

На правах рукописи

Пьяе Пьо Аунг

**Сорбция скандия из сернокислых
растворов экстрагентосодержащими
материалами**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2019

Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Трошкина Ирина Дмитриевна, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Блохин Александр Андреевич, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

кандидат технических наук
Соловьев Алексей Александрович, начальник лаборатории гидрометаллургических технологий Акционерного общества «Ведущий проектно-изыскательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии» (АО «ВНИПИпромтехнологии»)

Ведущая организация: Акционерное общество «Научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ»

Защита состоится «13» июня 2019 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1) в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и на официальном сайте <http://diss.muctr.ru/author/292/>.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.09, кандидат технических наук

Растунова И.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационной работы. В последние годы развитие наукоемких инновационных технологий связано с получением и применением редкоземельных элементов. Среди этих элементов скандий, стратегический материал, отличается наименьшая атомная масса, что обуславливает его применение в легких алюминиевых сплавах для авиационной и судостроительных отраслей, а также при изготовлении спортивных изделий повышенной прочности. По прогнозам производство скандия в России должно увеличиться за 10 лет на ~50 %.

Скандий – рассеянный элемент, извлекаемый в виде побочного продукта при переработке бокситов, ильменитов, касситеритов, цирконов. К источникам скандия относятся полиметалльные урановые руды, переработку которых производят методом скважинного подземного сернокислотного выщелачивания. Образующиеся при этом продуктивные растворы отличаются низким содержанием скандия. Переработку таких растворов целесообразно осуществлять сорбционным методом. Однако производство наиболее селективных по скандию фосфорсодержащих амфолитов в России в настоящее время отсутствует.

Жидкостная экстракция – один из устоявшихся гидрометаллургических методов концентрирования скандия и очистки растворов выщелачивания скандийсодержащего сырья. Для проведения процесса широко используются фосфорорганические экстрагенты катионного и нейтрального типов. Однако недостатки экстракции, такие как сложность разделения фаз в присутствии взвесей, использование летучих растворителей, не всегда могут быть преодолены. Процессы экстракции отличаются пожароопасностью, что требует дополнительных технических средств хранения и контроля.

Значительной селективностью и высокими кинетическими характеристиками при извлечении элементов обладают импрегнаты и ТВЭКСы – материалы с подвижной фазой экстрагентов, которые сочетают в себе свойства экстрагентов и сорбентов. В связи с этим получение новых материалов такого типа, изучение их свойств, направленных на улучшение сорбционных показателей, применительно к извлечению и концентрированию скандия, актуально.

Цель диссертационной работы – получение сорбционных характеристик импрегнатов и ТВЭКСов на основе фосфорорганических экстрагентов при извлечении скандия из сернокислых растворов.

В работе решались следующие задачи:

- изучение сорбции скандия из сернокислых растворов импрегнатами на основе свёрнутого полистирола, содержащих фосфорорганические кислоты –

ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК) и этилгексилфосфорную кислоту (ЭГФК) с получением равновесных, кинетических и динамических характеристик;

- изучение сорбции скандия импрегнатами, содержащими фосфиноксид разнорадикальный (ФОР) на основе сверхсшитого полистирола и активированных углей, полученных термообработкой растительного сырья, с получением равновесных и кинетических характеристик;
- изучение сорбции скандия ТВЭКСами на основе ФОР и смесей его с Д2ЭГФК с получением равновесных и кинетических характеристик;
- апробация выбранного в работе импрегната для извлечения скандия из реальных растворов подземного выщелачивания уранового сырья.

Научная новизна диссертационной работы

- Определены равновесные и кинетические характеристики сорбции скандия сверхсшитыми полистирольными импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК из сернокислых и слабокислых сульфатно-хлоридных растворов и И-ФОР из азотнокислых растворов.
- Установлено, что сорбция скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК, И-ЭГФК и И-ФОР протекает в диффузионной области. Порядок эффективных коэффициентов диффузии скандия в импрегнатах составляет 10^{-12} м²/с. Кинетические данные с высокой степенью корреляции описываются моделью псевдо-второго порядка.
- Методом ИК спектроскопии установлено, что сорбция скандия из слабокислых сульфатных растворов импрегнатами, содержащими ди-2-этилгексилфосфорную кислоту, происходит по механизму катионного обмена.

Практическая ценность

- Определены режимы сорбционного извлечения скандия из сернокислых растворов импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК.
- Показана возможность попутного извлечения скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК из модельных по концентрации скандия реальных растворов скважинного подземного выщелачивания рений-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения (Русская платформа). Степень сорбции скандия за один контакт составила 91,8 %.
- Выданы рекомендации по использованию импрегната, содержащего фосфиноксид разнорадикальный, для очистки черного концентрата скандия.

Положения, выносимые на защиту:

1. Сорбционные характеристики сверхсшитых полистирольных импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК при извлечении скандия из сернокислых и слабокислых сульфатно-хлоридных растворов и И-ФОР – из азотнокислых растворов.

2. Сорбционные характеристики ТВЭКСов на основе фосфинооксида разнорадикального и смесей его с Д2ЭГФК при извлечении скандия из серноокислых сульфатно-хлоридных растворов.

3. Результаты апробации сорбции скандия сверхсшитым полистирольным импрегнатом И-Д2ЭГФК из модельных по концентрации скандия реальных растворов скважинного подземного выщелачивания рений-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на научно-практической конференции «Образование и наука для устойчивого развития» (Москва, 2016), Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», «МКХТ-2017», «МКХТ-2018» (Москва, 2016, 2017, 2018), III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы адсорбции (к 115-летию со дня рождения М.М. Дубинина)» (Москва, 2016), II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плёт, 2017), 4 Китайско-японском академическом симпозиуме по ядерно-топливному циклу (Ланджоу, Китай, 2017), XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017), Международной научно-практической конференции «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование» (Санкт-Петербург, 2018), Международной конференции «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ, посвященной 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина» (Москва, 2018).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 2 статьи в журналах, включенных в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора состоит в проведении экспериментальной работы, обработке полученных данных, обсуждении и обобщении результатов экспериментов. Все эксперименты и расчеты выполнены непосредственно автором.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 135 страницах машинописного текста, включает введение, литературный обзор, 6 глав, в которых представлены основные результаты работы и их обсуждение, выводы, список литературных источников. Работа содержит 63 рисунка и 32 таблицы. Список литературных источников включает 155 наименований.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории стереохимии сорбционных процессов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН зав. лаборатории Даванкову В.А., в.н.с. Цюрупа М.П., с.н.с. Давидовичу Ю.А. за консультации и помощь в получении образцов импрегнатов на основе сверхсшитого полистирола, а также сотруднику АО ВНИИХТ Балановскому Н.В. за консультации и предоставленные для работы образцы ТВЭКСов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В **литературном обзоре (глава 1)** представлен анализ литературных данных, отражающих современное состояние работ по извлечению скандия при комплексной переработке минерального урансодержащего сырья. Обобщены сведения по сорбционным методам выделения и концентрирования редкоземельных элементов с использованием импрегнатов и ТВЭКСов. Анализ данных показал, что информация по извлечению скандия при переработке урансодержащих сырьевых источников ограничена, при этом упомянутые для этих целей иониты в настоящее время в России не выпускаются.

В **методической части (глава 2)** дана характеристика используемых материалов и реактивов, описаны основные методы проведения анализов и исследований. Анализ скандия в растворах осуществляли с использованием фотометрического метода в соответствии с ГОСТ 11739.25–90, железа – комплексонометрического титрования в присутствии сульфосалициловой кислоты. Для определения концентрации элементов в технологических растворах методом ICP-MS применяли масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP-Qc фирмы Thermo Fisher Scientific. Для определения концентрации кислоты в растворах использовали потенциометр «Иономер универсальный ЭВ-74» со стеклянным (ЭСЛ-43-07) и вспомогательным (ЭВЛ-1М3.1) электродами или рН–метр «SevenEasy pH» (компания «Mettler Toledo»). Поверхность и структуру импрегнатов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа марки JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy, а также сканирующего микроскопа марки JEOL JSM-6510LV и просвечивающего микроскопа марки FEI Tecnai G2 30 ST. ИК-спектры импрегнатов снимали с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) в области $4000-400\text{ см}^{-1}$.

Приведены методики экспериментов для изучения физико-химических и сорбционных характеристик ионитов в статических и динамических условиях.

Характеристики используемых сорбционных материалов. Импрегнаты, содержащие фосфорорганические кислоты и ФОР, на основе сверхшитоого полистирола MN-202 (И-Д2ЭГФК, И-ЭГФК и И-ФОР) получены в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН; импрегнаты, содержащие ФОР (И-РС-ФОР и И-ГС-ФОР), на основе активированных углей РС и ГС, изготовленных термообработкой отходов мукомольно-крупяной промышленности (рисовой шелухи и лузги гречихи) (ТУ 92.95.12.9660 67.00196) получены в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Основные свойства этих материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные свойства импрегнатов, использованных в работе

Импрегнат	Насыпная плотность, г/мл	Содержание экстрагента в импрегнате		Размер гранул импрегната, мм
		г/г	ммоль/г	
И-Д2ЭГФК	0,398	0,233	0,724	0,3–0,9
И-ЭГФК	0,406	0,244	0,757	0,3–0,9
И-ФОР	0,379	0,240	0,697	0,3–0,9
И-РС-ФОР	-	0,491	1,43	-
И-ГС-ФОР	-	0,451	1,31	-

Образцы ТВЭКСов, содержащих ФОР и его смеси с Д2ЭГФК, синтезированы в лабораторном масштабе в АО ВНИИХТ (табл. 2).

Таблица 2

Основные свойства ТВЭКСов-ФОР-Д2ЭГФК

Название образца	Содержание ФОР, %	Содержание Д2ЭГФК, %
ТВЭКС-ФОР5-Д2ЭГФК25	5,0	25,0
ТВЭКС-ФОР7,5-Д2ЭГФК22,5	7,5	22,5
ТВЭКС-ФОР10-Д2ЭГФК20	10,0	20,0
ТВЭКС-ФОР12,5-Д2ЭГФК17,5	12,5	17,5
ТВЭКС-ФОР15-Д2ЭГФК15	15,0	15,0
ТВЭКС-Д2ЭГФК	0	30,0
ТВЭКС-ФОР	30,0	0

В главе 3 представлены сорбционные характеристики импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК при извлечении скандия как из разбавленных минерализованных

растворов, содержащих хлорид- и сульфат-ионы, так и из растворов, не содержащих указанных анионов. Выбор этих ионов обусловлен широким их распространением в технологических растворах, в том числе продуктивных и оборотных растворах подземного выщелачивания (ПВ) полиметалльных руд. Концентрация ионов скандия(III) в исходном растворе составляла 0,44 ммоль/л (20 мг/л). Поскольку состояние скандия в растворах зависит от их кислотности, предварительно было исследовано влияние концентрации серной кислоты в диапазоне значений pH 1÷6 на сорбцию скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК. Анализ данных по влиянию кислотности на равновесную сорбционную емкость и коэффициент распределения (рис. 1) свидетельствует о достигаемой максимальной емкости по скандию при извлечении из растворов с pH 3. Максимальный коэффициент распределения Sc составил 200 мл/г.

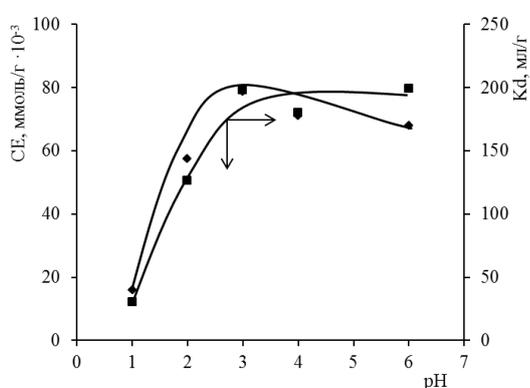


Рис. 1. Влияние pH раствора на сорбцию Sc импрегнатом И-Д2ЭГФК

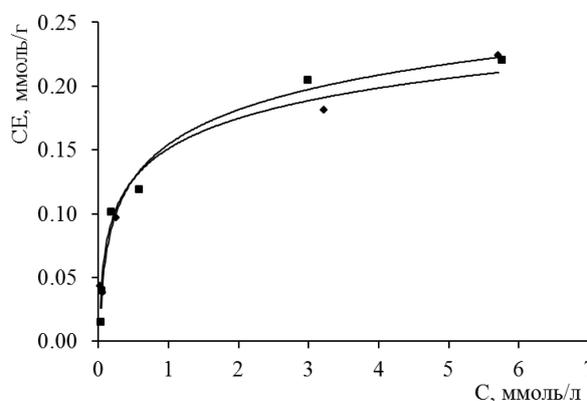


Рис. 2. Изотермы сорбции Sc импрегнатами И-Д2ЭГФК (◆) и И-ЭГФК (■)

Изотермы сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК, полученные из растворов с выбранным pH, имеют характерную выпуклую форму (рис. 2). Рассчитанные по уравнению Ленгмюра характеристики – константа Ленгмюра и максимальная емкость по скандию импрегнатов И-Д2ЭГФК (И-ЭГФК) составляют: 2,65 (3,22) л/моль и 0,251 (0,248) ммоль/г, соответственно.

Значительное уменьшение сорбционной емкости импрегната И-Д2ЭГФК по скандию наблюдается в присутствии Fe^{3+} в растворах: при увеличении концентрации железа до 1,5 г/л ёмкость снижается в 3,9 раза, что может быть объяснено конкурирующей сорбцией катиона Fe^{3+} или $FeSO_4^+$.

Кинетику сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК изучали методом ограниченного объема раствора. Время полусорбции скандия, определенное по интегральным кинетическим кривым, составило 20-30 мин. Рассчитанные по кинетическим уравнениям моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядка и Еловича константы скоростей представлены в табл. 3.

Таблица 3

Константы скорости сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК

Температура, К	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Еловича	
	k_1 , 1/мин	R^2	k_2 , $\text{г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$	R^2	β , $\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$	R^2
И-Д2ЭГФК						
293	0,184	0,906	10,2	0,999	200,0	0,911
303	0,198	0,994	12,7	0,999	143,0	0,990
313	0,322	0,991	14,3	0,999	125,0	0,978
И-ЭГФК						
293	0,219	0,969	11,1	0,999	111,0	0,981
303	0,295	0,954	12,9	1,000	143,0	0,923
313	0,336	0,896	14,4	0,999	143,0	0,911

Исходя из значений коэффициентов корреляции (табл. 3), кинетические данные по сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК более адекватно описываются уравнением модели псевдо-второго порядка ($R^2 \geq 0,999$). Константа скорости сорбции скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК повышается с увеличением температуры и при её значении 313 К составляет $14,3 \text{ г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$, а при извлечении импрегнатом И-ЭГФК – $14,4 \text{ г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$. Величина кажущейся энергии активации сорбции ($E_{\text{каж}}$, кДж/моль) не превышает 40 кДж/моль, что позволяет предположить, что лимитирующей стадией сорбции скандия является диффузия, а не катионный обмен протонов Д2ЭГФК на катионы Sc^{3+} , хотя кинетические данные с высокой степенью корреляции описываются с помощью модели псевдо-второго порядка. Значения коэффициентов диффузии скандия в импрегнатах И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК, рассчитанные с использованием времени полусорбции, при температурах 293, 303 и 313 К составили $(0,68; 0,85 \text{ и } 1,14) \cdot 10^{-12}$ и $(0,85; 1,13 \text{ и } 1,36) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, соответственно. Полученные значения свидетельствуют о протекании процесса сорбции скандия в диффузионной области.

Динамику сорбции скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК и его десорбции изучали при разных скоростях пропускания раствора в колонке диаметром 8,0 мм и высотой слоя импрегната 64 мм. Исходный раствор имел следующий состав: концентрация скандия – 20 мг/л, сульфат-иона – 30 г/л, хлорид-иона – 1 г/л, pH 3. Отбор проб раствора производили с использованием универсального коллектора фракций марки Eldex R (U–200) (США). Для десорбции использовали элюент состава: 0,5 моль/л NaOH и 1,0 моль/л Na_2CO_3 .

Расчетные данные по динамическим характеристикам сорбции импрегнатом И-Д2ЭГФК при различных скоростях пропускания раствора (рис. 3) представлены в табл. 4, а десорбции (рис. 4) в табл. 5.

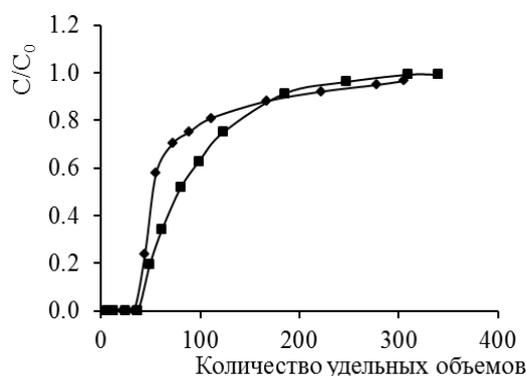


Рис. 3. Выходные кривые сорбции скандия из сернокислого раствора импрегнатом И-Д2ЭГФК при скорости пропускания:
 ◆ – 0,64 мл/мин, ■ – 1 мл/мин

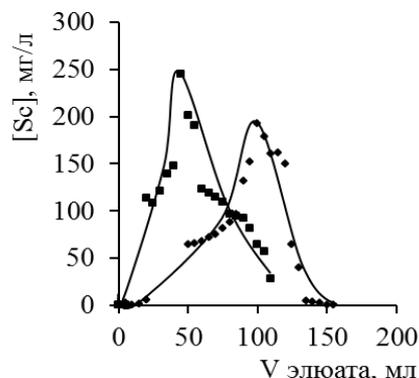


Рис. 4. Выходные кривые десорбции скандия с импрегната И-Д2ЭГФК при скорости пропускания:
 ◆ – 0,64 мл/мин, ■ – 1 мл/мин

Таблица 4

Динамические характеристики сорбции скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК

Скорость пропускания раствора, мл/мин	Емкость импрегната по скандию до проскока, мг/г	ПДОЕ по скандию		Количество удельных объемов раствора до полного насыщения импрегната
		мг/г	мг/см ³	
0,64	1,42	14,2	5,7	339
1	1,55	10,3	4,2	296

Максимальная концентрация скандия в элюате имеет более высокое значение при большей скорости пропускания раствора (рис. 4).

Таблица 5

Динамические характеристики десорбции Sc с импрегната И-Д2ЭГФК

Скорость пропускания раствора, мл/мин	ПДОЕ по скандию, мг/г	Максимальная концентрация скандия в элюате, г/л	Средняя концентрация скандия в элюате, г/л	К*
0,64	14,3	0,20	0,17	10
1,0	10,3	0,25	0,14	12,5

К* – степень концентрирования рассчитывали как отношение максимальной концентрации скандия в элюате к его концентрации в исходном растворе

Степень концентрирования скандия при этой скорости составляет 12,5.

Для установления состава сорбируемого соединения скандия были получены

ИК спектры образцов импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК, а также импрегнатов, насыщенных скандием из раствора состава: Sc, 1 г/л; pH 3, SO_4^{2-} , 30,0 г/л. Характерные ИК спектры импрегната И-Д2ЭГФК представлены на рис. 5.

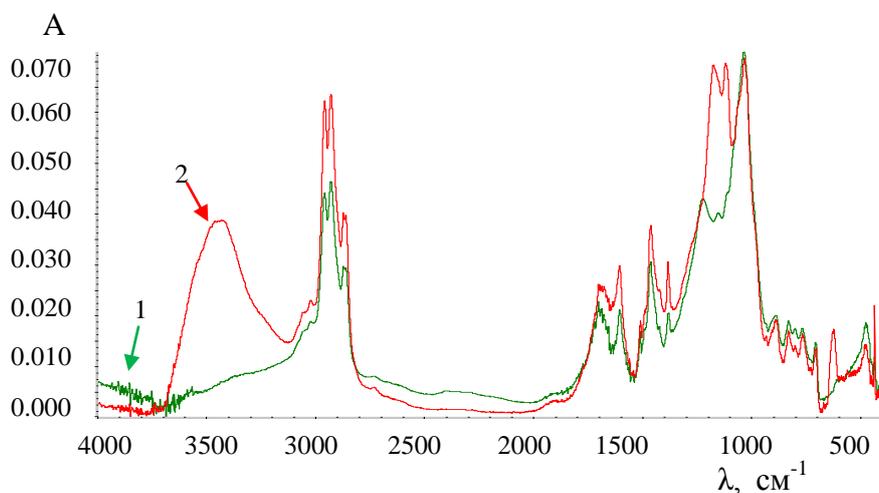


Рис. 5. ИК спектры исходного импрегната И-Д2ЭГФК (1) и импрегната И-Д2ЭГФК, насыщенного скандием (2)

В ИК спектрах исходных импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК присутствует полоса поглощения 1224 и 1217 см^{-1} , соответственно, которая относится к валентным колебаниям фосфорильного кислорода $\text{P}=\text{O}$. При насыщении скандием в спектрах импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК наблюдается смещение полосы 1224 (1217) см^{-1} на 43 (53 см^{-1}). Также появляется новая полоса 1118 (И-Д2ЭГФК) и 1120 см^{-1} (И-ЭГФК), которую можно отнести к антисимметричным валентным колебаниям присутствующей при насыщении SO_4^{2-} -группы. Наряду с этим наблюдается полоса $622\text{-}623 \text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к валентным колебаниям S-O и SO_4^{2-} -групп при насыщении ионами тяжелых металлов. Эта полоса может соответствовать катиону $\text{Sc}(\text{SO}_4)^+$. Широкая полоса в области $3418\text{-}3433 \text{ см}^{-1}$, проявляющаяся в образцах насыщенных скандием импрегнатов, находится в области слабо связанной воды. При этом сохраняется поглощение $2600\text{-}3150 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о присутствии молекулярной воды с сильными водородными связями. Таким образом, на основании изменений в ИК спектрах при насыщении импрегнатов скандием, можно предположить, что присутствующий в слабокислых сульфатных растворах катион скандия $\text{Sc}(\text{SO}_4)^+$ может сорбироваться по механизму катионного обмена с протонами Д2ЭГФК, присутствующей в димеризованном виде, в соответствии с уравнением:



Изучением устойчивости экстрагента в импрегнатах И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК в статических условиях показано, что емкостные свойства импрегнатов при проведении 5 циклов сорбции-промывки-десорбции снижаются на 15 и 4 %, соответственно. При значительной потере экстрагентов импрегнаты могут быть пропитаны новой порцией

экстрагента. Матрица из сверхсшитого полистирола обладает повышенной прочностью по отношению к традиционным сополимерам, используемым в качестве матрицы смол или носителя.

В главе 4 изучена сорбция скандия из сернокислых растворов ТВЭКСами с различным содержанием экстрагентов ФОР и Д2ЭГФК в смеси.

Коэффициент распределения скандия из растворов с рН 3 выше, чем из растворов с рН 2 (рис. 6).

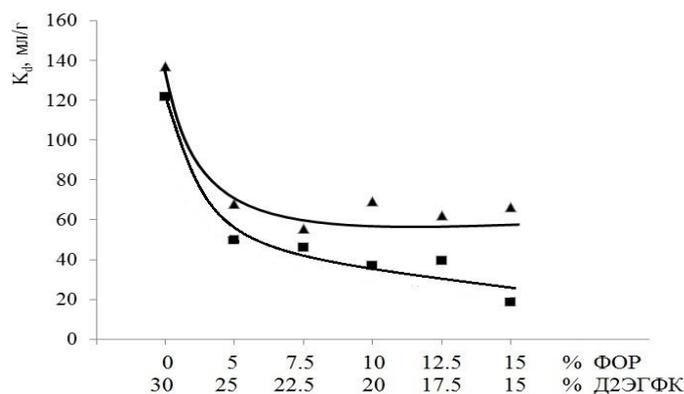


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения скандия от рН раствора серной кислоты при сорбции ТВЭКСами с различным содержанием ФОР и Д2ЭГФК: ■ – рН 2, ▲ – рН 3

В ИК спектрах исходного ТВЭКСа-ФОР-Д2ЭГФК имеется полоса поглощения 1231 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям фосфорильного кислорода $\text{P}=\text{O}$, присутствующего как в экстрагенте ФОР, так и Д2ЭГФК. При насыщении ТВЭКСа скандием наблюдается смещение этой полосы на 26 см^{-1} . При этом расщепление полосы не наблюдается. Исходя из этих данных, можно предположить, что скандий взаимодействует по механизму обмена с протонами Д2ЭГФК.

В главе 5 изучена сорбция скандия из азотнокислых растворов, используемых при перечистке черного концентрата скандия, который может быть получен в результате переработки сернокислых растворов подземного выщелачивания комплексных урановых руд. При экстракционной очистке черного концентрата необходимо значительное количество ступеней экстракции для достижения низких концентраций скандия в рафинате. Учитывая высокую стоимость этого элемента, целесообразно осуществлять глубокое извлечение скандия. В связи с этим в работе исследована сорбция скандия импрегнатами на основе сверхсшитого полистирола (И-ФОР) и активированных углей (И-РС-ФОР и И-ГС-ФОР) из азотнокислых растворов с низким содержанием скандия.

Изучением влияния концентрации азотной кислоты на сорбцию скандия импрегнатом И-ФОР показано, что коэффициент распределения имеет наиболее высокое значение при концентрации 1 моль/л. Изотерма сорбции скандия из раствора такого состава линейна и описывается уравнением Генри с константой 25,6 мг/г.

По полученным методом ограниченного объема раствора интегральным кинетическим кривым сорбции скандия импрегнатом И-ФОР в температурном интервале 293-313 К с использованием различных моделей рассчитаны константы скоростей сорбции (табл. 6).

Таблица 6

**Константы скорости сорбции скандия импрегнатом-ФОР
из азотнокислых растворов (1 моль/л)**

Температура, К	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Еловича	
	k_1 , 1/мин	R^2	k_2 , $г \cdot (ммоль \cdot мин)^{-1}$	R^2	β , $г \cdot ммоль^{-1}$	R^2
293	0,0212	0,884	9,51	0,931	42,0	0,820
303	0,0286	0,899	10,4	0,940	39,1	0,817
313	0,0499	0,702	10,3	0,995	63,3	0,596

Кинетические данные более адекватно описываются уравнением модели псевдо-второго порядка ($R^2 \geq 0,931$) (таблица 6). Константа скорости, рассчитанная из уравнения этой модели, составляет 9,51 (R^2 0,931) (293 К); 10,4 (R^2 0,940) (303 К) и 10,3 (R^2 0,995) (313 К) $г \cdot (ммоль \cdot мин)^{-1}$. Энергия активации (0,9-6,4 кДж/моль) свидетельствует о диффузионном характере сорбции скандия.

При сравнении ИК спектров исходного импрегната И-ФОР и импрегната, насыщенного скандием, в спектре последнего выявлена полоса поглощения 1196 см^{-1} , которая может свидетельствовать о расщеплении полосы фосфорильного кислорода и о сольватации скандия входящим в импрегнат экстрагентом ФОР.

С целью снижения стоимости в качестве носителей были использованы активированные угли РС и ГС. Адсорбент на основе лузги гречихи ГС отличается повышенным содержанием кальция и имеет более низкую удельную поверхность, чем уголь РС – $520 \text{ м}^2/\text{г}$, а также более низкую емкость по экстрагенту и скандию (табл. 1). В связи с этим изучена сорбция скандия импрегнатом на основе угля РС.

Экстрагент в импрегнате И-РС-ФОР распределен достаточно равномерно (рис. 7а, темные участки), локальное содержание фосфора составило 11,6 % (рис. 7б).

Изотерма сорбции скандия импрегнатом И-РС-ФОР имеет выпуклую форму и описывается уравнением Ленгмюра с константой 7,44 л/моль. Максимальная емкость импрегната по скандию составила 0,269 ммоль/г.

Кинетические данные адекватно описываются уравнением модели псевдо-второго порядка. Значение кажущейся энергии активации (4,7 кДж/моль) в диапазоне

температур 293-313 К свидетельствует о протекании сорбции скандия импрегнатом И-РС-ФОР в диффузионной области.

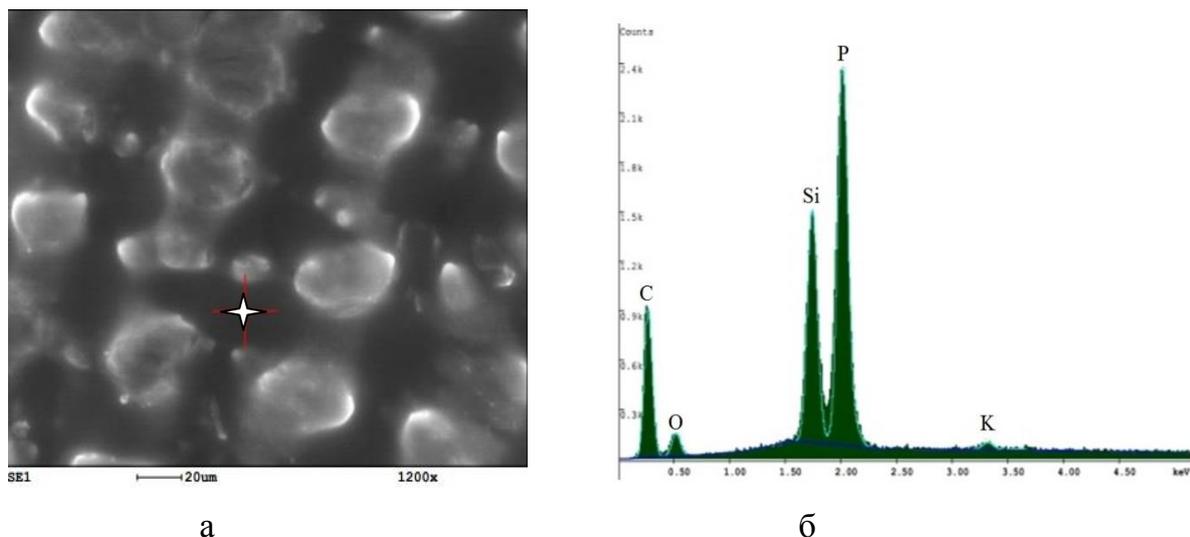


Рис. 7. Распределение элементов в образце угля РС (разрешение менее 1 нм)

Для оценки устойчивости импрегната И-РС-ФОР проведены циклические исследования, которые показали, что сорбционная емкость импрегната не изменяется при проведении 4 циклов, потери ее составили 5,2 %.

В главе 6 приведены результаты апробации сверхсшитого полистирольного импрегната И-Д2ЭГФК для извлечения скандия из двух объектов: продуктивных сернокислых растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения (Курганская область) и модельных по концентрации скандия продуктивных растворов ПВ рений-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения (Скопинский район Рязанской области).

Концентрация скандия в растворах ПВ урановых руд Далматовского месторождения, определенная методом ICP-MS, составляла 0,8 мг/л, железа – 0,7 г/л, серной кислоты – 4,5 г/л. Сорбцию скандия проводили в статических условиях. Степень сорбции не превысила 20 %, что согласуется с полученными в работе данными по сорбции скандия из модельных растворов в присутствии железа, которое находится в них в виде ионов Fe^{3+} , FeSO_4^+ , $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$. Для извлечения скандия из продуктивных растворов ПВ урановых руд Далматовского месторождения с помощью импрегната И-Д2ЭГФК рекомендуется предварительно перевести Fe(III) в Fe(II) с использованием, например, железного скрапа.

Брикетно-Желтухинское месторождение относят к новому геолого-промышленному типу ренийевых руд. Для выщелачивания рения сотрудниками ИМГРЭ рекомендован раствор на основе пластовой воды с добавкой пероксида водорода (концентрация активного кислорода – 400 мг/л). Апробацию импрегната

И-Д2ЭГФК проводили из продуктивных растворов следующего состава по основным компонентам, мкг/л: Sc, 8,83; Re, 398; Fe, 9330; U, 3,75. Значение pH раствора составляло 3,7. Ввиду низкой концентрации скандия в растворе выщелачивания проводили его корректировку по содержанию скандия до 7,43 мг/л. Сорбцию проводили в статических условиях: соотношение фаз Т:Ж – 1:100 (г сорбента : мл раствора), время контакта – 3 сут., температура – комнатная. Результаты эксперимента показали, что емкость импрегната И-Д2ЭГФК по скандию составила 0,68 мг/г, степень сорбции за один контакт – 91,8 %.

Последовательность операций по извлечению скандия из растворов ПВ рений-урановых руд месторождения Брикетно-Желтухинское представлена на рис. 8.

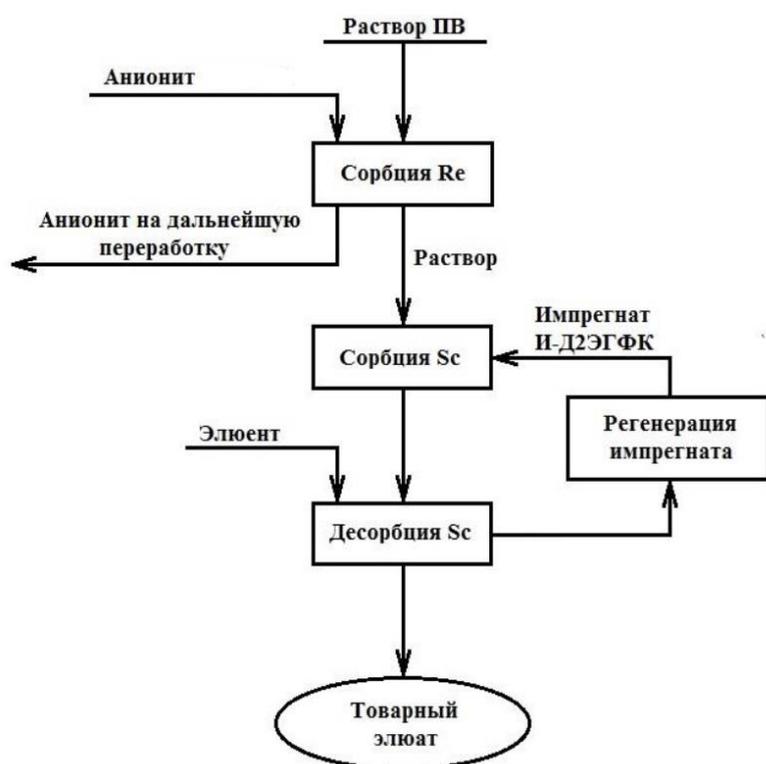


Рис. 8. Последовательность технологических операций при извлечении скандия из растворов подземного выщелачивания рений-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения

Раствор после сорбции рения из продуктивных растворов выщелачивания анионитом направляют на сорбцию скандия с помощью импрегната И-Д2ЭГФК. После сорбции скандия насыщенный импрегнат промывают и десорбируют элюентом, содержащим смесь гидроксида и карбоната натрия или фторид калия, с получением товарного элюата. С целью получения черного концентрата с содержанием скандия не менее 2 % элюат подвергают повторному сорбционному (например, с использованием импрегната-ФОР) или экстракционному концентрированию с последующим осаждением оксалата скандия и его прокаливанием.

ВЫВОДЫ

1. Изучена сорбция скандия сверхшшитыми полистирольными импрегнатами, содержащими ди-2-этилгексил- и этилгексилфосфорную кислоту, а также фосфиноксид разнорадикальный, ТВЭКСами на основе смеси фосфиноксида разнорадикального и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, импрегнатами на основе активированных углей и фосфиноксида разнорадикального из серноокислых и азотноокислых растворов.
2. Изучены равновесные характеристики сорбции скандия из серноокисло-хлоридных растворов сверхшшитыми полистирольными импрегнатами, содержащими Д2ЭГФК и ЭГФК. Изотермы сорбции скандия этими импрегнатами из раствора со значением рН 3 описываются уравнением Ленгмюра с константами 2,65 и 3,22 л/моль, соответственно. Максимальная емкость по скандию составила для этих импрегнатов 0,251 и 0,248 ммоль/г.
3. Значения констант скоростей сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК, рассчитанные по модели псевдо-второго порядка (R^2 0,999) достигают $14,4 \text{ г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$. Энергия активации сорбции скандия находится в диапазоне 10,0-13,4 кДж/моль.
4. Получены выходные кривые сорбции скандия из серноокисло-хлоридных растворов и десорбции его гидроксидно-карбонатным раствором. Степень концентрирования скандия составила 12,5.
5. Методом ИК спектроскопии установлено, что наиболее вероятным механизмом сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК из слабоокислых сульфатных растворов является обмен протонов Д2ЭГФК на катион $[\text{ScSO}_4]^+$.
6. Емкостные свойства импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК при проведении 5 циклов сорбции-промывки-десорбции снижаются на 15 и 4 %, соответственно.
7. Коэффициент распределения по скандию при сорбции ТВЭКСами с различным содержанием экстрагентов ФОР и Д2ЭГФК в смеси из растворов с рН 3 выше, чем из растворов с рН 2.
8. Изучена сорбция скандия сверхшшитым полистирольным импрегнатом И-ФОР и установлено, что при концентрации азотной кислоты 1 моль/л коэффициент распределения скандия имеет наиболее высокое значение.
9. Значения констант скоростей сорбции скандия импрегнатом И-ФОР, рассчитанные по модели псевдо-второго порядка, составляют 9,51 (R^2 0,931), 10,4 (R^2 0,940) и 10,3 (R^2 0,995) $\text{г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$ при температуре 293, 303 и 313 К. Величина энергии активации (0,9-6,4 кДж/моль) свидетельствует о диффузионном характере сорбции скандия.

10. Проведена апробация сорбционного способа извлечения скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК из продуктивных растворов подземного выщелачивания урана Далматовского месторождения и модельных по концентрации скандия продуктивных растворов выщелачивания рений-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения (Русская платформа). Показано, что степень сорбции скандия из реальных растворов выщелачивания руд Брикетно-Желтухинского месторождения составила 91,8 %. Предложена блок-схема сорбционного извлечения скандия из этих растворов.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. **Пьяе Пьо Аунг**, Трошкина И.Д., Веселова О.А., Давидович Ю.А., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Сорбция скандия сверхсшитыми полистирольными импрегнатами, содержащими фосфорорганические кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 1. С. 45-53 (Chemical Abstract).
2. **Пьяе Пьо Аунг**, Веселова О.А., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017. Т. 60, № 8. С. 28-30. (Chemical Abstract).
3. **Пьяе Пьо Аунг**, Вей Мое Аунг, Веселова О.А., Трошкина И.Д. Сорбция редкоземельных элементов из серноокислых растворов активными углями и модифицированными материалами на их основе // Образование и наука для устойчивого развития. Научно-практическая конференция и школа молодых ученых и студентов: материалы конференции: в 3 ч. Ч. 2. Ядерные технологии и устойчивое развитие. Зеленая химия для устойчивого развития. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. С. 64-66.
4. Грехов А.П., **Пьяе Пьо Аунг**, Вей Мое Аунг, Трошкина И.Д. Извлечение рения из серноокислых растворов импрегнатами на основе активных углей, полученных из отходов растительного сырья // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX, № 6 (175). С. 41-43.
5. **Пьяе Пьо Аунг**, Веселова О.А., Вей Мое Аунг, Трошкина И.Д. Сорбция церия и скандия из серноокислых растворов активными углями и модифицированными материалами на их основе // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX, № 6 (175). С. 36-37.
6. Трошкина И.Д., **Пьяе Пьо Аунг**, Веселова О.А. Сорбция скандия импрегнатами, модифицированными фосфорорганическими экстрагентами // Актуальные проблемы адсорбции (к 115-летию со дня рождения М.М. Дубинина). Материалы

III Всероссийской конференции с международным участием. 17–21 октября 2016 г. Москва-Клязьма, Россия. М.: ИФХЭ РАН, 2016. С. 279-280.

7. **Пьяе Пьо Аунг**, Веселова О.А., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид // *Материалы II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа»*. 28–30 июня 2017 г. Плёс. ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.–технол. ун–т. Иваново. 2017. С. 135-136.

8. **Pyae Phyo Aung**, Veselova O.A., Troshkina I.D. Sorption of scandium by impregnates in the processing of polymetallic raw materials // *The 4th China-Japan Academic Symposium on Nuclear Fuel Cycle (ASNFC 2017). Abstract Book*. 16th –21st July, 2017. Lanzhou, China. 2017. P. 8.

9. **Пьяе Пьо Аунг**, Вацура Ф.Я., Трошкина И.Д. Динамика десорбции скандия из импрегната, содержащего ди-2-этилгексилфосфорную кислоту // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. XXXI, № 10 (191). С. 79-81.

10. **Пьяе Пьо Аунг**. Динамика сорбции скандия из серноокисло-хлоридных растворов импрегнатом, содержащим ди-2-этилгексилфосфорную кислоту // XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 17–20 октября 2017 г. Сборник трудов. М: ИМЕТ РАН, 2017. С. 426-427.

11. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Вацура Ф.Я., **Пьяе Пьо Аунг**, Жукова О.А., Ратчина К.А. Сорбция рения и скандия материалами с подвижной фазой экстрагента // *Международная научно-практическая конференция «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование»*. Материалы научно-практической конференции. Санкт-Петербург. 28 мая–1 июня 2018 г. Санкт-Петербург: Изд. СПбГТИ (ТУ), 2018. С. 164-165.

12. **Пьяе Пьо Аунг**, Вацура Ф.Я., Тарганов И.Е., Трошкина И.Д. Динамика сорбции скандия импрегнатом, содержащим ди-2-этилгексилфосфорную кислоту // *Успехи в химии и химической технологии*. 2018. Т. XXXII, № 9 (205). С. 57-58.

13. **Пьяе Пьо Аунг**, Вацура Ф.Я., Трошкина И.Д. Извлечение скандия импрегнатами, содержащими фосфорорганические экстрагенты // *Экстракция и мембранные методы в разделении веществ: тезисы докладов международной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина*. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. С. 88-89.