

РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

На правах рукописи

Пьяе Пьо Аунг

**Сорбция скандия из сернокислых растворов
экстрагентосодержащими материалами**

05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
Трошкина Ирина Дмитриевна
доктор технических наук, профессор

Москва – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Извлечение скандия из минерального урансодержащего сырья	11
1.2. Извлечение редкоземельных элементов импрегнатами и ТВЭКСами	24
1.3. Выводы к литературному обзору	40
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	42
2.1. Характеристики использованных материалов.....	42
2.2. Методики анализа элементов в водных растворах	49
2.3. Методы исследования импрегнатов	50
2.4. Методики проведения экспериментов.....	50
ГЛАВА 3. СОРБЦИЯ СКАНДИЯ СВЕРХСШИТЫМИ ПОЛИСТИРО- ЛЬНЫМИ ИМПРЕГНАТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФОСФОР- ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ	53
3.1. Формы нахождения Sc(III) в сернокислом растворе.....	53
3.2. Определение равновесных характеристик сверхсшитых полистирольных импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК при сорбции скандия из слабокислых сернокисло-хлоридных растворов.....	55
3.3. Определение кинетических характеристик сверхсшитых полистирольных импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК при сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов.....	60
3.4. Определение динамических характеристик сверхсшитых полистирольных импрегнатов И-Д2ЭГФК при сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов и его десорбции.....	68
3.5. Механизм извлечения скандия сверхсшитыми полистирольными импрегнатами, содержащими фосфорорганические кислоты из слабокислых сульфатных растворов.....	72

3.6. Оценка устойчивости импрегната И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК в водных растворах различного состава	84
3.7. Выводы к главе 3	85
ГЛАВА 4. СОРБЦИЯ СКАНДИЯ ТВЭКСАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФОСФИНОКСИД РАЗНОРАДИКАЛЬНЫЙ И ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ	
4.1. Определение равновесных характеристик ТВЭКСов ФОР-Д2ЭГФК при сорбции скандия из растворов минеральных кислот.....	86
4.2. Механизм сорбции скандия ТВЭКСом ФОР-Д2ЭГФК из сернокислых растворов	88
4.3. Выводы к главе 4.....	92
ГЛАВА 5. СОРБЦИЯ СКАНДИЯ ИМПРЕГНАТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФОСФИНОКСИД РАЗНОРАДИКАЛЬНЫЙ.....	
5.1. Сорбция скандия сверхсшитым полистирольным импрегнатом И-ФОР из азотнокислых растворов	94
5.1.1. Определение равновесных характеристик сверхсшитых полистирольных импрегнатов И-ФОР при сорбции скандия из азотнокислых растворов	94
5.1.2. Определение кинетических характеристик импрегната И-ФОР при сорбции скандия из азотнокислых растворов	95
5.1.3. Механизм извлечения скандия сверхсшитым полистирольным импрегнатом И-ФОР	99
5.2. Сорбция скандия импрегнатами И-РС-ФОР и И-ГС-ФОР на основе активированных углей.....	102
5.2.1. Определение равновесных характеристик сверхсшитых полистирольных импрегнатов И-РС-ФОР и И-ГС-ФОР при сорбции скандия из азотнокислых растворов	102

5.2.2. Определение кинетических характеристик импрегната И-РС-ФОР при сорбции скандия из азотнокислых растворов	107
5.3. Выводы к главе 5	110
ГЛАВА 6. ИСПЫТАНИЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИМПРЕГНАТАМИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНОВЫХ РУД	112
6.1. Сорбция скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК из сернокислых растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения	112
6.2. Сорбция скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК из продуктивных растворов подземного выщелачивания рений-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения (Русская платформа)	113
6.3. Описание последовательности технологических операций попутного извлечения скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК из растворов подземного выщелачивания рений-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения (Русская платформа)	115
6.4. Техничко-экономическая оценка извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания рениево-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения	115
ВЫВОДЫ	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	120

ВВЕДЕНИЕ

Скандий входит в группу редкоземельных элементов (РЗЭ). Кларк скандия в земной коре – 16,6 г/т [1] свидетельствует о его относительно широкой распространенности в природе.

Скандий используется в промышленном масштабе в качестве легирующего агента в сплавах Al-Sc (0,1–0,5 % Sc), которые нашли применение в аэрокосмической отрасли, при изготовлении спортивных товаров. Этому способствовали его уникальные свойства, такие как сочетание высокой прочности и малой массы, термостойкость и механическая прочность. Не менее важные объекты использования включают стабилизированные скандием оксиды редких элементов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), разрядные лампы высокой интенсивности, катализаторы органической химии и отслеживающие агенты на нефтеперерабатывающих заводах (^{46}Sc) [2]. По оценке Инфомайн [2] мировое производство оксида скандия в 2016 г. составило 13 т. Ежегодное производство скандия, по данным Геологической службы США [3], составит 10–15 т.

Как типично рассеянный элемент скандий извлекают в виде побочного продукта при переработке алюминиевого и редкометалльного сырья [4–9].

Гидрометаллургические процессы, в отличие от пирометаллургических, отличающихся высоким потреблением энергии и приводящим к загрязнению окружающей среды, наиболее часто используются для извлечения скандия из сырья с малым его содержанием [1, 4–9]. При этом выщелачивание скандия из ряда исходных материалов эффективно при использовании серной кислоты [1, 4–7], которая является наиболее распространенным выщелачивающим реагентом из-за ее относительно низкой стоимости по сравнению с другими кислотами. После выщелачивания в растворе концентрация скандия низкая, имеется много примесных элементов, что приводит к необходимости очистки раствора.

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 потери экстрагента, сложность разделения фаз в присутствии взвесей, не всегда могут быть преодолены [4, 5]. Процессы экстракции растворителем отличаются повышенной пожароопасностью.

Осуществление сорбционного процесса для извлечения скандия связано с использованием, наряду с неорганическими сорбентами (например, фосфатами титана, циркония) и фосфорсодержащими смолами (марок СФ-5, КМДФ-1, КМДФ-3, АФИ-5, АФИ-21, АФИ-22, АФИ-24) [10], комплексообразующих (хелатных) сорбентов, сочетающих в себе свойства экстрагентов и сорбентов [11–14]. Их получают методом импрегнирования пористой матрицы экстрагентом. В англоязычной литературе импрегнированные материалы называют «Solvent Impregnated Resins» (SIR) [12]. В качестве пористой матрицы используются полимерные носители, иониты, активированные угли, силикагель и прочие синтетические и природные материалы [15].

Альтернативным способом создания материалов такого типа является введение экстрагента в матрицу в процессе её получения. Материалы, полученные этим методом, названы твердыми экстрагентами (ТВЭКСами) (в англоязычной литературе – Levextrel-смолами) [16–18].

Отличительной особенностью экстрагентосодержащих материалов – импрегнатов и ТВЭКСов является отсутствие химической связи между экстрагентом и носителем.

Экономика сорбционных процессов имеет тенденцию становиться более благоприятной, так как концентрация целевого компонента – скандия в растворе становится меньше, что делает актуальным их разработку на основе селективных к скандию материалов. Однако опубликованная информация о производительности смол для применения в технологии скандия ограничена, несмотря на потенциальные возможности коммерческого ее применения.

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 наименьшей атомной массой, 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 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, изучение их свойств, направленных на улучшение сорбционных

показателей, применительно к извлечению и концентрированию скандия, актуально.

Цель 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 сверхсшитого 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 фосфиноксида разнорадикального (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 серноокислых 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.

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 7 статей, в том числе 2 статьи в журналах, включенных в перечень рекомендованных ВАК РФ.

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.

Исследования образцов сорбентов ИК спектроскопическим методом и микроанализ электронно-зондовым методом выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Извлечение скандия из минерального урансодержащего сырья

Скандий – легкий металл, предсказанный в 1870 г. Д.И. Менделеевым, который условно назвал его экабором, был получен шведским химиком Л.Ф. Нильсоном в 1879 г. и назван им в честь Скандинавии (от лат. Scandia) [4].

Типичный рассеянный литофильный элемент скандий в природе состоит из одного устойчивого изотопа ^{45}Sc . Он геохимически близок редкоземельным элементам иттриевой группы, Mg, Fe, Al, Mn, Zr и Ti [1, 4, 8], встречается исключительно в виде оксидных соединений (силикатов, титанатов, ниобатов, фосфатов и др.); обладая координационным числом 6, иногда способен замещать алюминий [8]. Во всех природных соединениях скандий (как и его аналоги – алюминий, иттрий, лантан), проявляет валентность, равную трем [8].

Среди 16 минералов скандия, некоторые из которых представлены в таблице 1, только тортвейтит (силикат скандия, в котором иттрий и лантаноиды, алюминий, железо, торий, цирконий и щелочноземельные элементы заменяют часть скандия) образует более или менее значительные скопления [1].

Таблица 1.

Минералы скандия [9–13]

Минерал	Формула	Нахождение
Тортвейтит	$(\text{Sc}, \text{Y})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Сетерсдаль и Ивеланд Южная Норвегия), Бифанамо (о. Мадагаскар), Япония, Шилово Коневский массив (Урал)
Бацит	$\text{Sc}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	Эйли–Галь и Мадаранер–Галь (Ури), Швейцария; Бовено, ЛагоМаджоре (обл. Пьемонт, Италия); Казахстан
Джервисит	$\text{NaScSi}_2\text{O}_6$	Бовено (Италия)
Каскандит	$\text{CaScSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$	Бовено (Италия)
Кольбекит (эггонит)	$\text{Sc}[\text{PO}_4]2\text{H}_2\text{O}$	Садисдорф, (США), Задисдорф (Рудные горы, Саксония), ГДР; Бая-Сприе, Румыния

Оценка кларка скандия в земной коре различными исследователями следующая, мг/кг [19, 23]: 0,75 (Дж. Берг); 5 (В. Гольдшмидт); 6 (И. и В. Ноддак; А.Е. Ферсман); 10 (А.П. Виноградов); 15 (Д. Шоу); 30 (В. Фриклунд и М. Флейшер); 22 (С. Тейлор, Хедрик). Скандий – 31 элемент по распространенности [23]. Он склонен к замещению основных макроэлементов руд – железа и алюминия. Помимо этого скандий не всегда входит в кристаллическую решетку минерала хозяина и может просто адсорбироваться на поверхности оксидов и гидроксидов железа [24]. Поскольку радиус трехвалентного иона скандия значительно отличается от радиуса ионов РЗЭ (рисунок 1 [24]), для скандия не характерно наличие в месторождениях РЗЭ.

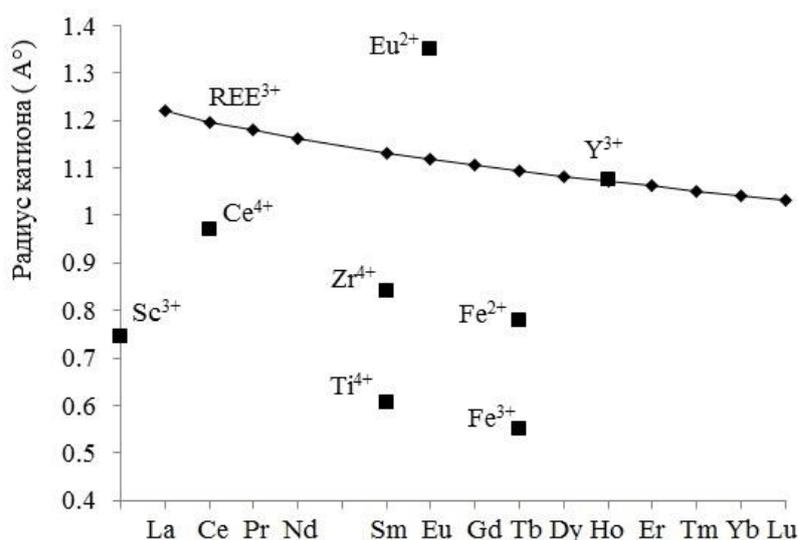


Рисунок 1. Распределение РЗЭ по их атомным номерам и ионным радиусам (для Ti, Fe, Zr, помещенных на график для сравнения, координаты по оси X - условные) [24]

Видно, что радиус Sc^{3+} не коррелирует с линией лантаноидного сжатия и скорее близок радиусу высокозарядных ионов таких элементов как Ti, Fe, Zr.

Руды с содержанием скандия 0,002–0,005 % могут рассматриваться как пригодные для промышленного производства [23, 25]. Основные ресурсы скандия находятся в Австралии, США, Китае, России, Норвегии, Мадагаскаре, Казахстане, Украине [23].

Ресурсы скандия в Австралии сосредоточены в латеритных месторождениях никеля и кобальта (Новый Южный Уэльс), в Норвегии (Ивеланд-Эвье) и Мадагаскаре (Бефанамо) – в пегматитах, в Китае – в месторождениях железа, олова и вольфрама (в провинциях Фуцзянь, Гуандун, Гуанси, Цзянси и Жэцзянь), в Казахстане – в урановых рудах, в России – в рудах урана, железа, в апатитах (Кольский полуостров), в Украине – в железной и урановой рудах (Желтые Воды), в США – урановых, танталовых, алюминиевых, циркониевых рудах [1, 23].

Несмотря на значительное содержание в земной коре, скандий редко образует собственные месторождения. Причина заключается в том, что он не сочетается с рудообразующими анионами. Хотя скандий и относится к РЗЭ, он обычно не встречается в месторождениях редкоземельных элементов. Важным исключением является железо-ниобий-редкоземельное месторождение в Баян-Обо (Китай). В этом месторождении содержится от 0,006 % до 0,016 % Sc_2O_3 [1]. Однако авторы одной из последних работ [24] выражают сомнение в значении этого месторождения как сырьевого источника скандия.

В большинстве случаев при переработке различных видов минерального сырья скандий обнаруживается в обогащенных им шлаках, кеках, маточных растворах и производится в качестве побочного продукта.

В настоящее время для извлечения скандия, как правило, используются гидрометаллургические процессы, которые в основном связаны с выщелачиванием, жидкостной экстракцией и осаждением.

Самый простой гидрометаллургический метод извлечения скандия из скандийсодержащих растворов – осаждение нерастворимых соединений, таких как, например, оксалат скандия. Однако совместное осаждение других элементов делает его, как правило, трудным и непригодным для извлечения скандия из растворов, содержащих большое количество примесей [23].

Многочисленные экстрагенты использовались для аналитического или лабораторного отделения РЗЭ друг от друга, однако в промышленной практике, как правило, ассортимент их ограничен: это катионообменные

(фосфорорганические и карбоновые кислоты), нейтральные (три-н-бутилфосфат) и анионообменные (амины) экстрагенты.

В последние годы для разделения РЗЭ изучаются инновационные процессы и методы, использующие ионные жидкости, жидкие мембраны, сверхкритические системы. Видимо эти дорогостоящие процессы могут найти применение для получения РЗЭ и скандия на конечных стадиях, а затем при решении экономических проблем в первичной переработке сырья [1].

Одним из основных источников скандия являются урановые руды, содержащие 10^{-3} – 10^{-4} % [4]. Более высокие концентрации скандия наблюдаются в минералах: давидите – 0,02 %, ксенотиме – 0,08–0,1 %, обручевите – 0,08–0,2 % [26]. С урановыми рудами ежегодно добывается 50–500 т Sc_2O_3 , мировые запасы этих руд (без СССР) оцениваются в 600 млн. т (цит. по [4]).

При переработке урановых руд с использованием серной или азотной кислоты скандий извлекается совместно с ураном и переходит в растворы выщелачивания [27]. При последующей очистке урана скандий отделяется.

Как правило, процесс обогащения скандийсодержащих руд начинается с добычи и дробления руды с последующей предварительной подготовки исходного сырья к переработке. После этого руду подвергают выщелачиванию. Фильтрат обрабатывают известью, чтобы нейтрализовать остаточную кислотность раствора. Скандий извлекают добавлением щавелевой кислоты с получением оксалата. После промывки водой его подвергают прокаливанию, чтобы получить Sc_2O_3 . Сточные воды и осадитель используют повторно в процессах подготовки руды [28].

При переработке урансодержащих растворов выщелачивания для извлечения скандия чаще всего используют экстракционные и сорбционные методы.

В соответствии с предложенной авторами [29] схемой извлечения скандия из сернокислых растворов выщелачивания урановых руд (рисунок 2) скандий, торий и титан не реэкстрагируются соляной кислотой из органической фазы и при обороте растворителя накапливаются в нем.

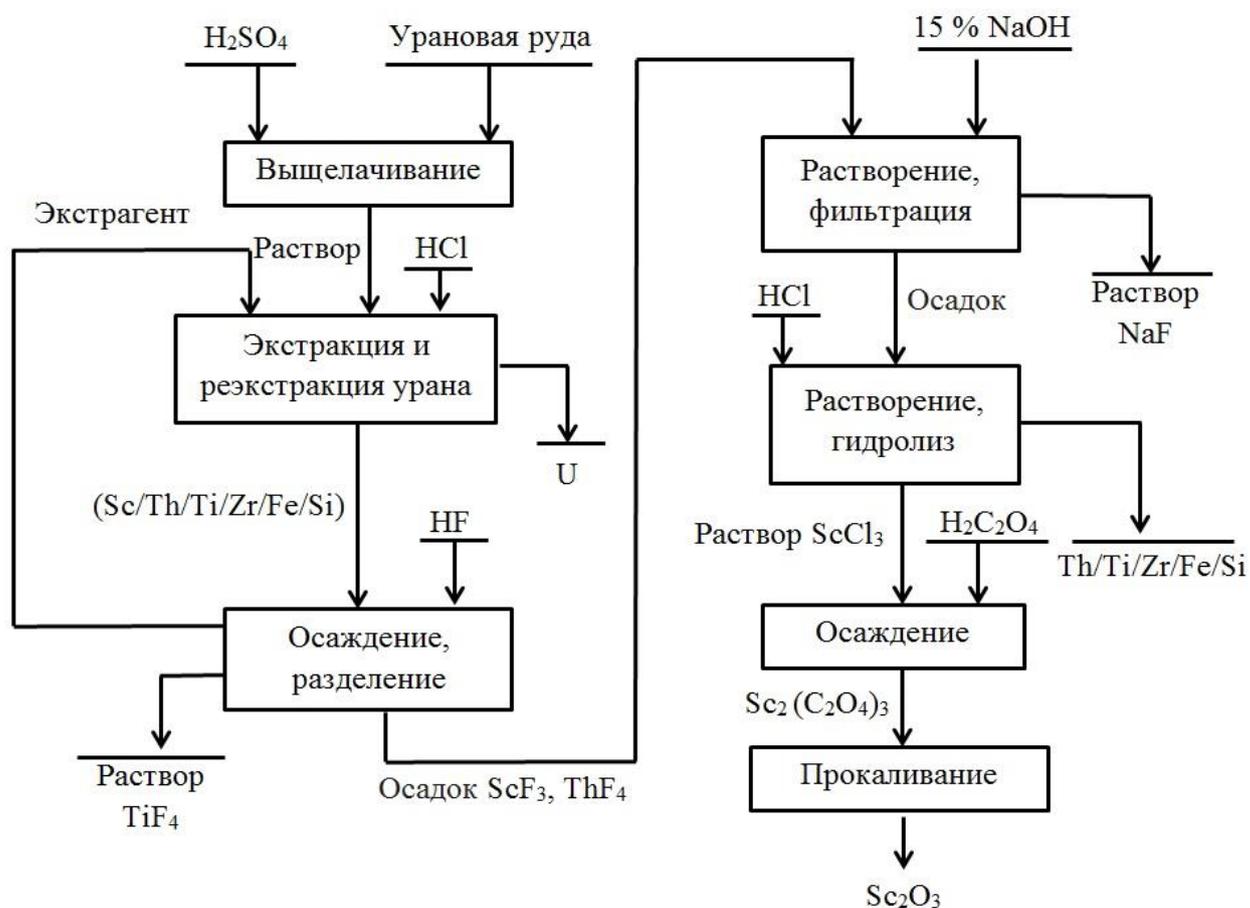


Рисунок 2. Схема осаждения скандия из кислых растворов, содержащих уран [29]

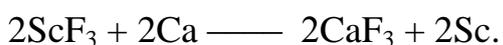
За две ступени промывки органической фазы, содержащей накопленные в ней элементы, плавиковой кислотой в противоточной системе скандий и торий извлекаются в виде осадка, а титан остается в растворимой форме. Соотношение фаз органической и водной составляет 10 : 1. Кислотность раствора, поддерживаемая с использованием серной кислоты, находится на уровне pH 4. Водную пульпу после промывки фильтруют и получают кек с содержанием Sc_2O_3 10 % и ThO_2 20 %. Титан из фильтрата осаждают аммиаком, осадок складывают и после прокаливания отправляют в титановое производство.

Для перечистки скандий-ториевого концентрата компанией Vitro Chemical Co разработана схема, в соответствии с которой его выщелачивают 15 % раствором едкой щелочи при 75–90 °С. Полученный осадок гидроксида

скандия выщелачивают соляной кислотой, проводят двойную перерешивку гидроксидов с тонкой регулировкой pH. Из фильтрата осаждают скандий щавелевой кислотой, взятой в стехиометрическом соотношении без избытка. Растворимость оксалат скандия возрастает с увеличением содержания урана. Уран и железо отделяют от скандия, отфильтровывая оксалат скандия. Прокалку оксалата ведут при температуре до 800 °С во избежание образования труднорастворимого оксида скандия. Для повышения чистоты Sc₂O₃ до 99,5 % проводят экстракцию из солянокислых растворов с последующим осаждением гидроксида, который прокалывают [30].

Из сложных по составу сернокислых урансодержащих растворов (Порт-Пири, Австралия) скандий извлекают также с использованием экстракции. В качестве экстрагента применяется раствор 1М Д2ЭГФК в керосине с добавлением 4 % нонилового спирта [5, с. 212]. Железо (III) восстанавливают введением железной стружки. При отношении фаз О : В = 1 : 5 за три цикла экстракции скандий экстрагировался количественно, остальные лантаноиды – на 50-75 %. Отделение от примесей происходило на стадии предварительной реэкстракции раствором 9 н. H₂SO₄ при отношении фаз О : В = 3 : 1. Скандий выделяли реэкстракцией раствором 2М NaOH с последующим центрифугированием образующегося осадка гидроксида скандия. Степень извлечения составила 81 %, содержание оксида скандия в концентрате – 90 %.

Для очистки черного концентрата оксида скандия сначала получают фторид скандия (ScF₃) путем нагрева Sc₂O₃ в платиновой лодочке под безводной газовой смесью HF-Ar при 600–750 °С в течение 16 ч. Фторид скандия реагирует с металлическим кальцием для получения чистого металла скандия. Процессы очистки протекают в соответствии с уравнениями [31]:



С середины 70-х гг. XX в. В СССР начали попутно извлекать скандий из бедных уран-фосфорных руд, содержащих 40–100 г/т Sc, используя экстракционный метод.

Уран и РЗЭ замещают ион кальция в решетке фосфорного минерала – франколита. Содержание РЗЭ в руде составляет 0,1–0,2 % [30]. После дробления и классификации руды песковый продукт фильтруют. Отфильтрованный продукт является урано-фосфорно-резкоземельным концентратом, вскрытие которого кислотами (серной или азотной) проводят в стехиометрическом по отношению к СаО количестве. Время выщелачивания при 40–80 °С составляет от 1,5 до 6 ч. РЗЭ при сернокислотном разложении переходят в раствор в меньшей степени из-за соосаждения их с сульфатом кальция [30].

Для извлечения РЗЭ и урана из отфильтрованных азотнокислых растворов после восстановления железным скрапом их осаждают аммиаком. Полученную пульпу фильтруют, концентрат содержит 4-6 % урана и 10-15 % РЗЭ. Его растворяют в азотной кислоте, из полученного раствора уран извлекают экстракцией, а РЗЭ – сорбцией на катионите. Получают 90 %-ный концентрат по сумме РЗЭ.

Из сернокислых растворов уран совместно с железом и скандием извлекают экстракцией. Фосфор и РЗЭ остаются в рафинате. Из отходов после переработки продуктов экстракционным методом извлекают скандий с получением 99,9 % Sc_2O_3 .

Со снижением качества урановых руд и наличием больших запасов урана в бедных рудах (среднее содержание урана составляет около $4,3 \cdot 10^{-2}$ мас. %) всё большее значение приобретает метод подземного выщелачивания (ПВ) урана и попутных компонентов, позволяющий без подъема на поверхность руды, то есть без образования твердых отходов, получать продуктивные растворы урана, направляемые на сорбционную переработку [5, 32– 36].

Скандий присутствует в рудах, обрабатываемых методом скважинного подземного выщелачивания российских урановых месторождений Далматовское, Хохловское, а в перспективе и Добровольное в Курганской области. Повышенные его концентрации были установлены в 1987 г. в продуктивных растворах Далматовского месторождения [34], в 2014 г.

подтверждено промышленное содержание скандия в продуктивных растворах этого месторождения. Содержание скандия в рудах составляет 3–18 г/т, в растворах после сорбции – до 1,1 мг/дм³.

В соответствии с данными по формам нахождения РЗЭ в урановых рудах, приведенными в [37], ~70 % РЗЭ находятся в собственных частично растворимых минералах – монаците и в меньшей мере ксенотиме. В нерастворимых минералах – 20–25 % РЗЭ и 91,4 % иттрия. При этом малорастворимые и иногда хорошо растворимые минералы могут входить в нерастворимые породообразующие минералы или сульфиды и растительные остатки, что затрудняет доступ выщелачивающего реагента к собственным минералам РЗЭ.

Солевой состав растворов не влияет на скорость растворения монацита и ксенотима, которая не изменяется и при незначительных (до 10 г/л) колебаниях концентрации кислоты. Она одинакова для обоих минералов и в выбранных в работе условиях соответствует приблизительно одному году отработки блока ПВ [37].

Разработанная специалистами ВНИИХТа технология извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана включала сорбцию скандия на смоле АФИ-22 и РЗЭ из фильтратов сорбции скандия на смоле КУ-2-8н. Были созданы две опытные установки для получения концентратов скандия и РЗЭ [34, 38]. Степень извлечения скандия из руд в серноокислые растворы не превышала 12–15 %. Извлечение скандия на сорбционном переделе составило 52,5 % [34].

Из серноокислых продуктивных растворов ПВ предприятия ПО «Востокредмет» (Республика Таджикистан) для извлечения скандия по сорбционной технологии использован ионит АФИ-22. Содержание скандия в растворах составляет 0,2–0,4 мг/дм³ (до 1,5 мг/дм³). Принципиальная технологическая схема его извлечения представлена на рисунке 3 [36].

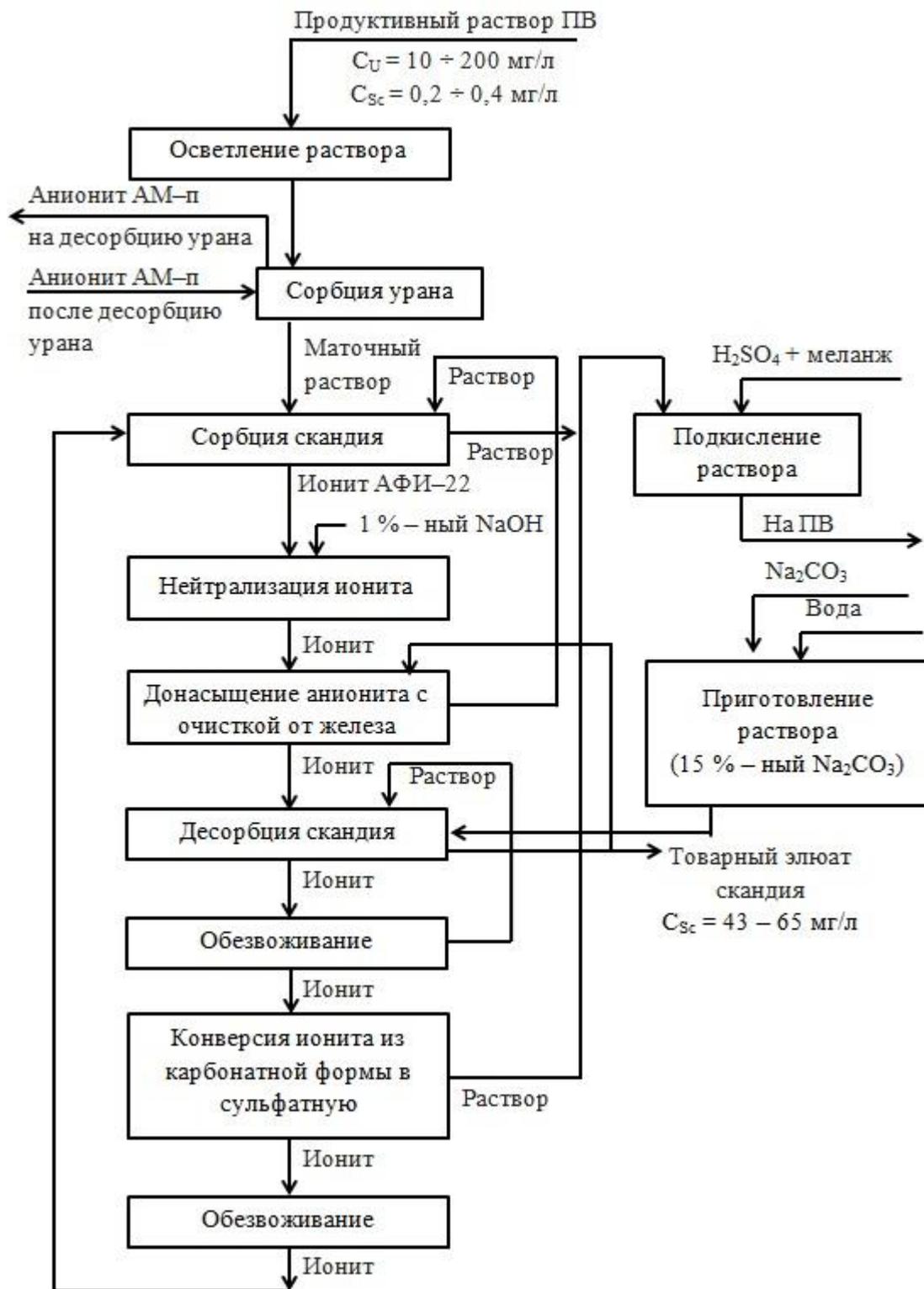
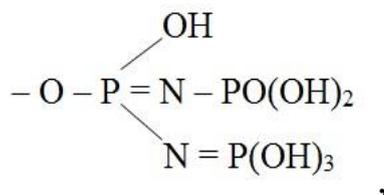


Рисунок 3. Принципиальная технологическая схема извлечения скандия из продуктивных растворов подземного выщелачивания урана (ПО «Востокредмет», Таджикистан) [36]

Емкость по скандию макропористого комплексобразующего фосфорсодержащего ионита АФИ-22, содержащего следующие функциональные группы



при извлечении из растворов после сорбции урана достигает 0,3 мг/дм³. Осуществление десорбции скандия карбонатными растворами и последующая его пересорбция из раскисленных элюатов позволяет концентрировать скандий до 20–30 мг/дм³. Такая концентрация позволяет проводить экстракцию и очистку скандия [35].

Из растворов после извлечения скандия могут быть извлечены редкоземельные элементы. Содержание этих элементов в растворах ПВ достигает 30–40 мг/дм³. При использовании сильнокислотного сульфокатионита КУ-2-8н на стадии сорбции и других операций концентрирования может быть получен черновой концентрат.

Увеличение степени сшивки (содержания дивинилбензола) в макропористых сульфокатионитах способствует извлечению РЗЭ из сульфатных растворов, обогащенных железом и алюминием [39].

В 2013 г. на предприятии АО «Далур» с участием ФГАОУ «Уральский федеральный университет» запущена опытная установка по попутному получению коллективного концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) из продуктивных растворов, извлекаемых при производстве урана. Объем концентрата планируется довести до 134 т (2023 г.).

Состав продуктов при попутном получении коллективного концентрата РЗЭ приведен в таблице 2 [35].

Состав концентратов и продуктов перечистки концентрата РЗЭ

Элемент	Маточник осаждения Fe и Al, мг/дм ³	Маточник осаждения РЗЭ, мг/дм ³	Концентрат Fe и Al, %	Концентрат РЗЭ, %
Al	33,7	7,7	30,9	0,14
Ca	545	520	6,2	0,69
Fe	3,41	2,78	1,61	0,03
Th	0,03	0,002	0,086	0,001
Сумма РЗЭ	695	3,07	2,25	51,8

Дезактивацию концентрата РЗЭ после его растворения в соляной кислоте можно осуществить сорбцией РЗЭ ТВЭКСом Lewatit VP OC 1026. При значении рН раствора, близкого к 1,0, актиний, элемент, близкий по свойствам к лантану и обуславливающий основную активность концентрата, остается в растворе. Ожидаемый коэффициент очистки от Ас-227 составит 100 [39].

Для концентрирования РЗЭ из растворов подземного выщелачивания урана можно использовать импрегнаты на основе неионогенных пористых сополимеров стирола и дивинилбензола и полиакриловых матриц различной порометрической структуры [40]. В качестве экстрагента использовали Д2ЭГФК.

Для извлечения скандия из растворов, образующихся после извлечения урана из продуктивных растворов подземного выщелачивания, авторы работ [41–44], изучив характеристики неорганических сорбентов и смол в статических и динамических условиях из модельных серноокислых растворов, предлагают использовать на первой стадии ионит Purolite S957 с функциональными группами: $-H_2PO_3$ и $-SO_3H$ или волокнистый ионит с аминотетилфосфоновой группой (совместная разработка ИФОХ РАН Беларуси и «Национального исследовательского технологического университета

«МИСИС»). Для десорбции скандия ими успешно опробован ранее не применявшийся элюент – раствор гидрофторида аммония (5 %) [43, 44].

Принципиальная схема этого процесса представлена на рисунке 4.

Концентрирование скандия из фторидсодержащего элюата первой стадии сорбции происходит на второй стадии с помощью сильноосновного анионита АВ-17. С целью получения фторида скандия, как первичного концентрата скандия, производится его осаждение при добавлении твердого фторида натрия в элюат, образующийся на второй стадии сорбции (рисунок 4).

Сорбционное извлечение скандия ионитами марок Tulsion CH 93, Purolite S 950, Lewatit TP 260 и Purolite D 5041 из модельных сернокислых растворов показало, что высокими коэффициентами распределения характеризуется катионит Purolite D 5041. В широком диапазоне pH сорбцию скандия можно проводить с помощью амфолита Tulsion CH 93 [45].

Амфолит с аминотилфосфониевой группой Tulsion CH 93 оказался пригодным для извлечения скандия из растворов, содержащих торий. Десорбцию скандия и тория, сорбируемого совместно со скандием, проводят с помощью раствора смеси сульфата аммония (50 г/л) и карбоната-бикарбоната аммония в соотношении, %: 30 : 70 (180 г/л). На этой стадии при использовании элюента такого состава в статических условиях десорбции при отношении смола : элюент 1:5 происходит разделение скандия и тория: степень десорбции тория составляет 66–69 %, в то время как степень десорбции скандия не превышает 10 % [46].

Короткоживущие радионуклиды ^{234}Th – $^{234\text{m}}\text{Pa}$ – ^{234}Pa and ^{227}Th , а также долгоживущий ^{230}Th являются основными загрязняющими примесями скандиевого концентрата, полученного при сорбционной переработке урановых руд методом подземного выщелачивания. При использовании смеси экстрагентов (5% Д2ЭГФК– 10 % ТБФ– 85 % Shelsol D70) за 6 ступеней экстракции коэффициент очистки скандия от тория составил $2 \cdot 10^5$ [47].

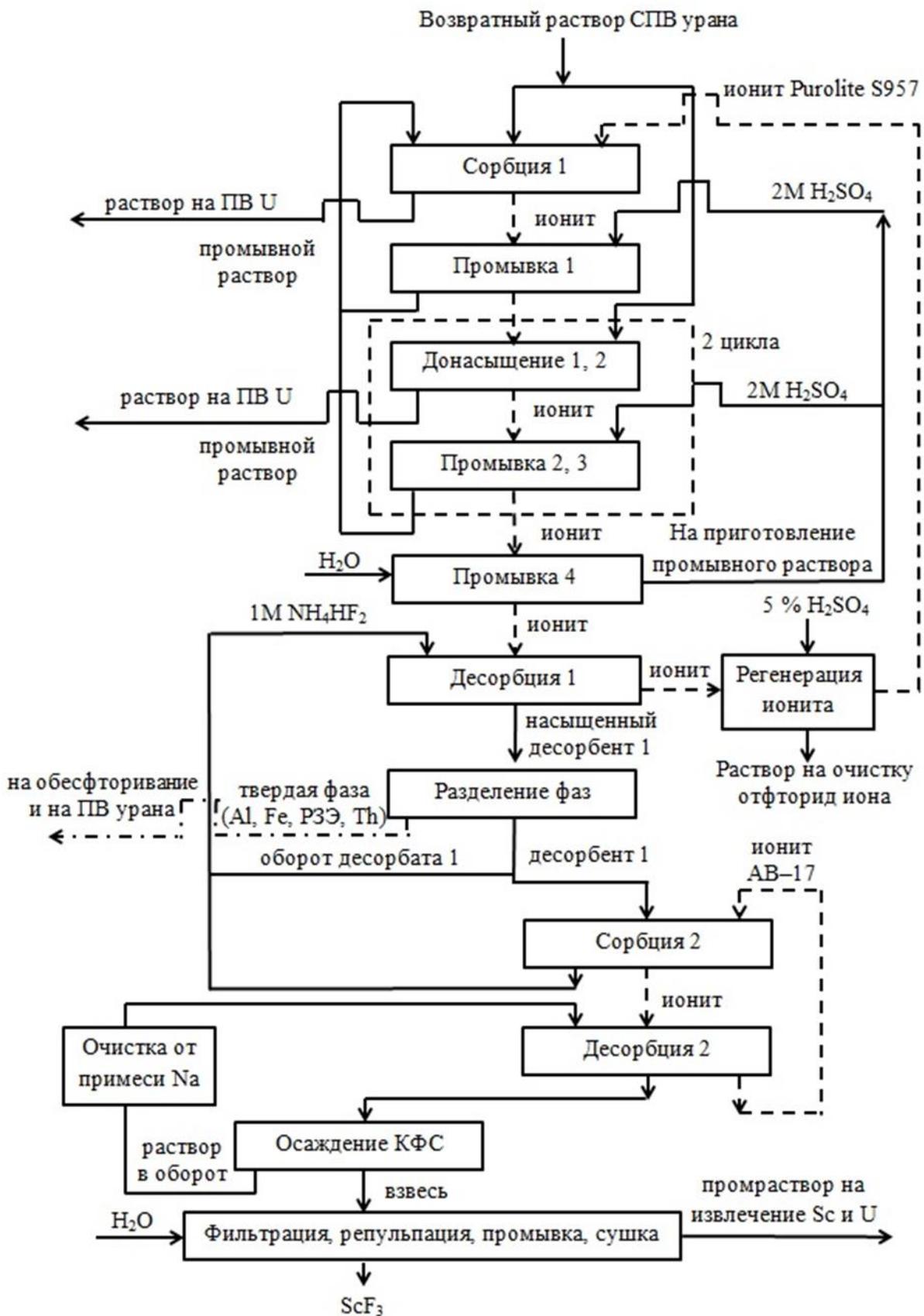


Рисунок 4. Схема получения фторида скандия из оборотных растворов подземного выщелачивания урановых руд [по 43, 44]

Таким образом, для извлечения скандия из урансодержащего сырья гидрометаллургическим методом используются как экстракционные, так и сорбционные процессы. В качестве товарного продукта выступают черновые концентраты оксида и фторида скандия. Оба эти продукта могут быть использованы для получения металлического скандия.

Наличие ценных металлов в продуктивных растворах ПВ урана, таких как скандий, рений, ванадий, молибден, РЗЭ и других, перспективно для снижения себестоимости производства урана с повышением качества его товарных продуктов [48–70]. Наибольшая рентабельность наблюдается при выделении более редкого, чем скандий, элемента – рения (540 %) [36]. Степень извлечения ценных компонентов различна: урана – 70–80 %; молибдена – 50–80 %; рения – 50–80 %; скандия, иттрия и лантаноидов – 5–30 % [36].

Поскольку капитальные и эксплуатационные расходы отнесены на себестоимость основного компонента, добываемого методом подземного выщелачивания – урана, получение дополнительной продукции может оказаться экономически целесообразным. Однако следует иметь в виду, что при осуществлении комплексной переработки очень бедных урановых руд возможно извлекать металлы только в том случае, когда хотя бы получение одного из них рентабельно [35].

1.2. Извлечение редкоземельных элементов импрегнатами и ТВЭКСами

При гидрометаллургической переработке минерального сырья, содержащего редкие элементы, в том числе близкие по химическим свойствам редкоземельные, большое значение приобретают селективность и специфичность извлекающих материалов в присутствии, как правило, значительного содержания макрокомпонентов технологических и сбросных растворов.

Селективность сорбционных материалов определяется природой матрицы сорбента и его функциональных групп. При этом определяющую роль при

извлечении играет состояние элементов в растворах с заданной минерализацией, которые могут находиться в виде ионов различного заряда, в коллоидных формах, в составе комплексных соединений с неорганическими ионами, природными органическими гуминовыми и фульвокислотами.

В качестве сорбентов редких элементов могут быть использованы: углеродные материалы (активированные угли, углеродные наноматериалы, в том числе нанокompозиты), смолы, комплексообразующие, композиционные, модифицированные сорбенты и природные ионообменники [71–80].

Кинетические характеристики сорбентов различны. Время установления сорбционного равновесия при извлечении элементов гранульными синтетическими ионитами обычно 4–6 ч. По скорости они уступают волокнистым ионитам [81], однако не до конца решены проблемы аппаратного оформления при использовании последних.

Для извлечения, разделения и концентрирования элементов редких элементов изучаются свойства экстрагентсодержащих материалов, совмещающих достоинства сорбентов и экстрагентов [10–18]. (SIR). В качестве пористой матрицы импрегнатов (SIR) используются полимерные носители (часто марки XAD, Поролас), иониты, активированные угли, силикагель и прочие синтетические и природные материалы.

При получении ТВЭКСов [16–18] в режиме суспензионной сополимеризации стирола с дивинилбензолом или акрилом в присутствии инициатора радикальной полимеризации используют экстрагенты различных классов – трибутилфосфат (ТБФ), фосфиноксид разнорадикальный (ФОР), диоктилметилфосфонат (ДИОМФ), ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Levextrel-смолы содержат и другие экстрагенты, а также ионные жидкости [12–14, 82–84].

Несмотря на принципиально разные способы получения, импрегнаты и ТВЭКСы похожи по структуре. От других сорбентов их отличают следующие свойства:

– отсутствие химической связи между экстрагентом и полимерной матрицей;

- механизм извлечения металлов аналогичен экстракционному;
- отсутствие набухания в водных средах;
- сохраняют механическую прочность во влажном и сухом состоянии;
- улучшенные кинетические характеристики вследствие подвижности активной фазы – экстрагента;
- по плотности, механической прочности, насыпной массе подобны сорбентам;
- возможность использования практически нерастворимых в воде растворителей и комплексообразующих агентов с длинными углеводородными цепями, высокая вязкость и поверхностная активность которых препятствуют их применению для извлечения компонентов водной фазы [11, 85–89].

Экстрагент в микропорах находится в двух состояниях: капельно-жидком и адсорбированном (рисунок 5) [90, 91].

При эксплуатации ТВЭКСов и импрегнатов в водных растворах наблюдаются потери экстрагента, которые приводят к снижению емкостных характеристик по извлекаемому элементу. Закономерности этого процесса определяются растворимостью экстрагентов в используемых водных системах [14, 18, 82, 85].

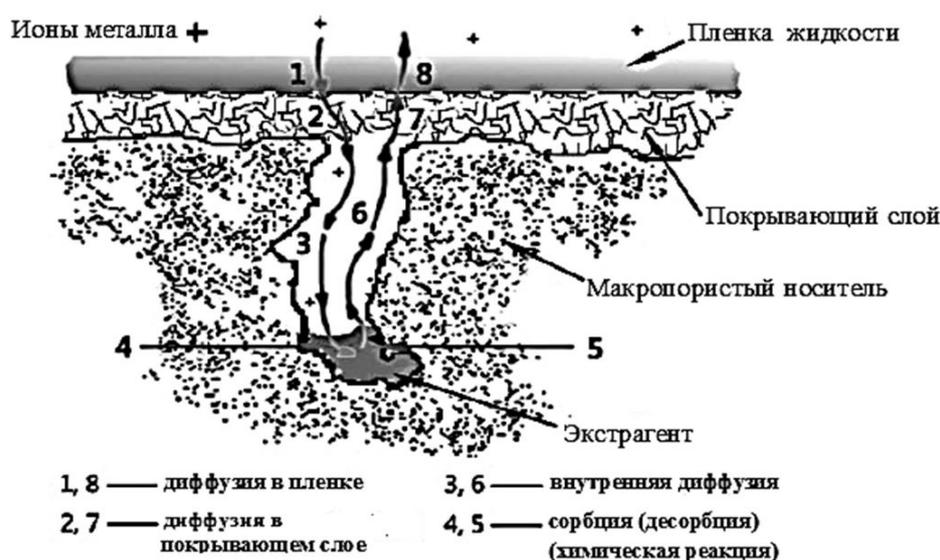


Рисунок 5. Схема процесса извлечения элементов с использованием импрегнатов [90, 91]

Несмотря на имеющиеся недостатки импрегнатов и ТВЭКСов, значительное количество работ посвящено их использованию для извлечения и разделения редкоземельных элементов. В основном, это обусловлено недостаточной селективностью традиционных ионитов при выделении и разделении этих близких по свойствам элементов [1, 4, 72, 92–96].

Среди экстрагентов, используемых для выделения, концентрирования, разделения и очистки РЗЭ, фосфорорганические экстрагенты занимают одно из первых мест. Синтез новых экстрагентов (α -аминофосфониевые кислоты, нейтральные α -аминофосфонаты), предназначенных для использования в технологии РЗЭ, также связан с расширением ассортимента фосфорорганических экстрагентов [97–102].

В связи с этим импрегнаты и ТВЭКСы для извлечения РЗЭ включают введенные в матрицу фосфорорганические экстрагенты и смеси на их основе, среди которых особое место занимает ди-2-этилгексилфосфорная кислота.

Авторы работы [103] очищали лантан от примесей Ce, Pr, Nd, Sm, Zn, Al, Ca и Fe в солянокислых растворах с помощью импрегната, содержащего Д2ЭГФК. При оптимальных условиях хроматографического разделения на колонке с высотой слоя 180 мм и диаметре 25 мм (скорость потока 1 мл/мин) элюированием 0,15 М раствором HCl (1,8 л) выход очищенного от примесей лантана составил 90 %.

При использовании для извлечения РЗЭ полученных методом фазовой инверсии без опасных органических разбавителей гранул композитного материала на основе полиэфирсульфона, содержащего Д2ЭГФК, было показано, что повышение кислотности водной фазы, соотношения фаз раствор : композит и полимер : экстрагент приводит к снижению степени извлечения РЗЭ. Сорбция РЗЭ увеличивается в диапазоне температур 30–50 °С, снижаясь при повышении температуры до 70 °С. В качестве десорбирующих растворов использовали 40 % HCl и 30 % H₂SO₄ [104]. Структуру пор и поровые характеристики композитного материала улучшали введением поливинилового спирта и многостенных углеродных нанотрубок, при этом использование

последних увеличивает в четыре раза сорбционные показатели извлечения РЗЭ. Модифицирование внутренней структуры гранул композита приводит к равномерному распределению экстрагента внутри полимерной матрицы [105]. Изучено влияние кислотности водной фазы, концентрации ионов металлов и других конкурирующих ионов, температуры на выделение иттрия. Авторы отмечают высокую стабильность свойств материала [106].

Данные по сорбции диспрозия (III) композиционным материалом на основе Д2ЭГФК в полиэфирсульфоне были подвергнуты дисперсионному анализу по методу Тагучи с помощью ортогонального массива L-18. Анализ показал, что определяющим фактором при сорбции является исходная концентрация Dy(III), кислотность же раствора ответственна за его количественное выделение [105].

С целью очистки лантана определены коэффициенты распределения РЗЭ – La, Ce, Pr, Nd, Sm в импрегнатах, содержащих следующие фосфорорганические экстрагенты: триалкилфосфин (Cyanex 923), моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (PC88A) и Д2ЭГФК. Импрегнат на основе Д2ЭГФК проявил наибольшую эффективность [107].

Извлечение РЗЭ с использованием экстрагента PC-88A, нанесенного на гидрофобные носители Amberlite XAD-2, XAD-4, XAD-16 и XAD-7 сухим способом (массовое отношение экстрагента к смоле 20:80 и 50:50 %), проводили при pH 3,5. При низком содержании экстрагента в полимерном носителе авторы отмечают ухудшение кинетических характеристик сорбции РЗЭ [108].

Импрегнат, содержащий этот же экстрагент, использовали для изучения кинетики сорбции La, Sm и Er. Кинетические данные обрабатывали с помощью кинетической модели с отдельно определяемыми константами комплексообразования и коэффициентами внутренней диффузии редкоземельных элементов в импрегнате. Константы скорости определяли путем анализа кинетических данных для экстракционной системы при низкой концентрации экстрагента [109].

Импрегнат-РС-88А, покрытый с целью снижения потерь экстрагента поливиниловым спиртом, сшитым глутаровым альдегидом или дивинилсульфоном, применяли для разделения La и Ce. Разделение этих элементов происходит на стадии градиентного элюирования при постепенном увеличении концентрации разбавленной азотной кислоты [110].

Мочевино-формальдегидный композитный материал на основе диоксида кремния, импрегнированный экстрагентом РС-88А, использовали для извлечения Eu^{3+} и Nd^{3+} . Сорбционная емкость по этим элементам составила 3,1 и 2,8 мг-экв/г, соответственно. Авторами установлено, что процесс протекает сорбции протекает во внутридиффузионной области. К описанию кинетических данных применима кинетическая модель псевдо-второго порядка [111].

Импрегнат с нанесенным экстрагентом Cyanex 272 использовали для разделения РЗЭ [112].

Методом ограниченного объема раствора изучено влияние гранулометрического состава импрегната, содержащего смесь экстрагентов Cyanex 272-Р507, температуры сорбции, концентрации тяжелых РЗЭ на степень их извлечения. Авторы установили, что лимитирующей стадией является внутренняя диффузия и рассчитали характеристики процесса: кажущаяся энергия активации составила 23,20 кДж/моль, порядок реакции – 0,452, константа внутренней диффузии – $1,352 \cdot 10^{-8}$ м²/с, энтропия диффузии – 47,055 Дж/(моль К) [113].

В работе [114] предложен механизм извлечения тяжелых РЗЭ их солянокислых растворов импрегнатом, содержащим смесь экстрагентов Cyanex 272-Р507. Молярное отношение этой смеси к РЗЭ в комплексе равно 3. Хлорид-ионы не участвуют в координации.

Импрегнаты были опробованы для извлечения редкоземельных элементов из сырья различного состава.

Извлечение тяжелых РЗЭ (Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tm и Yb) осуществляли с помощью импрегната, полученного иммобилизацией фосфорорганического экстрагента РС-88А в носителе Амберлит XAD-7, из солянокислых растворов

выщелачивания (рН 0÷2,0) остатка, образующегося при переработке бастнезита и монацита [115]. Разделение РЗЭ происходит в динамических условиях на стадии элюирования путем постепенного изменения концентрации элюента – соляной кислоты от рН 2 до концентрации 2 моль/л. Элементы Dy, Y, Tm и Yb получены с содержанием 94,3 %, 82,4 %, 99,7 % и 99,9 % при выходе 73,5 %, 74,1 %, 81,3 % и 82,6 %, соответственно [115].

Импрегнат, содержащий трибутилфосфат в носителе Амберлит XAD-16, полученный пропитыванием неразбавленным экстрагентом при отношении к носителю (объем : масса), равным 3,0, в течение 24 ч при массовом отношении экстрагента к носителю 1,88, использовали для извлечения Ce(IV) из азотнокислых растворов растворения концентрата оксида церия, образующегося при переработке монацитового песка (Египет), содержащего 37 % церия, 1,6 % тория и ~40 % других оксидов трехвалентных РЗЭ [116]. Емкость импрегната по Ce(IV) достигает 95,6 % от рассчитанной теоретической емкости (173 г/кг), полученной в следующих условиях: концентрация церия – 51,57 г/л, тория – 2,48 г/л, свободной азотной кислоты – 5,0 моль/л; отношение раствора к импрегнату – 10,0; время контакта фаз – 5,0 мин [116].

Присутствие железа, как правило, приводит к снижению сорбционных характеристик импрегнатов. В работе [117] для извлечения ионов Fe(III) из солянокислых растворов использовали смолу Amberlite XAD-7, пропитанную триоктилфосфиноксидом (Cyapex 921). По мнению авторов, железо, в форме $H[FeCl_4]$, извлекается непосредственно смолой или путем экстракции с экстрагентом Cyapex 921 по механизму сольватации. Содержание экстрагента должно составлять при этом 300–450 мг/г смолы. Емкость по железу незначительно увеличивается с температурой, изменение энтальпии составило 30,8 кДж/моль. Изотермы сорбции Fe(III) описываются по модели Ленгмюра, максимальная сорбционная емкость по Fe(III) достигает 20–22 мг/г при концентрации 3 М HCl. Процесс лимитирует внутренняя диффузия с коэффициентом $2,0 \cdot 10^{-13} - 7,8 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, который увеличивается с ростом концентрации железа и температуры. Элюирование Fe(III) можно проводить с

помощью 0,1 М растворов азотной, серной кислот, сульфата натрия и даже водой [117].

При переработке урансодержащего природного сырья, а также отработавшего ядерного топлива, образующиеся растворы содержат редкоземельные элементы.

Для разделения урана и РЗЭ из растворов с концентрацией азотной кислоты от $1 \cdot 10^{-3}$ М использованы импрегнаты, содержащие экстрагенты Cyanex 272 и Cyanex 302 (носитель – Amberlite XAD-2). Коэффициенты распределения La(III) и Nd(III) при сорбции последним низкие, в то время как U(VI) количественно извлекается из растворов такого состава и его можно элюировать раствором HCl (1 М) [118].

С использованием ТБФ в качестве молекулярного модификатора синтезирован макропористый импрегнат на основе силикагеля, содержащий 4,4',(5')-бис(трет-бутилциклогексано)-18-краун-6. При концентрации 2,0 М HNO₃ в присутствии La(III), Y(III), Cs, Sr, Ba, Ru(III), Mo(VI), Na, K и Pd(II) наблюдается высокая селективность импрегната по отношению к Sr и Ba. Полученный композиционный материал, в котором наблюдается ассоциация ТБФ и краун-эфира с помощью водородных связей, предлагается использовать для извлечения Sr из высокоактивных жидких отходов переработки отработавшего ядерного топлива [119].

Диамиды дигликолиевой кислоты использованы для получения импрегнатов, предназначенных для извлечения и разделения радиоактивных редкоземельных и трансплутониевых элементов. Лучшие характеристики показал сорбент российского производства (AXIONIT MND 40T, ЗАО «Аксион-РДМ», г. Пермь), содержащий N-N-N'-N'-tetra-n-октилдигликольамид (TODGA). При отсутствии сорбции иона Fe³⁺ на этом импрегнате высокая сорбционная емкость по ионам Eu³⁺, Th⁴⁺, UO₂²⁺ наблюдается в широком диапазоне концентраций азотной кислоты (до 6 М). Различное поведение извлекаемых ионов позволяет проводить разделение пар ионов РЗЭ³⁺/UO₂²⁺ и Th⁴⁺/UO₂²⁺ [120].

Извлечение РЗЭ твердыми экстрагентами, содержащими ДИОМФ и ТБФ, из сернокислых растворов подземного выщелачивания урана может происходить на второй стадии после извлечения ионитами [37].

Извлечение скандия импрегнатами и ТВЭКСами

Для извлечения скандия используются различные экстрагенты, в том числе ионные жидкости. В табл. 3 приведены сведения по экстракции скандия, опубликованные в последние годы.

Фосфорорганические экстрагенты, наряду с ионными жидкостями, как видно из таблицы 3, наиболее часто применяются для селективного извлечения скандия.

Таблица 3.

Экстрагенты, используемые для извлечения скандия из растворов различного состава [121]

№	Экстрагент	Металлы	Ссылка	Примечание
1	2	3	4	5
1	D2ЕНРА, Cyanex 272, Ionquest 801, Versatic 10, Primene JMT, LIX54	Sc, Ti, Fe, Zr, Ga	[122]	Скандий экстрагируется лучше с помощью Д2ЭГФК из растворов, содержащих Ti, Fe, Zr, Ga
2	Betainium Bis (trifluoromethylsulfonyl) Imide [Hbet][Tf2N]	Sc, Y, La, Ce, Nd, Dy, Fe, Al, Ti, Ca, Na	[84]	Sc(III) селективно экстрагировали из раствора выщелачивания красного шлама

1	2	3	4	5
3	D2EHAG, DODGAA, Versatic 10	Sc, Y, La, Nd, Eu, Dy	[123]	Sc был избирательно экстрагирован Д2ЭГФК благодаря хелатирующему эффекту и способности Д2ЭГФК распознавать размер
4	[(CH ₂) _n COOHmim] [Tf ₂ N](n=3, 5, 7)	Sc, Y, La	[83]	Экстракция Sc была количественной (99,5%) при использовании экстрагента [(CH ₂) ₇ COOHmim][Tf ₂ N], растворенного в [C ₄ mim][Tf ₂ N]
5	Суанех 302	Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Yb	[118]	Селективное отделение Sc (III) от РЗЭ из раствора выщелачивания
6	Kelex 100, PC88A, Суанех 302, Phoslex DT-8	Sc, ZrO, Ti, Y, Al	[124]	Экстракция Sc экстрагентом Суанех 302 более эффективна, чем другими экстрагентами: Kelex 100, PC88A
7	НТТА, ТОРО	Sc, Al, Fe, Mn, Ni, Zn	[125]	Селективное извлечение Sc(III) за счет синергетического эффекта при использовании смеси НТТА с ТОРО

1	2	3	4	5
8	[C8min][PF6]	Sc, Y, La, Yb	[126]	Отделение Sc от Y, La и Yb с помощью экстрагента [C8mim][PF6, несущих]/Cyanex 925 при отношении В:О=1:3
9	Betainiumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide [Hbet] [Tf2N]	Sc, Al, Fe	[127]	Селективное извлечение Sc из раствора выщелачивания скандия из осадка (красного шлама), образующегося после сульфатации-обжига бокситов
10	[P ₄₄₄ C ₁ COOH]Cl	Sc	[128]	Обогащенная II фаза водной бифазной системы имеет очень низкую вязкость по сравнению с чистым II [P ₄₄₄ C ₁ COOH]Cl. Эта система обладает высокими экстракционными свойствами при извлечении скандия.
11	Cyanex 302	Sc, Y, La, Gd	[129]	Извлечение металлов экстрагентом происходит в соответствии с рядом элементов: Sc >> Y > La>Gd.

1	2	3	4	5
12	Triisoamyl phosphate (TIAP)	Sc, Zr, Ce, Nd, Sm, Eu, Y, Lu	[130]	Высокоочищенный Sc может быть подготовлен мульти-шаг встречной настоящей экстрактивной обработкой шлиха Sc с ТИАФ
13	D2ЕНРА, Cyanex 272	Sc(III)	[121]	Экстракция скандия (III) из кислых растворов с использованием органо-фосфорных реагентов: сравнительное исследование

Кроме этого, для выделения скандия из водных растворов используют следующие полидентатные экстрагенты: α -аминофосфиноксиды [131], аминофосфонаты [132].

Новый аминофосфонатный экстрагент Cextrant 230 (L) может быть использован для селективного извлечения скандия из сульфатных сред. Экстрагируемый комплекс имеет следующий состав: $\text{Sc}(\text{HSO}_4)\text{SO}_4 \cdot 2\text{L}$, процесс экстракции – экзотермический. Эффективность экстракции изменяется в ряду элементов следующим образом: $\text{Ti}^{4+} > \text{Sc}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{RE}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+}$. За одну ступень экстракции концентрация скандия в выщелоченном растворе уменьшается от 3,57 мг/л до 0,3 мг/л. Полученный оксид Sc_2O_3 содержит 94 % скандия [132].

На основе некоторых, используемых для извлечения скандия, экстрагентов, были получены импрегнаты и ТВЭКСы. ТВЭКСы, содержащие ТБФ, Д2ЭГФК, ФОР, ДИОМФ [3, 4], также были опробованы для выделения и концентрирования редких элементов в гидрометаллургических процессах переработки различного минерального сырья и концентратов.

Определены равновесные, кинетические и термодинамические характеристики извлечения скандия из растворов соляной, серной и азотной кислот твердыми экстрагентами на основе нейтральных фосфорорганических соединений (трибутилфосфата, диизооктилметилфосфоната и фосфиноксида разнорадикального) в сравнении с жидкостной экстракцией [10]. Обнаружено различие в экстракции скандия жидким и введенным в матрицу ТВЭКСа экстрагентом, которое объяснено изменением состава экстрагируемых комплексов, вызванным влиянием полимерной матрицы. При насыщении равновесная емкость ТБФ по скандию в пористой матрице ТВЭКСа выше по сравнению с равновесной емкостью для жидкого экстрагента. Установлено, что увеличение доли ТБФ и ДИОМФ, находящихся в адсорбированном мономолекулярном слое на поверхности полимерной матрицы ТВЭКСа, приводит к увеличению равновесной емкости экстрагентов при извлечении скандия из кислых растворов по гидратно-сольватному механизму.

При экстракции скандия из солянокислых растворов жидким ТБФ, 50 % раствором ТБФ в CCl_4 и ТВЭКС – 50 % ТБФ в органической фазе образуется ряд комплексов с различными лигандами $[\text{Sc}(\text{TБФ})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TБФ})_2\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{TБФ})_3\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Sc}(\text{TБФ})_4\text{Cl}_2]^+$, цис- $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{TБФ})_4\text{Cl}]^{2+}$, транс- $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{TБФ})_4\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{TБФ})_3]^{3+}$, состав и относительное количество которых зависит от концентрации реагентов и степени сшивки полимерной матрицы. При экстракции раствором ТБФ в CCl_4 преобладают менее полярные комплексы с меньшим количеством молекул H_2O , а в 100 % ТБФ – полярные формы с зарядом от 1^+ до 3^+ и большим количеством молекул воды. Комплексы в ТВЭКС-ТБФ занимают промежуточное положение [17, 133].

На основании данных спектроскопии ЯМР ^{31}P и ^{45}Sc установлено, что скандий экстрагируется ТВЭКСом-ДИОМФ (50 %) в виде комплексов $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{ДИОМФ})_2\text{Cl}]^{2+}$ из 4,0 М HCl , а из 6,0 М и 8,0 М солянокислых растворов – в виде комплексов $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ДИОМФ})_3\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{ДИОМФ})_3\text{Cl}_2]^+$. Равновесная емкость экстрагента в матрице ТВЭКС примерно в 1,5 раза выше по сравнению с жидкостной экстракцией [133, 134].

С использованием этого же метода определены состав и строение соединений скандия при извлечении его твердым экстрагентом, содержащим Д2ЭГФК из 0,2-8,0 М водных растворов HCl.

После растворения твердых отходов титанового производства в соляной кислоте скандий извлекали с помощью ТВЭКСА-ТБФ и ТВЭКСа-ДИОМФ [10].

С использованием метода суспензионной полимеризации в ИХТТ УрО РАН получены ТВЭКСы, содержащие фосфорорганические (ТБФ, Д2ЭГФК) и макроциклические экстрагенты (добензо-18-краун-6, 18-краун-6) [5, 135].

Как отмечают авторы, ТВЭКС-Д2ЭГФК сорбирует скандий из сильноокислых растворов серной кислоты по механизму катионного обмена [5], что подтверждает полученные ранее данные [10], при этом экстрагент теряет часть гидратной оболочки.

При извлечении скандия ТВЭКСом-ДБ18К6 образуется комплекс «гость – хозяин» [5, 135, 136].

В работе [137] проведено сравнительное изучение сорбции скандия из сульфатных растворов выщелачивания хелатными смолами – Леватит® TP 260 (TP 260) и Леватит® TP 209 (TP 209) и Levextrel-смолой Леватит® TP 272 (TP 272). Авторы отмечают, что на основании термодинамических расчетов преобладающей формой существования Sc(III) в кислых сульфатных растворах является $Sc(SO_4)^+$ (рисунок 6) и рассматривают катионный обмен как основной механизм взаимодействия этого иона с функциональными группами изучаемых сорбентов.

Как видно из рисунка 7, TP 272, пропитанный Cyanex 272, адсорбирует скандий быстрее, чем другие хелатные смолы.

Максимальная адсорбционная способность сорбента TP 272 достигается при относительно низкой концентрации скандия, что подтверждает сильное его сродство к нему. Этот материал эффективно извлекает скандий из достаточно кислых растворов (pH 1). Равновесные данные по сорбции скандия описываются лучше уравнением изотермы Ленгмюра, чем моделью Фрейндлиха.

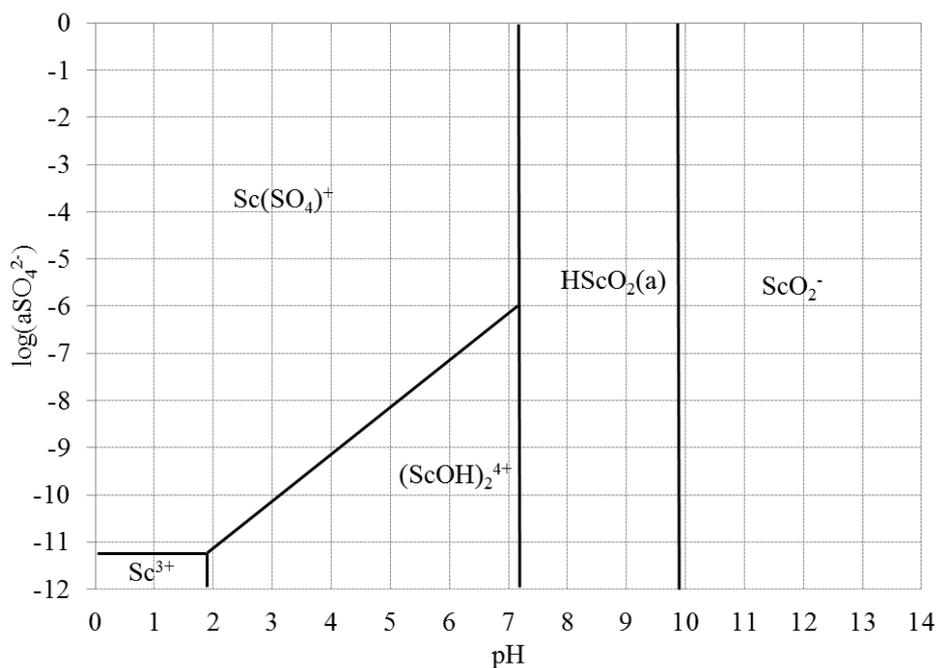


Рисунок 6. Диаграмма состояния скандия в сульфатных растворах в зависимости от концентрации сульфат-ионов и pH раствора. 25 °С [137]

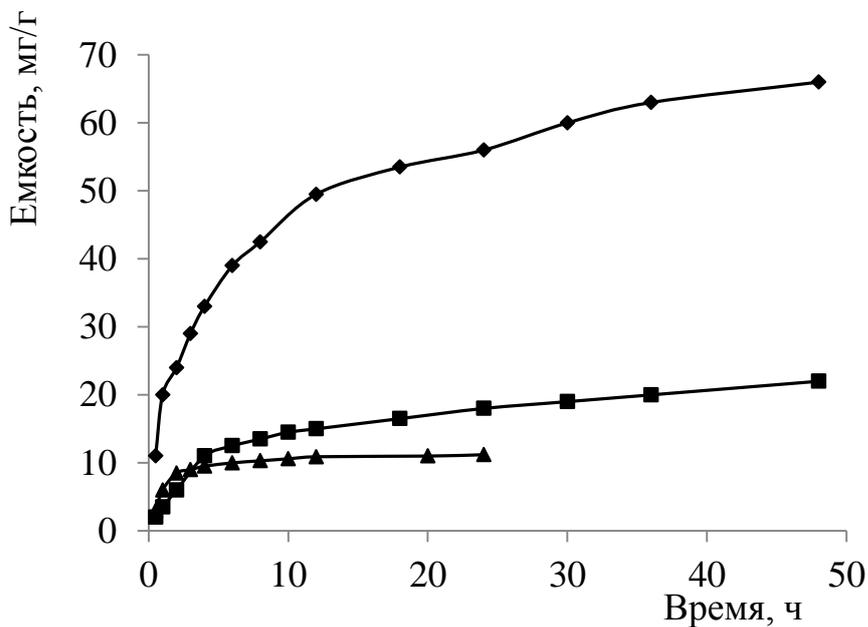


Рисунок 7. Сорбция Sc(III) в зависимости от времени и типа смолы (50 мг сорбента, 50 мл 1 М раствора Na_2SO_4 , pH 2,5, $[\text{Sc}]_{\text{исх}} - 50$ мг/л, температура – 22 ± 2 °С [137].
 ◆ – TP 260, ■ – TP 209, ▲ – TP 272

Температура, как и концентрация сульфата натрия, незначительно влияют на сорбцию скандия. Обработка кинетических данных показывает, что скорость сорбции скандия контролируется внутренней диффузией, а модель псевдвторого порядка хорошо описывает кинетику процесса. Селективность сорбента TP 272 по отношению к извлекаемым элементам уменьшается в следующем ряду: $\text{Sc(III)} > \text{Fe(III)} > \text{Al(III)} > \text{Fe(II)}$. Авторы отмечают, что высокий коэффициент разделения для пар Sc(III)-Fe(II) и Sc(III)-Al(III) , позволяющий провести очистку растворов от макропримесей, вызывает необходимость уменьшения концентрации Fe(III) путем восстановления его до Fe(II) до сорбции скандия на этом материале.

Сорбция скандия из разбавленных кислых растворов, моделирующих растворы, образующиеся при переработке бокситового остатка – красного шлама фазой ионной жидкости – бета-сульфонил (трифторметансульфонилимид) на носителе (SILP) изучена в работе [138]. Ионную жидкость наносили на стиролдивинилбензольный сополимер методом сухой пропитки, также осуществляли синтез стиролдивинилбензольного сополимера в ее присутствии, приводящим к ковалентному связыванию ионной жидкости. Сорбцию скандия при изменении pH раствора, времени контакта, концентрации скандия изучали в хлоридных, нитратных и сульфатных растворах. Кинетика сорбции скандия описывается моделью псевдвторого порядка, а равновесные данные, полученные при комнатной температуре, хорошо обрабатываются по уравнению Ленгмюра. Кроме этого, показана возможность количественной десорбции скандия с помощью 1 М серной кислоты и повторного использования сорбента. После проведения семи циклов сорбции / десорбции эффективность сорбции для Sc(III) не ухудшалась.

Как видно из рисунка 8, из растворов с кислотностью, соответствующей pH 1, скандий преимущественно сорбируется стиролдивинилбензольным импрегнатом с ионной жидкостью в присутствии Fe(III) только при использовании эквимольных растворов.

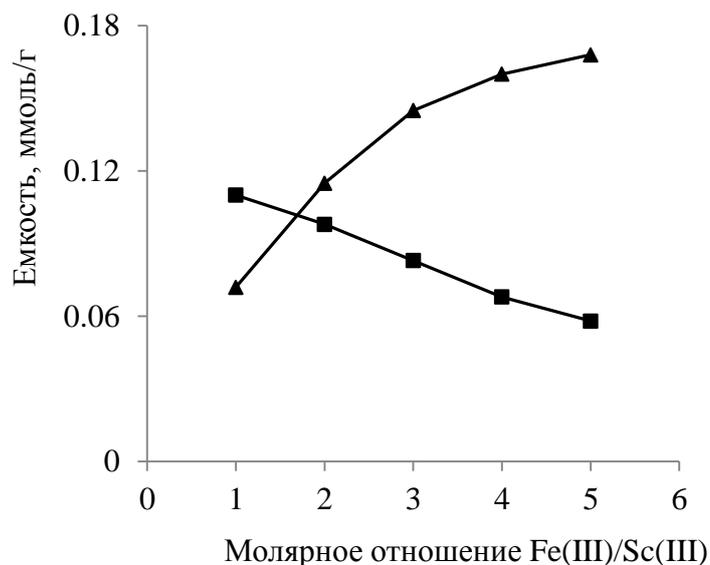


Рисунок 8. Влияние соотношения концентраций Fe(III) к Sc(III) на селективность сорбции Sc(III) [138] ■ – Sc(III) , ▲ – Fe(III)

Однако, при существенно более высоких концентрациях Fe(III) адсорбция Sc(III) снижается.

1.3. Выводы к литературному обзору

1. Ухудшение качества минерального сырья и возрастание природоохранных требований усиливают необходимость комплексной переработки урановых руд и ее совершенствования с извлечением стратегически важных элементов, используемых для разработки новейших технологий – редкоземельных элементов, в том числе скандия, рения, молибдена, ванадия, селена. Увеличение глубины комплексной переработки уранового сырья требует разработки и совершенствования селективных гидрометаллургических методов.

2. Широкое использование серной кислоты, отличающейся невысокой стоимостью и доступностью, в качестве выщелачивающего агента сопровождается малой избирательностью к целевому компоненту на фоне большого содержания солеобразующих элементов.

3. Низкие концентрации элементов, извлекаемых попутно при

переработке комплексного сырья, обуславливают привлечение для их выделения сорбции, одного из эффективных экологически безопасных гидрометаллургических методов, недостатком которой, в ряде случаев является невысокая селективность используемых материалов.

4. Экстрагентосодержащие импрегнаты и ТВЭКсы, сочетающие свойства высокой избирательности экстрагентов к элементу, возможность использования высоковязких экстрагентов и такие очевидные преимущества сорбции, как исключение из технологической схемы органических разбавителей, возможность проведения процессов из неосветлённых растворов и пульп, перспективны для селективного извлечения элементов из разбавленных растворов.

5. Аминофосфорсодержащие сорбенты наиболее эффективны для сорбции скандия, однако их синтез отличается высокой стоимостью.

6. Среди экстрагентов наиболее селективным по отношению к скандию является ди-2-этилгексилфосфорная кислота. Механизм сорбции скандия на ТВЭКсе, содержащем этот экстрагент, отличен от механизма его экстракции.

7. В России отсутствуют действующие производства по синтезу ТВЭКсов, в связи с чем предпочтительнее использование импрегнатов, получение которых не требует применения специального оборудования и высокой квалификации персонала.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристики использованных материалов

Импрегнаты, содержащие фосфорорганические экстрагенты, на основе сверхсшитого полистирола.

В качестве носителя селективных к ионам скандия фосфорорганических экстрагентов использовали сверхсшитый полистирол MN-202, характеризующийся развитой нанопористой структурой с аномально большими свободным объемом и внутренней удельной поверхностью [141, 142], модель участка которого представлена на рисунке 9 [141].

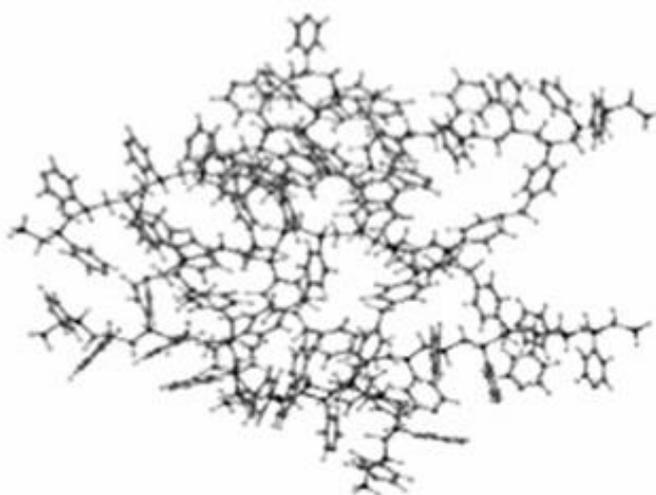


Рисунок 9. Объемная модель участка сверхсшитой полистирольной сетки со степенью сшивки 100 % [141]

Основные физико-химические характеристики сверхсшитого полистирола MN-202 приведены в таблице 4 [141].

Для этого полимера характерна высокая совместимость с органическими веществами и, благодаря сочетанию гидрофобных и электронных взаимодействий с сорбатом, способность их удерживать.

Физико-химические характеристики сверхсшитого полистирола MN-202

Характеристики	Свойства и значение
Тип сорбента	Нейтральный
Удельная поверхность, м ² /г	800–1000
Объем пор, мл/г	1,0–1,1
Средний радиус микропор, Å	15
Средний радиус мезо- и макропор, Å	600–900
Диаметр зерна, мм	0,8–1,0

В качестве кислых фосфорорганических экстрагентов использовали ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК) (рисунок 10), изготовленную в соответствии с ТУ 2435-028-82006400-2008 (Россия) и этилгексилфосфорную кислоту (ЭГФК) (экстрагент 57) (Россия).

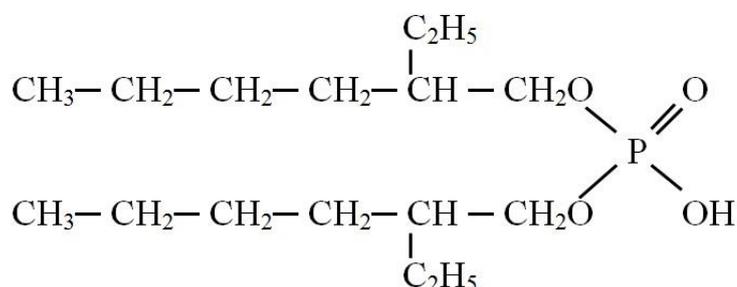


Рисунок 10. Структурная формула ди-2-этилгексилфосфорной кислоты

Образцы импрегнатов (И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК) получены в лаборатории стереохимии сорбционных процессов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Для их изготовления навеску сверхсшитого полистирола (MN-202) с размером гранул 0,3–0,9 мм пропитывали экстрагентом, растворенным в подходящем растворителе. После контактирования полимера с раствором экстрагента сорбент промывали небольшим количеством воды, переносили на фильтр, отжимали и сушили до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Полученные образцы взвешивали и по балансовому отношению с учетом разницы массы импрегната и навески исходного носителя определяли содержание экстрагента в импрегнате¹.

Фотографии образцов импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК представлены на рисунке 11.

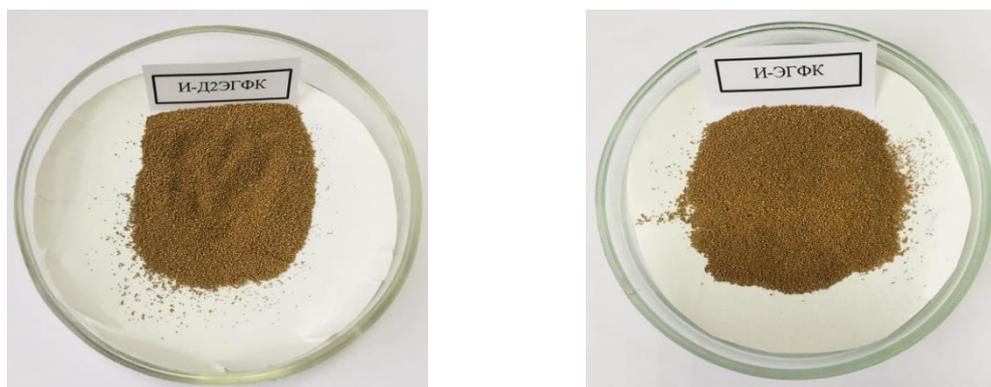


Рисунок 11. Внешний вид импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК

Основные свойства этих импрегнатов приведены в таблице 5².

Таблица 5.

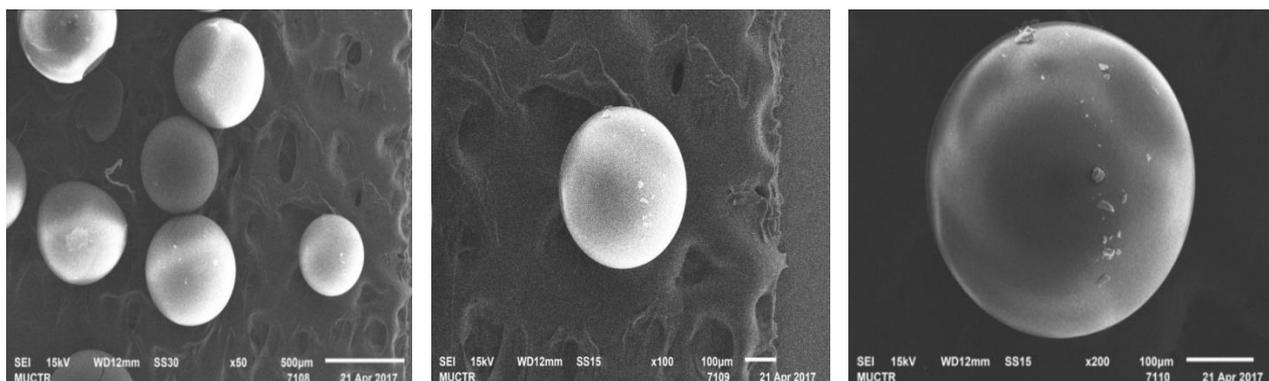
Физико-химические характеристики импрегнатов на основе сверхсшитого полистирола

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

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

² См. сноска 1.

На рисунках 12 и 13 представлены микрофотографии поверхности импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК, соответственно, сделанные при различном увеличении (от 50 до 200 мк) с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy (JEOL, Япония) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

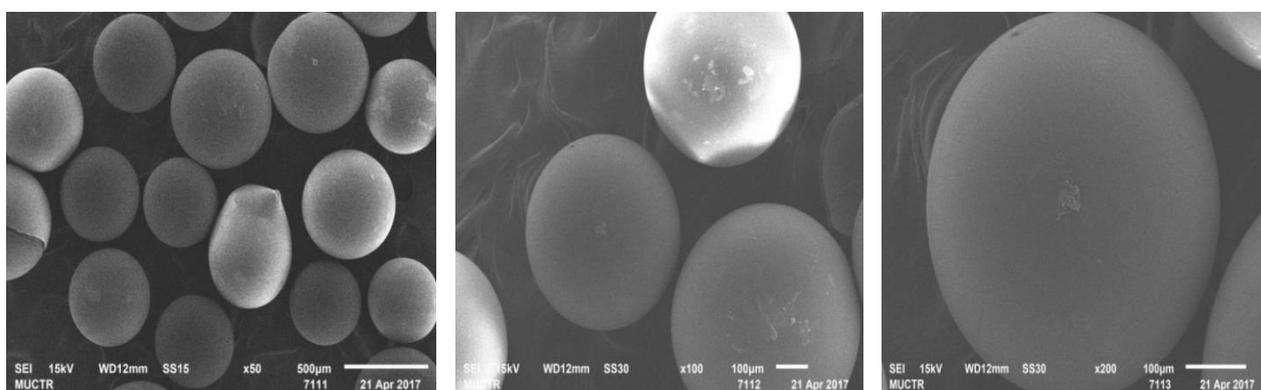


а

б

в

Рисунок 12³. Микрофотографии импрегната И-Д2ЭГФК на основе сверхкритического полистирола. Увеличение – 50 мк (а), 100 мк (б), 200 мк (в)



а

б

в

Рисунок 13. Микрофотографии импрегната И-ЭГФК на основе сверхкритического полистирола. Увеличение – 50 мк (а), 100 мк (б), 200 мк (в)

³ Пьяе Пью Аунг, Вацура Ф.Я., Трошкина И.Д. Динамика десорбции скандия из импрегната, содержащего ди-2-этилгексилфосфорную кислоту // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 10 (191). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 105 с. С. 79-81.

Как видно из фотографий (рисунок 12 и 13), гранулы сверхсшитого сополимера сохраняют шарообразную форму без видимых с поверхности областей, заполненных экстрагентом, что может свидетельствовать о равномерности распределения экстрагента по объему гранул.

В качестве нейтральных фосфорорганических экстрагентов использовали экстрагент фосфиноксид разнорадикальный (ФОР), характеристики которого приведены в таблице 6.

Таблица 6.

Характеристики экстрагента фосфиноксида разнорадикального (ФОР)

Характеристики	Значение
Молекулярная масса	344
Температура кипения, °С	145-240 (0,1 мм. рт.ст.)
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,860-0,890
Содержание основного вещества, %	95

Образцы импрегнатов (И-ФОР) получены также в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН по вышеописанной методике.

Фотография образца импрегната И-ФОР представлена на рисунке 14.



Рисунок 14. Внешний вид импрегната И-ФОР

Основные физико-химические характеристики его приведены в таблице 7.

Таблица 7.

Физико-химические характеристики импрегнатов на основе сверхсшитого полистирола

Импрегнат	Насыпная плотность, г/мл	Содержание экстрагента в импрегнате		Размер гранул импрегната, мм
		г/г	ммоль/г	
И-ФОР	0,379	0,240	0,697	0,3–0,9

Импрегнаты на основе активированных углей. В работе в качестве носителей использованы активированные угли РС и ГС, полученные термообработкой отходов сельского хозяйства – мукомольно-крупяной промышленности (рисовой шелухи и лuzги гречихи) (ТУ 92.95.12.9660 67.001-96) и имеющих низкую стоимость.

Адсорбент на основе рисовой шелухи (РС) имеет следующий химический состав, % масс.: SiO₂, 89,7; Fe₂O₃, 0,5; CaO, 1,1; MgO, 2,0; K₂O, 1,5; Na₂O, 1,6; P₂O₅, 1,9; S, 0,9. Физические и поровые характеристики его приведены в таблице 8.

Таблица 8⁴.

Свойства активного угля РС

Характеристики	Значения характеристик
Истинная плотность, г/см ³	2,0-2,4
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,1-1,5
Насыпной вес, г/см ³	0,8-1,2
Объем пор, см ³ /г	0,780
Радиус пор, ангстрем	50-100
Удельная поверхность, м ² /г	800-1000

⁴ Грехов А.П., Пьяе Пью Аунг, Вей Мое Аунг, Трошкина И.Д. Извлечение рения из сернокислых растворов импрегнатами на основе активных углей, полученных из отходов растительного сырья // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXX, № 6 (175). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 118 с. С. 41–43.

Адсорбент на основе лузги гречихи ГС отличается повышенным содержанием кальция и имеет более низкую удельную поверхность, чем уголь РС – 520 м²/г.

В качестве экстрагента использовали фосфиноксид разнорадикальный, характеристики которого приведены в таблице 6.

Импрегнаты И-РС-ФОР и И-ГС-ФОР получены в РХТУ им. Д.И. Менделеева методом пропитывания [15] с использованием в качестве разбавителя ацетона. Внешний вид этих импрегнатов отражают фотографии (рисунок 15), а свойства – таблица 9.

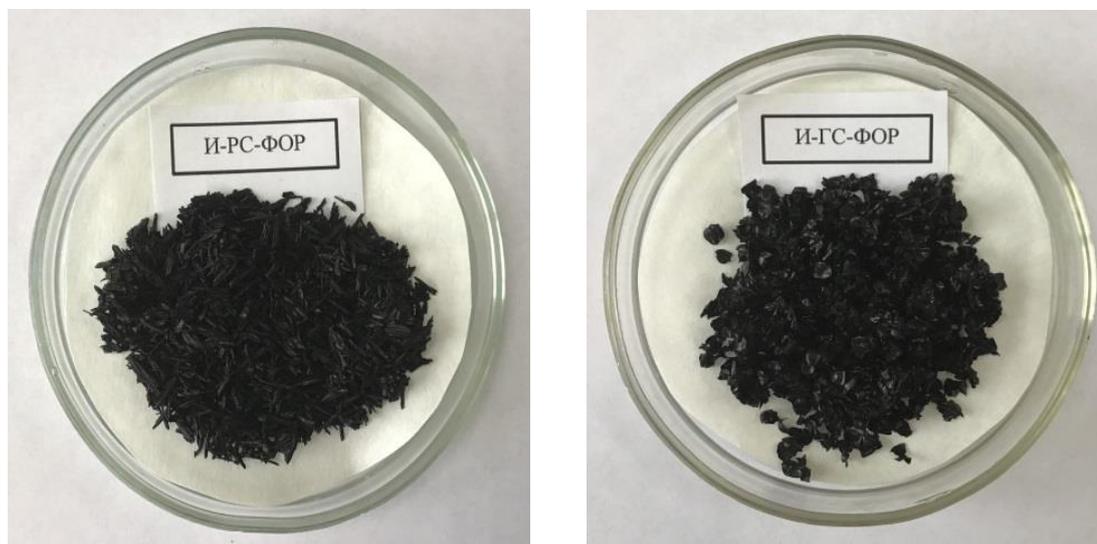


Рисунок 15. Внешний вид импрегнатов И-РС-ФОР и И-ГС-ФОР

Таблица 9.

Характеристики импрегнатов И-РС-ФОР и И-ГС-ФОР

Импрегнат	Содержание экстрагента в импрегнате	
	г/г	ммоль/г
И-РС-ФОР	0,491	1,43
И-ГС-ФОР	0,451	1,31

ТВЭКсы, содержащие ФОР и его смеси с Д2ЭГФК

Образцы ТВЭКсов, содержащих ФОР и его смеси с Д2ЭГФК, синтезированы в АО ВНИИХТ в лабораторном масштабе.

В работе использованы ТВЭКсы на основе полистирольной матрицы с различным содержанием фосфорорганических экстрагентов (таблица 10).

Таблица 10.

Состав ТВЭКсов на основе ФОР и Д2ЭГФК

№	Название образца	Содержание ФОР, %	Содержание Д2ЭГФК, %
1	ТВЭКС-ФОР5-Д2ЭГФК25	5,0	25,0
2	ТВЭКС-ФОР7,5-Д2ЭГФК22,5	7,5	22,5
3	ТВЭКС-ФОР10-Д2ЭГФК20	10,0	20,0
4	ТВЭКС-ФОР12,5-Д2ЭГФК17,5	12,5	17,5
5	ТВЭКС-ФОР15-Д2ЭГФК15	15,0	15,0
6	ТВЭКС-Д2ЭГФК	0	30,0
7	ТВЭКС-ФОР	30,0	0

2.2. Методики анализа элементов в водных растворах

Определение скандия в водных растворах

Анализ скандия в растворах осуществляли с использованием фотометрического метода в соответствии с ГОСТ 11739.25–90.

Определение железа(III) и железа(II) в водных растворах

Анализ железа в растворах проводили с использованием комплексонометрического титрования в присутствии сульфосалициловой кислоты [143].

Определение элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Для определения концентрации элементов в растворах использовали масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой *iCAP-Qc* фирмы *ThermoFisherScientific*.

Потенциометрический метод определения кислотности раствора

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 рН» (изготовитель – компания «Mettler Toledo»).

2.3. Методы исследования импрегнатов

Электронная микроскопия

Исследование структуры использованных в работе импрегнатов проводили с помощью сканирующего и просвечивающего микроскопов марки Chem JEOL, JSM-6510LV, Oxford instruments X-Max, 20 mm² (ЦКП им. Д.И. Менделеева) и марки FEI Tecnaï G² 30 ST (Институт кристаллографии РАН), соответственно.

ИК-спектроскопия образцов импрегнатов

ИК-спектры импрегнатов снимали с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) в области 4000-400 см⁻¹. Подготовку образцов осуществляли по методике [144]. Для приготовления таблеток импрегнат-бромид калия импрегнат (носитель) высушивали, тонко измельчали в агатовой ступке и готовили смесь, содержание импрегната (носителя) в которой варьируется в пределах 1–2 %. Под давлением осуществляли прессование полученной смеси в диски толщиной 0,8–1,0 мм.

Для расшифровки спектров использовали данные, приведенные в литературных источниках [144–146].

2.4. Методики проведения экспериментов

Методика сорбции скандия в статических условиях

Предварительно импрегнат (ТВЭКС) контактировали с раствором, имеющим такие же концентрации кислоты и солей, как и исходный раствор. После отделения раствора импрегнат контактировали с раствором, содержащим скандий, при выбранном соотношении фаз сорбента и раствора на аппарате для встряхивания марки ЛАБ-ПУ-01 (160 качаний в 1 мин.). После разделения фаз

осуществляли анализ полученного раствора на скандий в зависимости от концентрации и состава раствора по методикам, описанным выше (см. раздел 2.2). По уравнению материального баланса рассчитывали содержание его в сорбенте.

Коэффициент распределения скандия в импрегнате рассчитывали как отношение равновесной сорбционной емкости ($СЕ$, ммоль/г) к равновесной концентрации его в растворе ($С$, ммоль/л)

$$K_d = \frac{CE}{C_v} \cdot 1000 ,$$

где K_d – коэффициент распределения скандия, мл/г;

$СЕ$ – равновесная сорбционная емкость по скандию, ммоль/г;

$С_v$ – равновесная концентрация скандия в растворе, ммоль/л.

Методика сорбции в динамических условиях

Сорбцию в динамических условиях из раствора, содержащего скандий, проводили в колонке объемом 2,7 см³. Диаметр колонки составлял 0,7 см, высота – 7 см. Раствор подавали сверху вниз с различной линейной скоростью пропускания. Отбор фракций осуществляли с использованием универсального коллектора фракций Eldex U-200. После пропускания раствора проводили его анализ в отобранных фракциях (см. раздел 2.2).

Методика изучения кинетики сорбции скандия импрегнатами (ТВЭКСаами)

Кинетику сорбции скандия импрегнатами (ТВЭКСаами) изучали при различных температурах (погрешность измерения температуры – $\pm 0,1^\circ$) методом ограниченного объема раствора с использованием установки, включающей термостатируемые стеклянные ячейки. Отношение навески импрегната (г) к объему раствора (мл) составляло от 1:100 до 1:500. Концентрация ионов скандия в исходном растворе составляла 0,44 ммоль/л (20 мг/л).

Методика десорбции скандия с импрегната (ТВЭКСа)

Десорбцию скандия с насыщенных и промытых после сорбции импрегнатов или ТВЭКСов осуществляли в статических условиях с использованием элюентов различного состава при отношении импрегната к элюенту 1 : 100 (0,1 г : 10 мл).

Методика изучения устойчивости импрегната в водных растворах

Для изучения устойчивости в водных растворах навески импрегната (0,1 г) переносили в коническую колбу объемом 250 мл и подвергали контактированию при варьировании отношения фаз импрегнат : раствор.

В циклических исследованиях каждую пробу выдерживали в растворе определенного состава, декантировали, навеску промывали дистиллированной водой и направляли на следующий контакт. Количество циклов для каждой пробы составляло от 1 до 10.

После контактирования и промывки импрегнат высушивали и взвешивали на аналитических весах. По балансовому отношению оценивали потери экстрагента при контактировании в растворах различного состава.

ГЛАВА 3. СОРБЦИЯ СКАНДИЯ СВЕРХСШИТЫМИ ПОЛИСТИРОЛЬНЫМИ ИМПРЕГНАТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

Для сорбционного извлечения скандия из растворов различного происхождения могут быть использованы катиониты, аниониты, амфолиты, волокнистые сорбенты, комплексообразующие сорбенты различного типа, в том числе импрегнаты и ТВЭКСы.

Выбор сорбционного материала для извлечения и концентрирования скандия определяется, наряду с его эксплуатационными свойствами и экономическими требованиями к реализации процесса, составом раствора и формой нахождения в нем скандия.

В качестве объекта исследований в работе использовали сернокислый раствор, моделирующий по основным анионам – сульфату и хлориду (SO_4^{2-} – 30,0 г/л, Cl^- – 1 г/л) и кислотности (рН 2) растворы подземного выщелачивания урансодержащих руд.

3.1. Формы нахождения Sc(III) в сернокислом растворе

На основании термодинамических расчетов, выполненных в работе [137] (рис. 6), преобладающей формой существования Sc(III) в кислых сульфатных растворах является $\text{Sc}(\text{SO}_4)^+$. Эти данные согласуются и с данными по формам нахождения лантаноидов в оборотных сернокислых растворах, приведенными в работе [39]. При избытке сульфат-ионов во всём диапазоне рН лантан (РЗЭ) образует положительно заряженные или нейтральные комплексы. Однако в растворах при значении $\text{pH} < 2$ имеется некоторое количество анионных комплексов состава $[\text{La}(\text{SO}_4)_2]^-$, доля которых не превышает ~2 % [39, рис. 38].

По данным [4, 5] в растворах аналогичного состава скандий также может находиться в составе анионных комплексных ионов. При этом многие авторы считают, что с учетом сильного комплексообразования скандия с сульфат-

ионами основными формами существования скандия являются отрицательно заряженные комплексы типа $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$ и $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ [4]. С повышением концентрации сульфат-ионов анионные формы скандия становятся доминирующими.

Присутствие хлорид-иона в сульфатных растворах вряд ли изменит форму нахождения скандия. Как показано в работе [4], анионные хлоридные комплексы скандия не отличаются прочностью. При концентрации ScCl_3 , меньшей 0,3 моль/л, скандий существует в виде аквагидроксоформ – $[\text{Sc}(\text{OH})]^{2+}$ или $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Нами в работе для определения знака заряда иона, в котором находится Sc(III) в сернокисло-хлоридном растворе (pH 2) был использован сорбционный метод с применением слабокислотного катионита КУ-2 и сильноосновного анионита АВ-17. Раствор состава: 20 мг/л скандия, SO_4^{2-} – 10 г/л, Cl^- – 1 г/л, pH 2 пропускали через колонку объемом 2,7 см³ (диаметром 0,7 см, высотой 7 см) предварительно заполненную набухшим катионитом или анионитом со скоростью 0,42 мл/мин. Раствор, выходящий из колонки, анализировали на содержание скандия фотометрическим методом (гл. 2, п. 2.2). Всего было пропущено 200 мл раствора. Анализ на скандий проводили при пропускании каждые 100 мл раствора.

В таблице 11 представлены данные по содержанию скандия в выходящем из колонки растворе после пропускания отдельно через катионит и анионит.

Результаты, приведенные в таблице 11, свидетельствуют о том, что скандий в сернокисло-хлоридном растворе указанного состава находится преимущественно в катионной форме, возможно в виде Sc^{3+} , $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Sc}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Sc}(\text{SO}_4)^+$ по данным [4, 5, 137].

Количество анионных форм ($[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$), меньше почти в 3 раза.

Содержание скандия в выходящем из колонки растворе

Условия: исходная концентрация скандия –20,7 мг/л

Смола	Объем пропущенного раствора, мл	Концентрация скандия, мг/л	Степень извлечения скандия, %
КУ-2	100	1,5	92,8
	200	10,7	48,3
АВ-17	100	13,8	33,3
	200	20,0	3,4

Таким образом, для извлечения скандия из оборотных сернокислых растворов могут быть использованы сорбционные материалы, которые связывают как катион и положительно заряженные гидроксидные и сульфатные комплексные ионы скандия, так и его отрицательно заряженные комплексные ионы.

3.2. Определение равновесных характеристик сверхсшитых полистирольных импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК при сорбции скандия из слабокислых сернокисло-хлоридных растворов

Среди экстрагентов одним из наиболее селективных по отношению к скандию является ди-2-этилгексилфосфорная кислота. Для получения импрегната в качестве носителя экстрагента использовали сверхсшитый полистирол, характеризующийся развитой нанопористой структурой с аномально большим свободным объемом (0,7 см³/г) и большой внутренней удельной поверхностью (1000–1500 м²/г) (гл. 2, п. 2.1) [147]. Эти полимеры хорошо сорбируют органические соединения, благодаря гидрофобному и электронному взаимодействию с сорбатом.

В качестве экстрагентов использовали ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК), изготовленную в соответствии с ТУ 2435-028-82006400-

2008 (Россия) и этилгексилфосфорную кислоту (ЭГФК) (экстрагент 57) (Россия).

Свойства импрегнатов (И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК), полученных в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, представлены в гл. 2, п. 2.1.

Определение сорбционных характеристик импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК при извлечении скандия проводили 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 полиметалльных руд. Концентрация ионов скандия (III) в исходном растворе составляла 0,44 ммоль/л (20 мг/л).

Сорбцию скандия из растворов изучали в статических условиях при комнатной температуре в соответствии с методикой, описанной в гл. 2, п. 2.4.

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 (рисунок 15.) свидетельствует о достигаемой максимальной емкости по скандию при извлечении из растворов с pH 3. Максимальный коэффициент распределения при этом составляет 200 мл/г.

Изотерма сорбции – одна из основных равновесных характеристик сорбционного процесса – была получена при выбранном оптимальном значении pH раствора (pH 3).

Изотермы сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК имеют характерную выпуклую форму (рисунок 16).

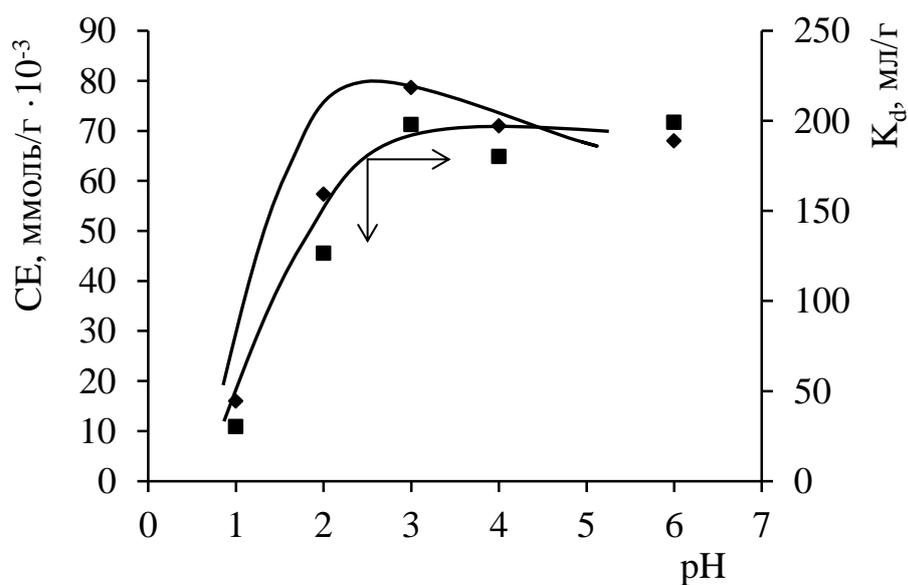


Рисунок 15. Зависимость емкости импрегната И-Д2ЭГФК от значения рН минерализованного раствора с концентрацией по скандию 0,44 ммоль/л

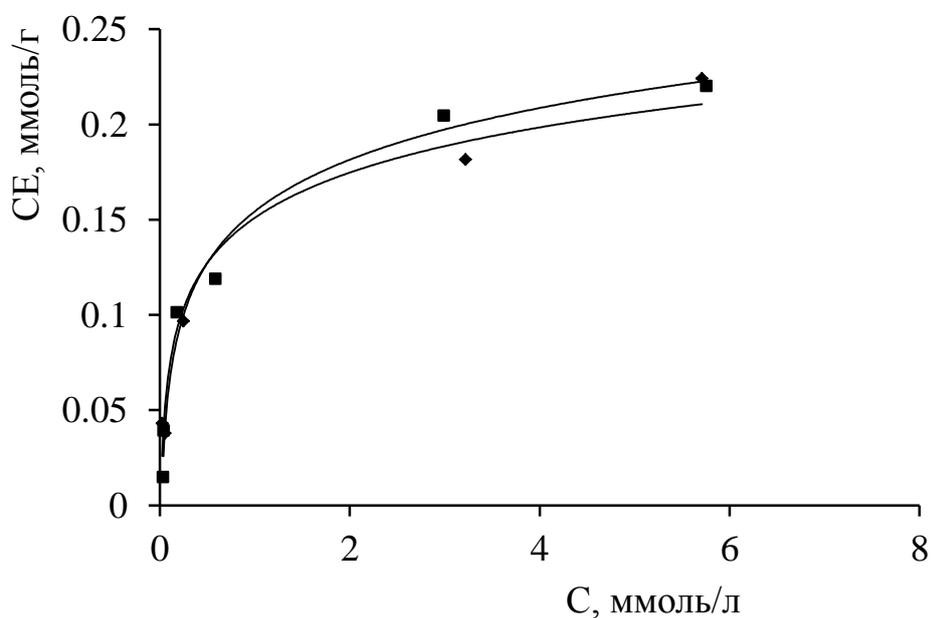


Рисунок 16⁵. Изотермы сорбции скандия из сернокисло-хлоридного раствора (рН 3) импрегнатами И-Д2ЭГФК (◆) и И-ЭГФК (■)

⁵ См. сноска 1.

Для описания такого типа изотерм в работе применяли уравнение Ленгмюра [148], анаморфозы которого в координатах (C/CE) от C представлены на рисунке 17.

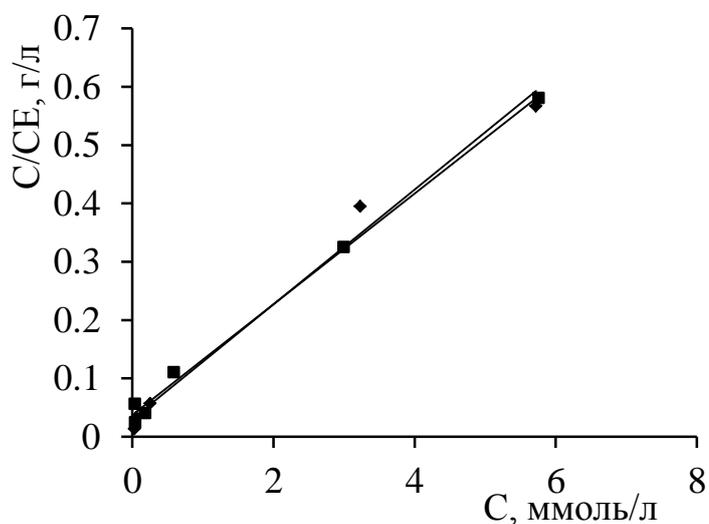


Рисунок 17⁶. Анаморфозы изотерм сорбции скандия из сернокисло-хлоридного раствора (рН 3) импрегнатами И-Д2ЭГФК (◆) и И-ЭГФК (■)

Расчитанные по уравнению Ленгмюра характеристики сорбции скандия, импрегнатами (И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК), представлены в таблице 12⁷.

Таблица 12.

Константа Ленгмюра и максимальная емкость по скандию импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК

Константа Ленгмюра, л/моль	Максимальная емкость импрегната, ммоль/г
И-Д2ЭГФК	
2,65	0,251
И-ЭГФК	
3,22	0,248

⁶ См. сноска 1.

⁷ См. сноска 1.

Хотя константа Ленгмюра при сорбции скандия импрегнатом И-ЭГФК несколько выше, чем импрегнатом И-Д2ЭГФК, расчетная максимальная емкость этого импрегната по скандию практически равна емкости импрегната И-Д2ЭГФК.

Влияние температуры на сорбцию скандия из сернокисло-хлоридных растворов импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК изучали в статических условиях в диапазоне температур 293÷323К.

Данные рисунка 18 показывают, что при увеличении температуры сорбционная емкость скандия незначительно падает.

Температурный коэффициент, рассчитанный в исследуемом диапазоне температур, как отношение разности емкости импрегнатов по скандию при изменении температуры на 10 градусов, составляет при использовании импрегната И-Д2ЭГФК – 0,002 ммоль/г·град, при применении импрегната И-ЭГФК – 0,0015 ммоль/г·град.

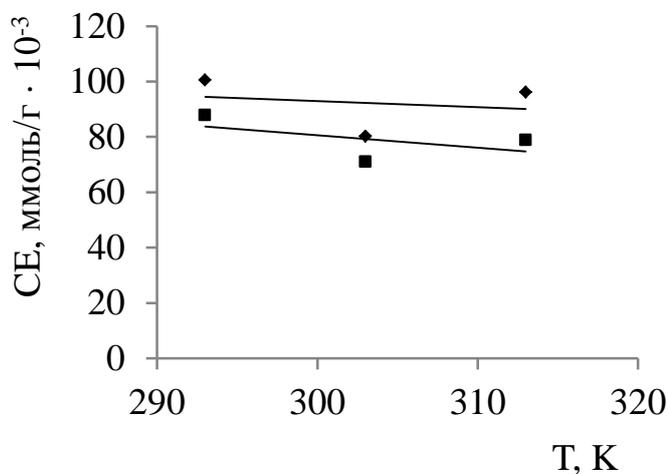


Рисунок 18. Влияние температуры на сорбционную емкость скандия при сорбции импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК из сернокисло-хлоридных растворов. И-Д2ЭГФК (◆) и И-ЭГФК (■)

В технологических растворах наряду с целевым компонентом – скандием присутствуют катионы различных элементов, переходящие в раствор при выщелачивании как минералов ценных компонентов, так и породообразующих.

Среди катионов на экстракцию скандия наибольшее отрицательное влияние оказывает катион Fe^{3+} [51, с. 291, 292] (рисунок 19).

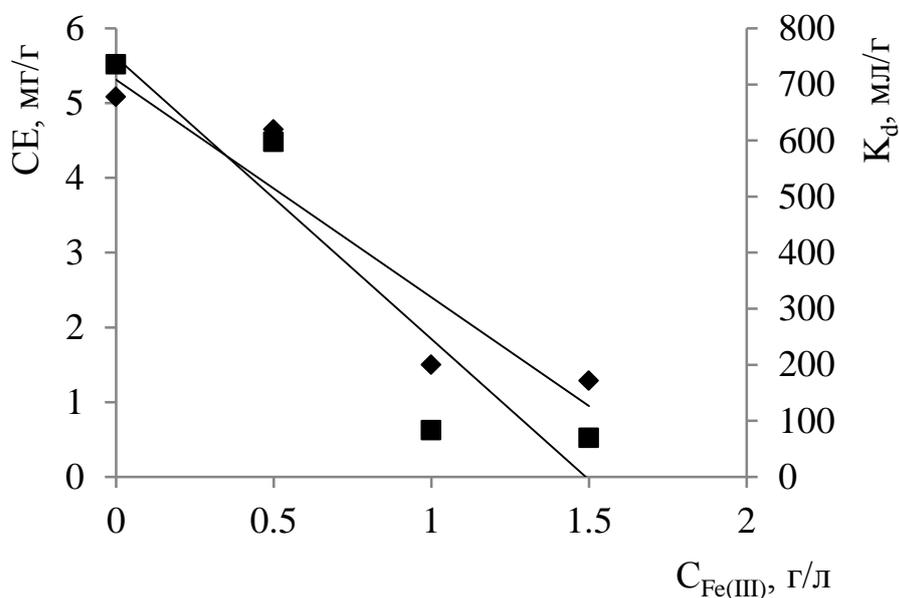


Рисунок 19. Зависимость емкости импрегната И-Д2ЭГФК по скандию и коэффициента распределения от концентрации катионов Fe^{3+} в растворе

◆ – CE, ■ – K_d ,

Как и при экстракции наблюдается значительное уменьшение сорбционной емкости импрегната по скандию: при увеличении концентрации скандия до 1,5 г/л сорбционная емкость снижается в 3,9 раза, что может быть объяснено конкурирующей сорбцией катиона Fe^{3+} .

3.3. Определение кинетических характеристик сверхсшитых полистирольных импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК при сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов

Кинетику сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК изучали в соответствии с методикой, представленной в гл. 2, п. 2.4.

Кинетику сорбции скандия импрегнатами из растворов (рН 3) отражают зависимости, представленные на рисунках 20 и 21⁸.

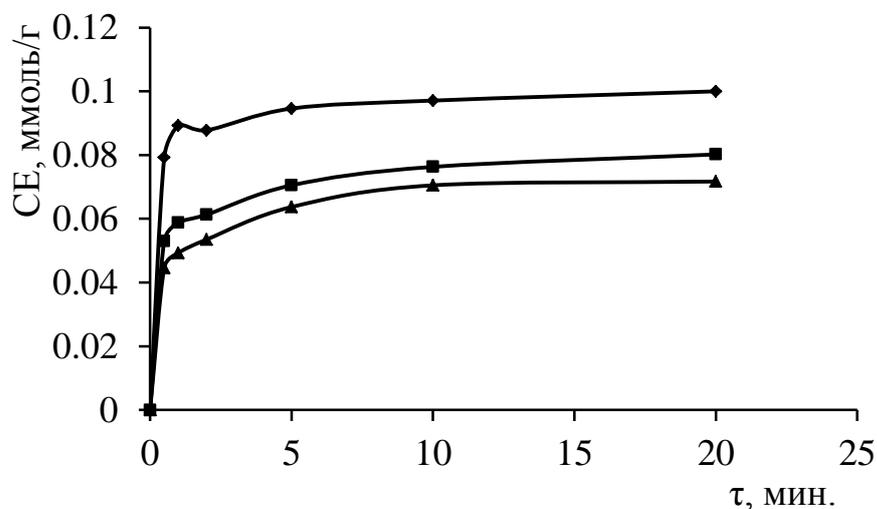


Рисунок 20. Интегральные кинетические кривые сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов импрегнатом И-Д2ЭГФК:

◆ – 293 К, ■ – 303 К, ▲ – 313 К

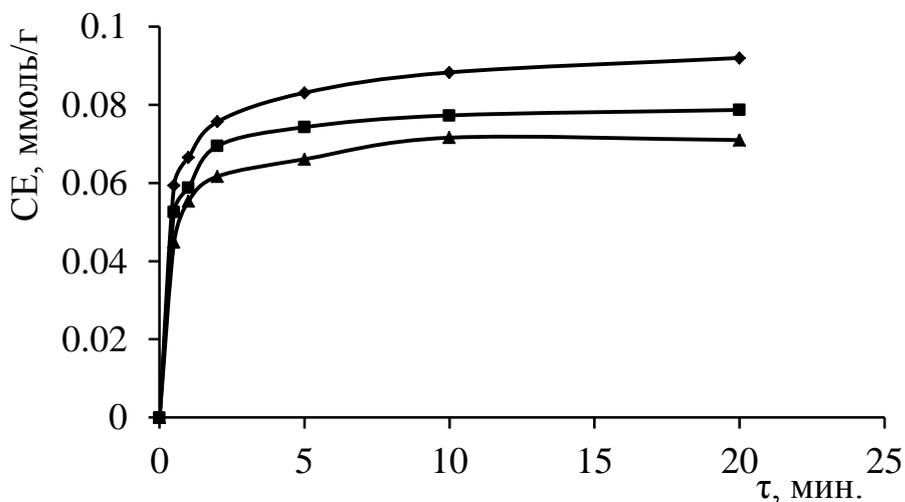


Рисунок 21. Интегральные кинетические кривые сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов импрегнатом И-ЭГФК:

◆ – 293 К, ■ – 303 К, ▲ – 313 К

Для обработки кинетических данных (рисунки 20 и 21) использованы модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и Еловича [149, 150],

⁸ См. сноска 1.

позволяющие выявить вклад стадии химического взаимодействия в процесс сорбции.

Кинетические уравнения этих моделей в линейной форме имеют вид:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} \tau,$$

$$\frac{\tau}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \tau,$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \tau,$$

где Q_e , Q_t – сорбционная емкость равновесная и в момент времени τ , ммоль/г,

k_1 , k_2 – константы скорости псевдопервого и псевдовторого порядка,

мин⁻¹, г·(ммоль·мин)⁻¹ соответственно;

α – начальная скорость сорбционного процесса, г/(ммоль·мин);

β – константа Еловича, г·ммоль⁻¹.

Кинетические данные по сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК в линеаризованных координатах $\log(Q_e - Q_t) - \tau$, $\tau/Q_t - \tau$ и $Q_t - \ln \tau$ представлены на рисунках 22–27⁹.

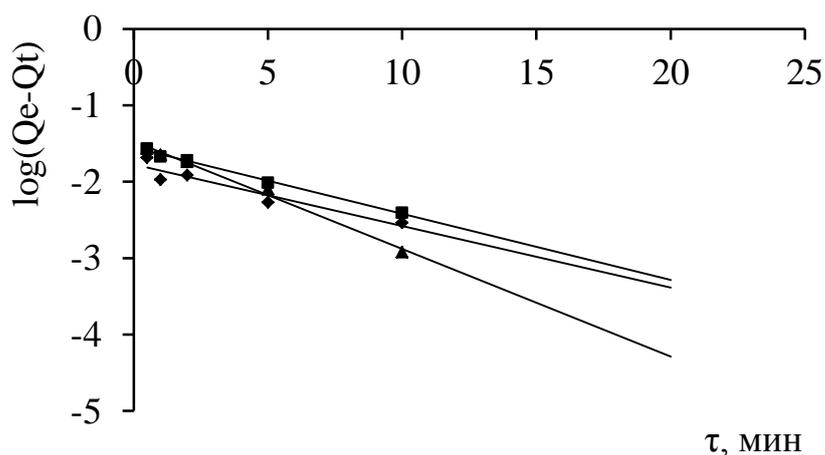


Рисунок 22. Кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК при различных температурах: \blacklozenge – 293 К, \blacksquare – 303 К, \blacktriangle – 313 К (к обработке по уравнению модель псевдопервого порядка)

⁹ См. сноска 1.

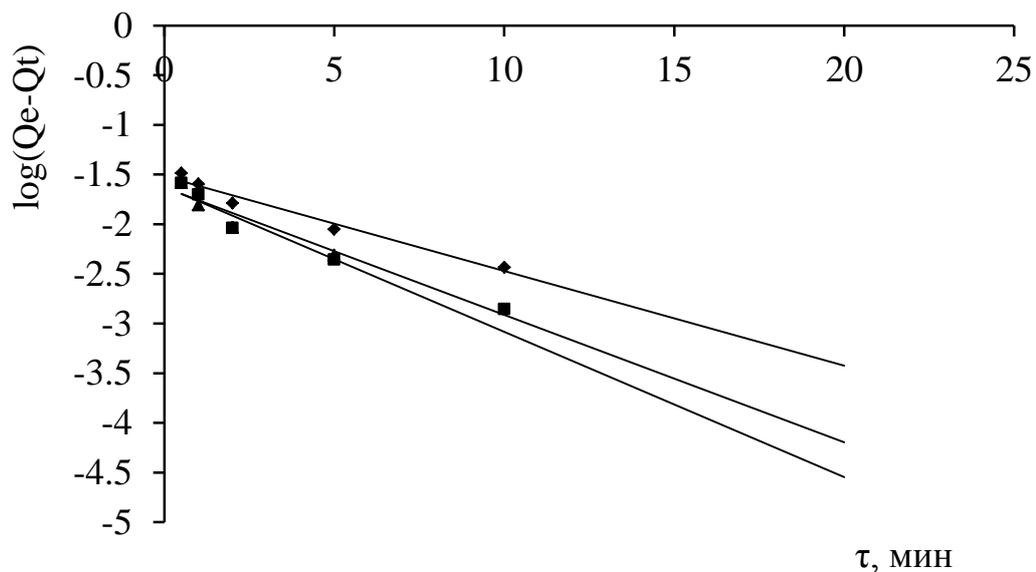


Рисунок 23. Кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом И-ЭГФК при различных температурах: ◆ – 293 К, ■ – 303 К, ▲ – 313 К (к обработке по уравнению модель псевдопервого порядка)

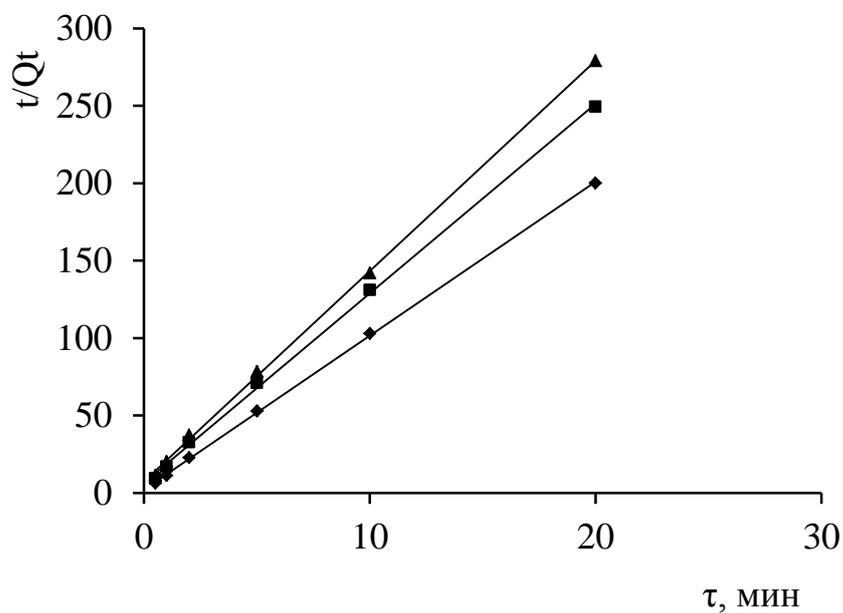


Рисунок 24. Кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК при различных температурах: ◆ – 293 К, ■ – 303 К, ▲ – 313 К (к обработке по уравнению модель псевдвторого порядка)

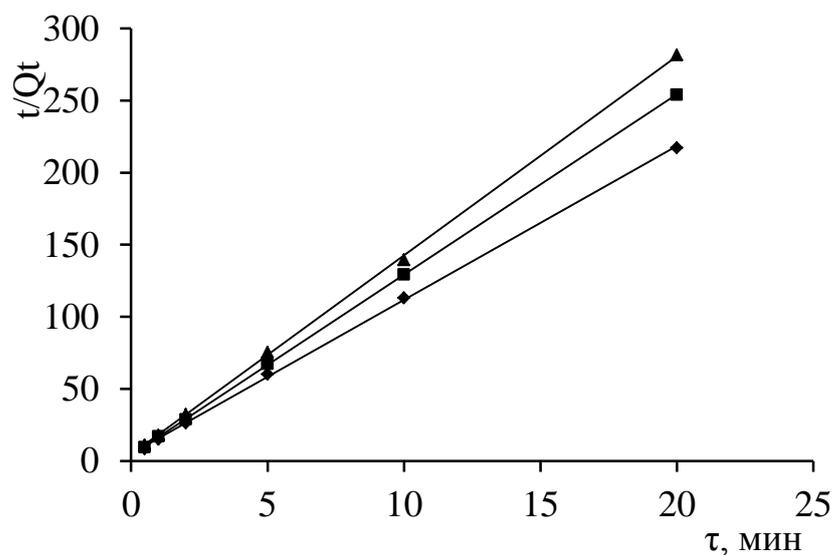


Рисунок 25. Кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом И-ЭГФК при различных температурах: \blacklozenge – 293 К, \blacksquare – 303 К, \blacktriangle – 313 К (к обработке по уравнению модель псевдовторого порядка)

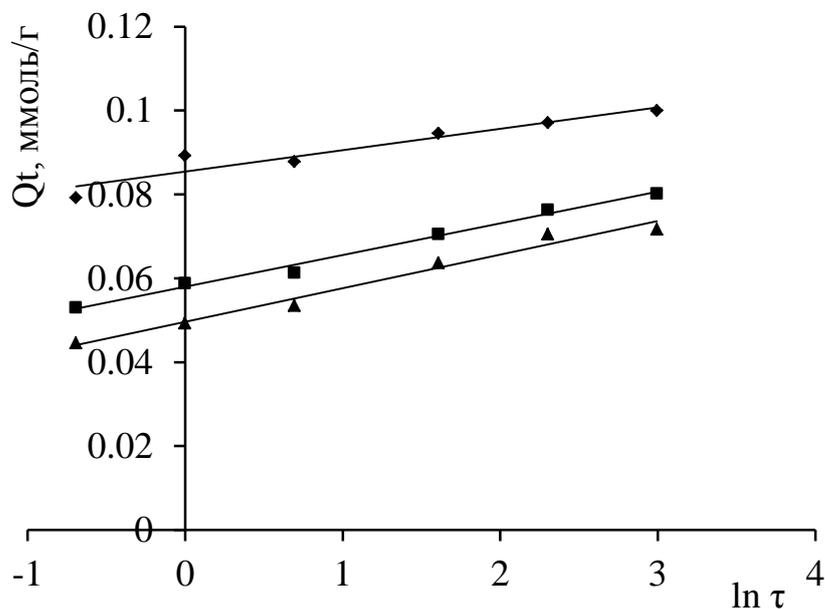


Рисунок 26. Кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК при различных температурах: \blacklozenge – 293 К, \blacksquare – 303 К, \blacktriangle – 313 К (к обработке по уравнению модели Еловича)

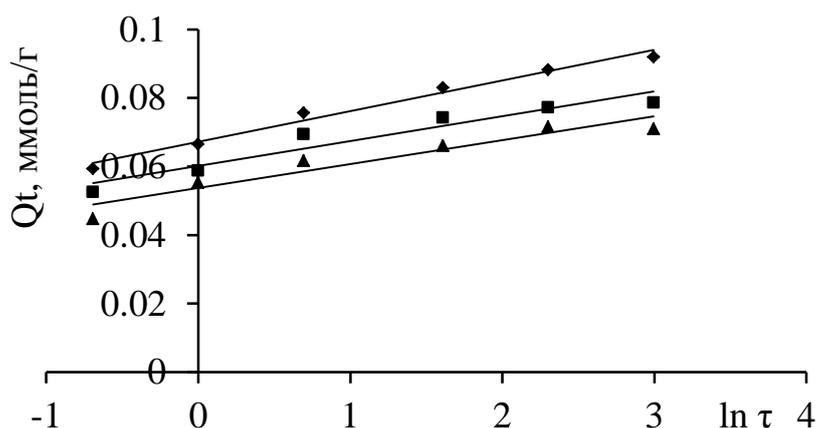


Рисунок 27. Кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом И-ЭГФК при различных температурах: \blacklozenge – 293 К, \blacksquare – 303 К, \blacktriangle – 313 К (к обработке по уравнению модели Еловича)

Рассчитанные по кинетическим уравнениям использованных моделей константы скоростей и коэффициенты корреляции представлены в таблице 13.

Таблица 13¹⁰.

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

Температура, К	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Еловича	
	k_1 ,	R^2	k_2 ,	R^2	β ,	R^2
	1/мин		$\Gamma \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$		$\Gamma \cdot \text{ммоль}^{-1}$	
	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
	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

¹⁰ См. сноска 1.

Исходя из значений коэффициентов корреляции, полученные 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 при нагреве и при температуре 313 К составляет $14,3 \text{ г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$, а при извлечении импрегнатом И-ЭГФК – $14,4 \text{ г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$.

Кажущуюся энергию активации сорбции ($E_{\text{каж}}$, кДж/моль) рассчитывали из зависимости $\ln k = f(T^{-1})$, вытекающей из уравнения Аррениуса [8], с использованием констант скорости k_2 по формуле:

$$E_{\text{каж}} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_{2(1)} \cdot T_1 \cdot T_2}{k_{2(2)}}}{T_2 - T_1}$$

в интервале температур 293-303, 303-313 и 293-313 К (таблица 14).

Таблица 14¹¹.

Кажущаяся энергия активации сорбции скандия импрегнатами
И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК

Импрегнат	$E_{\text{каж}}$, кДж/моль при температуре, К		
	293-303	303-313	293-313
И-Д2ЭГФК	17,2	9,5	13,4
И-ЭГФК	11,4	8,5	10,0

Исходя из полученных значений кажущейся энергии активации (таблица 14), не превышающих 40 кДж/моль, можно предположить, что лимитирующей стадией процесса сорбции скандия является диффузия, а не катионный обмен протонов ди-2-этилгексилфосфорной кислоты на катионы

¹¹ См. сноска 1.

Sc^{+3} , хотя кинетические данные с высокой степенью корреляции описываются с помощью модели псевдо-второго порядка.

Эффективные коэффициенты диффузии скандия в импрегнаты, с учетом времени полусорбции, рассчитывали по формуле [151]:

$$D_{эф} = \frac{0,03 \cdot R^2}{\tau_{0,5}}$$

где $D_{эф}$ – эффективный коэффициент диффузии скандия в импрегнате, m^2/c ;

R – средний радиус зерна импрегната, м;

$\tau_{0,5}$ – время полусорбции, с.

Средний радиус зерна импрегната рассчитывали по формуле [152]:

$$R = 0,435 \cdot (R_{max} + R_{min}),$$

где R_{max} и R_{min} – максимальный и минимальный радиус зерна импрегната.

Время полусорбции определяли с использованием кинетических кривых, построенных в координатах «степень насыщения – время» (рисунки 28 и 29) при степени насыщения 0,5.

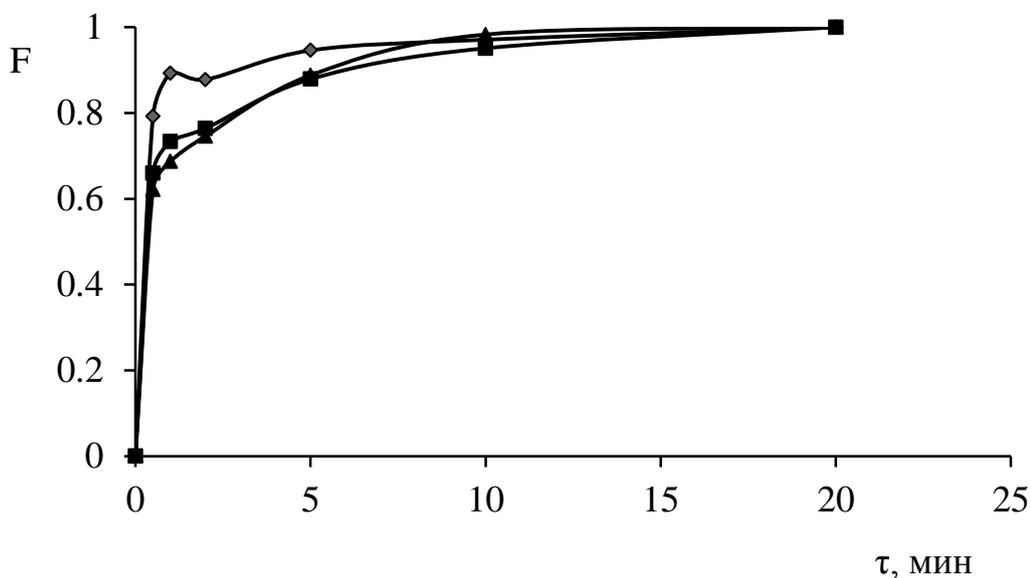


Рисунок 28. Зависимость степени насыщения импрегната И-Д2ЭГФК от времени при температурах: \blacklozenge – 293 К, \blacksquare – 303 К, \blacktriangle – 313 К

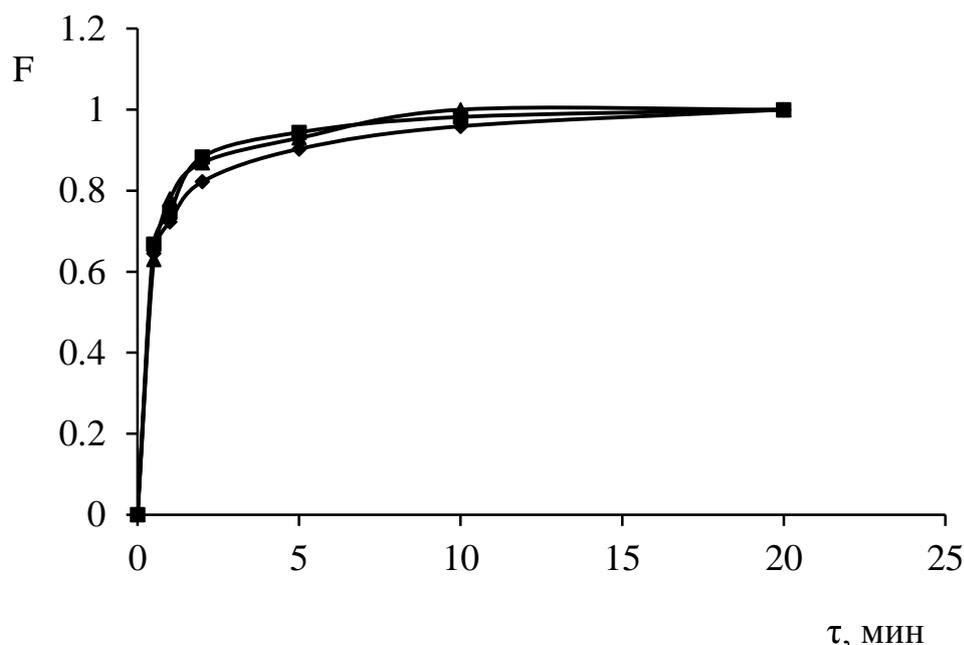


Рисунок 29. Зависимость степени насыщения импрегната И-ЭГФК от времени при температурах: ♦ – 293 К, ■ – 303 К, ▲ – 313 К

Значения коэффициентов диффузии скандия в импрегнатах И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК при температурах 293, 303 и 313 К составили $(0,68; 0,85 \text{ и } 1,14) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ и $(0,85; 1,13 \text{ и } 1,36) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, соответственно¹².

Полученные значения свидетельствуют о протекании процесса сорбции в диффузионной области.

3.4. Определение динамических характеристик сверхсшитых полистирольных импрегнатов И-Д2ЭГФК при сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов и его десорбции

Сорбцию из растворов проводят, как правило, в сорбционных колоннах в периодических, полунепрерывных и непрерывных условиях.

В связи с этим важны характеристики сорбции, полученные в динамических условиях.

¹² См. сноска 1.

Сорбцию скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК проводили в динамических условиях при разных скоростях пропускания раствора в колонке диаметром 8,0 мм и высотой слоя импрегната 64 мм. Раствор имел следующий состав: концентрация скандия – 20 мг/л, сульфат-иона – 30 г/л, хлорид-иона – 1 г/л, рН 3. Отбор проб раствора производили с использованием универсального коллектора фракций марки Eldex R (U-200) (США). Раствор анализировали на содержание скандия фотометрическим методом¹³.

Выходные кривые сорбции скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК в координатах “концентрация скандия C – объем пропущенного раствора V ” при различной скорости пропускания представлены на рисунке 30¹⁴.

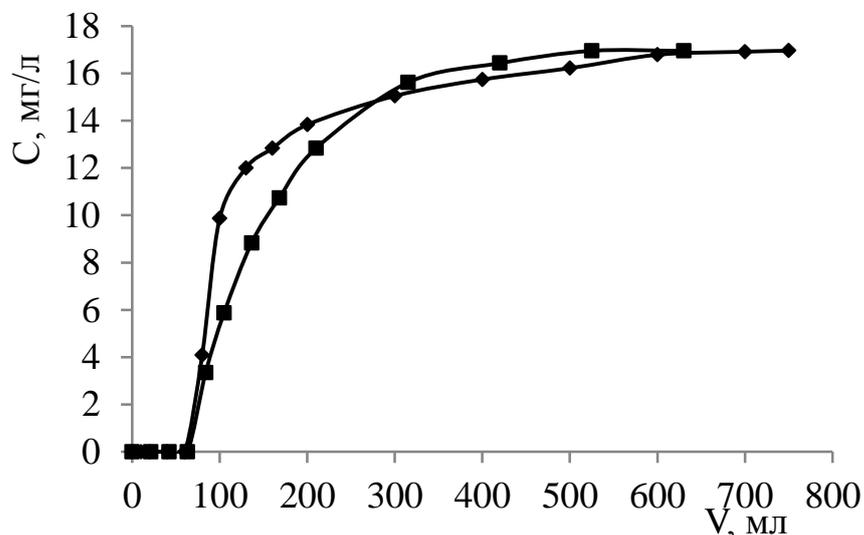


Рисунок 30. Выходные кривые сорбции скандия из модельного раствора импрегнатом И-Д2ЭГФК при скоростях пропускания раствора:

◆ – 0,64 мл/мин, ■ – 1 мл/мин

Выходные кривые сорбции скандия из модельного раствора импрегнатом на основе сверхсшитого полистирола в координатах “ C/C_0 – количество

¹³ 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: сб. науч. тр. Том XXXII, № 9 (205). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 96 с. С. 57-58.

¹⁴ См. сноска 13.

удельных объемов”, где C_0 – концентрация скандия в исходном растворе, при различной скорости пропускания представлены на рисунке 31¹⁵.

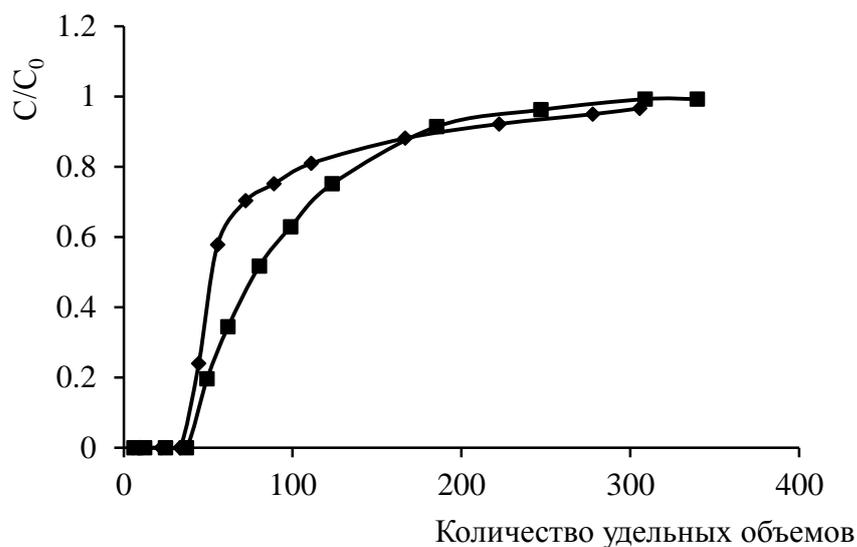


Рисунок 31. Выходные кривые сорбции скандия из модельного раствора импрегнатом на основе сверхсшитого полистирола при скорости пропускания:

◆ – 0,64 мл/мин, ■ – 1 мл/мин

В таблице 15 приведены расчетные данные по динамическим характеристикам сорбции импрегнатом И-Д2ЭГФК при различных скоростях пропускания раствора.

Таблица 15¹⁶.

Сорбционные динамические характеристики 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

¹⁵ См. сноска 13.

¹⁶ См. сноска 13.

По данным интегральных динамических кривых сорбции скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК рассчитаны значения его полной динамической обменной емкости в выбранных условиях, увеличивающиеся при уменьшении скорости пропускания. Число удельных объемов раствора, пропущенных до установления равновесия, составляет 339 и 296 при скорости 0,64 и 1,0 мл/мин.

Десорбцию скандия из импрегната И-Д2ЭГФК проводили в динамических условиях, варьируя скорость пропускания элюента в колонке диаметром 8,0 мм и высотой слоя импрегната 64 мм. Отбор проб раствора производили с использованием универсального коллектора фракций Eldex R (U-200) (США). Раствор элюата анализировали на содержание скандия фотометрическим методом. Предварительными опытами по десорбции щелочными растворами в статических условиях было показано, что наиболее эффективен элюент состава: 0,5 моль/л NaOH и 1,0 моль/л Na₂CO₃.

Выходные кривые десорбции скандия с импрегната И-Д2ЭГФК представлены на рисунке 32.

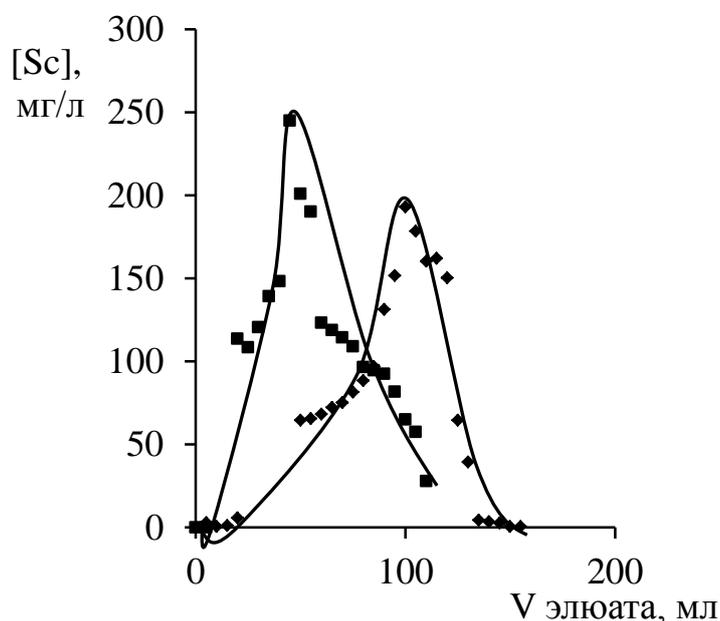


Рисунок 32¹⁷. Выходные кривые десорбции скандия с импрегната И-Д2ЭГФК раствором, содержащим 0,5 моль/л гидроксида и 1,0 моль/л карбоната натрия при скорости пропускания раствора: \blacklozenge – 0,64 мл/мин, \blacksquare – 1 мл/мин

¹⁷ См. сноска 3.

Динамические характеристики десорбции скандия, полученные по данным выходных кривых (рисунок 32), представлены в таблице 16.

Таблица 16¹⁸.

Десорбция скандия с импрегната И-Д2ЭГФК раствором, содержащим 0,5 моль/л гидроксида и 1,0 моль/л карбоната натрия

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 (20 мг/л)

Как видно из таблицы 16, максимальная концентрация скандия в элюате имеет более высокое значение при большей скорости пропускания раствора. Степень концентрирования скандия при этой скорости составляет 12,5.

3.5. Механизм извлечения скандия сверхсшитыми полистирольными импрегнатами, содержащими фосфорорганические кислоты из слабокислых сульфатных растворов

Импрегнаты И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК на основе сверхсшитого полистирола, полученные в этой работе и исследованные для сорбции скандия из кислых сульфатно-хлоридных растворов, демонстрируют высокие кинетические характеристики. При этом оба импрегната, содержащие разные фосфорорганические кислоты, имеют похожие свойства.

Скорость сорбции скандия этими материалами значительно выше скорости извлечения его синтетическими смолами, например,

¹⁸ См. сноска 3.

фосфорсодержащими ионитами Lewatit TP260 и Purolite S957 (время установления равновесия составляет 1,5 и 2 ч, соответственно) [43]. В то же время она сопоставима со скоростью сорбции скандия ТВЭКСами, содержащими фосфорорганические экстрагенты (трибутилфосфат, диизооктилметилфосфонат) [10]. Однако их получают в процессе синтеза стиролдивинилбензольной матрицы. Этот процесс многооперационный и затратный по сравнению с изготовлением импрегнатов. Высокая проницаемость матрицы обеспечивает высокую скорость массопереноса при сорбции скандия на импрегнатах, кинетические кривые выходят на равновесие за 20-30 мин. Значения констант скоростей достаточно высоки, до $14,4 \text{ г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$. Скорость определяется самой медленной стадией процесса – диффузией. При обсуждении механизма сорбции скандия импрегнатами необходимо учитывать катионообменное взаимодействие в системе сорбтив-экстрагент. Из-за высокопроницаемой структуры матрицы, позволяющей считать сорбент квазигомогенной системой, и быстрой кинетики сорбции использование модели Еловича было затруднено.

Низкие значения величины кажущейся энергии активации сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК (10,0-13,4 кДж/моль) в то же время свидетельствуют о значительном вкладе диффузии в скорость-определяющую стадию.

Для установления состава сорбируемого соединения скандия были получены ИК спектры образцов самого сверхсшитого сополимера, 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. Образцы готовили по методике, описанной в гл. 2, п. 2.3.

ИК спектр образца сверхсшитого сополимера представлен на рисунке 33, отнесение полос в спектре приведено в таблице 17.

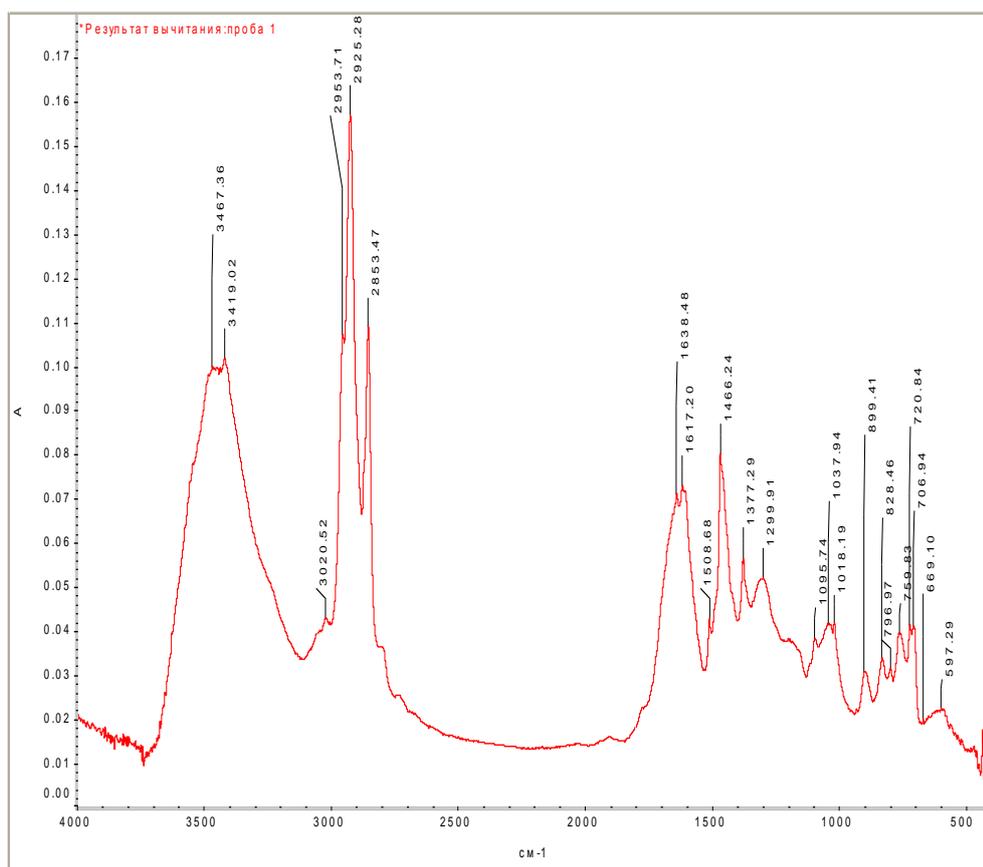


Рисунок 33. ИК спектр сверхсшитого полистирола

Таблица 17.

Отнесение основных полос в ИК спектре сверхсшитого полистирола

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос	Интенсивность
1	2	3
597,29	Полосы конформационной упорядоченности полимерных цепей матрицы	0,0220
669,10	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н замещённого бензольного кольца	0,0195
706,94	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н монозамещенного бензольного кольца в сорбентах на полистирольной основе (при неполном полимераналогичном превращении полистирола)	0,0407
720,84		0,0409
759,83		0,0391
796,97	Маятниковые колебания СН ₂ –групп	0,0312

1	2	3
828,46	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н паразамещённого бензольного кольца сорбентах на полистирольной основе	0,0336
1466,24	Деформационные колебания CH ₃ -групп	0,0801
1508,68	Валентные колебания С=С бензольных колец	0,0426
1617,20		0,0727
2853,47	Валентные колебания CH ₂ -групп	0,109
2925,28		0,157
2953,71	Валентные С-Н колебания CH ₃ -и CH ₂ -групп	0,107
3020,52	Валентные колебания С-Н бензольных колец	0,0425
3419,02	Валентные колебания ОН молекул воды	0,102
3467,36		0,0996

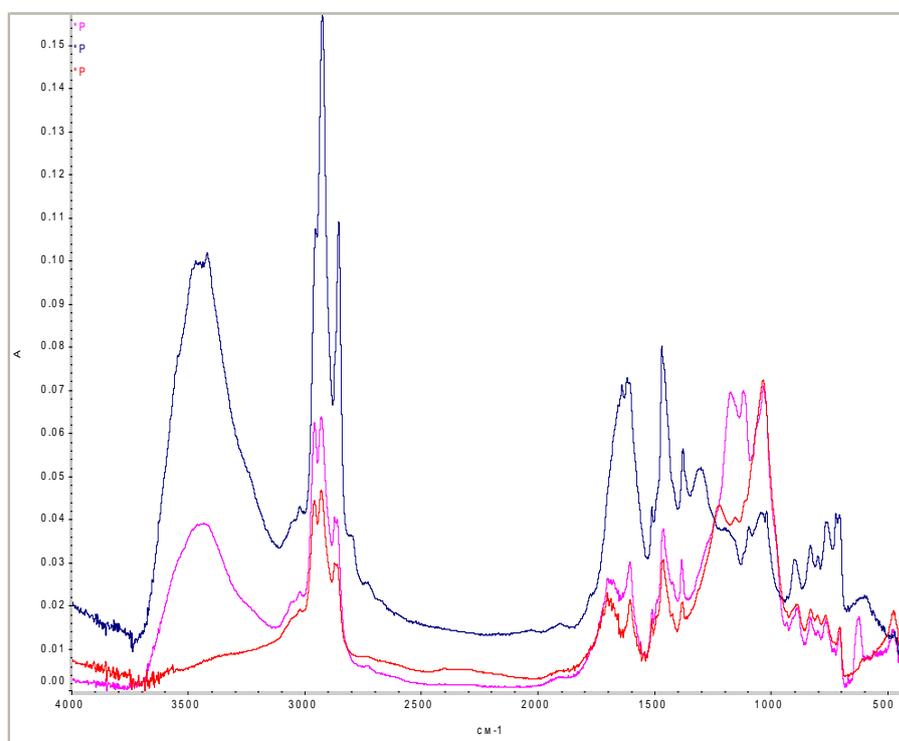


Рисунок 34. ИК спектры сверхсшитого полистирола (синий цвет), импрегната И-Д2ЭГФК (красный цвет) и импрегната И-Д2ЭГФК, насыщенного скандием (малиновый цвет)

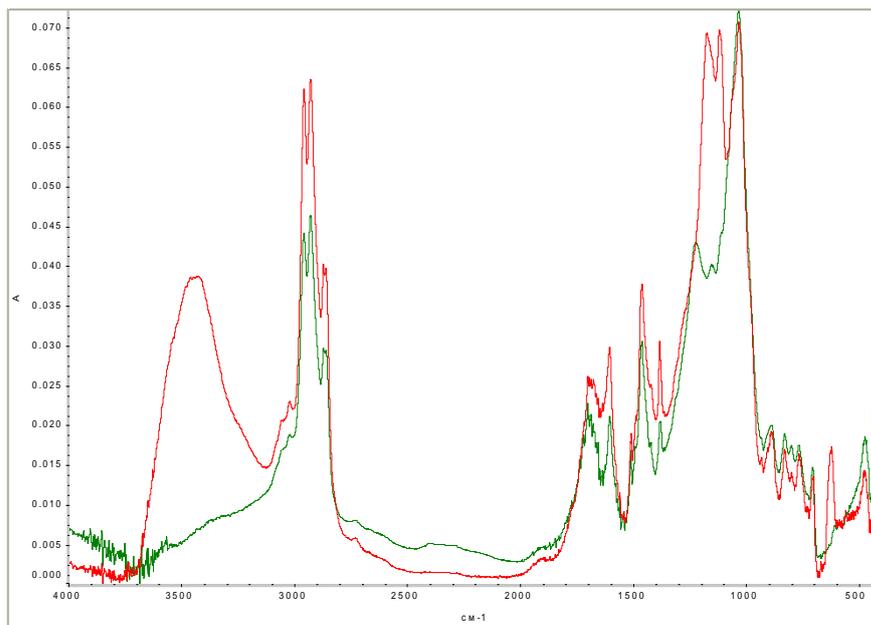


Рисунок 35. ИК спектры импрегната И-Д2ЭГФК (зеленый цвет) и импрегната И-Д2ЭГФК, насыщенного скандием (красный цвет)

ИК спектры образцов импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК, а также этих импрегнатов, насыщенных скандием, представлены на рисунках 34–37, отнесение полос в спектрах приведено в таблицах 18–21.

Таблица 18.

Отнесение основных полос в ИК спектрах импрегната И-Д2ЭГФК

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос	Интенсивность
1	2	3
474,18	Полосы конформационной упорядоченности полимерных цепей матрицы	0,0185
704,45	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н монозамещённого бензольного кольца в сорбентах на полистирольной основе (при неполном полимераналогичном превращении полистирола)	0,0146

Продолжение табл. 18

1	2	3
765,49	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н дизамещённого бензольного кольца в сорбентах на полистирольной основе	0,0174
828,00	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н паразамещённого бензольного кольца в сорбентах на полистирольной основе	0,0188
1223,95	Валентные колебания Р=О групп	0,0429
1383,19	Симметричные деформационные колебания СН ₃ -групп	0,0304
1459,84	Колебания С=С бензольного кольца и деформационные С-Н колебания СН ₂ -групп в сорбентах на полистирольной основе	0,0304
1508,58	Валентные колебания С=С бензольных колец в сорбентах на полистирольной основе	0,0167
1604,34		0,0210
1685,90	Колебания $\begin{array}{c} \text{=P=O} \\ \text{OH} \end{array}$ групп	0,0213
2871,00	Валентные колебания СН ₂ -групп	0,0295
2929,61		0,0463
2958,83	Валентные колебания СН- и СН ₂ -групп	0,0441

Таблица 19.

Отнесение полос в ИК спектрах импрегната И-Д2ЭГФК, насыщенного скандием

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос	Интенсивность
1	2	3
435,73	Либрационные колебания воды	0,0219

1	2	3
476,16	Полосы конформационной упорядоченности полимерных цепей матрицы	0,0141
622,77	Асимметричные деформационные колебания SO_4^{2-} -группы	0,0172
702,83	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н монозамещённого бензольного кольца	0,0137
765,72	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н дизамещённого бензольного кольца	0,0163
829,36	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н паразамещённого бензольного кольца в сорбентах на полистирольной основе	0,0168
1117,72	Антисимметричные валентные колебания SO_4^{2-} -группы	0,0697
1171,48	Валентные колебания Р=О группы	0,0693
1383,19	Симметричные деформационные колебания CH_3 -группы	0,0304
1459,80	Колебания $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца и деформационные С-Н колебания CH_2 -групп	0,0375
1508,25	Валентные колебания С-С и бензольных колец в сорбентах на полистирольной основе	0,0189
1605,01		0,0297
2871,79	Валентные колебания CH_2 -групп	0,0401
2929,61		0,0635
2958,06	Валентные С-Н колебания CH_2 и CH_2 -групп	0,0622
3433,40	Валентные колебания ОН молекул воды	0,0387

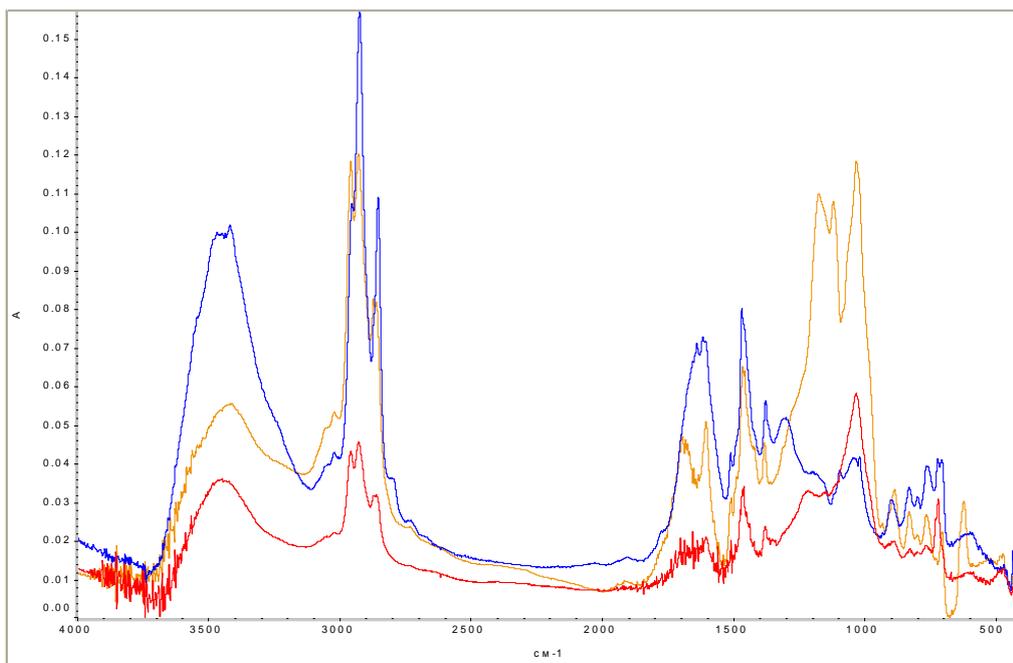


Рисунок 36. ИК спектры сверхсшитого полистирола (синий цвет), импрегната И-ЭГФК (красный цвет) и импрегната И-ЭГФК, насыщенного скандием (желтый цвет)

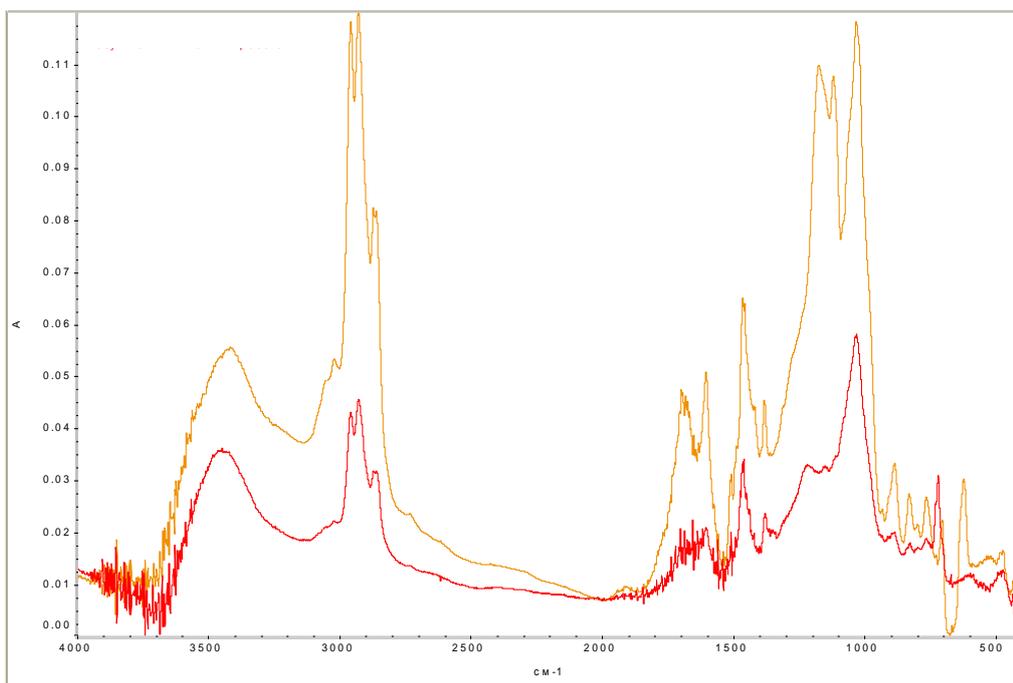


Рисунок 37. ИК спектры импрегната И-ЭГФК (красный цвет) и импрегната И-ЭГФК, насыщенного скандием (желтый цвет)

Отнесение полос в ИК спектрах импрегната И-ЭГФК

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос	Интенсивность
719,21	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н монозамещённого бензольного кольца в ионитах на полистирольной основе(при неполном полимераналогичном превращении полистирола)	0,0306
1217,02	Валентные колебания Р=О групп	0,0328
1458,80	Колебания С=С бензольного кольца и деформационные С-Н колебания СН ₂ –групп в ионитах на полистирольной основе	0,0344
1465,63	Деформационные колебания СН ₃ -групп	0,0327
2858,93	Валентные колебания СН ₂ -групп	0,0317
2928,85		0,0454
2958,08	Валентные С-Н колебания СН ₂ и СН ₂ -групп	0,0428
3448,10	Валентные колебания ОН молекул воды	0,0358

Как показывает анализ данных ИК спектров исходных и насыщенных скандием импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК, положение полос поглощения на их спектрах практически идентично.

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 Р=О.

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 SO₄²⁻-группы.

Таблица 21.

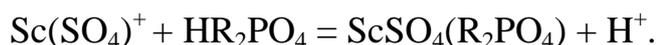
Отнесение полос в ИК спектрах импрегната И-ЭГФК, насыщенного скандием

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос	Интенсивность
622,46	Асимметричные деформационные колебания SO ₄ ²⁻ -группы	0,0300
704,13	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н монозамещённого бензольного кольца в ионитах на полистирольной основе	0,0221
764,11	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н дизамещённого бензольного кольца в сорбентах на полистирольной основе	0,0266
829,31	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н паразамещённого бензольного кольца в сорбентах на полистирольной основе	0,0272
1119,66	Антисимметричные валентные колебания SO ₄ ²⁻ -группы	0,108
1174,30	Валентные колебания Р=О группы	0,110
1383,19	Симметричные деформационные колебания СН ₃ -группы	0,0650
1506,18	Валентные колебания С=С бензольных колец в сорбентах на полистирольной основе	0,0308
1604,77		0,0505
1682,08	Колебания $\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ групп	0,0460
1698,55		0,0476
2871,81	Валентные колебания СН ₂ -групп	0,0823
2928,85		0,120
2958,06	Валентные С-Н колебания СН ₂ и СН ₂ -групп	0,118
3418,20	Валентные колебания ОН молекул воды	0,0554

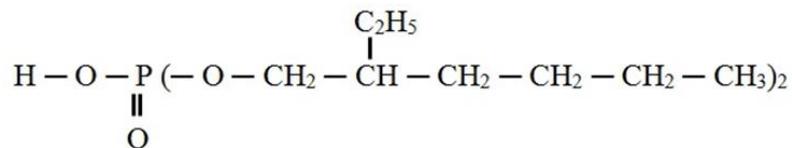
Наряду с этим наблюдается полоса 622-623 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям S-O и SO₄²⁻-групп при насыщении ионами тяжелых металлов [74, с. 108]. Эта полоса может соответствовать катиону Sc(SO₄)⁺.

Широкая полоса в области 3418-3433 см⁻¹, проявляющаяся в образцах насыщенных скандием импрегнатов, находится в области слабо связанной воды. При этом сохраняется поглощение 2600-3150 см⁻¹, свидетельствующее о присутствии молекулярной воды с сильными водородными связями.

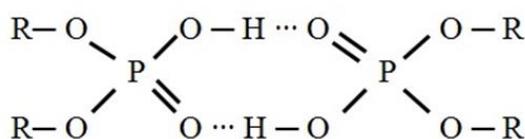
Таким образом, на основании изменений в ИК спектрах при насыщении импрегнатов скандием, можно предположить, что присутствующий в слабокислых сульфатных растворах катион скандия Sc(SO₄)⁺ может сорбироваться по механизму катионного обмена с Д2ЭГФК (ЭГФФК) в соответствии с реакцией:



В органической фазе экстрагент Д2ЭГФК, имеющий формулу



может существовать в димеризованной форме:

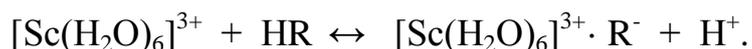


В этом случае уравнение катионного обмена с катионами водорода димеризованной кислоты будет происходить по следующей реакции:



Авторами работы [10] высказано предположение, что в ТВЭКСе-Д2ЭГФК катион скандия при сорбции из солянокислых растворов сохраняет гидратную оболочку. За счет физической адсорбции и «переплетения»

достаточно больших и разветвленных алкильных радикалов в сшитой структуре стирол-дивинилбензольной матрицы экстрагент Д2ЭГФК, по-видимому, не способен образовывать первую координационную сферу скандия (как при экстракции растворителем), а механизм извлечения скандия аналогичен его сорбции фосфорсодержащими ионообменными смолами [10]. В этом случае взаимодействие скандия с Д2ЭГФК может быть описано следующим уравнением:

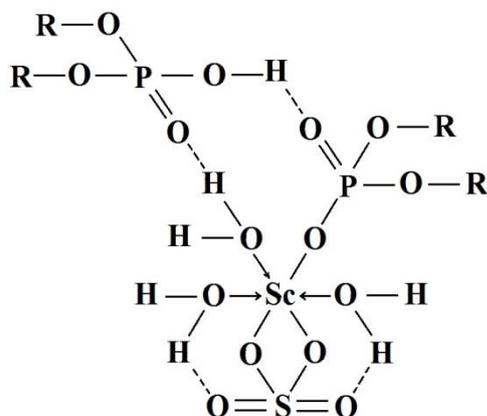


Однако, в отличие от функциональных групп смол, экстрагент не фиксируется в матрице импрегната. По мнению авторов, по-видимому, с повышением температуры при увеличении подвижности молекул экстрагента часть его будет дополнительно входит в первую координационную сферу скандия.

Авторы работы [153] изучали ИК спектры полученных ими образцов ТВЭКСа, содержащего Д2ЭГФК, в том числе после насыщения его скандием из концентрированных растворов серной кислоты (6 моль/л). Поскольку положение полосы поглощения, ответственной за валентные колебания фосфорильного кислорода, как показали результаты, не изменяется, они отмечают, что ТВЭКС сорбирует скандий по катионообменному механизму, несмотря на работы некоторых авторов, считающих, что этот элемент извлекается из сильноокислых растворов по сольватному механизму или одновременно и по сольватному и координационному. Причиной являются «как факторы, обусловленные ориентацией кислоты в порах сополимера и экранированием полимером центров P=O, так и частичная потеря гидратной оболочки» [153].

Отчетливо проявляющаяся при насыщении скандием импрегнатов И- Д2ЭГФК и И-ЭГФК полоса поглощения в области 622 см^{-1} и появление полосы $1118-1120 \text{ см}^{-1}$, которая отнесена нами к антисимметричным валентным колебаниям SO_4^{2-} -группы (хотя она может быть результатом

наложения полосы фосфорильного кислорода), а также данные авторов [10, 153] позволяют предложить следующую структурную формулу образующегося комплекса входящей в состав импрегнатов Д2ЭГФК со скандием:



3.6. Оценка устойчивости импрегната И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК в водных растворах различного состава

Устойчивость импрегната И-Д2ЭГФК оценивали в циклических исследованиях по методике, описанной в гл. 2, п. 2.4. После пяти последовательных циклов контакта импрегната в сернокисло-хлоридных растворах, воде и растворах карбоната натрия (фторида калия) определяли емкость импрегнатов по скандию и сравнивали ее с емкостью исходного сорбента, не прошедшего обработку. Значение емкости по скандию уменьшилось на 15 и 4 % (10,1 и 1,3 % в растворах фторида калия) при использовании импрегнатов И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК, 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.

3.7. Выводы к главе 3

1. В статических и динамических условиях изучена сорбция скандия сверхсшитыми полистирольными импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК из сернокислых, а также слабокислых сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов.
2. Методом сорбции показано, что скандий в слабокислом сульфатно-хлоридном растворе находится как в виде катиона, так и аниона.
3. В изученном диапазоне pH (1-6) максимальный коэффициент распределения скандия достигается при значении pH раствора 3 и выше
4. Изотермы сорбции скандия сверхсшитыми полистирольными импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК из сернокислых растворов описываются уравнением Ленгмюра с константами 2,65 и 3,22 л/моль и максимальной емкостью 0,251 и 0,248 ммоль/г, соответственно.
5. Время установления равновесия сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК не превышает 20-30 мин. Значения констант скоростей, рассчитанных по модели псевдо-второго порядка, описывающей кинетические данные с лучшими коэффициентами корреляции (R^2 0,999), достигают $14,4 \text{ г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$. Энергия активации сорбции скандия составляет 10,0-13,4 кДж/моль. Эффективные коэффициенты диффузии скандия в изучаемых импрегнатах имеют порядок $10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.
6. Получены выходные кривые сорбции скандия из сернокисло-хлоридных растворов и десорбции его гидроксидно-карбонатным раствором. Степень концентрирования скандия составила 12,5.
7. Методом ИК спектроскопии установлено, что наиболее вероятным механизмом сорбции скандия импрегнатами И-Д2ЭГФК и И-ЭГФК из слабокислых сульфатных растворов является катионный обмен.
8. 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.

ГЛАВА 4. СОРБЦИЯ СКАНДИЯ ТВЭКСАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФОСФИНОКСИД РАЗНОРАДИКАЛЬНЫЙ И ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ

Экстракционная способность нейтральных фосфорорганических экстрагентов, как известно, возрастает при движении к фосфиноксидам [4].

В работе для увеличения экстракционной способности и селективности по отношению к скандию исследована возможность сорбции его ТВЭКСами на основе смеси экстрагентов фосфиноксида разнорадикального и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (ТВЭКС-ФОР-Д2ЭГФК) с различным их содержанием.

Учитывая необходимость равномерного распределения смеси экстрагентов в полимерной матрице, был использован вариант получения материалов с подвижной фазой экстрагентов – введение смеси экстрагентов в процессе синтеза с получением ТВЭКСов.

Характеристики образцов ТВЭКСов приведены в гл. 2, п. 2.1.

4.1. Определение равновесных характеристик ТВЭКСов ФОР-Д2ЭГФК при сорбции скандия из растворов минеральных кислот

В статических условиях по методике, изложенной в гл. 2, п. 4, было исследовано влияние концентрации серной кислоты при значении рН 2 и 3 на сорбцию скандия ТВЭКСами с различным соотношением ФОР к Д2ЭГФК. Анализ данных по влиянию кислотности на коэффициент распределения скандия (таблица 22, рисунок 38) показывает, что наибольший коэффициент распределения по скандию достигается при сорбции скандия из растворов с рН 3 на ТВЭКСе с содержанием Д2ЭГФК (30 %). Максимальный коэффициент распределения при этом составляет 137 мл/г.

Влияние pH на емкость и коэффициент распределения при сорбции скандия
ТВЭКСами-ФОР-Д2ЭГФК

ТВЭКС	Емкость, мг/г (коэффициент распределения скандия K_d , мл/г) при кислотности, pH	
	2	3
ТВЭКС-ФОР5-Д2ЭГФК25	1,13(68)	0,83(50)
ТВЭКС-ФОР7,5-Д2ЭГФК22,5	0,83(46)	1,02(56)
ТВЭКС-ФОР10-Д2ЭГФК20	0,67(37)	1,24(69)
ТВЭКС-ФОР12,5-Д2ЭГФК17,5	0,72(40)	1,13(63)
ТВЭКС-ФОР15-Д2ЭГФК15	0,35(19)	1,19(66)
ТВЭКС- Д2ЭГФК30	1,91(122)	2,19(137)
ТВЭКС- ФОР30	1,04(60)	1,15(64)

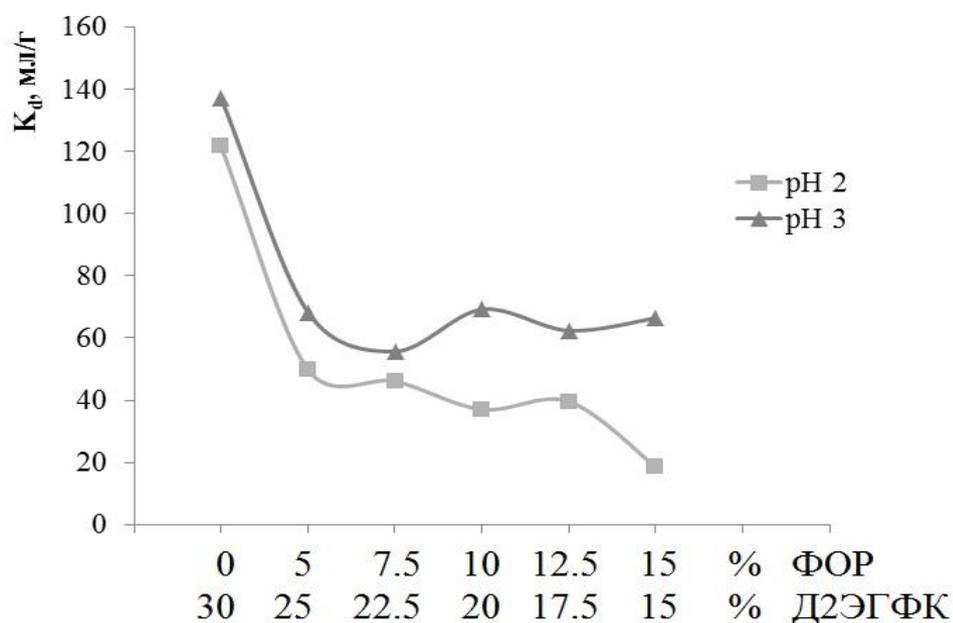


Рисунок 38. Зависимость коэффициента распределения скандия от pH раствора серной кислоты при сорбции ТВЭКСами с различным содержанием ФОР и Д2ЭГФК

4.2. Механизм сорбции скандия ТВЭКСом ФОР-Д2ЭГФК из сернокислых растворов

Для установления состава сорбируемого ТВЭКСом ФОР5-Д2ЭГФК25 соединения скандия были получены ИК спектры образцов исходного ТВЭКСа и ТВЭКСа, насыщенного, насыщенным скандием из раствора состава: Sc, 1 г/л; pH 3, SO₄²⁻, 30,0 г/л; Cl⁻, 1 г/л. Образцы готовили по методике, описанной в гл. 2, п. 2.3. ИК спектры представлены на рисунках 39 и 40, отнесение полос в спектрах приведено в таблицах 23 и 24.

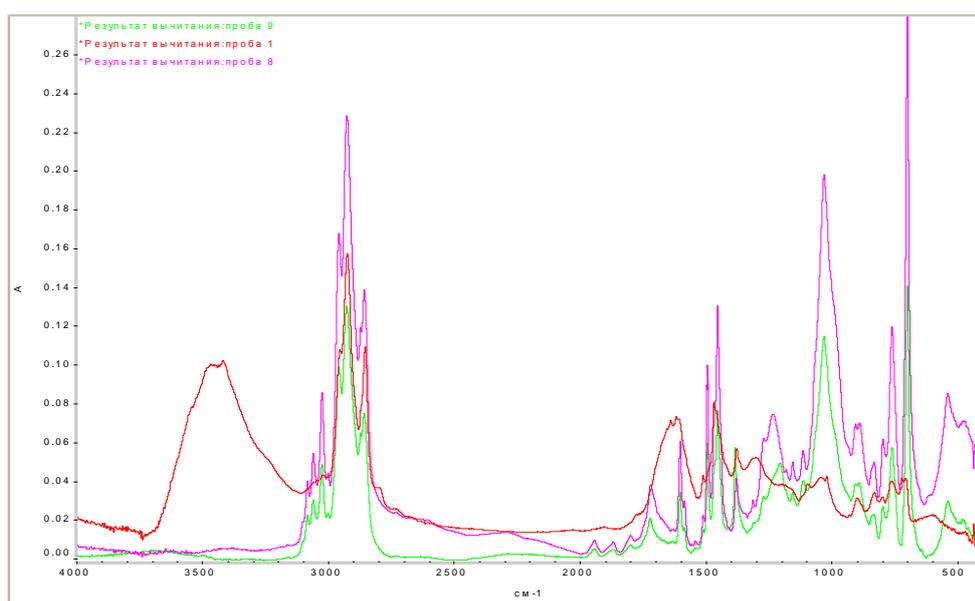


Рисунок 39. ИК спектры сверхсшитого полистирола (красный цвет), ТВЭКСа ФОР5-Д2ЭГФК25 исходного (малиновый цвет) и насыщенного скандием (зеленый цвет)

Таблица 23.

Отнесение полос в ИК спектре ТВЭКСа ФОР10-Д2ЭГФК20

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос	Интенсивность
1	2	3
421,56	Либрационные колебания воды	0,0605
476,25	Полосы конформационной упорядоченности полимерных цепей матрицы	0,0705
538,33		0,0844

1	2	3
698,64	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н монозамещённого бензольного кольца в ионитах на полистирольной основе	0,281
829,21	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н паразамещённого бензольного кольца	0,0490
1231,03	Валентные колебания Р=О группы	0,0551
1452,29	Колебания С=С бензольного кольца и деформационные С-Н колебания СН ₂ –групп в ионитах на полистирольной основе	0,130
1492,79	Валентные колебания С=С бензольных колец в ионитах на полистирольной основе	0,0996
1508,59		0,0219
1541,12		0,0086
1584,13		0,0292
1601,42		0,0603
2856,22	Валентные колебания СН ₂ -групп	0,138
2871,47		0,118
2926,64		0,229
2958,07		0,167
3001,26	Валентные колебания С-Н бензольных колец	0,432
3025,24		0,0855
3059,00		0,0536
3081,87		0,0392

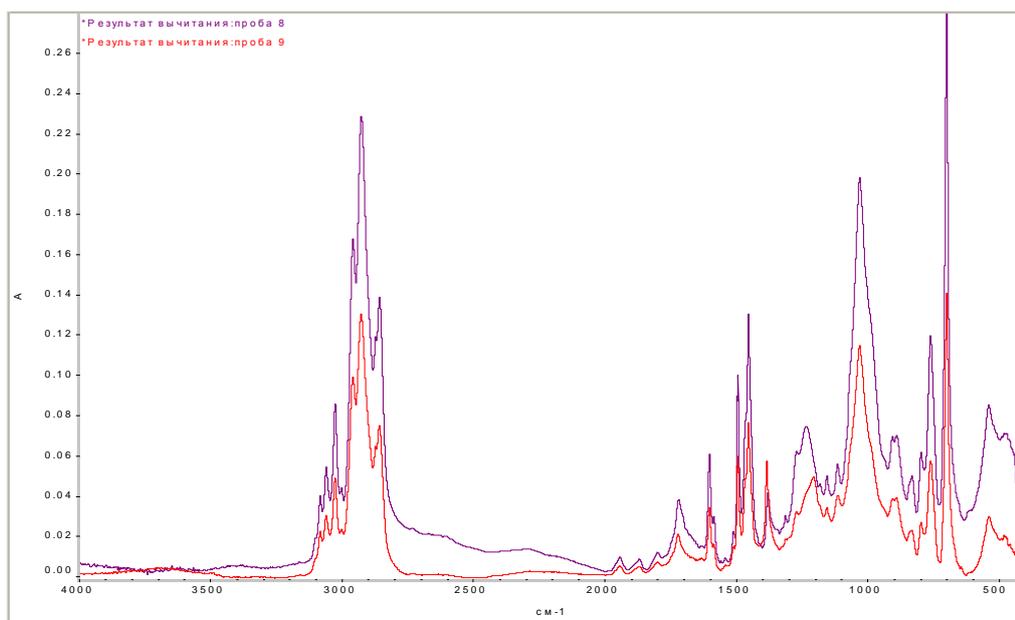


Рисунок 40. ИК спектры ТВЭКСа ФОР5-Д2ЭГФК25 исходного (фиолетовый цвет) и насыщенного скандием (красный цвет)

Таблица 24.

Отнесение полос в ИК спектре ТВЭКСа ФОР5-Д2ЭГФК25, насыщенного скандием

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос	Интенсивность
1	2	3
412,08	Либрационные колебания воды	0,0072
435,55		0,0168
480,02	Полосы конформационной упрямости полимерных цепей матрицы	0,0196
538,56		0,0289
694,44	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н монозамещённого бензольного кольца в ионитах на полистирольной основе	0,140
1204,72	Валентные колебания Р=О группы	0,0485
1452,42	Колебания С=С бензольного кольца и деформационные С-Н колебания СН ₂ –групп в ионитах на полистирольной основе	0,0760

1	2	3
1492,94	Валентные колебания С=С бензольных колец в ионитах на полистирольной основе	0,0591
1508,48		0,0142
1584,31		0,0156
1601,59		0,0340
1942,03		0,0044
2857,01	Валентные колебания CH ₂ -групп	0,0746
2871,89		0,0640
2927,46		0,130
2958,39		0,0985
3001,15	Валентные колебания С-Н бензольных колец	0,0226
3025,61		0,0484
3059,31		0,0299
3082,13		0,0216

В ИК спектрах исходного ТВЭКСа-ФОР-Д2ЭГФК присутствует полоса поглощения $1231,03 \text{ см}^{-1}$ которая относится к валентным колебаниям фосфорильного кислорода P=O, присутствующего как в экстрагенте ФОР, так и Д2ЭГФК. При насыщении ТВЭКСа скандием наблюдается полоса поглощения $1204,72 \text{ см}^{-1}$, которая также соответствует колебаниям фосфорильной группы P=O. При этом наблюдается смещение полос на $26,31 \text{ см}^{-1}$; расщепление полосы не происходит. Исходя из этих данных можно предположить, что скандий взаимодействует по механизму обмена, для выявления доли этого взаимодействия для каждого экстрагента необходимы дополнительные исследования.

4.3. Выводы к главе 4

1. Изучена сорбция скандия ТВЭКСов с различным содержанием экстрагентов ФОР и Д2ЭГФК в смеси из сернокислых растворов.
2. Установлено, что 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.
3. Методом ИК спектроскопии показано, что вероятным механизмом сорбции скандия ТВЭКСами на основе смеси экстрагентов ФОР и Д2ЭГФК является катионный обмен.

ГЛАВА 5. СОРБЦИЯ СКАНДИЯ ИМПРЕГНАТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФОСФИНОКСИД РАЗНОРАДИКАЛЬНЫЙ

Среди нейтральных фосфорорганических экстрагентов наибольшая эффективность при извлечении скандия наблюдается для фосфиноксидов [5].

В качестве экстрагента для импрегнирования в работе использовали фосфиноксид разнорадикальный, свойства которого приведены в гл. 2, п. 2.1.

Импрегнат на основе сверсшитого полистирола И-ФОР получали по методике, описанной в гл. 2, п. 2.1. Там же приведены свойства импрегната.

Для снижения стоимости импрегната в качестве носителя были также использованы активированные угли РС и ГС, полученные термообработкой отходов сельского хозяйства. Свойства самих углей и импрегнатов, полученных с использованием ФОР, представлены в гл. 2, п. 2.1.

Предварительно было показано, что импрегнат И-ФОР не сорбирует скандий из разбавленных минерализованных растворов, содержащих хлорид- и сульфат-ионы.

В связи с этим была изучена сорбция скандия из азотнокислых растворов, которые используются при перечистке черного концентрата скандия. Он может быть получен в результате переработки сернокислых растворов подземного выщелачивания комплексных урановых руд. Черновой концентрат очищают с целью получения оксида скандия с содержанием 99% и выше.

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 из азотнокислых растворов с низким содержанием скандия.

5.1. Сорбция скандия сверхсшитым полистирольным импрегнатом И-ФОР из азотнокислых растворов

5.1.1. Определение равновесных характеристик сверхсшитых полистирольных импрегнатов И-ФОР при сорбции скандия из азотнокислых растворов

Поскольку состояние скандия в растворах зависит от их кислотности, предварительно было исследовано влияние концентрации азотной кислоты в диапазоне значений (0,2 – 6) моль/л на сорбцию скандия импрегнатом И-ФОР по методике, описанной в главе 2, п. 2.2. Анализ данных (рисунок 41) показывает, что наиболее высокое значение емкости по скандию достигается при сорбции из растворов с кислотностью 1 моль/л.

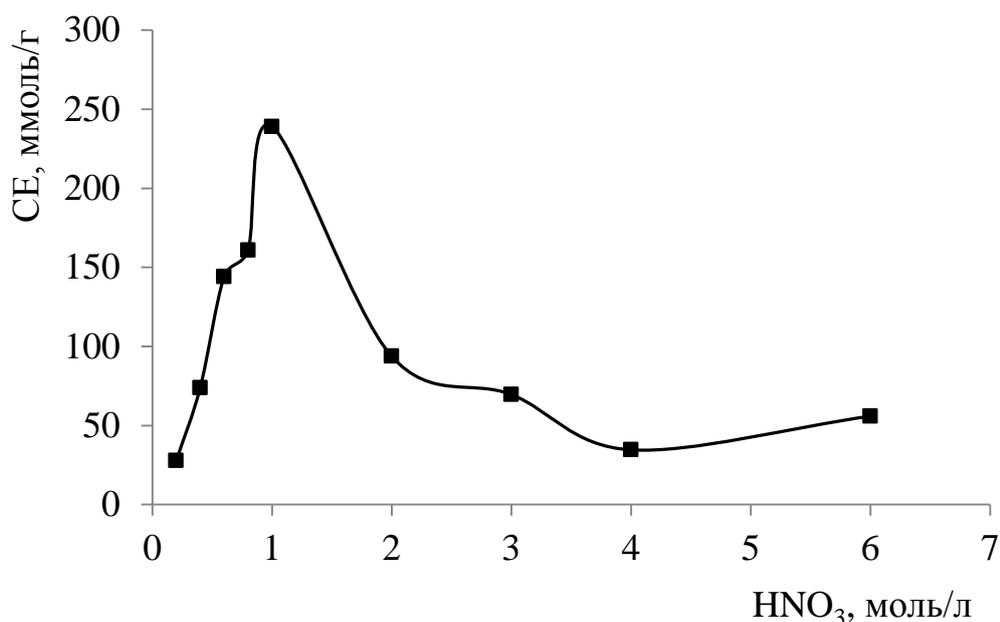


Рисунок 41. Зависимость емкости импрегната И-ФОР от концентрации азотной кислоты

Изотерма сорбции была получена при выбранном значении концентрации азотной кислоты – 1 моль/л. Изотерма имеет линейную форму (рисунок 42).

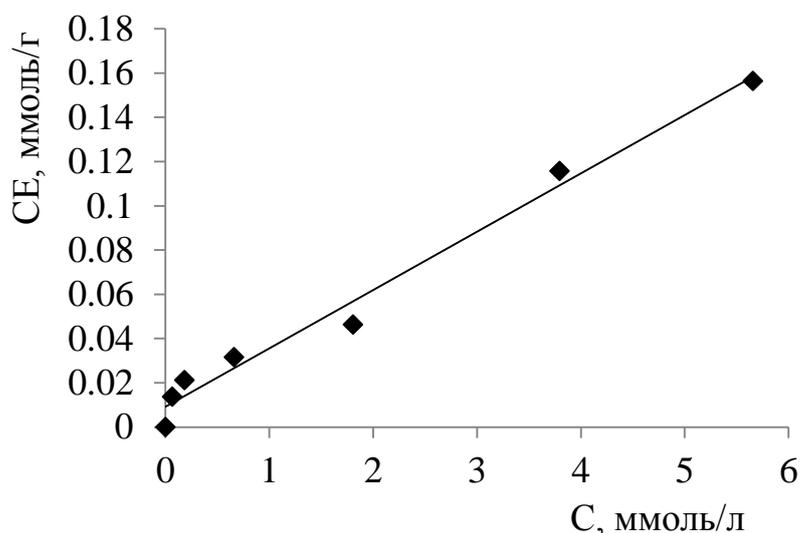


Рисунок 42. Изотерма сорбции скандия из азотнокислого раствора (1 моль/л) импрегнатом И-ФОР

Для ее описания использовали уравнение Генри [148]. Константа Генри составила 0,0256 л/г или 25,6 мл/г.

5.1.2. Определение кинетических характеристик импрегната И-ФОР при сорбции скандия из азотнокислых растворов

Кинетику сорбции скандия импрегнатом И-ФОР, как и другими импрегнатами, изучали методом ограниченного объема раствора в соответствии с методикой, представленной в главе 2, п. 2.4.

Интегральные кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом из азотнокислых растворов (1 моль/л), полученные при различных температурах (рисунок 43) имеют характерную выпуклую форму¹⁹.

Скандий извлекается импрегнатом, содержащим фосфиноксид, по формальному механизму сольватации. В связи с этим обработку кинетических данных проводили линеаризацией уравнений моделей псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и Еловича (гл. 3, раздел 3.2) [149, 150], позволяющих

¹⁹ Пьяе Пью Аунг, Веселова О.А., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60, № 8. С. 28-30.

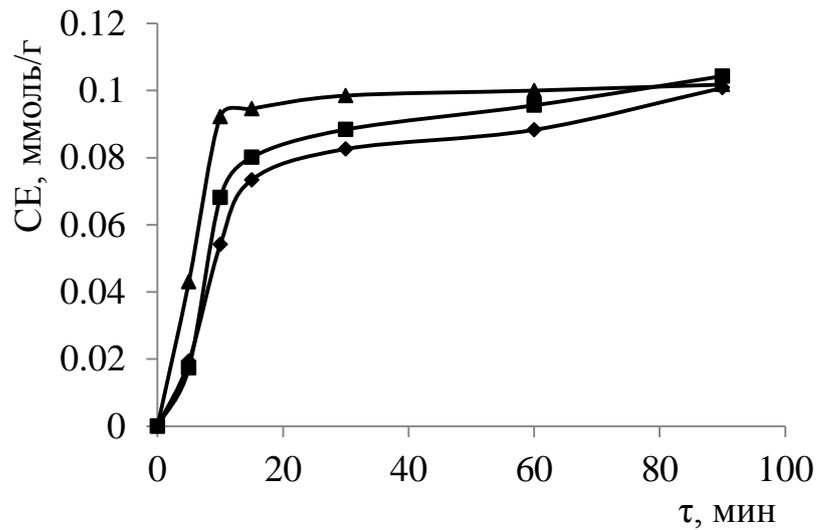


Рисунок 43²⁰. Интегральные кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом-ФОР из азотнокислых растворов (1 моль/дм³) при температуре, К:
 ◆ – 293, ■ – 303, ▲ – 313

выявить вклад стадии химического взаимодействия в процесс сорбции (рисунки 44–46).

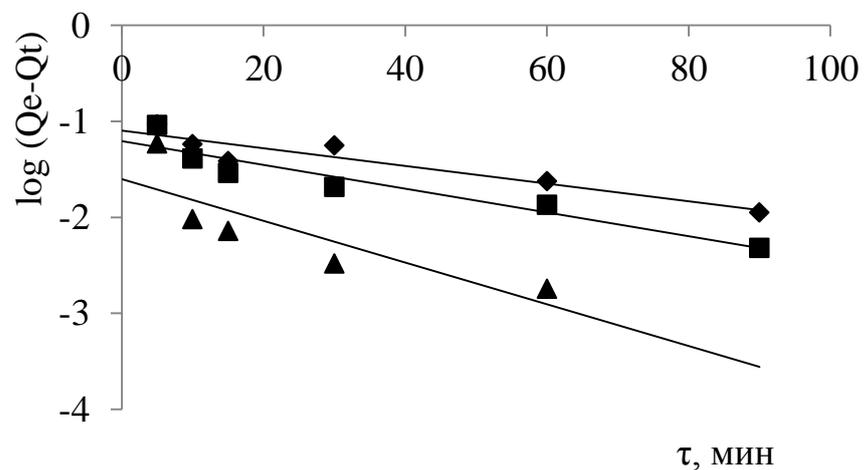


Рисунок 44. Кинетические кривые сорбции скандия импрегнатами И-ФОР при различных температурах, К : ◆ – 293, ■ – 303 , ▲ – 313
 (к обработке по уравнению модель псевдовторого порядка)

²⁰ См. сноска 19.

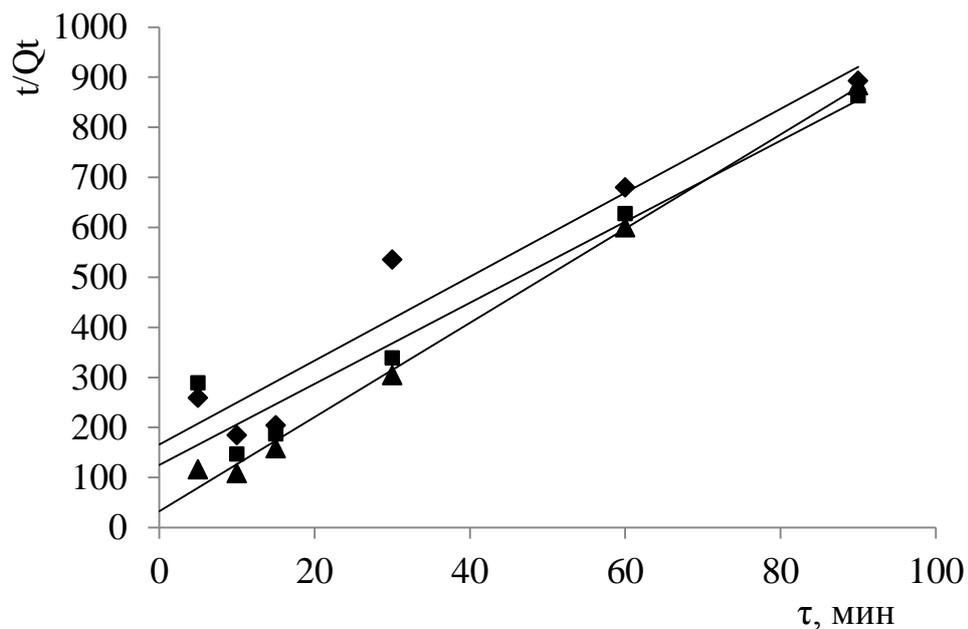


Рисунок 45²¹. Кинетические кривые сорбции скандия импрегнатами И-ФОР при различных температурах, К : ♦ – 293 , ■ – 303 , ▲ – 313 (к обработке по уравнению модель псевдвторого порядка)

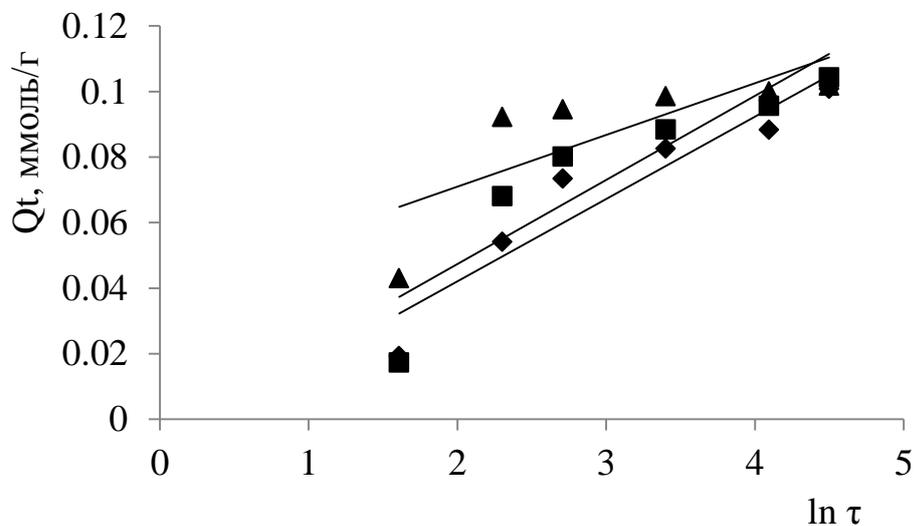


Рисунок 46. Кинетические кривые сорбции скандия импрегнатами И-ФОР при различных температурах, К : ♦ – 293, ■ – 303 , ▲ – 313 (к обработке по уравнению модели Еловича)

²¹ См. сноска 19.

Рассчитанные по уравнениям кинетических моделей константы скоростей и коэффициенты корреляции представлены в таблице 25.

Таблица 25²².

Константы скорости сорбции скандия импрегнатом-ФОР

Температура, К	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Еловича	
	k_1 , 1/мин	R^2	k_2 , $\Gamma \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$	R^2	β , $\Gamma \cdot \text{ммоль}^{-1}$	R^2
293	0,0212	0,884	9,51	0,931	42,02	0,820
303	0,0286	0,899	10,37	0,940	39,06	0,817
313	0,0499	0,702	10,25	0,995	63,29	0,596

Значение кажущейся энергии активации сорбции ($E_{\text{каж}}$, кДж/моль), рассчитанной по формуле, представленной в гл. 3, раздел 3.2, в интервале температур 293–313 К составило $(2,8 \pm 0,2)$ кДж/моль.

Значения коэффициентов диффузии скандия в импрегнате И-ФОР, полученные с использованием кинетических кривых в координатах «степень насыщения – время» (рисунок 47), при температуре 293, 303 и 313 К составили $(0,38 ; 0,43 \text{ и } 6,81) \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таким образом, изучение кинетических закономерностей сорбции скандия показало, что время установления равновесия при сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид разнорадикальный, не превышает 30 мин. Константы скорости, рассчитанные с использованием модели псевдо-второго порядка достигают $9,51 \text{ г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$ ($R^2 0,93$). Значение кажущейся энергии активации сорбции – $(2,8 \pm 0,2)$ кДж/моль²³ свидетельствует о диффузионном характере сорбции.

²² См. сноска 19.

²³ См. сноска 19.

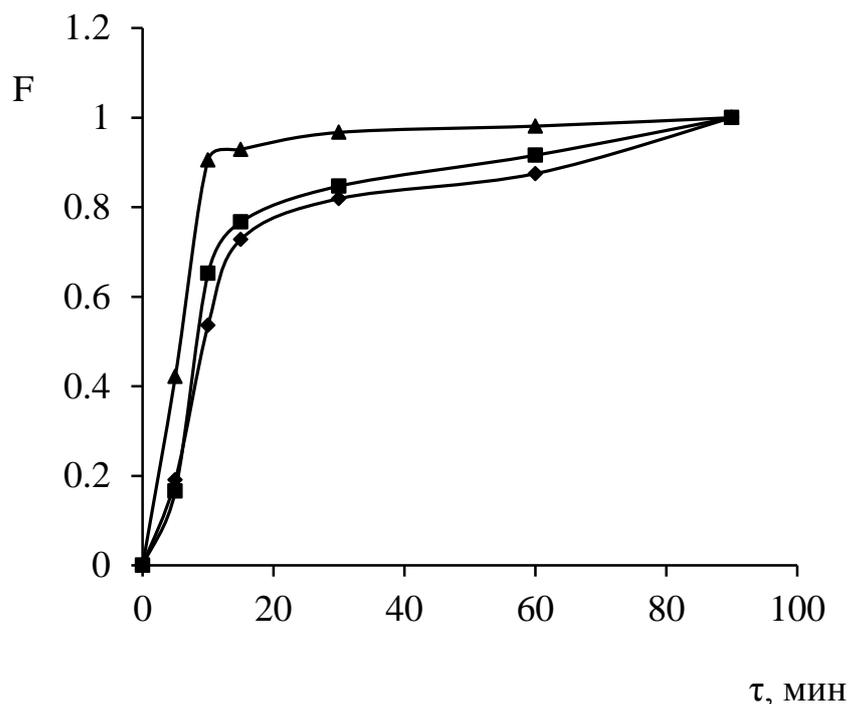


Рисунок 47. Зависимость степени насыщения импрегната И-ФОР от времени при различных температурах: \blacklozenge – 293 К, \blacksquare – 303 К, \blacktriangle – 313 К

5.1.3. Механизм извлечения скандия сверхсшитым полистирольным импрегнатом И-ФОР

В установление состава соединения скандия, сорбируемого импрегнатом-ФОР, определенный вклад может внести анализ ИК спектров его образцов. Образцы готовили по методике, описанной в гл. 2, п. 2.3.

На рисунках 48 и 49 представлены ИК спектры носителя – сверхсшитого полистирола, импрегната И-ФОР, а также импрегната И-ФОР, насыщенного скандием из раствора состава: Sc, 1 г/л; HNO_3 , 1 М; отнесение полос в спектре приведено в таблицах 26 и 27.

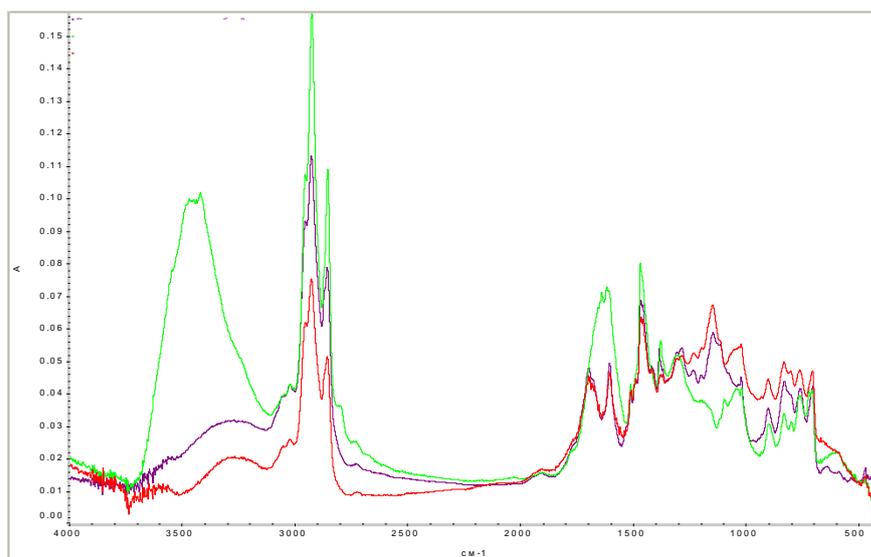


Рисунок 48. ИК спектры сверхшитого полистирола (зеленый цвет), импрегната И-ФОР: исходного (красный цвет) и насыщенного скандием (фиолетовый цвет)

Таблица 26.

Отнесение полос в ИК спектре импрегната И-ФОР

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос	Интенсивность
829,11	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н паразамещённого бензольного кольца в ионитах на полистирольной основе	0,0496
1230,00	Валентные колебания Р=О группы	0,0521
1505,95	Валентные колебания С=С бензольных колец в сорбентах на полистирольной основе	0,0407
1538,16		0,0285
1557,62		0,0296
1604,04		0,0461
1651,59	Деформационные колебания ОН молекул воды	0,0367
1682,19	Колебания $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \text{H} \end{matrix}$ групп	0,0431
1698,65		0,0453
2855,15	Валентные колебания СН ₂ -групп	0,0511
2927,00		0,0751
3022,09	Валентные колебания С-Н бензольных колец	0,0258

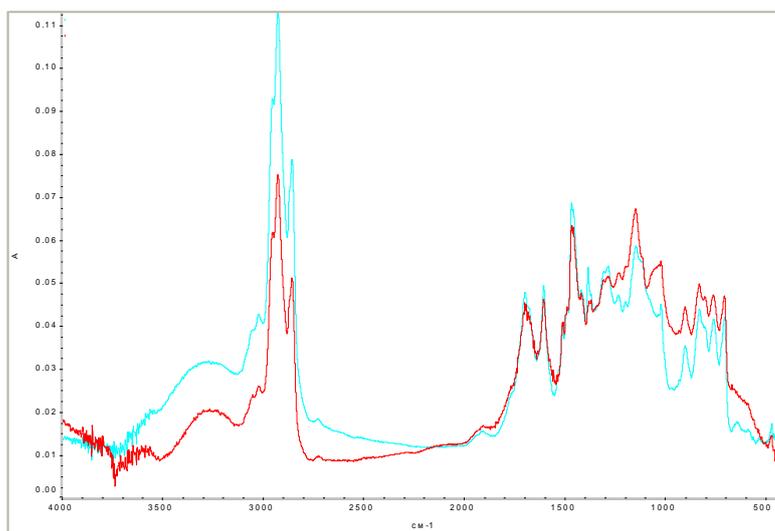


Рисунок 49. ИК спектры импрегната исходного И-ФОР (красный цвет) и импрегната И-ФОР, насыщенного скандием, (бирюзовый цвет)

Таблица 27 .

Отнесение полос в ИК спектре импрегната И-ФОР, насыщенного скандием

Частота, см ⁻¹	Отнесение полос	Интенсивность
828,79	Внеплоскостные деформационные колебания С-Н паразамещённого бензольного кольца	0,0436
1196,02	Валентные колебания Р=О группы	0,0454
1416,83	Валентные колебания С=С бензольного кольца	0,0482
1465,10	Колебания С=С бензольного кольца и деформационные С-Н колебания СН ₂ -групп	0,0686
1486,69	Валентные колебания С=С бензольных колец в ионитах на полистирольной основе	0,0438
1509,14		0,0399
1603,75		0,0492
1698,15	Колебания =P $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{matrix}$ групп	0,0478
2855,03	Валентные колебания СН ₂ -групп	0,0787
2926,72		0,113
2953,44		0,0928
3020,71	Валентные колебания С-Н бензольных колец	0,0425

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

5.2. Сорбция скандия импрегнатами И-РС-ФОР и И-ГС-ФОР на основе активированных углей

5.2.1. Определение равновесных характеристик сверхсшитых полистирольных импрегнатов И-РС-ФОР и И-ГС-ФОР при сорбции скандия из азотнокислых растворов

В работе были получены импрегнаты на основе углей РС и ГС, с исходным содержанием в растворах для импрегнирования 0,5 и 50 % ФОР.

Поверхность образцов импрегнатов была исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Osiris (FEI, США). На рисунках 50 и 51²⁴ представлены микрофотографии поверхности импрегната на основе активного угля РС, на рисунках 53 и 54²⁵ импрегната на основе ГС, на рисунках 52 и 55 – распределение элементов в образце углей РС и ГС (разрешение менее 1 нм), соответственно.²⁶

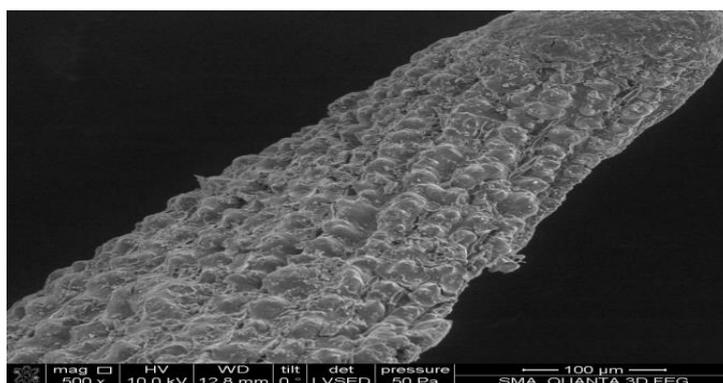


Рисунок 50. Микрофотография импрегната-ФОР на основе активного угля РС

²⁴ См. сноска 4.

²⁵ См. сноска 4.

²⁶ См. сноска 4.

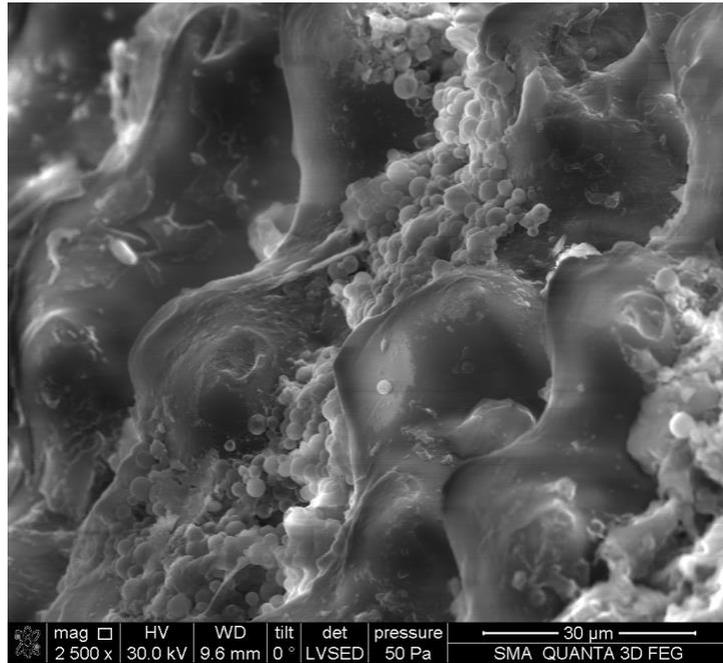


Рисунок 51. Микрофотография импрегната-ФОР на основе активного угля РС

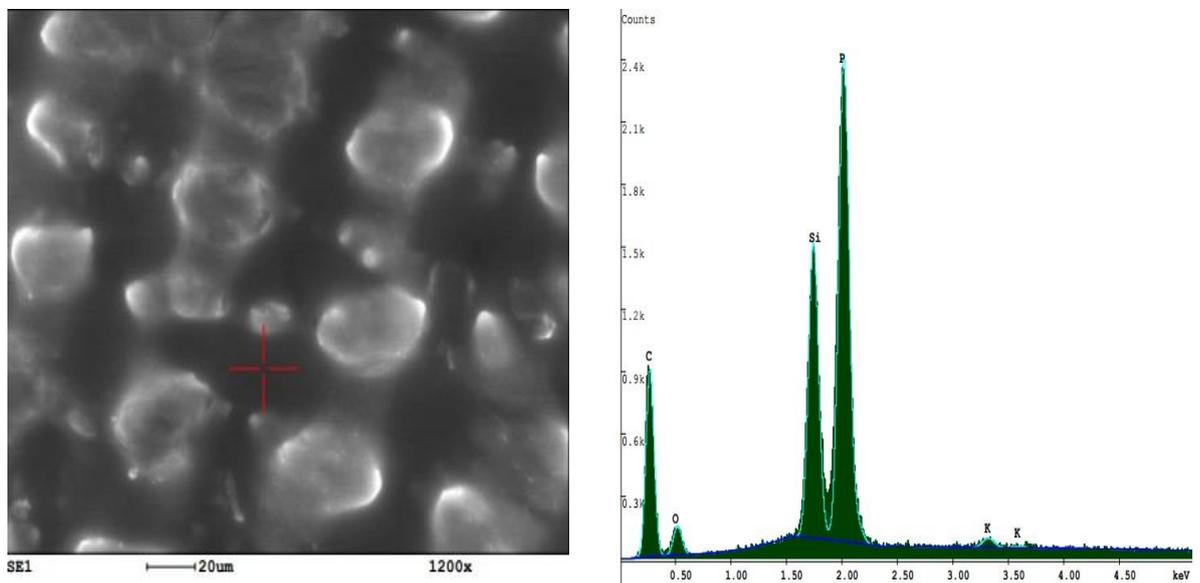


Рисунок 52. Распределение элементов в образце угля РС (разрешение менее 1 нм).

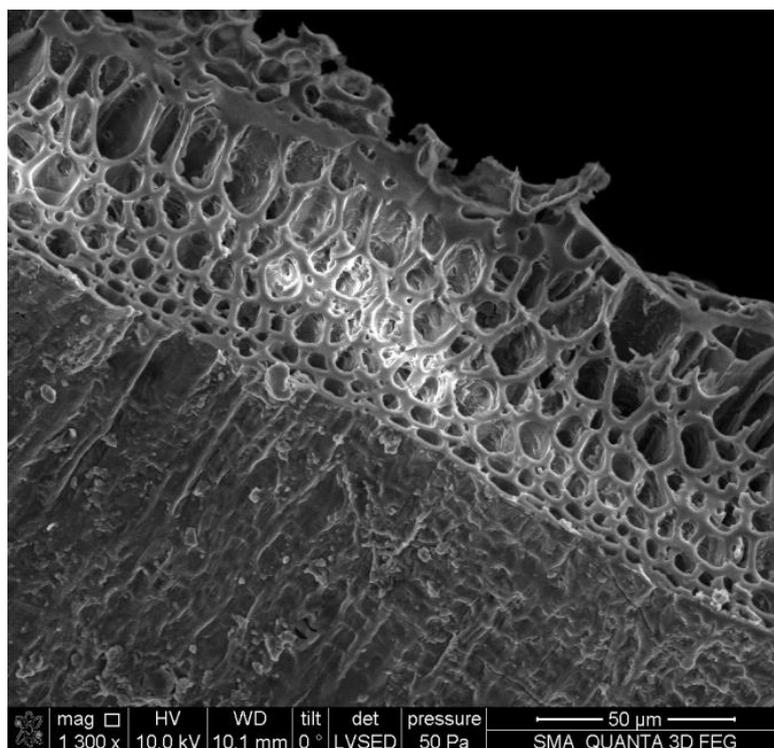


Рисунок 53. Микрофотография импрегната-ФОР на основе активного угля ГС

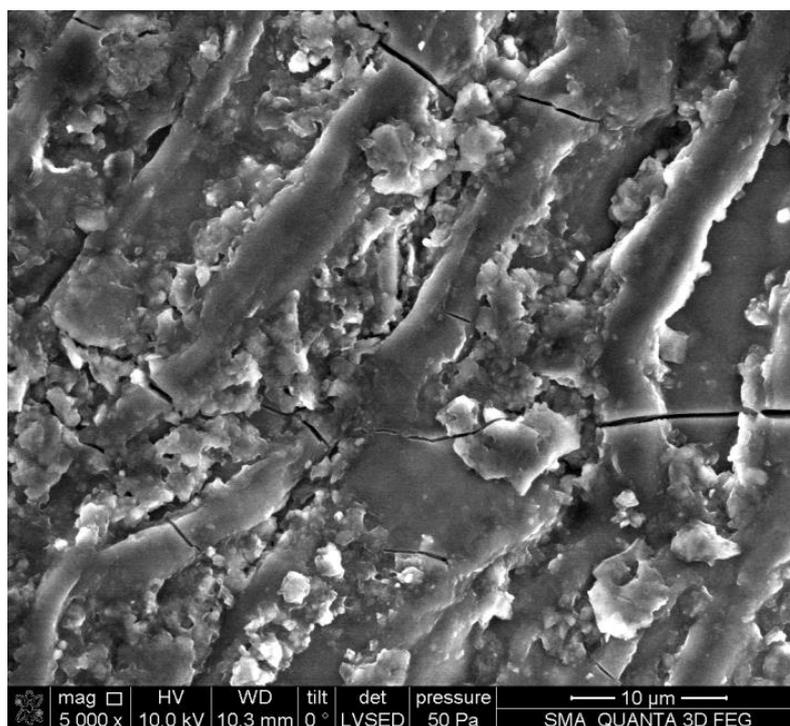


Рисунок 54. Микрофотография импрегната-ФОР на основе активного угля ГС

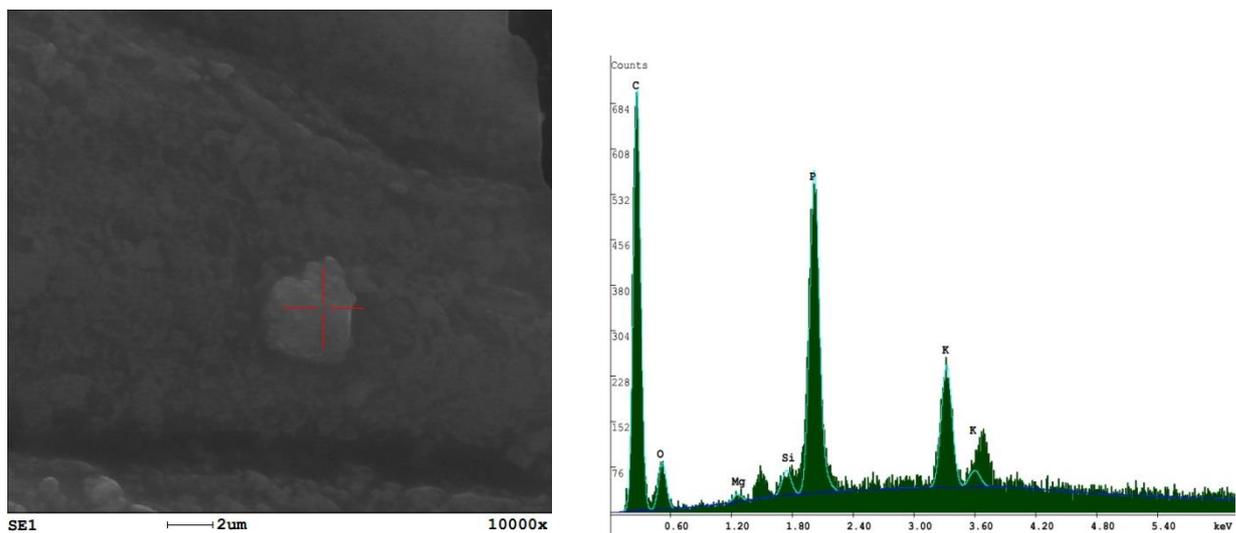


Рисунок 55. Распределение элементов в образце угля РС
(разрешение менее 1 нм).

Как видно из рисунка 52, в импрегнате РС-ФОР экстрагент распределен достаточно равномерно (темные участки), локальное содержание фосфора составило 11,6 %. При обработке активного угля РС раствором ФОР (0,5 %) локальное содержание соответственно было меньше – 1,3 %.

Для импрегната на основе активного угля ГС локальное содержание фосфора составило 5,8 % (рисунок 55). При обработке активного угля ГС раствором ФОР (0,5 %) оно равно 0,4 %.

Анализ данных рисунках 52 и 55 с учетом значений удельной поверхности активных углей РС и ГС свидетельствует о том, что величина адсорбции экстрагентом ФОР коррелирует с величиной поверхности: чем она больше, тем и содержание экстрагента выше.

В связи с большим содержанием ФОР в импрегнате на основе активного угля РС извлечение скандия из азотнокислых растворов проводили с его использованием.

Определение сорбционных характеристик импрегнатов И-РС-ФОР и И-ГС-ФОР в статических условиях при извлечении скандия проводили из азотнокислых растворов с концентрацией 1 моль/л. Равновесные данные по сорбции скандия представлены в таблице 28.

Сорбция скандия импрегнатами И-РС-ФОР и И-ГС-ФОР
из азотнокислых растворов

Концентрация S_c в исходном растворе – 18,7 мг/л

Импрегнат	C , мг/л	CE , мг/г	K_d , мл/г
И-РС-ФОР	7,3	5,7	780,82
И-ГС-ФОР	9,3	4,7	505,38

Изотерма сорбции была получена при выбранном оптимальном значении концентрации азотной кислоты – 1 моль/л. Изотерма имеет характерную выпуклую форму (рисунок 56).

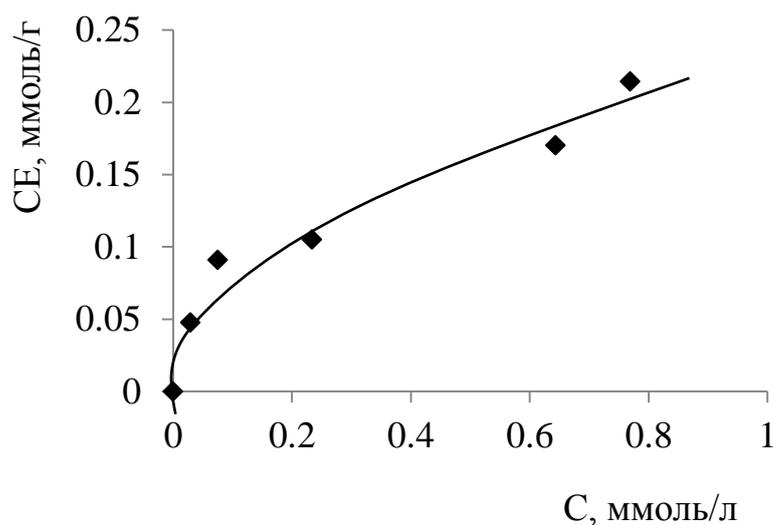


Рисунок 56. Изотерма сорбции скандия из азотнокислых растворов на импрегнате И-РС-ФОР

Для ее описания использовали уравнение Ленгмюра [148], анаморфоза которого в координатах (C/CE) от C представлена на рисунке 57.

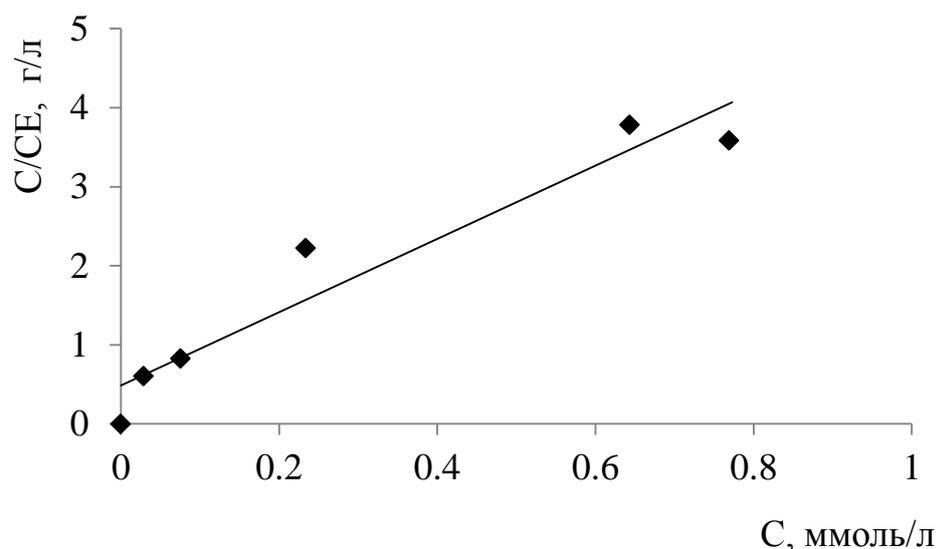


Рисунок 57. Анаморфоза изотермы сорбции скандия из азотнокислых растворов на импрегнате И-РС-ФОР

Рассчитанные по уравнению Ленгмюра константа, определяющая энергию взаимодействия сорбтива с импрегнатом (И-РС-ФОР), и максимальная емкость по скандию представлены в таблице 29.

Таблица 29.

Константа Ленгмюра и максимальная емкость по скандию импрегната И-РС-ФОР

Константа Ленгмюра, л/моль	Максимальная емкость импрегната, ммоль/г
И-РС-ФОР	
7,44	0,269

5.2.2. Определение кинетических характеристик импрегната И-РС-ФОР при сорбции скандия из азотнокислых растворов

Интегральные кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом из азотнокислого раствора (1 моль/л), полученные при различных температурах аналогично кривым сорбции импрегнатом И-ФОР (глава 5, раздел 5.1.2), представлены на рисунке 58.

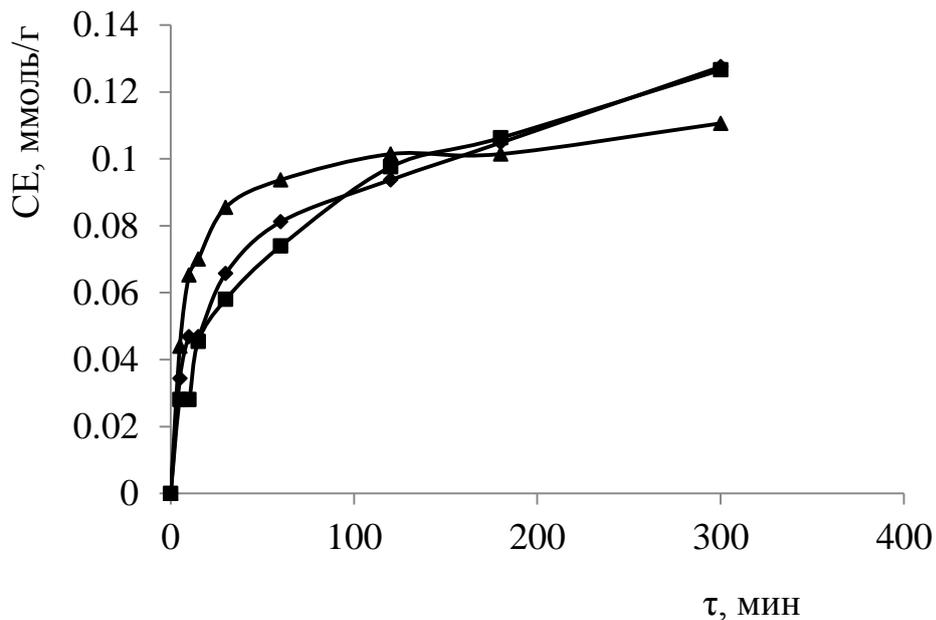


Рисунок 58. Интегральные кинетические кривые сорбции скандия из азотнокислых растворов импрегнатом И-РС-ФОР

◆ – 293 К, ■ – 303 К, ▲ – 313 К

Для обработки данных по кинетике сорбции использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка, а также модели Еловича в линейной форме, описанные в гл. 3, раздел 3.2. На рисунках 59–61 представлены линеаризованные данные в соответствующих координатах.

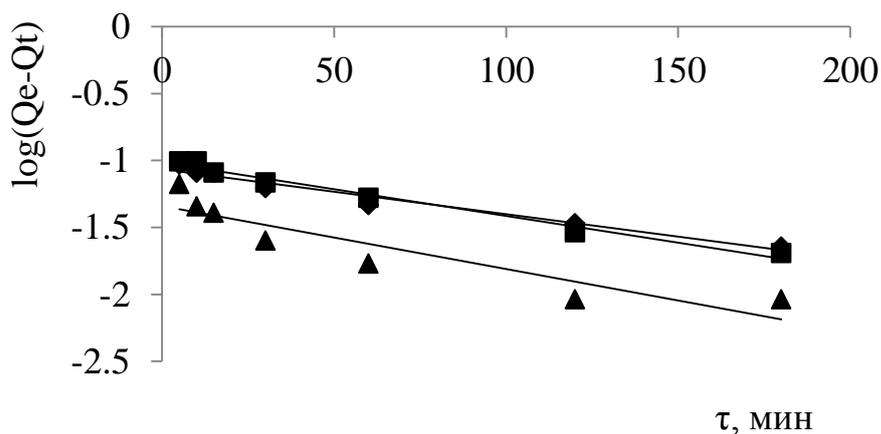


Рисунок 59. Кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом И-РС-ФОР при температурах: ◆ – 293 К, ■ – 303 К, ▲ – 313 К

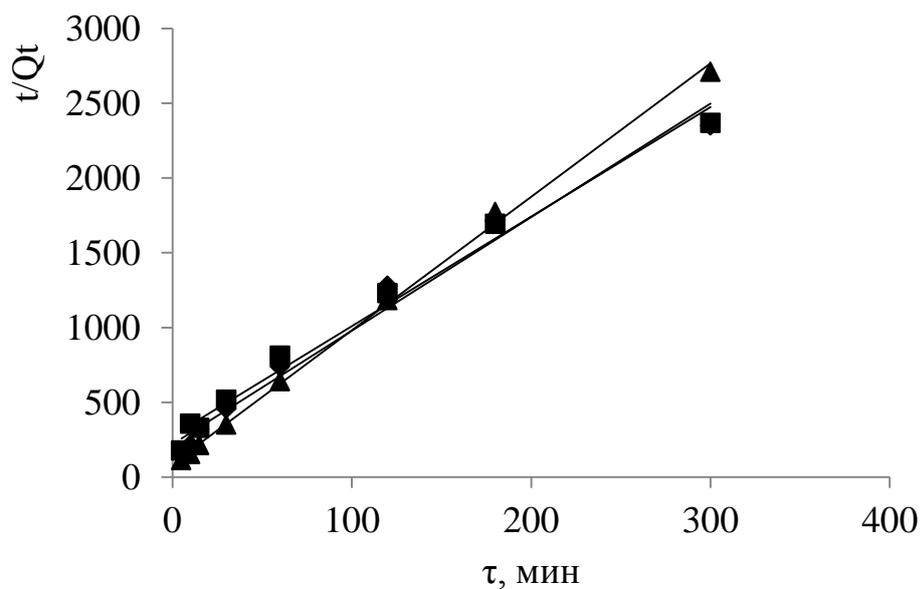


Рисунок 60. Кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом И-РС-ФОР при температурах: \blacklozenge – 293 К, \blacksquare – 303 К, \blacktriangle – 313 К

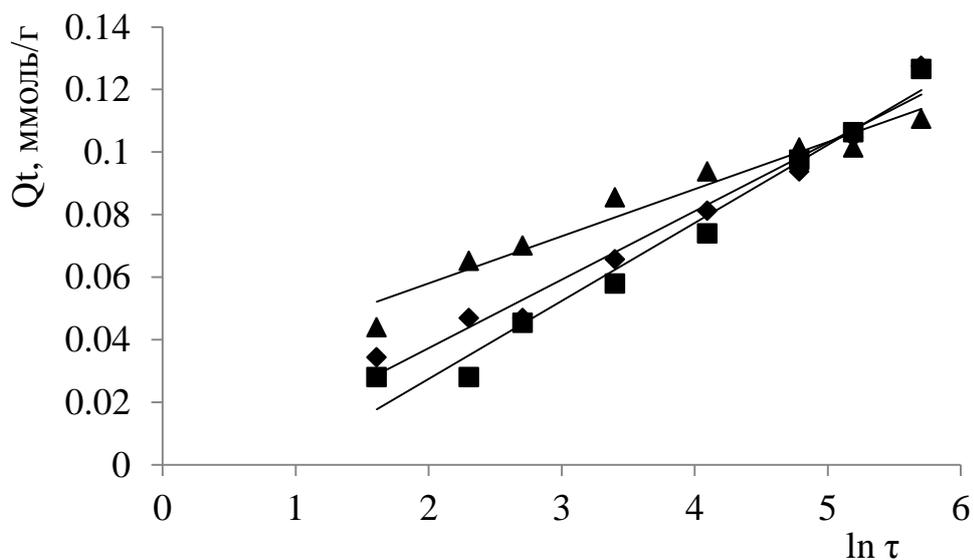


Рисунок 61. Кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом И-РС-ФОР при различных температурах: \blacklozenge – 293 К, \blacksquare – 303 К, \blacktriangle – 313 К

Рассчитанные по уравнениям кинетических моделей константы скоростей сорбции скандия в импрегнате И-РС-ФОР приведены в таблице 30.

Константы скорости сорбции скандия импрегнатом И-РС-ФОР

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
293	0,00783	0,967	8,09	0,981	45,66	0,974
303	0,00576	0,819	8,51	0,986	40,16	0,973
313	0,01084	0,8367	9,16	0,998	66,23	0,953

Кажущаяся энергия активации сорбции ($E_{\text{каж}}$, кДж/моль) была рассчитана с использованием констант скорости k_2 по уравнению Аррениуса в различных температурных интервалах 293-303, 303-313 и 293-313 К (таблица 31.).

Таблица 31.

Кажущаяся энергия активации сорбции скандия импрегнатом И-РС-ФОР

E , кДж/моль при температуре, К		
293-303	303-313	293-313
3,7	5,7	4,7

Значения кажущейся энергии активации свидетельствуют о протекании сорбции скандия импрегнатом И-РС-ФОР в диффузионной области.

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 %.

5.3. Выводы к главе 5

1. Изучена сорбция скандия импрегнатами на основе сверхсшитого полистирола и активированных углей из азотнокислых растворов.

2. Установлена корреляция между содержанием экстрагента ФОР в импрегнате И-РС-ФОР и удельной поверхностью носителя.
3. Установлено, что при концентрации азотной кислоты 1 моль/л коэффициент распределения скандия в импрегнате И-ФОР имеет наиболее высокое значение.
4. Имеющая линейный характер изотерма сорбции скандия импрегнатом И-РС-ФОР описывается уравнением Генри с константой 25,6 мл/г.
5. По полученным методом ограниченного объема раствора интегральным кинетическим кривым сорбции скандия импрегнатом И-ФОР с использованием модели псевдо-второго порядка рассчитаны константы скоростей, достигающие $9,51 \text{ г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$ ($R^2 0,931$). Энергия активации сорбции скандия (0,9-6,4 кДж/моль) свидетельствует о диффузионном характере сорбции.

ГЛАВА 6. ИСПЫТАНИЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИМПРЕГНАТАМИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНОВЫХ РУД

6.1. Сорбция скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК из сернокислых растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения

В статических условиях исследованы равновесные характеристики импрегната И-Д2ЭГФК при извлечении скандия из продуктивных растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения. Концентрация скандия в растворах, определенная методом ICP-MS (глава 2, п. 2.) составляла 0,8 мг/л, железа – 0,7 г/л. Эксперимент проводили в следующих условиях: соотношение фаз Т:Ж – 1:1000 (г сорбента : мл раствора), время контакта при активном перемешивании при скорости 150 об./мин. – 5 ч, без перемешивания – 2 сут., температура – комнатная. Результаты эксперимента показали, что скандий практически не сорбируется импрегнатом И-Д2ЭГФК (степень сорбции составила менее 20 %). Этот факт согласуется с полученными в работе данными (глава 3) по сорбции скандия из модельных растворов в присутствии железа, которое может находиться в виде ионов Fe^{3+} , FeSO_4^+ , $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$. Предположение об иных формах существования железа в реальных растворах, например, крупных гидролизированных ионов состава $\text{Fe}[(\text{OH}_2\text{Fe})]_n^{(3+n)+}$ [39], которые в силу стерических затруднений не будут извлекаться импрегнатом на основе сверхсшитого полистирола, не оправдалось.

Для извлечения скандия из продуктивных растворов подземного выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения с помощью импрегната И-Д2ЭГФК рекомендуется предварительно перевести $\text{Fe}(\text{III})$ в $\text{Fe}(\text{II})$ с использованием, например, железного скрапа [5].

6.2. Сорбция скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК из продуктивных растворов подземного выщелачивания рений-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения (Русская платформа)

Брикетно-Желтухинское месторождение (Русская платформа) расположено в Скопинском районе Рязанской области. В настоящее время его относят к новому геолого-промышленному типу, поскольку рений является единственным полезным компонентом, добыча которого рентабельна. Рениевое оруденение локализовано в песчаных отложениях. Максимальное содержание рения в угле и глинах – 10-609 г/т (рисунок 62).

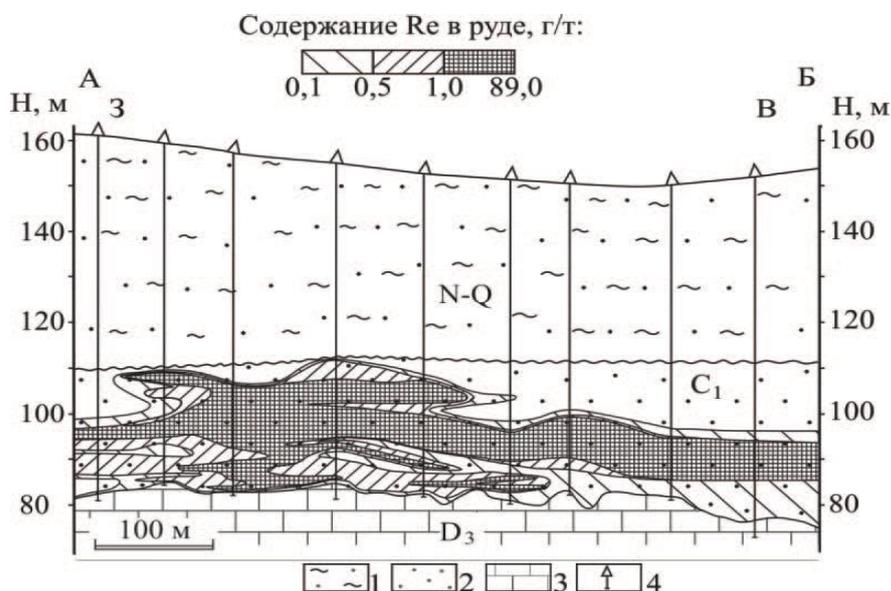


Рисунок 62. Re-содержащие пески в разрезе Брикетно-Желтухинского месторождения [154]

Проницаемость пород позволяет проводить скважинное подземное выщелачивание руд. По данным ИМГРЭ [154] для выщелачивания рения рекомендован раствор на основе пластовой воды с добавкой пероксида водорода (концентрация активного кислорода – 400 мг/л). В отличие от урановых традиционных месторождений, где применяется кислотное выщелачивание, для извлечения рения были использованы растворы с исходным рН 6,8–7,1. Продуктивные растворы имели рН от 3,6 до 7,0 [155]. По двухступенчатой схеме с использованием анионитов Purolite КЭП200 и

Purolite A-172 рений извлекали из этих растворов со сквозной степенью извлечения не ниже 98,5 %. При этом железо в виде гидрата находилось в насыщенном на первой ступени анионите Purolite КЭП200. Его десорбировали серноокислыми растворами [155].

В работе исследована возможность извлечения скандия из продуктивных растворов подземного выщелачивания руд Брикетно-Желтухинского месторождения. Концентрацию скандия, а также рения, урана и железа в растворах определяли методом ICP-MS (глава 2, п. 2.). В таблице 32 приведены данные по содержанию этих элементов в исходном растворе.

Таблица 32.

Элементный состав растворов выщелачивания руд Брикетно-Желтухинского месторождения

Элемент	C _{исх} , мкг/л
Sc	8,83
Fe	9330
Re	398
U	3,75

Значение pH раствора выщелачивания составляло 3,7.

Для сорбции скандия использовали импрегнат И-Д2ЭГФК.

Ввиду малой концентрации скандия в растворе выщелачивания проводили его корректировку по содержанию до 7,43 мг/л.

Сорбцию проводили в статических условиях при следующих режимах: соотношение фаз Т:Ж – 1:100 (г сорбента : мл раствора), время контакта при перемешивании – 6 ч, без перемешивания – 3 сут.

Результаты эксперимента показали, что скандий сорбируется импрегнатом И-Д2ЭГФК, сорбционная емкость по скандию составила 0,68 мг/г, степень его сорбции за один контакт – 91,8 %.

6.3. Описание последовательности технологических операций попутного извлечения скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК из растворов подземного выщелачивания рений-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения (Русская платформа)

На основании результатов апробации сорбции скандия импрегнатом И-Д2ЭГФК рекомендуется следующая последовательность операций попутному извлечению скандия из растворов подземного выщелачивания урановых руд сорбционным методом. Раствор после сорбции рения на анионите КЭП200 из продуктивных растворов выщелачивания направляют на сорбцию скандия с помощью импрегната И-Д2ЭГФК. При этом этот раствор практически не будет содержать железо, которое в основном адсорбируется на поверхности анионита КЭП200 [155]. После сорбции скандия раствор насыщенный импрегнат направляют на промывку и десорбцию элюентом, содержащим смесь гидроксида и карбоната натрия или фторид калия, с получением товарного элюата.

Последовательность операций по попутному извлечению скандия из растворов выщелачивания рений-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения представлена на рисунке 63.

Десорбат должен быть подвергнут повторному сорбционному или экстракционному концентрированию, упариванию, осаждению, прокаливанию с целью получения черного концентрата скандия с содержанием скандия не менее 2 %.

6.4. Техничко-экономическая оценка извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания рениево-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения

Расчет экономической эффективности попутного извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания рений-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения проводили в соответствии с методическими

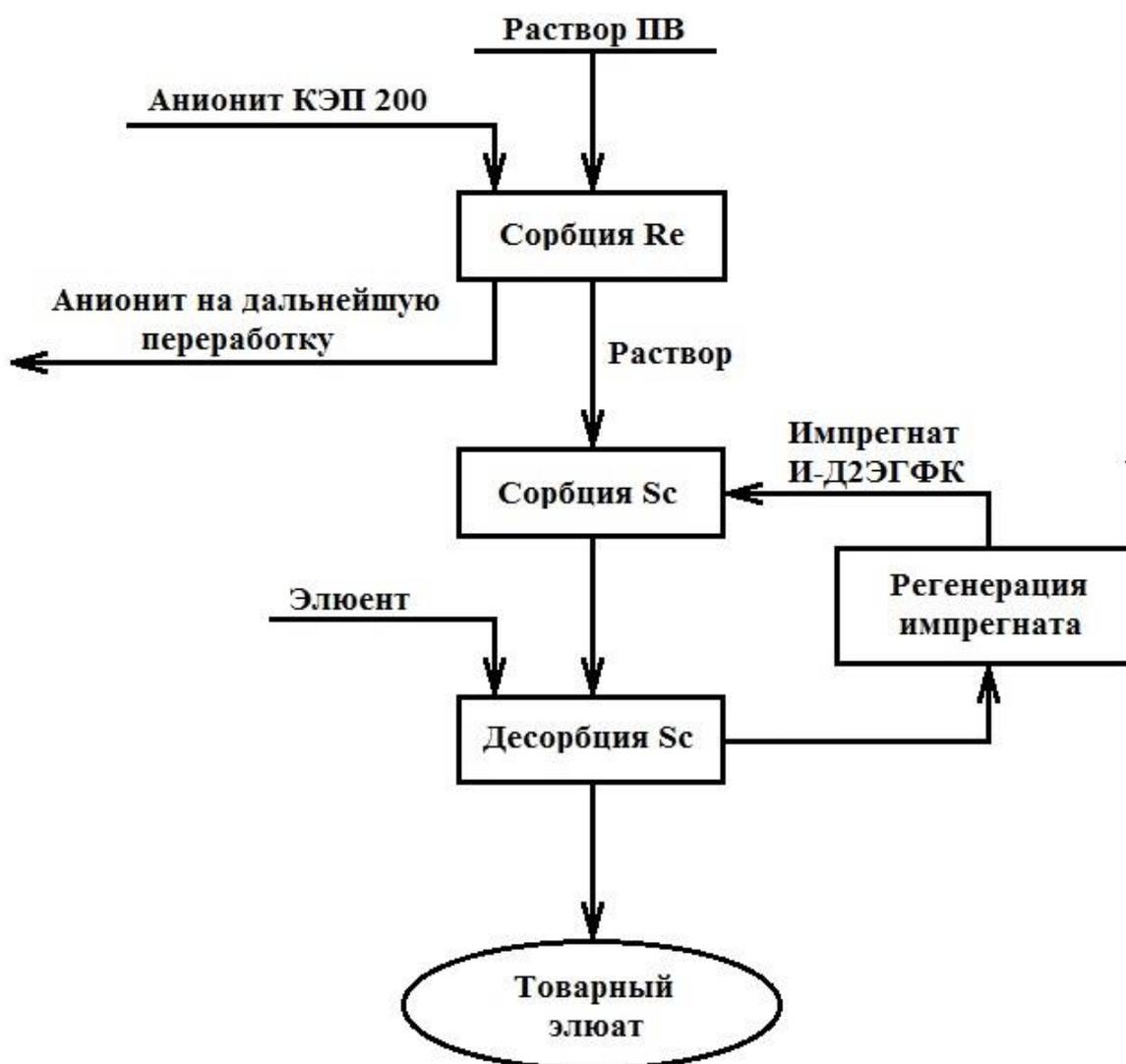


Рисунок 63. Последовательность технологических операций при извлечении скандия из растворов подземного выщелачивания рений-урановых руд Брикетно-Желтухинского месторождения

рекомендациями по перспективной оценке различных типов скандийсодержащего сырья [9].

Потенциальный коэффициент комплексности (Кпот.), который представляет собой отношение потенциальной ценности запасов скандия к его суммарной потенциальной ценности с основным компонентом был рассчитан на 1 т концентрата по формуле:

$$K_{\text{пот}} = \frac{(C \cdot \Pi) S_c}{(C \cdot \Pi)_{\text{осн}} + (C \cdot \Pi) S_c}$$

где C – среднее содержание компонента в концентрате,

Π – оптовая цена компонента.

Для расчета приняты следующие величины: $C_{Sc} = 0,0088$ мг/л, $\Pi_{Sc} = 100000$ руб./кг, $C_{Re} = 0,4$ мг/л, $\Pi_{Re} = 110000$ руб./кг. В этом случае потенциальный коэффициент комплексности $K_{\text{пот}}$ составил 0,0196.

Промышленный коэффициент комплексности ($K_{\text{пром}}$) представляет собой «отношение извлекаемой ценности запасов рентабельных для извлечения попутных компонентов, получаемых при существующем уровне технологии в промышленных масштабах, к суммарной потенциальной ценности запасов основных и попутных компонентов в руде и в недрах, определенных по оптовым ценам.

$$K_{\text{пром}} = \frac{(C \cdot I \cdot \Pi) S_c}{(C \cdot \Pi)_{\text{осн}} + (C \cdot \Pi) S_c}$$

где I – извлечение из концентрата, %» [9].

Степень извлечения рения составила по данным [154] 98,5 %, скандия, с учетом полученных данных, примем 91 %. В этом случае промышленный коэффициент комплексности $K_{\text{пром}}$ будет равен 0,0181.

Извлекаемая ценность попутных компонентов III группы (B) в расчете на 1 т концентрата рассчитывается по формуле:

$$B = C \cdot I \cdot \Pi.$$

При значении C , равном 0,0088 г/м³, $I = 0,91$, $\Pi_{Sc} = 100$ руб./г,

Извлекаемая ценность составит 8,01 руб. на 1 м³ раствора.

ВЫВОДЫ

1. Изучена сорбция скандия сверхсшитыми 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 сверхсшитыми полистирольными импрегнатами, содержащими Д2ЭГФК и ЭГФК. Изотермы сорбции скандия этими импрегнатами из раствора со значением pH 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 протона ди-2-этилгексилфосфорной кислоты 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 образцами ТВЭКСов с различным содержанием экстрагентов ФОР и Д2ЭГФК в смеси из растворов с pH 3 выше, чем из растворов с pH 2.

8. Изучена сорбция скандия сверхсшитым полистирольным импрегнатом И-ФОР и установлено, что при концентрации 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 достигают $9,51 \text{ г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$ ($R^2 0,931$). Энергия активации сорбции скандия (0,9-6,4 кДж/моль) свидетельствует о диффузионном характере сорбции.
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 ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Gupta C.K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths. Taylor & Francis Group, LLC CRC. 2016. 869 p.
2. Обзор рынка скандия в России и мире. М.: ООО «ИГ «Инфолайн», ноябрь 2017. 98 с.
3. U.S. Geological Survey (2017) Mineral Commodity Summaries, January 2017. P. 146–147. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/scandium/mcs-2017-scand.pdf> (accessed January 2018).
4. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М: Metallurgy, 1987. 184 с.
5. Яценко С.П., Пасечник Л.А. Скандий: наука и технология. Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2016. 364 с.
6. Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Коровин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. II. М.: «Высш. школа», 1976. 360 с.
7. Фаворская Л.В. Химическая технология скандия. Алма-Ата: ОНТИ КазИМСа, 1969. 143 с.
8. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 512 с.
9. Методические рекомендации по перспективной оценке различных видов скандийсодержащего сырья. М., ИМГРЭ. 1991. 92 с.
10. Korovin V., Pogorelov Yu. Comparison of Scandium Recovery Mechanisms by Phosphorus-Containing Sorbents, Solvent Extractants and Extractants Supported on Porous Carrier // Scandium: Compounds, Productions and Applications, Nova Science Publishers Inc., New-York, 2011. P. 77–100.
11. Трошкина И.Д., Обручникова Я.А., Пестов С.М. Сорбция металлов материалами с подвижной фазой экстрагентов // Рос. хим. журнал. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2017. Т. LXI, № 4. С. 54–65.
12. Warshawsky A. Extraction with solvent-impregnated resins // Ion Exchange and Solvent Extraction. 1981. Vol. 8. pt 3. P. 229 – 310.

13. Warshawsky A., Cortina J.L. Solvent impregnated resins: Performance and environmental applications in metal extraction // Proc. of the Intern. Solvent extract. conf.: ISEC, 2002. Johannesburg, 2002. P. 493–499.
14. Kabay N., Cortina J.L., Trochimczuk A., Streat M. Solvent-impregnated resins (SIRs) – Methods of preparation and their applications // React. Funct. Polym. 2010. V. 70, N 8. P. 484–496.
15. Экстракционная хроматография. Под ред. Брауна Т. и Герсини Г. М.: Мир, 1978. 627 с.
16. Ягодин Г.А., Савельева В.И., Киреева Г.Н и др. Твёрдые экстрагенты и применение их для извлечения металлов // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1984. Т. 27, № 10. С. 1179–1184.
17. Коровин В.Ю., Рандаревич С.Б. Синтез, свойства и применение твердых экстрагентов (обзор) // Химическая технология. 1991. № 5. С. 3–13.
18. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.-L. Solid Polymeric Extractants (TVEX): Synthesis, Extraction Characterization and Application for Metal Extraction Processes // Solvent Extraction and Liquid Membranes. Fundamentals and Applications in New Materials. Boca Raton: CRC Press, 2008. P. 261–301.
19. Борисенко Л.Ф. Скандий. Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам. М.: Недра, 1989. С. 42–86.
20. Власов К.А. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 2.: Минералогия редких элементов. М.: Наука, 1964. 830 с.
21. Штрюбель Г., Циммер З. Минералогический словарь: Пер. с нем. М.: Недра, 1987. 494 с.
22. Horovitz C.T., JR. Gschneidner K.A., Melson G.A., Youngblood D.H., Schock H.H. Scandium. Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy and Technology. London; New York, San Francisco: Acad. Press, 1975. 598 p.
23. Wang W., Pranolo Y., Cheng C.Y. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: a review // Hydrometallurgy. 2011. V. 108. P. 100-108.

24. Siegfried P., Wall F., Moore K. In search of the forgotten rare earth // *Geoscientist*. 2018. V. 28, N 10. P. 10–15. <https://doi.org/10.1144/geosci2018-021>.
25. Борисенко Л.Ф. Сырьевые ресурсы скандия // *Изв. Вузов. Геол. и разведка*. 1981. № 9. С. 51–56.
26. Борисенко Л.Ф. Основные черты геохимии, минералогии, генетические типы месторождений. М.: Изв. АН СССР, 1961. 430 с.
27. Lash L.D., Ross J.R. Scandium recovery from uranium solutions // *JOM*. 1961. V. 13, N 8. P. 558–568.
28. Duyvesteyn W.P.C. System and method for recovery of scandium values from scandium containing ores. Reno, U.S.P. US 2012/0207656 A1. 2012. Pp. 1–6.
29. Lash L.D., Ross J.R. Vitro chemical recovers costly scandium from uranium solutions // *Mining Engineering*. 1961. V. 13, N 8. P. 966–969.
30. Смирнов Ю.В., Ефимова З.И., Скороваров Д.И., Иванов Г.Ф. Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья. М.: Атомиздат, 1979. 280 с.
31. Horovitz C.T., (Editor), Jr. Gschneidner K.A., Melson G.A., Youngblood D.H., Schock H.H., Scandium, its occurrence, chemistry, physics, metallurgy, biology and technology. 2012. 614 p. Pp. 1-6, 18-31, 50-57.
32. Справочник по геотехнологии урана / В.И. Белецкий, Л.К. Богатков, Н.И. Волков [и др.]; под ред. Д.И. Скороварова. М.: Энергоатомиздат, 1997. 672 с.
33. Фазлуллин М.И. Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. В 2 т. Т. 1. Уран. М.: Изд-й дом «Руда и металлы», 2005. 407 с.
34. Геотехнология урана (российский опыт) / И.Д. Акимова, А.С. Бабкин, А.Г. Иванов [и др.]; под ред. И.Н. Солодова. М.: МГУ, 2017. 541 с.
35. Трошкина И.Д., Руденко А.А. Подземное выщелачивание редких элементов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. 128 с.
36. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Н.П. Лаверов, И.Г. Абдульманов, К.Г. Бровин [и др.]; под ред. Н.П. Лаверова. М.: Изд-во Акад. горн. наук, 1998. 446 с.

37. Зинченко В.М. Комплексное извлечение редкоземельных элементов из растворов подземного выщелачивания и использование их оксидов для получения керамики: дис. ... канд. техн. наук. Томск-Таукент, 1999. 204 с.
38. Логвиненко И.А., Волков Н.И. и др. О возможности извлечения скандия и редкоземельных элементов из продуктивных растворов ПВ на Далматовском месторождении // В кн. «Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов». Т. 1. Уран. М.: Изд. Дом «Руда и Металлы». 2005. С. 199–209.
39. Кириллов Е.В. Разработка сорбционной технологии извлечения редкоземельных элементов из растворов подземного выщелачивания урана: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2016. 188 с.
40. Рычков В.Н., Кириллов Е.В. Использование импрегнированных сорбентов для извлечения РЗМ из сульфатных растворов // Перспективы добычи, производства и применения РЗМ: Сб. материалов 1-й Всероссийской научно-практической конференции. М.: ОАО "ВНИИХТ", 2011. С. 108–110.
41. Соколова Ю.В. Некоторые закономерности извлечения Sc(III) фосфорсодержащими ионитами // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, №. 4. С. 583–588.
42. Соколова Ю.В., Коряков В.Б. Сорбционное концентрирование Sc(III) при переработке силикатнокарбонатной руды // Известия ВУЗов. Цветн. металлургия. 2004. № 5. С. 14–18.
43. Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. № 4. С. 563–570.
44. Пироженко К.Ю. Сорбционное извлечение скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2016. 131 с.
45. Смирнов А.Л., Титова С.М., Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Попонин Н.А., Свирский И.А. Сорбционное извлечение скандия фосфорсодержащими ионитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т.16. № 4. С.

439–445.

46. Smirnov A.L., Titova S.M., Rychkov V.N., Bunkov G.M., Semenishchev V.S., Kirillov E.V., Poponin N.N., Svirsky I.A. Study of scandium and thorium sorption from uranium leach liquors // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. V. 312. P. 277–283. DOI 10.1007/s10967-017-5234-x].

47. Rychkov V.N., Semenishchev V.S., Mashkovtsev M.A., Kirillov E.V., Kirillov S.V., Bunkov G.M., Botalov M.S. Deactivation of the scandium concentrate recovered from uranium leach liquors // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 310. P. 1247–1253.

48. Руденко А.А. Перспективы вовлечения в отработку забалансовых руд (золото, медь, никель, РЗЭ и др.) на месторождениях РФ // *Недропользование XXI век.* 2015. С. 32–37.

49. Лебедев В.М. Ядерный топливный цикл: Технологии, безопасность, экономика. М.: Энергоатомиздат, 2005. 316 с.

50. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. Учебник для вузов. М.: Атомиздат, 1978. 336 с.

51. Тураев Н. С., Жерин И.И. Химия и технология урана. М.: Изд-во ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. 409 с.

52. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015, 329 с.

53. Troshkina I.D., Rudenko A.A., Obruchnikova Y.A., Imran Ali. In situ leaching of rhenium from polymetallic raw materials with sulphuric acid. *Advances in Chemistry Research.* Ed. J.C. Taylor. Nova Science Publishers Inc., New-York. 2018. V. 45. P. 217–235. ISBN 978-1-53613-839-9. ISSN 1940-0950.

54. Troshkina I.D., Rudenko A.A. Resource of rare metals in uranium-containing raw materials: the possibility and limitations of recovery // *The 1st International Symposium on the Chemical Material Frontiers in Metal and Nuclear Resources Utilization (ISCMMN 2018)*, November 14-16, 2018. Guangxi University, Nanning, China. 82 p. P. 22-23.

55. Редкие элементы в ядерном топливном цикле: монография / под ред. И.Д. Трошкиной, М. Озавы, К.Э. Германа. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. 272 с. ISBN 978-5-7237-1600-1.
56. Культин Ю.В., Новгородцев А.А., Фоменко А.Е., Васюта О.Н., Алтунин О.В. Оценка возможности разработки комплексного уран-молибден-ренийевого месторождения способом подземного выщелачивания // Горный журнал. 2007. № 6. С. 47–51.
57. Санакулов К.С., Курбанов М.А., Петухов О.Ф. Исследование и разработка комбинированной технологической схемы извлечения рения из руд при подземном выщелачивании // Горный журнал. 2018. № 9. С. 69–73.
58. Василенок О.П., Рузиев Б.Т., Иванова И.А. Роль и влияние окислителей, применяемых при подземном выщелачивании урана, на попутное извлечение рения // Горный журнал. 2018. № 9. С. 74–77.
59. Панова Е.Н., Ыдрысов А.Д. Разработка технологии организации и проведения укрупненно-лабораторных испытаний технологии попутного извлечения рения из урансодержащих растворов // Научное знание современности. 2018. № 1. С. 23–24.
60. Zakrzewska-Koltuniewicz G., Herdzik-Koniecko I., Cojocar C., Chajduk E. Experimental design and optimization of leaching process for recovery of valuable chemical elements (U, La, V, Mo, Yb and Th) from low-grade uranium ore // J. of Hazard. Mater. 2014. V. 275. Pp. 136–145.
61. Нестеров Ю.В. Иониты и ионный обмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методами подземного выщелачивания. М.: ООО «Юникорн-Издат», 2007. 480 с. С. 204.
62. Сорбция рения из сернокислых растворов выщелачивания полиметалльных руд / И.Д. Трошкина, Н.В. Балановский, И.А. Ванин, Ф.Я. Вацура // Материалы Четвертого международного симпозиума «Уран: геология, ресурсы, производство», 28-30 ноября 2017 г. М.: ФГБУ «ВИМС», 2017. 121 с. С. 110–111.
63. Уран России: сб. докладов науч.-технич. совещ. 20–21 ноября 2007 г.,

- Москва, ФГУП «ВНИИХТ». М.: ФГУП «ЦНИИАТОМИНФОРМ», 2008. 228 с.
64. Чекмарев А.М., Трошкина И.Д., Нестеров Ю.В., Майборода А.Б., Ушанова О.Н., Смирнов Н.С. Попутное извлечение рения при комплексной переработке продуктивных растворов подземного выщелачивания урана // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. С. 115–119.
65. Izatt N.E., Bruening R.L., Izatt S.R., Dale J.B. Potential application of molecular recognition technology (mrt) for extraction and recovery of rhenium and molybdenum from uranium liquors // Proc. of the 3rd International Conference on Uranium. Uranium 2010 «The future is U». 40th Annual Hydrometallurgy Meeting, Saskatoon, Saskatchewan, Canada. 2010. Vol. 1. P. 519 – 529.
66. Абишева З.С., Загородняя А.Н., Садыканова С.Э., Боброва В.В., Шарипова А.С. Сорбционная технология извлечения рения из урансодержащих растворов с использованием слабоосновных анионитов // Комплекс. использование минерал. сырья. 2011. № 3. С. 8 – 16.
67. Волков В.П., Мещеряков Н.М., Никитин Н.В., Михайленко М.А. Промышленный опыт сорбционного извлечения рения из оборотных растворов подземного выщелачивания урана // Цв. металлы. 2012. № 7. С. 64–67.
68. Загородняя А. Н., Абишева З. С., Пономарева Е. И., Боброва В. В. Комбинированная сорбционно-экстракционно-электродиализная технология получения перрената аммония из урансодержащих растворов // Цв. металлы. 2010. № 8. С. 59–62.
69. Ортиков И.С., Небера В.П. Извлечение рения из растворов выщелачивания урана в Кызылкумской провинции // Цв. металлы. 2010. № 3. С. 72–75.
70. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. / Под ред. Э.К. Буренкова. М.: Экология, 1997. Кн. 5: Редкие d-элементы. 576 с.
71. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского, П.Г. Романова. Л.: Химия. 1982. 416 с.
72. Иониты в цветной металлургии / К.Б. Лебедев, Е.И. Казанцев, В.М. Розманов и др.; Под ред. К.Б. Лебедева. М.: Металлургия. 1975. 352 с.
73. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки

- сточных вод и водоподготовки: Справочник / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Стройиздат. 1984. 201 с.
74. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: ВНИИХТ. 1989. 149 с.
75. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Metallurgy. 2000. 352 с.
76. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. L, № 5. С. 55–63.
77. Раков Э.Г. Графен и оксиды графена. М.: Издательство «Тривант», 2018. 136 с.
78. Раков Э.Г., Наинг Мин Тун, Нгуен Хыу Ван. Сорбционные свойства графена и оксида графена // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. № 8. С. 2–10.
79. Нгуен Хыу Ван, Лыу Шон Тунг, Раков Э.Г. Ионообменная сорбция циркония функционализированными углеродными нановолокнами // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 2. С. 172–175.
80. Sh. T. Lyu, I. D. Troshkina, E. G. Rakov. Sorption of inorganic salts on carbon nanomaterials and magnetite // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. V. 90, N. 11. P. 2275–2279.
81. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Fibrous Ion Exchangers // Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. Chapter 9. Inamuddin and M. Luqman (eds.). Springer Science+Business Media B.V. 2012, p. 299–371.
82. Kauckzor H.W., Meyer A. Structure and properties of levestrel resins // Hydrometallurgy, 1978, № 3, p. 65–73.
83. Chen Y., Wang H., Pei Y., Wang J. Selective separation of scandium(III) from rare earth metals by carboxyl-functionalized ionic liquids // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 178. P. 261–268.

84. Onghena B., Binnemans K. Recovery of scandium(III) from aqueous solutions by solvent extraction with the functionalized ionic liquid betainium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 1887–1898.
85. Покидышева И.Д. (Трошкина И.Д.), Савельева В.И., Киреева Г.Н. и др. Особенности ТВЭКСов при извлечении актиноидных элементов из азотнокислых растворов // *Радиохимия.* 1986. Т. 28, № 1. С. 110–112.
86. Меретуков М.А. Использование импрегнированных материалов для извлечения и разделения цветных металлов: Обзор. информ. ЦНИИЭИЦМ. М., 1980. Вып. 3. 49 с.
87. Zagrodni A.A. Ion Exchange Materials. Chapter 6. Properties and Applications. Impregnated Resins. Amsterdam, London: Elsevier, 2007. P. 113–131.
88. Cortina J.L., Warshawsky A. J.A. Marinsky, Y. Marcus (Eds.). In *Developments in Solid-Liquid Extraction by Solvent-Impregnated Resins.* New York: Marcel Dekker, In Ion Exchange and Solvent Extraction. 1997. N 13. P. 195–293
89. Трошкина И.Д., Балановский Н.В. Сорбционные материалы с подвижной фазой экстрагента в гидрометаллургии редких металлов // *Актуальные проблемы извлечения и применения РЗМ и РМ-2017: сб. материалов международной научно-практической конференции.* Москва, 21-22 июня 2017 г. М.: ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2017. 348 с. С. 193–196.
90. Benamor M., Bouariche Z., Belaid T., Draa M.T. Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD-7 impregnated resins containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant // *Separation and Purification Technology.* 2008. V. 59, N. 1. Pp. 74–84. doi:10.1016/j.seppur.2007.05.031
91. Bao S., Tang Y., Zhang Y. Recovery and separation of metal ions from aqueous solutions by solvent impregnated resins // *Chem. Eng. Technol.* 2016. V. 39, N. 8. P. 1377–1392.

92. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 2. М: Высшая школа, 1976. 360 с.
93. Папкина М.В., Михайличенко А.И., Конькова Т.В., Сайкина О.Ю. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов из растворов фосфорной кислоты // Цв. Металлы. 2016. № 8. С. 57–62.
94. Папкина М.В., Конькова Т.В., Михайличенко А.И., Туманов В.В., Сайкина О.Ю. Сорбционное извлечение лантана, иттрия, иттербия из растворов минеральных кислот сульфокатионитом КУ-2 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15, вып. 4. С. 280–287.
95. Heres X., Blet V., Natale P.D., Ouattou A., Mazouz H., Dhiba D., Cuer F. Selective extraction of rare earth elements from phosphoric acid by ion exchange resins // Metals. 2018. V. 8. P. 682–699.
96. Kolodynska D., Hubicki Z. Investigation of sorption and separation of lanthanides on the ion exchangers of various types. Ion exchange technology. Chapter 6. : IntechOpen. 2012 P. 101–154. <http://dx.doi.org/10.5772/50857>.
97. Kuang S.T., Liao W.P. Progress in the extraction and separation of rare earths and related metals with novel extractants: A review // Sci. China Tech. Sci. 2018. V. 61. P. 1319–1328, doi.org/10.1007/s11431-018-9295-0.
98. Zhao Q., Zhang Z., Li Y., et al. Solvent extraction and separation of rare earths from chloride media using α -aminophosphonic acid extractant HEHAMP // Solvent extraction and ion exchange. 2018. V. 36. P. 136–149.
99. Kuang S.T., Zhang Z., Li Y., et al. Synergistic extraction and separation of rare earths from chloride medium by the mixture of HEHAMP and D2EHPA // Hydrometallurgy. 2017. V. 174. P. 78–83.
100. Lu Y., Zhang Z., Li Y., et al. Extraction and recovery of cerium(IV) and thorium(IV) from sulphate medium by an α -aminophosphonate extractant // J. Rare Earth. 2017. V. 35. P. 34–40.
101. Wei H., Li Y., Zhang Z., et al. Selective extraction and separation of Ce(IV) and Th(IV) from RE(III) in sulphate medium using Di(2-ethyl-hexyl)-N-

heptylaminomethylphosphonate extractant // Solvent extraction and ion exchange. 2017. V. 35. P. 117–129.

102. Lu Y., Wei H., Zhang Z., et al. Selective extraction and separation of Th(IV) from rare earths by a phosphorodiamidate extractant // Hydrometallurgy. 2016. V. 163. P. 192–197.

103. Lee G.S., Uchikoshi M., Mimura K., Isshiki M. Separation of major impurities Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe, and Zn from La using bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)-impregnated resin in a hydrochloric acid medium // Separ. and Purificat. Technol. 2010. V. 71, N 2. P. 186–191.

104. Yadav K.K., Singh D.K., Anitha M., Varshney L., Singh H. Studies on separation of rare earths from aqueous media by polyethersulfone beads containing D2EHPA as extractant // Separ. and Purific. Technol. 2013. V. 118. P. 350–358.

105. Yadav K. K., Dasgupta K., Singh D.K., Varshney L., Singh H. Dysprosium sorption by polymeric composite bead: Robust parametric optimization using Taguchi method // J. of Chromatography A. 2015. V. 1384. P. 37–43.

106. Yadav K. K., Dasgupta K., Singh D.K., Anith M., Varshney L., Singh H. Solvent impregnated carbon nanotube embedded polymeric composite beads: An environment benign approach for the separation of rare earths // Separ. and Purific. Technol. 2015. V. 143. P. 115–124.

107. Lee G.S., Uchikoshi M., Mimura K., Isshiki M. Separation of major impurities Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe, and Zn from La using bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)-impregnated resin in a hydrochloric acid medium // Separ. and Purificat. Technol. 2009. V. 67, N 1. P. 79–85.

108. Matsunaga H., Adel Ali Ismail, Wakui Y., Yokoyama T. Extraction of rare earth elements with 2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexyl phosphonate impregnated resins having different morphology and reagent content // React. Funct. Polym. 2001. V. 49, N 3. P. 189–195.

109. Kamio E., Fujiwara Y., Matsumoto M., Valenzuela F., Kondo K. Investigation on extraction rate of lanthanides with extractant-impregnated microcapsule // Chem. Eng. J. 2008. V. 139, N 1. P. 93–105.

110. Nishihama S., Kohata K., Yoshizuka K. Separation of lanthanum and cerium using a coated solvent-impregnated resin // *Separ. and Purific. Technol.* 2013. V. 118. P. 511–518.
111. Naser A.A, Sharaf El-deen G.E., Bhran A. A., Metwally S.S, El-Kamash A.M. Elaboration of Impregnated Composite for Sorption of Europium and Neodymium Ions from Aqueous Solutions // *J. of Industr. and Engineer. Chemistry.* 2015. V. 32. P. 264–272.
112. Liao C.F., Nie H.P., Jiao Y.F., Liang Y. *Guocheng Gongcheng Xuebao / The Chin. J. Process. Eng.* 2006. V. 6, N 1. P. 128–132.
113. Liao C., Nie H., Jiao Y., Liang Y., Yang S. Study on the diffusion kinetics of adsorption of heavy rare earth with Cyanex 272-P507 impregnated resin // *J. of Rare Earths.* 2010. V. 28. P. 120–124.
114. Liao C., Jiao Y., Liang Y., Jiang P., Nie H. Adsorption-extraction mechanism of heavy rare earth by Cyanex272-P507 impregnated resin // *Trans. of Nonfer. Metals Soc. of China.* 2010. V. 20, N 8. P. 1511–1516.
115. Shibata J., Matsumoto S., Yamamoto H. Application of solvent impregnated resin to the treatment of heavier rare earth residue. *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress. Developments in Mineral Processing.* 2000. V. 13. P. C6-15–C6-21.
116. Helaly O.S., Abd El-Ghany M.S., Moustafa M.I., Abuzaid A.H., Abd El-Monem N.M., Ismail I.M. Extraction of cerium(IV) using tributyl phosphate impregnated resin from nitric acid medium // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2012. V. 22, N 1. P. 206–214.
117. Navarro R., Gallardo V., Saucedo I., Guibal E. Extraction of Fe(III) from hydrochloric acid solutions using Amberlite XAD-7 resin impregnated with trioctylphosphine oxide (Cyanex 921) // *Hydrometallurgy.* 2009. V. 98, N 3–4. P. 257–266.
118. Karve M., Rajgor R.V. Amberlite XAD-2 impregnated organophosphinic acid extractant for separation of uranium(VI) from rare earth elements // *Desalination.* 2008. V. 232, N 1–3. P. 191–197.

119. Zhang A., Xiao C., Kuraoka E., Kumagai M. Molecular modification of a novel macroporous silica-based impregnated polymeric composite by tri-n-butyl phosphate and its application in the adsorption for some metals contained in a typical simulated HLLW // *J. of Hazard. Mater.* 2007. V. 147, N 1–2. P. 601–609.
120. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16, № 3. С. 313–322.
121. Das S., Behera S.S., Murmu B.M., Mohapatra R.K., Mandal D., Samantray R., Parhi P.K., Senanayake G. Extraction of scandium(III) from acidic solutions using organo-phosphoric acid reagents: A comparative study // *Separation and Purification Technology*. 2018. V. 202. P. 248–258.
122. Wang W., Pranolo Y., Cheng C.Y. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA // *Sep. Purif. Technol.* 2013. V. 108. P. 96–102.
123. Baba Y., Fukami A., Kubota F., Kamiya N., Goto M. Selective extraction of scandium from yttrium and lanthanides with amic acid-type extractant containing alkylamide and glycine moieties // *RSC Adv.* 4. 2014. P. 50726–50730.
124. Fujinaga K., Yoshimori M., Nakajima Y., Oshima S., Watanabe Y., Stevens G.W., Komatsu Y. Separation of Sc(III) from ZrO(II) by solvent extraction using oxidized Phoslex DT-8 // *Hydrometallurgy*. 2013. V. 133. P. 33–36.
125. Zhao Z., Kubota F., Kamiya N., Goto M. Selective extraction of scandium from transition metals by synergistic extraction with 2-thenoyltrifluoroacetone and tri-n-octylphosphine oxide // *Solvent Ext. Res. Dev.* 2016. V. 23. P. 137–143.
126. Sun X., Wu D., Chen J., Li D. Separation of scandium(III) from lanthanides(III) with room temperature ionic liquid based extraction containing Cyanex 925 // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2007. V. 82. P. 267–272.
127. Onghena B., Borra C.R., Gerven T.V., Binnemans K. Recovery of scandium from sulfation-roasted leachates of bauxite residue by solvent extraction with the ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 176. P. 208–219.

128. Depuydt D., Dehaen W., Binnemans K. Solvent extraction of scandium(III) by an aqueous biphasic system with a nonfluorinated functionalized ionic liquid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 8988–8996.
129. Wu D., Xiong Y., D. Li. Studies on the roles of different components in Cyanex 302 for rare earth ions extraction and separation // *Sep. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 1725–1739.
130. Kostikova G.V., Danilov N.A., Krylov Yu. S., Korpusov G.V., Salnikova E.V. Extraction of scandium from various media with triisooamylphosphate: 1. Extraction of Sc and impurity metals from aqueous nitric acid solutions // *Radiochemistry.* 2005. V. 47. P. 181–185.
131. Cherkasov R. A., Garifzyanov A. R., Leont'ev S. V., Davletshin R. R., Koshkin S. A. Extraction of scandium ions by new aminophosphinyl extractants // *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. V. 79, N. 12. P. 2599–2605.
132. Le W., Kuang S, Zhang Z, et al. Selective extraction and recovery of scandium from sulfate medium by Cextrant 230 // *Hydrometallurgy.* 2018. V. 178, P. 54–59.
133. Korovin V., Shestak Yu. Scandium extraction from hydrochloric acid media by Levextrel-type resins containing diisooctyl methyl phosphonate // *Hydrometallurgy.* 2009. V. 95. P. 346–349.
134. Korovin V., Shestak Y., Cortina J.L. Study of Sc and Zr extraction reactions by reactive materials containing acidic organophosphorus extractants. In: Sole, K., Cole, P., Preston, J. (Eds.), *Proc. International Solvent Extraction Conference.* Chris van Rensburg Publications (Pty) Ltd, Cape Town. 2002. P. 377–383.
135. Широкова А.Г., Пасечник Л.А., Яценко С.П. Перспективы применения микрокапсулированных экстрагентов для извлечения РЗЭ // *Цветн. металлы.* 2014. № 3. С. 44–48.
136. Широкова А.Г., Пасечник Л.А., Яценко С.П. Взаимодействие ионов РЗЭ с фосфорорганическими соединениями, микрокапсулированными пористым сополимерам // *Изв. РАН. (Сер. физ.)* 2012. Т. 76, № 5. С. 678–680.
137. Shenxu B., Hawker W., Vaughan J. Scandium loading on chelating and solvent impregnated resin from sulfate solution, solvent extraction and ion exchange //

Solvent extraction and ion exchange. 2018. V. 36, N 1. P. 100–113. DOI: 10.1080/07366299.2017.1412917.

138. Avdibegović D., Regadio M., Binnemans K. Recovery of scandium(III) from diluted aqueous solutions by a supported ionic liquid phase (SILP) // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 49664–49674. DOI: 10.1039/c7ra07957e.

139. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Кириллов Е.В., Рычков В.Н., Цивадзе А.Ю. Экстракция редкоземельных элементов и скандия амидами 2-фосфорилфеноксисукусных кислот в присутствии ионной жидкости // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. С. 396–402. DOI:10.7868/s0044457x16030247.

140. Turanov A. N., Karandashev V.K., Sukhinina N. S., Masalov V.M., Emelchenko G.A. Adsorption of lanthanides and scandium ions by silica sol-gel material doped with novel bifunctional ionic liquid, trioctylmethylammonium 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-onate // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016. V. 4. P. 3788–3796.

141. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. Сверхшитый полистирол – первый нанопористый полимерный материал // Российские нанотехнологии. 2009. № 9–10. С. 109–117.

142. Череватюк Г.В., Руденко А.А., Ярыгин Д.В., Гулая Ю.В., Дворницин А.А., Полищук Т.С., Лим Л.А. Сверхшитый полистрол – особенности структуры // Молодой ученый. 2017. №2.1. С. 44–46.

143. Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. М.: Металлургия, 1988. 240 с.

144. Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л.: Химия, 1980. 95 с.

145. Углянская В.А. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: ВГУ, 1989. 205 с.

146. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: ВНИИХТ, 1989. 149 с.

147. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene – the first representative of a new class of polymer // *React. Polymer*. 1990. V. 13. P. 27–42.
148. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.
149. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption from soluble substances // *Kung Sven Vetén Hand*. 1898. V. 24:1. P. 39–45.
150. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems // *J. of Hazardous Materials*. 2006. V. B136. P. 681–689.
151. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979. 336 с.
152. Справочник по обогащению полезных ископаемых. М., Metallurgizdat, 1950. 518 с.
153. Широкова А.Г., Корякова О.В., Баженова Л.Н., Яценко С.П. Использование метода ИК-спектроскопии для контроля экстракционных процессов в твердых экстрагентах // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 6, № 6. С. 379–382.
154. Карась С.А., Культин Ю.В., Кременецкий А.А., Орлов С.Ю., Шлычкова Т.Б., Кайлачаков Т.Б. Новый геолого-промышленный тип гидрогенных ренийевых месторождений: геологическое строение и технология подземного выщелачивания // *Рений, вольфрам, молибден - 2016. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение: Сб. материалов международной научно-практической конференции. Москва, 24-25 марта 2016 г. М.: ОАО «ИНСТИТУТ «ГИНЦВЕТМЕТ», 2016. 210 с. С. 76–80.*
155. Татарников А.В., Талтыкин С.Е., Мещеряков Н.М. Натурные испытания сорбционной технологии получения перрената аммония из продуктивных растворов Брикетно-Желтухинского месторождения // *Рений, вольфрам, молибден – 2016. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение: Сб. материалов международной научно-практической конференции. Москва, 24-25 марта 2016 г. М.: ОАО «ИНСТИТУТ «ГИНЦВЕТМЕТ», 2016. 210 с. С. 81–83.*