечения скандия – сорбционный метод с использованием фосфорсодержащих сорбентов.

2. В результате исследований, проведенных совместно с сотрудниками ИФОХ НАН Беларуси, разработан новый волокнистый ионит ФИБАН Р-1-3 на основе полиакрилонитрила с аминометилфосфоновой функциональной группой для извлечения скандия из растворов сложного солевого состава, имеющий высокую селективность к скандию.

3. На основе экспериментально полученных данных по равновесию и кинетике сорбции скандия из раствора сернокислотного скважинного подземного выщелачивания урана с использованием фосфорсодержащих сорбентов последнего поколения установлено, что лучшие сорбционные характеристики имеют иониты Purolite S957 и волокнистый ионит ФИБАН Р-1-3.

4. По данным кинетического исследования сорбции скандия на макропористых ионитах Purolite S957, Lewatit TP260 и волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3 из сернокислых растворов сульфата скандия установлен внутридиффузионный характер кинетики сорбции скандия для ионитов Lewatit TP260 и Purolite S957 и внешнедиффузионный для волокнистого ионита ФИБАН Р-1-3.

5. Изучено равновесие в системе $(NH_4)_3ScF_6$-NH_4HF_2-H_2O и построены изотермы растворимости гексафторскандата аммония в растворе гидродифторида аммония в интервале концентраций NH_4HF_2 0,05–3,5 моль/л при температурах 18 и 90^oC; установлен инконгруэнтный характер растворимости $(NH_4)_3ScF_6$ в исследованных условиях.

6. Впервые выделена из раствора новая фаза соединения $(NH_4)_5Sc_3F_{14}$, и определены условия ее существования. С применением рентгеноструктурного анализа установлено, что новая фаза имеет тетрагональную решетку (пространственная группа $I4_1/a$) с периодами a=0,80843 нм и c=2,5177 нм; определены её кристаллографические характеристики (тип и параметры решетки, координаты атомов, длины связей).

7. Предложен новый метод десорбции скандия с фосфорсодержащих ионитов 1М раствором гидродифторида аммония. Его использование, по сравнению с известными методами десорбции скандия карбонатами щелочных металлов и фторида аммония,

позволяет эффективно проводить процесс без повышения температуры, а также организовать оборот десорбента.

8. Для повышения емкости ионита по скандию при его извлечении из возвратного раствора сернокислотного скважинного подземного выщелачивания урана сорбцией с использованием фосфорсодержащих ионитов рекомендовано проведение двукратного донасыщения ионита из исходного раствора после десорбции примесей из насыщенного ионита 2М раствором серной кислоты, что позволяет повысить емкость ионита по скандию в 2,7 раза.

9. С целью повышения концентрации скандия в растворе гидродифторида аммония предложено проводить его сорбцию из десорбата на анионите АВ-17 с десорбцией 1М раствором гидродифторида аммония, что позволяет достичь концентрирования по скандию в 5,5 раз.

10. Разработана и апробирована в укрупнено-лабораторном масштабе принципиальная технологическая схема извлечения скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана, включающая сорбцию на ионите Purolite S957 или ФИБАН Р-1-3, промывку насыщенного ионита 2М раствором серной кислоты в цикле с донасыщением ионита по скандию, десорбцию 1 М раствором гидродифторида аммония, сорбцию скандия из десорбата на анионите АВ-17 с десорбцией 1М раствором гидродифторида аммония, и получение из него фторида скандия.

Список литературы

1. Распоряжение Правительства РФ «Об основных видах стратегического минерального сырья» от 16 января 1996 г. N 50-р.
2. Scandium. A review of the element, its characteristics, and current and emerging commercial applications [Электронный ресурс] / EMC Metals Corporation.– 2014.– Режим доступа: http://www.emcmetals.com/i/pdf/Scandium-White-Paper-EMC-Website-May-2014.pdf.
3. Venkateswarlu K., Rajinikanth V., Ajoy Kumar Ray, Cheng Xu and Langdon Terence G. Effect of a scandium addition on an Al-2% si alloy processed by ecap/ Venkateswarlu K.// Rev.Adv.Mater.Sci. – 2010. – V. 25. – № 4. – P. 99-106.
4. Захаров, В. В. Особенности кристаллизации алюминиевых сплавов, легированных скандием / В. В. Захаров // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2011. – N 9. – С. 12–18.
5. Патент США № 3619181, 09.11.1971. Willey Lowell A. Aluminum scandium alloy.
6. Zaki A. The Properties and Application of Scandium-Reinforced Aluminum / A. Zaki // JOM. – 2003. –V 55. – P 35-39.
7. Advanced aluminium alloys containing scandium. Structure and Properties / L.S.,Toropova Eskin D.G., M.L..Kharakterova, T.V. Dobatkina. – Amsterdam. OPA. 1998. – 188 p.
8. Колобнев Н. И. Алюминиево-литиевые сплавы со скандием / Н. И. ваКолобнев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2002. – №7 – С. 30-36.
9. Напалков В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В.И. Напалков, С.В. Махов – М.: МИСиС, 2002. – 376 с.
10. Recrystallization of Al-5,8Mg-Mn-Sc-Zr alloy / Y. Wang, Q. Pan, Y. Song, C. LI, Z. Li, Q. Chen, Z. Yin // Transactions of Nonferrous Metals Society of China – 2013. – V. 23. – №. 11.– P. 3235–3241.
11. Effects of Mg content on primary Mg_2Si phase in hypereutectic Al–Si alloys/ W. Zhang, Y. Xing, Z. Jia, X. Yang, Q. Liu, C. Zhu // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2014. – V. 24. – № 12.– P. 3866–3870.
12. Влияние условий кристаллизации на структуру модифицирующей лигатуры Al-Sc./ В.И. Никитин, Д.С. Кривопалов, К.В. Никитин, В.И. Напалков, С.В. Махов, А.А. Дуженко // Литейное производство. – 2014. – № 11. – С. 5-8.
13. Захаров В.В. Об экономии скандия при легировании им алюминиевых сплавов / В.В. Захаров, И.А. Фисенко // Технология легких сплавов. – 2013. –№ 4. – С. 52-60.

14. Мишин И.П. Особенности деформационного поведения ультрамелкозернистого алюминиевого сплава при комнатной температуре / И.П. Мишин // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – №: 6. – С.110.
15. Ryset J. Norwegian Scandium in aluminium alloys/ J. Ryset // International Materials Reviews. – 2005. – №50. –P. 19–44.
16. International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys [Электронный ресурс] / The Aluminum Association, Inc. – 2015. – Режим доступа: http://www.aluminum.org/sites/default/files/TEAL_1_OL_2015.pdf.
17. Lee J.A., Chen P.S. Aluminum-Scandium Alloys: Material Characterization, Friction Stir Welding, and Compatibility With Hydrogen Peroxide [Электронный ресурс] / Lee J.A. // MSFC Center Director's Discretionary Fund Final Report. —2004.– № 04–13. – Режим доступа: http://hydrogen-peroxide.us/chemical-mfg-storage/NASA-Aluminum_Scandium_Alloys-Compatibility_with_Hydrogen_Peroxide.pdf.
18. Илларионов Э.Н. Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике./ Э.Н. Илларионов, Н.И. Колобнев, П.З. Горбунов – Москва: Наука, 2001. – 192 с.
19. Филатов Ю. А. Алюминиевые сплавы системы Al – Mg – Sc для сварных и паяных конструкций / Ю.А. Филатов. // Цветные металлы. – 2014 .– №1.
20. Enhanced stress durability of nano resonators with scandium doped electrodes / R. Nüssla, T. Jewulab, C. Binningerb, R. Drozdb, W. Ruileb, D. Beckmeiera, T. Sulimaa, I. Eiselea, W. Hanscha // Materials Characterization. –2010. – V. 61. –№ 11. – P. 1054–1060.
21. Application of rare earth oxide in cathode materials / W. Jinshu, Y. Fan, C. Yuntao, L. Wei, Z. Meiling // Journal of Rare Earths.– 2011. –№ 13. – P. 383-389.
22. Патент РФ №2011109632/0, 14.03.2011. Зорина Т. М., Корочков Ю. А., Нищев К. Н., Сафроненков С. А., Беглов В. И. Материал эмиссионного покрытия катодов электронно-ионных приборов // Патент России №2462781. 2012.
23. Капустин В. Скандатные катоды СВЧ-приборов: достижения и перспективы / В. Капустин И. Ли // Электроника: Наука, Технология, Бизнес.–2015.– № 2 (142) .– С. 124-137.
24. Патент РФ 2010134735/28, 12.08.2010. Гарибин Е. А., Гусев П. Е., Демиденко А. А., Миронов И. А., Смирнов А. Н., Родный П. А., Селиверстов Д. М., Гаин С. Д., Кузнецов С. В., Осико В. В., Федоров П. П. Сцинтилляционный материал // Патент России №2436123. 2011.
25. Физико-Химические особенности «скандатных» катодных материалов / И.П. Ли , В.И. Капустин , Н.Е. Леденцова , А.Д. Силаев , В.С. Поляков , В.С. Петров , Ю.Ю. Лебединский, А.В. Заблоцкий // Наукоемкие технологии.– 2014.– Т. 15.– № 11 .– С. 40-49

26. Efficient photovoltage multiplication in carbon nanotubes/ L. Yang, S. Wang, Q. Zeng Zhiyong, Z. TianPei, Y. Peng // Nature photonics.– 2011.– V. 5.– P.672-676.

27 The properties of scandium and cerium stabilized zirconium thin films formed by e-beam technique/ D. Virbukas, G. Laukaitis, J. Dudonis, D. Milčius // Solid State Ionics.– 2011.– V. 188.– № 1.– P. 46–49.

28. Dostálová T. Lasers for Medical Applications Diagnostics, Therapy and Surgery / T. Dostálová, H. Jelínková // A volume in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials.– 2013.– P. 604–627.

29. A.M. Handbook of Solid-State Lasers Materials, Systems and Applications / D.G. Kochiev, A.M. Prokhorov, A.V. Lukashev, I.A. Hcherbakov, S.K. Vartapetov // A volume in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials.– 2013.– P. 572–597.

30. Maini A.K. Lasers and Optoelectronics: Fundamentals, Devices and Applications Wiley / A.K. Maini – Chichester: Wiley, 2013.– 615 p.

31. Влияние структурного несовершенства кристаллов ванадатов иттрия, гадолиния и смешанных ванадатов редкоземельных элементов на генерационные характеристики лазеров с полупроводниковой накачкой / Г.Ю. Орлова, В.И. Власов, Ю.Д. Заварцев, А.И. Загуменный, И.И. Калашникова, С.А. Кутовой, В.С. Наумов, А.А. Сироткин // Квантовая электроника.– 2012.– No3.– С.42.

32. Nouri. K. Lasers in Dermatology and Medicine / K. Nouri– London: Springer-Verlag, 2011.–611 p.

33.Convissar R. A. Principles and Practice of Laser Dentistry (Second Edition) / R. A. Convissar– New York: Elsevier, 2016.– P. 182-202.

34. Flax Hugh D. Soft and Hard Tissue Management Using Lasers in Esthetic Restoration / D. Flax Hugh // Dental Clinics of North America .– 2011.–V. 55.– № 2.– P. 383–402.

35. Амиров М.В., Гринин В.М. Воздействие лазера Er,Cr:YSGG на цемент корня зуба при лечении хронического пародонтита (результаты электронно-микроскопического исследования) / М.В. Амиров, В.М. Гринин // Стоматология .– 2012.–№1.– Р. 20-22.

36. The Effect of Erbium, Chromium:Yttrium-Scandium-Gallium-Garnet (Er,Cr:YSGG) / F. Eren, B. Altinok, F. Ertugral, I. Tanboga // Laser Therapy on Pain During Cavity Preparation in Paediatric Dental Patients: A Pilot Study OHDM. – 2013. – V. 12. – No. 2. – P. 80-84.

37. Строение и люминесцентные свойства наноструктурных твердых растворов Sc1-X $EuX(CH_3COO)_3$ / В. Н. Красильников / В. Н. Красильников, О. И. Гырдасов, И. В. Бакланова, Л. А. Переляева, Е. Ф. Жилина, Э. Г. Вовкотруб // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2012. – Т.48. – №2. – С. 102-106.

38. Экспериментальное и теоретическое исследование влияния природы заместителей на люминесцентные свойства замещенных 8-оксихинолиновых комплексов скандия./ А.Ф. Шестаков, М. А. Каткова, Н.С. Емельянова, Т.В. Балашова, В. А. Ильичев, А. Н. Конев, Д.М. Кузяев, М.А. Лопатин, М. Н. Бочкарев // Химия высоких энергий. -2010. – Т.44. – № 6. – С. 537–545.

39. Chena J. Syntheses, characterization and nonlinear optical properties of sodium–scandium carbonate $Na_5Sc(CO_3)_4{\cdot}2H_2O$ / J. Chena, M. Luob, N. Yeb // Solid State Sciences. – 2014. – V. 36. – P. 24–28.

40. Сироткин А. А Управление спектральными и временными параметрами лазеров на кристаллах ванадатов: автореф. дис... докт. физ-мат: 01.04.21 / Сироткин Анатолий Андреевич. – М., 2014. – 39 с.

41. Two-dimensional Sc_2C: A reversible and high-capacity hydrogen storage material predicted by first-principles calculations / Q. Hua, H. Wanga, Q. Wua, X. Yec, A. Zhoua, D. Suna, L. Wanga, B. Liua, J. Hed // International Journal of Hydrogen Energy.– 2014.– V. 39.–№ 20.– P. 10606–10612.

42. Lightweight hydrogen-storage material $Mg_{0.65}Sc_{0.35}D_2$ studied with 2H and 2H–{45Sc} MAS NMR exchange spectroscopy/ S. Srinivasan, P.C. Magusin // Solid State Nuclear Magnetic Resonance .– 2011.– V. 39.–№ 3–4.– P. 88–98.

43. Luoa X. Hydrogen storage properties of nano-structured $0.65MgH_2/0.35ScH_2$ / X. Luoa, D.M. Grant, G.S. Walker //International Journal of Hydrogen Energy.– 2013.– V. 38.–№ 1.– P.153–161.

44. The effect of Sc addition on the hydrogen storage capacity of Ti0.32Cr0.43V0.25 alloy / H. Kwon, J. Kim, S. Cho, J .Yoo, K. Roh, W. Kim // International Journal of Hydrogen Energy.– 2014.– V. 39.– № 20.– P. 10600–10605.

45. Scandium-doped $PrBaCo_2{-}xSc_xO_6{-}\delta$ oxides as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells/ X. Lia, X. Jianga, H. Xua, Q. Xua, L. Jiang, Y. Shia, Q. Zhanga // International Journal of Hydrogen Energy.– V. 38.– № 27.– P. 12035–12042.

46. Nanograined Sc-doped BaZrO3 as a proton conducting solid electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs)/ R. Cerveraa, Y. Oyamaa, S. Miyoshia, I. Oikawab, H. Takamurab, S. Yamaguchia // Solid State Ionics.– 2014.– V. 264 .– P. 1–6.

47. Investigation on thermal, electrical, and electrochemical properties of scandium-doped $Pr_{0.6}Sr_{0.4}(Co_{0.2}Fe_{0.8})(1{-}x)Sc_xO_3{-}\delta$ as cathode for IT-SOFC / Y. Yina, M. Xionga, N. Yanga, Z. Tonga, Y. Guo, Z. Maa, E. Sun, J. Yamanisb, B. Jingb //International Journal of Hydrogen Energy .– 2011 .– V. 36 .– № 6 .– P. 3989–3996.

48. Патент РФ 2008140065, 09, 10.10.2008. Алисова Э. А., Волощенко Г. Н., Пахомов В. П., Финогенов Н. Н. Топливный элемент с твердооксидным электролитом// Патент России № 2380795. 2010.

49. Кулешов Н.В. Разработка электрохимических систем с твердым полимерным электролитом/ Н.В. Кулешов, В.Н. Фатеев, С.А. Григорьев // Наукоемкие технологии .– 2004 .– №10.– С.85-89.

50. Зырянов В.В., Уваров Н.Ф., Улихин А.С. Механосинтез, структура и проводимость наноструктурированной керамики $Zr_{0.86}Sc_{0.12}Y_{0.02}O_{1.93}$ // Тезисы докладов всероссийской научной конф. с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе» . Черноголовка 16.05.2010-18.05.2010.

51. Thijssen, J . Solid Oxide Fuel Cells and Critical Materials: A Review of Implications [Электронный ресурс] / National Energy Technology Laboratory, In Sub-Contract to Leonardo Technologies, Inc. – 2011 – Режим доступа: http://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/fuel%20cells/Rare-Earth-Update-for-RFI-110523final.pdf

52. Лемешев Д.О., Макаров Н.А., Иконников К.И. Современные оптически прозрачные композиционные керамические материалы / Д.О. Лемешев, Н.А. Макаров, К.И. Иконников // Химическая технология. –2012. – № 5. – С. 46-48.

53. Патент РФ 2011106562/05, 22.02.2011. Лукин Е. С., Макаров Н. А., Попова Н. А., Лемешев Д. О. Прозрачный керамический материал и способ его получения / Патент России №2473514. 2011.

54. Прозрачная керамика на основе оксида иттрия с добавкой оксида скандия и оксида неодима / Н.А. Макаров, Д.О. Лемешев, Н.А. Попова, К.И. Иконников // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – № 7(100). – С. 22-26.

55. Radiolabeling of DOTATOC with the long-lived positron emitter 44Sc / M. Pruszyńskia, A. Majkowska-Pilipa, N.S. Loktionovab, E. Eppardb, F. Roeschb // Applied Radiation and Isotopes. – 2012. – V. 70. – № 6. – P. 974–979.

56 44Sc as an in vivo generator: Biological evaluation and PET images / S. Huclier-Markaia, C. Alliotb, J. Rousseaud, N. Chouind, M. Fanie, P. Bouziotisf, T. Mainaf, S. Barbetb // Nuclear Medicine and Biology . – 2014. – V. 41. – № 7. – P. 631.

57. Yiğita M. Nuclear model calculation for production of 18F, 22Na, 44,46Sc, 54Mn, 64Cu, 68Ga, 76Br and 90Y radionuclides used in medical applications / M. Yiğita, E. Telc // Annals of Nuclear Energy. – 2014. – V. 69. – P. 44–50.

58. Baum R.P. THERANOSTICS: From Molecular Imaging Using Ga-68 Labeled Tracers and PET/CT to Personalized Radionuclide Therapy - The Bad Berka Experience / R.P. Baum, H.R. Kulkarni // Theranostics. – 2012. – № 2(5) . – P. 437–447.

59. Simson R. S. Lighting Control: Technology and Applications / R. S. Simson– Waltham, Massachusetts: Focal Press, 2003. – 575 p.

60. Synthesis of new green-emitting KBa1−xScSi$_3$O$_9$:Eu$_{2+x}$ phosphors for white LEDs / T. Abea, S. W. Kima, T. Ishigakia, K. Uematsub, K. Todaa, M. Satob // Optical Materials. –2014. – V. 38. – P. 57–60.

61. Kobayashi, S. A novel classification of Lewis acids on the Basis of Activity and selectivity/ S. Kobayashi, T. Busujima, S. Nagayama // Chem. Eur. J. – 2000. – P. 3491.

62. Russell D.R. Structures and catalytic properties of triphenylphosphine oxide complexes of scandium and lanthanide triflates/. D.R. Russell, J. Fawcett, A.W.G. Platt // Polyhedron. – 2002. – V. 21. – № 3. – P. 287-293.

62. Highly Selective Hydrothiolation of Unsaturated Organosilicon Compounds Catalyzed by Scandium(III) Triflate / K. Kuciński, P. Pawluć, B. Marciniec, G. Hreczycho // Chemistry: A European Journal. – 2015. – V. 03. – P. 23.

64 Oelerich J. Alkylidene malonates and α,β-unsaturated α'-hydroxyketones as practical substrates for vinylogous Friedel-Crafts alkylations in water catalysed by scandium(iii) triflate/SDS. / J. Oelerich, G. Roelfes // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2015. – V. 02. – P.18.

65 Asymmetric Friedel–Crafts alkylation of activated benzenes with methyl (E)-2-oxo-4-aryl-3-butenoates catalyzed by [Pybox/Sc(OTf)$_3$] / G. Faita, M. Mella, M. Toscanini, G. Desimoni // Chemistry. – 2010. – V. 66. – № 16. – P. 3024–3029.

66. Allam B. Highly efficient one-pot synthesis of primary amides catalyzed by scandium(III) triflate under controlled MW / B. Allam, K. Singh // Tetrahedron Letters.– 2011.– V 52. – № 44. – P. 5851–5854.

67. Sc(OTf)$_3$/TsOH: a highly efficient catalytic system for the synthesis of 2,6-dioxabicyclo[3,2,1]octane derivatives / B.V. Subba Reddya, G. Narasimhulua, Y. Vikram Reddya, P.P. Chakravarthya, J.S. Yadava, B. Sridharb // Tetrahedron Letters.– 2012.– V. 53.– № 24.– P. 3100–3103.

68. Scandium(III) triflate catalyzed synthesis of primary homoallylic alcohols via carbonyl-ene reaction/ S. Sultana, S. Bondalapati, K. Indukuri, P. Gogoi, P. Saha, A. Saikia // Tetrahedron Letters.– 2013 .– V. 54.–№ 12.– P. 1576–1578.

69. $Sc(OTf)_3$-catalyzed sugar based tandem ene-Prins cyclization: a novel synthesis of hexahydro-2H-furo[3,2-b]pyranopyran scaffolds / B.V. Subba Reddy, A.V. Ganesh, A. Siva Krishna, G.G.K.S. Narayana Kumar, J.S. Yadav // Tetrahedron Letters..–2011.– V. 52.–№ 26.– P. 3342–3344.
70. Scandium(III) triflate mediated intramolecular ring expansion of aziridines: a direct access to 4-aryltetrahydroisoquinolines / T. Satyanarayana, N. Muthuraman, D. Naidu Vangapandu, S. Majumder // Tetrahedron Letters.– 2014.– V. 55.– № 50.– P. 6787–6790.
71. Савицкий С.Ю. Регулирование активности катализатора ароматизации попутного нефтяного газа / С.Ю. Савицкий //Современные проблемы науки и образования .– 2012.– №2 .– P. 435.
72. Савицкиий С. Ю. Определение кислотных свойств цеолитового катализатора промотированного оксидами скандия и галлия. /Савицкий С.Ю.// Альманах современной науки и образования.– 2012.– № 4.– P. 191-192.
73. Gambogi J. Mineral Commodity Summaries. Scandium [Электронный ресурс]/ United States Geological Survey.– 2015 – Режим доступа: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf
74. Рынок скандия надеется на стабилизацию. [Электронный ресурс] / metaltorg.ru.– 2015 – Режим доступа: http://www.metaltorg.ru/n/9A7885
75. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л.Н. Комиссарова – М.: УРСС, 2001. – 512 с.
76. Лавренюк В.Н. Скандий в бокситах и глинах / В.Н. Лавренюк, А.В. Стряпков, Е.Н. Коковин – Каменск-Уральский.: ГУП СО, 2004. – 291 с.
77. Orlandi P. et al. Scandiobabingtonit $Ca_2(Fe2+Mn)ScSi_5O_{14}(OH)$/ Orlandi P.// Am. Mineral. – V.83. –P. 1330.
78. Mandarino J.A. Pretulite $(Sc_{0,98}Y_{0,02})PO_4$/ J.A. Mandarino // Mineral Rec. – 1999. – V. 30. – № 2. – P. 158-159.
79. Беликова Г. И. К геохимии скандия и его полных структурных аналогов / Г. И. Беликова // Геологический сборник № 11. Информационные материалы, изд. Институт геологии Уфимского научного центра РАН, Уфа, 2014. – С. 6-18.
80. Усова Т.Ю. Новое в развитии минерально-сырьевой базы редких металлов / Усова Т.Ю. – М. РАН. ИМГРЭ. 1991. – 256 с.
81. Комиссарова Л.Н. Минерально-сырьевые источники скандия и технология его извлечения / Л.Н. Комиссарова, Борисенко Л.Ф. – М., ВИЭМС, 1989. – С. 59.
82. Григорьев Н.А. Распределение скандия в верхней части континентальной коры / Н.А. Григорьев // Литосфера. – 2011. – № 1. – С. 115–125.

83. Борисенко Л.Ф. Скандий. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 1: Геохимия редких элементов / Л.Ф. Борисенко– М.: Наука, 1964. –С. 162–192.

84. Обзор рынка скандия в СНГ. – М.:Инфомайн. – 2014. – 68 с

85. Перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства скандия в России и других странах СНГ / Л.З. Быховский, В.В. Архангельская, Л.П. Тигунов, С.И. Ануфриева // Минеральные ресурсы России Экономика и управление. – 2007. – № 5. – С. 16-27.

86. Самсонов Н.Ю. Томтор: геология, технологии, экономика / Н.Ю. Самсонов, И.Н. Семягин // ЭКО. – 2014. – No1. – С. 33-41.

87. Гусев А.И. Некоторые аспекты геохимии минералов Кумирского скандий-уран-редкоземельного месторождения горного Алтая / А.И. Гусев, Н.И. Гусев // Успехи современного естествознания. – 2014. – №12. – С. 560–565.

88. Арбузов С.И. Природа аномальных концентрация скандия в углях / С.И. Арбузов // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С.56-64.

89. Федоров Ю.Н. Редкие и рассеянные элементы в сырых нефтях Даниловского и Кечимовского нефтегазовых месторождений Ханты- Мансийского автономного округа Тюменской области / Ю.Н Федоров, Ю.Л. Ронкин, А.В. Маслов // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: Матер. IX межрег. науч.-практ. конф. Уфа, 19–22 нояб., 2012. – Уфа: ДизайнПресс, 2013. – С. 102–104

90. Фаворская Л.В. Химическая технология скандия / Л.В. Фаворская– Алма-Ата: Каз ИМС, 1969. – С. 143.

91. Лаверов Н.П. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Н.П. Лаверов, И.Г. Абдульманов, К.Г. Бровин и др. – М.: Издательство Академии горных наук, 1998. – С. 446.

92. Коршунов Б.Г. Скандий / Б.Г. Коршунов, А.М. Резник, С.А. Семенов. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.

93. Водолазов Л.И. Попутное получение цветных и редких металлов при переработке урановых руд. / Л.И. Водолазов, В.В. Шаталов // Металлы. – 2004. – №6. – С. 7-17.

94. Scandium. Its Occurrence, Physics, Metallurgy, Biology and Technology / C.T. Horovitz, K.A. Gschneidner, G.A. Melson, D.H. Youngblood, H.H. Schock. – New York: Academic Press, 1975. – 598 p.

95. Wang W. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review / W. Wang, Y. Pranolo, C. Cheng // Hydrometallurgy. – 2011. – № 108. – P. 100–108.

96. Lenczowski B. Scandium – A Carrent Review of its Deposits, Reserves, Production, and Technical Use. / B. Lenczowski, R. Wiesheu // Erzmetall. – 1997. – V. 50. – № 10. – P. 631-639.

97. Коровин В.Ю., Погорелов Ю.Н., Чикоданов А.Н., Комаров А.Б. Экстракция скандия твердым (ТВЭКС-ТБФ) из отходов титаномагниевого производства. / В.Ю. Коровин, Ю.Н. Погорелов, А.Н. Чикоданов, А.Б. Комаров // ЖПХ. – 1996. – Т 66. – № 8. – С. 1744-1750.

98. Mao J.Z. Scandium extraction from Panzhihua titanium tailin / J.Z. Mao, J.Q. Fan, Z.H. Yu // Min. Metall. Eng. – 1996. – 16 (4) . – C. 48–52.

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

100. Романова А.Д., Фаворская Л.В., Пономарев В.Д. // АН Каз. ССР. - Сер. техн. и хим. наук. – 1964. –№ 3. – С.49-53.

101. Кудрявский Ю.П. Избирательное извлечение скандия из отходовпроизводства титана / Ю.П. Кудрявский, В.В. Стрелков, Н.Н. Чижов // Химия, технология, промышленная экология неорганических соединений. – 1998. – № 1. – С.115-116.

102. Кудрявский Ю.П. Концентрирование скандия из отходов титанового производства / Ю.П. Кудрявский, Е.А. Казанцев // Цветные металлы. – 1999. – № 1. – С.60-65.

103. Патент США US5049363. Recovery of scandium, yttrium and lanthanides from titanium ore. Feuling, R.J., 1991.

104. Быченков Д.В. Экстракция скандия N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-3-гидроксиэтиламином // Быченков Д.В., Резник А.М., Семенов С.А. / Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: Материалы научной конференции. Ч.1. – Апатиты: КНЦ РАН, 2008. – С.51-54.

105. Патент РФ С22В59/00, 27.05.2003. Способ отделения скандия от титана . Л.А.Гладикова, С.А. Семенов, А.М.Резник/ Патент России №2205242, 2001.

106. Кудрявский Ю.П. Технология получения товарного оксида скандия из скандиевых концентратов // Ю.П. Кудрявский/ Цв. Металлы. – 1998. – №1. – С.30-36.

107. Патент РФ 22 В 59/00, 20.11.95. Способ получения скандий содержащих концентратов. Кудрявский Ю.П. и др. / Патент России №2048564 ,1995. Бюл. №32.

108. Соколова Ю.В., Коряков В.Б./ Сорбционное извлечение скандия из солевых расплавов производства тетрахлорида титана/ Тез. Докл. «Проблемы комплексного использования руд». Санкт-Петербург. – 1994. – С. 258.

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

110. Соколова Ю.В. Экстракционное концентрирования скандия(III) с получением фторидного концентрата / Ю.В. Соколова, В.Б. Коряков, П.Г. Перьков // Изв. ВУЗов. Цв. Металлургия. – 2004. – №4. – С. 30-36.

111. 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: Материалы научной конференции. – Санкт-Петербург. –2013. – 501 с.

112. Патент РФ 5044508/02. Зайнетдинов К.И., Андросов В.А., Киригин Д.Ф. и др. Способ извлечения скандия из гидратных осадков / Патент России № 2048565. 1995. Бюл. №32.

113. Фаворская Л.В., Преснецова В.А. Технологическая оценка минерального сырья /Фаворская Л. В. – Алма-Ата: Каз. ИМС, 1981. – С. 90-100

114.Li, D.Q., Wang, C. Solvent extraction of scandium(III) by Cyanex 923 and Cyanex 925/ D.Q Li, C. Wang // Hydrometallurgy. – 1998. – V. 48. – P. 301–312.

115. Смирнов Д.И. Сорбционное выщелачивание скандия из красных шламов / Д.И. Смирнов, Т.В. Молчанов, Л.И. Водолазов // Цв. Металлы. – 1995. – №10. – С. 44–46.

116. Smirnov, D.I. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production / D.I. Smirnov, T.V. Molchanova // Hydrometallurgy – 1997. – Vol.45. –№ 3. – P. 249–259.

117. Патент РФ 2001104250/02, 13.02.2001. Кудрявский Ю.П.; Анашкин В.С.; Казанцев В.П.; Трапезников Ю.Ф.; Смирнов А.Л.; Стрелков В.В. Способ переработки скандийсодержащих растворов // Патент России 2196184. 2004.

118. Ochsenkuhn-Petropulu, M. Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method / M. Ochsenkuhn-Petropulu, Th. Lyberopulu, G. Parissakis // Anal. Chim. Acta. – 1995. –V. 315. – P. 231–237.

119. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching/ M. Ochsenkuhn-Petropulu, Th. Lyberopulu, K.M. Ochsenkuhn, G. Parissakis // Anal. Chim. Acta. – 1996. –V. 319. – P. 249–254.

120 Кислотное вскрытие красного шлама продуктами микробного происхождения с извлечением скандия / Р.Т. Хайрулина, Т.В. Молчанов, В.И. Захарова, Г.И. Каравайко // Цв. металлы. – 2005. – №11. – С. 67-70.

121. Патент РФ 24. 06.2003. Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Пасечник Л.А. и др. Способ получения оксида скандия из красного шлама // Патент России №2247788. 2005.

122. Пасечник Л.А., Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. / Тез. докл. X межд. науч.-тех. конф. «Наукоемкие химические технологии – 2004» Волгоград: РПК «Политехник» . – 2004. –С. 383.

123. 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.

124. Водолазов Л.И. Попутное получение цветных и редких металлов при переработке урановых руд. / Л.И. Водолазов, В.В. Шаталов / Металлы. – 2004. – №6. – С. 7–17.

125. Соколова Ю.В. Экстракционное концентрирования скандия(III) с получением фторидного концентрата / Ю.В. Соколова, В.Б. Коряков, П.Г. Перьков // Изв. ВУЗов. Цв. Металлургия. – 2004. – №4. – С. 30-36.

126. Соколова Ю.В., Коряков В.Б., Перьков П.Г. Безродный С.А. Способ получения фторидного скандиевого продукта. Пат. РФ. №2083710 от 10.07.97 г.

127. Соколова Ю.В. Сорбционное концентрирование Sc(III) при переработке силикатно-карбонатной руды / Ю.В. Соколова, В.Б. Коряков // Изв. ВУЗов. Цв металлургия. – 2004. – №5. – С. 14–18.

128.Способ получения из растворов или пульп фторидного скандиевого продукта. Пат. РФ. №2037548 от 19.06.05 г

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

130. Нестеров Ю.В. Сырьевая база атомной промышленности. События, люди, достижения / Ю.В. Нестеров, Н.П. Петрухин. – М.: ООО «ПАИС-Т» . – 2015. – 288 с.

131.Шокобаев. Разработка технологий комплексной переработки руд экзогенных месторождений урана с попутным извлечением рения, скандия и редкоземельных металлов: дис… д-ра философии (PhD): 6D070900 /Шокобаев Нурлан Маратович. – Казахстан, Алматы., 2015. – 111 с.

132. Zhong, X. Technology of extracting scandium oxide by primary amine / X. Zhong, // Rare Met. – 2002. – V. 26. – P. 527–529.

133. 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.

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

135. Как извлечь редкоземельные металлы из техногенных растворов урановой промышленности / И.О. Аймбетова, А.М. Устимов, Ж.К. Бахов, А.Е. Сейсенбаев, А.К. Тулекбаева // Редкие земли. – 2014. – № 3. – С. 126-131.

136. Резник А.М. Распределение скандия при переработке цирконовых концентратов по известково-хлоридной технологии / А.М. Резник, С.А. Семенов, Л.Д. Юрченко // Цв. металлургия. Бюл. НТО. – 1978. – №24. – С. 20–21.

137. Семенов С.А. Извлечение скандия из отходов переработки цирконовых концентратов экстракцией трибутилфосфатом / С.А. Семенов, Н.И. Гаврилов, А.М. Резник // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. – № 4. – С. 42–46.

138. Разработка и опытно-промышленные испытания технологии извлечения РЗЭ из жидких отходов производства диоксида циркония: Отчет о НИР. / М. МИСиС, 1988. – 143 с.

139. Соколова Ю.В. Некоторые закономерности извлечения Sc(III) фосфорсодержащими ионитами/ Соколова Ю.В. // Журнал прикладной химии – 2006 – Т.79 – Вып. 4 – С. 583–588.

140. Клюшников М.И. Разработка технологии комплексной переработки отходов ММС титаномагнетитов Качканарского ГОКа / Э.С. Лапин // Техноген-98: Тез. докл. науч.-техн. конф. по переработке техногенных образований. – Екатеринбург, 1998. – С.37.

141. Извлечение скандия из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК+СУЛЬФАТ МТОА(ТОА)/ Д.О. Варламова, Х. Пьей, М. Маунг Аунг, Ч. Сьва, А.В. Бояринцев, С.И. Степанов // Успехи в химии и химической технологии. – Том XXVII. – 2013. – No 6.

142.Патент России № 2448176. Башлыкова Т. В., Живаева А. Б., Гетман С. В., Аширбаева Е. А., Гусаков М. С. Способ извлечения скандия из пироксенитового сырья. 20.04.2012

143. Золы природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов / Л. Пашкова, С.В. Сайкова, В.И. Кузьмина, М.В. Пантелеева, А.Н. Кокорина, Е.В. Линок // Journal of Siberian Federal University Engineering & Technologies. – 2012 – № 5 . – С. 520–530.

144. Выщелачивание редкоземельных металлов из зол уноса тепловых электростанций / Б. С. Ксенофонтов, А. С. Козодаев, Р. А. Таранов, М. С. Виноградов, И. А. Буторова, Е. В. Сеник, А. А. Воропаева // Экология и промышленность России. – 2015. – Т. 19. – № 4. – С. 2-3.

145. Соколова Ю.В., / Ю.В. Соколова, Р.Н. Черепанин // Журнал прикладной химии. – 2006. – Вып. 4. – С. 583–588.

146. Ю. В. Соколова. Концентрирование скандия при переработке возгона производства алюминиево-скандиевой лигатуры / Ю. В. Соколова, К. Ю. Пироженко, С. В. Махов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2014. – № 6. – С. 12-16.

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

148. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии / Г.М. Вольдман. – М: Металлургия. – 1982. – 376 с.

149. Стрелко В.В. Химия в защите окружающей среды / В.В. Стрелко. – Киев: Наукова Думка, 1982. – 179 с.

150. Стрелко В.В. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / В.В. Стрелко. – Киев: Наукова Думка, 2008. – 303 с.

151. Шелехов Е.В. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова / МиТОМ. – 2000. – № 8. – С. 16–19.

152. Commerical computer software developed by Bruker [Электронный ресурс] / Diracplus TOPAS.– 2011.– Режим доступа: http://www.bruker-axs.com/topas.html.

153. Glazkov V.P. Superpositional manydetector systems and neutron diffraction of microsamples / V.P. Glazkov, I.V. Naumov, S.Sh. Shilshtein // Nucl. Instr. Meth. – 1988. – № A264. – P. 367.

154. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов / Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н.Л. Полянская. – М.: Химия. – 1976. – 208 с.

155. Тураев Н.С. Химия и технология урана: Учебное пособие для вузов / Н.С. Тураев, И.И. Жерин – М. ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. – 407 с.

156. Кинетика и динамика сорбционных процессов на примере производственных растворов Хиагдинского уранового месторождения // К.Р. Горцунова, В.Н. Рычков, А.Л. Смирнов, С.Ю. Скрипченко, В.В. Головко, А.А. Соловьев, А.А. Дементьев / Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – №. 5. – С. 847-857.

157. Рычков В.Н. Сорбция ионов РЗМ ионитами различных классов из растворов подземного выщелачивания урана / Рычков В.Н., Смирнов В.Я., Кириллов Е.В // Материалы науч. конф. 1-ая Всероссийская научно-практическая конференция «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ». – Москва. – 2011.

158. Сальникова Е.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов / Е. В. Сальникова, М. Л. Мурсалимова, А. В. Стряпков А.В. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.

159. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и Иттрия / Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин. – М.: "Наука". – 1966. – 381 с.

160. Стрелко В.В. Химия в защите окружающей среды / В.В. Стрелко. – Киев: Наукова Думка, 1982. – 179 с.

161. V. V. Strelko New sol–gel processes in the synthesis of inorganic sorbents and ion exchangers based on nanoporous oxides and phosphates of polyvalent metals / V. V. Strelko // J. of Sol-Gel Science and Technology. – 2013. – Vol. – 68. – Issue 3. – P. 438-442.

162. Закутевский О.И., Псарева Т.С., Стрелко В.В., Журавлев И.З., Хан В.Е. Сорбенты для аккумулирования и поглощения радионуклидов и урана из водных растворов// Химия, физика и технология поверхности.– 2012. – № 2. – С. 199-205.

163. Маслова М. В. Влияние химического модифицирования на структуру и сорбционные свойства фосфатов титана / М. В. Маслова, Л. Г. Герасимова // Журнал прикладной химии. - 2011. - Т. 84, вып. 1. - С. 3-9.

164. Кислотно-основные и сорбционные свойства аморфного фосфата титана/ В.М. Маслова, А.С. Чугунов, Л.Г. Герасимова, Н.В. Коновалова //Радиохимия. – 2013. – № 4. – С. 323–328.

165. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю.Ю. Лурье– М.: Химия, 1989. – 448 С.

166. Purolite S957 Monophosphonic Chelating Resin [Электронный ресурс] / PUROLITE – 2015.– Режим доступа: http://www.purolite.com/default.aspx?RelID=619481&issearch=purolite

167 LEWATIT TP260 [Электронный ресурс] / LANXESS – 2007-2016.– Режим доступа: http://lanxess.cn/en/china-industries-and-products/china-industries/chn-water-treatment/chn-lewatit-monoplus-tp-260/

168. Лукиша Т.В. Исследование кинетики сорбции ионов скандия из солянокислых растворов хелатной смолой Purolite S-957 / Т.В. Лукиша, Л.Н. Адеева, Л.Н. Борбат // Омский научный вестник. – 2011. – №3. – С.312–314.

169. Соколова Ю.В. Сорбционный метод очистки хлорида скандия(III) от примеси циркония (IV) / Ю.В. Соколова // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып.3. – С. 406–408.

170. Сорбция скандия иммобилизованными микродисперсными формами фосфорсодержащих ионитов. / Ю.В. Соколова, Г.М. Курдюмов, А.В. Смирнов, М.С. Межиров // Журн. прикл. химии. – 1991. – № 8. – С. 1766-1768.

171. Грачек В.И. Синтез и сорбционные свойства новых волокнистых азотфосфорсодержащих ионитов/ В. И. Грачек, А. А. Шункевич, Р.В. Марцынкевич // Журнал прикладной химии. – 2011. – №. 8. – С.1270–1275.

172 Inamuddin Luqman M. (Eds.) Ion Exchange Technology I: Theory and Materials / M. Inamuddin Luqman / Springer. – London.– 2012.– P. 550.

173. Liu R.X., Zhang B.W., Tang H.X. // Reac. a. Funct. Polym. – 1999. – V. 39. – P. 71-81.

174. Углянская В.А. ИК-спектроскопия ионообменных материал / В.А. Углянская, Г.А. Чикин // Воронеж: Воронеж. ин-т, 1989. – 205 с.

175. Ласкорин Б.Н. Синтез и свойства ионообменных материалов/ Б.Н. Ласкорин, Н.А. Федоров, И.А. Лонгвиненко / М. Наука. – 1968. – С. 180.

176. Menil F. Systematic trends of ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X (- Fe) (where X is O or F and T element with a formal positive charge) / F. Menil // J. Phys. and Chem. Solids. – 1985. – V. 46. – № 7. – P. – 763–789.

177. Бенкрофт Г. Применение эффекта Мессбауэра к минералогии силикатов. Силикаты железа с известной структурой / Г. Бенкрофт, Р. Меддок, Р. Барнс // Физика минералов. – М., Мир, 1971. – С. 179–204.

178. Гольданский В.И. Химические применения мессбауэровской спектроскопии // В.И. Гольданский. – М. Изд. Мир. – 1970. – 503 с.

179. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах / В.С. Шпинель. – М. Изд. Наука. – 1969. – 407 с.

180. Кокотов Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник / Л. Химия. – 1970. – 336 с.

181. Influence of thermal treatment on porosity formation on carbon fiber from textile PAN / Marcuzzo J. S./ J. S. Marcuzzo, C. Otani, H. A. Polidoro, S. Otani // Materials Research. – 2012. – V.16. – №.1. – P. 137–144.

182. Иванов-Эмин Б. Н. Исследование взаимодействия солей скандия с фторидом аммония / Б. Н. Иванов-Эмин, Т. Н. Сусанина, Л. А. Огородникова / Журн. неорг. химии. – 1966. – Т. 11. – №. 3. – С. 504–509.

183 Иванов-Эмин Б. Н. Исследование фторскандиатов аммония / Б. Н. Иванов-Эмин, Т. Н. Сусанина, А. И. Ежов // Журн. неорг. химии. – 1967. – Т. 12. – №. 1. – С. 23–29.

184. Hajek B. Weitere Erkenntnisse uber das Scandiumdiphosphat / B. Hajek // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. – 1963. – Bd. 3. – S. 194–195.

185. Champarnaud-Mesjard J., Frit B. Les systemes MF-ScF_3 (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4) / J. Champarnaud-Mesjard, B. Frit //Journal of the Less-Common Metals. – 1991. – Vol. 167. – P. 319–327.

186. Михайлов М. А. Термогравиметрическое исследование аммонийных комплексных фторидов скандия и иттрия / М. А. Михайлов, Д. Г. Эпов, В. И. Сергиенко, Э. Г. Раков, Г. П. Щетинина // Журн. неорг. химии. – 1973. – Т. 18. – Вып. 6. – С. 1508–1512.

187. Stephens N. F.Hydrothermal scandium fluoride chemistry: syntheses and crystal structures of $[C_2N_2H_{10}][ScF_5]$,

$[NH_4]_2[Sc_3F_{11}]$ and $[H_3O][C_6N_2H_{16}][ScF_6].H_2O$ / N. F. Stephens, P. Lightfoot // Solid State Sceinces. 2006. – Vol. 8. – P. 197–202.

188. Bode H. Strukturen der Hexafluorometallate (III) / H. Bode, E. Voss // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. – 1957. – Bd. 290. – S. 1–16.

189. Boehmer N., Meyer G. Die Einwirkung von Ammoniumfluorid auf Scandium: Synthese und Kristallstrukturen von $(NH_4)_3[ScF_6]$ und $[Cu(NH_3)_4]_3[ScF_6]_2$ / N. Boehmer, G. Meyer // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. – 2001. – Bd. 627. – S. 1248–1252.

190. Черепанин Р.Н. Использование соединений алюминия для очистки раствора гидродифторида аммония от примеси алюминия // Черепанин Р.Н., Соколова Ю.В./ Тезисы докл. 2 межд. науч.-практич. конф. «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы». – М.: МИСиС. – 2006. – С. 247-248.

191.Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси» (ИФОХ НАН Беларуси) [Электронный ресурс] / ИФОХ НАН Беларуси.– 2014.– Режим доступа: http://ifoch.by/research/mater.html.

Приложение А

Заявка на патент «Способ получения волокнистого сорбента для извлечения скандия»

Форма № 94 ИЗ, ПМ, ПО-2011

Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение

«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993 Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПОСТУПЛЕНИИ ЗАЯВКИ

27.10.2015	070618	2015145868
Дата поступления	*Входящий №*	*Регистрационный №*

ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ документов заявки
27 ОКТ 2015
ФИПС ОТДМ17

(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №

ВХОДЯЩИЙ №

(85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу

☐ (86)
(регистрационный номер международной заявки и дата международной подачи, установленные получающим ведомством)

☐ (87)
(номер и дата международной публикации международной заявки)

АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ *(полный почтовый адрес, имя или наименование адресата)*
119049, Москва, ГСП-1, В-49, Ленинский проспект д.4, МИСиС
Отдел защиты интеллектуальной собственности

Телефон: (495) 955-00-39 Телекс: Факс: (495) 955-00-39
АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ *(заполняется при подаче заявки на секретное изобретение)*

З А Я В Л Е Н И Е
о выдаче патента Российской Федерации на изобретение

В Федеральную службу по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам
Бережковская наб., 30, корп.1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993

(54) **НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**
Способ получения волокнистого сорбента для извлечения скандия

(71) **ЗАЯВИТЕЛЬ** *(Указывается полное имя или наименование (согласно учредительному документу), место жительства или место нахождения, включая название страны и полный почтовый адрес)*

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», RU
Российская Федерация, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4

Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», BY
Республика Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13

ОГРН
1027739439749

КОД страны по стандарту **ВОИС ST. 3** *(если он установлен)*
RU

Указанное лицо является
☐ государственным заказчиком ☐ муниципальным заказчиком,
исполнитель работ_____
(указать наименование)
☐ исполнителем работ по ☐ государственному ☐ муниципальному контракту,
заказчик работ
(указать наименование)
Контракт от _____ № __

(74) **ПРЕДСТАВИТЕЛЬ(И) ЗАЯВИТЕЛЯ**
Указанное(ые) ниже лицо(а) назначено(назначены) заявителем(заявителями) для ведения дел по полученно патента от его(их) имени в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам

Является
☐ Патентным(и) поверенным(и)
☐ Иным представителем
Телефон:

Факс:
E-mail:

Срок представительства
(заполняется в случае назначения иного представителя без представления доверенности)

Регистрационный (е) номер (а) патентного(ых) поверенного(ых)

Бланк заявления ИЗ лист 1

Количество листов	23	Фамилия лица, принявшего документы
Количество документов, подтверждающих уплату пошлины	1	Киселева Е.А.
Количество изображений	0	

Приложение Б

Акт испытаний способа получения скандия по разработанной технологии на предприятии «Филиал «ООО Интермикс Мет».

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ООО «Интермикс Мет»
_____ А.В. Жмыхов
«____» _____ 2016 г.

Акт

о проведении стендовых испытаний сорбционной технологии извлечения скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана

Комиссия в составе:
Председатель: генеральный директор филиала «ООО Интермикс Мет» Казначеев Д.В.
От «ООО Интермикс Мет»:
заместитель генерального директора филиала «ООО Интермикс Мет» по производству Коряков В.Б.
От НИТУ МИСиС:
Ведущий научный сотрудник Соколова Ю.В.
Аспирант Пироженко К.Ю.,
составили настоящий акт в том, что в период с 07.09.2015 по 13.02.2016 г. на предприятии «ООО Интермикс Мет» проведены стендовые испытания сорбционной технологии извлечения скандия из сернокислых возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана, которые включали - сорбционное извлечение скандия на волокнистом ионите ФИБАН Р-1-3 из фильтрата сорбции урана, промывку насыщенного ионита 2М раствором серной кислоты, и десорбцию скандия 1М раствором бифторида аммония.

Насыщение сорбента массой 5 кг проведено в динамических условиях из сернокислого возвратного фильтрата сорбции урана одного из предприятий АО «Атомредметзолото» состава, мг/л: Sc – 1,2 мг/л, Y – 9 мг/л , U – 2 мг/л, Th – 1 мг/л, Fe – 0,8 г/л , Ti – 0,25 г/л, pH - 1,7. Использовали колонку из полипропилена диаметром 185 мм, высотой 1500 мм, высота слоя ионита 1240 мм, отношение высоты слоя ионита к

диаметру составляло H/D = 6,7, плотность набивки сорбента равнялась 150 г/дм^3. Скорость пропускания раствора через колонку с сорбентом составляла 5 Vуд/ч. Было пропущено 4,9 м^3 возвратного раствора подземного выщелачивания урана. Полная динамическая обменная емкость ионита ФИБАН Р 1-3 в этих условиях составила, Sc – 760 мг/кг, Y – 70 мг/кг , Fe – 0,62 г/кг , Al – 1,2 г/кг, Ti – 1,6 г/кг, U - 0,27 г/кг, Th – 0,14 г/кг.

Насыщенный ионит промывали 2М раствором H_2SO_4 для отделения примесей, затем водой для отделения кислого промывного раствора, после чего проводили десорбцию скандия 1М раствором бифторида аммония. Скорость пропускания промывного раствора, воды, десорбирующего раствора через колонку с сорбентом составляла 1 Vуд/ч, время промывки кислым раствором – 3 часа, промывки водой – 3 час, время десорбции – 2 час. Степень извлечения скандия в десорбат составила 97 %. Торийсодержащий осадок примесей отделяли от десорбата фильтрованием. Из раствора десорбата введением фторида натрия при перемешивании получено 41,2 г осадка комплексного фторида скандия с содержанием скандия 9,1 %, железа – 12,0 %, титана – 4,6 %, урана – 0,012 %, тория < 0,005 %.

Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности использования ионита ФИБАН Р-1-3 с десорбцией скандия раствором бифторида аммония для извлечения скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана.

Председатель комиссии Казначеев Д.В.

Члены комиссии Коряков В.Б.

От НИТУ МИСиС:

Ведущий научный сотрудник Соколова Ю.В.

Аспирант Пироженко К.Ю.