

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина»

Физико-технологический институт

Кафедра редких металлов и наноматериалов



На правах рукописи

Буньков Григорий Михайлович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ
ИЗ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Рычков Владимир Николаевич

Екатеринбург – 2019

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Методы разделения и очистки скандия	8
1.1.1 Экстракционные методы	9
1.1.2 Ионообменные методы.....	20
1.1.3 Мембранная экстракция	23
1.2 Технологии извлечения скандия	24
1.2.1 Извлечение скандия из собственных руд	25
1.2.2 Извлечение скандия из руд редких металлов.....	25
1.2.3 Извлечение скандия из урановых руд.....	26
1.2.4 Извлечение скандия из алюминиевых руд	27
1.2.5 Извлечение скандия из титановых и циркониевых руд	31
1.2.6 Извлечение скандия из вольфрамовых и оловянных руд	34
1.2.7 Извлечение скандия из никелевых руд	36
1.2.8 Извлечение скандия из танталовых и ниобиевых руд	37
1.2.9 Извлечение скандия из остатков собственных сплавов.....	38
1.3 Мировые проекты по получению скандия	39
1.4 Выводы по главе 1, обоснование и постановка задачи исследования.....	43
ГЛАВА 2 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И РАСТВОРЫ, МЕТОДЫ АНАЛИЗА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ.....	44
2.1 Иониты, экстрагенты методика их синтеза и свойства.....	44
2.2 Исследование ионитов.....	46
2.3 Термодинамика соединений скандия в возвратных растворах подземного выщелачивания урана.....	46
2.4 Кинетика сорбции скандия из растворов подземного выщелачивания урана.....	48
2.5 Методики исследований.....	49

ГЛАВА 3 СОРБЦИЯ СКАНДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ПВ УРАНА	55
3.1 Характеристика объекта исследования	55
3.2 Расчет ионно-молекулярного состава технологических растворов ПВ урана	62
3.3 Сорбция скандия на ионитах с использованием технологических растворов	65
3.3.1 Исследование совместной сорбции скандия и тория на ионитах	65
3.3.2 Исследование сорбции скандия на ТВЭКСах	78
3.4 Исследование десорбции скандия из ТВЭКСа	105
3.5 Исследование осаждения концентрата скандия из растворов десорбции	113
3.5.1 Исследование осаждения первичного концентрата скандия	113
3.5.2 Исследование конверсии первичного концентрата скандия	118
3.5.3 Исследование растворения концентрата скандия после проведения конверсии железа и промывки полученного концентрата	122
3.6 Выводы по главе 3	124
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА, ИСПЫТАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ПВ УРАНА	126
4.1 Разработка технологической схемы извлечения скандия из растворов ПВ урана..	126
4.2 Опытно промышленная установки извлечения скандия	133
4.3 Выводы по главе 4	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	144
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	146
Приложение	162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Технологический уклад, стартовавший в новом тысячелетии, предполагает коренное изменение большинства производственных мощностей, что в свою очередь, потребует создания новых материалов, обладающих уникальными свойствами. Особенно актуально это для таких областей как ракетно- и самолетостроение, энергетика, электроника. Производство сопутствующих материалов в настоящее время связано с применением редкоземельных элементов, входящих в состав сложных металлических, оксидных и других систем.

Одним из перспективных металлов, относящихся к редкоземельным, является скандий. Незначительные добавки скандия к алюминию позволяют резко увеличить прочность и пластичность конструкций. Основным направлением использования оксида скандия является производство твердооксидных топливных элементов. Известно применение скандия при производстве сверхтвердых материалов: легирование карбида титана скандием в 2 раза повышает его микротвердость. Оксид скандия в составе ферритов используется в производстве суперкомпьютеров, что позволяет в несколько раз увеличить скорость обмена данными. Перспективно использование скандия при производстве источников света, в ядерной энергетике, медицине, при производстве магнетогидродинамических генераторов, огнеупорных материалов, люминофоров. Активное использование уникальных свойств скандия в настоящее время сдерживается незначительным производством этого металла в мире, что, в свою очередь, объясняется высокой стоимостью его производства.

Решение указанной проблемы видится в разработке новых технологий, позволяющих производить скандий и его соединения высокой степени чистоты с приемлемой для потребителей стоимостью.

Один из потенциальных источников скандия – растворы подземного выщелачивания урана. К особенностям этих растворов относятся низкое содержание скандия, сложный химический состав, наличие радиоактивных элементов. В связи с этим многие технологии концентрирования и извлечения скандия, разработанные ранее, не используются на существующих производствах подземного выщелачивания урана в промышленном масштабе.

Степень разработанности темы исследования

Созданием технологии извлечения скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана начали заниматься еще с 90-х годов прошлого века. При этом было создано несколько опытных установок на Далматовском месторождении по извлечению скандия из возвратных растворов, но промышленного внедрения разработанные технологии не получили из-за наличия радиоактивных примесей в конечном концентрате и высокой себестоимости процесса очистки.

Цель работы заключается в разработке высокоэффективной, экономически приемлемой технологии извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

- исследование сорбционных свойств ионитов и твердых экстрагентов (ТВЭК) для селективной сорбции скандия из сернокислых растворов подземного выщелачивания (ПВ) урана;
- исследование способов десорбции скандия с выбранного ионита;
- исследование методов выделения соединений скандия из растворов десорбции с получением товарного продукта;
- на основе установленных закономерностей разработка технологической схемы извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана;
- проведение опытно-промышленных испытаний на созданной для этого установке на АО «Далур».

Научная новизна:

1. С использованием установленной зависимости селективности ионитов к ионам скандия от структурных особенностей ионитов синтезирован ряд новых твердых экстрагентов на основе полимерного носителя с использованием смесей фосфорсодержащих экстрагентов для извлечения скандия из сернокислых растворов.
2. Впервые установлены основные закономерности сорбции скандия и примесных элементов вновь синтезированным твердым экстрагентом на основе смеси Д2ЭГФК-ТБФ-ТОФО из растворов серной и фтористоводородной кислот.

3. Впервые установленные закономерности конверсии сложных фтористых солей Na, Fe и Sc в гидроксиде натрия использованы для селективного разделения железа и скандия, с получением 98% фторида скандия.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Установлены основные закономерности сорбции скандия из сернокислых растворов подземного выщелачивания урана на ряде твердых фосфорсодержащих экстрагентов.

2. Показана возможность извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана с получением нерадиоактивных концентратов скандия с использованием селективных твердых фосфорсодержащих экстрагентов различного состава.

3. На основе полученных экспериментальных данных разработана технологическая схема сорбционного извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана.

4. Разработанная технология внедрена в опытно-промышленном варианте в АО «Далур».

Методология и методы исследования

При выполнении диссертационной работы использовались классические методы синтеза, выделения и очистки органических веществ, современные инструментальные методы исследования с соответствующим программным обеспечением для характеристики полученных соединений и подтверждения их строения.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения статистики, кинетики и динамики сорбции скандия и сопутствующих элементов с использованием твердых экстрагентов на основе фосфорсодержащих экстрагентов;

- данные по десорбции скандия фтористоводородной кислотой с твердого экстрагента на основе смеси Д2ЭГФК-ТБФ-ТОФО;

- технология сорбционного извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана; результаты опытных работ, проведенных на АО «Далур»;

- результаты опытно-промышленных испытаний разработанной технологии.

Степень достоверности полученных результатов

Степень достоверности результатов определяется сходимостью теоретических и экспериментальных данных, подтвержденных опытно-промышленными испытаниями в непрерывном циклическом режиме.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России» (Томск, 2013), на 2-ой Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение сорбции и экстракции» (Санкт-Петербург, 2013), Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ (Москва, 2014), на Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ (Москва, 2015), на 9-ой международной конференции по f-элементам 2015 «Конференция Европейского общества редкоземельных элементов» (Оксфорд 2015), на VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2015» (Железногорск 2015).

Публикации

Основное содержание работы представлено в 3 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 2 патентах на изобретение, 6 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, выводов, списка литературы из 170 наименований и приложения. Работа изложена на 162 страницах, содержит 81 рисунок и 47 таблиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 29.09.2014 г. № 14.581.21.0002 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58114X0002), в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» и в рамках договора №02.G25.31.0210 от «27» апреля 2016 г. (Постановление Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. №218).

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Скандий является редким элементом и очень дорогим металлом из-за сложных металлургических процессов его выделения, очистки и восстановления. В 2018 году цена на оксид скандия (Sc_2O_3) с чистотой 99,99% составляла до 5 000 долларов США за кг, а на металл – 206 долларов США за грамм [1]. Основное применение скандия — это производство алюминиево-скандиевых лигатур, обычно содержащих до двух процентов скандия. Эти сплавы намного прочнее других высокопрочных сплавов и обладают хорошей устойчивостью к коррозии [2]. Так же с недавнего времени скандий начал применяться в производстве твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), чрезвычайно привлекательных из-за высокой кислородно-ионной проводимости $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ стабилизированных композиций [3; 4]. Также соединения скандия применяются при производстве мощных металлогалогенных ламп, аналитических стандартов, электронных компонентов [5], топливных элементов и лазеров.

Скандий классифицируется как редкоземельный элемент вместе с иттрием и лантаноидами. Стабильная степень окисления скандия в водном +3. Из-за высокого заряда гидратированные ионы представляют собой сильные кислоты Пирсона, что означает, что Sc^{3+} предпочитательно образует комплексы с сильными лигандами, такими как гидроксид, фторид, сульфат и фосфат [6]. Скандий встречается во многих рудах в следовых количествах. Мадагаскар и регион Ивеланд-Эвье в Норвегии имеют отложения минералов с высоким содержанием скандия - тортвейтита $(\text{Y,Sc})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ и кольбекита $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но эти месторождения не эксплуатируются [7]. Скандий производится, как побочный продукт, в Китае, Казахстане, России и Украине. Ввиду низкого содержания, скандий обычно выделяется в качестве побочного продукта при переработке хвостов и остатков различных источников, таких как растворы уранового производства, отходы производства титанового пигмента, отходы хлорирования ильменита, остатки переработки вольфрама и красного шлама [8].

1.1 Методы разделения и очистки скандия

Применение скандия, особенно в лазерных исследованиях, вызвали большой интерес к производству высокочистых материалов [9]. Осаждение и совместное осаждение являются традиционными методами разделения и концентрирования скандия, однако, обычно чистота полученных продуктов невелика. В настоящее время экстракция

и связанные с ней технологии, такие как ионный обмен и жидкостная мембранная экстракция используются для разделения и очистки скандия из различных растворов. Среди технологий разделения и очистки скандия экстракция имеет преимущества: низкие удельные нагрузки и простота эксплуатации в больших масштабах. В связи с этим экстракция является наиболее широко используемой технологией для извлечения следовых концентраций скандия из растворов с большим количеством примесных элементов. В этой главе рассматривается разделение и очистка скандия с помощью экстракции кислотными, щелочными, нейтральными и хелатообразующими экстрагентами и синергетическими системами, в которых основное внимание уделяется механизмам экстракции. Также рассмотрено использование жидкостных мембран и ионного обмена при разделении и очистке скандия, их преимущества и недостатки.

1.1.1 Экстракционные методы

Кислотные экстрагенты

Кислотные экстрагенты включают органо-фосфорные, карбоновые и сульфоновые кислоты с функциональными группами -POOH, -COOH и -SO₃H. Как правило, при высокой концентрации элемента в органической фазе экстракция иона (Mⁿ⁺) кислотным экстрагентом (HA) протекает через механизм катионного обмена, как показано в уравнении (1) [10].



Однако из-за образования димера в органической фазе механизм осложнен. При низкой концентрации элемента в органической фазе экстракция выражается уравнением (2) [10].



Кислотные фосфорорганические экстрагенты

Наиболее часто используемые кислотные фосфорорганические экстрагенты делятся на фосфорные, фосфоновые и фосфиновые кислоты. Ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК), другие названия P204 и DP-8R в зависимости от их производителей и исследователей, является наиболее часто используемым экстрагентом

для концентрирования скандия и его отделения от других металлов [6; 11]. В работе [12] была изучена экстракция скандия и других элементов с использованием Д2ЭГФК 0,75 М в средах соляной, хлорной и азотной кислот в диапазоне кислотности 1-11 М. Было обнаружено, что более 99% скандия экстрагировалось во всех условиях испытаний без влияния элементов группы VII В (Mn^{2+} , Tc^{2+} , Re^{2+}). Извлечение элементов группы IV В (Ti^{4+} , Zr^{4+} и Hf^{4+}) было почти количественно, что указывает конкурентную экстракцию скандия. Д2ЭГФК может экстрагировать и выделять скандий из растворов с большим содержанием железа и других элементов из кислых хлоридных сред с порядком экстракции $Sc^{3+} > Fe^{3+} > Lu^{3+} > Yb^{3+} > Er^{3+} > Y^{3+} > Ho^{3+}$. Более 98% скандия (III) экстрагировалось при pH около 0,35, в то время как Fe^{3+} , Y^{3+} и лантаниды не экстрагировались [13]. Изучение извлечения скандия из солянокислых растворов выщелачивания магниевых, алюминиевых и железных отходов с использованием Д2ЭГФК в качестве экстрагента и трибутилфосфата (ТБФ) в качестве модификатора показали, что после одной стадии экстракции и реэкстракции, степень экстракции скандия достигала почти 100%, и как отделение скандия от магния также было почти полным [14]. Однако, около 10 % железа было совместно экстрагировано, и отделение скандия не наблюдали при любой концентрации соляной кислоты. Высокая совместная экстракция примесей, затруднение в реэкстракции и образование эмульсий ограничивают применение Д2ЭГФК в промышленности.

Другим широко используемым экстрагентом является моно-2-этилгексилловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, торговые названия P507, PC-88A, Ionquest 801 и SME 418. Степень экстракции скандия с помощью P507 была аналогичной или немного ниже, чем у Д2ЭГФК, тогда как требуемая кислотность раствора реэкстракции была ниже [15]. В растворах соляной и азотной кислот в диапазоне кислотности 1-5 М скандий количественно экстрагировался P507 с порядком экстракции $Sc^{3+} \sim Th^{4+} > Ce^{4+} > Lu^{3+}$, тогда как в растворе 1-5 М серной кислоты, более 98% скандия экстрагировали с порядком $Sc^{3+} > Ce^{4+} > Th^{4+} > Ln^{3+}$ и извлекали только около 20% Fe(III). Эффективность реэкстракции скандия минеральными кислотами из системы P507 выше, чем у системы Д2ЭГФК. Около 20% Sc^{3+} реэкстрагировали 5 М серной кислотой с P507 по сравнению с 5% с Д2ЭГФК [16]. Во многих случаях для скандия экстракция кислотными фосфорными экстрагентами из кислых растворов в диапазоне от средней до высокой кислотности загрязняется основным примесным элементом - Fe^{3+} из-за их сходства кислот Льюиса и

большого количества железа в растворах. Экстракции скандия также в некоторой степени мешают элементы, такие как цирконий, титан, торий, иттрий и лантаноиды. Селективность кислотного фосфорорганического экстрагента для экстракции скандия в различных условиях приведены в таблице 1 [17; 18].

Таблица 1 – Экстракция скандия и других элементов кислотными фосфорорганическими экстрагентами в различных средах

Экстрагент	Коэффициент распределения	Органическая фаза	Среда	Распределение элементов
Д2ЭГФК	2,16	0,75 М Д2ЭГФК в n-гептане или циклогексане	1– 11 М HCl, HClO ₄ или HNO ₃	Sc ³⁺ ~ Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ > Y ³⁺ > La ³⁺ > Mn ²⁺
		Чистый Д2ЭГФК в n-октане	pH 3– 10 М HCl	Sc ³⁺ >> Fe ³⁺ > Lu ³⁺ > Yb ³⁺ > Er ³⁺ > Y ³⁺ > Ho ³⁺
		20% Д2ЭГФК, 15% ТБФ в керосине	2,5 г/дм ³ Sc, 25 г/дм ³ Mg, Al and Fe и 0,5 М HCl	Sc ³⁺ > Fe ³⁺ > Al ³⁺ , Mg ²⁺
		0,2 М Д2ЭГФК и 1% ТБФ в Escaid 110	pH 1,5– 3,5 H ₂ SO ₄	Sc ³⁺ ~ Zn ²⁺ > Ca ²⁺ ~ Al ³⁺ > Mn ²⁺ > Cr ³⁺ ~ Mg ²⁺ ~ Ni ²⁺ ~ Si
		0,1 М Д2ЭГФК в толуоле	0,5–11 М HClO ₄	Sc ³⁺ > Fe ³⁺ > Al ³⁺ > Mg ²⁺
		Чистый Д2ЭГФК в n-гептане	0,5–1,5 М H ₂ SO ₄	Sc ³⁺ ~ Th ⁴⁺ > Ce ⁴⁺ > Fe ³⁺
		Чистый Д2ЭГФК в n-гептане	1,5–5 М H ₂ SO ₄	Sc ³⁺ > Ce ⁴⁺ > Th ⁴⁺ > Fe ³⁺
P507	3,36	0,2 М Ionquest 801 и 1% ТБФ	pH 1–5,5 H ₂ SO ₄	Sc ³⁺ > Zn ²⁺ > Al ³⁺ > Mn ²⁺ ~ Cr ³⁺ ~ Ca ²⁺ ~ Mg ²⁺ > Ni ²⁺ ~ Si
		0,1 М PC-88A в толуоле	0,01–1 М HClO ₄	Sc ³⁺ > Fe ³⁺ > Al ³⁺ > Mg ²⁺
Суанех 272	5,32	4,8 × 10 ⁻² М Суанех 272 в n-гептане	2 × 10 ⁻⁴ – 6 × 10 ⁻⁴ М металлы, pH 3–10 М H ₂ SO ₄	Sc ³⁺ ~ Th ⁴⁺ > Fe ³⁺ > Lu ³⁺
		0,1 М Суанех 272 и 5% ТБФ	pH ~1 H ₂ SO ₄	Sc ³⁺ >> Al ³⁺ > Ni ²⁺ > Si > Mn ²⁺ ~ Mg ²⁺ ~ Ca ²⁺ > Cr ³⁺

Продолжение таблицы 1

Экстрагент	Коэффициент распределения	Органическая фаза	Водная среда	Распределение элементов
Суанех 302	4,32	$4,8 \times 10^{-2}$ М Суанех 302 в n-гептане	$2 \times 10^{-4} - 6 \times 10^{-4}$ М металлы, pH 3–10 М H ₂ SO ₄	Zr ⁴⁺ > Sc ³⁺ > Th ⁴⁺ > Fe ³⁺ > Lu ³⁺
Суанех 301	3,86	$4,8 \times 10^{-2}$ М Суанех 301 в n-гептане	$2 \times 10^{-4} - 6 \times 10^{-4}$ М, pH 3–10 М H ₂ SO ₄	Zr ⁴⁺ > Sc ³⁺ ~ Fe ³⁺ ~ Th ⁴⁺ > Lu ³⁺

Как упоминалось выше, эффективность экстракции скандия с помощью Д2ЭГФК и P507 высока, тем не менее эффективность реэкстракции низкая. Ряд исследователей [19; 20] изучали экстракцию скандия, Zr⁴⁺, Th⁴⁺, Fe³⁺ и Lu³⁺ с использованием бис-(2,4,4-триметилпентил) фосфиновой кислоты (активный компонент Суанех 272) и его тиозамещенных аналогов, бис (2,4,4-триметилпентил) монотиофосфиновую кислоту (Суанех 302) и бис-(2,4,4-триметилпентил) дитиофосфиновую кислоту (Суанех 301). Эффективность извлечения скандия тремя экстрагентами в кислых сульфатных растворах при низких кислотностях высока с селективностью металлов в порядке Zr⁴⁺ > Sc³⁺ > Fe³⁺ > Lu³⁺. Их экстрагируемость была ниже, чем у Д2ЭГФК, что согласуется с тем, что значения рK_a этих фосфиновых кислот выше. Данные представлены в таблице 1. Соответственно, реэкстракция Sc³⁺ из Суанех 272, Суанех 302 и Суанех 301 была намного легче, чем из Д2ЭГФК и P507 [19; 20]. Эффективность реэкстракции после одного контакта данных экстрагентов с раствором серной кислоты до 6 М составляла от 75 до 82%.

Альтернативной технологией является прямое отделение скандия в виде оснований или фторидных солей с образованием нерастворимых осадков. Например, 80% Sc³⁺ реэкстрагировали 0,5 М NaOH непосредственно из насыщенного Д2ЭГФК. Однако существуют проблемы разделения фаз с низкими и средними концентрациями NaOH (0,25-2,5 М) [17]. Использование более сильных основных растворов, таких как 5М NaOH, может в какой-то степени устранить проблему с разделением фаз, поскольку растворимость органического растворителя уменьшается в насыщенном растворе [18]. Скандий можно полностью удалить из насыщенной органической фазы Д2ЭГФК и P507 растворами 2М NaF [14]. Метод отделения Sc³⁺ путем образования осадка ScF₃

эффективен, однако фториды негативно воздействуют на окружающую среду ввиду токсичности.

Механизм экстракции скандия кислыми экстрагентами на основе фосфора изменяется с кислотностью водного раствора [14; 19]. При низких кислотностях молекулы экстрагента теряют протоны с образованием скандий-органических комплексов через механизм катионообменной реакции, а в высоких кислотностях, скандий экстрагируется через сольватирующий механизм. Например, сообщалось, что коэффициент распределения скандия с Суапекс 272 уменьшался при концентрации кислоты до 1,5 М H_2SO_4 с образованием сложных молекул – $\text{Sc}(\text{A})_3 \cdot 2\text{HA}$ по катионообменной реакции [19]. Когда кислотность раствора была выше 2 М H_2SO_4 , экстракция скандия возрастала с увеличением кислотности из-за образования молекул $\text{HSc}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{HA}$, а органические молекулы считались нейтральными лигандами, что указывало на сольватирующий механизм экстракции. Аналогичное поведение имеет и экстракция ионов трехвалентного железа кислыми экстрагентами. Например, степень экстракции Fe^{3+} Д2ЭГФК уменьшалась с увеличением концентрации HCl до 2М из-за катионного обмена, а затем возрастала с увеличением кислотности в результате извлечения тетра-хлорферратных комплексов в органическую фазу при сольватации [21]. Благодаря аналогичным механизмам экстракции, железо совместно экстрагировалось со скандием, что приводило к трудностям в их разделении. Кроме того, когда железо экстрагировали из сильноокислых растворов путем сольватации, его нельзя реэкстрагировать даже высококонцентрированной серной кислотой [22]. Таким образом, предварительное восстановление трехвалентного железа до двухвалентного необходимо для уменьшения загрязнения скандия при использовании кислотных фосфорорганических экстрагентов.

Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты, такие как нафтеновые, Versatic (Неодекановая кислота) и феноксиуксусные кислоты, широко используются для экстракции скандия из исходных растворов с низкой кислотностью. Нафтеновые кислоты и производные карбоновой кислоты широко использовались при разделении редкоземельных элементов. Торий и уран предпочтительно экстрагировали нафтеновыми кислотами до трехвалентных редкоземельных элементов [6]. Извлечение избыточным количеством 1М нафтеновых кислот (со средней молекулярной массой 220) в керосине при соотношении водно-

органической фазы (В/О) 1:4 имеет следующую последовательность экстракции [23]: $\text{Fe}^{3+} > \text{Th}^{4+} > \text{Zr}^{4+} > \text{U}^{4+} > \text{In}^{4+} > \text{Tl}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Sc}^{3+} > \text{REs} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Be}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Nb}^{5+} > \text{Pd}^{2+} > \text{VO}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Ni}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Tl}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ru}^{3+} > \text{Cs}^+$.

Самойлов Ю.Н. и Исупов В.П. [24] исследовали экстракцию скандия из растворов хлорида алюминия, содержащих 20-30 г/дм³ железа с использованием 5-10% карбоновой кислоты. Реэкстракцию скандия вели раствором с соляной кислоты 3 М с добавлением серной кислоты 1,5 М. С нафтенной кислотой в смеси изооктанола и керосина в качестве органической фазы и соляной кислоты в качестве реэкстрагирующего раствора коэффициенты разделения (β) скандия по всем редким землям оказались очень высокими ($\beta \text{ Sc/RE} > 104$), а последовательность экстракции $\text{Sc}^{3+} \gg \text{Sm}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > \text{Gd}^{3+}$ [25]. Сообщалось, что Sc^{3+} может быть экстрагирован алкилфеноксиуксусной кислотой в более низком диапазоне рН, чем при использовании нафтенной кислоты [26]. рН извлечения скандия, при котором экстрагируется 50% с алкилфеноксиуксусной кислотой, составлял около 2,4, что указывает на лучшее отделение скандия от железа и алюминия. В работе [26] исследовано экстракционное поведение трехвалентного скандия, иттрия, лантаноидов и ионов двухвалентных металлов (Cu, Zn, Ni, Mn, Cd и Co) из растворов соляной кислоты с фтор-нонилфеноксиуксусной кислотой (СА-100) в гептане. Коэффициенты разделения (β)Sc от Y, Ln и двухвалентных металлов были высокими, например, $\beta_{\text{Sc/Y}}$, $\beta_{\text{Sc/La}}$, $\beta_{\text{Sc/Gd}}$ и $\beta_{\text{Sc/Lu}}$ составляли соответственно 407, 83, 89 и 269, что указывает на то, что СА-100 является эффективным экстрагентом для получения скандия [27]. С органическим раствором, содержащим 0,2-1,0 М алкилфеноксиуксусной кислоты и 5-30% спиртов с длинной углеродной цепью, скандий концентрировался из растворов в диапазоне рН 2-4. Насыщенную органическую фазу реэкстрагировали 0,5-3 М HCl, чтобы получить насыщенный раствор скандия. Скандий был повторно экстрагирован из раствора в диапазоне рН 1-4 с использованием противоточной экстракции. При вышеуказанных процессах экстракции получали продукты скандия с высокой чистотой (99,99% -99,999%) и достигалось высокое извлечение скандия (90%). Экстракция скандия из растворов с низкой кислотностью карбоновыми кислотами (НА) протекает через механизм катионного обмена путем образования комплексов ScA_3 , и молекулы НА также могут проникать в комплекс с образованием аддуктов, таких как $\text{ScA}_3 \cdot (\text{HA})$ через сольватирующий механизм [28]. Экстракционные свойства карбоновых

кислот для серии лантанидов были затронуты стерической массой молекул карбоновой кислоты [29]. Было обнаружено, что мономерные комплексы типа $\text{LnA}_3 \cdot (\text{HA})_3$ были экстрагированы кислотой Versatic 10, тогда как с 3-циклогексилпропановой кислотой (кислотой с низким стерическим препятствием) формировались димерные комплексы, такие как $(\text{LaA}_3 \cdot (\text{HA})_3)_2$, $(\text{GdA}_3 \cdot (\text{HA})_3)_2$ и $(\text{LuA}_3 \cdot (\text{HA})_3)_2$.

Основные экстрагенты

Основные экстрагенты обычно включают первичные амины (RNH_2), вторичные амины (R_2NH), третичные амины (R_3N) и соли четвертичного аммония ($\text{R}_3\text{N} + \text{CH}_3\text{X}^-$), где X - обычно ион галогена. Считается, что извлечение металла аминами существенно зависит от способности ионов металлов образовывать анионные комплексы в водной фазе, которые экстрагируются аминами в процессе анионного обмена [6]. Первичный аминовый экстрагент Primene JMT был признан эффективным экстрагентом для извлечения скандия из растворов отходов уранового производства [30].

В ходе исследования было обнаружено, что извлечение скандия из кислых сульфатных растворов с использованием вторичного амина бис-(3,5,5-триметилгексил) аммония имеет стехиометрию $(\text{R}_2\text{NH}_2)_4\text{ScOH}(\text{SO}_4)_3$, где R представляет собой 3,5,5-триметилгексил. По литературным данным [17] известно, что Sc^{3+} экстрагируется как $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$ при экстракции первичным амином N1923 из растворов тиоцианата и нитрата-тиоцианата. Скандий количественно экстрагировали вторичным амином R_2NH (4% Amberlite LA-1 или Amberlite LA-2) из 0,1 М малоновой кислоты (H_2A) в диапазоне pH 2,5-5,5 и селективно реэкстрагировали из органической фазы 0,5М хлористоводородной кислотой, в результате чего другие примесные металлы (включая Ga, Tl, Bi, Sb, Cr, Cu, Fe, U, Ce, Zr, In, Th и Ti) оставались в органической фазе [31]. Первичный JMT, триизооктиламин, трибутиламин и трибензиламин также изучались как экстрагенты, но по разным причинам оказались неудовлетворительными. Было обнаружено, что ксилол является наиболее эффективным разбавителем среди таких растворителей как: ксилол, толуол, бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, гексан, циклогексан и керосин. Растворимый комплекс Sc^{3+} с малонатными анионами (A^{2-}) экстрагируют следующей реакцией (3):



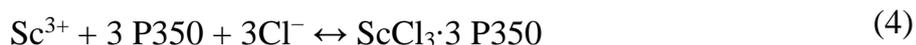
В работе [32] описаны результаты исследования отделения скандия и иттрия от лантаноидов различными солями четвертичного аммония, такими как хлорид триоктилметиламмония (Aliquat 336), нитрат метилтриоктиламмония, нитрат метилдibuтилгексадециламмония и нитрат трибутилгексадециламмония. Результаты показали, что Aliquat 336 обеспечил наивысшую эффективность извлечения, а отношения распределения лантаноидов уменьшались с увеличением атомного порядка. Скандий в порядке извлечения расположился между самарием и гадолинием.

Сольватные экстрагенты

Сольватные экстрагенты в основном включают органические реагенты, содержащие группы C=O и P=O, такие как кетоны, простые эфиры и фосфаты. Извлечение металла основано на сольватации нейтральных неорганических молекул или комплексов электронодонорными экстрагентами [6]. Селективная экстракция Sc³⁺ от Fe³⁺, Mo⁶⁺, V⁵⁺, Cr⁶⁺, Ti⁴⁺, Bi³⁺, Zr³⁺, Ln³⁺ и Th⁴⁺ с мезитилоксидом (4-метил-3-пентен-2-он, MeO) в качестве экстрагента из раствора салицилата натрия (C₆H₄(OH)COONa) была достигнута путем регулирования pH [33]. Механизм экстракции включает сольватацию салицилата скандия, а вероятным экстрагированным видом является Sc(C₆H₄(OH)COO)₃·3MeO. Наиболее часто используемые сольватирующие экстрагенты представляют собой нейтральные органо-фосфорные соединения, которые делятся на четыре типа: триалкилфосфат, диалкил-алкилфосфонат, диалкил-алкилфосфинат, триалкилфосфиноксид.

Электронная плотность фосфоксильной группы нейтральных органо-фосфорных соединений снижается в следующем порядке: фосфаты > фосфонаты > фосфинаты > фосфиноксиды [34]. Следовательно, сила их сочетания с металлами также уменьшается в указанном порядке. Трибутилфосфат (ТБФ) широко используется для извлечения, разделения и концентрации редкоземельных элементов и редких элементов, включая скандий [6]. Как показали исследования [35] разделение Sc и Th может быть достигнуто в диапазоне кислотности 7-8М HCl с использованием неразбавленного ТБФ. Однако разделение скандия и циркония с использованием ТБФ было нецелесообразным из-за высокой совместной экстракции циркония. Кроме того, некоторые недостатки возникают из-за высокой кислотности, необходимой для высокой степени экстракции скандия. Например, полная экстракция скандия может быть достигнута только в растворах с

кислотностью выше 8М HCl, однако в этих условиях экстракция железа также протекает практически полностью, что затрудняет разделение скандия и железа. Известно [17], что ди-(1-метилгептил)метилфосфат (P350) обладает более высокой способностью к экстракции, чем ТБФ для экстракции скандия из растворов HCl, и лучшей селективностью по многим примесным элементам, включая железо. С P350 в н-гептане скандий экстрагирует в виде сольвата $\text{ScCl}_3 \cdot 3(\text{P350})$ с P=O группой фосфата(4):



В работе [36] описан способ получения сверхчистого оксида скандия. Процесс состоит из двух этапов экстракции: на первом этапе проводили удаление циркония из скандия из раствора 6 М HClO₄ со 100% ТБФ в одну стадию при соотношении В:О 1:1; а на втором этапе органическая фаза состояла из 40% P350 (об./об.) в керосине для экстракции скандия и его отделения от примесных элементов, включая кальций, алюминий, марганец, титан, иттрий и лантаноиды, процесс шел в трех ячейках при отношении О: В 1,9: 1. Скандий в насыщенной органической фазе полностью реэкстрагировали в три этапа с использованием 1М HCl. Около 93% скандия выделяли в виде оксида скандия с чистотой 99,995% после осаждения щавелевой кислотой и прокаливанием в интервале температур 750-800 °С. Изучали триалкилфосфиноксиды (Суапех 923) и разветвленные алкилфосфиновые оксиды (Суапех 925) для экстракции скандия из растворов с высокими концентрациями соляной и серной кислот [37]. Высокие степени экстракции скандия Суапех 923 были достигнуты в диапазоне кислотности 2,0-7,0 М H₂SO₄ с хорошим разделением скандия и железа. С Суапех 923 при кислотности менее 1 М H₂SO₄ степени экстракции как скандия, так и железа были высокими, что приводило к плохому разделению. Для Суапех 925 диапазон кислотности отделения скандия от железа составлял 6-8М H₂SO₄. Обычно отработанный раствор из процесса получения TiO₂ имеет кислотность около 2 М H₂SO₄. Таким образом, Суапех 923 был предложен в качестве более подходящего экстрагента, чем широко используемые экстрагенты, такие как ТБФ и Д2ЭГФК для отделения Sc³⁺ от Ti⁴⁺, Fe³⁺ и Lu³⁺ в растворе [37]. Экстракция скандия возрастает с увеличением кислотности, что указывает на сольватный способ экстракции. Однако экстракция скандия Суапех 925 в ионной жидкой системе [C_{8mim}] [PF6] протекает через механизм катионного обмена [38]. В некоторых

случаях скандий может быть экстрагирован нейтральными органофосфористыми экстрагентами из растворов с низкой кислотностью. Например, при низкой кислотности салицилатной среды экстракция скандия была высокой в оптимальных условиях. Скандий может быть отделен от иттрия и лантана в зависимости от pH среды [39].

Селективность широко используемых нейтральных фосфорных экстрагентов в различных условиях приведены в таблице 2 [17].

Таблица 2 – Селективность экстракции скандия с использованием нейтральных фосфорных экстрагентов в различных средах

Экст-рагент	Органическая фаза	Водный раствор	Распределение элементов
ТБФ	100% ТБФ	7– 8 М HCl	$Sc^{3+} \sim Zr^{4+} > Th^{4+}$
	100% ТБФ	4– 6 М HClO ₄	$Sc^{3+} > Zr^{4+}$
P350	40% P350 в керосине	5,8 М HCl	$Sc^{3+} > Ti^{4+}, Y^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$
Суанех 923	5% Суанех 923 в керосине	2,0– 7,0 М H ₂ SO ₄	$Zr^{4+} > Sc^{3+} > Ti^{4+} \sim Lu^{3+} > Fe^{3+}$
		1–5 М HCl	$Sc^{3+} > Th^{4+} > Lu^{3+}$
Суанех 925	5% Суанех 925 в керосине	2,0– 7,0 М H ₂ SO ₄	$Zr^{4+} > Sc^{3+} > Lu^{3+} > Ti^{4+} > Fe^{3+}$
		0,5– 2,5 М HCl	$Th^{4+} > Sc^{3+} > Lu^{3+}$
		1–5 М HCl	$Sc^{3+} > Th^{4+} > Lu^{3+}$

Хелатирующие экстрагенты

Хелатирующие экстрагенты содержат кислотные функциональные группы, такие как -ОН, -N-ОН и -S-Н, и координационные функциональные группы, такие как -СО, -N. В многочисленных литературных отчетах описывается экстракция и разделение скандия, иттрия, лантаноидов и других переходных металлов с использованием кислых экстрагентов типа β-дикетона, таких как теноилтрифторацетон (ТТФА) и 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолон, 4-бензоил-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-он, НРМВР) [40]. Экстракция скандия β-дикетоновым экстрагентом (НА) обычно происходит через катионообменные механизмы хелатирования. Механизм катионного обмена показан в уравнении(5). При наличии избыточных экстрагентов формируются самоаддукты после сольватации с помощью НА молекул по уравнению(6) [10].



Кроме того, водные анионы могут поступать в экстрагированный комплекс с помощью механизма, аналогичного сольватированию. Известно [41], что для экстракции скандия с хелатирующим реагентом 3-Метил-3-пиразолин-5 в присутствии перхлората в слабых кислотных растворах ионы скандия координируются с двумя молекулами экстрагентами и тремя ионами перхлората (7) :



В процессе извлечения скандия из растворов, содержащих значительное количество марганца и железа, после восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} , скандий может быть селективно и количественно экстрагирован в диапазоне pH 1,8-2,0 с помощью теноилтрифторацетона (ТТФА) в ароматическом растворителе [42]. Дегтев М.И., Мельников П.В. и Торопов Л.И. [43] указывают, что скандий в растворах HCl и NaClO₄ экстрагируется 0,05-0,1М 1-фенил-2,3-диметил-4-бензоилпиразолона-5 в хлороформе. Затем реэкстрагировали раствором в диапазоне pH 3,0-3,5 и осаждали КОН при pH 8,5. После фильтрования, промывки и осаждение осадка, получали продукт скандия с чистотой 99,99%.

Синергетические системы

Хелатообразующие и сольватирующие экстрагенты являются наиболее широко используемыми реагентами для «синергетной» экстракции скандия. Экстракция скандия из растворов соляной кислоты трибутилфосфатом, нанесенным на пористый носитель, была значительно улучшена синергическим диизооктилметилфосфонатом (DIOMP) [44]. Коэффициенты разделения для Sc по W, Al и Y увеличились с 20-60 с ТБФ до 600-1000 с синергетической системой. В результате удалось извлечь скандий из разбавленных растворов HCl с меньшим количеством экстрагента. Основываясь на наблюдениях о более высокой экстрагируемости скандия с не очищенным Суапех 302, чем с очищенным, в работе [20] сообщается, что триалкилфосфиноксид в качестве примеси, присутствующей в неочищенной Суапех 302, играет синергическую роль для экстракции скандия. Добавление ТТФА в Д2ЭГФК приводило к синергическому эффекту для экстракции лантанидов из хлоридной среды, а добавление ТБФ, ацетилацетона (АА) или три-н-октиламина (ТОА) - антагонистический эффект [45]. Было указано в работе [46] о синергетической экстракции скандия с ТТФА (НТТА) и Д2ЭГФК (НДЕНР), что

согласуется с работой [45]. Предполагается, что реакция экстракции описывается следующим уравнением (8):



Будучи отличным от антагонистического эффекта для системы ТТФА и ТБФ, полученной в работе [47] сообщали о синергетическом эффекте с системой НРМВР и ТБФ для извлечения редкоземельных элементов, за исключением La и Eu, но включая Y, из растворов 1 М (H, Na)ClO₄ с помощью 0,2 М ТТФА в CCl₄. Системы НРМВР с фосфиноксидом, сульфидом фосфина и сульфоксидом также показали синергизм для экстракции лантанидов(III).

Несмотря на то, что имеются многолетние отчеты о синергетических системах для извлечения лантаноидов с хелатообразующими экстрагентами, до сих пор сообщалось только об ограниченной информации о скандии. Из-за близкого химического сходства между скандием (III) и лантанидами (III) разумно предложить, что вышеупомянутые системы также демонстрировали синергизм для извлечения скандия. Поэтому экстракция скандия синергетическими системами является возможным направлением для изучения в будущем.

1.1.2 Ионообменные методы

Ионообменные методы также изучались для извлечения скандия из растворов [48–51]. В зависимости от соединений скандия в растворах возможно использование различных типов ионитов. В основном для извлечения скандия используют катионообменные иониты. Сульфокатиониты являются сильнокислотными ионитами и нашли применение в извлечении и получении осадочного оксида скандия. Скандий и другие металлы могут быть совместно сорбированы из системы тиоцианат-хлороводородной кислоты сильнокислотной смолой на основе стирола Dowex 50-X8 (100–200 меш) через катионный обмен [52]. Коэффициент распределения скандия был ниже, чем у тория и редкоземельных элементов, но выше, чем у алюминия, циркония, титана и железа. Затем скандий избирательно элюируют и отделяют от тория, циркония, железа, титана, алюминия, кальция и некоторых легких редкоземельных элементов, используя элюент, состоящий из 1М NH₄SCN и 0,5М HCl. Разделение урана, скандия и железа было достигнуто способом, включающим адсорбцию основной части скандия из раствора HNO₃ при pH 2 с помощью катионной обменной смолы иминодиацетатной кислоты,

удаление остаточных металлов путем промывки разбавленным раствором серной кислоты (рН 2) и элюирование скандия 0,05М дигликолевой кислотой, оставляя уран в смоле [53]. В патенте [54] показан способ, при котором чистота оксида скандия была увеличена с 98% до более чем 99,995% с помощью ионообменной хроматографии при 94 °С, достигнув примерно 90% степени извлечения. Раствор нитрата скандия пропускали через колонку Dowex 50-X8 (40-50 меш). Примесь железа (III) элюировали перед скандием (III) с помощью 4 г раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Загрязняющие вещества в элюирующем растворе ЭДТА удаляли, изменяя потенциал окисления элюирующего раствора с добавлением хлората калия и хлорида аммония. В работе [55] показана возможность использования фосфорнокислых катионообменников Purolite D5041, хелатирующе смолы Purolite S 957 и аминотетрафосфоновых амфолитов марок Purolite S 950, Purolite S 940, Lewatit TP 260 Monoplus для извлечения скандия из сернокислых сред.

У ионного обмена существует ряд недостатков, таких как медленная скорость ионного обмена, неполное элюирование и истирание ионообменной смолы. Медленная скорость обмена приводит к трудоемким процессам и высоким эксплуатационным расходам, что делает ионный обмен неэффективным для переработки растворов, содержащих высокую концентрацию целевых элементов. Другим недостатком ионного обмена является относительно высокая стоимость ионообменной смолы. Кроме того, обычные способы ионного обмена не подходят для непосредственного извлечения скандия из растворов с низкой концентрацией скандия и высокой концентрацией других элементов, таких как кислые растворы выщелачивания красного шлама, поскольку эффективность смолы значительно снижается при больших количествах примесей. В этом случае целесообразнее использовать импрегнированные смолы или твёрдые экстрагенты (ТВЭКсы) [49], которые сочетают в себе плюсы экстракции и ионного обмена.

Импрегнированные смолы стали популярными для извлечения скандия [44; 56]. Некоторые проблемы извлечения скандия с помощью экстракции, такие как сложность циклов, потеря экстрагента и образование эмульсий, можно преодолеть применением импрегнированных смол. Импрегнированные смолы получают либо путем адсорбции молекул экстрагента на полимерные носители с получением пропитанных растворителем смол [57], либо путем полимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии

экстрагента, образуя материалы, известные как смолы типа ТВЭКС [58]. Жидкие нейтральные фосфорорганические и алкилфосфорные кислотные соединения являются наиболее часто используемыми экстрагентами в импрегнированных смолах. Селективная экстракция скандия по отношению к железу и марганцу достигалась смолой с Д2ЭГФК (Lewatit VP OC 1026) из исходного раствора, содержащего около 60 мг/дм³ Sc, 39 г/дм³ Fe, 19 г/дм³ Mn и 0,40 г/дм³ W [59]. Через 100 г смолы в стеклянной колонке пропускали около 3 л исходного раствора при скорости потока 13,5 мл/мин. Селективное извлечение скандия из выщелоченных солянокислых растворов вольфрамита и оловянного шлака было достигнуто с помощью импрегнированных гранул Amberite XAD-7 экстрагентом P507 [60]. Факторы разделения между скандием и другими обычными ионами металлов, включая кальций, алюминий, марганец, иттрий, сурьму и железо были достаточно большими, чтобы обеспечить эффективное разделение. Комплекс Sc-P507 элюировали из смолы количественно 4-метил-2-пентаноном и извлекали около 97% скандия осаждением в виде оксалата из элюирующего раствора с добавлением 10 эквимолярных количеств щавелевой кислоты в этаноле. Продукты оксида скандия с чистотой 99,99% были получены из исходного материала, содержащего около 70% оксида скандия, с использованием двух хроматографических колонн в средах с цитратом и перхлорной кислотой соответственно с ТБФ в качестве стационарной фазы и силанизированного силикагеля или сополимера полистирол-дивинилбензола в виде инертного носителя [8]. В работе [56] обнаружили, что экстракция скандия ТВЭКСом, содержащим ТБФ или диизооктилметилфосфонат (ДиОМФ), нанесенным на пористую матрицу, имеет более высокую равновесную емкость, чем сам жидкий экстрагент. Емкость смол улучшалась в результате образования множества комплексов скандия. Например, скандий был экстрагирован в 2-8М HCl в виде хлоридных комплексов $(ScCl_n(ДиОМФ)_m(H_2O)_{6-n-m})^{(3-n)+}$, где $n = 1-2$ и $m = 2-4$, в зависимости от концентрации скандия и кислотности водной фазы [56]. В работе [61] изучали извлечение скандия из растворов выщелачивания красного шлака серной кислотой с использованием азото- и фосфорсодержащих амфолитов АФИ-21 и АФИ-22. Была достигнута высокая емкость 0,04-0,15 г/дм³ скандия с хорошей селективностью при 20 °С с совместной экстракцией урана. Десорбцию проводили раствором 150 г/дм³ Na₂CO₃, с выходом 80% по скандию. Полное осаждение скандия (98-99%) достигали добавлением гидроксида натрия в десорбирующий раствор до концентрации 20-30 г/дм³. Однако емкости смол были не

максимальными в связи с высокими концентрациями других элементов, включая алюминий, железо, титан и кремний. Поскольку импрегнированные смолы пригодны для извлечения из рудных пульп, их так же можно использовать для экстракции скандия из пульп необработанных руд, когда затруднено непосредственное применение обычной экстракции.

1.1.3 Мембранная экстракция

Жидко-мембранная экстракция — это метод разделения растворенных веществ в системах с двойной эмульсией. Эмульсионные жидкие мембраны имеют более высокую транспортную эффективность за счет устранения равновесного ограничения обычной жидкостно-жидкостной экстракции [62]. Скандий очищали от 2,26 до 95,5% в одну стадию электростатической псевдожидкостной мембраной с использованием 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (НРМВР) в качестве носителя из источника, содержащего 10-100 мг/дм³ Sc [63]. Одностадийные коэффициенты разделения 1781, 769, 2626 и 47,8 для Sc³⁺ / RE³⁺, Sc³⁺ / Y³⁺, Sc³⁺ / Al³⁺ и Sc³⁺ / Fe³⁺ соответственно. Отделение Sc³⁺ от Fe³⁺ и Lu³⁺ было достигнуто в оптимизированных условиях эмульсионной жидкой мембраной, содержащей бис-(2,4,4-риметилпентил) фосфиновую кислоту и поверхностно-активное вещество N205 в н-гептане. Поскольку концентрации скандия в исходных растворах всегда низки, и основными преимуществами мембранной экстракции по сравнению с экстракцией растворителя являются его более высокие выходы (для стадии предварительного концентрирования) и более высокая способность для извлечения растворенных веществ [64], использование жидкой-мембраной экстракции подходит для предварительной концентрации скандия. Большинство недостатков жидких мембран связаны с нестабильностью самой эмульсии, что приводит к повторному смешиванию питающей и приемной фаз. Использование контактора с полыми волокнами позволяет избежать проблем с повторным перемешиванием, обеспечивая при этом быструю кинетику экстракции. Проблемой может быть загрязнение мембраны, в связи с чем могут быть понесены большие финансовые потери. Кроме того, для экстракции скандия с использованием экстрагентов с высоким сродством, таких как ТТФА и НДЕНР, в качестве жидких мембранных носителей, из-за наличия даже минимальных количеств некоторых ионов с высоким ионным потенциалом в исходном растворе носители будут отравлены; эти ионы нельзя отделить во внутреннем устройстве мембраны [65]. Поэтому

в технологиях для разделения скандия не наблюдается никакого преимущества, если один и тот же недорогой реагент можно использовать в обычном процессе экстракции [64] или наносить его на носитель и использовать в качестве твердого экстрагента.

1.2 Технологии извлечения скандия

Скандий - это 31-й по распространенности элемент в земной коре со средним содержанием 22 ppm [1]. Поскольку он легко заменяет основные элементы, такие как железо и алюминий, скандий редко встречается в концентрированных количествах, но также распределяется в следовых количествах в породах, состоящих из ферромагнетических минералов с содержанием 5-100 ppm. Минералы скандия, содержащие значительные количества скандия, такие как тортвейтит ($\text{Sc}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$), стереттит $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, встречаются редко [6; 66]. Он также часто встречается в рудах алюминия, кобальта, железа, молибдена, никеля, фосфатов, тантала, олова, титана, вольфрама, урана, цинка и циркония [1]. Руды с содержанием скандия 0,002-0,005% можно рассматривать как промышленный источник скандия. США, Австралия, Китай, Казахстан, Мадагаскар, Норвегия, Россия и Украина - страны с основными ресурсами скандия [1]. В Америке ресурсы скандия в основном встречаются в рудах урана, тантала, алюминия и циркония; в Австралии в никелевых латеритных рудах; в Китае в железной, оловянной и вольфрамовой рудах; в Казахстане в урановых рудах; в Мадагаскаре и Норвегии в пегматитовых породах; в России и Украине в железных рудах.

Пирометаллургические процессы могут быть пригодны для извлечения скандия из его руд с высоким содержанием. Однако расход энергии является очень высоким. Скандий часто концентрируется в шлаках, остатках, хвостах и отработанных растворах, и в основном производится в качестве побочного продукта при обработке различных руд. Осаждение нерастворимых соединений скандия из скандий содержащих растворов - самый простой способ извлечения скандия. Однако совместное осаждение других металлов делает его непригодным для извлечения из растворов с большим количеством примесных элементов. Сложности технологических схем для извлечения скандия зависят от разных типов и количества примесей.

В этой главе рассмотрены потенциальные источники скандия такие как: руды, хвосты производства и отработанные растворы, которые рассматриваются с учетом

возможности извлечения скандия в качестве второстепенного элемента и включения процесса извлечения в основную схему производства основного элемента.

1.2.1 Извлечение скандия из собственных руд

Минералы с высоким содержанием скандия, такие как тортвейтит, в основном диспергированы в богатых тортвейтитом полипептидах в Мадагаскаре и Норвегии [1]. Одной из руд в Норвегии является двойной силикат скандия и иттрия с формулой $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$ [67]. Другая руда на Мадагаскаре представляет собой сложный силикат скандия, циркония и алюминия с его составом, показанным в таблице 3 [68]. Содержание скандия в рудах достигало 42,6%. Дробная сублимация, основанная на значительной разнице в точках сублимации их безводных хлоридов, может быть использована для извлечения из двух типов тортвейтовых руд. Мелко измельченная руда и уголь нагревались до 900-1000 °С с потоком хлора, проходящего через них. Хлориды кремния, титана, алюминия, железа и циркония сублимировались, так как их точки сублимации ниже 350 °С. Хлорид скандия отгоняли при температуре около 967 °С и осаждали в состоянии высокой чистоты в зоне, где температура снижалась примерно до 400 °С. Хлорид иттрия остался в остатке. В Соединенных Штатах скандий был извлечен из остатков богатых тортвейтитовых руд, таких как остатки флюорита в шахте гора Хрустальная вблизи Дарби, Монтана [1]. Как упоминалось выше, минералы, содержащие значительные количества скандия, встречаются редко и массово не могут использоваться [1]. Поэтому извлечение скандия из других руд и отходов очень важно.

Таблица 3 – Состав мадагаскарской руды скандия

Компонент	SiO_2	Sc_2O_3	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
Содержание, %	43,7	42,6	7,8	3,8	1,8

1.2.2 Извлечение скандия из руд редких металлов

Скандий часто встречается в природе вместе с иттрием (Y) и лантаноидами (Ln) [91]. Содержание скандия в редкоземельных минералах, таких как монацит и бастназит, находится в диапазоне 20-300 ppm [6]. В настоящее время Китай доминирует в мире по экспорту редкоземельных элементов и производит скандий, извлекая его во время переработки редкоземельных руд в Баотоу. Основным минералом в руде является бастназит, содержащий скандий, иттрий, лантаноиды, железо, торий. Редкоземельные элементы, включая скандий, могут быть полностью переведены в растворы путем скрывания руды в концентрированной серной кислоте при 250-300 °С, а затем

выщелачивания водой [69]. Примеси, такие как торий, железо, кальций, фторид и фосфор также выщелачиваются в раствор. Скандий можно отделить от примесей с помощью органических фосфорных экстрагентов, такими как Д2ЭГФК и P507. Ионно-адсорбционное редкоземельное месторождение (ИАРЗМ) в Китае содержит небольшое количество скандия с ионным состоянием (9-11 ppm), который легко выщелачивается [70]. Редкоземельные элементы концентрируются вместе при выщелачивании растворами сульфатных солей и осаждаются в виде оксалатов [25]. Концентраты РЗЭ прокаливают для получения оксидов редкоземельных элементов. Оксид скандия растворяют в соляной кислоте вместе с оксидами РЗЭ. В работе [25] использовали две схемы жидкостной экстракции для отделения скандия от других редкоземельных элементов. Для экстракции использовали органический раствор, состоящий из нафтенной кислоты и изооктанола в керосине. Коэффициенты разделения скандия и всех других РЗЭ ($\beta_{Sc/РЗЭ}$) были выше 104, что указывает на очень хорошее разделение. В первом контуре скандий был обогащен от 0,02-0,04% до 15-20% в пересчете на оксид. Противотоком с десятью ячейками экстракции при соотношении между органическими и водными фазами (В/О) 5:1. Во втором контуре полученный концентрат скандия дополнительно очищали до 99,99-99,999% противотоком с тремя ячейками экстракции и тремя этапами очистки. Для отмывки от примесей и реэкстракции использовали два раствора, содержащих 0,35 М HCl и 1 М HCl.

1.2.3 Извлечение скандия из урановых руд

Следовые количества скандия встречаются в большинстве урановых руд, таких как уранинит. Мировое производство урана в 2016 году составило 62 366 тонны, из которых 39,4% было добыто в Казахстане, за ними следуют Канада (22%), Австралия (10%), Нигер (5,8%) Намибия (5,8%) и Россия (4,8%) [71]. Поэтому извлечение скандия в качестве побочного продукта при обработке урана имеет важное значение. Согласно работе [72] урановые руды сначала дробили, затем дополнительно измельчали и выщелачивали серной кислотой, а выщелачивающий раствор содержал до 1 мг/дм³ скандия. Уран может быть полностью экстрагирован додецилфосфорной кислотой (0,1 М) из сернокислого раствора выщелачивания. Скандий, торий и титан были совместно экстрагированы, но разделить их с ураном не удавалось даже при использовании 10 М соляной кислоты. Накопленный скандий и торий извлекали путем реэкстракции фтористоводородной

кислотой, которая осаждала как скандий, так и торий. Осадок фторида скандия-тория, содержащий 10% Sc_2O_3 и 20% ThO_2 , отфильтровывали, в то время как растворимый фторид титана оставался в фильтрате. Осадок конвертировали 15%-ным раствором NaOH при температуре 75-90 °С в течение 4 ч, что приводило к образованию осадка гидроксида скандия. После фильтрации гидроксид скандия выщелачивали хлористоводородной кислотой при определенной кислотности и температуре для обеспечения гидролиза примесей, включая титан, цирконий, железо и кремний. Скандий осаждали щавелевой кислотой для отделения ее от растворенного урана и железа. Полученный оксалат прокачивали при 700 °С до оксида с чистотой 99,5%. Вышеупомянутый процесс осложняется несколькими стадиями осаждения и растворения. Способ экстракции описанный в работе [30] с использованием первичного амина, такого как Primene JMT, в качестве экстрагента для извлечения скандия из растворов отходов уранового производства. Скандий был почти количественно экстрагирован из отработанного раствора, содержащего 0,6 мг/дм³ Sc, на мелкомасштабной экспериментальной установке с использованием 2,5% Primene JMT в керосине при соотношении В/О 50/1. Скандий реэкстрагировали подкисленным 2М раствором NaCl (рН ~ 1) при соотношении В/О 1/10. Затем осаждали скандий из раствора реэкстракции раствором аммиака. При этом концентрат скандия остается высокорadioактивным, из-за большого количества урана. В работе [73] предлагается технология с использованием ионита Purolite S957, насыщенный ионит промывают 2М раствором серной кислоты, для отделения примесей. Десорбцию скандия проводят 1М раствором гидрофторида аммония. После фильтрации раствор отправляли на сорбцию скандия на АВ-17, десорбцию предлагается осуществлять 1М раствором гидрофторида аммония. Осаждение проводят в виде комплексных фторидов скандия введением твердого фторида натрия.

1.2.4 Извлечение скандия из алюминиевых руд

Скандий часто ассоциируется с алюминиевыми рудами в природе. Минералы фосфата алюминия могут содержать 0,01-0,80% Sc_2O_3 [74; 75]. Боксит является наиболее распространенной алюминиевой рудой, содержащей оксиды и гидроксиды алюминия с примесями, такими как оксиды железа [76]. В мировой алюминиевой промышленности процесс Байера является основным процессом, используемым для обработки бокситов, в котором он растворяется при 140-300 °С в щелочном растворе [77]. Обычно для каждой

тонны произведенного алюминия образуется, как побочный продукт, тонна каустического остатка, известного как красный шлак. Красный шлак в основном состоит из железа, кальция, алюминия, кремния, титана и натрия, а также содержит небольшие количества элементов, таких как ванадий, цирконий, ниобий и редкоземельные элементы, включая иттрий, скандий и лантаноиды [70]. Концентрация скандия в красном шлаке в два раза выше, чем в исходной руде [78]. Например, содержание скандия в ямайском боксите составляет 87-113 ppm. в пересчете на Sc_2O_3 , накапливается и обогащается до 200-390 ppm в красном шлаке [79]. Красный шлак, полученный в Греции, имеет высокое и однородное содержание около 130 ppm Sc, что соответствует 0,02% Sc_2O_3 [78; 80], он является ценным ресурсом скандия. Мировая переработка бокситов в 2017 году составила 300 млн. тонн в 26 странах [1], в результате чего было получено огромное количество красного шлака. Если среднее содержание Sc_2O_3 в красном шлаке принять 50 ppm, и степень извлечения 80%, то из 150 млн. тонн шлака, можно будет извлечь до 6000 тонн. Поэтому отходы процесса Байера могут быть потенциальным источником скандия. Однако трудно напрямую извлечь скандий из красного шлака, поскольку содержание основных компонентов, особенно железа, алюминия и титана очень высокие. Например, содержание железа в красном шлаке с разных мест в Австралии составляет 28,5-56,9%, а алюминия - 15,6-24,0%.

Многочисленные исследователи, такие как [49; 81; 82] изучали извлечение ценных металлов из красного шлака с сочетанием пиро- и гидрометаллургических процессов. Красный шлак смешивали с углем, известью и карбонатом натрия в условиях восстановительного спекания в температурном диапазоне 800-1000 °С, а затем повторно выщелачивали оксид алюминия в горячей воде при 65 °С до получения коричневого шлака [81]. Таким образом более 99% железа может быть извлечено из красного шлака [82]. Шлак является ценным ресурсом для скандия (420 ppm) вместе с TiO_2 (19,4%), оксидами лантанидов (1470 ppm) и иттрием (180 ppm). После извлечения железа шлак выщелачивали серной кислотой [81]. Выщелачивающий раствор гидролизуют при 140 °С для извлечения титана, а скандий, после гидролиза титана, можно дополнительно выделять путем осаждения или экстракцией. Исследование минералов дифракцией рентгеновских лучей показало, что красный шлак, образующийся в процессе Байера, имеет следующие основные составляющие: гематит, маггемит, кальцит, кальций-титанат, кальций-силикат, рутил, диаспор, алюмосиликат и алюминиевый содалит [83]. Красный

шлам может быть полностью растворен в сильных минеральных кислотах с нагревом или без него для дальнейшего извлечения скандия жидкостной экстракцией и ионным обменом. Известно [84], что красный шлам может быть полностью растворен 6 М HCl в объемном соотношении 1: 4 при 60 °С в течение 4 часов. Концентрация скандия в растворе составила около 8 мг/л с большим количеством других металлов, включая 9,2 г/л Na, 7,0 г/л Fe, 12,4 г/л Ca, 14,8 г/л Al и 2,8 г/л Ti. Скандий почти полностью извлекается сорбцией на активированном угле, импрегнированным трибутилфосфатом (ТБФ). Однако эффективность извлечения скандия снижалась за счет совместного извлечения титана. В работе [61] авторы разработали способ извлечения скандия из российского красного шлама, аналогичный способу, используемому для обработки бедных урановых руд, путем прямого выщелачивания серными кислотами с последующим разделением радиоактивных и ценных компонентов с азот-фосфорсодержащими амфолитными смолами.

Авторами [70] изучалось извлечение скандия из красного шлама, произведенного в Греции. Красный шлам сплавляли с тетраборатом и карбонатом натрия при 1100 °С в течение 20 мин и выщелачивали с избытком 1,5 М HCl. Полученный раствор пропускали через ионообменную колонку, заполненную смолой Dowex 50W-X8. Скандий и основные примесные элементы, такие как Fe, Al, Ca, Si, Ti и Na, а также второстепенные, такие как Ni, Mn, Cr и V также совместно сорбировались. На следующей стадии элюирования большая часть примесей удалялась с использованием 1,75 М HCl. Скандий количественно элюировался 6 М HCl и затем экстрагировался 0,05 М Д2ЭГФК в гексане после нейтрализации раствора элюирования до pH около 0 аммиаком. Скандий избирательно и почти количественно экстрагировался в органическую фазу, оставляя иттрий и лантаноиды в водной фазе. Экстрагированный скандий количественно реэкстрагировался с высокой степенью чистоты в водную фазу в виде $\text{Sc}(\text{OH})_6^{3-}$ анионов с использованием 2М NaOH. С помощью такого комбинированного метода, использующего ионный обмен и жидкостную экстракцию, скандий может быть извлечён из нитратной среды [85]. Очевидно, что такая обработка красного шлама неэкономична из-за низкого содержания скандия и большого количества примесей. Большое количество примесей растворялось на стадии выщелачивания кислотами и совместно сорбировалось ионообменной смолой, что приводило к уменьшению емкости смолы. Кроме того, необходимо элюировать совместно сорбированные примеси, которые требуют большое количество кислот, что

ведет за собой большие эксплуатационные расходы. Недавно были разработаны методы селективного выщелачивания второстепенных металлов, в результате чего основные примеси, такие как железо в красном шламе, не растворялись. В процессе селективного выщелачивания для извлечения редкоземельных элементов из шлама в разбавленной кислой среде вводили газообразный SO_2 в суспензию для снижения pH примерно до 1,0, в результате чего основные примеси выпадали в осадок [86]. В исследовании [87] показали, что скандий частично извлекается в процессе снижения щелочности красного шлама путем нейтрализации пульпы абсорбцией кислых газов (CO_2 , SO_2 и NO). В работе [83] изучали селективное выщелачивание лантаноидов, скандия и иттрия из красного шлама серной, азотной и соляной кислотой. Было обнаружено, что разбавленный раствор азотной кислоты с концентрацией около 0,5 М обеспечивает наилучшее извлечение для скандия (80%), иттрия (96%) и иттербия (70%). Скандий выщелачивания селективно, в отличие от железа, которого выщелачивалось около 3%. Авторы обнаружили, что предварительная обработка, такая как окисление, обжиг и магнитная сепарация до выщелачивания, не обязательны.

В работе [49] извлечение скандия вели с использованием серной кислоты при $\text{pH}=0,5-1$, далее пульпа направлялась на сорбционное выщелачивание скандия с использованием сорбента, в поры которого импрегнированы эфиры фосфорной кислоты, далее после разделения сорбента и пульпы проводили отмывку примесей с использованием смеси серной и фтористоводородной кислоты 300 и 15 г/дм³ соответственно. Твердофазную десорбцию вели смесью фтористоводородной кислоты и фторида кальция. Технологическая схема представлена на рисунке 1.

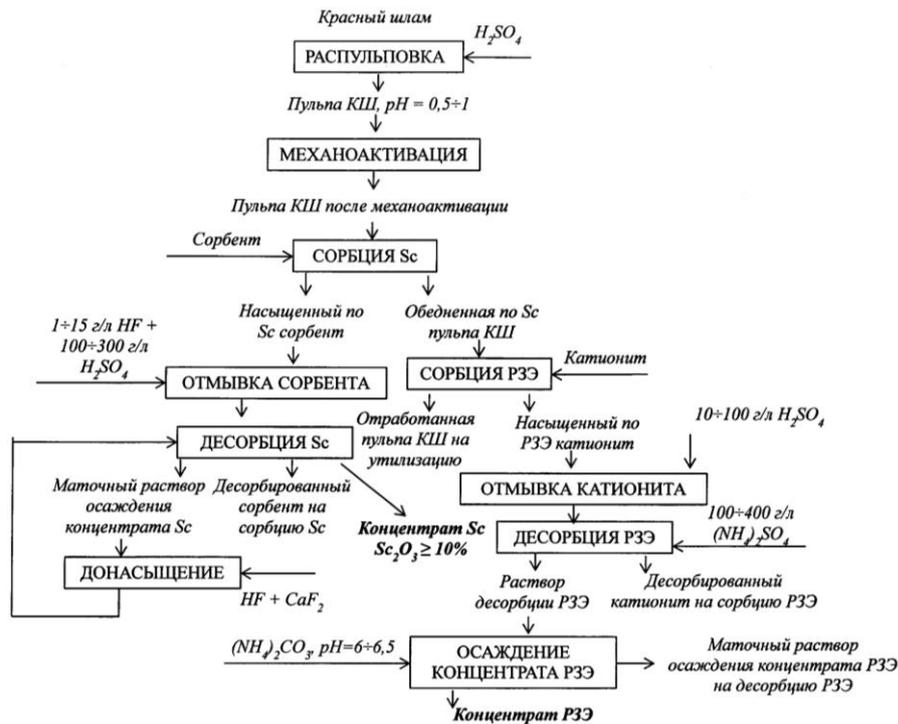


Рисунок 1 – Технологическая схема извлечения скандия и P3Э из красного шлама

1.2.5 Извлечение скандия из титановых и циркониевых руд

Некоторые титановые минералы, такие как ильменит (FeTiO_2) и рутил (TiO_2), содержат значительное количество скандия. Например, в ильменитах куранского месторождения содержание в среднем 0,008% Sc_2O_3 [88]. Австралия, Канада, Индия, Норвегия и Южная Африка являются основными производителями титановых минералов. Мировое производство ильменита составляет около 6,2 млн. тонн в год [89]. Таким образом, возможно получать оксид скандия порядка 400-500 тонн в год. Ильменит часто дополнительно обогащается для получения синтетического рутила. Скандий накапливается в шлаках производства - концентрация составила примерно 128 ppm [90]. В хвостах концентрация скандия не высокая, в отличие от примесей (40% SiO_2 , 16% FeO , 15% CaO , 14% MgO , 5,3% TiO_2 и 5,8% Al_2O_3). Для производства двуоксида титана исходные материалы титана сначала хлорируются для получения парообразного тетрахлорида титана [67]. Скандий концентрируется главным образом в остатке или в пыли в виде хлорида скандия. Сообщалось [8], что пыль содержит высокий уровень скандия не менее 132 ppm. Около 90% скандия выщелачивали из ильменитового шлака с

помощью процесса, описанного в работе [68]. Процесс включал измельчение шлама, обжига с Na_2CO_3 в температурном интервале 900-1000 °С и выщелачивание 30% HCl при 80 °С при соотношении Т:Ж - 1:2. Более 94% скандия экстрагировали из кислых растворов экстракцией, используя 30% Д2ЭГФК в керосине, при соотношении В:О=20:1 с удельным содержанием железа 2,2%. Экстрагированное железо удаляли путем промывки 5 М HCl , а скандий реэкстрагировали промывкой 2 М NaOH . Полученный осадок $\text{Sc}(\text{OH})_3$ растворяли в HCl и затем осаждали щавелевой кислотой. После прокаливания осадка оксалата при 800 °С был получен продукт оксида скандия с чистотой 99%. В работе [91] запатентовали экстракционный процесс извлечения скандия из остатка хлорирования титана с трибутилфосфатом (ТБФ) в качестве экстрагента. Экстрагент промывали 6 М HCl для получения скандий содержащего водного раствора с последующим удалением радия в растворе на свежееосажденном BaSO_4 . Из фильтрата на ТБФ извлекали скандий, отделяясь от натрия, кальция и магния, и других второстепенных элементов, таких как торий, иттрий и лантаноиды. Скандий из органической фазы реэкстрагировали 0,1 М HCl , а экстрагированное железо оставалось в органической фазе. Скандий осаждали аммиаком с получением осадка гидроксида скандия, который прокаливали при 600 °С для получения Sc_2O_3 . Гидролизный раствор из производства TiO_2 в классическом сернокислом методе содержит 15-20 мг/ дм³ скандия и другие примеси, такие как Zr, Ti, Lu, Fe и SiO_2 с кислотой около 2 М H_2SO_4 [37]. Скандий существует в растворе серной кислоты в виде положительных ионов и поэтому может быть непосредственно извлечен экстракцией. Авторы изучали экстракцию скандия с помощью Cyanex 923 (триалкилфосфиноксид). Скандий был извлечен с высокой эффективностью с совместной экстракцией титана, железа и циркония [92]. Экстрагированный титан удаляли на стадиях промывки H_2O_2 или разбавленной H_2SO_4 . Скандиевый продукт с чистотой 95-96% и 94% был получен с использованием 6-8 ступеней экстракции, 7-9 ступеней промывки и 1-2 ступени реэкстракции.

Цирконий является побочным продуктом добычи и переработки титана и оловянных минералов. Мировые запасы оксида циркония оценивались в 50 млн. тонн [93]. Циркон является основным экономически выгодным источником циркония и гафния.

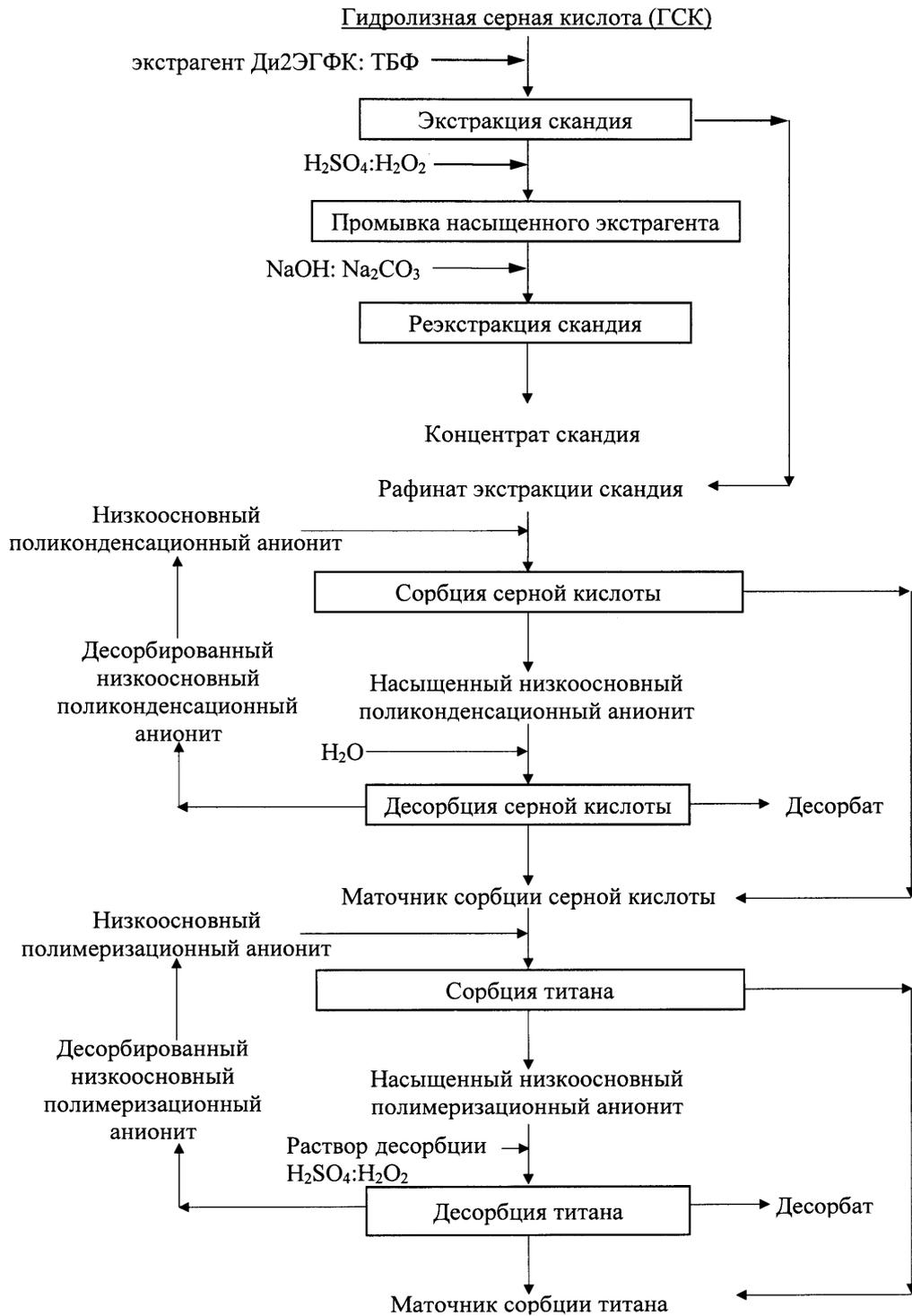


Рисунок 2 – Технологическая схема комплексной переработки гидролизной кислоты производства диоксида титана

В процессе производства циркония, циркононовые пески хлорируют при температуре около $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, оставляя скандий в остатке с содержанием $0,34\%$ [94]. С помощью процедуры, аналогичной восстановлению скандия из титановых руд [91], скандий может

быть извлечен из остатка хлорирования циркона. Кислотные и нейтральные фосфорорганические экстрагенты наиболее часто используются для извлечения скандия из продуктов переработки титана и циркония. Однако, высокое содержание титана и циркония в хвостах легко совместно экстрагируется в органическую фазу и их трудно удалить обычными методами промывки разбавленными кислотами. Известно [8], что экстрагированный титан и цирконий могут быть удалены растворами перекиси водорода и фторидов соответственно.

В работе [95] предложена комплексная схема переработки гидролизной кислоты сернокислого производства титана. Экстракцию скандия ведут смесью экстрагентов Д2ЭГФК и ТБФ, далее экстрагент промывают раствором серной кислоты и перекиси водорода, для удаления примесных элементов таких как железо и титан, реэкстракцию скандия предлагается вести раствором смеси NaOH и Na₂CO₃. Технологическая схема изображена на рисунке 2.

1.2.6 Извлечение скандия из вольфрамовых и оловянных руд

Скандий содержится в вольфрамовых минералах, таких как вольфрамит (вольфрамат железа-марганца, FeWO₄ / MnWO₄) и шеелит (вольфрамат кальция, CaWO₄), которые добываются и используются для производства около 95 000 тонн вольфрамовых концентратов в год [89]. Обычно вольфрамовые руды растворяют в щелочной среде с образованием раствора щелочного вольфрамата, оставляя в осадке кальций, железо и марганец. Остатки от переработки вольфрамовых руд содержат значительное количество скандия [96; 97]. Например, скандий был обогащен примерно до 0,04-0,06% в остатке вольфрамита. Следы скандия также содержатся в оловянных рудах, таких как касситерит (SnO₂). Недавнее исследование показало аномально высокое содержание скандия до десятых долей процента в вольфрамите и касситерите в отложениях Sn-W в восточном горном хребте Эрцгебирге [98]. Прделана большая работа по извлечению скандия из вольфрамовых хвостов. Поскольку скандий в основном представляет собой гидроксид в остатке, его можно перевести в растворимые соли путем выщелачивания различными кислотами, такими как серная, соляная и азотная кислоты. Соляной кислотой предпочтительно выщелачивать скандий из-за образования стабильных комплексов хлорида скандия [6].

Для извлечения скандия из остатков вольфрамита была разработана схема, состоящая из выщелачивания HCl и экстракции растворителем Д2ЭГФК [99]. Около 95,3% скандия выщелачивали концентрированной HCl при 100 °С. Концентрация кислоты и концентрация скандия в исходном растворе составляла около 2 М HCl и 100 мг/дм³ Sc₂O₃ соответственно. Около 90% скандия экстрагировали Д2ЭГФК в керосине при соотношении В:О = 4:1. Совместно экстрагированные примеси, такие как железо, кальций, магний, алюминий, редкоземельные элементы и кремний, были удалены из насыщенной органической фазы на стадии промывки 3,5 М раствором HCl. Скандий был почти полностью реэкстрагирован 2 М NaOH в два этапа. Содержание оксида скандия в полученном гидроксиде скандия достигало 70-78% при общем извлечении 76-89% [99]. Как показали исследования [59] почти 100% скандия извлекали без выделения значительных количеств примесей с импрегнированными Д2ЭГФК смолами из растворов кислотного выщелачивания, содержащих около 60 мг/л Sc, 39 г/л Fe, 19 г/л Mn, 0,40 г/л W и некоторых других элементов. Экстрагированное железо можно отмыть 2 М HCl. Авторы работы [60] использовали кислотное выщелачивание под давлением для растворения небольшого количества вольфрамита с концентрированной HCl при 120 °С. После фильтрации желто-белого осадка вольфрамовой кислоты скандий, содержащийся в фильтрате, извлекали с использованием ионного обмена на смоле импрегнированной P507. С аналогичным процессом авторы также извлекли скандий из выщелоченного HCl раствора, содержащего 0,2 мг/л Sc, 0,4 мг/л Y, 68 мг/л Ca, 28 мг/л Fe, 27 мг/л Al и 9,2 мг/л Nb из оловянного шлака после плавления касситерита (SnO₂). Основными недостатками метода солянокислого-выщелачивания являются испарение HCl и образование токсичных соединений, что приводит к увеличению эксплуатационных затрат.

Метод сернокислотного выщелачивания также обеспечивает высокую эффективность выщелачивания скандия, но без образования вредного газообразного хлора. Согласно [8] в оптимизированных условиях около 94,9% скандия может выщелачиваться концентрированной H₂SO₄ при высоких температурах из вольфрамитовой руды, содержащей Sc (0,04%), W (69,3%), Fe (11,6%) и Mn (4,8%). В работе [97] описали процесс, в котором почти 100% скандия выщелачивали из материала, содержащего около 23,7% Fe, 22,5% Mn, 0,06% Sc и 2% W, путем растворения в 18 М H₂SO₄ в течение примерно 6 ч при температуре от 100 до 140 °С. Уголь добавляли в раствор для уменьшения содержания марганца, а затем полностью растворяли скандий,

марганец и железо. Обычно выщелачивающий раствор содержал около 23-24 г/дм³ Fe, 16 г/ дм³ Mn, 0,15-0,23 г/ дм³ W и около 0,04 г/л Sc. Основная часть (84%) вольфрама осталась в остатке в виде вольфрамовой кислоты. Известно [53] о процессе извлечения скандия из отходов вольфрамового завода. Остаток вольфрамита растворяли с 1 М H₂SO₄, содержащим 6% H₂O₂, при отношении Т:Ж 1:25 в течение 2 часов. Суспензию фильтровали, а полученный фильтрат выщелачивающего раствора содержал 5,6 г/ дм³ Mn, 3 г/ дм³ Fe и 14 мг/ дм³ Sc. Скандий полностью экстрагировали из водной фазы в диапазоне рН 1,8-2,0 хелатирующим экстрагентом теноилтрифторацетон (ТТФА) в толуоле. После рекстракции скандия 3 М HCl добавляли аммиак или щавелевую кислоту для осаждения скандия в виде Sc(OH)₃ или оксалата. Остатки от переработки вольфрамовой и оловянной руд обычно содержат относительно высокое содержание скандия и могут считаться важными ресурсами. Хотя остатки могут выщелачиваться концентрированной HCl при высоких температурах, процесс выщелачивания с серной кислотой является предпочтительнее из-за меньшего количества примесей в растворе и более выгодной цены на серную кислоту. Кислотные фосфорорганические экстрагенты пригодны для экстракции и отделения скандия от основных примесей в выщелачивающем растворе, включая железо, марганец и вольфрам. Хелатирующие экстрагенты и экстракты первичных аминов более пригодны для экстракции скандия из растворов серной кислоты из-за более легкой отмывки примесей разбавленными кислотами.

1.2.7 Извлечение скандия из никелевых руд

Никелевые руды в Австралии, содержащие относительно высокие концентрации скандия, считаются важными ресурсами. Например, месторождения никеля и кобальта в Сиерстоне и Лейк-Иннес, Новый Южный Уэльс имеют среднее содержание 76 ppm и в диапазоне 130-370 ppm соответственно [68]. В двух месторождениях было оценено около 3500-6500 тонн скандия. Скандий может быть извлечен в качестве побочного продукта во время операций по извлечению никеля и кобальта. Типичная никелевая латеритная руда содержит Ni (1-2%), Co (0,05-0,10%), Fe (15-50%), Al (2-5%) и следовые количества Sc (0,005-0,006%). Скандий легко выщелачивался серной кислотой из никелевых латеритных руд в процессе кислотного выщелачивания под высоким давлением с более чем 94%-ным извлечением [68]. После удаления железа и алюминия нейтрализацией в

диапазоне pH 2-4 и извлечением никеля и кобальта в виде осадков сульфида, скандий можно осадить из раствора, скорректировав pH до 4,0 [100]. Некоторые примеси были совместно осаждены со скандием. Скандий можно альтернативно отделить от примесей с использованием экстракции после осаждения сульфидом. Например, из раствора в диапазоне pH 1,0-1,5, количественная экстракция скандия была достигнута с использованием органических фосфорнокислых экстрагентов, таких как Д2ЭГФК, P507 и Cyanex 272. Селективность была высокой с порядком извлечения $Sc < Zn < Ca < Al < Cr < Mg < Ni$. Промышленные установки для извлечения скандия из никелевых латеритов разрабатываются несколькими горнодобывающими компаниями и, как ожидается, будут производить оксиды скандия в большом количестве. Например, из проекта Nyngan [101] гидрометаллургическая установка предназначена для производства 28 000 кг Sc_2O_3 в год. Для проекта NORNICO вблизи Гринвиля, Квинсленд [102] будет разработана установка по переработке латерита Ni-Co-Sc с использованием кислотного выщелачивания с нагревом, а производство оксида скандия высокой чистоты предлагается от 10 000 до 40 000 кг в год.

1.2.8 Извлечение скандия из танталовых и ниобиевых руд

В Соединенных Штатах некоторое количество скандия было получено из шахтных хвостохранилищ добычи тантала [89]. Сульфатные хвосты тантала выщелачивались водой, и в выщелачивающем растворе содержался скандий и более 20 элементов [103]. С органическими системами фосфорной кислоты и фосфоновой кислоты, такими как Д2ЭГФК и P507, скандий полностью экстрагировали из раствора, содержащего 50-200 г/дм³ H_2SO_4 . Примеси, такие как ниобий, тантал, иттрий и железо, эффективно разделялись, но значительные количества циркония, гафния, титана, тория и урана были совместно экстрагированы. Насыщенную органическую фазу сначала очищали 350 г/дм³ раствором H_2SO_4 для удаления тория, а затем очищали некоторые из совместно экстрагированных элементов 0,1 М раствором фтористоводородной кислоты. Фторидные растворы в диапазоне концентраций 0,5-5 М использовали для реэкстракции металлов в следующем порядке: Th-Ti-Zr-Hf-Sc-U. В результате скандий отделили от тория, титана, циркония и гафния на 3-15 ступенях противоточной реэкстракции, а от урана - на 6 ступенях фракционной реэкстракции [103]. Основным недостатком этого процесса является использование фторидных растворов в больших количествах, что приводит к

экологическим рискам. Было указано в работе [104] о ниобиевых отложениях в Арктике содержащих Sc_2O_3 в чрезвычайно высоких количествах в диапазоне 0,1-0,3%. Некоторые из руд содержат смесь ниобия (7% Nb_2O_5) и редкоземельных элементов (10% РЗЭ). Руды перерабатывались комбинированием гидро- и пирометаллургической технологий путем растворения 45%-ным NaOH для конвертирования редкоземельных минералов (включая Sc , Y и Ln) в гидроксиды [105]. Гидроксид скандия растворяли в HCl , оставляя большую часть ниобия и титана в осадке. Скандий в растворе выщелачивания полностью экстрагировался и отделялся от других редкоземельных элементов, алюминия и щелочноземельных элементов с использованием 80% ТБФ в противоточной экстракции. Экстрагированное железо и уран могут быть удалены путем селективной реэкстракции с использованием соляной кислоты различной концентраций. После осаждения скандия щавелевой кислотой, полученный осадок оксалата скандия прокаливали с получением продукта оксида скандия с чистотой 99,9%.

1.2.9 Извлечение скандия из остатков сплавов

Во время производства Sc -содержащих сплавов, таких как Fe-Sc , Al-Sc и Mg-Sc , значительные количества скандия теряются, поскольку скандий обладает высокой реакционной способностью с кислородом, хлором и фтором, особенно при высоких температурах [18; 106]. Магниевый сплав с высоким содержанием скандия состоит из 86% Mg и 14% Sc . Скандий содержится в солевых отходах или металлических шлаках с высоким содержанием в процессе плавки. Средний состав шлама Mg-Sc сплава составлял 64-77% Mg , 12-23% Sc и 1,6% Fe . Полное извлечение скандия и почти полное отделение от магния могут быть достигнуты за одну стадию выщелачивания с помощью соляной кислоты и экстракции Д2ЭГФК. На стадии экстракции в рафинате оставалось 99,9% Mg и 90% Fe . Разбавленные растворы HCl могут быть использованы для очистки железа методом экстракции. Скандий реэкстрагировали 5 М NaOH с получением осадка гидроксида скандия. После прокаливания получали продукт с содержанием 64,5% Sc , 0,5% Mg и 0,4% Fe . Принципиальная технологическая схема изображена на рисунке 3. Эта технология также может быть использована для извлечения скандия из алюминиевых и железных отходов. Несмотря на то, что содержание скандия в отходах сплава велико, валовый объем отходов, производимых в производстве Sc -сплавов во всем мире, недостаточен в качестве надежного ресурса.

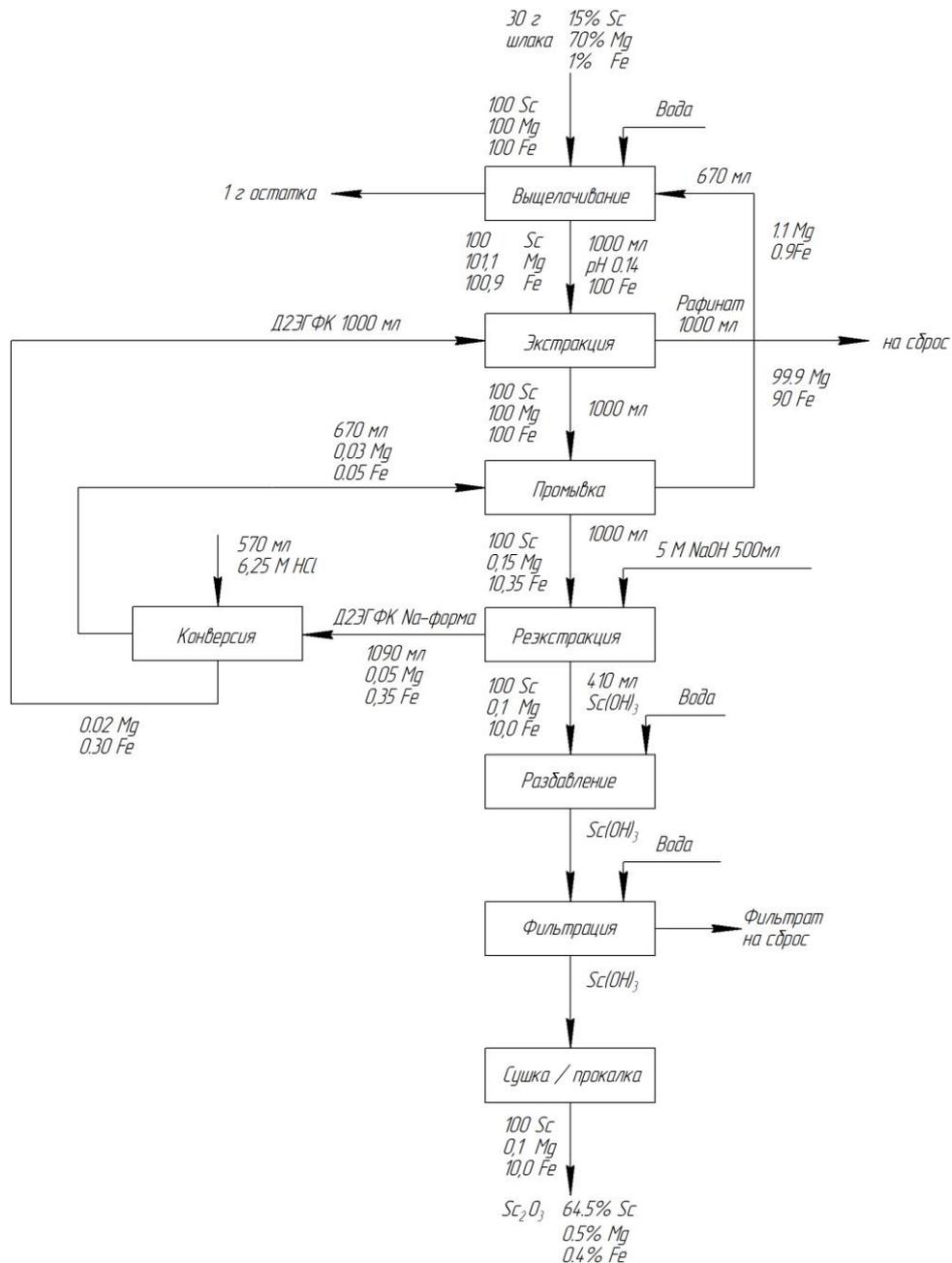


Рисунок 3 – Технологическая схема извлечения скандия из Mg-Sc шлака

1.3 Мировые проекты по получению скандия

Проект Nungun (Австралия)

Месторождение Nungun расположено в штате Южный Уэльс (Австралия). Скандий связан с лимонитом. Отличительной особенностью месторождения является близкое залегание минерального тела, невысокий коэффициент вскрыши (высота аллювиальных пород – 15 м). Мощность минерального пласта – 50 м. Разработчики проекта заявляют, что запасы месторождения оцениваются в 1,44 млн т руды, содержащей около 590 т скандия. Первую продукцию завод должен был произвести в 2011 г., однако из-за

разногласий между инвесторами проекта (EMC и Jervois) пуск не состоялся. В настоящее время Scandium International Mining Corp. (SCY) – единственный владелец месторождения Nungan. В мае 2016 г. компания завершила окончательное технико-экономическое обоснование проекта. Из-за отсутствия инвесторов реализация проекта пока не началась. Предполагаемый срок строительства предприятия по добыче скандия – около 2 лет. Капитальная стоимость проекта составляет 87,1 млн долларов. Себестоимость получения 1 кг оксида скандия – 557 долларов. Проектная мощность – 37690 кг Sc_2O_3 в год. Срок эксплуатации ГОКа – более 20 лет [107]

Проект SCONI (Австралия)

Проект SCONI планируется реализовать на скандий-никель-кобальтовом месторождении Greenvale в штате Квинсленд (Австралия). Основным инвестором проекта являлась Metallica Minerals Ltd. (MLM) – добыча бокситов [108]. В сентябре 2017 г. MLM продала проект Australian Mines Ltd. Оцененные запасы месторождения – 11 млн т руды, содержащей 2700 т оксида скандия. В 2012 г. в результате полупромышленных испытаний по обогащению руды и металлургическому переделу был получен 1 кг чистого оксида скандия (99,9%). Планируемая мощность ГОКа составит 51 т оксида скандия в год (срок эксплуатации – 20 лет). Кроме оксида скандия возможен выпуск кобальта и никеля. Мощность может быть увеличена до 100 т Sc_2O_3 . В октябре 2012 г. MLM заключила соглашение с Bloom Energy о гарантированной покупке 30-60 т оксида скандия ежегодно.

Проект Owendale (Австралия, Новый Южный Уэльс)

Месторождение Owendale, расположенное в 80 км от города Паркес, планирует разрабатывать австралийская компания Platina Resources Limited. Содержание скандия в исходной руде составляет 384 г/т, запасы руды оцениваются в 23,7 млн т. Технология – метод кислотного выщелачивания под высоким давлением. Начало строительных работ на месторождении ожидалось в 2017 г., первая продукция – в 2019 г [109].

Проект Syerston (Австралия)

Владельцем проекта Syerston по разработке никель-кобальт-скандиевого месторождения в Новом Южном Уэльсе является компания Clean TeQ Holdings Ltd. (ASX:CLQ). Запасы месторождения оцениваются в 700 тыс. т никеля и 114 тыс. т кобальта. Содержание скандия в некоторых участках Syerston достигает 687 ppm. Это одно из самых богатых месторождений мира. Предполагаемый срок работы предприятия – 20 лет. ТЭО проекта, проведенное в 2016 г., показало его привлекательность.

Ключевыми продуктами являются никель и кобальт, востребованные в производстве аккумуляторов. По заверениям Clean TeQ, технология извлечения скандия является самой дешевой из известных в мире [110].

Проект Orbite VSPA Inc. (Канада)

Компания Orbite Aluminae Inc. (Канада) разработала технологию по извлечению скандия из канадских глиноземов месторождения Grande-Vallée. Исходное содержание скандия в глиноземе составляет 18 г/т [111] В 2015 г. были получены патенты в Канаде и США на технологию переработки красных шламов в ценную продукцию. Разработанный компанией Orbite-процесс дает возможность использовать красный шлам как сырье для извлечения из него всех ценных составляющих, включая скандий, галлий, редкоземельные элементы и редкие металлы, оксид магния, диоксид титана. По оценке, завод, построенный на месторождении бокситов Grande-Vallée, сможет производить около 500 кг оксида скандия ежегодно.

Проект Round Top Mountain (США, Техас)

Round Top Mountain – месторождение редкоземельных металлов в Техасе. Компания Texas Mineral Resources Corp., занимающаяся геологической разведкой месторождений редкоземельных и редких металлов, в 2016 г. успешно завершила лабораторную стадию проекта по разработке технологии обогащения руд. Работы проводились совместно с компанией K-Technologies. Была показана возможность получения высокочистых РЗМ (99,996- 99,999%), а также оксида скандия. Используемые технологии: метод непрерывного ионного обмена и непрерывной ионной хроматографии. Работы проводились в рамках контракта, заключенного между Texas Mineral Resources и агентством логистики Департамента обороны США в рамках программы The Broad Agency Announcement. Кроме редкоземельной минерализации, на месторождении Round Top Mountain обнаружены бериллиевые и урановые участки [112].

Проект добычи скандия из угольных зол (США, Пенсильвания)

Вышеупомянутая американская компания Texas Mineral Resources Corp., занимающаяся геологической разведкой редкоземельных металлов и других редких элементов, в 2016 г. подписала протокол о намерениях с Pennsylvania Coal Co. Согласно этому договору, техасская компания изучит потенциал добычи скандия и других редкоземельных элементов из угольных зол и вскрышных пород, образованных в результате угледобывающей деятельности компании из Пенсильвании. Запасы угольных

зол на хранилищах Pennsylvania Coal Company составляют 3,4 млн т, не считая вскрышных отложений [112]. Согласно предварительному экономическому анализу, проведенному специалистами Texas Mineral Resources, капитальные затраты производства, способного обрабатывать 300 т угольной золы в день, составят 17 млн \$. Потенциальный объем добычи оксида скандия оценивается в 7500 кг в год при предполагаемом содержании скандия в золах 45 г/т. Потенциальный доход компании – более 10 млн \$ при цене оксида скандия 2000 \$ за кг. Доход рассчитан без учета добытых редкоземельных металлов и других редких элементов [112].

Проект Elk Creek (США, Небраска)

Elk Creek – месторождение редких металлов (ниобий, титан, скандий). Владелец месторождения – NioCorp. Запасы учтены в объеме 31 млн т руды, содержащей 0,79% Nb₂O₅, 71,6 г/т скандия и 2,8% TiO₂. Товарные продукты: феррониобий (7 тыс. т/год), оксид скандия (103 т/год при цене 3675 \$/кг), диоксид титана (11,5 тыс. т/год). Срок эксплуатации месторождения – 32 года. Годовая выручка от продаж Sc₂O₃ – 378 млн \$, от продаж FeNb – 183 млн \$, TiO₂ – 10 млн \$. Производство планируется начать в 2021 г. [113].

Проект Orissa (Индия)

В случае реализации строительства ГОКа по обогащению титан-циркониевых россыпей и завода по производству диоксида титана в штате Orissa планируется попутно извлекать скандий. Предполагаемая мощность – 2,4 т/год оксида скандия [89].

Другие проекты

По данным USGS, в Китае НИИ металлургии Guangxi Metallurgy Research Institut в 2016 г. ввел в эксплуатацию производственные мощности по получению 1,5 т в год оксида скандия. Компания Sumitomo Metal Mining (SMM, Япония) в апреле 2016 г. заявила о строительстве установки по извлечению скандия на никелево-кобальтовом заводе в Taganito (Филиппины) с получением промпродукта – черного концентрата. Дальнейшая переработка промпродукта с выделением оксида скандия будет производиться на нефтеперегонном заводе SMM's Narima Refinery в Японии. Планируемая мощность составит 7,5 т Sc₂O₃, срок ввода в эксплуатацию – 2018 г. [114].

1.4 Выводы по главе 1, обоснование и постановка задачи исследования

1. В настоящее время создание экономически выгодного производства скандия стоит очень остро, в связи с тем, что потребность в высокочистом скандиевом сырье будь то оксид или фторид, постоянно растет, в первую очередь в авиационной и космической отраслях, и сдерживает его внедрение только большая себестоимость производства.

2. Наибольший вклад в себестоимость скандиевой продукции вносит стадия выщелачивания скандия из руды или отходов, в связи с чем для уменьшения себестоимости конечной продукции необходимо этот процесс переложить на производство основного металла или сырья, а производство скандия осуществлять попутно. Для России данным сырьем могут выступать растворы подземного выщелачивания урана и гидролизная кислота производства диоксида титана.

3. Наиболее эффективным способом разделения и очистки скандия является экстракция из различных растворов. Кислотные фосфорорганические экстрагенты являются перспективными для экстракции и отделения скандия от других элементов. Обычные способы ионного обмена пригодны для получения продуктов скандия высокой чистоты; однако они не эффективны для извлечения следовых количеств скандия из растворов с высокими концентрациями других элементов. В связи с этим стоит обратить особое внимание на импрегнированные сорбенты, которые будут сочетать в себе плюсы экстракции и ионного обмена.

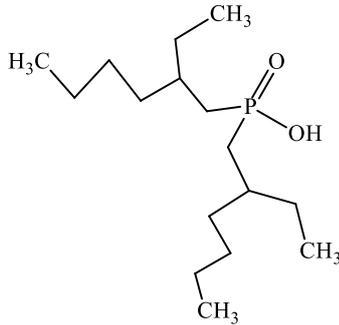
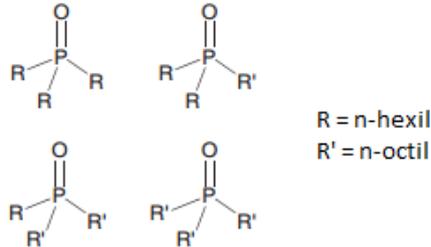
Целью данной работы является:

Разработка высокоэффективной, экономически приемлемой технологии извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана.

В соответствии с указанной целью предусматривалось решение следующих задач:

- исследование сорбционных свойств ионитов и ТВЭКС для селективной сорбции скандия из сернокислых растворов ПВ урана;
- исследование способов десорбции скандия с выбранного ионита;
- исследование методов выделения соединений скандия из растворов десорбции с получением товарного продукта;
- на основе установленных закономерностей разработка технологической схемы извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана;
- проведение опытно-промышленных испытаний на созданной для этого установке на АО «Далур».

Продолжение таблицы 5

Название	Активный компонент	Структурная формула	Некоторые свойства
Lewatit TP 272	Суанех 272	 <p>Ди-2,4,4-триметилпентилфосфиновая кислота (Суанех 272)</p>	Фракционный состав, мм: 0,65÷1 Lanxess
Lewatit TP 923	Суанех 923	 <p>R = n-hexil R' = n-octil</p>	Фракционный состав, мм: 0,65÷1 Lanxess

В ТВЭКСах синтезированных совместно с АО «Аксион-РДМ» основным экстрагентом является Д2ЭГФК, в качестве стабилизирующих компонентов были добавлены три-н-октилфосфиноксид и ТБФ, в различных концентрациях.

Методика синтеза получения ТВЭКСа для извлечения скандия из растворов, включает следующие операции:

- 1 Получение смеси исходных компонентов, содержащей фосфорорганическое соединение на основе Д2ЭГФК, стирол и дивинилбензола;
- 2 Приготовление 0,7 % раствора крахмала в воде при сильном перемешивании;
- 3 Выдержку с последующим увеличением температуры до 90 °С и выдержку при этой температуре при перемешивании;
- 4 Охлаждение реакционной смеси, промывку продукта, при этом к смеси стирола, дивинилбензола, Д2ЭГФК, добавляют три-н-октилфосфиноксид, трибутилфосфат, изододекан, пероксид бензоила при следующем соотношении компонентов, масс. %:

Д2ЭГФК	8,74 – 9,93
три-н-октилфосфиноксид	1,10 – 2,18
трибутилфосфат	0,22 – 0,44

пероксид бензоила	0,22 – 0,25
изододекан	4,41 – 5,46
0,7 %-ный раствор крахмала в воде	72,48 – 73,26
стирол	8,03 – 8,48
дивинилбензол	2,12 – 2,68,

Повышение температуры осуществляют со скоростью 0,5 °С/мин, выдержка при 80 °С составляет 5 ч, выдержка при 90 °С – 2 ч.

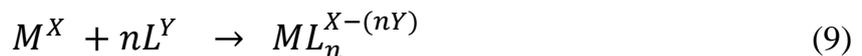
2.2 Исследование ионитов

Подготовку ионитов к испытаниям проводили в соответствии с ГОСТ 10896-78 [115]. Все иониты были переведены в серноокислую форму за счет контакта с раствором серной кислоты (100 г/дм³) в течение 24 часов с последующей промывкой до pH близкого к дистиллированной воде.

2.3 Термодинамика соединений скандия в возвратных растворах подземного выщелачивания урана

В литературе [116; 117] по экспериментальному измерению констант устойчивости образования неорганических комплексов скандия доступны для широкого спектра лигандов при 25 °С и давлении 1 бар. Основным интерес при сборе информации о гидролизе и растворимости скандия был связан с геохимическими условиями, и поэтому комплексообразование в растворах серной кислоты, вызывало меньше внимания, хотя некоторые исследования описаны в литературе [118–120].

Константы равновесия и произведения растворимости для реакций комплексообразования обозначены βL_n , которые ссылаются затем к n-ному порядку реакции комплексообразования:



Где M^X , L^Y and $L_n^{X-(nY)}$ обозначают катион металла, лиганд и комплекс, соответственно, при этом индекс n обозначает число лигандов, указанное в константе равновесия в верхнем индексе в виде L. Стандартная парциальная молярная энергия Гиббса для реакции комплексообразования связана с β_n^L :

$$\Delta_r G_m^\circ = -2.303 RT \log \beta_n^L \quad (10)$$

Стандартная парциальная молярная энергия Гиббса для комплексных ионов получит вид:

$$\Delta G_{m,ML_n}^{\circ X-(nY)} = \Delta_r G_m^{\circ} + \Delta G_{m,M^X}^{\circ} + n\Delta G_{m,L^Y}^{\circ} \quad (11)$$

Где $\Delta G_{m,M^X}^{\circ}$ и $\Delta G_{m,L^Y}^{\circ}$ обозначают стандартную парциальную молярную энергию Гиббса катиона и аниона соответственно.

Коэффициенты активности в расчетах были оценены по модели Питцера [121]. Однако, параметры, требуемые для точных вычислений, неизвестны. Выбор формы уравнений Питцера, в случае, когда специфичные параметры недоступны, как правило, дает не самое лучшее приближение для широкого диапазона концентраций в водной солевой среде. При исследованиях процессов комплексообразования [117; 122–124], как правило, для вычисления коэффициентов активности пользуются расширенным уравнением Дебая-Хюккеля:

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} + CI (+f(I)) \quad (12)$$

Где I – ионная сила раствора, z_i – заряд иона. Описанная методика расчёта [125] позволяет установить коэффициенты активности на основании заряда иона и известной ионной силы раствора.

Среди рассмотренных элементов интерес представляют основные растворимые соединения – гидроксид, оксид, сульфаты, фосфаты. При теоретических вычислениях возможен расчет растворимости на основании известных стандартных химических потенциалов водных ионов и твердых веществ погрешности, связанные с упрощением расчетов, приводят к высокой неопределенности рассчитанных произведений растворимости. К примеру, в работе [126], приведен последовательный набор термодинамических свойств для гидроксидов Y и ряда РЗМ (Ce(III), Pr, Nd, Eu, Sm, Eu(III), Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm). Авторы разделили экспериментальные и расчетные данные произведений растворимости для свежесозданной и состарившейся твердой фазы, получив при этом два набора значений соответствующих произведений растворимости. Эти данные могут быть использованы для описания стабильной кристаллической структуры гидроксидов, гидрокарбонатов, карбонатов скандия. В измеренной растворимости осложняющим фактором является аморфность и медленное установление равновесия [127], примеси и соосаждение [117], оцененные коэффициенты

активности и выбор относительных соответствующих данных [128]. Касательно аморфной фазы и системы, долго приходящей в равновесие, были разработаны методы для обработки кинетически ограниченных реакций и расчета метастабильной системы с термодинамическим равновесием [129], неопределенность относительно состояния системы, которая должна быть учтена путем моделирования с различными сценариями и с системами, которые имеют значительное отклонение от равновесия. Раздельные данные для аморфных и кристаллических фаз будут собраны и учтены в дальнейшей работе.

2.4 Кинетика сорбции скандия из растворов подземного выщелачивания урана

Исследование кинетики проводили методом ограниченного объема, таким образом, что разница между исходной концентрацией скандия и равновесной не превышала 10 %. Соотношение ионит к раствору составляло 1/100. В опытах менялось количество оборотов верхнеприводной мешалки: 400, 600. Менялся размер зерна, мм: 0,63-0,9; 0,9-1,6. Объем отобранных проб не превышал 1 %, за время всего эксперимента.

Результаты исследования кинетики сорбции ионного обмена обрабатывали с использованием уравнения [130], для гелевой кинетики:

$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{R^2}\right) \quad (13)$$

для пленочной кинетики:

$$1 - F = \exp\left(-\frac{3 \cdot D \cdot t}{R \cdot x \cdot \Delta R}\right) \quad (14)$$

для смешанной кинетики:

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 F_0) \quad (15)$$

где, Q_∞ и Q_t – степень насыщения ионита за бесконечно большое время и за t секунд;

F – Степень достижения равновесия или степень обмена;

D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$;

R – радиус зерна, мм;

t – время, с;

n – ряд целых чисел;

x – коэффициент распределения;

μ_n – корни характеристического уравнения;

$$\mu_n \cdot \operatorname{ctg} \mu_R = 1 - B_i \quad (16)$$

$$B_n = \frac{6 \cdot B_i}{\mu_n^2 (\mu_n^2 + B_i^2 - B_i)} \quad (17)$$

$$B_i = \frac{\beta_1}{x \bar{D}} = \frac{D_1}{\Delta r \cdot x \cdot \bar{D}} \quad (18)$$

B_i – критерий Био; μ_n и B_i табличные значения, представлены в работе [131].

$$Q_{t(\infty)} = C_0 - C_{t(\infty)} \quad (19)$$

где, C_0 – концентрация скандия в начальный момент, мг/дм³;

$C_{t(\infty)}$ – концентрация скандия в момент времени отбора пробы или равновесия скандия в ионите, мг/дм³

Коэффициент диффузии рассчитывали по формуле:

$$\bar{D} = \frac{Bt \cdot R^2}{\pi^2 \cdot t} \quad (20)$$

2.5 Методики исследований

Исследование сорбции в статическом режиме заключалось в следующем: навеску смолы в диапазоне от 0,04 до 4 грамм помещали в пробирку объемом 50 мл, к ней вводилось определенное количество раствора с известной концентрацией исследуемого элемента, пробирка герметично закрывалась и ставилась на радиальный шейкер LOOPSTER digital или TRAYSTER digital. Данная установка представлена на рисунке 4.



Рисунок 4– Установка для определения статической ёмкости ионитов и ТВЭКСов

Ионит отделялся от маточного раствора на полимерном сите с ячейкой 0,3x0,3 мм. Расчёт статической обменной ёмкости, степени сорбции или десорбции проводили одновременно, как по разности концентраций S_c в растворе до и после эксперимента, так и по результатам десорбции. Разность результатов не превышала 5%. Во всех статических опытах использовался абсолютно сухие иониты в H^+ - форме.

Равновесную статическую обменную ёмкость абсолютно-сухого ионита по S_c (на элемент), рассчитанную по остаточному содержанию S_c в растворе, определили по формуле:

$$E_{COE} = \frac{(C_1 - C_2) \times V_p}{m_c} \quad (21)$$

где, C_1 - концентрация S_c в исходном растворе, г/дм³;

C_2 - концентрация S_c в растворе после сорбции, г/дм³;

V_p – объём раствора, взятый для испытаний, дм³;

m_c – масса навески абсолютно сухого ионита в (H^+ форме), г.

Коэффициент распределения скандия и тория рассчитывали по формуле:

$$K_d = (C_0 - C) / C \cdot V / m \quad (22)$$

где C_0 и C – концентрация элемента в исходном растворе и в маточнике сорбции соответственно, мг/дм³;

V – объем раствора, см³;

m – масса ионита, г.

Для изучения процесса в динамике, абсолютно сухой ионит/ТВЭКС в (H+форме) замачивался в дистиллированной воде, после чего помещался в пластиковые колонки диаметром 8 мм. Через слой ионита пропускали растворы до равенства концентраций на входе и на выходе из колонки. При контролируемой скорости протекания, раствор на выходе из колонки фракционно отбирали на анализ с использованием автоматического коллектора фракций. Скорость пропускания, как в процессе сорбции, так и в процессе десорбции задавалась с помощью перистальтического насоса. Объем ионита в динамических опытах – 5 см³.

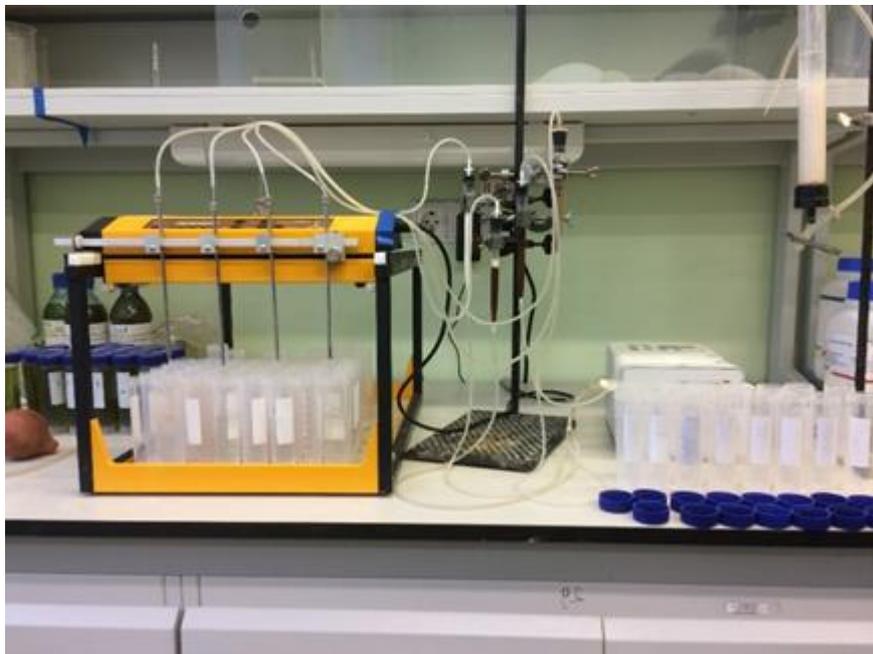


Рисунок 5 – Установка для определения динамической емкости ионитов и ТВЭКСов

Полную динамическую обменную ёмкость абсолютно-сухого ионита по S_c (на элемент), рассчитанную по результатам десорбции, определили по формуле:

$$E_{\text{ДОЕ}} = \frac{C \times V_p}{m_{\text{ионита}}} \quad (23)$$

где, C - концентрация S_c в десорбирующем растворе, мг/см³;

V_p – объём десорбирующего раствора, см³;

$m_{\text{ионита}}$ – масса ионита, г.

Рабочую динамическую обменную ёмкость, ёмкость до проскока в 10% от исходной концентрации скандия на сорбции, абсолютно-сухого ионита по Sc (на элемент), рассчитанную по результатам сорбции, определили по формуле:

$$E_{\text{РДОЕ}} = \frac{(C_0 - C_{\text{ср}}) \times V_p}{m_{\text{ионита}}} \quad (24)$$

где, C_0 - концентрация Sc в исходном растворе на сорбцию, мг/см³;

$C_{\text{ср}}$ – средняя концентрация Sc в маточном растворе, мг/см³;

V_p – объём пропущенного раствора, см³;

$m_{\text{ионита}}$ = масса ионита, г.

Изучение процесса конверсии фторидов проводили раствором гидроксида натрия, используя при этом фторид различный по составу и процентному содержанию скандия и железа, также варьировались следующие параметры: температура (t , °C), соотношение твердого и жидкого, Т:Ж, концентрация гидроксида натрия, а также время проведения процесса конверсии. Количественную оценку перевода фторида в гидроксид проводили путем растворения и дальнейшего анализа полученных растворов, а также с использованием рентгенофазового анализа. Конверсию проводили на установке, представленной на рисунке 6.

Растворы анализировали атомно – эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Optima 2100 фирмы Perkin Elmer, масс-спектрометрическим методом на спектрометре Elan 9000 или NexION 350X.

Твёрдые осадки анализировали волновым рентгенофлуоресцентным методом с использованием спектрометра ARL ADVANT’X 4200W (Termo Scientific, Швейцария).

Исследование образцов методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) производилось с помощью аналитического комплекса для исследования физических и химических свойств материалов Merlin (Carl Zeiss, Германия).



Рисунок 6 – Установка для проведения конверсии.

Для проведения элементного анализа методом РСМА использовался энергодисперсионный рентгеновский спектрометр X-Max^N 150 (Oxford Instrumets, Великобритания) с пространственным разрешением около 1 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ и спектральным разрешением 125 эВ на линии Mn K α . Получение, обработка и анализ полученных данных проводились с помощью программных пакетов SmartSEM (CarlZeiss, Германия), Aztec (Oxford, Великобритания)

ИК спектры были записаны на спектрометре Vertex-70 (Bruker).

Спектрометрические и радиометрические измерения всех образцов были выполнены на следующем оборудовании:

1. Гамма-бета-спектрометр МКС-АТ 1315 («Атомтех», Беларусь). Размер сцинтилляционного детектора 63х63 мм. Относительная погрешность измерений – 30 %.

2. Радиометр для измерения малых активностей УМФ-2000 с детектором 450 кв. мм («Доза», Россия). Площадь детектора 450 мм². Относительная погрешность измерений – 15 %

3. Альфа-спектрометр с полупроводниковым поверхностно-барьерным детектором Мультирад-АС (НТЦ «Амплитуда», Россия). Относительная погрешность измерений – 15 %

ГЛАВА 3 СОРБЦИЯ СКАНДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ПВ УРАНА

3.1 Характеристика объекта исследования

Рудное поле Далматовского месторождения размещается в западной части Западно-Сибирского ураноносного пояса на территории Пышминско-Уйского междуречья. Урановое оруденение Далматовского месторождения приурочено к верховьям одноименной палеодолины (Центральный и Западный участок) и впадающего в нее левого притока (Уксянский участок). Оно располагается в пределах развития средне-верхнеюрских, аллювиально-делювиальных отложений на глубинах от 360 до 510 метров от поверхности и контролируется областью выклинивания зоны окислительного эпигенеза. Около 30% запасов месторождения локализовано в так называемых «висячих» залежах, не имеющих площадных нижних водоупоров. При этом 73,5% запасов приурочено к относительно выдержанным по площади и в разрезе залежам.

Урановая минерализация типична для месторождений гидрогенного типа и представлена настураном и коффинитом, присутствующими примерно в равных количествах. Вторичные процессы сероводородного восстановления и экранирования рудной минерализации каолинитом, а также в целом высокая восстановленность руд объясняют их значительную упорность по отношению к разбавленным растворам серной кислоты и низкую скорость растворения и извлечения урана из руд. Рудовмещающие пески малокарбонатные, в основном состоят из кварца, полевые шпаты и слюды находятся в подчиненном количестве. Химический состав руд – силикатный (SiO_2 – 85%).

Рудные залежи имеют вид извилистых лент, повторяющих контур эпигенетических изменений. Ширина рудных залежей колеблется в пределах 50 – 400 метров, протяжённость от 1,5 до 4,0 километров, мощность рудовмещающих водоносных горизонтов 10 – 30 метров, мощность рудных тел 1,0 – 24 метров. Среднее содержание урана в руде – 0,039%.

Для рудных тел и залежей, расположенных в прибортовой части палеодолины и локализованных в объединённом водоносном горизонте основания продуктивной толщи, характерна форма срезанных роллов, в которых развито верхнее крыло и верхняя часть мешка, а нижняя часть мешка и нижнее крыло отсутствуют. В проницаемых осадках верхних частей разреза при детальном анализе выделяются рудные тела, представляющие собой усложненные роллы, с характерным для этого типа тел мешковыми и крыльевыми частями.

Месторождение Далматовское открыто в 1979 году партией №93 Зеленогорской экспедиции ПГГРУ Мингео СССР. В 1979-1984 гг. были выполнены поисково-оценочные работы, в 1982-1986 г.г. проведена предварительная разведка, в 1985-1992 гг – детальная разведка.

В 1984 году на Центральном участке Далматовского месторождения была проведена опытно-промышленная отработка способом скважинного подземного выщелачивания. В 1990 году работы были завершены.

В процессе опытно-промышленных работ в продуктивных растворах были выявлены повышенные концентрации скандия и редкоземельных элементов. Это потребовало доизучения месторождения с привлечением дополнительных объемов бурения в 1988-1992 гг.

За весь период изучения месторождения пробурено 2649 скважин всех типов объемом 1212,1 тыс. м, из них поисковых и разведочных 2533 (1160,9 тыс. м), в т.ч. в стадии предварительной разведки 1269 (604,3 тыс. м), детальной 730 (338,2 тыс.м), доразведки – 190 (86,0 тыс. м). Кроме опытно-промышленных работ в процессе разведки выполнено пять натуральных двухскваженных геотехнологических опытов и 2 полупромышленных многоскваженных опыта.

Постоянные разведочные кондиции по месторождению Далматовское были утверждены 17.02.1995 протоколом заседания Государственной комиссии по запасам Минприроды России №37-к.

Сырьевая база Далматовского месторождения по урану утверждена Протоколом заседания Государственной комиссии по запасам Минприроды России № 298 от 17 февраля 1995 года [132].

Также на баланс были поставлены запасы скандия, однако в 2006 году на основании рассмотрения в ГКЗ Роснедра подготовленных АО «Далур» «Технико-экономических расчетов целесообразности попутного извлечения скандия из продуктивных растворов ПВ Далматовского месторождения» и отчета Оценка возможности и экономической целесообразности получения товарного оксида скандия из продуктивных растворов ПВ Далматовского месторождения при современном уровне цен и объемов потребления данного элемента», запасы скандия были сняты с государственного учета [133].

В 2016 году, в связи с изменением экономической обстановки в мире и в стране, в частности, а также возросшем интересе к скандию, особенно к его сплавам с алюминием,

силами АО «Далур» был актуализирован ТЭР 2004 года. 30 сентября 2016 года протоколом № 4770-оп заседания ГКЗ Роснедра скандий был восстановлен на государственном балансе [134]

При проведении опытно-промышленной эксплуатации на Далматовском месторождении при сернокислотном выщелачивании были зафиксированы повышенные концентрации скандия и редкоземельных элементов в продуктивных растворах. В период с 1988 по 1992 годы выполнялась геолого-промышленная оценка скандиевого оруденения в проницаемых отложениях Далматовского месторождения с отбором дубликатов керновых проб. Содержание скандия по результатам нейтронно-активационных анализов (521 проба) колеблется в пробах водопроницаемых отложений от 2 до 10 г/т при средневзвешенном содержании 6,4 г/т. Скандий в урановых рудах Далматовского месторождения находится в рассеянном состоянии и не образует собственных минералов. Содержания скандия в рудах и рудовмещающих породах близки к кларковым для терригенно-осадочных пород. Его распределение в литологических разностях пород равномерное и не зависит от содержания урана и интенсивности эпигенетических изменений.

Учитывая тот факт, что АО «Далур» имеет действующую производственную площадку по добыче урана методом подземного скважинного выщелачивания, развитую инфраструктуру и большую заинтересованность в повышении эффективности и полноты отработки запасов полезных ископаемых из недр, а также глубины переработки своего сырья, в 2015 году проект «Скандий Далур» прошел одобрение в ГК «Росатом» – на Совете по развитию и глобализации, получено одобрение по финансированию проекта. По инициативе предприятия запасы скандия были поставлены на государственный учёт. Также проект поддержан Правительством Курганской области в соответствии с планами создания индустриального парка с использованием промышленного потенциала АО «Далур».

Горно-геологические условия эксплуатации Далматовского месторождения урана благоприятны для организации добычи методом скважинного подземного выщелачивания, в том числе и при попутном извлечении скандия:

- рудовмещающая толща расположена в обводнённых, водопроницаемых горизонтах с коэффициентами фильтрации более 1 м/сутки, ограниченных надрудными и подрудными водоупорами;

- воды рудовмещающего водоносного горизонта (средне-верхнеюрского) и вышезалегающего водоносного горизонта (мысовского) по своему составу непригодны для питьевого водоснабжения;

- природная изоляция рудовмещающего водоносного горизонта от вышезалегающих, без имеющихся в непосредственной близости зон разгрузки, определяет застойный режим подземных вод, что способствует сохранности руд от разрушения и переотложения и экологической безопасности эксплуатации подобных месторождений методом СПВ.

На баланс от 01.01.2017 были поставлены запасы скандия в количестве 228,3 тонн категории С2 со средним содержанием 6,3 г/т. В таблице 6 приведена блочная ведомость распределения скандия по месторождению.

Блочная ведомость запасов скандия и суммы редких земель категории С2 Далматовского месторождения. Объемный вес руды – 1,65 т/м³.

Таблица 6 - Блочная ведомость распределения скандия по месторождению

Номер блока	Рудная площадь урановых залежей, тыс. м ²	Скандий и редкие земли				
		Запасы проницаемой горнорудной массы, тыс. т	Среднее содержание, г/т		Запасы, т	
			Sc	Сумма РЗЭ	Sc	Сумма РЗЭ
1	2	3	4	5	6	7
Категория С ₁						
Центральный участок						
Залежь Западная						
I+II ¹ -1-С ₁	202	3585,4	6,6	110	23,7	394,4
II ¹ -1-С ₁	61	738,6	6,6	110	4,8	80,6
Итого по залежи	263	4324	6,6	110	28,5	475
Залежь Центральная						
II ¹ -1-С ₁	84	1646,7	6,6	110	10,9	181,1
II ¹ -2-С ₁	45	655	6,6	110	4,3	72
II ¹ -3-С ₁	62	863	6,6	110	5,7	94,9
II ¹ -5-С ₁	80	839,8	6,6	110	5,5	92,4
II ¹ -6-С ₁	21	193	6,6	110	1,3	21,2
II ¹ -4-С ₁	38	409,2	6,6	110	2,7	45
Итого по залежи	330	4606,7	6,6	110	30,4	506,6
Залежь Южная						
I+II ¹ -2-С ₁	224	3699,8	6,6	110	24,4	407,0
I+II ¹ -3-С ₁	62	861,3	6,6	110	5,7	94,7
I+II ¹ -4-С ₁	28	447,2	6,6	110	3,0	49,2
I+II ¹ -5-С ₁	147	1521,3	6,6	110	10,0	167,3

Продолжение таблицы 6

Номер блока	Рудная площадь урановых залежей, тыс. м ²	Скандий и редкие земли				
		Запасы проницаемой горнорудной массы, тыс. т	Среднее содержание, г/т		Запасы, т	
			Sc	Сумма РЗЭ	Sc	Сумма РЗЭ
Итого по залежи	461	6529,6	6,6	110	43,1	718,2
Залежь Восточная						
II ¹ -8-C ₁	169	2072,8	6,6	110	13,7	228
Итого по Центральному участку	1223	17532,7	6,6	110	115,7	1927,8
Уксянский участок						
Залежь Усть-Уксянская						
I-6-C ₁	34	452,1	5,5	106	2,5	47,9
I-8-C ₁	65	1091,7	5,5	106	6,0	115,7
I+II ¹ -9-C ₁	38	486,8	5,5	106	2,7	51,6
I-10а-C ₁	26	364,9	5,5	106	2,0	38,7
I-10б-C ₁	70	1714,3	5,5	106	9,4	181,7
I+II ¹ -11-C ₁	95	1882,6	5,5	106	10,4	199,6
I+II ¹ -12-C ₁	101	1150,0	5,5	106	6,3	121,9
II ¹ -10-C ₁	21	148,5	5,5	106	0,8	15,7
II ¹ -11-C ₁	86	963,6	5,5	106	5,3	102,1
III ¹ -2-C ₁	42	396,0	5,5	106	2,2	42,0
Итого по залежи	578	8650,0	5,5	106	47,6	916,9
Залежь Средне-Уксянская						
II ¹ -12-C ₁	42	371,2	6,3	101	2,3	37,5
II ¹ -13-C ₁	22	336,6	6,3	101	2,1	34,0
Итого по залежи	64	707,8	6,3	101	4,4	71,5
Залежь Нижне-Уксянская						
II ¹ -14-C ₁	116	1311,8	6,3	101	8,3	132,5
Итого по Уксянскому участку	758	10670,1	5,6	105	60,3	1120,9
Всего по категории С ₁	1981	28202,8	6,2	108	176,0	3048,7
Категория С ₂						
Центральный участок						
Залежь Западная						
II ¹ -1-C ₂	39	648,8	6,6	110	1,3	71,1
II ¹ -2-C ₂	71	657,1	6,6	110	4,3	72,3
Итого по залежи	110	1305,9	6,6	110	8,6	142,4
Залежь Центральная						
II ¹ -3-C ₂	17	173,2	6,6	110	1,1	19,1
II ¹ -7-C ₂	76	1085,7	6,6	110	7,2	119,4

Продолжение таблицы 6

Номер блока	Рудная площадь урановых залежей, тыс. м ²	Скандий и редкие земли				
		Запасы проницаемой горнорудной массы, тыс. т	Среднее содержание, г/т		Запасы, т	
			Sc	Сумма РЗЭ	Sc	Сумма РЗЭ
II ^{II} -3-C ₂	9	42,9	6,6	110	0,3	4,7
II ^{II} -4-C ₂	19	125,4	6,6	110	0,8	13,8
Итого по залежи	121	1427,2	6,6	110	9,4	157,0
Залежь Южная						
I+II ^I -2-C ₂	26	218,7	6,6	110	1,4	24,0
II ^I -4-C ₂	15	77,6	6,6	110	0,5	8,5
II ^{II} -7-C ₂	11	54,9	6,6	110	0,3	6,0
Итого по залежи	52	351,2	6,6	110	2,2	38,5
Залежь Восточная						
II ^I -5-C ₂	37	321,8	6,6	110	2,1	35,4
II ^{II} -5-C ₂	15	146,8	6,6	110	1,0	16,1
II ^{II} -8-C ₂	78	719,1	6,6	110	4,7	79,1
II ^{II} -9-C ₂	34	315,2	6,6	110	2,1	34,7
II ^{II} -10-C ₂	12	75,9	6,6	110	0,5	8,3
Итого по залежи	176	1578,8	6,6	110	10,4	173,6
Итого по Центральному участку	459	4663,1	6,6	110	30,6	512,5
Уксянский участок						
Залежь Усть-Уксянская						
II ^I -7-C ₂	16	259	5,5	106	1,4	27,4
II ^I -9-C ₂	20	113,9	5,5	106	0,6	12,1
II ^{II} -2-C ₂	49	288,8	5,5	106	1,6	30,6
Итого по залежи	85	661,7	5,5	106	3,6	70,1
Залежь Верхне-Уксянская						
I+II ^I -14-C ₂	80	808,5	6,3	101	5,1	81,7
Залежь Средне-Уксянская						
I+II ^I -13-C ₂	36	599,0	6,3	101	3,8	60,9
I+II ^I -14-C ₂	20	316,8	6,3	101	2,0	32,0
II ^I -11-C ₂	16	170,0	6,3	101	1,1	17,2
II ^I -12-C ₂	40	630,3	6,3	101	4,0	63,7
Итого по залежи	112	1716,1	6,3	101	10,9	173,4
Залежь Нижне-Уксянская						
II ^I -14-C ₂	18	90,8	6,3	101	0,6	9,2
II ^{II} -15-C ₂	32	237,0	6,3	101	1,5	23,9
Итого по залежи	50	327,8	6,3	101	2,1	33,1
Итого по Уксянскому участку	327	3514,1	6,1	102	21,7	358,3

Окончание таблицы 6

Номер блока	Рудная площадь урановых залежей, тыс. м ²	Скандий и редкие земли				
		Запасы проницаемой горнорудной массы, тыс. т	Среднее содержание, г/т		Запасы, т	
			Sc	Сумма РЗЭ	Sc	Сумма РЗЭ
Всего по категории С ₂	786	8177,2	6,4	107	52,3	870,8
Всего по месторождению С ₁ +С ₂	2767	36380,0	6,3	108	228,3	3919,5
в т. ч.						
по Центральному участку	1681	22195,8	6,6	110	146,3	2440,3
по Уксянскому участку	1085	14184,2	5,8	104	82,0	1479,2

Настоящая работа по извлечению скандия из маточных растворов подземного выщелачивания Далматовского месторождения предполагает использование растворов только Центральной, Южной и Восточной залежей Центрального участка, запасы скандия в этих залежах составляют 116,6 т при среднем содержании в руде 6,6 г/т [135]

В работе использованы возвратные растворы подземного выщелачивания урана АО «Далур», после сорбции урана, представляющие собой слабокислые растворы зелёного цвета. Распределение РЗЭ в образцах, отобранных в период с 2003 по 2015 годы, представлено в таблице 8. Так, рН образцов возвратных растворов имел величину 1,5 – 1,7 и практически не менялся. Все пробы подвергали длительному отстаиванию и осветлению декантацией. После этого проводили их химический анализ методами масс – спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Содержание основных компонентов приведено в таблице 7 [136].

Таблица 7 – Состав возвратных растворов, использовавшихся в экспериментах

Элемент	С, мг/л	Элемент	С, мг/л
Na	1587,6	Eu	0,3
Al	2217,7	Dy	1,3
Ca	444,4	Gd	1,1
Sc	0,81	Tb	0,2
Fe	1448,9	Ho	0,2
Y	5,3	Er	0,6
Mo	1,2	Tm	0,1

Продолжение таблицы 7

La	3,4	Yb	0,5
Ce	12,6	Lu	0,1
Pr	1,7	Th	1,9
Nd	9,9	U	0,5
Sm	1,4	Ti	2,3

Содержание РЗЭ в продуктивных растворах непостоянно и в период отработки залежей с 2003 по 2017 год менялось, таблица 8.

Таблица 8 – Содержание РЗЭ в продуктивных растворов, мг/дм³

Год	Sc	∑РЗЭ
2003	2,0	44,5
2005	1,8	32,6
2010	0,82	32,7
2015	0,81	40,1
2017	0,80	38,6

Точный анионный состав продуктивных растворов не устанавливался. Среднее содержание составляло:

- Сульфат-ион 10÷15 г/дм³;
- Хлор-ион 0,5÷1,2 г/дм³;
- Серная кислота 4÷5 (до10) г/дм³;
- Механические взвеси до 30 мг/дм³.

3.2 Расчет ионно-молекулярного состава технологических растворов ПВ урана

Так как основное внимание многокомпонентной модели было сосредоточено на образовании ионов в возвратном растворе ПВ при температуре близкой к окружающей и нормальном атмосферном давлении, в расчетах не учитывались параметры, зависящие от температуры и давления, хотя энтальпия, энтропия и теплоемкость были включены исходя из доступности данных в литературе. Следует отметить, что карбонаты не включены, т. к. раствор содержит высокую концентрацию серной кислоты. Аналогично, не включены в модель галогенидные комплексные соединения, хотя при необходимости их можно включить в будущие исследования.

Скандий, свойства которого схожи с РЗМ в водных растворах, находится в растворе только в трехвалентном состоянии и расположен между иттрием и алюминием. Хотя по химическим свойствам он похож на трехвалентный иттрий и лантаноиды, часто полагают, что свойства скандия ближе к Al^{3+} [137]. Скандий имеет большую склонность к гидролизу, чем алюминий, его гидролиз начинается при $pH \approx 2,5$ и число лигандов около 2,5. Образовавшийся гидроксид незначительно растворяется в избытке щелочи. Комплексные соединения скандия с фторидами или гидроксид-ионами очень устойчивы, если учесть отношение заряда иона к радиусу. Схожие свойства приписываются гидроксидам и сульфатным комплексам. Также сопутствующим элементом в растворах ПВ урана является торий, химические свойства которого очень близки к свойствам скандия.

Информация для расчетов была выбрана следующим образом. База данных, основанная на расширенной исправленной НКФ-модели [122], разработанная Шоком и др., была использована по возможности для гидроксидов и их комплексов. Информация для негидратированных форм ионов [138] и для гидроксидов, сульфатных и фосфатных комплексов взяты из работы [139], дополнены из базы SUPCRT98 которые используются для расчетов геотермального выщелачивания РЗЭ и скандия ($3,0 < pH < 7,2$) [140–142], для моноядерных гидроксокомплексов скандия взяты из работы [138], для многоядерных комплексов (справедливо лишь для концентрированных растворов) взяты из работы [122], растворимость $ScOОН$ использована из работы [124], для фосфатов редкоземельных металлов описаны в работе [117], для $ScPO_4$ использовали значения из работы [117].

Растворимости сульфатов приняты из [143], и приведенных в них ссылок, хотя предварительно полученные термодинамические величины растворимости очень зависят от оценочной активности. Термодинамические данные для тория использованы из [120].

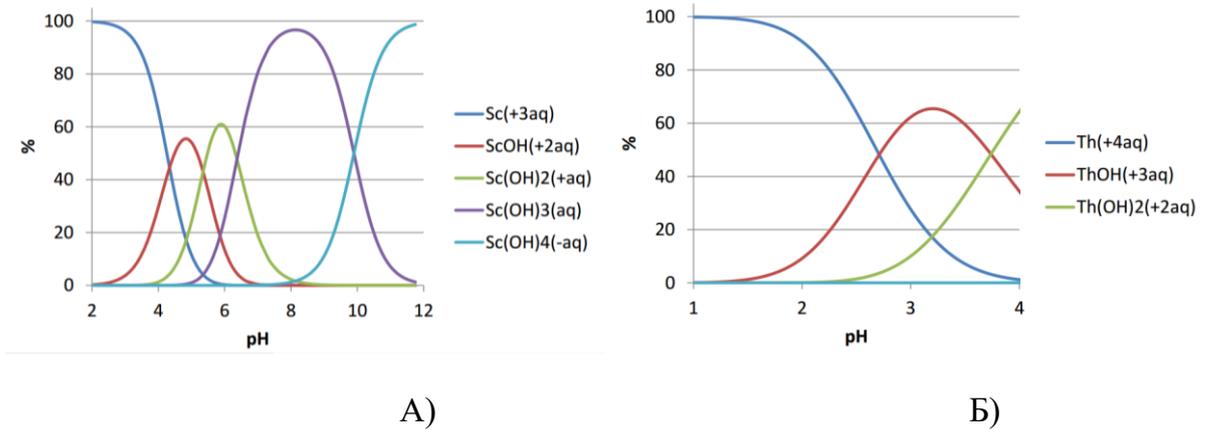


Рисунок 7 – Состояние гидрокомплексов в разбавленных растворах (А) – скандия (Б) – тория

На рисунке 7 приведен расчёт комплексообразования Sc и Th в разбавленных растворах. Графики, как правило, охватывают образование комплекса $\text{Me}(\text{OH})_4^-$ трехвалентного катиона металла. Данные показывают преобладание нейтрального комплекса для Sc, в диапазоне $\text{pH} = 8-10$. Нейтральные комплексы $\text{Sc}(\text{OH})_3$ преобладают при средних значениях pH (ниже $\text{pH} \sim 11$).

Ионное образование гидроксидов и их растворимость рассчитаны с предположением об отсутствии фонового электролита, непараметризованной модели Питцера и отсутствием комплексообразования с анионом кислоты.

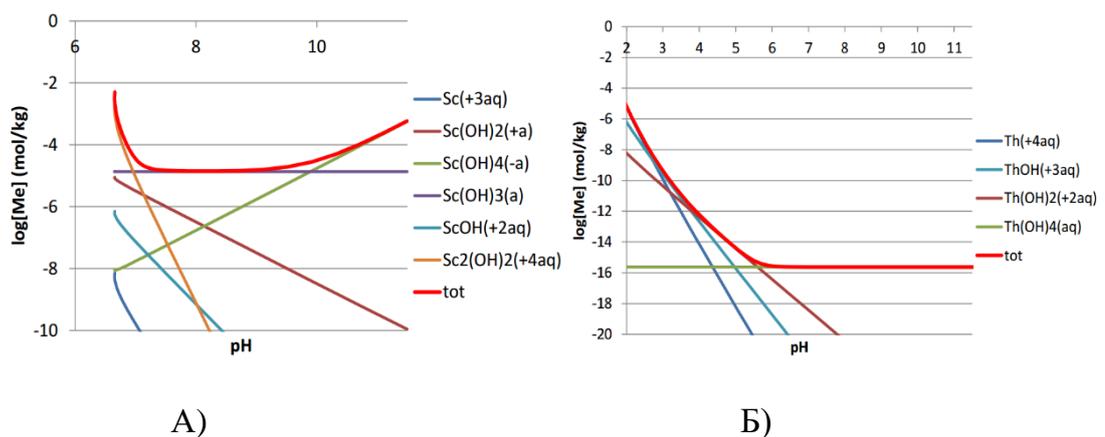


Рисунок 8 – Влияние pH растворов на растворимость гидроксидов и оксидов в присутствии соответствующих комплексов (А) – скандия (Б) – тория

На рисунке 8 изображены зависимости растворимости гидроксидов скандия и тория, при нулевой ионной силе (отсутствует фоновый электролит) и температуре 25°C .

Красная линия показывает отдельные концентрации ионов металлов в равновесии с осадком гидроксида, а широкая – полную растворимость.

Растворимость и осаждение в фосфатной и сульфатной системах

Для сравнения показана растворимость фосфата скандия в 10^{-5} М фосфатном растворе, по данным [124].

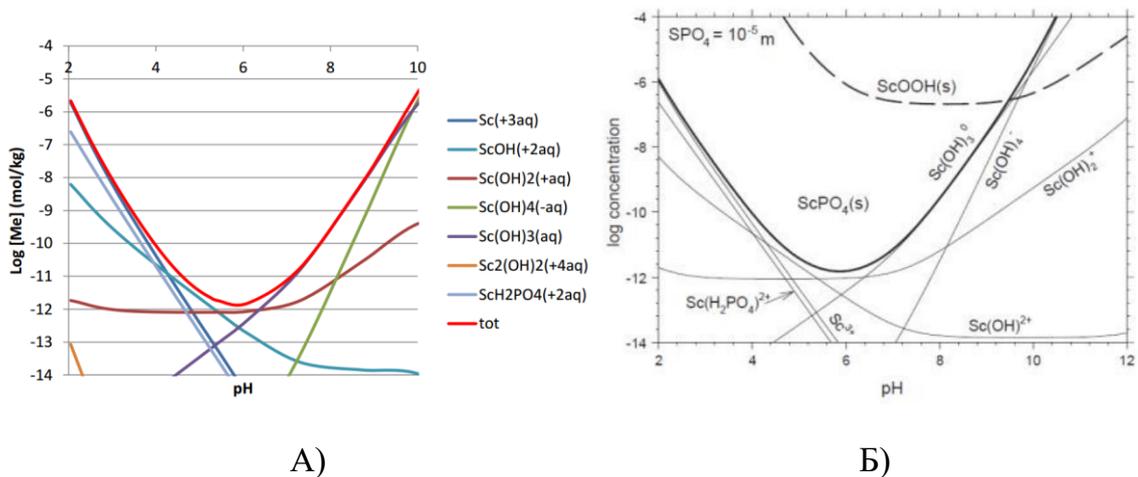


Рисунок 9 –Зависимость растворимости фосфата скандия от величины рН

А) -расчетные значения, Б) литературные данные

В многокомпонентную модель, помимо сульфатов, силикатов и фосфатов могут быть включены галогениды и карбонаты при соответствующих условиях. Таким образом, модель позволяет проводить расчеты комплексообразования в широких пределах рН и состава. Из большого количества литературных источников [138-142] были выбраны термодинамические оценки произведений растворимости и констант равновесия в различных условиях. Для скандия в качестве преобладающих ионов выбрана трехвалентная форма.

3.3 Сорбция скандия на ионитах с использованием технологических растворов

3.3.1 Исследование совместной сорбции скандия и тория на ионитах

Для извлечения и получения скандия требуемой чистоты приходится прибегать к технологиям, представляющим собой сложную совокупность гидрометаллургических процессов [17]. На сегодняшний день особое внимание уделяется извлечению скандия из сернокислых растворов подземного выщелачивания урана.

В этой главе рассмотрен ряд фосфорсодержащих ионитов различных классов для сорбционного извлечения скандия из сернокислых сред возвратных растворов ПВ урана.

Первоочередной задачей извлечения скандия, является его селективное извлечение и очистка от тория, так как даже небольшие количества тория будут содержать изотопы ^{230}Th и ^{234}Th , которые являются продуктами распада ^{238}U [144]. С целью выбора ионита для извлечения скандия из растворов ПВ урана определяли влияние тория на сорбцию скандия в статических условиях. Сорбцию вели из модельных растворов с концентрацией скандия $95,4 \text{ мг/дм}^3$, содержанием серной кислоты 5 г/дм^3 . Концентрацию тория варьировали в диапазоне $(26,19 - 184,19) \text{ мг/дм}^3$. Величину емкости ионитов рассчитывали по формуле (21). Коэффициент распределения скандия и тория рассчитывали по формуле (22). Сорбция скандия фосфорсодержащими ионитами в кислой среде проходит по катионообменному механизму: скандий сорбируется преимущественно в виде катионов $[\text{ScSO}_4]^+$ [145]. Также по катионообменному механизму осуществляется и извлечение тория [146].

На рисунке 10 приведены значения емкости сорбента по скандию и торию при различных концентрациях тория в исходном растворе [147]. Значения коэффициента распределения приведены в таблице 9.

Снижение емкости ионитов и коэффициента распределения Sc указывает на конкурирующее влияние тория во всем диапазоне концентраций. При этом снижение емкости по скандию амфолитов Tulsion CH 93 и Purolite S 950 минимально и составляет 35,8 % и 35,0% соответственно, для амфолита Lewatit TP 26,0 – 42,4 %. Для катионита Purolite D 5041 емкость скандия снижается на 56,7 %.

В растворах подземного выщелачивания урана отношение концентраций Sc и Th приблизительно равно 1:2. Поэтому, основным критерием выбора амфолита для извлечения скандия из реальных растворов в динамическом режиме, является емкость ионитов по скандию и коэффициент распределения Sc при концентрации тория $184,19 \text{ мг/дм}^3$. В данных условиях значение емкости максимально для амфолита Tulsion CH 93 и составляет $22,62 \text{ мг Sc/г}$ ионита (значение коэффициента распределения $493,14 \text{ см}^3/\text{г}$). Емкость по торию при этом составляет $33,95 \text{ мг Th/г}$ ионита (коэффициент распределения равен $309,98 \text{ см}^3/\text{г}$). Эта марка ионита выбрана для дальнейшего извлечения элементов из реальных растворов.

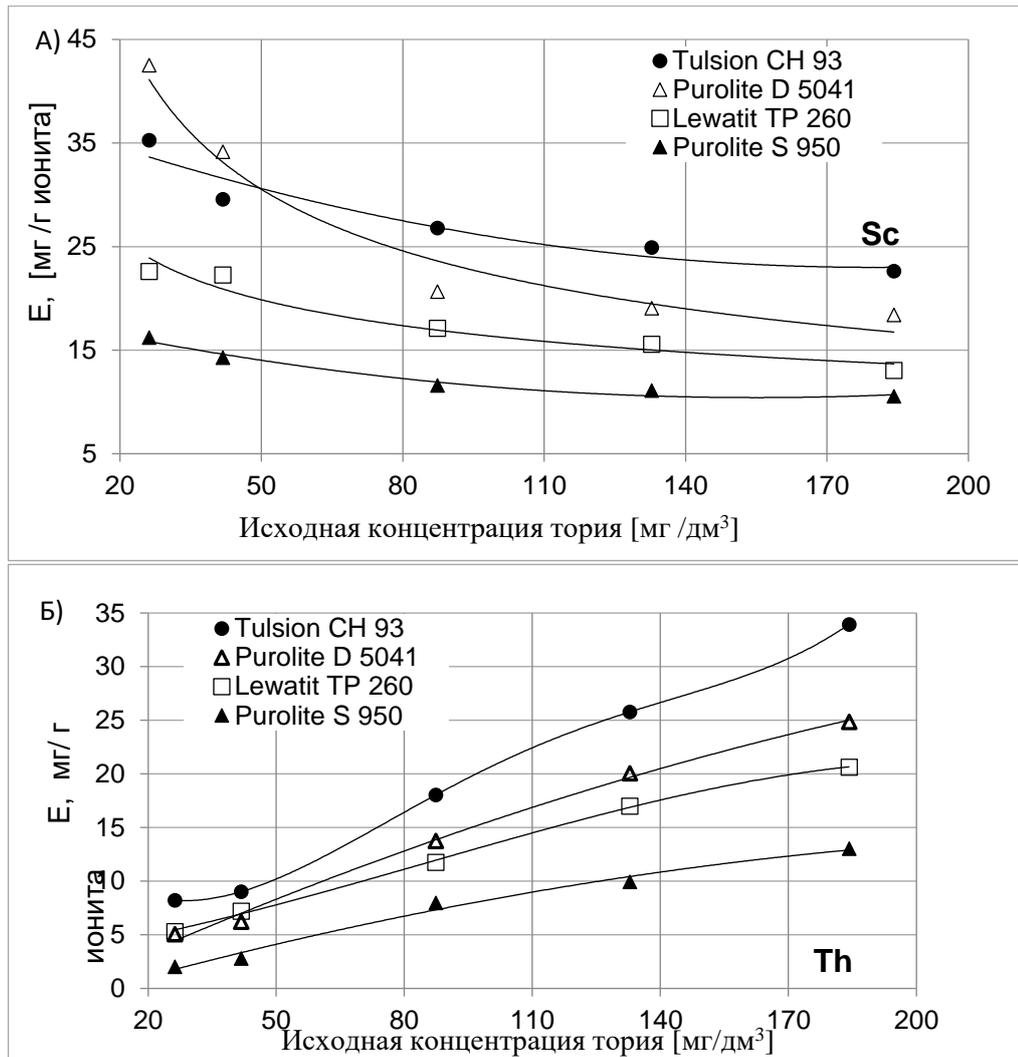


Рисунок 10 – Влияние концентрации тория на сорбционную емкость ионов скандия (А) и тория (Б)

Таблица 9 – Коэффициенты распределения скандия и тория

$C_0(\text{Th})$, мг/дм ³	Коэффициент распределения для ионов, см ³ /г							
	Tulsion Ch 93		Purolite D 5041		Purolite S 950		Lewatit TP 260	
	Sc	Th	Sc	Th	Sc	Th	Sc	Th
26,19	1168,68	774,58	2557,2	304,25	243,81	90,03	400,82	329,83
41,77	766,92	366,02	1137,76	207,11	210,62	76,58	424,85	257,02
87,33	600,63	339,38	366,10	224,62	157,44	110,45	242,58	180,63
132,80	505,00	307,20	319,85	211,79	148,47	87,15	235,37	168,92
184,18	493,14	309,98	296,50	181,11	136,67	81,72	254,18	164,82

Сорбционное извлечение скандия, тория и примесных элементов в динамическом режиме вели из возвратных сернокислых растворов подземного выщелачивания урана. Элементный состав исходного раствора приведен в таблице 7. На рисунке 11 изображены выходные кривые сорбции скандия, тория и основных примесей из

возвратного сернокислого раствора подземного выщелачивания урана на аминофосфоновом амфолите марки Tulsion CH 93.

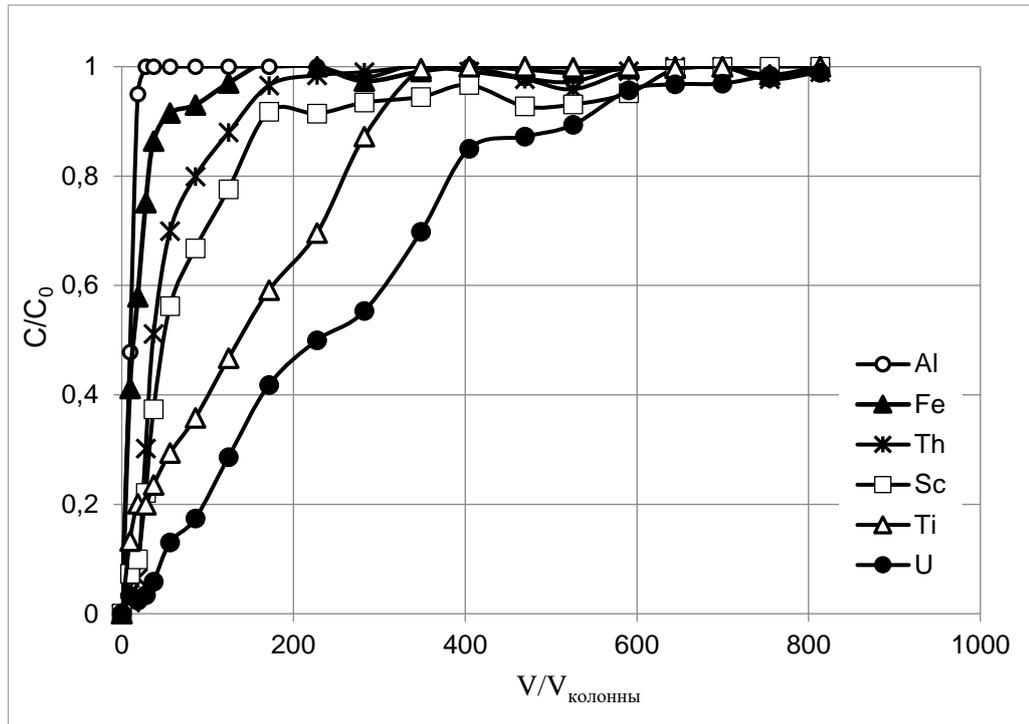


Рисунок 11 – Выходные кривые сорбции скандия, тория и примесей на амфолите Tulsion CH 93

Насыщение фазы ионита по скандию достигается при фильтрации через колонку 3497,5 см³ раствора ПВ, по торию – при фильтрации 3222,5 см³ раствора, что составляет 699,5 и 644,5 объемов сорбента соответственно. Значения полной динамической обменной емкости ионита Tulsion CH 93 по элементам приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Полная динамическая обменная емкость ионита Tulsion CH 93 по элементам

Элемент	Sc	Th	Al	Fe	Ti	U
ПДОЕ, мг/г ионита	0,28	0,58	7,41	3,21	1,38	0,38

Десорбция элементов из фазы насыщенного ионита

Для десорбции скандия с фосфорсодержащих ионитов используют растворы карбонатов щелочных металлов и аммония, растворы фтористоводородной кислоты и фторида аммония [17]. По эффективности извлечения скандия из фазы насыщенного ионита десорбенты располагаются в ряд: Na₂CO₃ > NaHCO₃ > (NH₄)₂CO₃ > NH₄F > H₂SO₄ > Na₂S₂O₃ > HCl > Na₂SO₄ [145]. В качестве десорбента в статическом режиме

использовали растворы щавелевой кислоты (150 г/дм^3), фтористоводородной кислоты (100 г/дм^3), карбоната натрия (180 г/дм^3). Десорбцию элементов из фазы насыщенного ионита в динамическом режиме вели раствором карбоната натрия с концентрацией 180 г/дм^3 . Скорость фильтрации десорбирующего раствора составила $25 \text{ см}^3/\text{ч}$. Осадок в объеме десорбата растворяли концентрированной азотной кислотой, отбирали пробы для количественного элементного анализа.

Оптимальная концентрация Na_2CO_3 была определена ранее в работе [148]. В таблице 11 приведены значения степени извлечения элементов из фазы насыщенного ионита при десорбции в статическом режиме различными десорбентами.

Таблица 11 – Степень десорбции элементов из фазы насыщенного ионита Tulsion CH 93 в статическом режиме (Т:Ж=1:5)

Десорбент	Степень десорбции, %					
	Sc	Th	Al	Fe	Ti	U
HNO_3 конц	55,49	10,96	9,15	75,01	3,95	56,02
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 150 г/дм^3	1,63	1,15	10,01	91,74	1,01	13,99
HF 100 г/дм^3	46,30	2,17	39,39	46,39	50,39	5,93
Na_2CO_3 180 г/дм^3	93,95	95,31	0,37	16,39	54,11	62,09

Наиболее эффективный десорбентом как для скандия, так и для тория является раствор Na_2CO_3 с концентрацией 180 г/дм^3 , что также подтверждается данными эксперимента по десорбции в динамическом режиме. На рисунке 12 изображены выходные кривые десорбции скандия и примесных элементов из фазы насыщенного ионита Tulsion CH 93. Значения степени десорбции раствором карбоната натрия приведены в таблице 12.

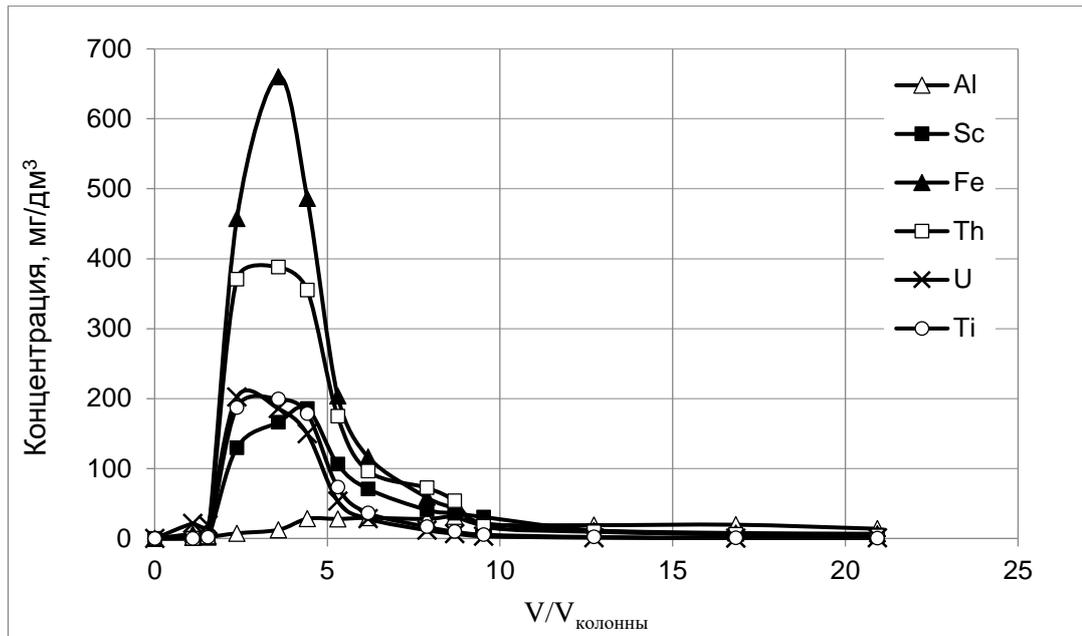


Рисунок 12 – Выходные кривые десорбции элементов раствором Na_2CO_3 (180 г/дм³) из фазы насыщенного ионита Tulsion CH 93

Таблица 12 – Степень десорбции элементов из фазы насыщенного ионита Tulsion CH 93 раствором Na_2CO_3 (180 г/дм³) в динамическом режиме

Элемент	Sc	Th	Al	Fe	Ti	U
Степень десорбции, %	94,14	98,85	21,25	28,01	18,69	64,12

Раствор карбоната натрия является эффективным десорбентом как для скандия, так и для тория. Основным недостатком метода является выпадение осадка в фазе раствора, поэтому целесообразно десорбцию проводить в статическом режиме. Низкая степень десорбции примесных компонентов (Fe, Al, Ti, U) требует разработки дополнительной технологии регенерации ионита. Присутствие значительного количества тория в десорбате обуславливает активность скандиевого концентрата. С целью снижения радиоактивного загрязнения рассмотрена возможность разделения скандия и тория на стадии десорбции.

Процесс вели в статическом режиме при соотношении фаз Т:Ж = 1:5. В качестве десорбирующего раствора использовали смеси $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$; $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$, а также $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{УАС}$. УАС представляет собой смесь карбоната и бикарбоната аммония в соотношении 30% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 70\% \text{NH}_4\text{HCO}_3$. Результаты эксперимента в статическом режиме приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Степень десорбции скандия и тория в статическом режиме смешанными растворами (соотношение Т:Ж = 1:5)

Состав десорбирующего раствора	Степень десорбции, %	
	Sc	Th
Na ₂ SO ₄ (50 г/дм ³) + Na ₂ CO ₃ (180 г/дм ³)	93,84	75,91
Na ₂ SO ₄ (50 г/дм ³) + Na ₂ CO ₃ (200 г/дм ³)	94,59	70,87
Na ₂ SO ₄ (75 г/дм ³) + Na ₂ CO ₃ (100 г/дм ³)	59,74	57,52
Na ₂ SO ₄ (75 г/дм ³) + Na ₂ CO ₃ (150 г/дм ³)	74,68	98,83
Na ₂ SO ₄ (75 г/дм ³) + Na ₂ CO ₃ (200 г/дм ³)	95,07	69,42
K ₂ SO ₄ (50 г/дм ³) + K ₂ CO ₃ (150 г/дм ³)	38,15	58,76
K ₂ SO ₄ (50 г/дм ³) + K ₂ CO ₃ (180 г/дм ³)	56,77	61,78
K ₂ SO ₄ (50 г/дм ³) + K ₂ CO ₃ (200 г/дм ³)	62,46	64,11
K ₂ SO ₄ (75 г/дм ³) + K ₂ CO ₃ (150 г/дм ³)	36,28	56,67
K ₂ SO ₄ (75 г/дм ³) + K ₂ CO ₃ (180 г/дм ³)	58,42	69,32
K ₂ SO ₄ (75 г/дм ³) + K ₂ CO ₃ (200 г/дм ³)	86,35	99,12
(NH ₄) ₂ SO ₄ (50 г/дм ³) + УАС (180 г/дм ³)	10,12	69,51
(NH ₄) ₂ SO ₄ (75 г/дм ³) + УАС (150 г/дм ³)	34,80	52,45
(NH ₄) ₂ SO ₄ (75 г/дм ³) + УАС (180 г/дм ³)	47,15	91,57

Из таблицы 13 видно, что максимальный эффект разделения скандия и тория достигается при использовании смешанного раствора (NH₄)₂SO₄ (50 г/дм³) + УАС (180 г/дм³). Высокий солевой фон, обусловленный присутствием сульфат-иона и ионов аммония, подавляет десорбцию скандия из фазы смолы. Торий при этом переходит в фазу десорбата за счет образования прочных комплексов состава [Th(CO₃)₄]⁴⁻ и [Th(CO₃)₅]⁶⁻ в избытке карбонат-иона [149]. В таблице 14 приведены результаты десорбции скандия и тория в статическом режиме раствором (NH₄)₂SO₄ (50 г/дм³) + УАС (180 г/дм³) при различном соотношении твердой и жидкой фаз.

Таблица 14 – Степень десорбции скандия и тория из фазы насыщенного ионита Tulsion СН 93 раствором (NH₄)₂SO₄ (50 г/дм³) + УАС (180 г/дм³) при различном соотношении Т:Ж

Соотношение твердой и жидкой фаз Т:Ж	Степень десорбции, %	
	Sc	Th
1:2,5	2,51	26,49
1:5	9,69	66,33
1:10	35,28	98,31
1:20	57,86	99,26

Как видно из представленных данных в таблице 14, максимальный эффект очистки скандия от тория достигается при соотношении Т:Ж=1:5. При меньшем соотношении фаз значительное количество тория остается в смоле. Увеличение Т:Ж способствует

практически полному извлечению тория из фазы ионита, но с другой стороны, потери скандия возрастают до 57,86 %.

Применение растворов щелочных металлов для разделения элементов не рекомендуется, так как степень десорбции скандия высока, и обусловлена, по-видимому, конкурентным влиянием ионов калия или натрия.

Использование смешанных растворов сульфата аммония и углеаммонийной соли позволяет практически на 70 % извлечь торий из фазы насыщенного ионита на стадии десорбции при незначительных потерях скандия. Это в дальнейшем приведет к снижению удельной активности скандиевого концентрата и позволит сократить число ступеней экстракции при его дезактивации [144].

Как видно из представленных данных, конкурирующее влияние тория приводит к подавлению сорбции скандия фосфорсодержащими сорбентами: емкость ионита по скандию и коэффициент распределения Sc снижаются по мере увеличения концентрации тория в исходном растворе. Максимальным значением емкости по скандию 22,62 мг/г ионита (коэффициент распределения Sc равен 493,14 см³/г) при содержании Th в исходном растворе 184,18 мг/см³ обладает аминофосфоновый амфолит Tulsion CH 93. На ионите данной марки вели дальнейшего извлечения скандия из растворов ПВ урана. Значение полной динамической обменной емкости Tulsion CH 93 по скандию и торью составило 0,27 мг/г ионита и 0,58 мг/г ионита соответственно.

Таким образом показана возможность использования смешанного раствора (NH₄)₂SO₄ (50 г/дм³) + УАС (180 г/дм³) для частичной отмывки скандия от тория на стадии десорбции и фазы насыщенного ионита. При реализации процесса в статическом режиме при фазовом соотношении Т:Ж = 1:5 степень десорбции тория составляет 69,51 %, потери скандия при этом на уровне 10%.

Известно, что полифункциональные иониты, содержащие фосфоновокислые и сульфоновокислые группы, обладают большой емкостью по скандию в сернокислых средах [150]. Этот тип катионита наиболее широко используется разными исследователями на предмет концентрирования скандия из различных сред [55; 151; 152]. В настоящей работе был использован один из таких ионитов Purolite S-957.

Структура матрицы ионита S-957 производителем не раскрывается. Известно, что ионит аналогичен разработкам, запатентованным компанией Eichrom Technologies, LLC.

Ниже представлена структурная формула коммерческого ионита компании Eichrom Technologies, LLC - Diphonix® Ion Exchange Resin (таблица 4).

Как правило, фосфорсодержащие иониты получают обработкой сополимера стирола и дивинилбензола трёххлористым фосфором с последующим омылением в присутствии окислителей [153; 154]. В результате неполного омыления или окисления групп могут образовываться различные эфиры, фосфорсодержащих кислот. Последующее сульфирование приводит к возможному образованию следующих функциональных групп:

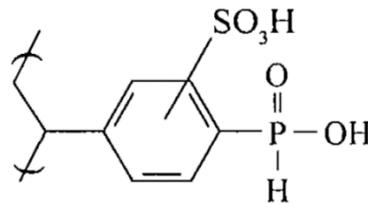


Рисунок 13 – Сульфированный остаток фосфиновой кислоты

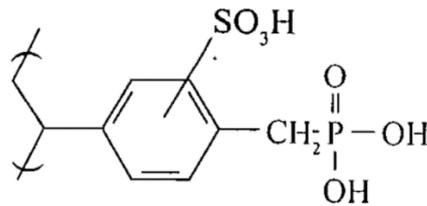


Рисунок 14 – Сульфированный остаток фосфоновой кислоты

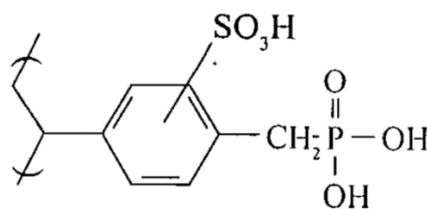


Рисунок 15 – Сульфированный остаток β-кетофосфоновой кислоты

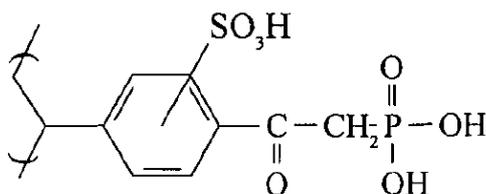


Рисунок 16 – Сульфированный остаток фосфоацетатной кислоты

На рисунке 17 представлены выходные кривые сорбции скандия на коммерческих фосфорсодержащих ионитах из растворов ПВ урана АО «Далур». Из них видно, что сорбция на S-957 идет значительно лучше, чем на амфолитах TP260, S950, CH-93 и ЭКО-10.

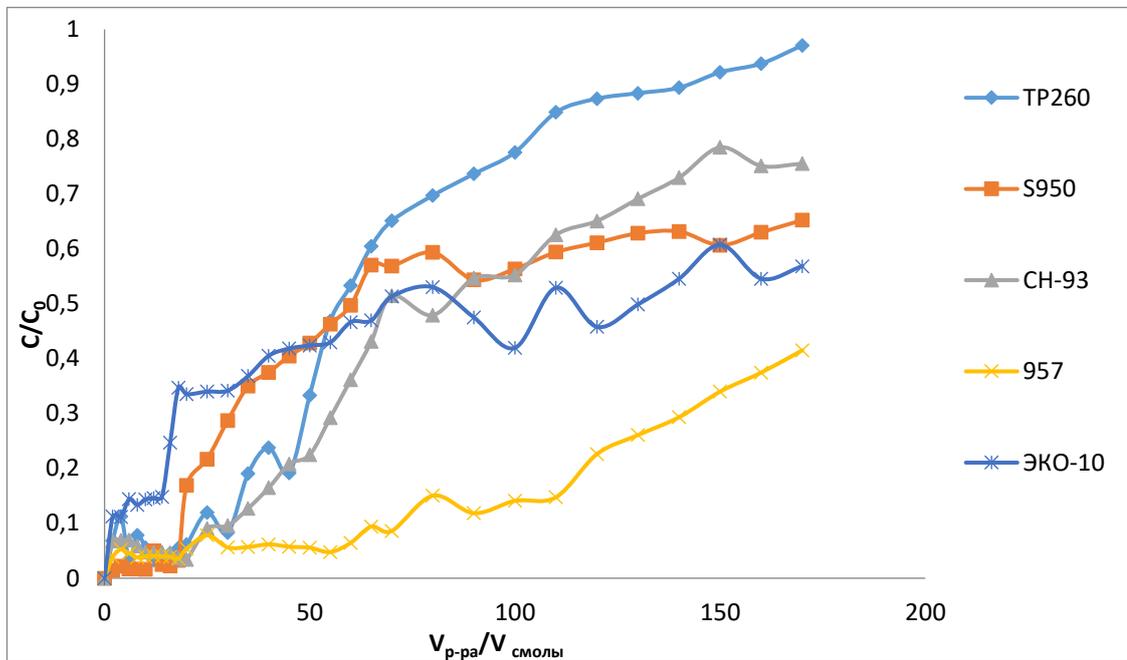


Рисунок 17 – Выходные кривые сорбции скандия из раствора ПВ урана на коммерческих ионитах

Анализ результатов совместной сорбции элементов на катионите S-957 показывает, что основной трудноотделимой примесью при дальнейшем получении концентратов скандия, как и прогнозировалось ранее, будет являться торий, рисунок 18. Выше было показано, что частичная отмывка тория на стадии регенерации смолы не позволяет количественно отделить торий от скандия.

Для отделения тория на этапе концентрирования, компанией Purolite был синтезирован опытный образец комплексобразующего сорбента Purolite AA-03, имеющий значительно меньшую емкость по торью в исследуемых условиях, рисунок 19. Структура матрицы ионита AA-03 производителем не раскрывается.

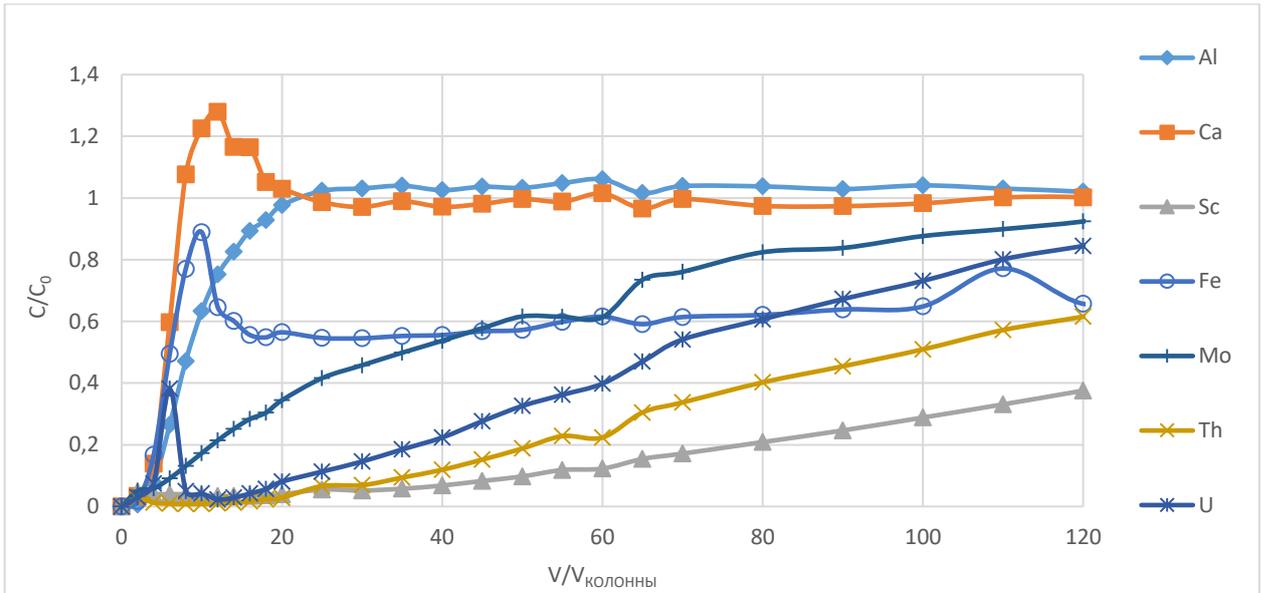


Рисунок 18 – Выходные кривые сорбции элементов из раствора ПВ урана на катионите S-957

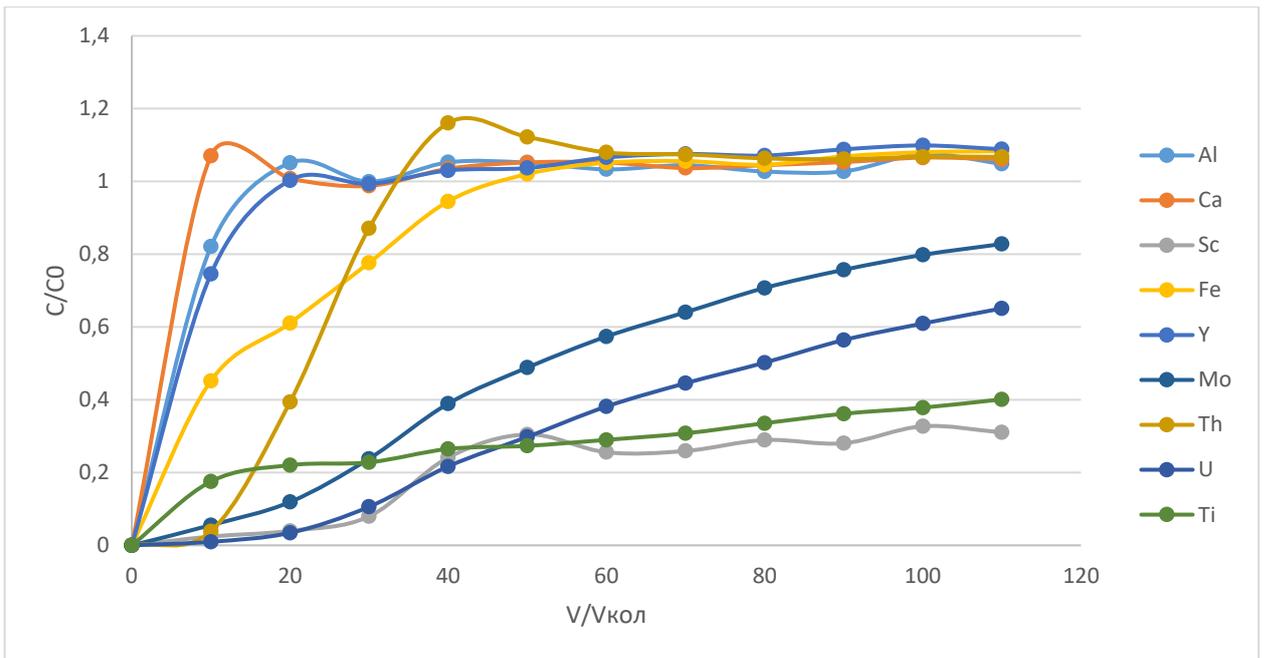


Рисунок 19 – Выходные кривые сорбции элементов из раствора ПВ урана на опытном сорбенте Purolite AA-03

Из выходной кривой сорбции (рисунок 19) видно, что прорыв по ионам тория начинается после пропуска уже 10 колонных объемов, в отличие от S-957, где прорыв по торию начинается с 20 объемов и продолжает сорбироваться в отличие от Purolite AA-03. Далее происходит его вытеснение из ионита.

Для определения полной обменной емкости наиболее перспективных ионитов: Purolite AA-03 и Purolite S-957 была проведена операция десорбции. Для этого насыщенный ионит массой 2 г контактировал с 20-ю см³ фтористоводородной кислоты с концентрацией 100 г/дм³, затем сорбенты были обработаны 20-ю см³ серной кислоты с концентрацией 300 г/дм³. Результаты исследований представлены в таблице 15.

Наиболее эффективным с точки зрения разделения скандия и тория является ионит Purolite AA-03. При этом емкость по скандию меньше, чем у S-957 и держится в пределах амфолитов СН-93, ТР260 и S950. S-957 в отношении макропримесей – железа и алюминия – обладает меньшей емкостью по сравнению с ионитом S-957. Данные, представленные в таблице 15 показывают, что на стадии сорбционного концентрирования скандия количественно отделиться от радиоактивных элементов не представляется возможным особенно это относится к иониту S-957. Несмотря на высокие коэффициенты разделения скандия от железа и алюминия, в насыщенной смоле концентрация этих элементов остается очень высокой и превышает содержание скандия в 50-100 раз.

Таблица 15 – Сорбционные характеристики ионитов S-957 и Purolite AA-03

Элемент	Емкость мг/г	
	S-957	AA-03
Al	26,43	10,14
Ca	4,50	0,27
Sc	0,65	0,37
Fe	60,67	15,47
Y	0,11	0,02
Mo	0,39	0,14
Th	1,09	0,14
U	0,43	0,44

На рисунке 20 представлены ИК спектры ионитов S-957 и Purolite AA-03 в Н⁺ форме. К колебаниям групп Р-ОН относят полосы поглощения [155] 940-899 см⁻¹, полосы поглощения в области 1080 и 1180 см⁻¹ относят к функциональным группам О-Р-О и Р=О соответственно. Сульфогруппам связанным с бензольным кольцом относят полосы поглощения 625 и 570 см⁻¹.

Из спектров ионитов Purolite S-957 и AA-03 видно, что в их спектрах присутствуют полосы поглощения в области 625 и 570 см⁻¹, в отличии от S-950, в состав которой не входят сульфогруппы. Но данные полосы у ионита S-957 выражены более четко, чем у

AA-03, из чего можно сделать вывод что в структуру ионита AA-03 входят сульфогруппы, но в меньшем количестве, а основной функциональной группировкой являются фосфорсодержащие группы.

Как видно по ИК спектрам ионита S-957 в H^+ и Sc^{3+} формах, на рисунках 20 и 21, происходит исчезновение полосы в области 940 см^{-1} . Это связано с искажением асимметричных деформационных колебаний группы P -ОН, что свидетельствует о сорбции скандия на данной смоле по смешанному механизму с образованием ионных и координационных связей.

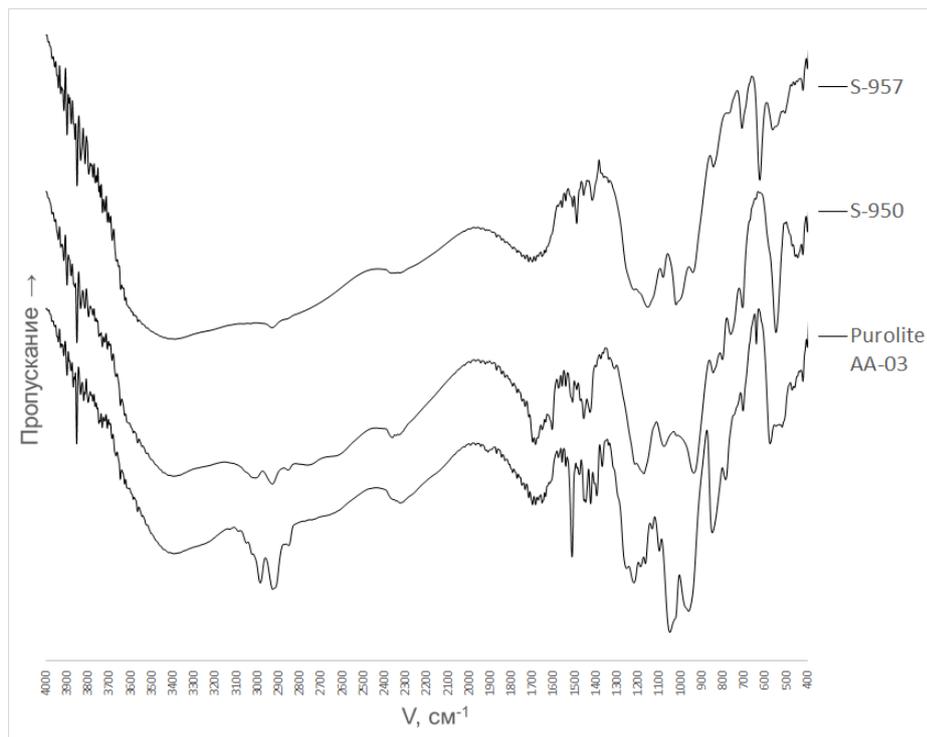


Рисунок 20 – ИК спектры ионитов Purolite S-957, S-950 и AA-03 в форме H^+

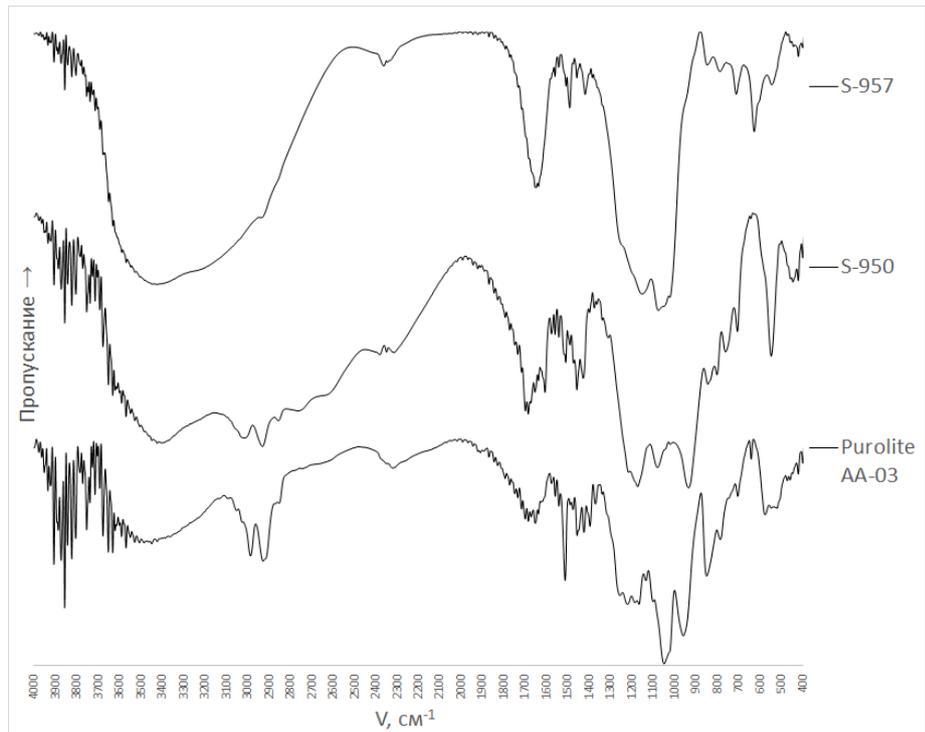


Рисунок 21 – ИК спектры ионитов Purolite S-957, S-950 и AA-03 в форме Sc^{3+}

Изменений в ИК спектрах ионитов Purolite S-950 и AA-03 в формах H^+ и Sc^{3+} , на рисунках 20 и 21 не наблюдается, что свидетельствует о сорбции скандия по катионообменному механизму.

3.3.2 Исследование сорбции скандия на ТВЭКСах

Экстракционный метод широко используется в технологии РЗЭ и скандия, а экстракция преимущественно проводится из хлоридных и нитратных растворов. Однако, в ряде производств образуются значительные количества сульфатных растворов, которые содержат скандий и другие ценные компоненты. Трудности переработки таких растворов связаны с сильным комплексообразованием скандия с сульфат-ионом [156]. Известно, что в зависимости от состава среды скандий образует как катионные, так и анионные сульфатные комплексы [157]. Наиболее эффективными экстрагентами для РЗЭ являются алкилсодержащие кислоты фосфора.

В литературе описаны многочисленные примеры весьма эффективного применения алкилсодержащих кислот фосфора для экстракционного извлечения скандия из мультикомпонентных растворов [156].

Как уже отмечалось, в настоящее время в гидрометаллургии наметилась устойчивая тенденция замены технологий жидкостной экстракции более прогрессивными экстракционно-хроматографическими технологиями, для реализации которых необходимо располагать экстракционно-хроматографическими материалами (сорбентами).

Среди многообразия сорбентов наибольший интерес, прежде всего благодаря своей доступности, представляют комплексообразующие сорбенты, в которых в качестве неподвижной фазы используются эффективные комплексообразующие органические соединения, введённые в состав сорбента в процессе полимеризации – ТВЭКСы [157].

В таблице 16 приведено сравнение известных коммерчески доступных ТВЭКСов на предмет извлечения скандия из сернокислых растворов ПВ урана. Из представленных данных видно, что наибольшей ёмкостью среди ТВЭКСов обладает сорбент на основе Д2ЭГФК – Lewatit VP OC -1026.

Таблица 16 –Ёмкость ТВЭКСов по скандию по результатам исследований в статическом режиме соотношение ТВЭКС:раствор = 1:5000

ТВЭКС	ТР-923	VP OC -1026	ТР-272	ТР-ТБФ
Активный компонент (Экстрагент)	Смесь триалкилфосфин оксидов	Д2ЭГФК	Бис (2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота	Трибутилфосфат
Элемент	Ёмкость, мг/г			
Sc	2,94	4,05	2,44	2,22

Исследования по сорбции скандия из раствора ПВ урана проводили в динамическом режиме. Скорость пропускания раствора 50 см³/ч. Объем смолы 10 см³. Из таблицы 17 и рисунка 22 следует, что ТВЭКС Lewatit VP OC -1026 обладает большой ёмкостью по скандию в условиях эксперимента. Насыщение наступает после пропускания не менее 6 тысяч удельных объёмов раствора ПВ урана. Сорбция тория незначительна. Более того торий вытесняется из фазы ТВЭКСа. Основной мешающей примесью будут являться ионы железа, которые не мешают дальнейшей очистке скандия.

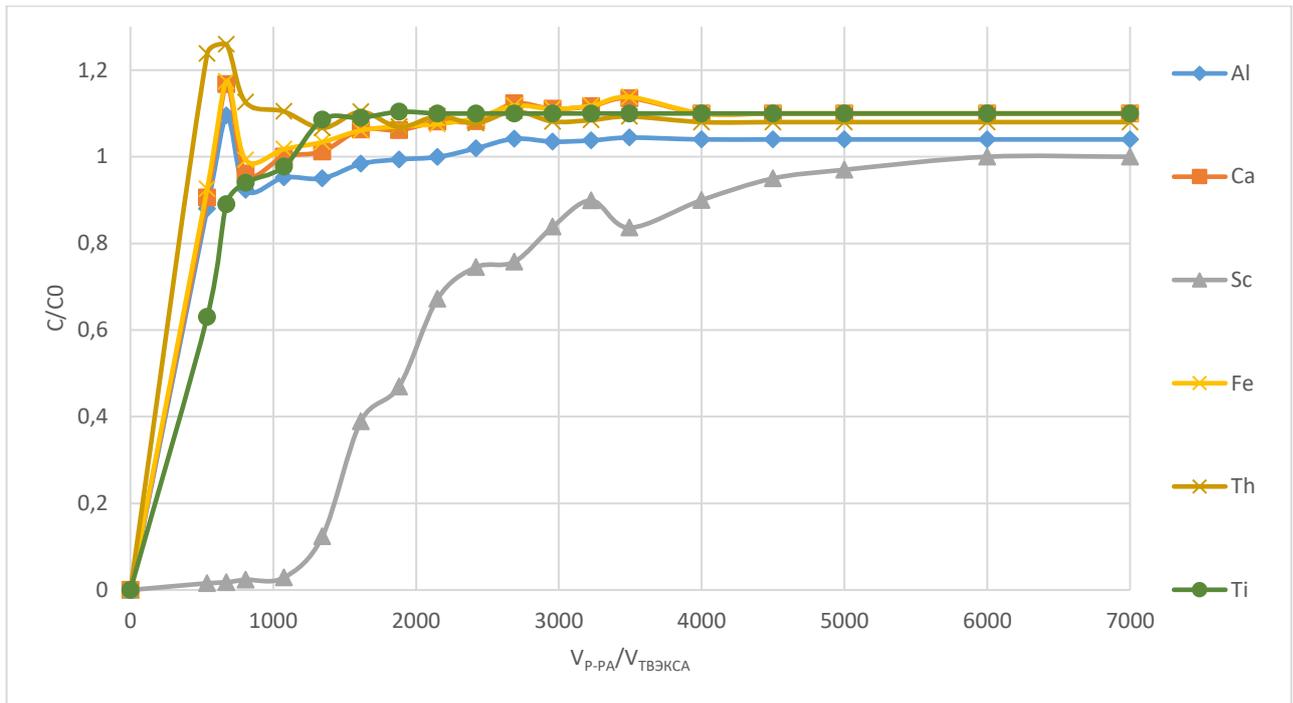


Рисунок 22 – Выходные кривые сорбции элементов на ТВЭКСе VP ОС – 1026 из растворов ПВ урана

Таблица 17 – Результаты анализа насыщенного ТВЭКСа VP ОС - 1026 на содержание основных компонентов

Элемент	Na	Al	Ca	Sc	Ti	Fe	Th	U
Емкость, мг/г	0,59	0,69	0,22	3,95	2,29	17,40	0,05	0,29

Несмотря на хорошие динамические и статические испытания ТВЭКСа VP ОС – 1026, у него остается ряд недостатков, которые не позволили его использовать в крупномасштабных испытаниях, а именно:

1. Коммерческая недоступность, в условиях современной геополитической обстановки очень сложно заключить договор на крупную поставку VP ОС – 1026 в связи с тем, что скандий является стратегически важным металлом.

2. Размер гранул VP ОС – 1026 находится в диапазоне 0,3-1,25 мм, для лабораторных исследований не составляет труда рассеять до получения нужной фракции, но для крупномасштабных опытов это приводит к удорожанию VP ОС – 1026 в разы, так как большая часть, примерно 60-70 % — это мелкая фракция размером 0,3-0,6 мм, которую не технологично использовать в колоннах объемом более 5 м³.

3. Неудовлетворительная кинетика сорбции скандия.

В связи с этим было принято решение синтезировать ТВЭКС совместно с АО «Аксион-Редкие и Драгоценные Металлы», не уступающим по сорбционным характеристикам Lewatit VP OC – 1026. Результатом данной работы стал совместный патент [158] УрФУ, АО «Далур» и АО «Аксион-Редкие и Драгоценные Металлы», на основе которого был синтезирован ряд ТВЭКСов с различными свойствами. Помимо ценовых характеристик и фракционного состава, были поставлены следующие задачи:

- 1 Увеличение емкости ТВЭКСа по скандию
- 2 Улучшение динамической обменной емкости и кинетики сорбции.

В таблице 18 представлен список ТВЭКСов исследованных в данной работе. В процессе синтеза варьировалось сразу несколько параметров, а именно:

- 1 Состав экстрагента.
- 2 Содержание экстрагента в ТВЭКСе

Таблица 18 – Состав синтезированных ТВЭКСов в лаборатории АО «Аксион-Редкие и Драгоценные Металлы»

№ п/п	Название сорбента	Состав экстрагента	Содержание экстрагента в ТВЭКСе
1	Axion 2	Д2ЭГФК	40 %
2	Axion 2.3	Д2ЭГФК технический	40 %
3	Axion 22	Д2ЭГФК, ТОФО, ТБФ	50%
4	Axion 23	Д2ЭГФК, ТОФО, ТБФ	40%
5	Axion 30	Д2ЭГФК, ТБФ	40%
6	Axion 32	Д2ЭГФК, ТОФО	40 %
7	Axion 39	Суанех 272	50%
8	Axion 40	Р 507	50%
9	Axion 41	Суанех 572	50%

Для определения ионообменных свойств, синтезированных ТВЭКСов, первоначально были поставлены опыты по определению СОЕ, расчет проводили по формуле (21). В качестве исходного раствора на сорбцию использовали модельный раствор с концентрацией скандия 1 г/дм^3 и концентрацией серной кислоты 5 г/дм^3 , соотношение раствор:ионит составляло 100:1. Данные СОЕ представлены в таблице 19. Из данных СОЕ по скандию видно, что на емкость очень сильно влияет стадия отгонки растворителя, которая проводилась следующим образом: при атмосферном давлении и нагревании реакционной смеси с гранулами ТВЭКСа до $99-100^\circ\text{C}$, для конденсации и отвода паров используя нисходящий холодильник.

Таблица 19 – Статическая обменная емкость скандия на ТВЭКСах при сорбции из модельных растворов

№п/п	Название ТВЭКСа	СОЕ Sc, мг/г
1	Axion 2	6,6
2	Axion 2.3	8,6
3	Axion 22	20,4
4	Axion 23	18,8
5	Axion 30	8,9
6	Axion 32	18,0
7	Axion 39	14,4
8	Axion 40	16,6
9	Axion 41	17,3
10	Levatit VP OC 1026	15,0

Из полученных данных, представленных в таблице 19 хорошо видно, что удалось увеличить емкость ТВЭКСа за счет увеличения массового содержания основного компонента, массовая доля экстрагента в Lewatit VP OC – 1026 не превышает 35-40%, в синтезированных образцах Axion содержание экстрагента достигает 50%. В образцах Axion 22 и Axion 23 СОЕ составляет 20,4, и 18,8 мг/г соответственно, при этих же условиях Lewatit VP OC – 1026 имеет СОЕ 15,0 мг/г.

В следующей серии опытов определялась динамическая обменная емкость по скандию на ТВЭКСах, с использованием реальных растворов подземного выщелачивания урана. Состав раствора представлен в таблице 7. Все опыты были поставлены в одинаковых условиях, объем ТВЭКСа 5 мл, соотношение высоты к диаметру $h/d=10$, размер гранул 0,3-0,6 мм, скорость пропускания составляла 5 удельных объемов в час. Полученные данные представлены на рисунках 23 - 31

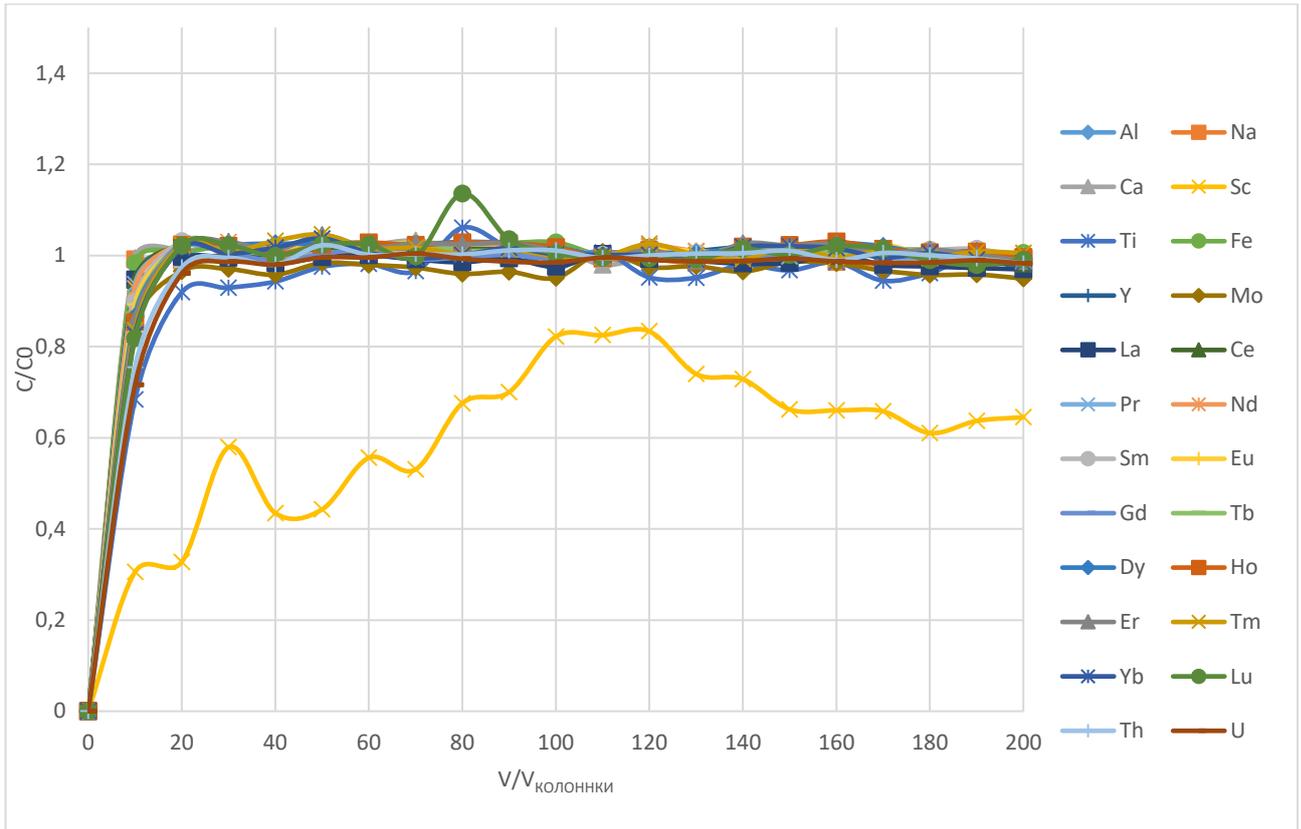


Рисунок 23 – Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из ВР на ТВЭКСе Axion 2

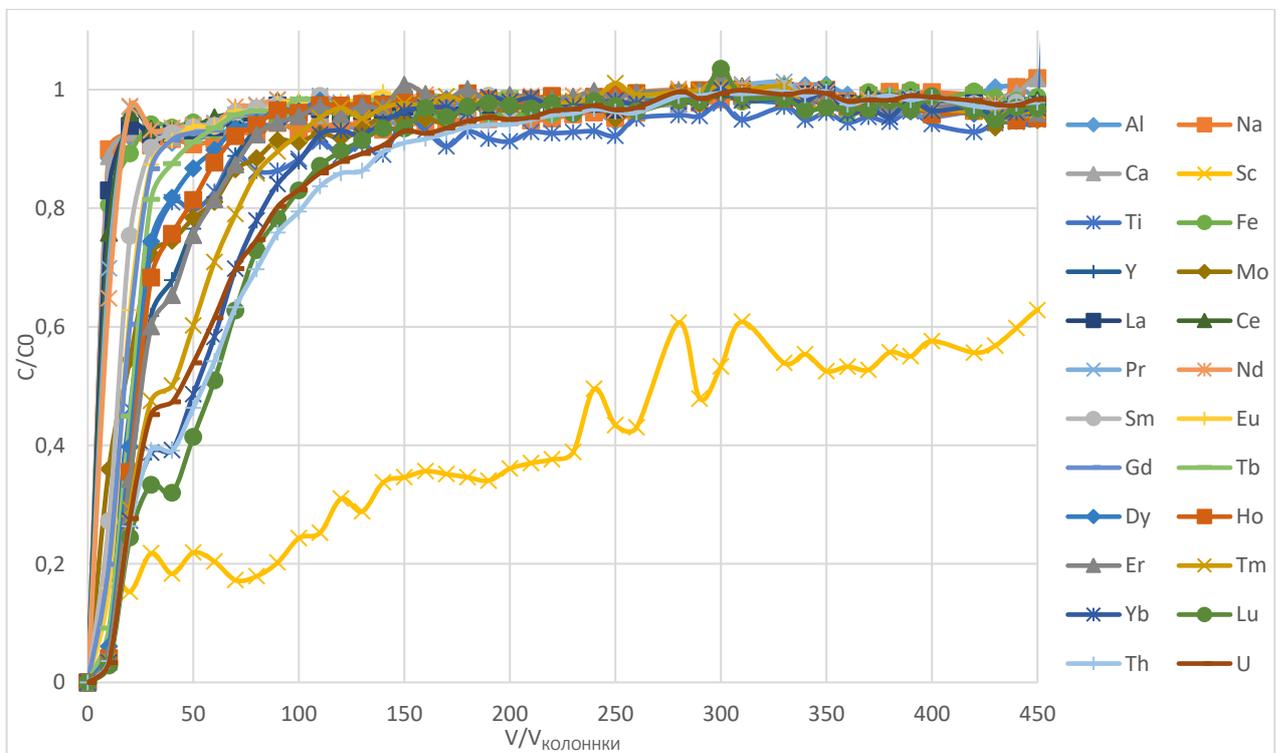


Рисунок 24 – Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из ВР на ТВЭКСе Axion 2.3

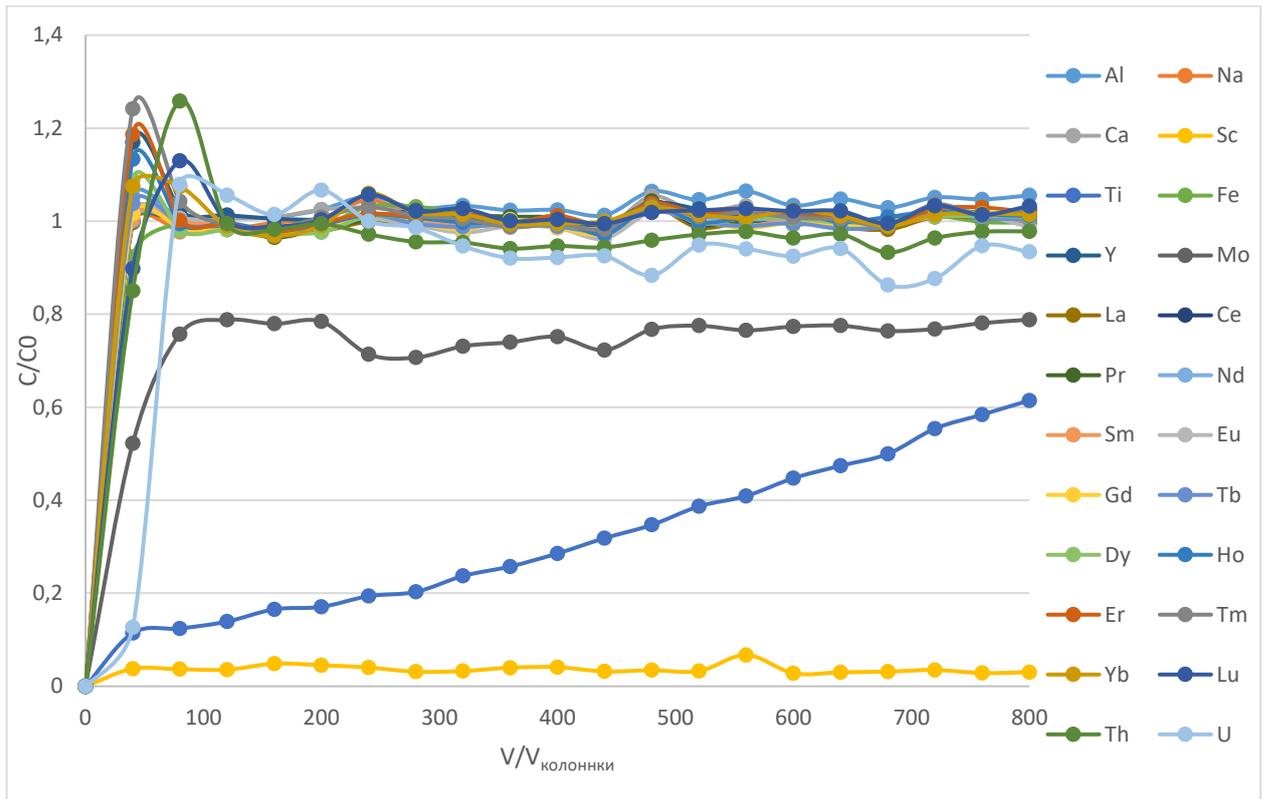


Рисунок 25 – Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из ВР на ТВЭКС Axion 22

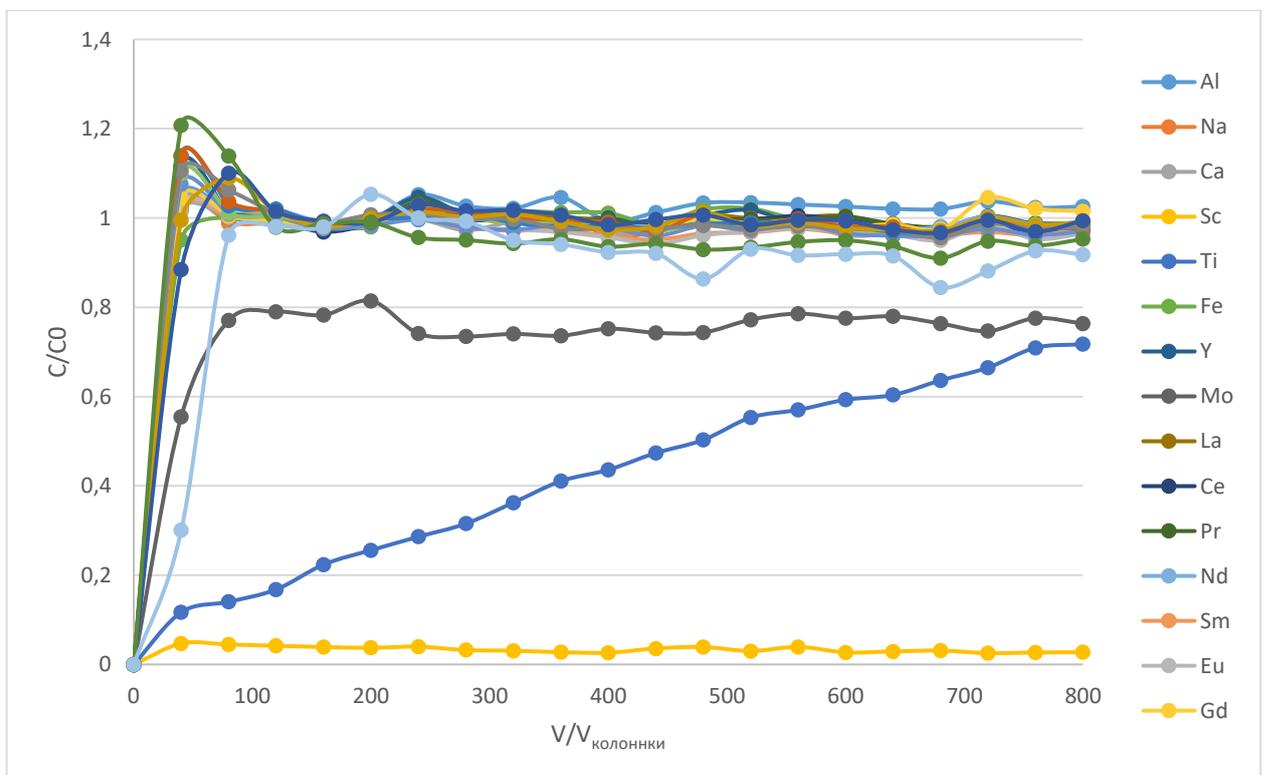


Рисунок 26 – Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из ВР на ТВЭКС Axion 23

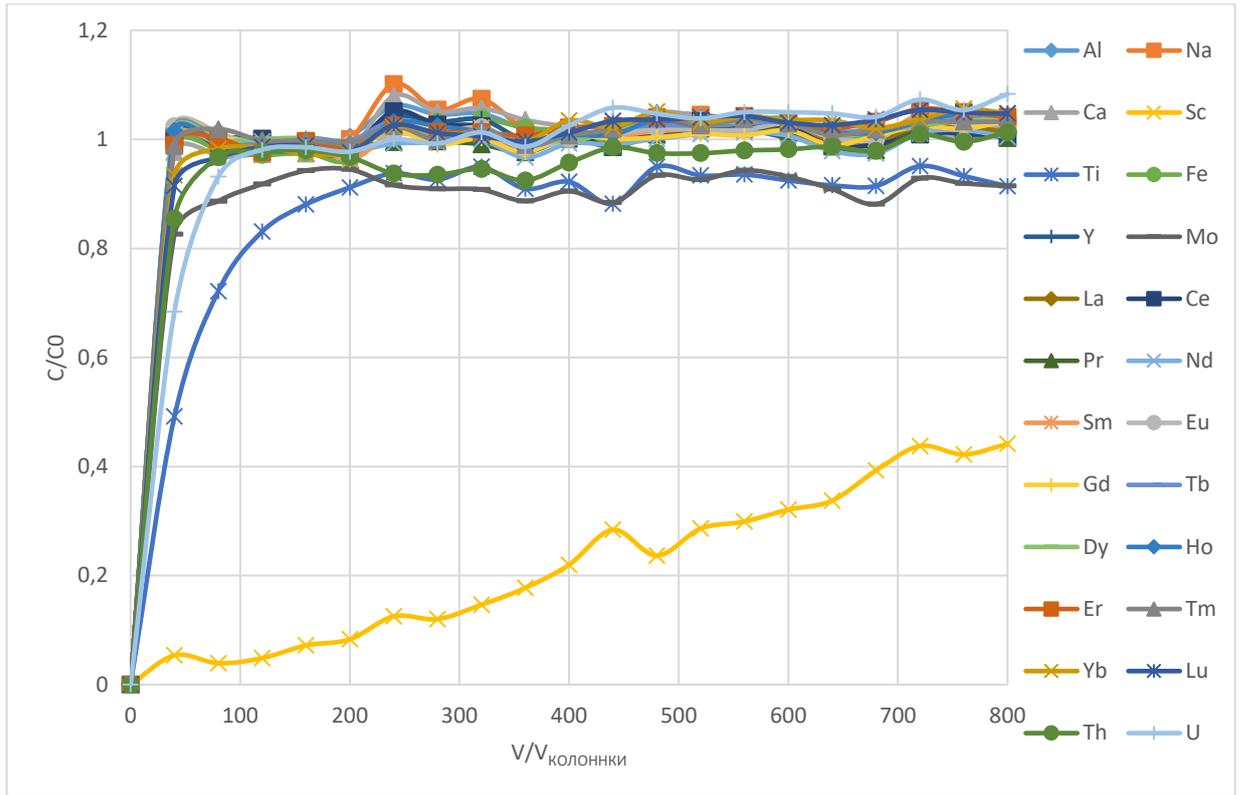


Рисунок 27 – Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из ВР на ТВЭКС Axion 30

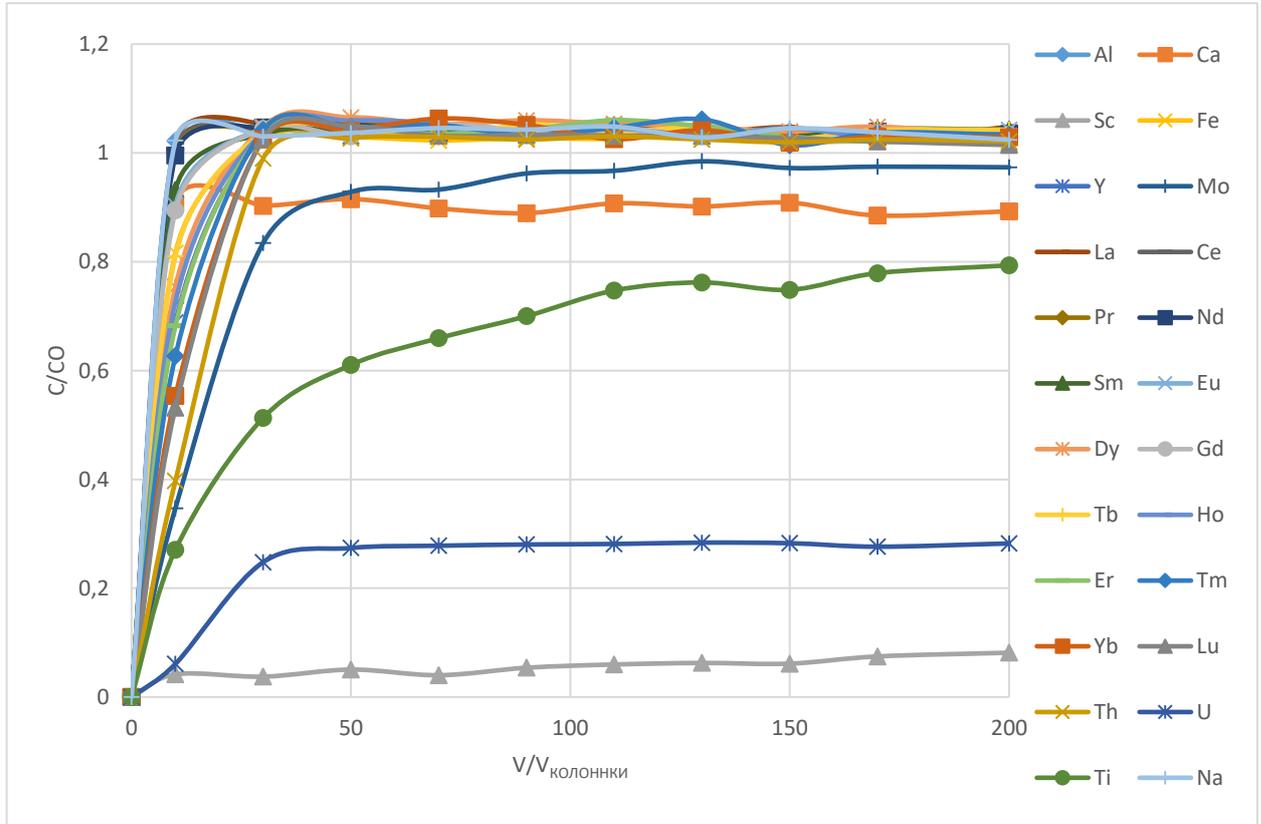


Рисунок 28 – Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из ВР на ТВЭКС Axion 32

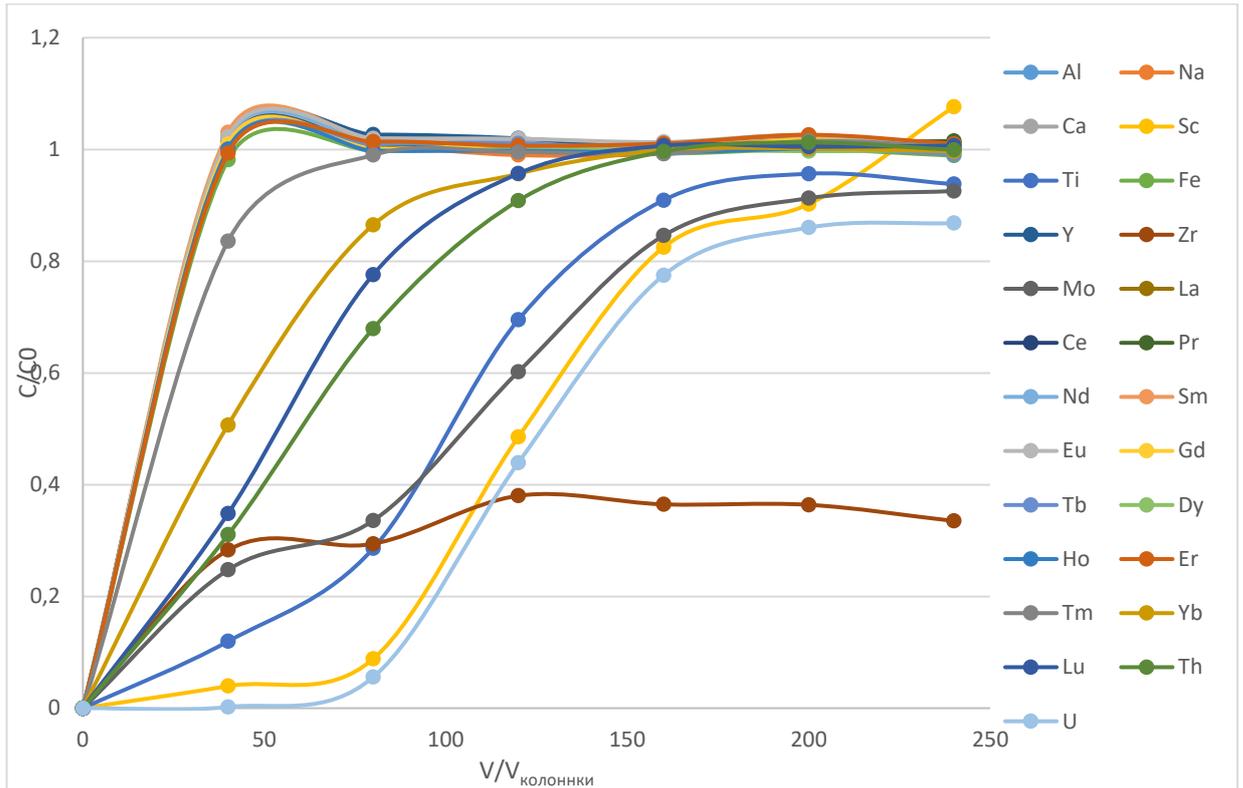


Рисунок 29 – Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из ВР на ТВЭКС Axion 39

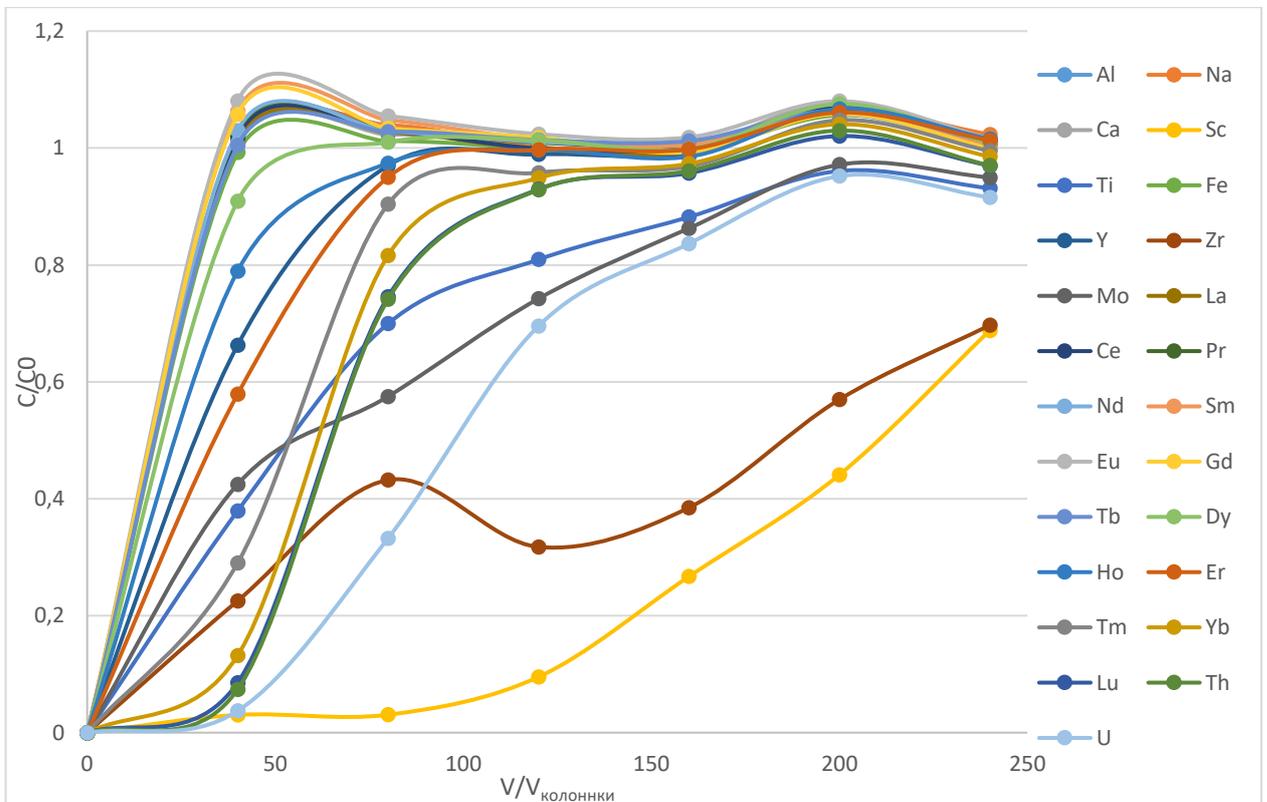


Рисунок 30 – Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из ВР на ТВЭКС Axion 40

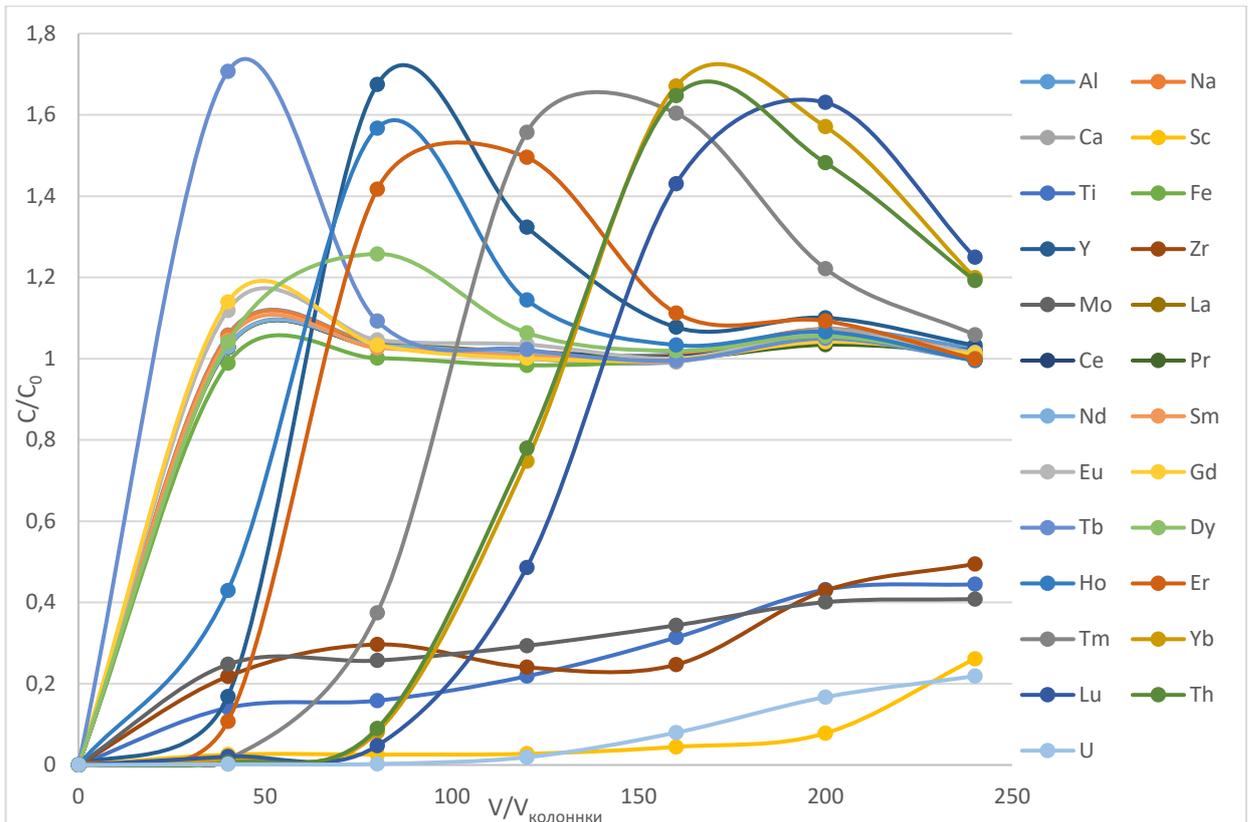


Рисунок 31 – Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из ВР на ТВЭКС Axion 41

Из представленных данных на рисунках 23- 31 видно, что первая серия синтезированных ТВЭКСов, а именно Axion 22-Axion 23, имеет низкую динамическую обменную емкость (23), которая не превышала 0,7 мг/г. У Lewatit VP OC – 1026, при тех же условиях, ДОЕ составляет в разных опытах от 3 до 4 мг/г. Вероятно, увеличение ДОЕ связано с остатками растворителя, а именно изододекана или керосина, в зависимости от метода синтеза, который снижает вязкость Д2ЭГФК и увеличивает подвижность функциональных групп. В связи с чем, образование комплексных соединений с функциональными группами происходит намного проще и быстрее, чем с чистым Д2ЭГФК, но у этого метода синтеза есть большой недостаток, остатки растворителя достаточно быстро вымываются и ДОЕ начинает падать, в связи с увеличением вязкости Д2ЭГФК. Так же оказывает влияние образование связи Sc-O с нейтральными экстрагентами, что повышает растворимость скандия в Д2ЭГФК, за счет разрушения димера молекулы экстрагента.

При проведении процесса синтеза, описанного в главе 2, происходит образование открытых макропор за счет использования изододекана или керосина, обладающего

расслаивающими свойствами для мономер-полимерной смеси при проведении полимеризации, создаётся необходимое внутрипоровое пространство, три-*n*-октилфосфиноксид и трибутилфосфат выступают интермедиатами, увеличивающим скорость комплексообразования Д2ЭГФК со скандием, что в свою очередь приводит к увеличению кинетики и динамической обменной емкости ТВЭКСа.

Результаты сорбции в динамике ТВЭКСа Axion41, синтезированного на основе экстрагента Суапех 572 согласуются с работой [159], но ТВЭКС уступает по емкостным характеристикам Axion 22, по скандию. При этом его можно рассматривать как перспективный объект исследования разделения РЗЭ.

В следующей серии опытов использованы ТВЭКСы: Axion 22, Axion 23 и Lewatit VP OC – 1026. Axion 22 выбран, так как показал наилучшие результаты по СОЕ, на модельном растворе, равной 20,8 мг/г и ДОЕ, которая на колонке объемом 5мл при пропускании 800 удельных объёмов составила 1,70 мг/г. Axion 23 выбран в качестве сравнения, единственное отличие от Axion 22, содержание экстрагента меньше на 10% и составляет 40%. Lewatit VP OC – 1026 выбран как промышленный аналог данных ТВЭКСОВ. Эксперимент был поставлен в следующих условиях: объем ТВЭКСа 130 мл, соотношение высоты к диаметру $h/d=3$, размер гранул 0,3-0,6 мм. Колонки были установлены на АО «Далур», маточник сорбции урана подавался непосредственно из технологической линии, поэтому концентрация урана не постоянна и менялась с течением времени, в связи с чем на графиках сорбции выходная кривая по урану имеет неопределенную форму. Скорость пропускания ВР была 5 удельных объёмов и составляла 650 ± 20 мл/час. Линейная скорость сорбции 20 м/ч. Пробы отбирались раз в 8 часов. Полученные результаты представлены на рисунках 32 -35.

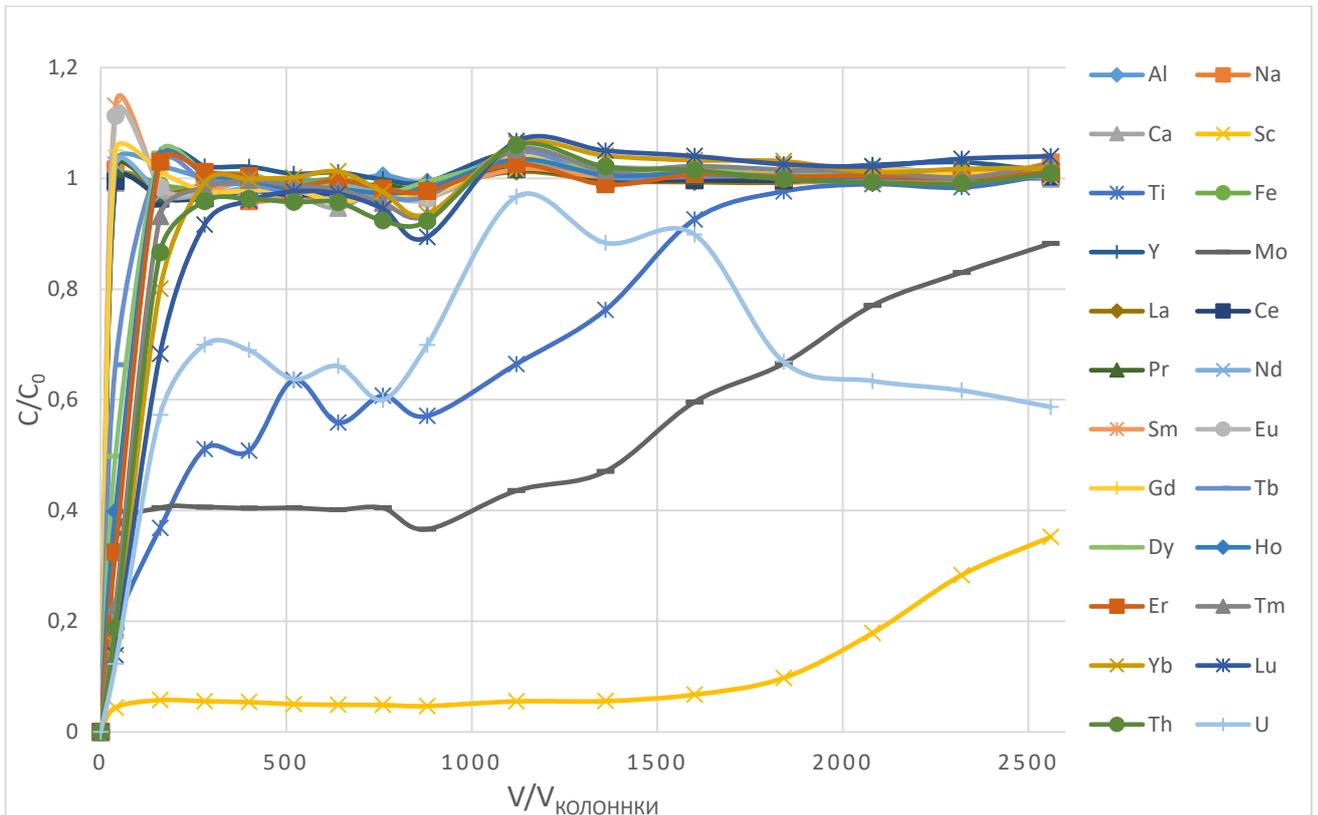


Рисунок 32 – Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из ВР на ТВЭКС Lewatit VP OC – 1026

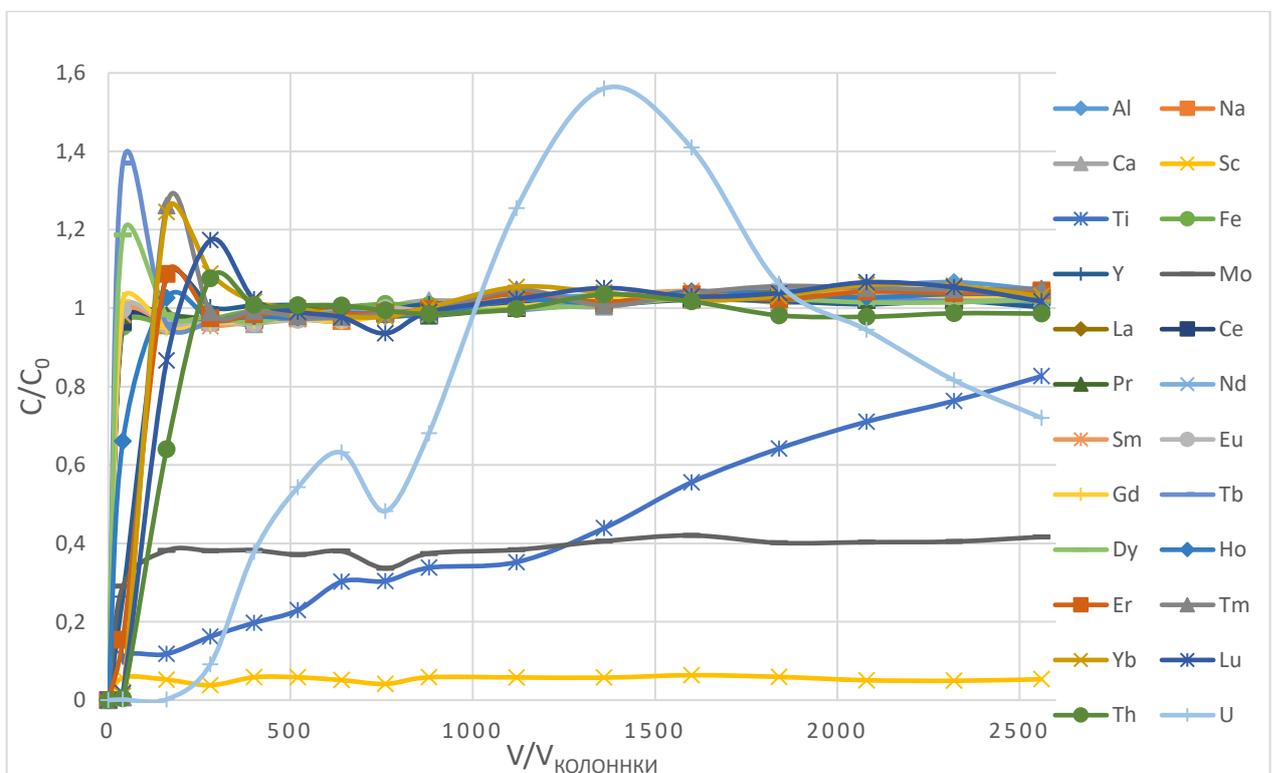


Рисунок 33 – Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из ВР на ТВЭКС Axion 22

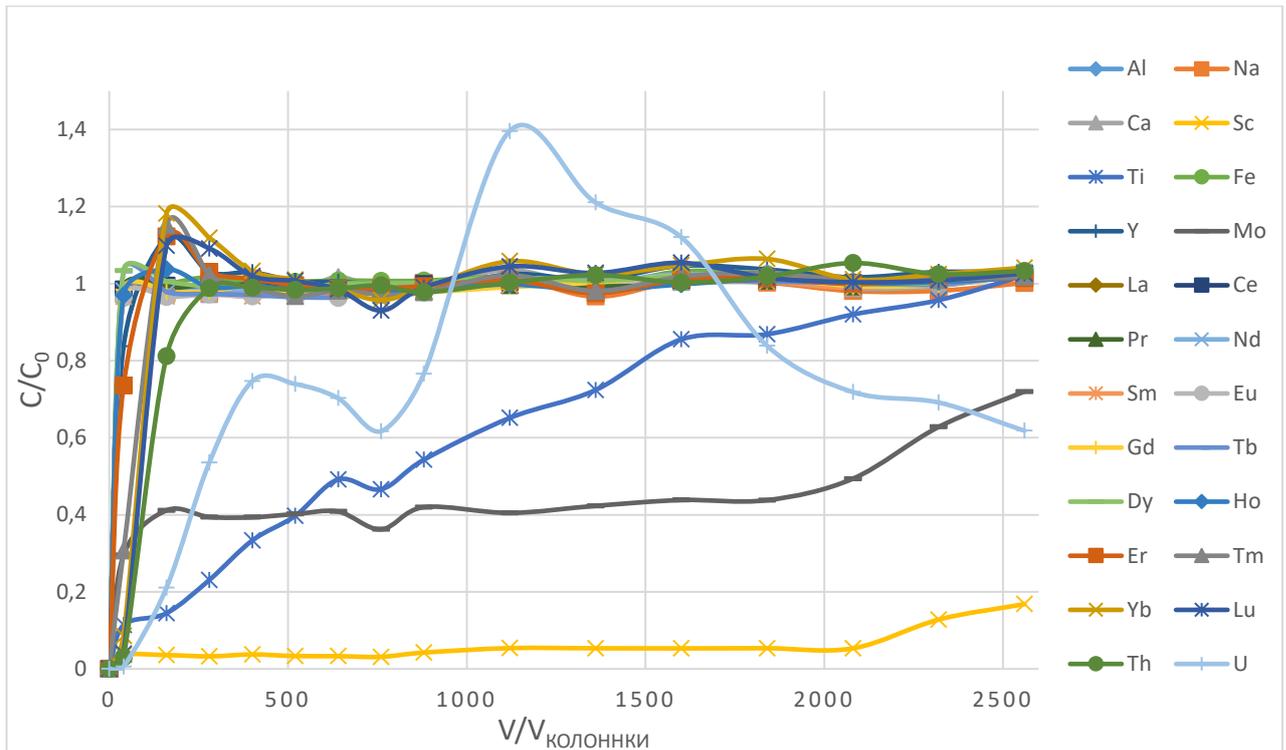


Рисунок 34 – Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из ВР на ТВЭКС Axion 23

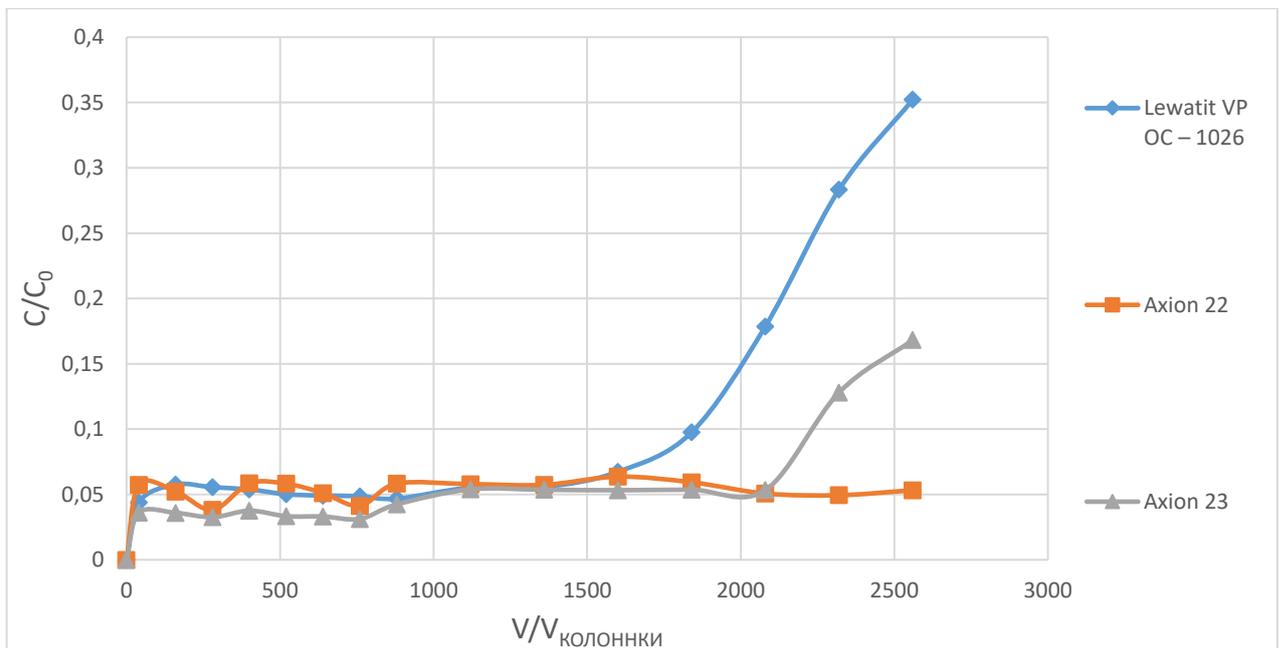


Рисунок 35 – Выходные кривые сорбции Sc из ВР на ТВЭКС Lewatit VP OC – 1026, Axion 23, Axion 23

Из представленных графиков на рисунках 32 - 35 видно, что лучше всех ТВЭКСов сорбция скандия идет на Axion 22. Рабочая динамическая обменная емкость 24) у

ТВЭКСов Lewatit VP OC – 1026, Axion 22 и Axion 23 составила 3,80, 5,32 и 4,36 мг/г соответственно. В первую очередь это можно связать с количеством экстрагента Д2ЭГФК в ТВЭКСах, которое варьируется в Lewatit VP OC – 1026, Axion 22 и Axion 23 в пределах 30%, 50% и 40% соответственно. Было принято решение дальнейшие исследования проводить на ТВЭКСе Axion 22.

На рисунке 36 представлены ИК спектры ТВЭКСа Axion22 в форме H^+ и Sc^{3+} . Валентные и деформационные колебания групп $P=O$ относят полосы поглощения 1232 см^{-1} [160].

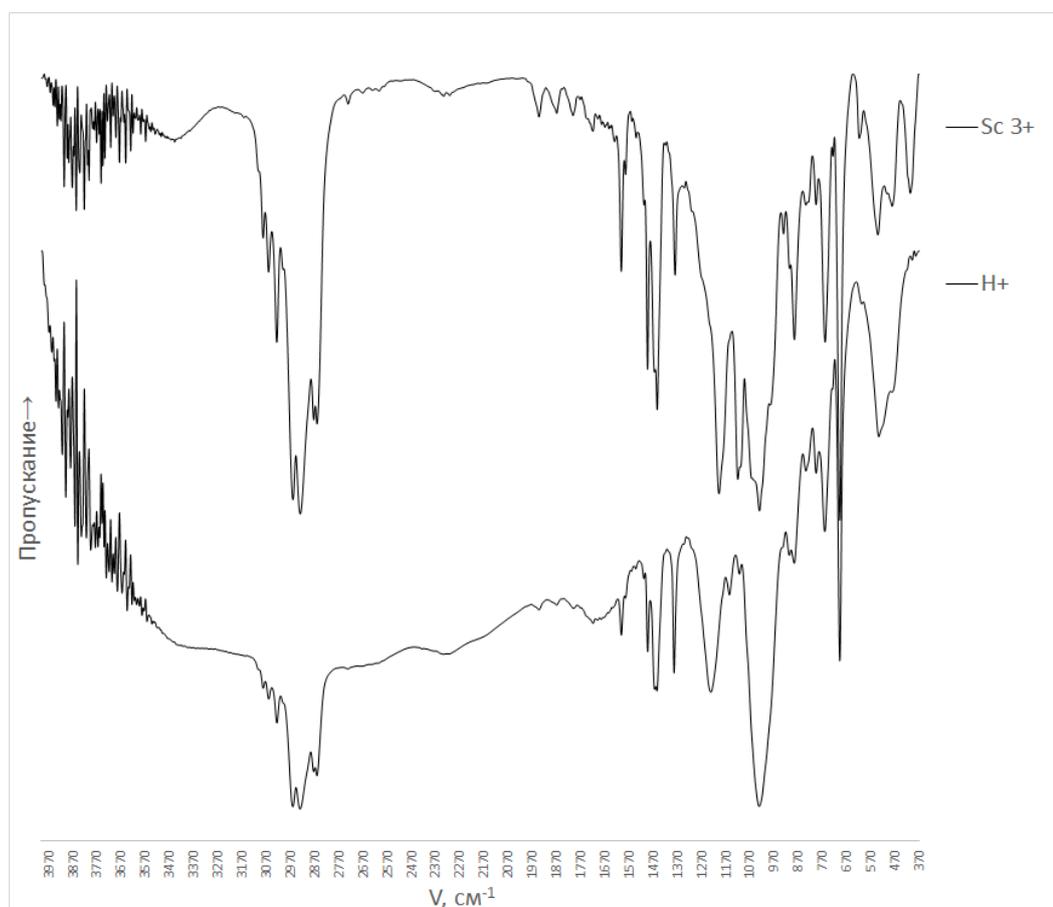
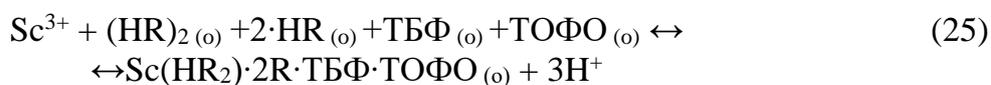


Рисунок 36 – ИК спектры ТВЭКСа Axion22 в форме H^+ и Sc^{3+}

Как видно из рисунка 36, в ИК-спектре ТВЭКСа Axion 22 в форме Sc^{3+} полоса в области 1232 см^{-1} сужается, полосы поглощения в области 1200 см^{-1} [161], принадлежащих к растягивающим колебаниям группы $P=O \rightarrow Sc$. Эти изменения в спектрах указывает на формирование сильных координационных связей между ионами скандия и функциональными группами ТВЭКСа Axion 22. Ослабление интенсивности

валентных колебаний Р-О-(Н) групп в области 1150 см^{-1} свидетельствует о катионообменном механизме сорбции [162].

Количество молекул экстрагента, участвующих в реакции, по катионному механизму определяли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg D_{\text{Sc}} = f(\lg [v_{\text{Axion22}}])$, принимая коэффициенты активности экстрагируемых соединений постоянными [163]. Из представленных результатов на рисунке 37, следует, что наклон прямой в координатах $\lg D_{\text{Sc}} - \lg [v_{\text{Axion22}}]$ для экстракции скандия из сернокислых растворов на ТВЭКСе Axion 22 равен 3. При концентрации Д2ЭГФК больше $0,5 \text{ моль/дм}^3$, она находится в димерном состоянии [6], $(\text{HR})_2$. Но при добавлении в состав органической фазы нейтральных экстрагентов таких как ТБФ и ТОФО увеличивается вероятность разрушения димера Д2ЭГФК и образование ковалентной связи Sc-O с нейтральными экстрагентами. Эта дополнительная связь предупреждает образование хелата и, следовательно, пространственную полимеризацию. Учитывая низкую кислотность в ВР, до 5 г/дм^3 серной кислоты, основываясь на работах [164] можно представить уравнение реакции в следующем виде:



В связи с чем можно сделать вывод, что сорбция скандия из сернокислых растворов на Axion 22 идет по катионообменному механизму с образованием ковалентных связей, схематичное изображение которых представлено на рисунке 38.

В связи с низкой концентрацией скандия в ВР и большой емкостью ТВЭКСа Axion 22 по скандию изучение кинетики сорбции и изотермы сорбции выполнили на модельных растворах. На рисунке 39 изображена изотерма сорбции скандия из модельного раствора. Эта изотерма построена методом переменных объемов. Изотерма имеет «Г» образную форму, что свидетельствует о селективности ТВЭКСА Axion 22 к скандию. Изотерма сорбции описывается выражением для изотермы Ленгмюра и имеет вид:

$$E = \frac{C}{0,0244 + 0,0502 \cdot C} \quad (26)$$

где C – равновесная концентрация скандия в растворе, мг/дм³; E – величина сорбции, мг/г. Учитывая, что концентрация скандия в возвратных растворах ПВ урана 0,81 мг/дм³, то согласно уравнению (26) максимальная емкость по скандию на ТВЭКС Axion 22 будет 12,44 мг/г.

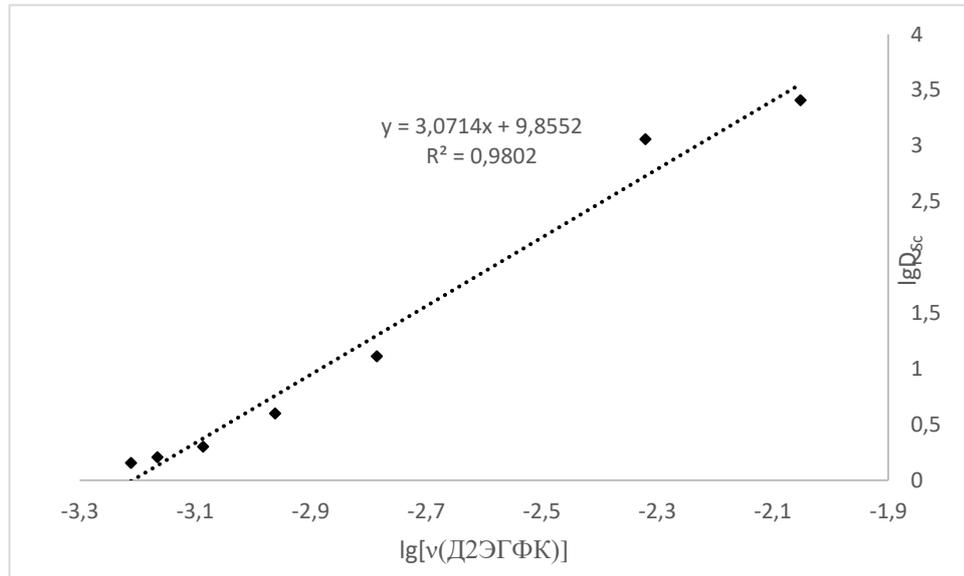


Рисунок 37 – Зависимость D_{Sc} от количества Д2ЭГФК при сорбции скандия в статике с использованием ТВЭКСА Axion 22

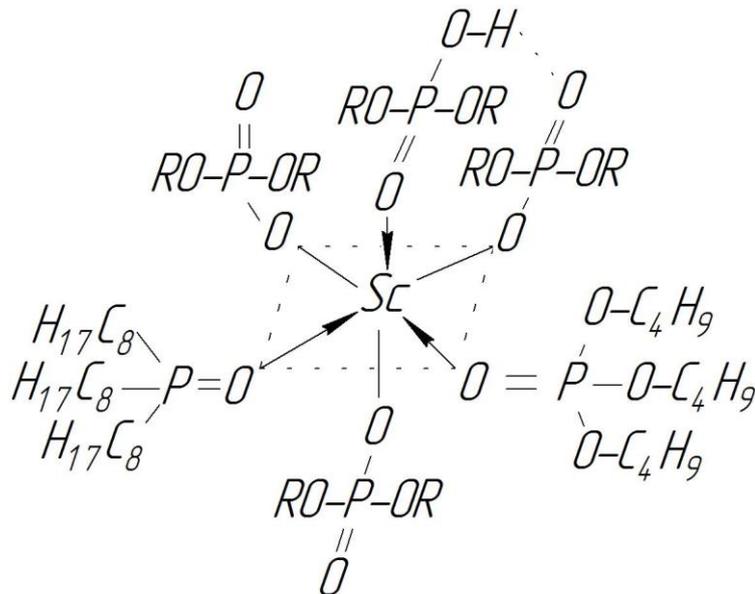


Рисунок 38 – Предполагаемая структура координационного соединения Sc на ТВЭКС Axion 22

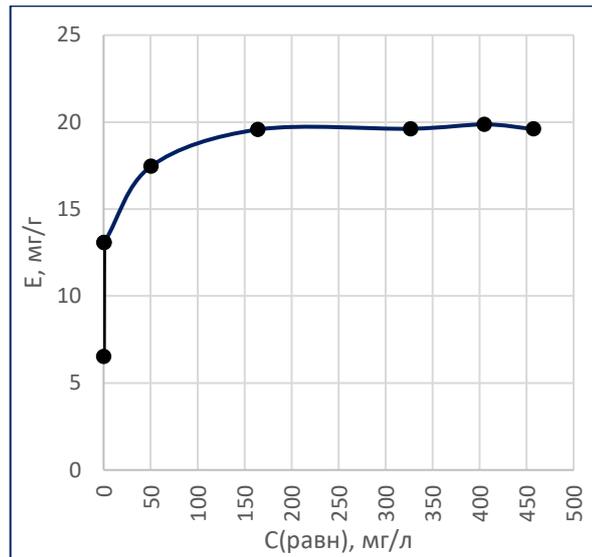


Рисунок 39 – Изотерма сорбции скандия на ТВЭКС Ахіон 22. Условия опыта:

$$C_{Sc}=1\text{г/дм}^3; C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=5\text{г/дм}^3; T=293\pm 2\text{ К}$$

На рисунках 40 - 42 изображены кинетические кривые сорбции скандия на ТВЭКСе Ахіон 22. В первую очередь, для расчета кинетических параметров следует определить тип механизма кинетики: гелевая, пленочная или смешенная. Анализ данных зависимостей, показал, что скорость процесса сорбции сильно зависит от размера зерна ТВЭКСа, что свидетельствует о преобладании гелевого механизма кинетики (рисунок 40). От скорости перемешивания раствора зависимости не наблюдается, что так же свидетельствует о внутридиффузионной кинетике (рисунок 41). Так же один из наиболее надежных метод определения механизма кинетики – метод с прерыванием. При гелевом механизме после прерывания скорость обмена становится выше, чем до прерывания (рисунок 42). Объясняется это тем, что во время прерывания концентрация скандия в зерне ТВЭКСа выравнивается и начальный градиент концентрации возрастает. Об этом же свидетельствует линейный характер зависимости V_t от времени (рисунок 43). Линейная зависимость F от $t^{0.5}$ также характерна для внутридиффузионной кинетики (рисунок 44). В случае внутридиффузионной кинетики относительная скорость обмена ионами пропорциональна коэффициенту диффузии и обратно пропорциональна квадрату радиуса зерна ТВЭКСа, описывается уравнением (20). В связи с этим обработку кинетических кривых проводили с использованием уравнения (13). Коэффициент диффузии скандия для зерна 0,63-0,9 мм равен $1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

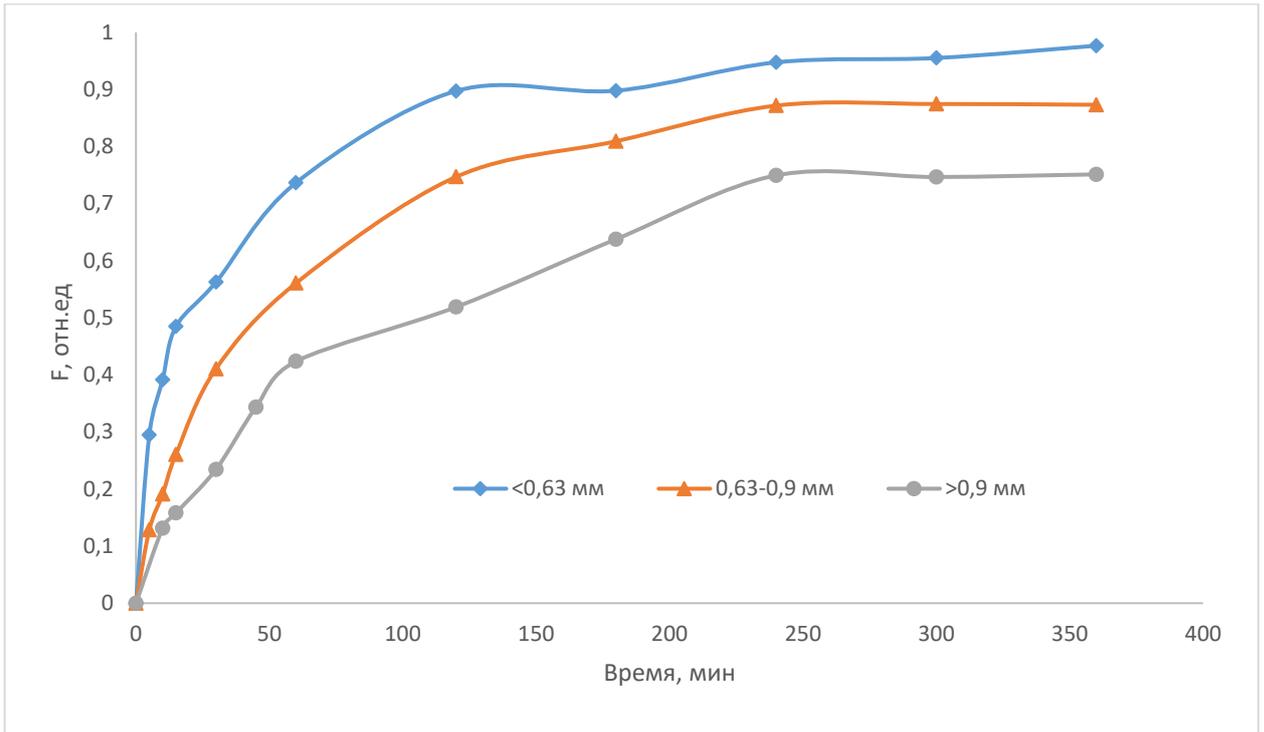


Рисунок 40 – Кинетические кривые сорбции S_c на ТВЭКС Ахiон 22, при различном диаметре зерна (<0,36 мм; 0,63-0,9 мм; >0,9 мм). Условия опыта: $C_{S_c}=1\text{г/дм}^3$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=5\text{г/дм}^3$; $T=293\pm 2\text{ К}$; скорость 200 об/мин

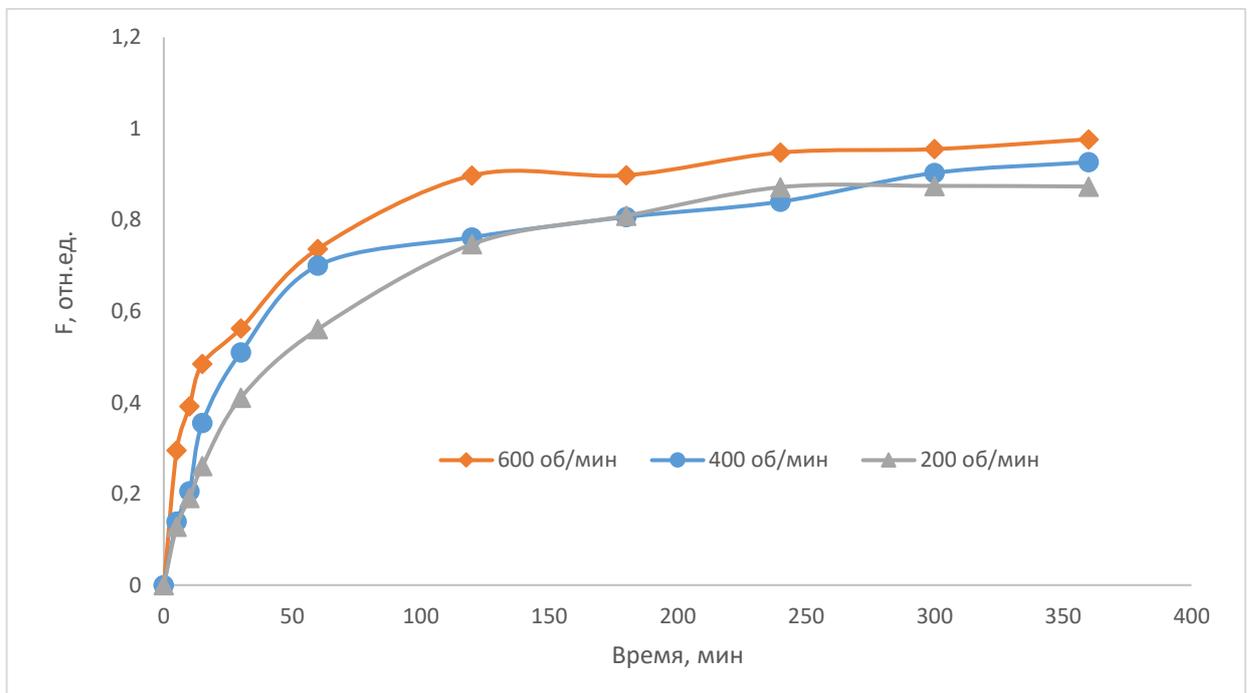


Рисунок 41 – Кинетические кривые сорбции S_c на ТВЭКС Ахiон 22, от скорости оборотов мешалки. Условия опыта: $C_{S_c}=1\text{г/дм}^3$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=5\text{г/дм}^3$; $T=293\pm 2\text{ К}$

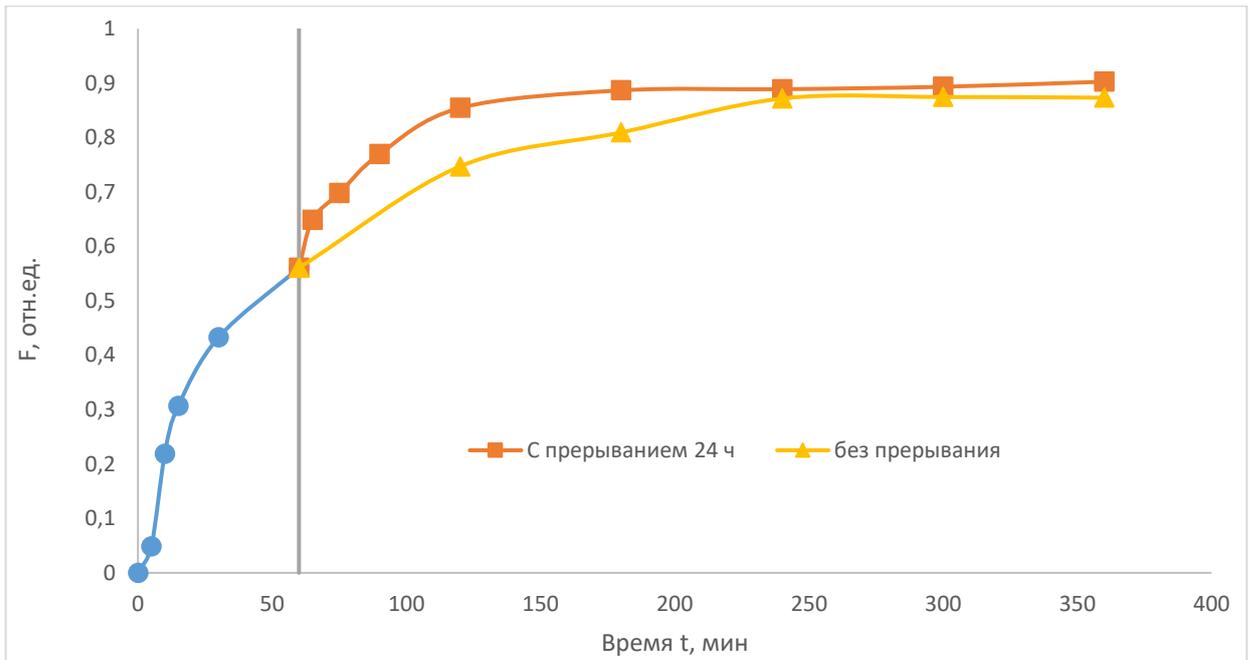


Рисунок 42 – Кинетические кривые сорбции S_c на ТВЭКС Axion 22, с прерыванием на 24 часа. Условия опыта: $C_{S_c}=1\text{г/дм}^3$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=5\text{г/дм}^3$; $T=293\pm 2\text{ К}$; скорость 200 об/мин

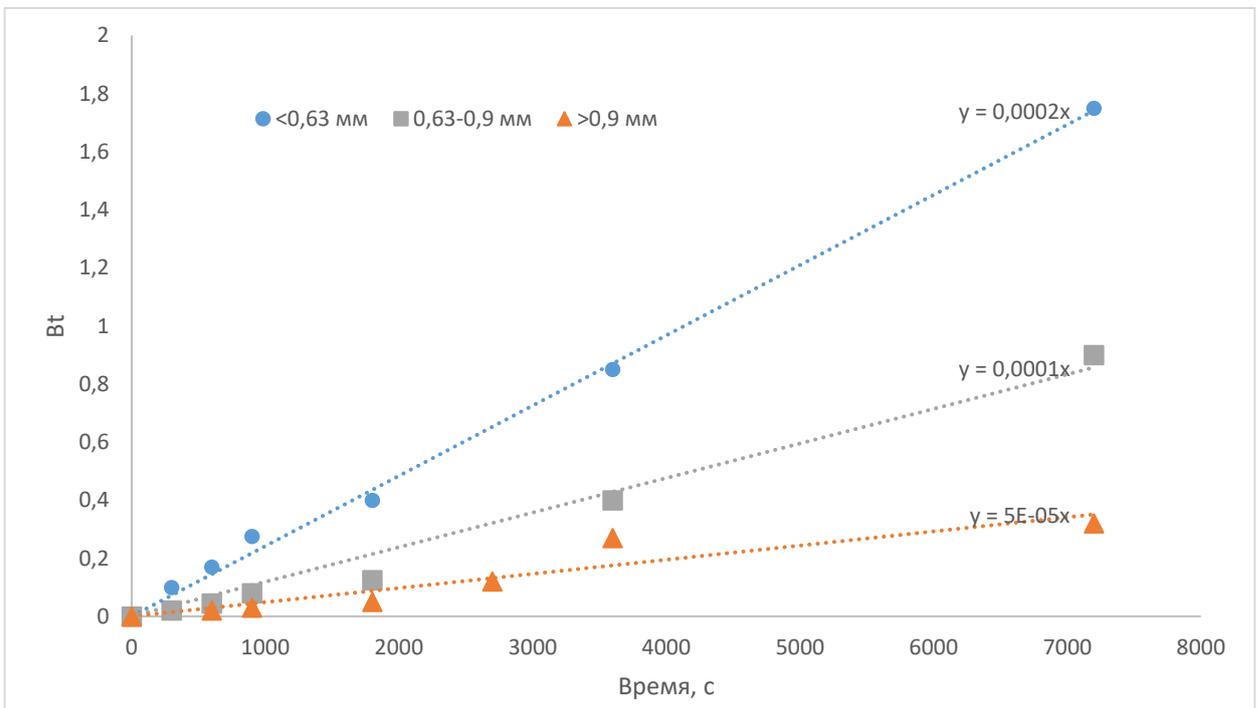


Рисунок 43 – Зависимость V_t от t , при различном диаметре зерна ($<0,36\text{ мм}$; $0,63-0,9\text{ мм}$; $>0,9\text{ мм}$). Условия опыта: $C_{S_c}=1\text{г/дм}^3$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=5\text{г/дм}^3$; $T=293\pm 2\text{ К}$; скорость 200 об/мин

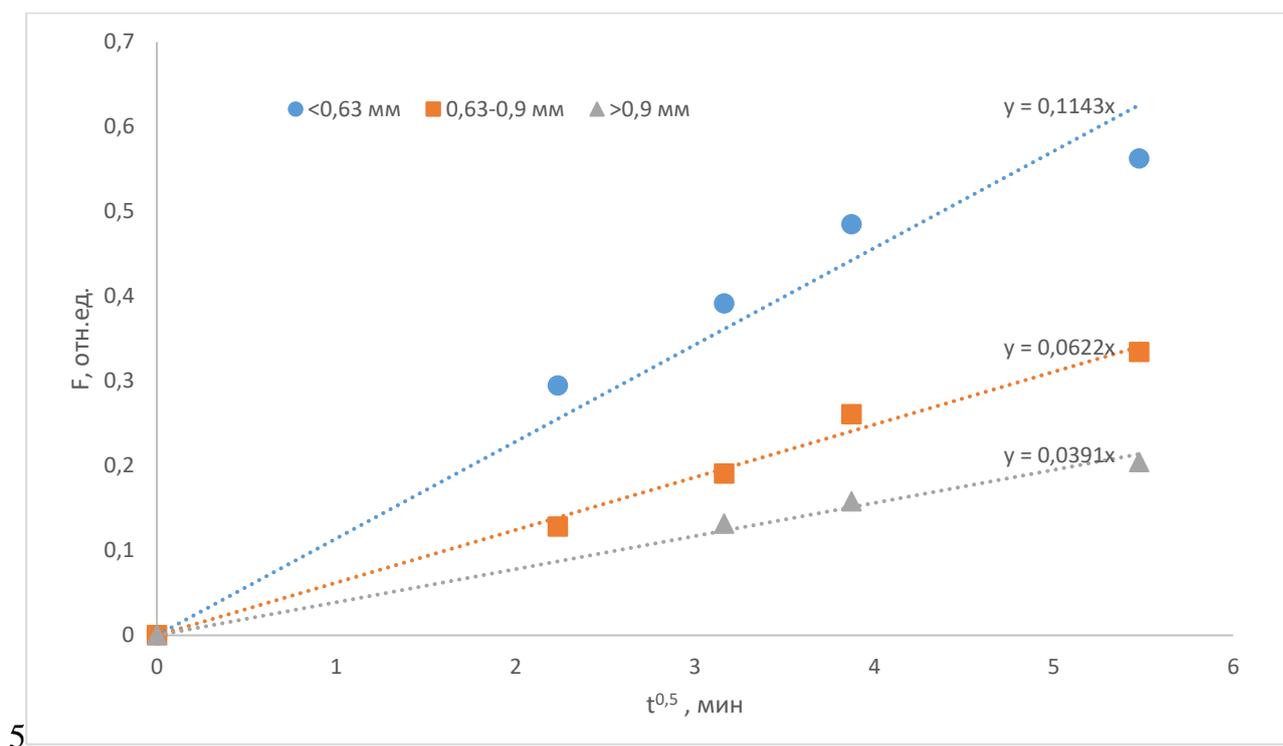


Рисунок 44 – Зависимость F от $t^{0,5}$ при различном диаметре зерна (<math><0,36</math> мм; 063-0,9 мм; >0,9 мм)д. Условия опыта: $C_{Sc}=1\text{г/дм}^3$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=5\text{г/дм}^3$; $T=293\pm 2\text{ К}$; скорость 200 об/мин

В таблице 20 приведены данные рентгенофлуоресцентного метода анализ ТВЭКСа Axion 22, насыщенного элементами до равновесия. Для измерений использовали рентгеновскую трубку с родиевым анодом. Для определения легких элементов от Be до Fe использовали проточно-пропорциональный счетчик (FPC) и сцинтилляционный счетчик (SC) для определения средних и тяжелых элементов от Fe до U. Параметры измерения основных элементов приведены в таблице 21. Условия выбраны на основании литературных данных [165–167] и рекомендаций разработчиков программного обеспечения. Аналитической линией скандия служила $K\alpha_{1,2}$ -линия, тория и урана – $L\alpha_1$ -линии. Время регистрации сигнала от Th и U в 2 раза больше, чем Sc в виду их меньших концентраций и меньших интенсивностей аналитических линий.

Таблица 20 – Элементный состав ТВЭКС Axion 22

Элемент	Массовая доля, %	Относительная погрешность, %	Элемент	Массовая доля, %	Относительная погрешность, %
P	4,400	0,100	Si	0,088	0,004
Fe	1,390	0,060	Y	0,060	0,003

Продолжение таблицы 20

Элемент	Массовая доля, %	Относительная погрешность, %	Элемент	Массовая доля, %	Относительная погрешность, %
Sc	0,465	0,023	Ca	0,012	0,001
S	0,170	0,009	Zn	0,009	0,000
U	0,131	0,007	Th	0,005	0,002
Ti	0,112	0,006	Mg	0,003	0,001
Al	0,106	0,005			

Таблица 21 – Условия возбуждения и регистрации сигнала аналитов

	Sc	Th	U
Аналитическая линия	K α 1,2	L α 1	L α 1
2 Θ	91.17	39.26	37.32
Кристалл-анализатор	LiF 200		
Коллиматор	0.25		
Детектор	FPC	SC	SC
Время регистрации, сек	8	16	16
U, кВ	30	60	60
I, мА	80	40	40

На рисунке 45 приведены электронные снимки, полученные методом СЭМ. Из которых видно, что ТВЭКС имеет развитую поверхность. Структура ТВЭКСа не меняется и постоянна, вне зависимости от формы, в которой находится ТВЭКС. Далее методом РСМА была изучена равномерность распределения элементов как на поверхности ТВЭКСа, так и внутри. На рисунке 46 изображен электронный снимок целого зерна ТВЭКСа, на котором отмечены зоны съемки спектра методом РСМА. Спектр 21 – точечный и спектр 22 – по площади квадрата 140x140 мкм, спектры представлены на рисунках 47 и 48 соответственно. В таблице 22 представлен анализ спектров 21 и 22 ТВЭКСа Axion 22. Аналогичные спектры сняты с внутренней поверхности ТВЭКСа, они представлены на рисунках 49 – 51, результаты анализа полученные методом РСМА с внутренней поверхности представлены в таблице 23.

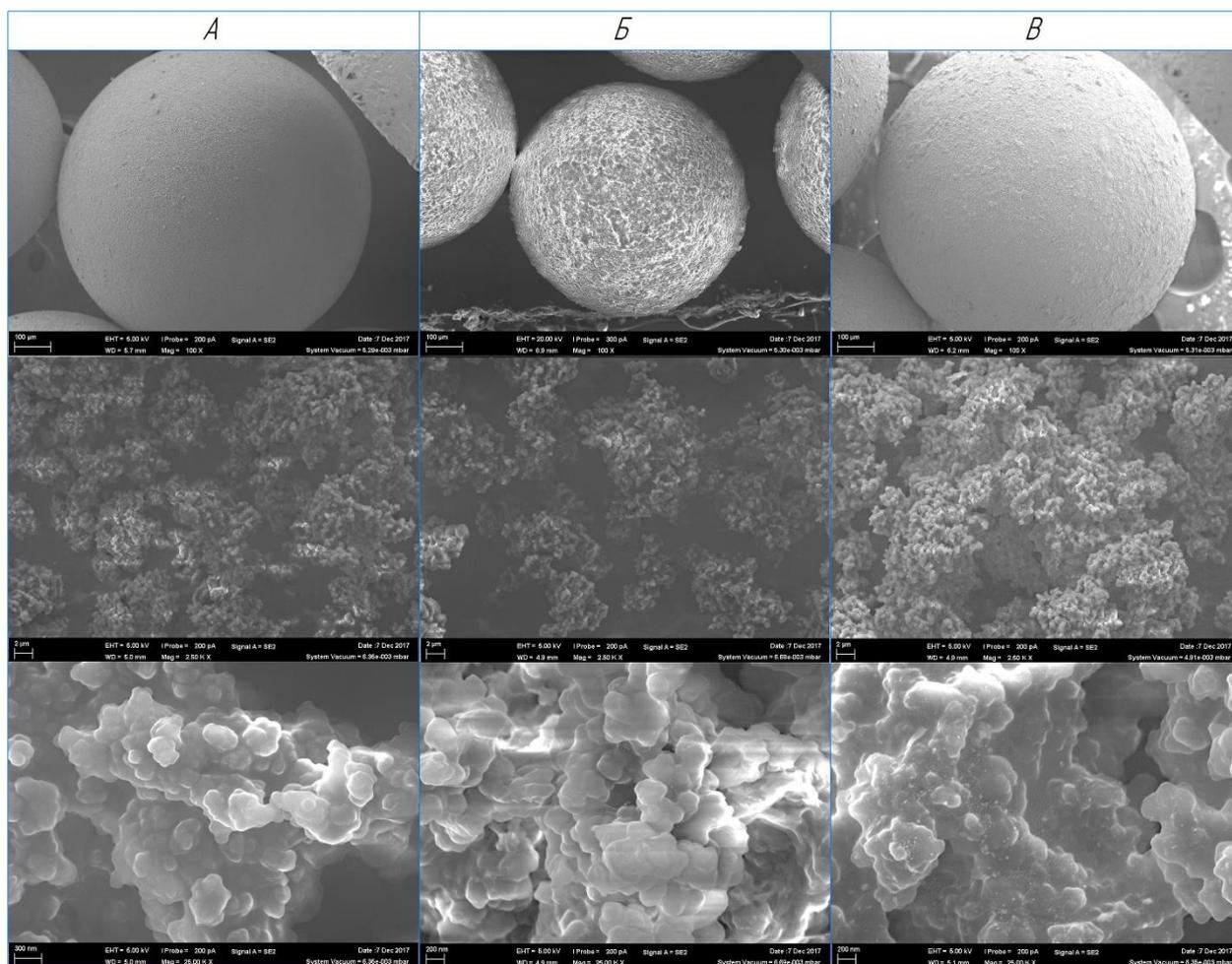


Рисунок 45 – Электронные снимки ТВЭКСа Axion 22 полученные методом СЭМ с различным увеличением, А – исходный ТВЭКС, Б – насыщенный ТВЭКС, В – регенерированный ТВЭКС

Результаты отличаются от полученных на РФА, так как предварительная градуировка на РСМА не проводилась, но по этим данным видно, что скандий и остальные элементы по поверхности распределены равномерно, как и внутри зерна, но концентрация скандия внутри зерна значительно меньше. В связи с этим было принято решение снять линейный спектр распределения таких элементов как скандий железо и титан по диаметру зерна. Для этого насыщенное зерно ТВЭКСа Axion 22 было механически расколото на две равные половины и по диаметру зерна снят линейный спектр, который изображен на рисунке 52. Все результаты, полученные методом РСМА, указывают на повышенную концентрацию на поверхности зерна для скандия и титана. На рисунке 53 изображена многослойная карта, полученная с использованием энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Поскольку сродство ТВЭКСа к скандию

больше, чем к титану, то градиент концентраций на поверхности скандия более выражен. Концентрация скандия на поверхности отличается от внутризерновой в 3 раза. Этот факт свидетельствует о внутридиффузионной кинетике сорбции скандия, что было показано выше на модельных растворах.

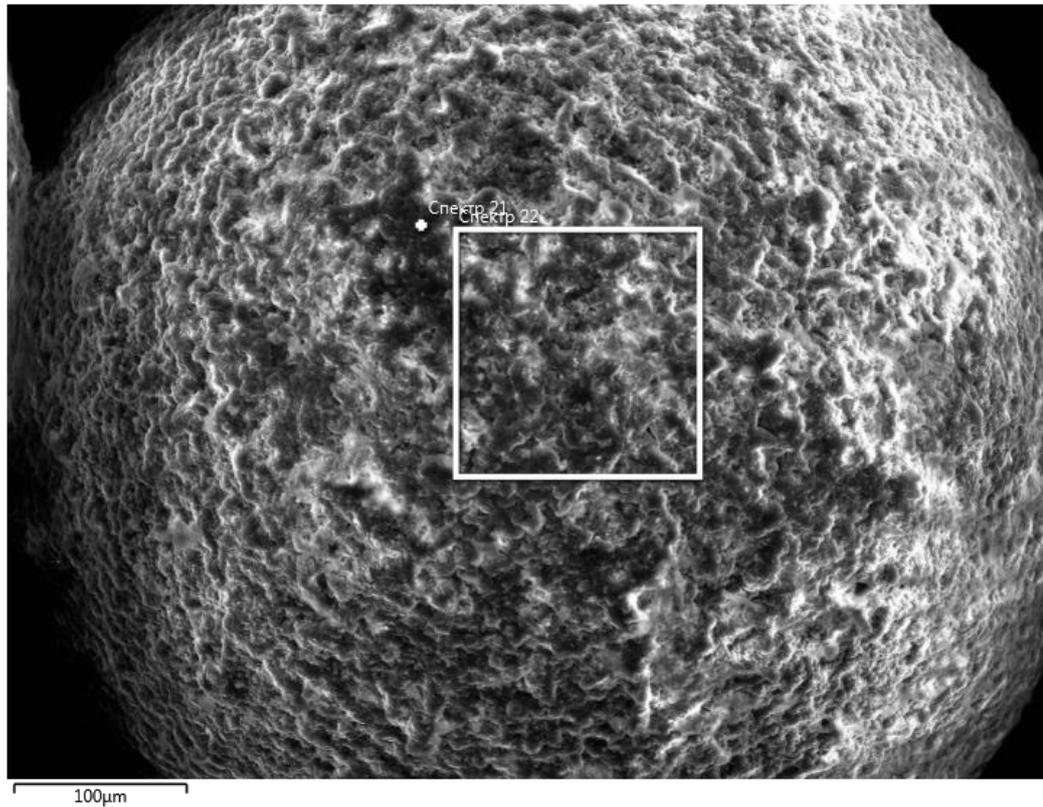


Рисунок 46 – Место съемки спектров РСМА насыщенного ТВЭКСа Axion 22 с поверхности зерна

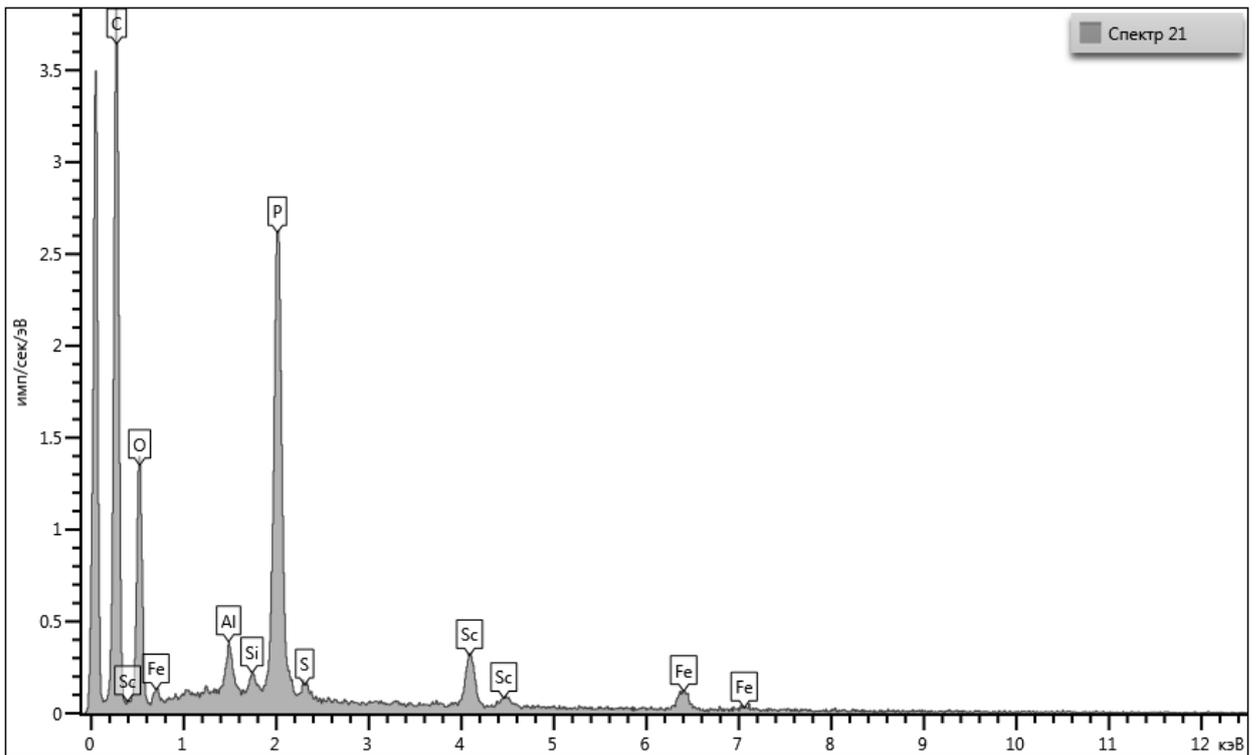


Рисунок 47 – Точечный спектр, полученный методом РСМА насыщенного ТВЭКСа Axion 22 с поверхности зерна

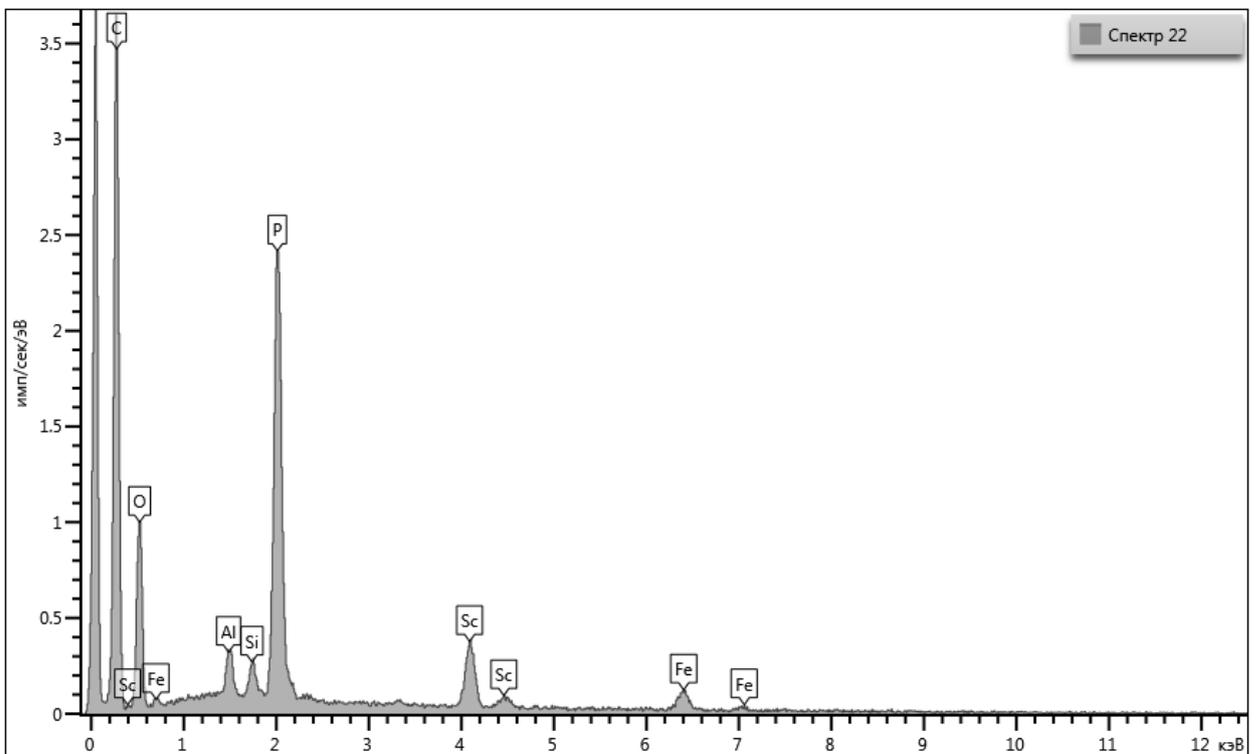


Рисунок 48 – Спектр площади, полученный методом РСМА насыщенного ТВЭКСа Axion 22 с поверхности зерна

Таблица 22 – Элементный состав ТВЭКС Ахiон 22, метод РСМА с поверхности зерна

Элемент	Массовая доля, %	
	Спектр 21	Спектр 22
C	59,74	62,16
O	27,56	24,14
Al	0,71	0,82
Si	0,32	0,55
P	8,16	8,52
S	0,32	0,35
Sc	1,82	2,40
Fe	1,36	1,40

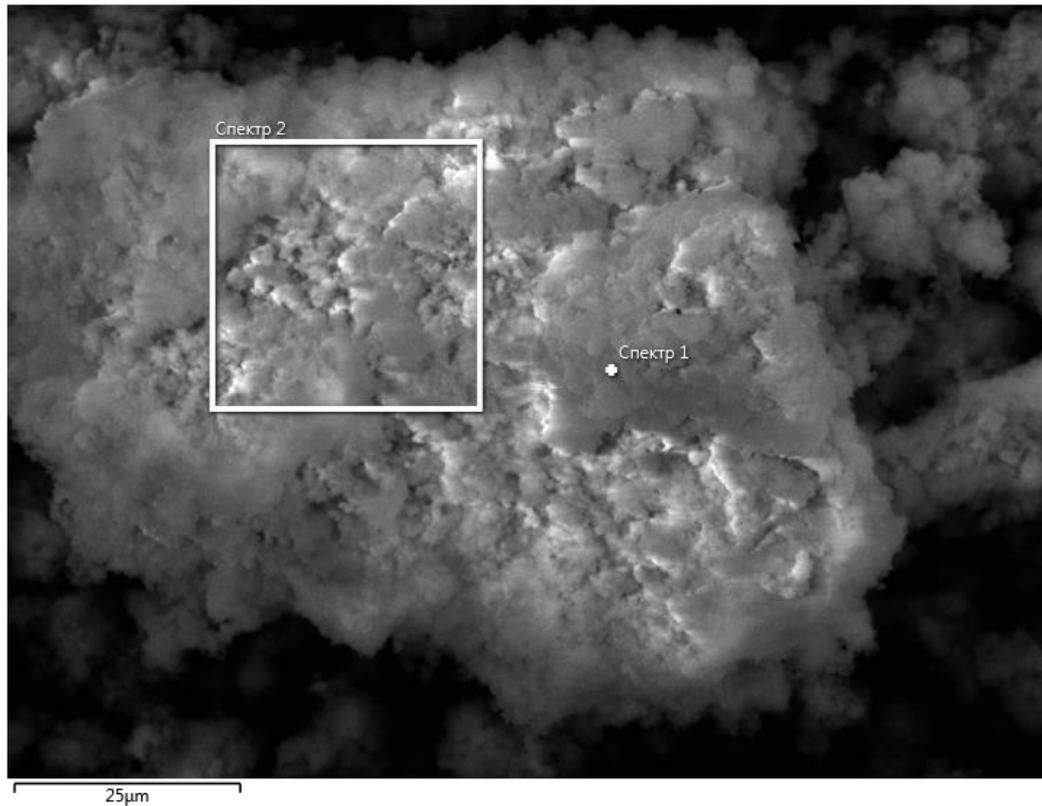


Рисунок 49 – Место съемки спектров РСМА насыщенного ТВЭКСа Ахiон 22 с внутренней поверхности

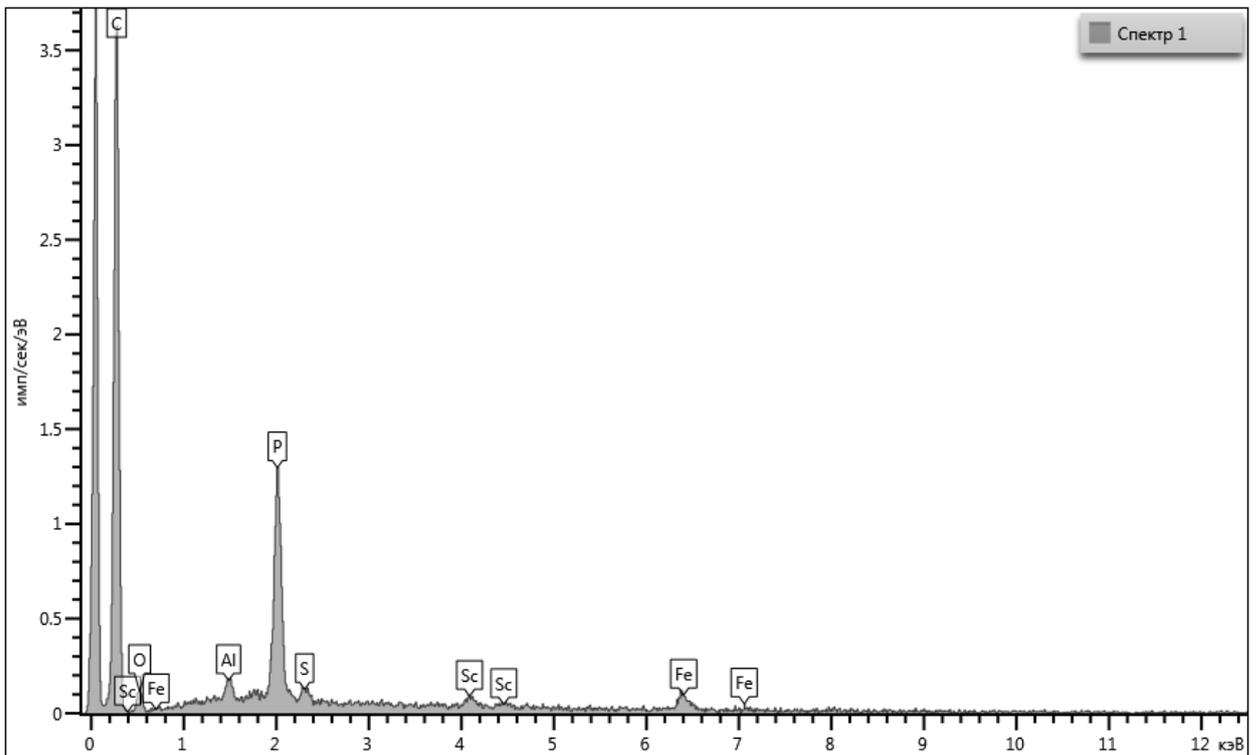


Рисунок 50 – Точечный спектр, полученный методом РСМА насыщенного ТВЭКСа Axion 22 с внутренней поверхности

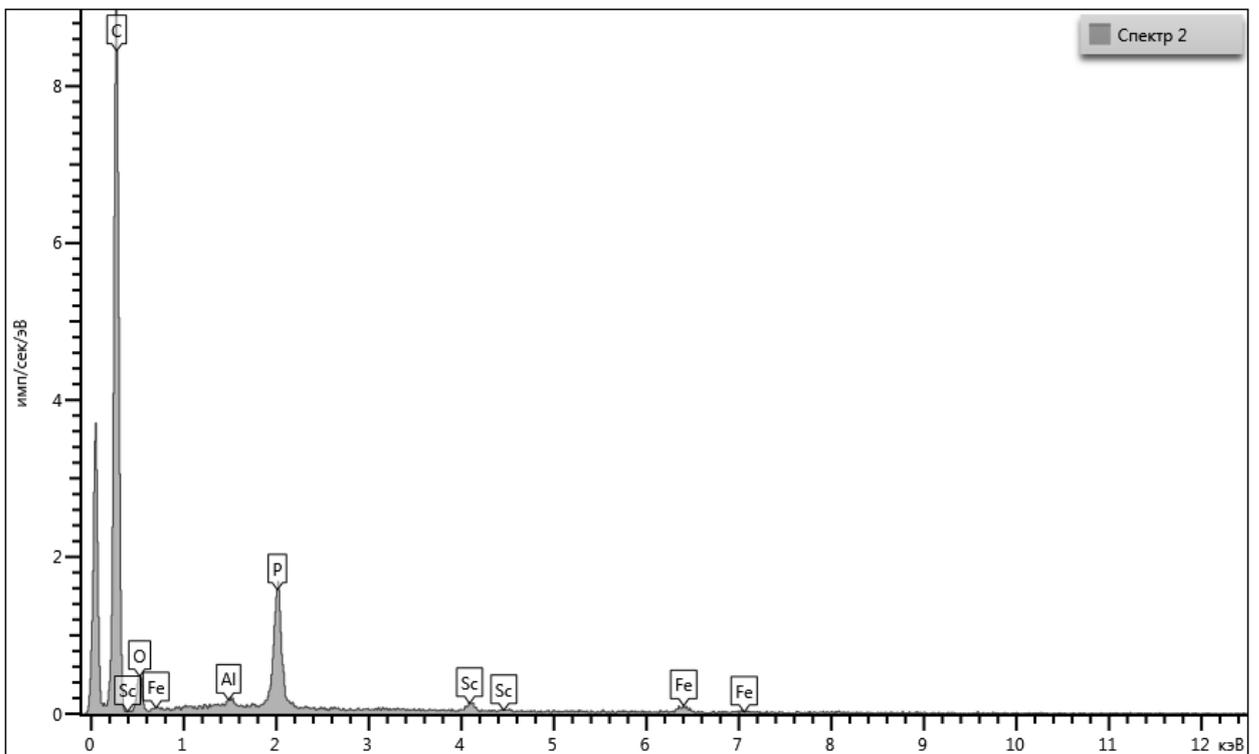


Рисунок 51 – Спектр площади, полученный методом РСМА насыщенного ТВЭКСа Axion 22 с внутренней поверхности

Таблица 23– Элементный состав ТВЭКС Ахион 22, метод РСМА внутренней поверхности.

Элемент	Массовая доля, %	
	Спектр 1	Спектр 1
C	83,75	81,64
O	6,13	12,32
Al	0,63	0,21
P	6,68	4,34
S	0,49	0,52
Sc	0,56	0,61
Fe	1,76	0,88

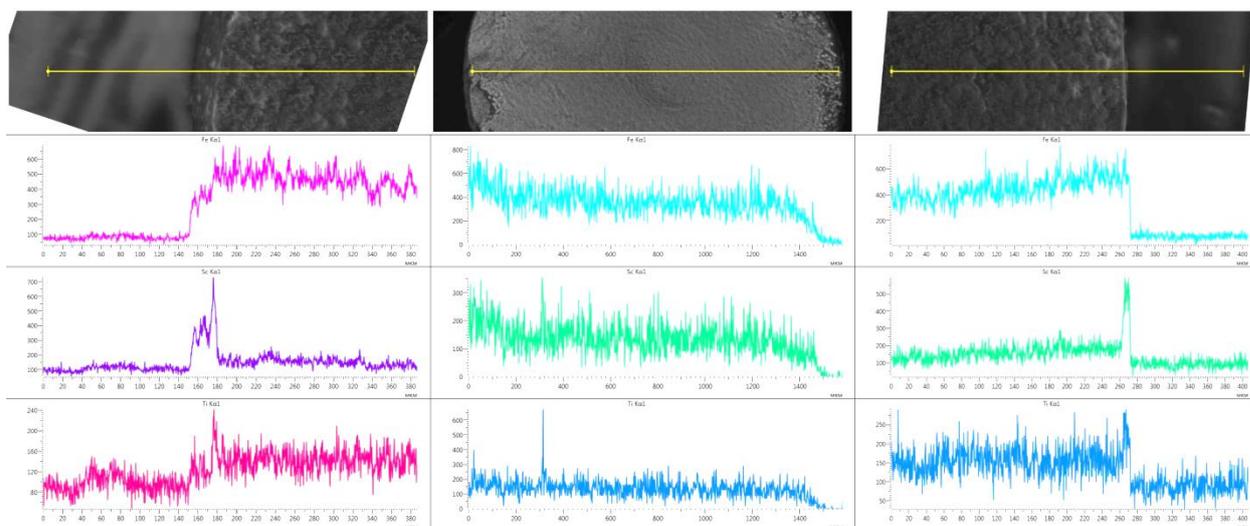


Рисунок 52 – Линейный спектр по диаметру зерна Fe, Sc, Ti, полученный методом РСМА насыщенного ТВЭКСа Ахион 22

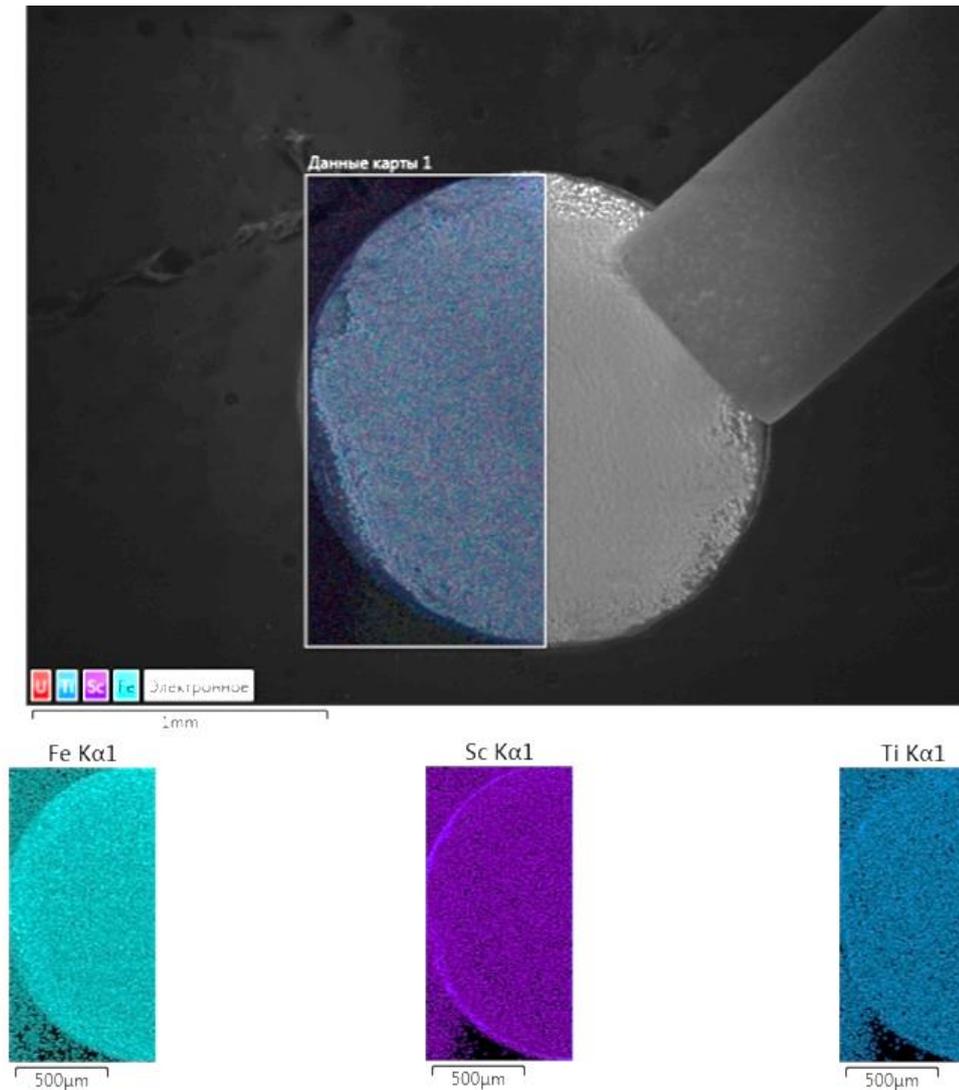


Рисунок 53 – Многослойная карта ЭДС насыщенного ТВЭКСа Axion 22

3.4 Исследование десорбции скандия из ТВЭКСа

Из литературных данных известно, что скандий из Д2ЭГФК – активного компонента ТВЭКСа Axion 22, можно извлечь карбонатно-щелочными растворами, или растворами фтористоводородной кислоты, или её солей [168]. Использование карбонатно-щелочных растворов для целей десорбции скандия из ТВЭКСа не допустимо, т.к. Д2ЭГФК при такой организации процесса будет эмульгироваться и вымываться из фазы ТВЭКСа. Использование некоторых солей фтористоводородной кислоты так же не допустимо, т.к. это будет приводить к образованию труднорастворимых сложных комплексных солей в фазе ТВЭКСа и к его «отравлению».

В дальнейших исследованиях для десорбции использовали растворы фтористоводородной кислоты. Результаты исследований по оценке концентрации

фтористоводородной кислоты на степень десорбции скандия из ТВЭКСа и соотношения ТВЭКС:раствор десорбции приведены в таблицах 24 и 25.

Таблица 24 – Степень десорбции скандия из ТВЭКСа Ахiон 22 растворами фтористоводородной кислоты (соотношение ТВЭКС : раствор десорбции = 1:2,5)

Элемент	Степень десорбции скандия, %, при концентрации HF, г/дм ³			
	50	75	100	150
Al	94,81	96,28	95,89	93,17
Ca	55,36	71,51	44,51	37,51
Sc	68,50	85,46	98,33	95,45
Fe	93,00	96,74	98,56	92,23
Y	93,88	88,58	86,45	60,65
Zr	93,35	90,05	91,15	81,58
Mo	85,15	74,09	75,60	60,43
La	67,45	39,48	54,15	30,68
Ce	84,01	69,53	65,14	50,37
Pr	86,50	76,79	73,02	54,87
Nd	87,57	78,37	74,59	55,31
Sm	94,08	89,72	87,58	60,54
Eu	94,59	91,38	87,33	60,23
Dy	95,14	91,63	87,72	58,58
Gd	94,96	92,62	86,98	58,54
Tb	95,44	92,62	88,19	59,65
Ho	94,70	88,23	84,57	57,28
Er	94,17	86,57	82,33	57,19
Tm	94,05	84,73	82,38	57,14
Yb	93,60	82,86	81,93	57,65
Lu	91,68	79,99	80,38	57,02
Th	5,78	7,79	9,42	12,55
U	45,66	66,70	86,87	99,57
Ti	88,85	81,75	83,15	68,91

Таблица 25 – Степень десорбции скандия в статике из ТВЭКСа Ахiон 22 раствором фтористоводородной кислоты 100 г/дм³

Элемент	Степень десорбции скандия, %, при соотношении HF 100 г/л р-р, мл: ТВЭКС, мл					
	1	2	2,5	3	4	5
1	2	3	4	5	6	7
Al	87,78	89,47	89,84	95,19	86,18	86,60
Ca	20,38	18,19	30,02	59,11	26,74	29,33
Sc	76,37	90,56	91,11	98,11	87,62	88,55
Fe	89,58	89,63	89,17	96,67	86,10	88,20
Y	98,26	61,69	39,49	19,52	30,11	30,43
Zr	91,94	90,74	90,85	97,95	88,83	90,80

Продолжение таблицы 25

1	2	3	4	5	6	7
La	91,37	75,00	61,46	62,58	74,07	57,99
Ce	94,14	55,80	41,76	25,69	40,89	43,58
Pr	95,50	45,94	30,94	21,42	27,19	27,36
Nd	96,83	45,97	29,05	18,44	25,30	25,86
Sm	95,91	42,04	27,54	14,20	21,08	19,73
Eu	96,21	42,95	26,64	13,79	20,67	20,31
Dy	97,43	45,12	28,79	14,29	21,57	21,38
Gd	97,22	44,65	27,95	14,24	21,01	20,22
Tb	97,77	50,36	31,74	16,03	23,81	23,40
Ho	97,68	57,13	36,58	18,27	27,52	27,69
Er	97,71	62,60	40,44	20,39	31,01	31,26
Tm	97,75	69,04	45,11	23,40	35,81	36,20
Yb	98,28	74,84	49,31	26,39	40,44	41,47
Lu	98,37	75,15	49,94	27,17	41,11	41,99
Th	6,53	7,39	8,52	9,99	12,25	12,49
U	64,05	84,47	87,88	97,11	90,70	94,42
Ti	89,55	84,38	81,59	93,64	81,47	86,57

Таблица 26 – Результаты анализа растворов десорбции.

V/V ₀	Концентрация Sc в растворе десорбции, мг/л при концентрации HF, г/дм ³		
	100	150	200
0	0	0	0
0,25	590,0	463,2	1639,1
0,5	916,2	1727,5	1597,1
0,75	837,5	349,5	338,6
1,0	325,0	247,8	236,5
1,25	175,9	231,2	200,3
1,5	127,2	133,8	162,9
1,75	120,2	108,6	140,4
Среднее значение, мг/дм ³	441,7	469,5	616,4

Из данных представленных в таблицах 24 и 25 видно, что оптимальная концентрация фтористоводородной кислоты для десорбции скандия из ТВЭКСа в статическом режиме составляет 100 г/дм³. Практически полностью десорбируются Sc, Al, Fe. Значительное влияние на процесс будет оказывать соотношение ТВЭКС:раствор десорбции. Следующим этапом была изучена десорбция в динамическом режиме, данные представлены на рисунках 54 - 58. Десорбция проводилась в сорбционной колонне объемом 200 мл, скорость подачи элюирующего раствора составляла 0,25 удельный объем в час. Линейная скорость десорбции до 0,5 м/ч. За время десорбции было

пропущено 1,75 колонных объёма, 350 мл. Результаты анализа приведены в таблице 26 и на рисунках 54 - 57.

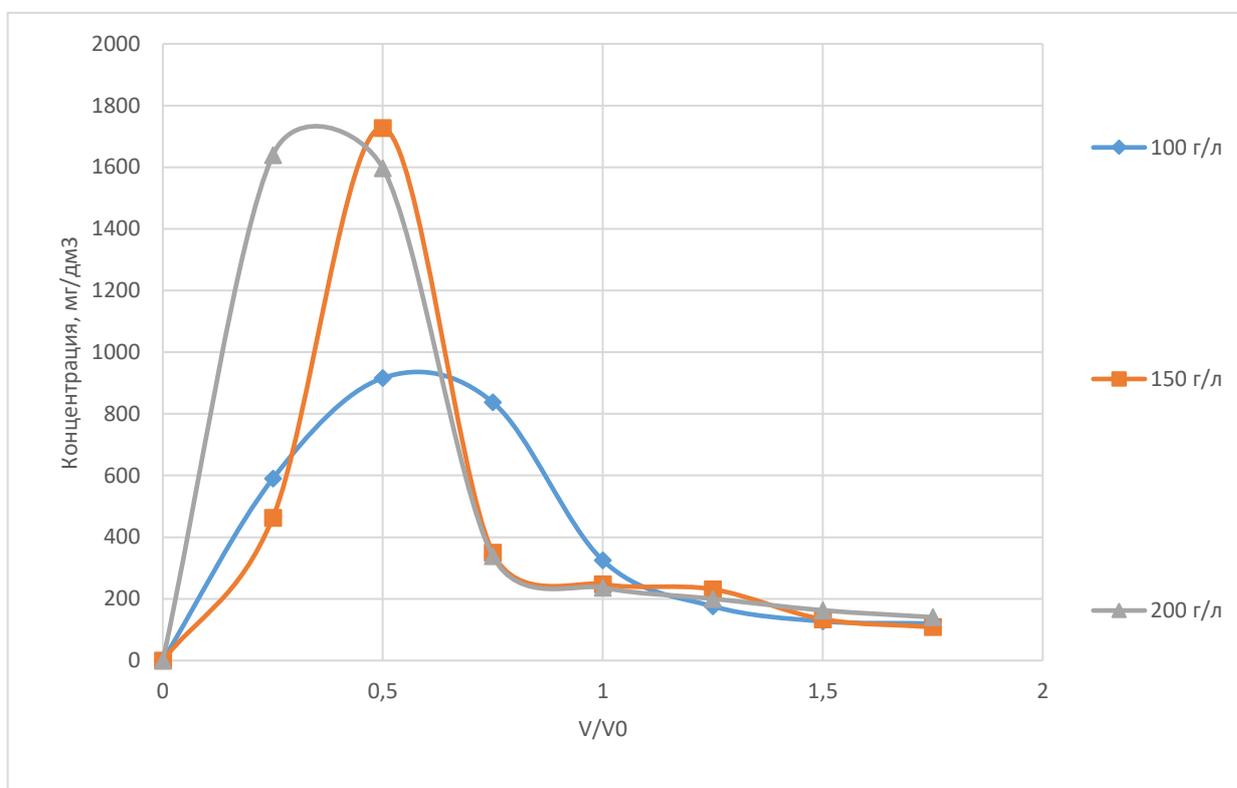


Рисунок 54 – Влияние концентрации фтористоводородной кислоты на десорбцию скандия

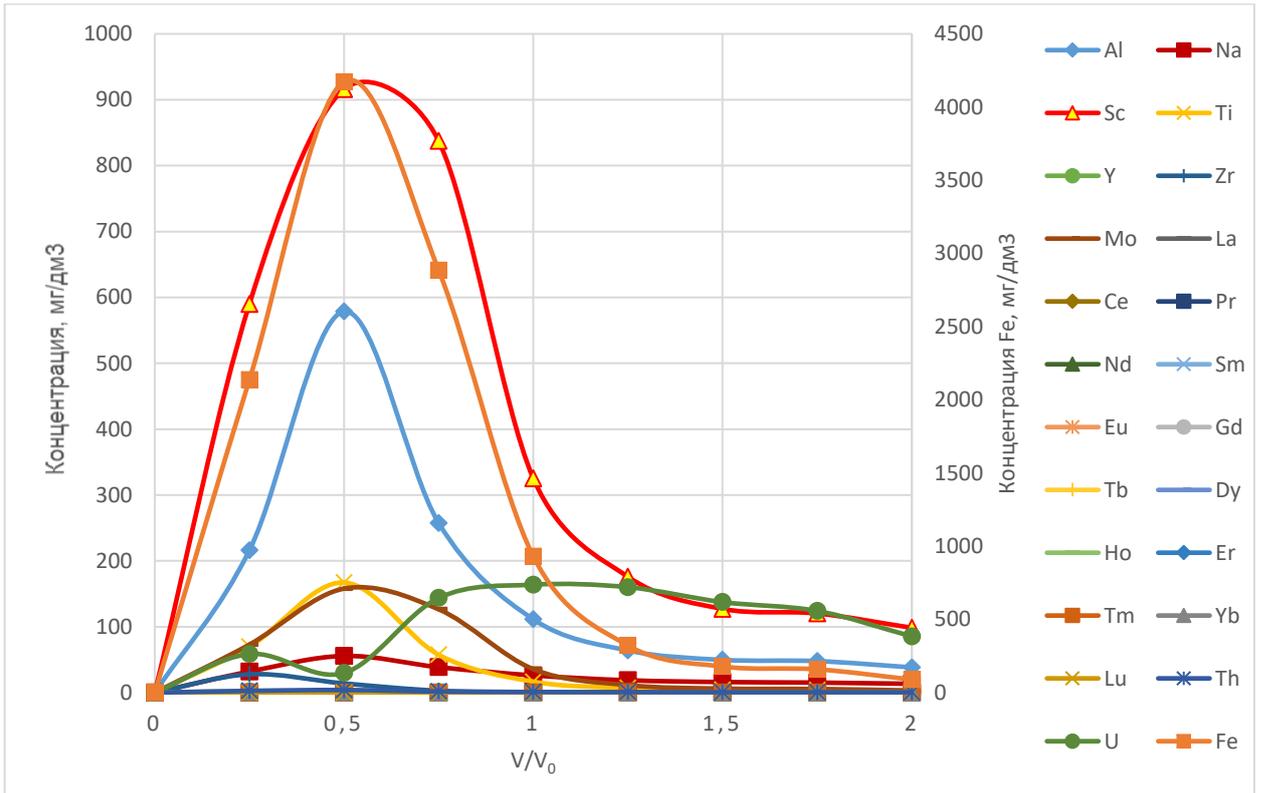


Рисунок 55 – Выходные кривые десорбции скандия и сопутствующих элементов растворами фтористоводородной кислоты с концентрацией 100 г/дм³

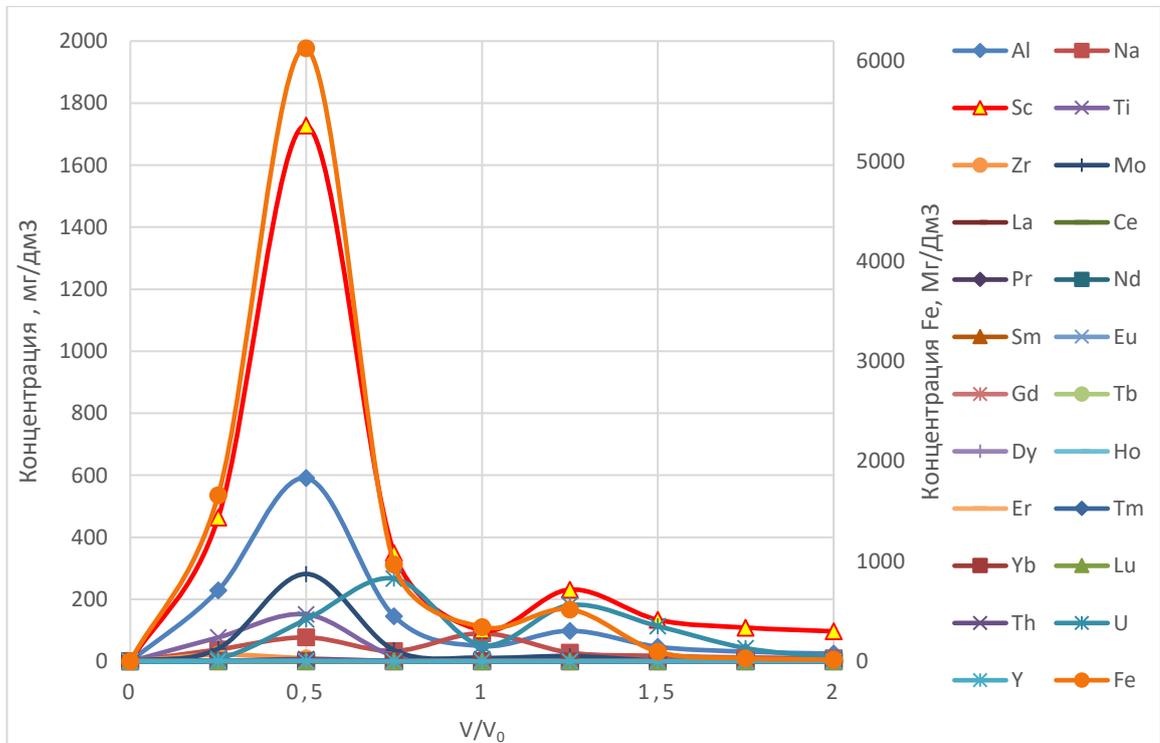


Рисунок 56 – Выходные кривые десорбции скандия и сопутствующих элементов растворами фтористоводородной кислоты с концентрацией 150 г/дм³

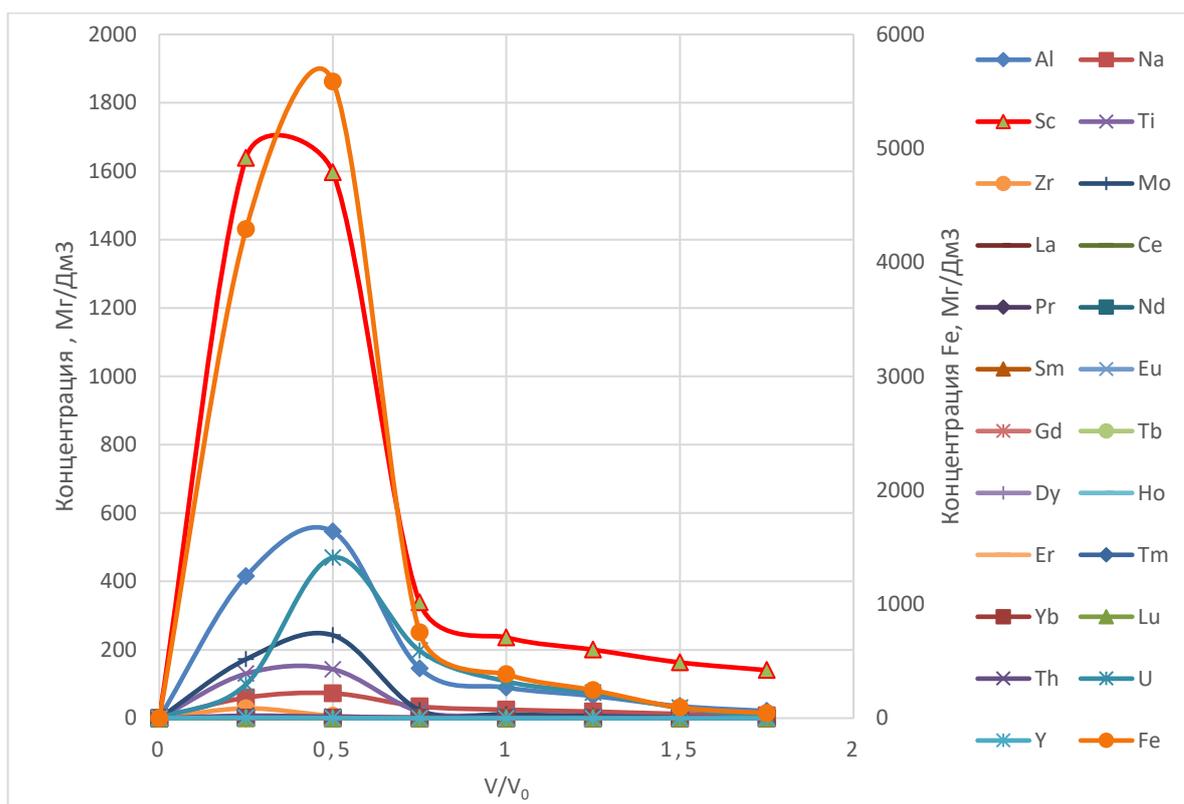


Рисунок 57 – Выходные кривые десорбции скандия и сопутствующих элементов растворами фтористоводородной кислоты с концентрацией 200 г/дм³

Из полученных графических зависимостей видно, что при более высокой концентрации фтористоводородной кислоты, а именно 150-200 г/дм³ концентрация скандия в пике выходной кривой достигает 1,7 г/дм³, что говорит о необходимости использования для десорбции в динамическом режиме, фтористоводородной кислоты более высоких концентрации, чем в статическом режиме, а именно 150-200 г/дм³.

Таблица 27 – Степень десорбции скандия по результатам анализа полученным методом РФА.

Концентрация HF, г/дм ³	100			150			200		
	верх	центр	низ	верх	центр	низ	верх	центр	низ
Место отбора пробы из колонны	верх	центр	низ	верх	центр	низ	верх	центр	низ
Степень десорбции, %	53,5	75,9	93,9	55,9	82,0	98,4	67,0	93,3	94,85
Среднее значение степени. десорбции, %	74,49			78,79			85,06		

Для рентгенофлуоресцентного метода анализа были отобраны пробы смол с разных уровней сорбционных колонн: верх, середина и низ колонны; по результатам анализа проведен расчет степени десорбции, в каждой из точек колонны.

Из результатов видно, что степень десорбции снижается в зависимости от уровня отбора пробы из колонны. Это свидетельствует о том, что для более полной десорбции необходимо значительно больше, чем два колоночных объема раствора фтористоводородной кислоты, что в свою очередь не технологично, так как будет уменьшаться средняя концентрация скандия и возникнут проблемы с осаждением скандия из растворов десорбции, поэтому было принято решение задаться степенью десорбции в районе 70-80%.

В технологии предполагается многократное использование раствора десорбции после осаждения скандия, поэтому в следующей серии экспериментов были использованы оборотные растворы фтористоводородной кислоты после одного цикла десорбции, осаждения скандия и доукрепления. Десорбция проводилась в сорбционной колонне объемом 130 мл, скорость подачи элюирующего раствора составляла 0,25 удельного объема колонны в час. Линейная скорость десорбции до 1м/ч. За время десорбции (8часов) было пропущено 2 полных колоночных объема (260 мл). Результаты опытов представлены в таблице 28 и на рисунке 58.

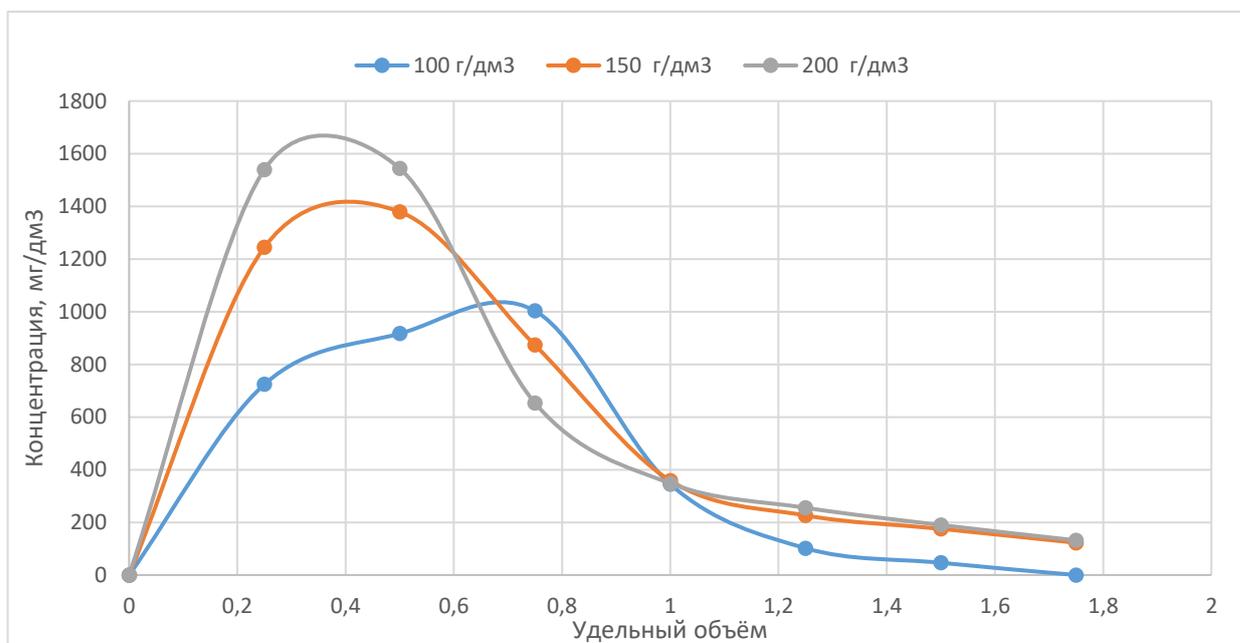


Рисунок 58 – Выходные кривые десорбции скандия оборотными растворами от концентрации фтористоводородной кислоты

Таблица 28 – Концентрации Sc в растворах десорбции, оборотным раствором фтористоводородной кислоты.

V/V ₀	Концентрация Sc в растворе десорбции, мг/л, при концентрации HF, г/дм ³		
	100	150	200
0	0	0	0
0,25	724,1	1244,8	1539,4
0,5	916,7	1379,2	1543,8
0,75	1003,0	873,1	653,1
1,0	344,8	358,4	347,9
1,25	101,8	226,3	255,4
1,5	46,4	175,4	190,0
1,75	-	122,4	131,8
Среднее значение, мг/дм ³	522,8	625,7	665,9

Для рентгенофлуоресцентного метода анализа были отобраны пробы смол с разных уровней сорбционных колонн: верх, середина и низ колонны; по результатам анализа проведен расчет степени десорбции, в каждой из точек колонны.

Таблица 29 – Расчет степени десорбции по результатам анализа полученным методом РФА.

Концентрация HF, г/дм ³	100			150			200		
	верх	центр	низ	верх	центр	низ	верх	центр	низ
Место отбора пробы из колонны									
Степень десорбции, %	17,30	63,11	77,72	54,50	80,34	86,23	64,09	83,72	86,11
Среднее знач. дес., %	52,71			73,69			77,97		

Результаты анализа смолы после проведения десорбции с использованием оборотной фтористоводородной кислоты, при концентрации фтористоводородной кислоты 150 г/дм³ отличаются от результатов, полученных с использованием свежей кислоты, не значительно, а именно на 5 %.

В ходе работ было принято решение использовать в качестве десорбирующего раствора - фтористоводородную кислоту с концентрацией 150 г/дм³. В качестве богатой фракции использовать первый колоночный объем, средний состав данного элюата ТВЭКСа представлен в таблице 30.

Таблица 30 – Средний состав элюата десорбции ТВЭКСа

Элемент	Концентрация мг/дм ³	Элемент	Концентрация мг/дм ³
Al	253,6	Sm	0,0
Na	59,8	Eu	0,0
Sc	660,0	Gd	0,1
Ti	63,4	Tb	0,0
Fe	2274,5	Dy	0,3
Y	2,2	Ho	0,1
Zr	8,2	Er	0,4
Mo	92,6	Tm	0,1
La	0,0	Yb	0,8
Ce	0,1	Lu	0,1
Pr	0,0	Th	2,5
Nd	0,1	U	115,4

3.5 Исследование осаждения концентрата скандия из растворов десорбции

3.5.1 Исследование осаждения первичного концентрата скандия

Известно, что осадить редкие элементы из растворов фтористоводородной кислоты можно с использованием солей щелочных и щелочноземельных металлов [6]. В разделе изучали осаждение элементов из элюатов с использованием карбонатов и гидроксидов щелочных металлов, результаты представлены на рисунках 59-63. Исходный состав раствора представлен в таблице 30.

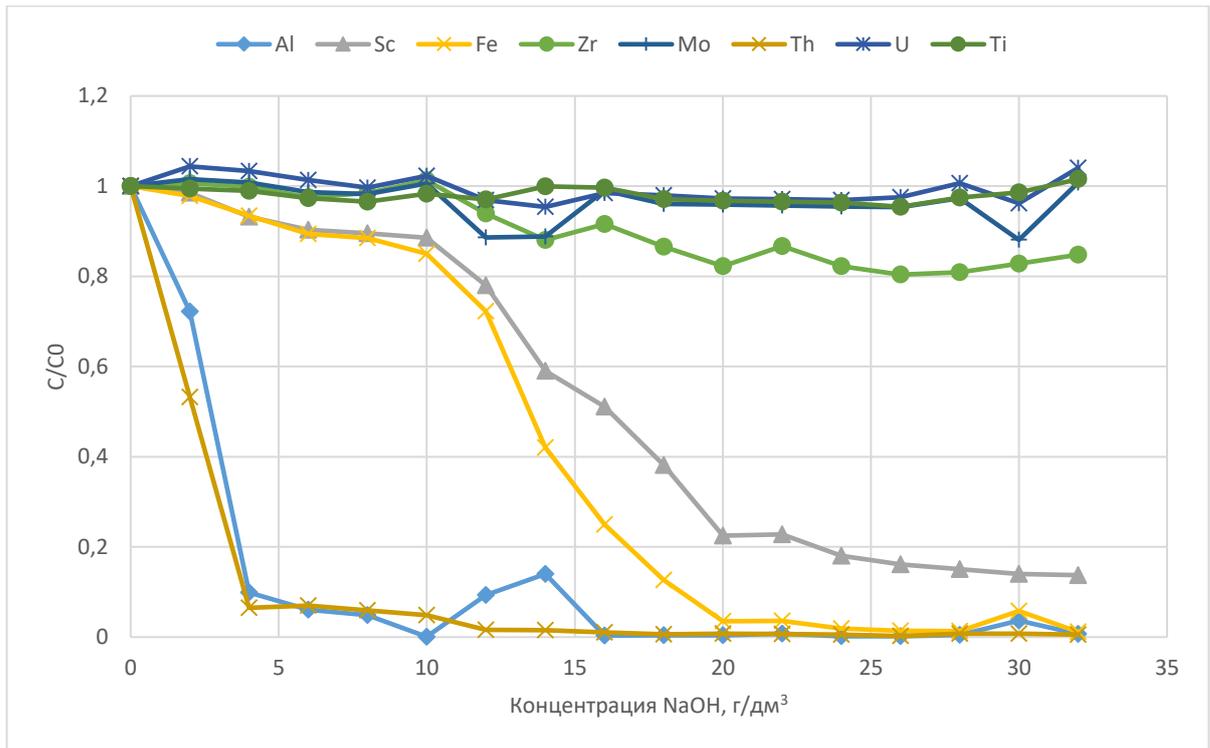


Рисунок 59 – Результаты осаждения элементов из элюата десорбции ТВЭКСа при добавлении гидроксида натрия

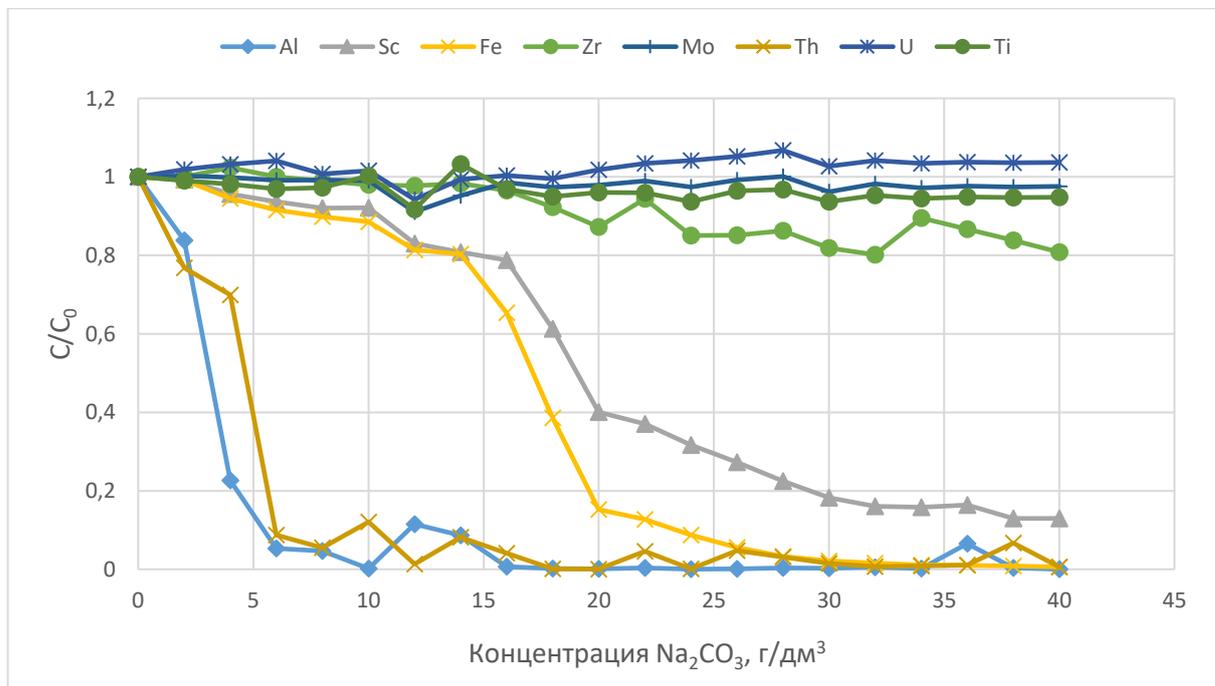


Рисунок 60 – Результаты осаждения элементов из элюата десорбции ТВЭКСа при добавлении карбоната натрия

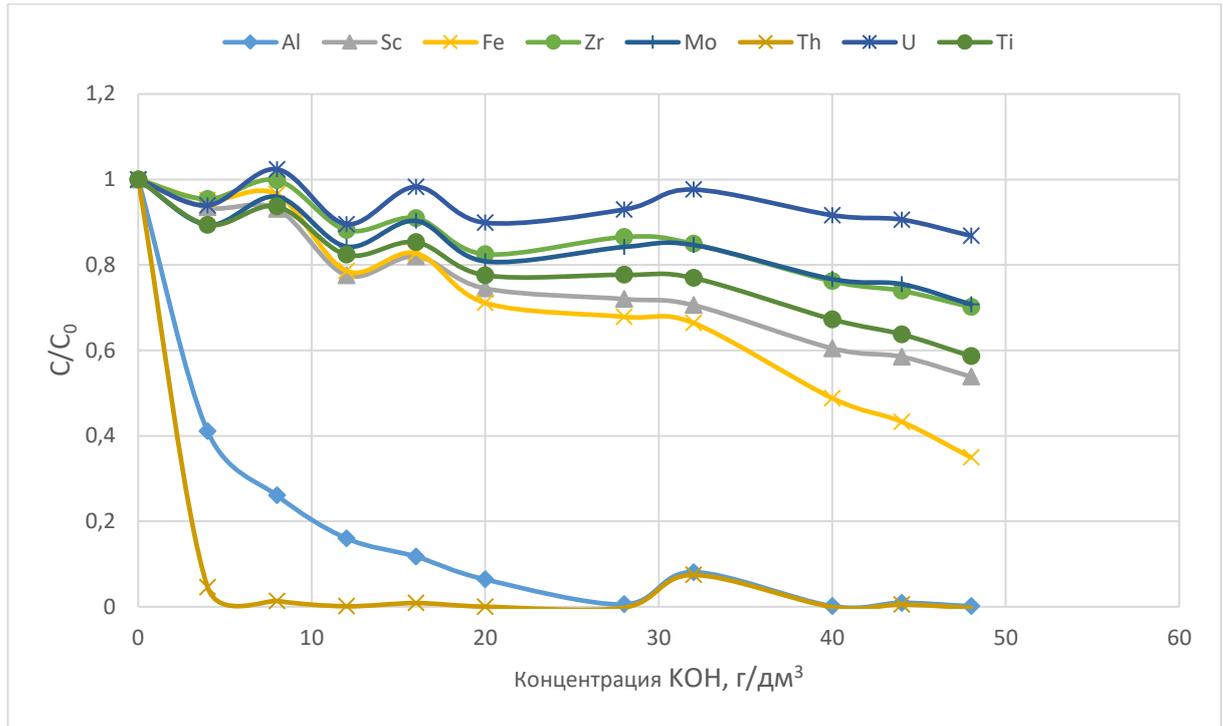


Рисунок 61 – Результаты осаждения элементов из элюата десорбции ТВЭКСа при добавлении гидроксида калия

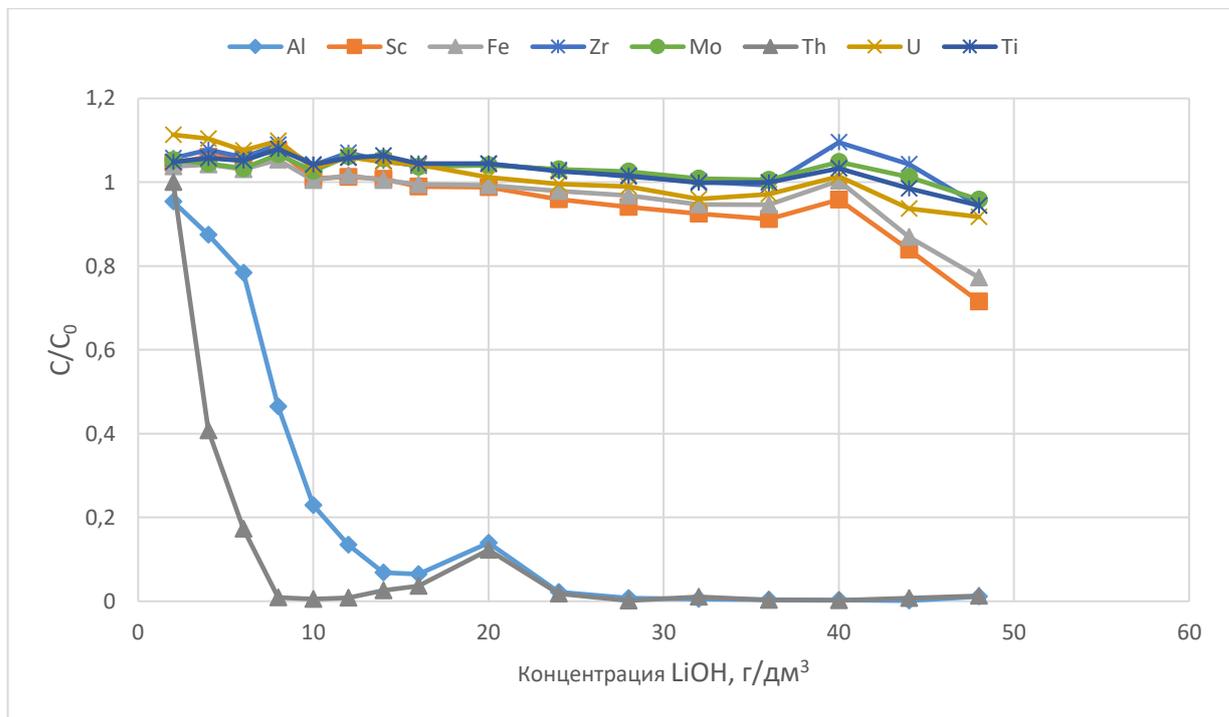


Рисунок 62 – Результаты осаждения элементов из элюата десорбции ТВЭКСа при добавлении гидроксида лития

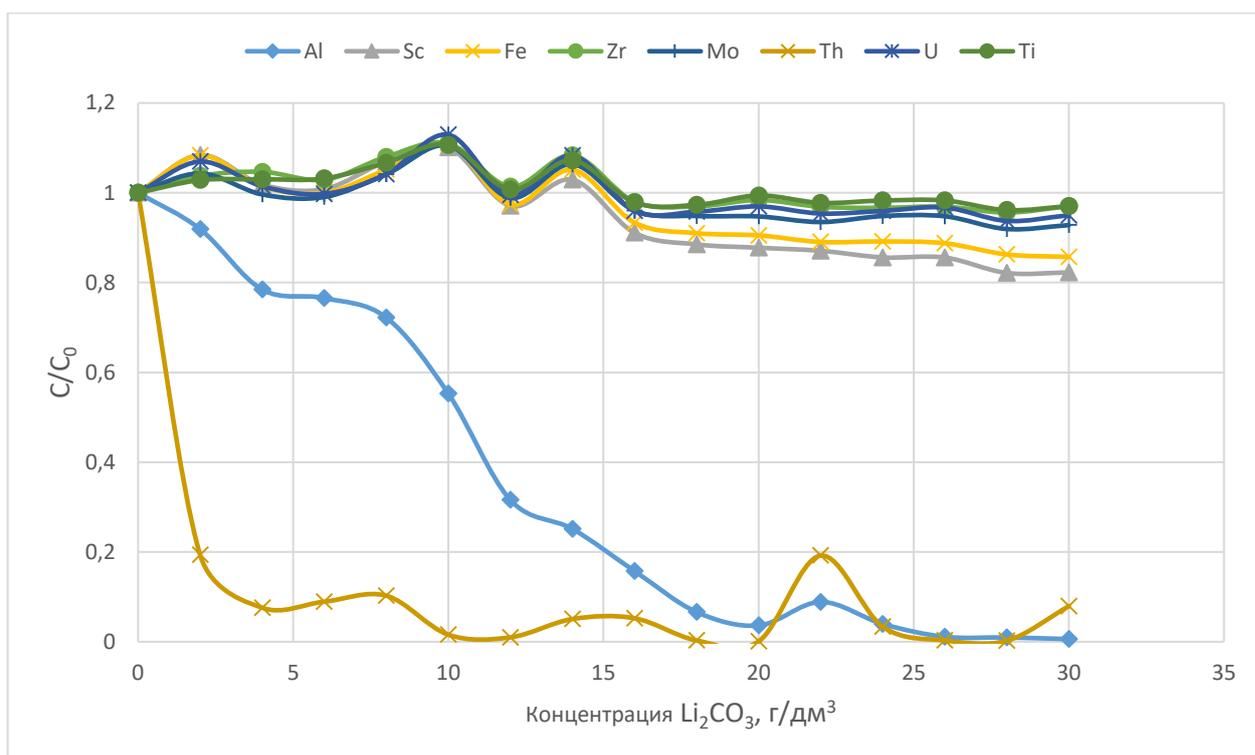


Рисунок 63 – Результаты осаждения элементов из элюата десорбции ТВЭКСа при добавлении карбоната лития

Из графиков представленных на рисунках 59-63 следует, что все выбранные реагенты могут быть использованы для предварительного отделения следов тория от скандия. При содержании исследованных реагентов в растворе десорбции на уровне 10-15 г/дм³ удается на 90-95% очиститься от ионов тория, при этом, потери скандия на операции составляют 5-10%.

Наиболее оптимальным реагентом для последующего осаждения скандия является карбонат натрия. При его содержании на уровне 30-40 г/дм³ в элюате десорбции, осаждение скандия составляет 80-90%. Можно считать данную степень осаждения приемлемой при условии многократного оборота раствора на стадии десорбции.

При исследовании цикличности применения раствора десорбции было установлено, что за один цикл концентрация фтористоводородной кислоты падает со 150 г/дм³ до 120-130 г/дм³. Поэтому, необходимо учитывать операцию доукрепления раствора десорбции;

Состав концентрата, полученного при предварительном осаждении тория представлен в таблице 31.

Таблица 31 - Состав концентрата, полученного при предварительном осаждении тория

Элемент	Содержание, %	Погрешность, %
F	50,5800	0,2500
Na	29,1500	0,2300
Al	8,1700	0,1400
Fe	7,5700	0,1300
Si	1,9500	0,0700
Ca	0,6920	0,0340
Sc	0,5990	0,0300
Mg	0,5810	0,0290
U	0,3740	0,0190
Th	0,0754	0,0038
Ti	0,0731	0,0037
Y	0,0355	0,0018
Mo	0,0351	0,0018

Анализ удельной активности концентрата, полученного при предварительном осаждении тория представлен в таблице 32.

Таблица 32 – Удельные активности концентрата примесей

№	Удельная активность, Бк/кг		Суммарная удельная активность пробы, Бк/кг
	альфа	бета	
1	84 000 ± 11000	80 000 ± 3000	164 000 ± 14 000

Общая удельная активность полученного концентрата составляет около 10^5 Бк/кг. После выдержки в течении 2-х месяцев общая удельная активность будет составлять около 10^4 Бк/кг, за счет распада ^{234}Th . Этот продукт может быть конвертирован в гидроксид и растворен в серной кислоте с дальнейшим направлением на операцию сорбции скандия, чтобы минимизировать потери скандия.

Таблица 33 - Состав первичного концентрата скандия

Соединение	Содержание, %	Погрешность, %
NaF	52,29	0,25
FeF ₃	27,39	0,22
ScF ₃	10,02	0,15
SiF ₄	6,50	0,12
AlF ₃	2,65	0,08
SO ₃	0,49	0,02
TiF ₄	0,26	0,01
MgF ₂	0,19	0,01
ZrO ₂	0,071	0,004
CaF ₂	0,050	0,003
Cl	0,025	0,001

Состав концентрата скандия, полученного после первичной очистки от ионов тория представлен в таблице 33.

Из результатов таблицы 33 следует, что основными примесями в первичном концентрате скандия являются натрий, железо, алюминий и кремний. Наличие кремния обусловлено взвесями, находящимися в растворах сорбции и растворяемыми в процессе десорбции фтористоводородной кислотой. Для уменьшения содержания кремния растворы перед сорбцией скандия необходимо фильтровать, или подвергать отстаиванию. Удельная активность полученного первичного концентрата скандия представлена в таблице 34.

Таблица 34 – Удельные активности первичного концентрата скандия

№	Проба	Удельная активность, Бк/кг		Удельная активность пробы, Бк/кг
		альфа	бета	
1	концентрат скандия	1200 ± 100	1200 ± 100	2400 ± 200

3.5.2 Исследование конверсии первичного концентрата скандия

Как правило, в технологии скандия, фторидные концентраты скандия, для перевода в растворимое состояние конвертируют с помощью гидроокисей при температуре 70-90°C [6]. В связи с этим провели исследование степени конверсии различных фторидов, входящих в состав первичного концентрата скандия, от концентрации гидроксида натрия в растворе конверсии. Цель – установить необходимую концентрацию селективной конверсии фторида железа, для дальнейшего растворения гидроксида железа растворами серной кислоты, в которых фторид скандия малорастворим.

Для этого был поставлен ряд опытов конверсии фторида скандия, и фторида трехвалентного железа. Конверсию вели при следующих параметрах:

Температура 75°C

Т:Ж =1:10

Концентрация NaOH 50; 100; 150; 200 ;300 г/дм³

Осадки, после фильтрации, анализировали с помощью рентгенофазового дифрактометра Shimadzu XRD. На рисунках 64 - 70 приведены дифрактограммы полученных образцов фторида скандия.

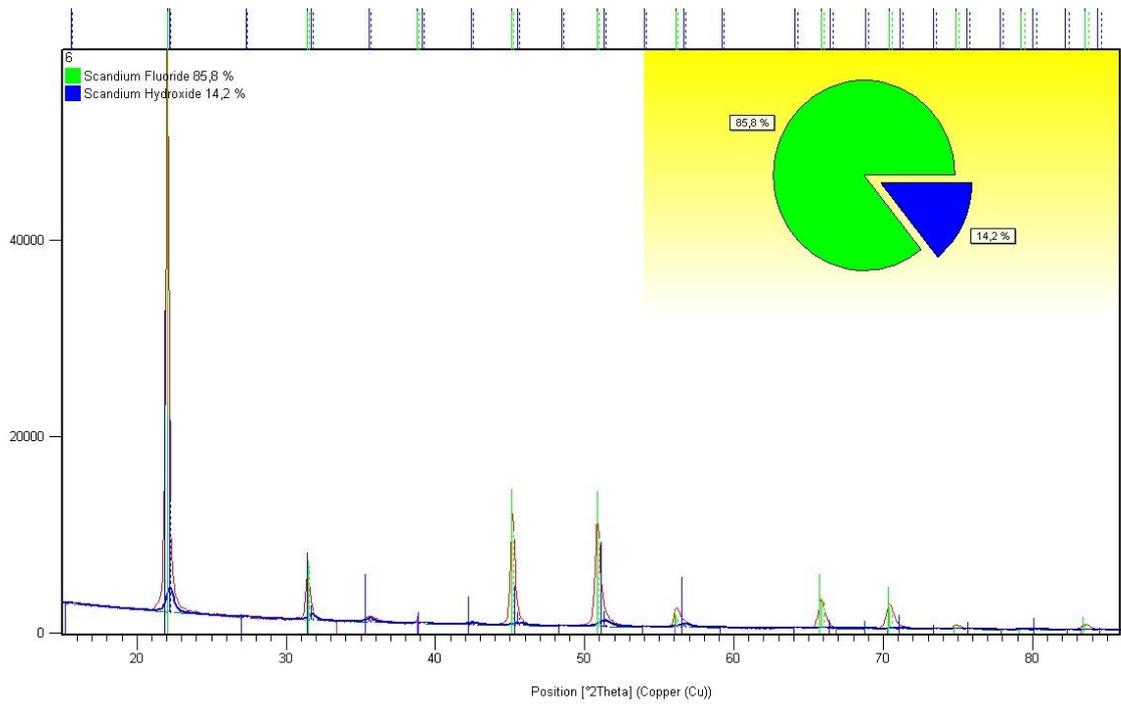


Рисунок 64 – Дифрактограмма конвертированного концентрата скандия при концентрации NaOH 50 г/дм³

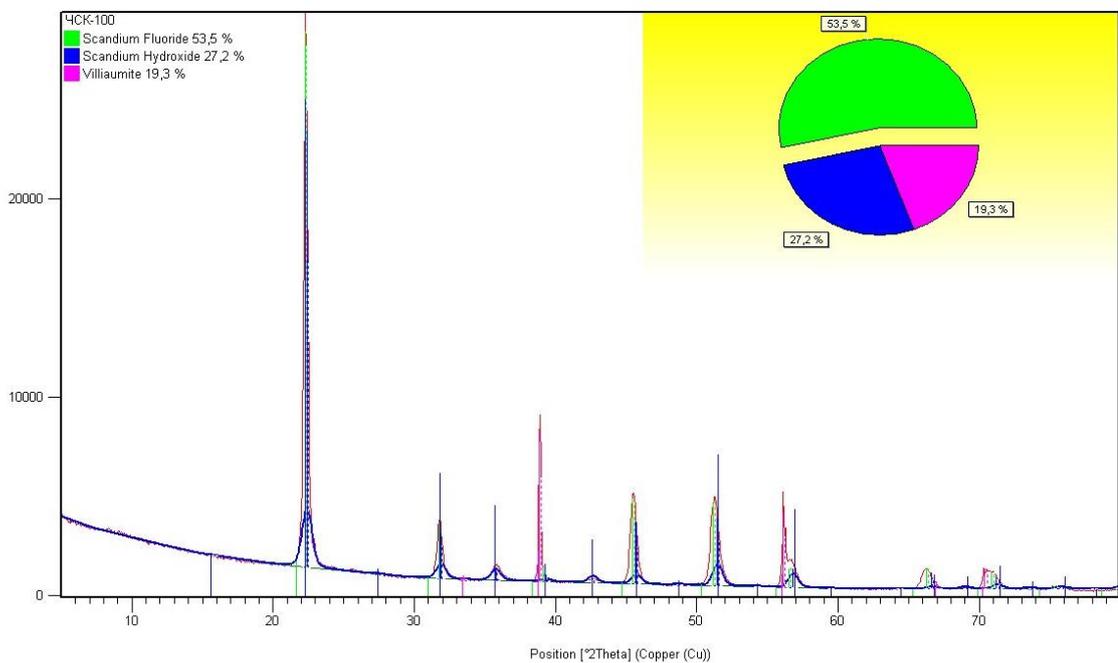


Рисунок 65 – Дифрактограмма конвертированного концентрата скандия при концентрации NaOH 50 100 г/дм³

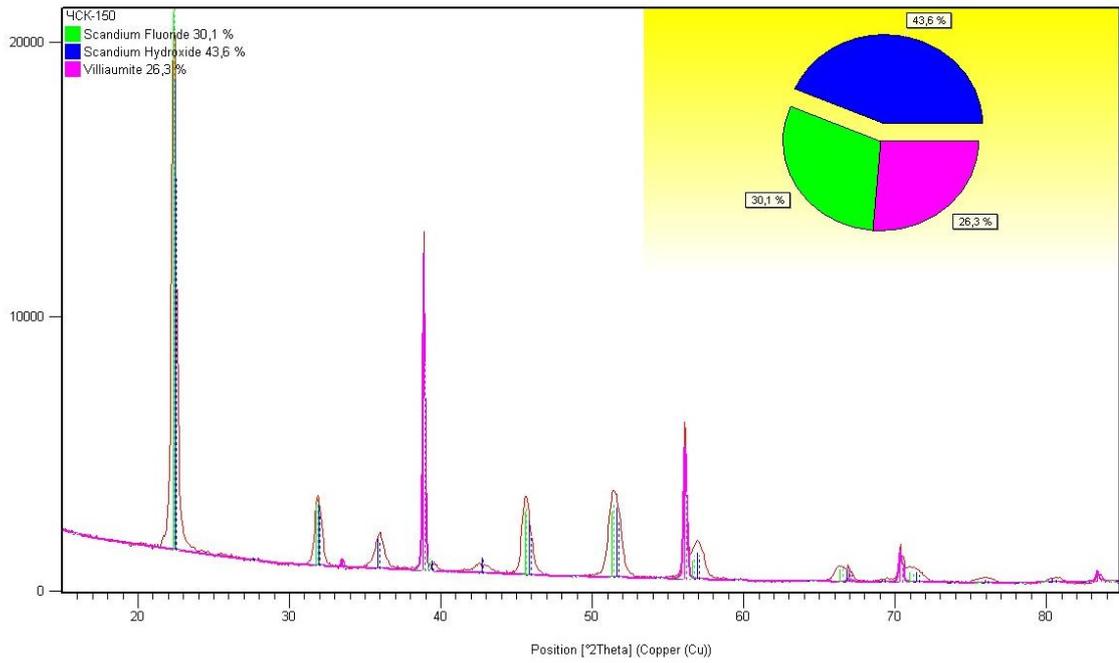


Рисунок 66 – Дифрактограмма конвертированного концентрата скандия при концентрации NaOH 50 150 г/дм³

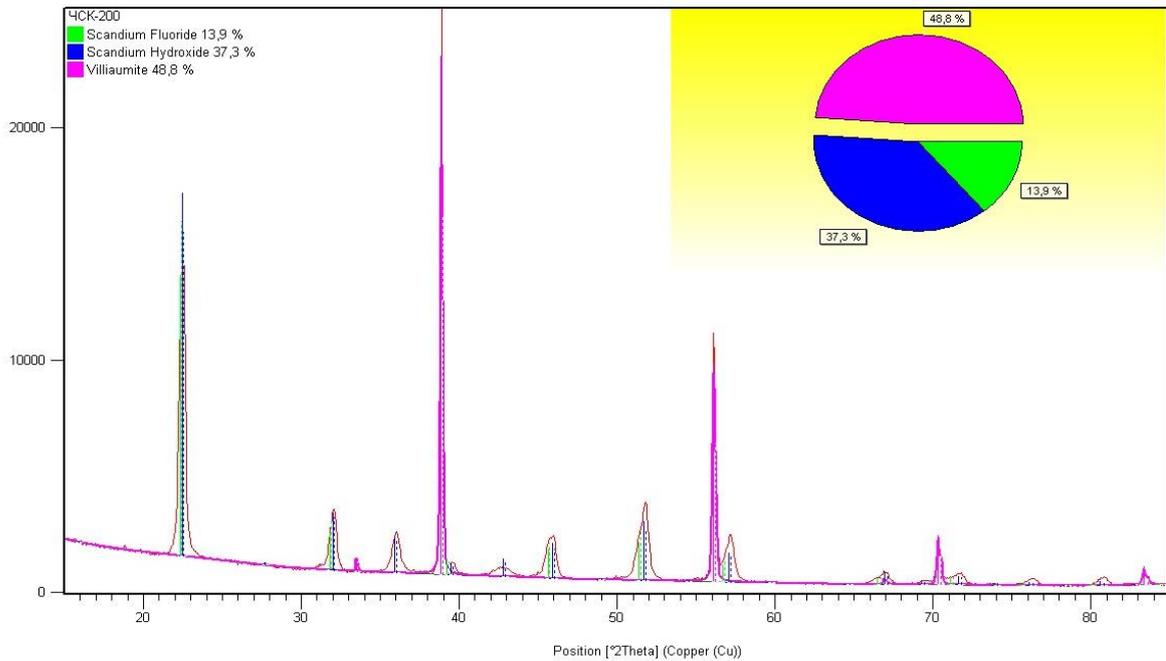


Рисунок 67 – Дифрактограмма конвертированного концентрата скандия при концентрации NaOH 50 200 г/дм³

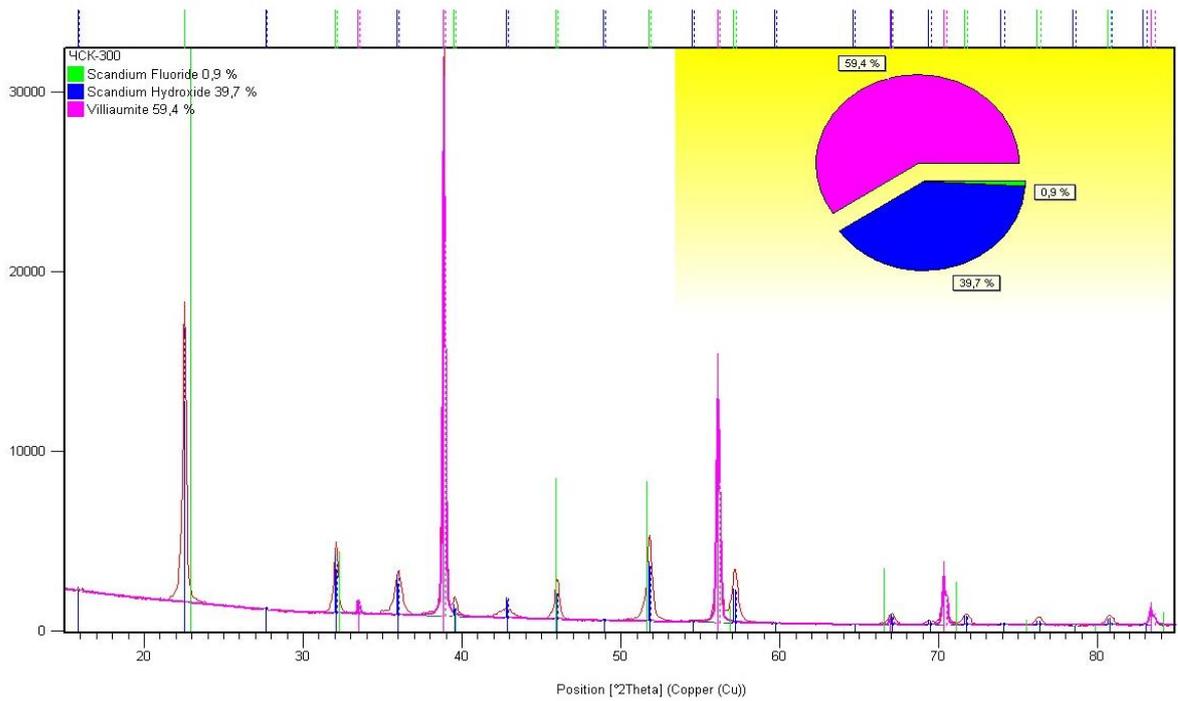


Рисунок 68 – Дифрактограмма конвертированного концентрата скандия при концентрации NaOH 300 г/дм³

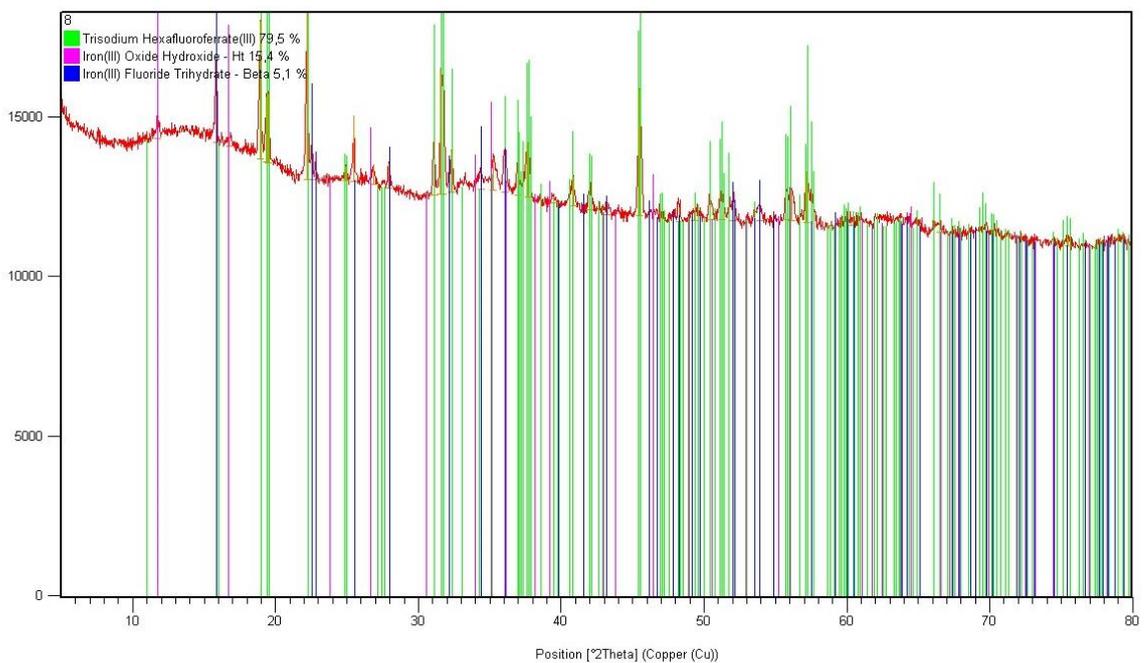


Рисунок 69 – Дифрактограмма конвертированного фторида железа(III) при концентрации NaOH 50 г/дм³

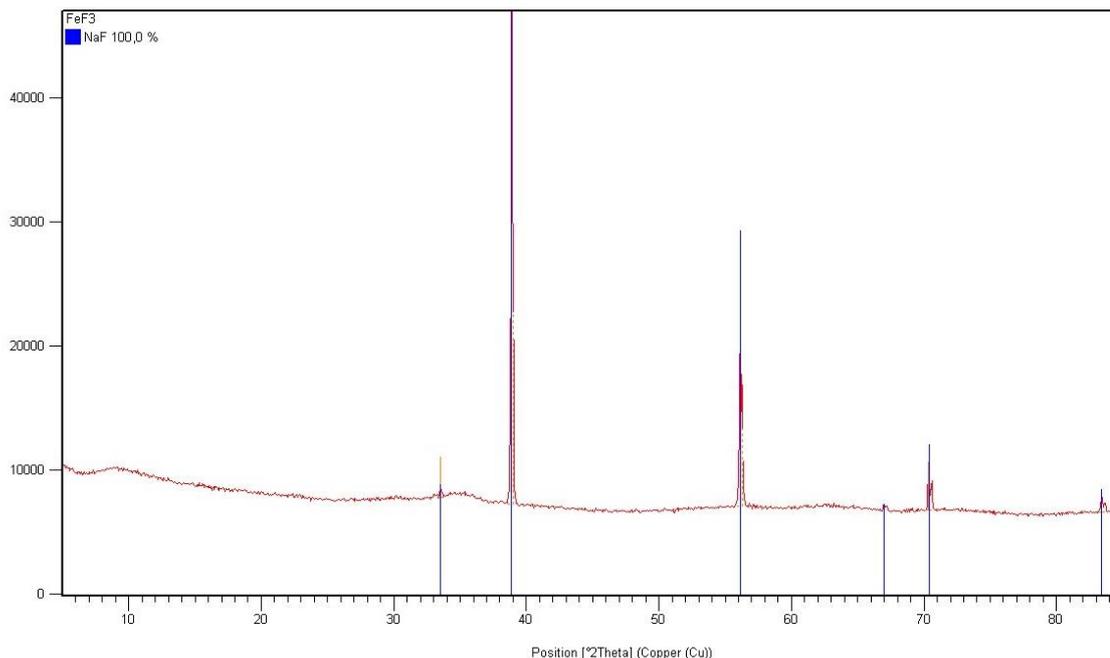


Рисунок 70 – Дифрактограмма конвертированного фторида железа(III) при концентрации NaOH 150 г/дм³

Таблица 35 - Содержание гидроксидов элементов в осадке фторидов

Соединение	Степень конверсии фторида при концентрации NaOH, г/дм ³				
	50	100	150	200	300
Fe(OH) ₃	75	>95	>95	>95	>95
Sc(OH) ₃	14,2	33,7	59,2	72,9	97,8

Из данных таблицы 35 следует, что для селективной конверсии фторида железа в гидроксид необходимо использовать раствор NaOH с концентрацией 50-100 г/дм³.

3.5.3 Исследование процесса растворения концентрата скандия после проведения операции конверсии железа и промывки полученного концентрата

Полученный после конверсии железа осадок отфильтровывали и растворяли в серной кислоте при соотношении Т:Ж=1:10 в течении 30 минут. Результаты анализа растворов растворения осадка после конверсии железа от концентрации серной кислоты приведены в таблице 36.

Таблица 36 - Результаты анализа растворов растворения осадка после конверсии железа

Элемент	Концентрация элементов, мг/дм ³ при концентрации серной кислоты, г/дм ³			
	200	150	100	50
Al	2,215	0,636	0,518	0,311
Ca	16,029	20,906	14,110	5,345
Sc	52,828	25,178	27,331	2,392
Fe	3 479,198	3 231,433	1 913,046	1,826
Y	0,072	0,076	0,038	0,007
Zr	15,951	15,755	11,215	1,279
Mo	38,701	37,151	33,342	26,661
La	0,012	0,009	0,007	0,002
Ce	0,127	0,144	0,027	0,015
Pr	0,003	0,003	0,002	0,001
Nd	0,049	0,016	0,012	0,005
Sm	0,008	0,007	0,005	0,002
Eu	0,002	0,002	0,001	0,000
Dy	0,022	0,018	0,022	0,019
Gd	0,025	0,011	0,029	0,029
Tb	0,003	0,004	0,002	0,000
Ho	0,007	0,008	0,004	0,000
Er	0,025	0,027	0,012	0,001
Tm	0,004	0,005	0,002	0,000
Yb	0,055	0,047	0,023	0,010
Th	0,200	0,120	0,049	0,006
U	25,430	24,785	24,850	20,798
Ti	116,249	127,498	140,902	117,544

Таблица 37 – Анализ растворов отмывки концентрата скандия от фторида натрия

Элемент	Концентрация элементов, мг/дм ³	
	1-я промывка	2-я промывка
Na	6874,86	1363,64
Al	46,18	65,44
Ca	8,18	11,57
Sc	46,28	61,03
Fe	194,57	80,80
Y	0,04	0,02
Zr	2,81	0,62
Mo	1,73	0,24
Th	0,01	0,00
U	0,85	0,13
Ti	37,52	1,92

Из таблицы 36 видно, что при повышении кислотности раствора серной кислоты происходит селективное растворение железа. Последующая двукратная промывка осадка,

полученного после растворения железа, для его отмывки от фторида натрия, в воде, при соотношении Т:Ж = 1:10, таблица 37, позволяет получить концентрат фторида скандия со следующими параметрами, таблица 38. Удельная активность концентрата скандия представлена изотопами Th^{230} и Th^{234} (таблица 39).

Таблица 38 – Состав концентрата фторида скандия

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
F	53,390	S	0,168
Sc	33,710	Al	0,143
Na	10,050	Cl	0,088
Fe	1,110	K	0,027
Mg	0,895	Si	0,020
Ca	0,357	Y	0,016

Таблица 39 – Удельная активность концентрата фторида скандия

№	Проба	Удельная активность, Бк/кг		Суммарная удельная активность пробы, Бк/кг
		альфа	бета	
1	ЧСК	8 600 ± 1100	18 000 ± 2000	26 600 ± 3 100

Полученный концентрат скандия использован для получения алюмоскандиевой лигатуры, без дополнительной очистки, с содержанием скандия 2%, которая полностью удовлетворяет требованиям по ГОСТу [169] лигатуры марки AlSc2 (Б), удельная активность которой не превышала 760 Бк/кг.

3.6 Выводы по главе 3

1 Выполнен расчет состояния многокомпонентного раствора подземного выщелачивания урана. Выбраны термодинамические данные, соответствующие оценки произведений растворимости и констант равновесия в различных условиях. Для скандия в качестве преобладающих ионов в исследуемых растворах выбрана трехзарядная форма.

2 Исследована сорбция скандия на аминотилфосфоновых афолитах и оценена возможность разделения скандия и тория на стадии регенерации смолы.

3 Синтезирован ряд ТВЭКСов на основе индивидуальных экстрагентов и синергетных смесей. Исследована сорбция скандия на синтезированных ТВЭКСах в сравнении с промышленным аналогом Lewatit VP OC – 1026. На основе экспериментальных данных сорбции в динамических условиях установлено, что лучшие

характеристики имеет ТВЭКС Axion 22. Изучена кинетика сорбции скандия ТВЭКСом Axion 22 на модельных растворах, установлен характер кинетики сорбции – внутридиффузионный. Данный факт подтвержден электронными снимками многослойной карты с использованием энергодисперсионной спектроскопии насыщенного ТВЭКСа Axion 22 растворами ПВ урана. Определен механизм сорбции скандия – ионно-координационный с образованием ковалентных связей, за счет нахождения Д2ЭГФК в димерном состоянии в ТВЭКСе. Определены оптимальные параметры динамики сорбции: линейная скорость не более 20 м/с, удельная скорость не более 5 колоночных объемов в час.

4 Изучена десорбция скандия из ТВЭКСа Axion 22 растворами фтористоводородной кислоты различных концентраций. Определены оптимальные параметры десорбции ТВЭКСа: концентрация фтористоводородной кислоты 150 г/см³, линейная скорость десорбции 0,5-1 м/ч, удельная скорость не более 0,25 колоночных объемов в час.

5 Разработан способ получения концентрата скандия с содержащим до 87% фторида скандия.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА, ИСПЫТАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ПВ УРАНА

4.1 Разработка технологической схемы извлечения скандия из растворов ПВ урана

На реальных растворах ПВ урана была отработана технология извлечения скандия, для этого создана исследовательская установка попутного извлечения скандия из возвратных растворов подземного выщелачивания урана. Установка была смонтирована в цехе добычи урана АО «Далур». Испытания проводились в непрерывном циклическом режиме в течении 4 месяцев.

Вид установки, характеристика, принципиальная аппаратурная схема оборудования и технологических потоков для извлечения Sc из растворов ПВ урана, представлены в таблицах 40 - 41 и на рисунках 71 - 72.



Рисунок 71 – Вид исследовательской установки извлечения Sc из растворов ПВ урана

Таблица 40 – Состав исследовательской установки по извлечению Sc из растворов ПВ урана

№	Наименование	Кол-во	Характеристика
1	Сорбционная колонна для сорбции Sc	1	V - 250 дм ³ ; материал – ПП
2	Реактор приготовления раствора десорбции	1	V – 1,5 м ³ ; материал – ПП
3	Реактор осаждения концентрата тория	1	V – 1,5 м ³ ; материал – ПП
4	Реактор осаждения скандиевого концентрата (ЧСК)	1	V – 1,5 м ³ ; материал – ПП
5	Реактор приготовления раствора промывки ТВЭКСа	1	V – 1,0 м ³ ; материал – ПП
6	Нутч-фильтр	2	V _{сусп} – 100 дм ³ ; V _{фильтр} – 100 дм ³ ; S _{фильтр} – 0,25 м ² ; материал – ПП;
7	Насос химический, дозирующий	2	Q – 1 м ³ /час
8	Насос химический, дозирующий	2	Q – 2 м ³ /час
9	Реактор конверсии ЧСК	1	V – 0,1 м ³ ; материал – ПЭ
10	Реактор отмывки скандиевого концентрата от NaF	1	V – 0,1 м ³ ; материал – ПП

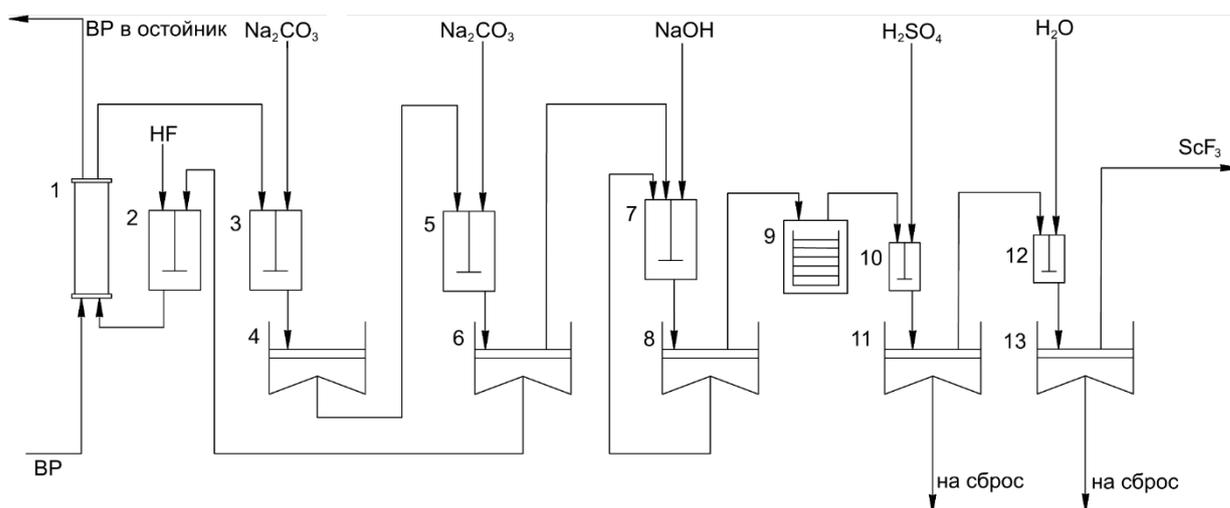


Рисунок 73 – Аппаратурная схема получения концентрата скандия.

Таблица 41 – Условные обозначения аппаратурно - технологической схемы

Поз.	Наименование	Поз.	Наименование
1	Сорбционная колонна	8	Нутч-фильтр
2	Реактор приготовления раствора десорбции	9	Сушильный шкаф
3	Реактор осаждения ториевого концентрата	10	Реактор растворения примесей
4	Нутч-фильтр	11	Нутч-фильтр
5	Реактор осаждения ЧСК	12	Реактор водной промывки фторида скандия
6	Нутч-фильтр	13	Нутч-фильтр
7	Реактор щелочной конверсии ЧСК		

На момент проведения испытаний на исследовательской установке количество синтезированного ТВЭКСа Axion 22 было ограничено и недостаточно для заполнения колонны объемом 0,25 м³, в связи с чем было принято решение использовать коммерчески доступный ТВЭКС Lewatit VP OC -1026 сорбционные характеристики которого, уступают характеристикам ТВЭКСа Axion 22.

Через ионообменную колонну объемом 0,25 м³ заполненную ТВЭКСом Lewatit VP OC -1026, пропускали возвратный раствор. Процесс сорбции непрерывно продолжался в течении месяца, затем проводили десорбцию с последующими этапами получения концентрата фторида скандия, после чего снова запускали сорбцию скандия. Сорбцию проводили путем пропускания возвратного раствора ПВ урана через колонну 1, рисунок 73, заполненную сорбентом с удельной скоростью 4 колоночных объёмов в час, т.е. 1 м³/ч. Подача раствора осуществлялась снизу вверх колонны. На рисунке 74 приведены выходные кривые сорбции Sc на ТВЭКС. Из представленных зависимостей видно, что проскок скандия в маточных растворах начинался после пропускания через сорбционную колонну минимум 1300 колоночных объёмов раствора.

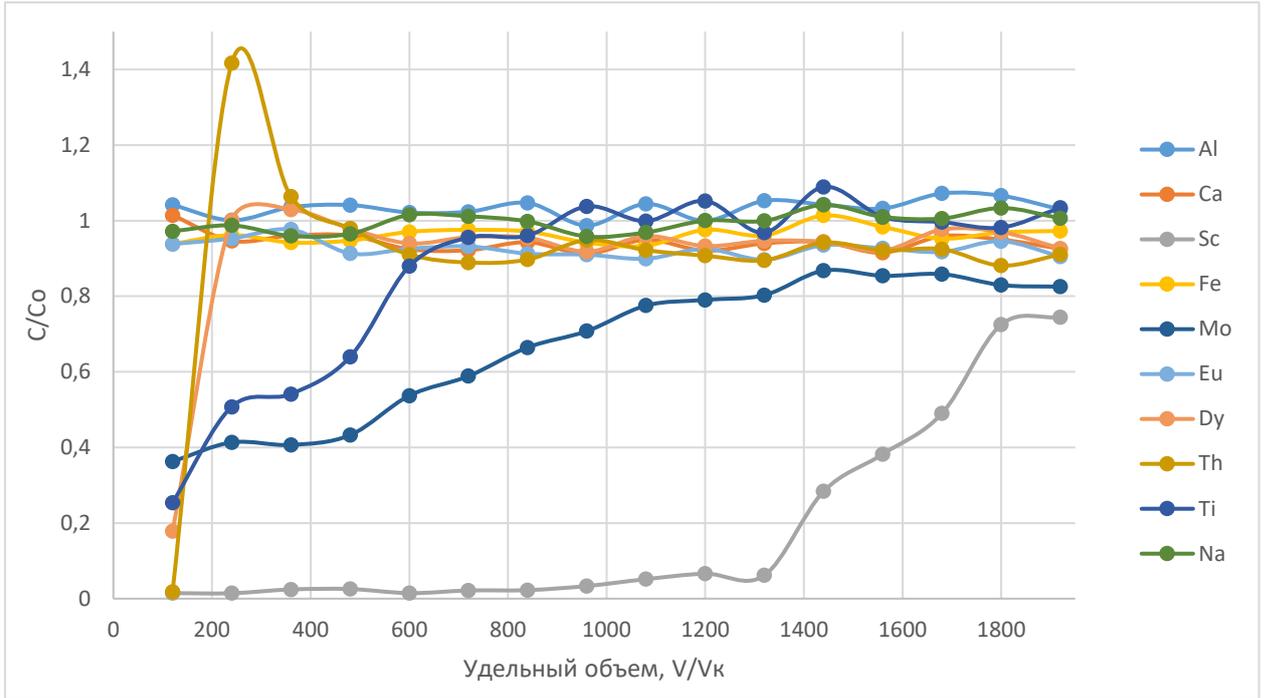


Рисунок 74 – Выходные кривые сорбции скандия и сопутствующих элементов на исследовательской установке

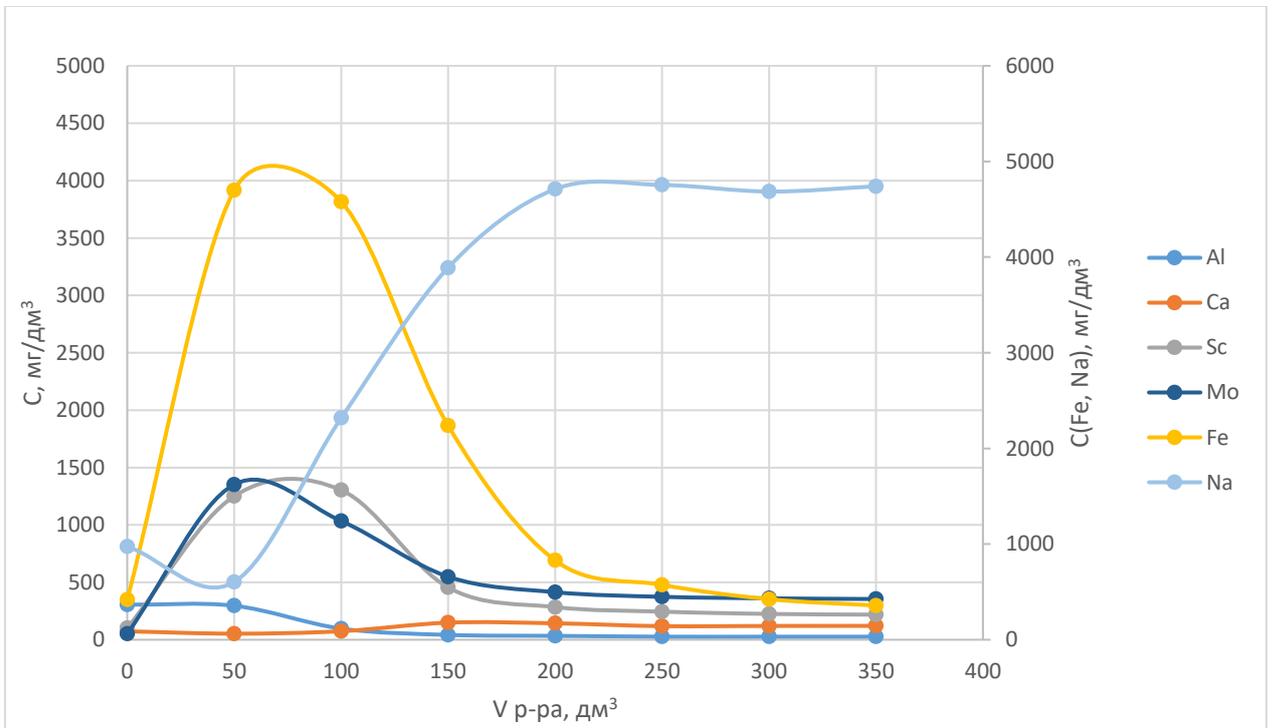
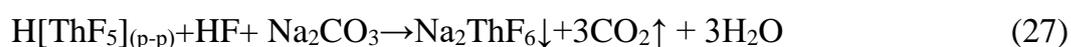


Рисунок 75 – Выходные кривые десорбции скандия и сопутствующих элементов на исследовательской установке

Десорбцию проводили раствором фтористоводородной кислоты концентрацией 150 г/дм³, исходный раствор готовили в реакторе 2 путем разбавления 70% фтористоводородной кислоты. На рисунке 75 приведены выходные кривые десорбции скандия. Выходящий из колонны десорбат собирали в реактор 3.

Затем в реактор 3 вводили кальцинированную соду в количестве 0,1 г/дм³ раствора. При этом происходило соосаждение следовых количеств тория в виде фторида совместно с фторидом натрия.



Полученную пульпу фильтровали, скандий содержащий раствор, собирали в реактор 5, в который добавляли кальцинированную соду в количестве 20 г/дм³. Соосаждение основной части скандия происходило совместно с фторидом натрия. Процессы описываются следующими уравнениями:



Полученную пульпу фильтровали на нутч-фильтре 6, фильтрат подавали в реактор 3, где после доукрепления раствор вновь использовали для десорбции.

Полученный черновой скандиевый концентрат переносили в реактор 7, в котором проводили процесс конверсии. Сущность процесса состоит в переводе малорастворимых соединений фторидов в гидроксиды путём обработки 5-10% щелочью. Процесс описывается следующими реакциями:



Незначительная часть скандия также частично переходила в гидроксидную форму:



Время процесса составляло 3 ч, температура 80°C, соотношение Т:Ж = 1:10. Затем полученную пульпу отфильтровывали на нутч-филт্রে 8, и осадок с влажностью 30% направляли в реактор 10, где проводили растворение гидроксидов примесей (Fe, Al) в серной кислоте 200 г/дм³. Основная часть скандия находилась в виде труднорастворимых фторидов и оставалась в твердой фазе, которую затем отфильтровывали на нутч-филт্রে 11. Помимо ScF₃ в осадке присутствует NaF, отмывка от которого происходила в реакторе 12. Отмывка производилась в большом количестве воды при температуре 80°C.

В таблице 42 представлен элементный состав осадков, полученных на исследовательской установке. Видно, что в результате отработки технологии извлечения скандия из возвратных растворов ПВ урана удалось получить 70% фторид скандия за счет дробной конверсии железа и скандия. Концентрат примесей содержит примерно от 1% до 1,5% скандия. Этот концентрат направляли на конверсию и после растворения - на сорбцию скандия.

Таблица 42 – Состав твердых концентратов полученных на исследовательской установке

Элемент	Содержание элементов, % масс			
	Концентрат примесей	ЧСК	ЧСК конв	ScF ₃
Na	27,18	30,77	37,60	9,61
Al	10,96	0,065	0,33	3,29
Si	1,71	2,85	3,93	0,08
Sc	1,15	3,36	2,19	30,09
Fe	2,84	14,31	8,25	0,12
Mg	0,53	0,11	0,12	0,78
Ca	0,94	0,027	0,019	0,65
S	<0,001	0,033	0,07	0,070
U	0,35	0,079	0,056	<0,001
Y	0,11	<0,001	<0,001	0,004
Ti	0,019	0,13	0,11	<0,001
Zr	0,011	0,068	0,046	0,003

В таблице 43 представлен элементный состав основных растворов, полученных на исследовательской установке. Суммарный раствор десорбции в

объеме 400 литров имеет среднюю концентрацию скандия 550-560 мг/дм³. На стадии осаждения примесей потери скандия не превышают 5%. Растворы, полученные при растворении гидроксида железа и промывке фторида скандия, направляли на сорбцию скандия.

Таблица 43 – Состав растворов на разных технологических операциях

Элемент	Концентрация элементов, мг/дм ³ в технологических растворах					
	Суммарный десорбат	Раствор после осаждения примесей	Раствор после осаждения Sc	Фильтрат растворения Fe	1 промывка ScF ₃	2 промывка ScF ₃
Na	3438,77	3042,16	8056,17		2241,59	813,62
Al	103,30	22,38	11,37	9,81	21,25	17,64
Ca	78,06	73,42	64,11	30,53	45,56	32,60
Sc	550,71	493,03	75,66	24,43	47,24	57,28
Ti	444,32	451,98	422,88	58,56	14,12	0,55
Fe	1920,41	1813,98	355,75	5985,40	121,77	34,57
Y	1,14	0,05	0,05	0,01	0,00	0,01
Zr	34,17	34,27	25,96	24,05	1,45	0,58
Mo	575,10	599,46	558,49	73,30	0,93	0,11
Th	0,45	0,05	0,01	0,04	0,00	0,00
U	36,75	33,91	25,37	37,07	0,55	0,10

4.2 Опытнo- промышленная установка извлечения скандия

По результатам работы исследовательской установки совместно с АО «ГСПИ» составлены исходные данные и разработана проектная документация на опытнo- промышленную установку (ОПУ) попутного извлечения скандия на Центральном участке Далматовского месторождения АО «Далур» .

За время проведения опытов на исследовательской установке и оформления проектной документации была масштабирована технология производства ТВЭКСа Ахiон 22 и к запуску ОПУ была изготовлена партия объемом 40 м³ идентичная лабораторным образцам.

Вид установки, принципиальные аппаратурная схема оборудования и схема расположения оборудования в цехе представлены на рисунках 76 и 79. Химизм процесса остался прежний, существенных изменений относительно исследовательской установки внесено не было.

Описание процесса соответствует технологической схеме рисунок 72 и принципиальной аппаратурной схеме, рисунок 77. Возвратные растворы (ВР) из

потока, через проточный многокамерный отстойник (1.1, 1.2), подаются насосом (2.1, 2.2) в колонну сорбции Sc (3.1, 3.2), с расходом 100 м³/час. Колонны подключены параллельно. Выходная кривая сорбции представлена на рисунке 80. Отработанный ВР, после колонны сорбции Sc (3.1, 3.2) направляется в прудок-отстойник ВР основного производства. Перед стадией десорбции ТВЭКС подвергается отмывке от примесей (Fe, Al, Ca, Na, Ln, Ti, Th) с целью повышения эффективности последующей стадии десорбции и облегчению переработки растворов десорбции. Периодически процесс подачи ВР на одну из колонн (3.1, 3.2) прекращается. В колонну сорбции Sc, подается вода техническая из сетей основного производства. Время промывки 2 часа. Промывной раствор направляется в прудок-отстойник ВР основного производства. После окончания промывки колонна сорбции Sc (3.2, 3.1) продувается сжатым воздухом, поступающим из сетей основного производства.

В колонну сорбции Sc (3.2, 3.1), из реактора хранения раствора десорбции (10), насосом (11.1, 11.2) подается раствор десорбции. Время десорбции до 20 часов. При этом, первые 25 м³ насыщенного раствора десорбции – богатая фракция, перекачиваются в реактор (5.1). Вторые 25 м³ насыщенного раствора десорбции – бедная фракция, перекачиваются в реактор (5.2). После завершения подачи раствора десорбции колонна сорбции Sc (3.2, 3.1) продувается сжатым воздухом, поступающим из сетей основного производства. Раствор от продувки колонны, так же поступает в реактор (5.2). Раствор из реактора (5.2), насосом (7.1, 7.2) перекачивается в реактор (10). Выходная кривая десорбции представлена на рисунке 81.

После завершения операции десорбции в колонну сорбции Sc (3.1,3.2) подается вода техническая из емкости для технической воды (1.3) насосом (11.1/2). Время промывки 1,25 часа. Первая порция раствора отмывки в количестве 0,5 колоночного объёма (~ 10 м³) направляется в реактор (28.1, 28.2), далее эти растворы направляются на утилизацию фтора. Регенерированная колонна сорбции Sc (3.2, 3.1) подключается на сорбцию скандия.

Осаждение примесей проводится в реакторе (5.1). В качестве осадителя применяется кристаллическая кальцинированная сода Na₂CO₃. Na₂CO₃ вводится в реакционную смесь порционно. После выдержки, суспензия труднорастворимых

комплексных фторидных солей примесей, насосом (6.1, 6.2) подается на фильтр-пресс (8). Фильтрация проводится в течении 5 часов. Маточник фильтрации, самотёком сливается в реактор (5.2). Осадок примесей с фильтр-пресса (8) снимается в реактор (12).

Конверсия осадка примесей проводится в реакторе (12). После завершения операции конверсии примесей, суспензия гидроокисей примесей, насосом (14.1, 14.2) подается на фильтр-пресс (16). Фильтрация проводится в течении 2 часов. Маточник фильтрации, самотёком сливается в реактор (13). Осадок примесей с фильтр-пресса (16) снимается в реактор (12/13).

Растворение осадка гидроокисей примесей проводится в реакторе (13). После завершения операции растворения осадка гидроокисей примесей, раствор, насосом (15.1, 15.2) перекачивается в линию подачи исходного ВР на сорбцию Sc.

Осаждение ЧСК проводится в реакторе (5.2). В качестве осадителя применяется кристаллическая кальцинированная сода Na_2CO_3 . Na_2CO_3 вводится в реакционную смесь порционно.

После выдержки, суспензия ЧСК, насосом (7.1, 7.2) подается на фильтр-пресс (9). Фильтрация проводится в течении 5 часов. Маточник фильтрации, насосом (18.1, 18.2) направляется на операцию сорбции натрия. Осадок ЧСК с фильтр-пресса (9) снимается в реактор (20.1, 20.2).

Конверсия ЧСК проводится в реакторе (20.1, 20.2). После завершения операции конверсии ЧСК, полученная суспензия, насосом (21.1, 21.2) подается на фильтр-пресс (22). Фильтрация проводится в течении 5 часов. Маточник фильтрации, самотёком сливается в реактор (20.1, 20.2). Осадок конверсии ЧСК с фильтр-пресса (22) снимается с фильтра и направляется на растворение в реактор (24).

Растворение осадка конверсии ЧСК проводится в реакторе (24). После завершения операции растворения осадка конверсии ЧСК, полученная суспензия, насосом (25.1, 25.2) подается на фильтр-пресс (26). Фильтрация проводится в течении 5 часов. Маточник фильтрации, самотёком сливается в реактор (20.1, 20.2), откуда насосом (21.1, 21.2) перекачивается в линию подачи исходного ВР на сорбцию Sc. Осадок конверсии ЧСК с фильтр-пресса (26) снимается с фильтра и

направляется на сушку в сушильный шкаф (27). Температура 105°C , время сушки 2-4 часа. Далее осадок завешивается и тарируется.



Рисунок 76 – Вид ОПУ извлечения Sc из растворов ПВ урана

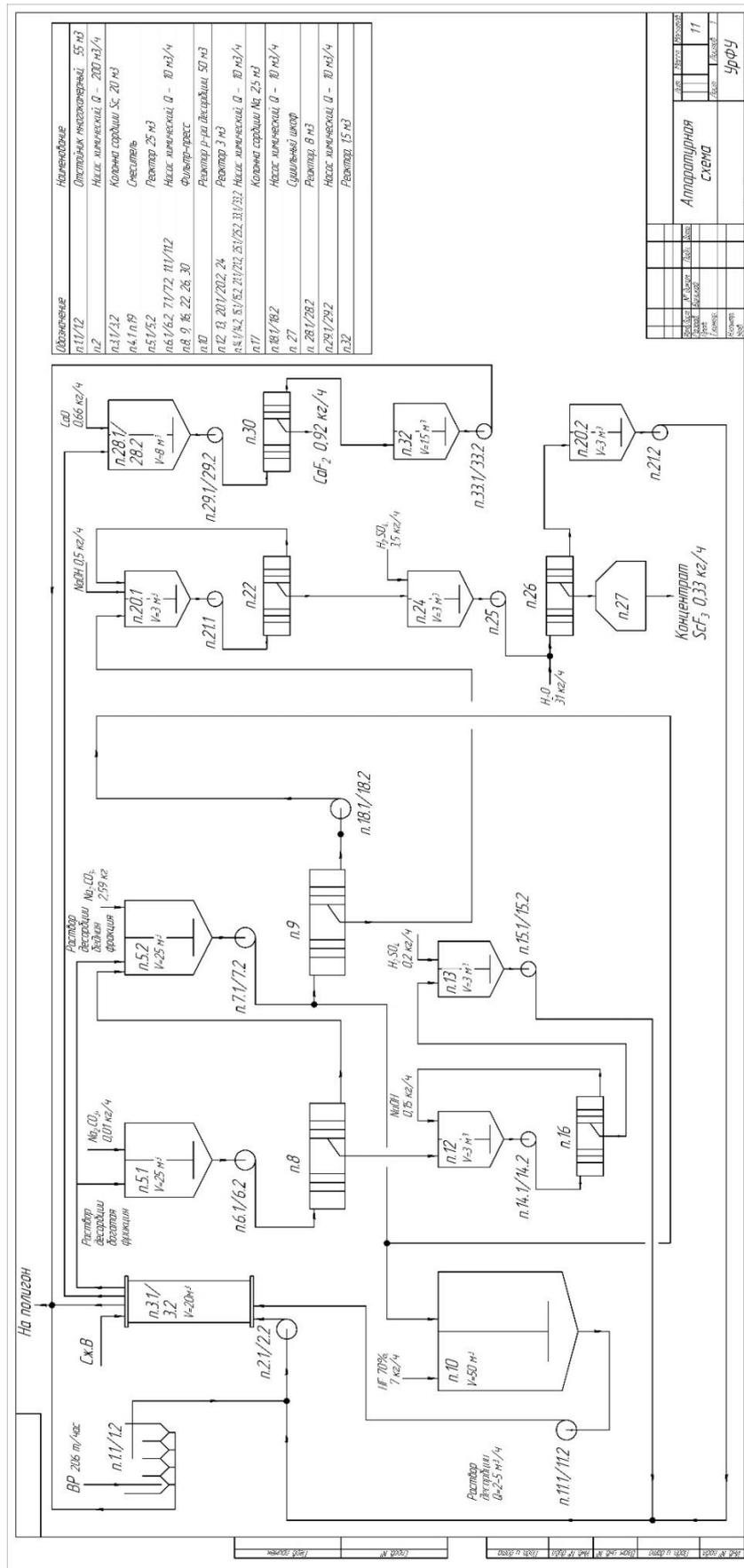


Рисунок 77 – Аппаратурная схема ОПУ извлечения Sc из растворов ПВ урана

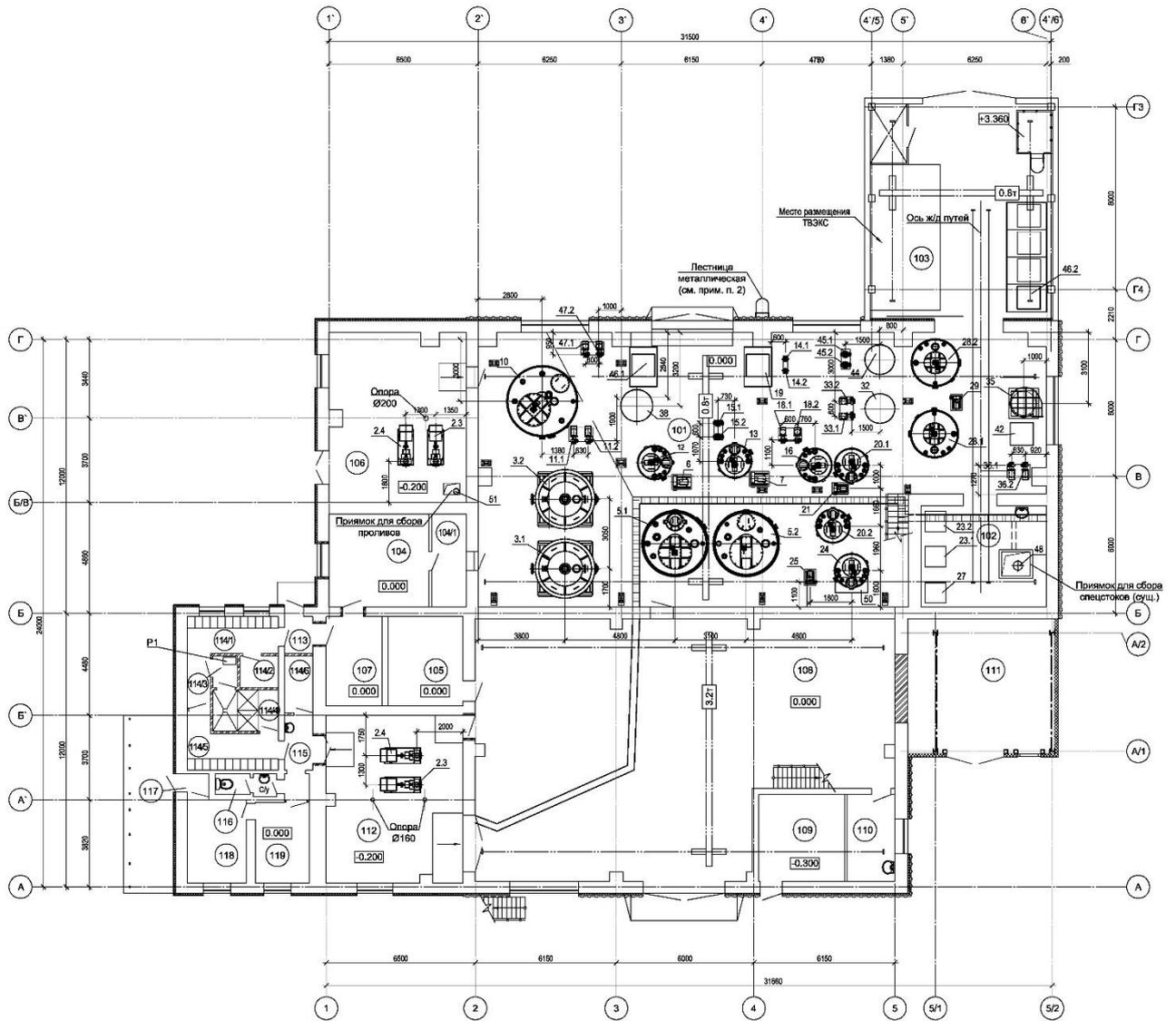


Рисунок 78 – Расположение оборудования ОПУ в цехе, отметка 0 м

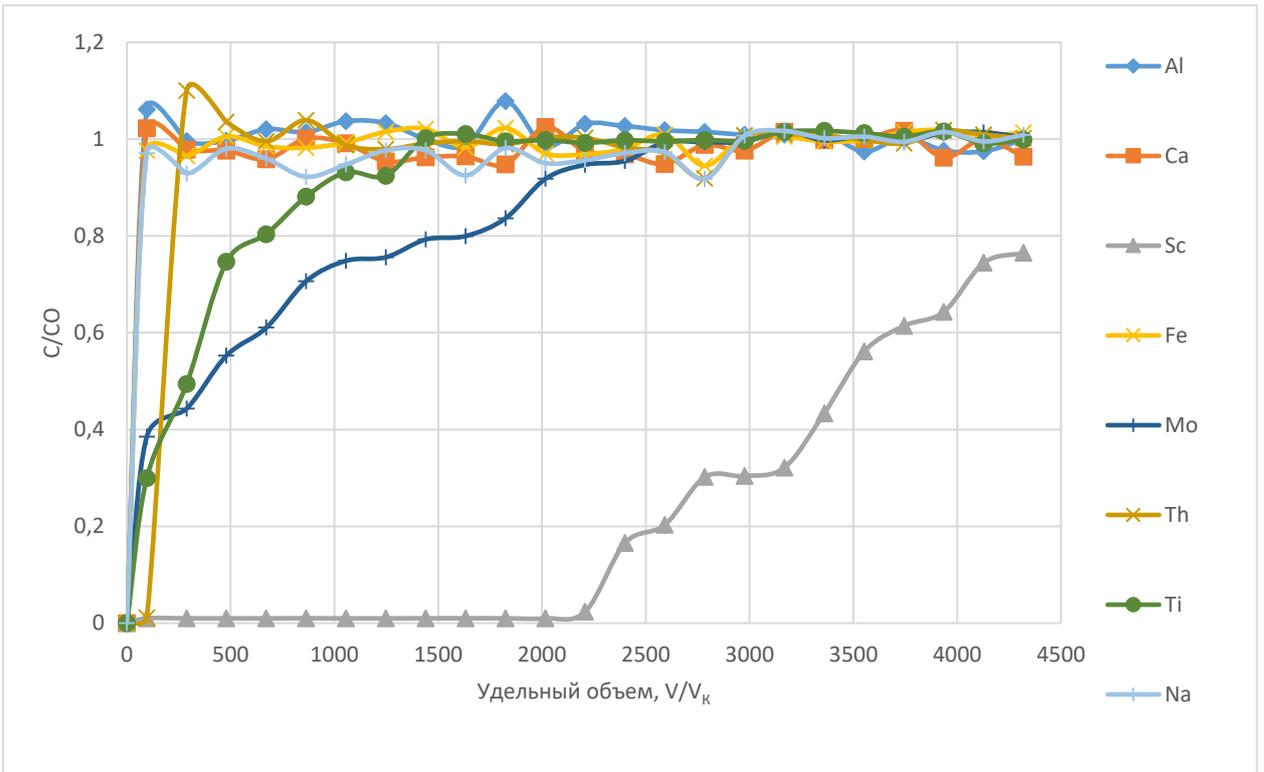


Рисунок 80 – Выходные кривые сорбции Sc на ОПУ

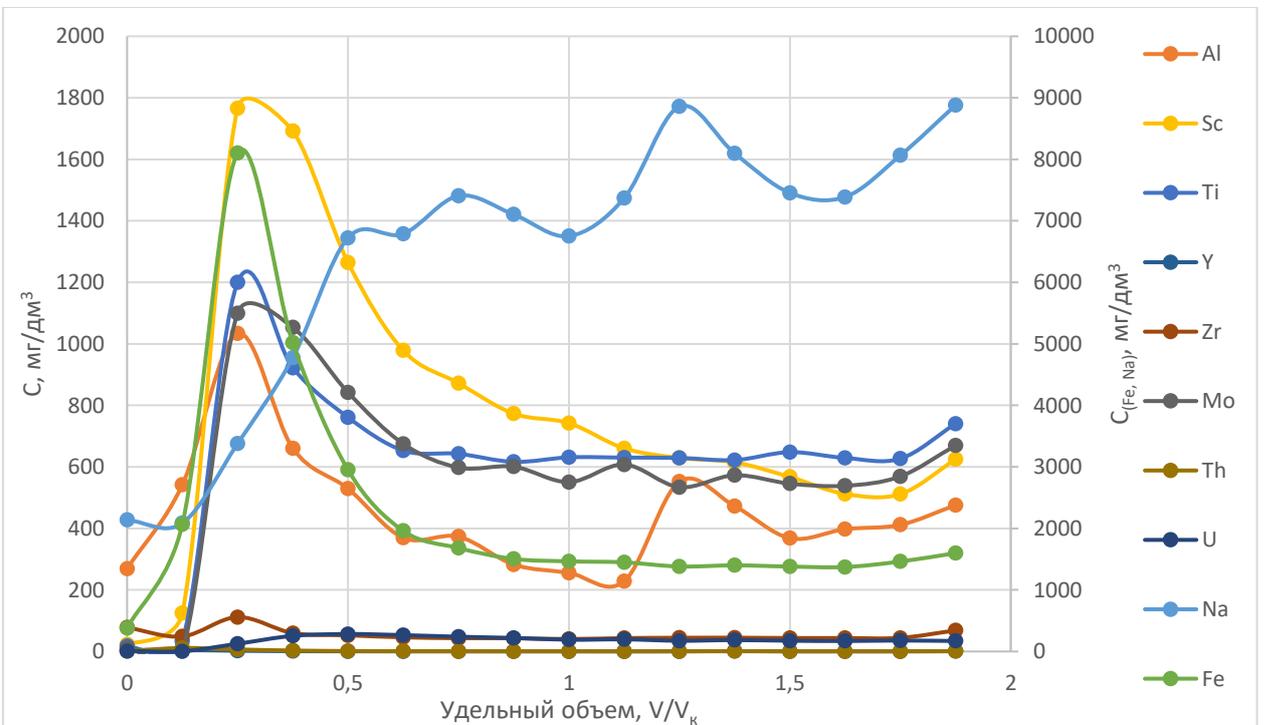


Рисунок 81 – Выходные кривые десорбции Sc на ОПУ

В таблице 44 представлен элементный состав осадков, получаемых на ОПУ, из этих данных видно, что в результате отработки технологии извлечения скандия из возвратных растворов ПВ урана удалось получить 98,5% фторид скандия.

Таблица 44 – Состав получаемых твердых концентратов на ОПУ

Элемент	Содержание элементов, % масс в твердых продуктах процесса.				
	Концентрат примесей	ЧСК	Конверсия ЧСК.	Отмывка ScF ₃	ScF ₃
Na	27,47	29,86	34,50	12,85	0,17
Al	10,58	0,1	0,28	2,53	<0,01
Si	1,83	4,01	4,46	0,91	0,03
Sc	1,32	3,46	2,73	27,73	43,46
Fe	3,23	13,68	10,01	0,72	0,03
Mg	0,43	0,11	0,12	0,61	0,01
Ca	0,68	0,03	0,03	0,32	0,02
Ti	0,02	0,21	0,17	<0,01	<0,01
U	0,40	0,08	0,06	<0,01	<0,01
Zr	0,02	0,11	0,08	0,02	<0,01

В таблице 45 представлен элементный состав основных растворов, полученных на исследовательской установке. Суммарный раствор десорбции в объеме 25 м³ имеет среднюю концентрацию скандия 950-1000 мг/дм³. На стадии осаждения примесей потери скандия не превышают 5%. Растворы, полученные при растворении гидроксида железа и промывке фторида скандия, направляли на сорбцию скандия.

Таблица 45 – Состав растворов на разных технологических операциях ОПУ

Элемент	Концентрация элементов, мг/дм ³ в технологических растворах					
	Суммарный десорбат, богатая фракция	Раствор после осаждения примесей	Раствор после осаждения Sc	Фильтрат растворения Fe	1 промывка ScF ₃	2 промывка ScF ₃
1	2	3	4	5	6	7
Al	72,49	3,00	1,05	1,24	8,63	9,11
Ca	65,19	24,43	6,04	13,05	8,80	39,86
Sc	970,47	927,33	82,58	12,87	36,75	65,15
Fe	1708,59	1695,78	131,85	6958,97	227,53	37,72
Y	1,30	0,05	0,01	0,01	0,00	0,01
Zr	35,75	35,58	25,37	34,42	2,58	0,65
Mo	684,17	695,23	684,41	86,80	2,67	0,19
Lu	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Th	0,20	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00

Продолжение таблицы 45

1	2	3	4	5	6	7
U	33,64	29,63	21,85	43,47	1,33	0,10
Ti	420,29	430,08	418,95	67,80	18,55	1,63
Na	3618,17	3445,56	7088,50	9712,53	2569,55	1020,91

В таблице 46 представлено содержание элементов в ТВЭКСе Ахiон 22 после операции сорбции на ОПУ. Результаты анализа с использованием рентгенофлуоресцентного метода, согласуются с результатами десорбции. Расчетная емкость ТВЭКСа по формуле (21) составляет 4,13 мг/г, полученная методом РФА - 4,39 мг/г. Эти результаты согласуются с данными полученными ранее в лабораторных условиях.

Таблица 46 – Содержание элементов в ТВЭКСе с ОПУ

Элемент	Содержание элементов, масс. %	
	Насыщенный ТВЭКС	ТВЭКС после регенерации
Fe	0,898	0,136
Sc	0,528	0,089
Ti	0,180	0,005
S	0,096	0,033
Ca	0,169	0,013
Si	0,066	0,003
U	0,059	0,023
Y	0,128	<0,001
Ni	0,008	<0,001
Al	0,150	<0,001
Mg	0,006	<0,001
Th	0,005	<0,001
Zr	0,017	<0,001
Mn	0,002	<0,001
Zn	0,001	<0,001

В таблице 47 представлены удельные нормы достигнутые на момент окончания работ на ОПУ получения скандия.

Таблица 47 – Нормы расхода основных видов сырья, материалов на 1 кг концентрата фторида скандия.

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Единицы измерения	Норма расхода
Серная кислота, 92,5%	кг	147,63
Сода кальцинированная техническая	кг	7,96
Натрия гидроокись	кг	2,01
Фтористоводородная кислота, 70%	кг	6,98
ТВЭКС	кг	0,30
Вода техническая	кг	4006,92

По результатам работы исследовательской установки была оформлена заявка и получен патент РФ «Способ переработки сбросных скандий содержащих растворов уранового производства» [170]

4.3 Выводы по главе 4

1. Разработана технологическая схема извлечения скандия из растворов ПВ урана, позволяющая получить фторид скандия. Технология включает в себя процесс сорбции скандия на ТВЭКСе, десорбцию раствором фтористоводородной кислоты, осаждение первичного концентрата скандия и процесс отделения от основных примесей с получением фторида скандия. Технология безотходная, все растворы оборачиваются или направляются на повторное выщелачивание урана.
2. На исследовательской установке производительностью 1 м³/час апробирована технология получения концентрата скандия. Исследовательская установка работала на протяжении года.
3. На основании работы исследовательской установки совместно с АО «ГСПИ», составлены исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки попутного извлечения скандия на Центральном участке Далматовского месторождения АО «Далур». Создана установка производительностью до 200 м³/час, по ВР. В результате работ ОПУ был получен концентрат скандия, который состоит на 98% из фторида скандия. Полученный концентрат использовали для получения алюмо-скандиевой лигатуры и для получения оксида скандия чистотой не ниже 99,9%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании литературного обзора сделан вывод о возможности извлечения скандия из растворов ПВ урана, выбран ряд фосфорсодержащих ионитов и ТВЭКСов.

2. Выполнен расчет состояний многокомпонентного раствора подземного выщелачивания урана. Выбраны термодинамические данные, соответствующие оценки произведений растворимости и констант равновесия в различных условиях. Показано, что скандий в растворах присутствует в основном в виде иона Sc^{3+} .

3. Исследована сорбция скандия на аминотетрафосфоновых амфолитах и оценена возможность разделения скандия и тория на стадии регенерации сорбента.

4. Синтезирован ряд ТВЭКСов на основе индивидуальных экстрагентов и синергетных смесей. Исследована сорбция скандия на ТВЭКСах в сравнении с промышленным аналогом Lewatit VP OC – 1026. На основе экспериментальных данных сорбции в динамических условиях установлено, что лучшие характеристики имеет ТВЭКС Axion 22.

5. Изучена кинетика сорбции ТВЭКСа Axion 22 на модельных растворах, установлен характер кинетики сорбции – внутридиффузионный. Этот факт подтвержден электронными снимками многослойной карты с использованием энергодисперсионной спектроскопии насыщенного ТВЭКСа Axion 22.

6. Определен механизм сорбции скандия – катионообменный с образованием ковалентных связей, за счет нахождения Д2ЭГФК в димерном состоянии в ТВЭКСе. Определены оптимальные параметры динамики сорбции: линейная скорость не более 20 м/с, удельная скорость не более 5 колоночных объемов в час.

7. Изучена десорбция скандия из ТВЭКСа Axion 22 растворами фтористоводородной кислоты различных концентраций. Определены оптимальные параметры десорбции скандия из ТВЭКСа.

8. Разработана технология получения концентрата скандия с содержанием фторида скандия до 98%. Технология включает в себя процесс сорбции скандия на ТВЭКСе Axion 22, десорбцию раствором фтористоводородной кислоты, осаждение первичного концентрата скандия и процесс отделения от основных примесей с

получением фторида скандия. Технология безотходная, все растворы возвращаются в цикл или направляются на повторное выщелачивание урана.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Разработка темы исследования связана с дальнейшей оптимизацией технологического процесса извлечения скандия из растворов ПВ урана с точки зрения минимизации производственных затрат: увеличение выхода целевых соединений, применение химических реактивов отечественного производства. Так же перспективными являются два направления переработки получаемого фторида скандия в оксид высокой чистоты 99,99% и производство алюмоскандиевой лигатуры марки А по ГОСТ Р 53777-2010 Лигатуры алюминиевые.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mineral commodity summaries 2017 [Электронный ресурс]. – URL: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>.
2. Aluminium Scandium Alloys / T. Dorin [и др.] // *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*. – Elsevier, 2018. – С. 439-494.
3. Исследование электротранспортных характеристик кристаллов ZrO₂-Sc₂O₃-Y₂O₃ / И.Е. Курицына [и др.] // *Топливные элементы и энергоустановки на их основе*. – 2017. – С. 59.
4. Липилин А.С. ТОТЭ и энергосистемы на их основе: состояние и перспективы / А.С. Липилин // *Электрохимическая энергетика*. – 2007. – Т. 2. – С. 61-72.
5. Piezoelectric and structural properties of c-axis textured aluminium scandium nitride thin films up to high scandium content / S. Mertin [и др.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Т. 343. – С. 2-6.
6. Коршунов Б.Г. Скандий / Б.Г. Коршунов, А.М. Резник, С.А. Семенов. – Москва: *Металлургия*, 1987. – 184 с.
7. Mineral commodity summaries 2015 [Электронный ресурс]. – URL: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>.
8. Shaoquan X. Review of the extractive metallurgy of scandium in China (1978–1991) / X. Shaoquan, L. Suqing // *Hydrometallurgy*. – 1996. – Т. 42. – № 3. – С. 337-343.
9. Gongyi G. Application of extraction chromatography to the preparation of high-purity scandium oxide / G. Gongyi, C. Yuli // *Hydrometallurgy*. – 1990. – Т. 23. – № 2-3. – С. 333-340.
10. Трэйбал Р. Жидкостная экстракция / Р. Трэйбал – Москва : *Химия*, 1966. – С.724.
11. Extraction of scandium(III) from acidic solutions using organo-phosphoric acid reagents: A comparative study / S. Das [и др.] // *Separation and Purification Technology*. – 2018. – Т. 202. – С. 248-258.
12. Qureshi I.H. Extraction Studies of the Group III B-VII B Elements and the Lanthanides Utilizing Bis(2-Ethyl-Hexyl) Orthophosphoric Acid / I.H. QURESHI, L.T. McClendon, F.D. Lafleur // *Radiochimica Acta*. – 1969. – Т. 12. – № 2.
13. Lizhen X. Extraction mechanism of scandium(III) from sulphuric acid solution by di-

- (2-ethylhexyl) phosphoric acid / X. Lizhen, L. Deqian // *Journal of Nuclear and Radiochemistry*. – 1991. – Т. 23. – № 11. – С. 163-168.
14. Singh R.K. Extraction and separation of scandium(III) from perchloratemediа, by D2EHPA and PC-88A / R.K. Singh, P.M. Dhadke // *Bull Chem Technol Macedonia*. – 2003. – Т. 22. – С. 1-11.
 15. Extraction separation of rare earth elements, scandium and thorium with mono(2-ethyl hexyl)2-ethyl hexyl phosphonate (HEH(EHP)) / D. Li [и др.] // *Proceedings of the International Solvent Extraction*. – 1980. – Т. 80. – № 3. – С. 80-202.
 16. Separation of scandium(III), yttrium(III), lanthanides(III) and iron(III) with organophosphinic mono-acidic ester as extractants / D.Q. Li [и др.] // *International Solvent Extraction Conference ISEC'93*. – 1993.
 17. Wang W. Separation and purification of scandium by solvent extraction and related technologies: a review / W. Wang, C.Y. Cheng // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2011. – Т. 86. – № 10. – С. 1237-1246.
 18. Ditze A. Recovery of scandium from magnesium, aluminium and iron scrap / A. Ditze, K. Kongolo // *Hydrometallurgy*. – 1997. – Т. 44. – № 1-2. – С. 179-184.
 19. Wang C. Extraction mechanism of Sc(III) and separation from Th(IV), Fe(III) and Lu(III) with bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid in n-hexane from sulphuric acid solutions / C. Wang, D. Li // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1994. – Т. 12. – № 3. – С. 615-631.
 20. Wang C. Solvent Extraction of Sc(III), Zr(IV), Th(IV), Fe(III), and Lu(III) with Thiosubstituted Organophosphinic Acid Extractants / C. Wang, D. Li // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1995. – Т. 13. – № 3. – С. 503-523.
 21. Kojima T. Extraction of complexes of iron(III) and other metals with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid into molten biphenyl/naphthalene / T. Kojima, Y. Shigetomi // *Analytica Chimica Acta*. – 1989. – Т. 219. – С. 171-176.
 22. Yu S. Stripping of Fe(III) extracted by di-2-ethylhexyl phosphoric acid from sulfate solutions with sulfuric acid / S. Yu, J. Chen, C. Chen // *Hydrometallurgy*. – 1989. – Т. 22. – № 1-2. – С. 267-272.
 23. Miller F. Carboxylic acids as metal extractants / F. Miller // *Talanta*. – 1974. – Т. 21. – № 7. – С. 685-703.
 24. Способ извлечения скандия из хлоридных растворов: пат. 2590550 Рос.

- Федерация: МПК: C01F 17/00, C02F 1/26, B01D 11/04, C02F 101/10/ Кузьмин В.И., Кузьмина А.А.; заявитель и патентообладатель ИХХТ СО РАН. – 2014147162/05; заявл. 24.11.2014; опубл. 10.07.20. – Россия, .
25. Extraction of scandium from ion-adsorptive rare earth deposit by naphthenic acid / С. Liao [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – Тт. 323-324. – С. 833-837.
 26. Solvent extraction of scandium(III), yttrium(III), lanthanides(III), and divalent metal ions with sec-nonylphenoxy acetic acid / Y.G. Wang [и др.] // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2002. – Т. 20. – № 6. – С. 701-716.
 27. Solvent extraction of scandium(III), yttrium(III), lanthanides(III), and divalent metal ions with sec-nonylphenoxy acetic acid / Y.G. Wang [и др.] // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2002. – Т. 20. – № 6. – С. 701-716.
 28. Extraction separation and mechanism of scandium by sec-octylphenoxy acetic acid from other rare earth elements / Q. Bo [и др.] // *Chinese journal of analytical chemistry*. – 2001. – Т. 29. – № 1. – С. 45-48.
 29. Preez A.C. The solvent extraction of rare-earth metals by carboxylic acids / A.C. Preez, J.S. Preston // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1992. – Т. 10. – № 2. – С. 207-230.
 30. Ross J.R. Reconnaissance of scandium sources and recovery of scandium from uranium mill solutions / J.R. Ross, J.B. Rosenbaum // *US Department of the Interior*. – 1962. – Т. 6064.
 31. Dalvi M.B. Solvent extraction of scandium from malonic acid with high molecular-weight amines / M.B. Dalvi, S.M. Khopkar // *Talanta*. – 1979. – Т. 26. – № 9. – С. 892-894.
 32. Gorski B. Extraction of Sc, Y, and lanthanides by quaternary ammonium salts / B. Gorski, N. Gorski, M. Beer // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 1991. – Т. 9. – № 4. – С. 623-635.
 33. Langade A.D. Solvent extraction of scandium(III) / A.D. Langade, V.M. Shinde // *Analytical Chemistry*. – 1980. – Т. 52. – № 13. – С. 2031-2033.
 34. Flett D.S. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants / D.S. Flett // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2005. – Т. 690. – № 10. – С. 2426-2438.

35. Коровин С.С. Взаимодействие хлоридов металлов с фосфорорганическими соединениями. / С.С. Коровин, Ю.М. Глубоков, К.И. Петров // Химия процессов экстракции. – 1972. – С. 162-171.
36. A solvent extraction process for the preparation of ultrahigh purity scandium oxide / P. Zhang [и др.] // Hydrometallurgy. – 1997. – Т. 47. – № 1. – С. 47-56.
37. Li D. Solvent extraction of Scandium(III) by Cyanex 923 and Cyanex 925 / D. Li, C. Wang // Hydrometallurgy. – 1998. – Т. 48. – № 3. – С. 301-312.
38. Separation of scandium(III) from lanthanides(III) with room temperature ionic liquid based extraction containing Cyanex 925 / X. Sun [и др.] // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2007. – Т. 82. – № 3. – С. 267-272.
39. Chhatre M.H. Analytical separation of scandium (III) from yttrium (III) and lanthanum (III) by tributyl phosphine oxide (TBPO) / M.H. Chhatre, V.M. Shinde // Separation and Purification Technology. – 1999. – Т. 17. – № 2. – С. 117-124.
40. Jordanov V.M. Solvent extraction of lanthanides with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone / V.M. Jordanov, M. Atanassova, I.L. Dukov // Separation Science and Technology. – 2002. – Т. 37. – № 14. – С. 3349-3356.
41. Lesnov A.E. Extraction of scandium ions by 1-alkyl-3-methyl-2-pyrazolin-5-ones from perchlorate solutions / A.E. Lesnov, E.A. Sazonova // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2007. – Т. 52. – № 6. – С. 979-982.
42. Rourke W.J. Recovery of scandium and uranium / United States Patent №4968504 – 1990.
43. Способ выделения скандия: пат. 2049728 Рос. Федерация: МПК: C01F17/00, B01D11/04 / Дегтев М.И., Мельников П.В., Торопов Л.И.; заявитель и патентообладатель ПГУ – 93008188/26; заявл. 11.02.1993; опубл. 20.03.1995, Бюл. №19. – бс.
44. Korovin V. Scandium extraction by neutral organo-phosphorus compounds supported on a porous carrier / V. Korovin, Y. Shestak, Y. Pogorelov // Hydrometallurgy. – 1999. – Т. 52. – № 1. – С. 1-8.
45. Hirashima Y. Synergistic extraction of lanthanoids with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and some reagents / Y. Hirashima, M. Mugita, J. Shiokawa // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1976. – Т. 38. – № 6. – С. 1199-1202.
46. Sudersanan M. Synergism in the extraction of scandium / M. Sudersanan //

- Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences. – 1979. – Т. 88. – № 5. – С. 385-391.
47. Farbu L. Synergistic solvent extraction of rare-earth metal ions with thenoyltrifluoroacetone admixed with tributylphosphate / L. Farbu, J. Alstad, J.H. Augustson // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1974. – Т. 36. – № 9. – С. 2091-2095.
48. Способ извлечения скандия из продуктивных растворов: пат. 2613246 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 3/24 / Гедгагов Э.В., Тарасов А.В., Гиганов В. Г.; заявитель и патентообладатель АО «ГИПРОЦВЕТМЕТ» – 2016122935; заявл. 09.06.2016; опубл. 15.03.2017, Бюл. №8. – 8с.
49. Способ извлечения скандия и редкоземельных элементов из красных шламов: пат. 2603418 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 3/24 / Рычков В.Н., Кириллов С.В., Кириллов Е.В., Буньков Г.М., Боталов М.С., Горбачев С.Н., Петракова О.В., Панов А.В., Сусс А.Г., Козырев А.Б.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр" – 2015130987/02; заявл. 24.07.2015; опубл. 27.11.2016, Бюл. №33. – 7с.
50. Способ извлечения скандия из скандийсодержащего материала: пат. 2582425 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 3/04 / Сибилев А.С., Смирнов А.В., Козырев А.Б., Петракова О.В., Панов А.В., Нечаев А.В., Горбачев С.Н.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр" – 2014149594/02; заявл. 10.12.2014; опубл. 27.04.2016, Бюл. №12. – 7с.
51. Removal of impurities from scandium chloride solution using 732-type resin / G. Zhou [и др.] // Journal of Rare Earths. – 2018. – Т. 36. – № 3. – С. 311-316.
52. Cationexchange separation of scandium / Н. Hamaguchi [и др.] // Tanlata. – 1963. – Т. 10. – № 2. – С. 153–163.
53. Rourke W.J. Liquid extraction procedure for the recovery of scandium / US Patent №4898719 – 1990.
54. Herchenroeder L.A. Ion exchange purification of scandium / United States Patent №4965053 – 1990.
55. Соколова Ю.В. Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием

- фосфорсодержащих ионитов промышленных марок / Ю.В. Соколова, К.Ю. Пироженко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – № 4. – С. 563-570.
56. Korovin V. Scandium extraction from hydrochloric acid media by Levextrel-type resins containing di-isooctyl methyl phosphonate / V. Korovin, Y. Shestak // Hydrometallurgy. – 2009. – Т. 95. – № 3-4. – С. 346-349.
57. Cortina J.L. Solvent. Impregnated. Resin. Applications. on. Metal. Separation. Processes / J.L. Cortina, K. Jeřábek, A. Warshawsky. – CRC Press, 2008. – 319-352. с.
58. Solid polymeric extractant (TVEX): synthesis, extraction characterization, and applications for metal extraction processes / J.L. Cortina [и др.]. – CRC Press, 2008. – 279-318 с.
59. Kim T.K. Process for recovering scandium from waste material / United States Patent №4751061 - 1988.
60. Wakui Y. Selective recovery of trace scandium from acid aqueous solution with (2-ethylhexyl hydrogen 2-ethylhexylphosphonate)-impregnated resin. / Y. Wakui, H. Matsunaga, T.M. Suzuki // Analytical Sciences. – 1989. – Т. 5. – № 2. – С. 189-193.
61. Smirnov D.I. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production / D.I. Smirnov, T.V. Molchanova // Hydrometallurgy. – 1997. – Т. 45. – № 3. – С. 249-259.
62. Rare earth extraction from wet process phosphoric acid by emulsion liquid membrane / L. Zhang [и др.] // Journal of Rare Earths. – 2016. – Т. 34. – № 7. – С. 717-723.
63. Yang X.-J. Extraction and separation of scandium from rare earths by electrostatic pseudo liquid membrane / X.-J. Yang, Z.-M. Gu, D.-X. Wang // Journal of Membrane Science. – 1995. – Т. 106. – № 1-2. – С. 131-145.
64. Macásek F. Membrane extraction instead of solvent extraction. What does it give? / F. Macásek // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles. – 1989. – Т. 129. – № 2. – С. 233-244.
65. Wang Y. Poisoning of Liquid Membrane Carriers in Extraction of Metal Ions / Y. Wang, D. Wang // Separation Science and Technology. – 1992. – Т. 27. – № 3. – С. 341-347.

66. Knorring O. Von. Mineralized pegmatites in Africa / O. Von Knorring, E. Condliffe // *Geological Journal*. – 1987. – Т. 22. – № S2. – С. 253-270.
67. Baptiste P.E. Extraction of scandium from its ores / United States Patent №2874039 - 1959.
68. Wang W. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review / W. Wang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng // *Hydrometallurgy*. – 2011. – Т. 108. – № 1-2. – С. 100-108.
69. Li D. Separation of thorium(IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method / D. Li, Y. Zuo, S. Meng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Т. 374. – № 1-2. – С. 431-433.
70. Ochsenkühn-Petropulu M. Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method / M. Ochsenkühn-Petropulu, T. Lyberopulu, G. Parissakis // *Analytica Chimica Acta*. – 1995. – Т. 315. – № 1-2. – С. 231-237.
71. Uranium Production Figures, 2008-2017 [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/uranium-production-figures.aspx>.
72. Lash L.D. Vitro chemical recovers costly scandium from uranium solutions / L.D. Lash, J.R. Ross // *Trans. AIME*. – 1961. – Т. 220. – № 1. – С. 966-969.
73. Пироженко К. Ю. Сорбционное извлечение скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана: Дис. ... канд. тех. наук: 05.16.02 / Пироженко К. Ю. – 2016. – 131 с.
74. Frondel C. Scandium content of some aluminium phosphate / C. Frondel, J. Ito, A. Montgomery // *American Mineralogist*. – 1968. – Т. 53. – № 7-8. – С. 1223-1231.
75. Characterization of scandium and gallium in red mud with Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) and Electron Probe Micro-Analysis (EPMA) / Z. Liu [и др.] // *Minerals Engineering*. – 2018. – Т. 119. – С. 263-273.
76. Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues / G. Li [и др.] // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Т. 176. – С. 62-68.
77. Способ переработки боксита: пат. 2158222 Рос. Федерация: МПК: C01F7/06 / Копытов Г.Г.; Аминов А.Н.; Чернабук Ю.Н.; Круглов В.С; заявитель и патентообладатель ОАО "Богословский алюминиевый завод" – 98120284/12;

- заявл. 06.11.1998; опубл. 27.10.2000, Бюл. №11. – 6с.
78. Ochsenkühn-Petropulu M. Direct determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production / M. Ochsenkühn-Petropulu, T. Lyberopulu, G. Parissakis // *Analytica Chimica Acta*. – 1994. – Т. 296. – № 3. – С. 305-313.
 79. Wagh A.S. Occurrence of scandium and rare earth elements in Jamaican bauxite waste / A.S. Wagh, W.R. Pinnock // *Economic Geology*. – 1987. – Т. 82. – № 3. – С. 757-761.
 80. Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue / J. Vind [и др.] // *Minerals Engineering*. – 2018. – Т. 123. – С. 35-48.
 81. Piga L. Recovering metals from red mud generated during alumina production / L. Piga, F. Pochetti, L. Stoppa // *JOM*. – 1993. – Т. 45. – № 11. – С. 54-59.
 82. Rayzman V.L. Integrating coal combustion and red mud sintering at an alumina refinery / V.L. Rayzman, I.K. Filipovich // *JOM*. – 1999. – Т. 51. – № 8. – С. 16-18.
 83. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching / M. Ochsenkühn-Petropulu [и др.] // *Analytica Chimica Acta*. – 1996. – Т. 319. – № 1-2. – С. 249-254.
 84. Extraction of scandium from red mud by modified activated carbon and kinetics study / H. Zhou [и др.] // *Rare Metals*. – 2008. – Т. 27. – № 3. – С. 223-227.
 85. Pilot-Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud / M.T. Ochsenkühn-Petropoulou [и др.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Т. 41. – № 23. – С. 5794-5801.
 86. Fulford G. D. Recovery of rare earths elements from Bayer Process red mud / United States Patent №5030424 - 1991.
 87. Yatsenko S.P. Red mud pulp carbonization with scandium extraction during alumina production / S.P. Yatsenko, I.N. Pyagai // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2010. – Т. 44. – № 4. – С. 563-568.
 88. Перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства скандия в России и других странах СНГ / Л.З. Быховский [и др.] // *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*. – 2007. – Т. 5. – С. 27-32.
 89. Mineral commodity summaries 2018 [Электронный ресурс]. – URL: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2018/mcs2018.pdf>.

90. Кушпаренко Ю.С. Внедрение оптимальной технологии обогащения титаномагнетитовых руд - основа рентабельной работы горнообогатительных предприятий / Ю.С. Кушпаренко, П.А. Масловский, Л.П. Тигунов // Разведка и охрана недр. – 2007. – Т. 6. – С. 42-45.
91. Feuling R.J. Recovery of scandium, yttrium and lanthanides from titanium ore / United States Patent №5049363 - 1991.
92. Separation and recovery of scandium and titanium from spent sulfuric acid solution from the titanium dioxide production process / Y. Li [и др.] // Hydrometallurgy. – 2018. – Т. 178. – С. 1-6.
93. Zirconium and hafnium [Электронный ресурс]. – URL: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zirconium/mcs-2018-zirco.pdf>.
94. Feuling R.J. Recovery of scandium, yttrium and lanthanides from zircon sand / United States Patent №5039336 -1991.
95. Способ переработки жидких отходов производства диоксида титана: пат. 2651019 Рос. Федерация: МПК: C01B 17/90, B01J 41/04, B01J 49/00, C01F 17/00, C22B 3/38, C22B 3/42, B01D 11/04, C01G 23/053, / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Боталов М.С., Смирнов А.Л., Машковцев М.А., Смышляев Д. В.; заявитель и патентообладатель ФГАО ВО "УрФУ" – 2016137413; заявл. 19.09.2016; опубл. 18.04.2018, Бюл. №11. – 8с.
96. Gokhale Y.W. Determination of scandium in wolframite and in the residues obtained after the extraction of tungsten / Y.W. Gokhale, T.R. Bhat // Talanta. – 1967. – Т. 14. – № 3. – С. 435-437.
97. Vanderpool C.D. Recovery of tungsten, scandium, iron, and manganese values from tungsten bearing material / United States Patent №4624703 -1986.
98. Kempe U. Anomalously high Sc contents in ore minerals from Sn–W deposits: Possible economic significance and genetic implications / U. Kempe, D. Wolf // Ore Geology Reviews. – 2006. – Т. 28. – № 1. – С. 103-122.
99. Gongyi G. Solvent Extraction off Scandium from Wolframite Residue / G. Gongyi, C. Yuli, L. Yu // JOM. – 1988. – Т. 40. – № 7. – С. 28-31.
100. Processes for recovering scandium from nickel-containing oxide ore / Akira K., Kosuke M., Hiromasa Y. //European Patent № EP0775753. – 1999.
101. Somerton Energy Limited [Электронный ресурс]. – URL:

- <http://hotcopper.com.au/documentdownload?id=tuE7JrfFgm%2FOG%3E3lZW%2BFFW%2FyS0QD5g27nA301IFfkqsgTrzSEdxDCgpkP0qhxgIY2G96bNhMboa3p9rPAIkxyeEjZA%3D%3D>.
102. NORNICO - Lucknow Deposit, Nth Qld Scandium & Nickel-Cobalt Resource Upgrade [Электронный ресурс]. – URL: http://www.metallicaminerals.com.au/wp-content/uploads/2016/09/NORNICO_Lucknow_Deposit_North_Qld_Scandium_And_Nickel_Cobalt_Resource_Upgrade.pdf.
103. Odekirk M.D. Separation of scandium from tantalum residue using fractional liquid-liquid extraction / United States Patent №5492680 - 1996.
104. Dobretsov N.L. Mineral resources and development in the Russian Arctic / N.L. Dobretsov, N.P. Pokhilenko // Russian Geology and Geophysics. – 2010. – Т. 51. – № 1. – С. 98-111.
105. Combined approaches for comprehensive processing of rare earth metal ores / V.I. Kuzmin [и др.] // Hydrometallurgy. – 2012. – Т. 129-130. – С. 1-6.
106. Sokolova Y. V. Concentration of Scandium during Processing the Distillate of Production of the Aluminum-Scandium Foundry Alloy / Y. V. Sokolova, K.Y. Pirozhenko, S. V. Makhov // Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Proceedings of Higher Schools. Nonferrous Metallurgy). – 2015. – № 6. – С. 12.
107. Scandium international mining corp [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.scandiummining.com/s/Home.asp>.
108. Domain Market [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.domainmarket.com/buynow/metallicaminerals.com>.
109. Platina Resources Limited [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.platinaresources.com.au/projects/owendale/>.
110. Clean teq [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.cleanteq.com/>.
111. Orbite [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.orbitetech.com/English/about-us/company-profile/default.aspx>.
112. Texas mineral resources [Электронный ресурс]. – URL: <http://tmrcorp.com/>.
113. NioCorp [Электронный ресурс]. – URL: <http://niocorp.com/>.
114. Establishment of Scandium Recovery Business [Электронный ресурс]. – URL: http://www.smm.co.jp/E/news/release/uploaded_files/20160428en.pdf.
115. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию [Текст]. – М.: ИПК

Издательство стандартов, 1999. – 7 с.

116. Diakonov I.. Standard thermodynamic properties and heat capacity equations of rare earth hydroxides: / I.. Diakonov, K.. Ragnarsdottir, B.. Tagirov // *Chemical Geology*. – 1998. – Т. 151. – № 1-4. – С. 327-347.
117. Cetiner Z.S. The aqueous geochemistry of the rare earth elements. Part XIV. The solubility of rare earth element phosphates from 23 to 150 °C / Z.S. Cetiner, S.A. Wood, C.H. Gammons // *Chemical Geology*. – 2005. – Т. 217. – № 1-2. – С. 147-169.
118. Developments in uranium resources, production, demand and the environment [Электронный ресурс]. – URL: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1425_web.pdf#page=177.
119. Kim R. Behaviour of anions in association with metal ions under hydrometallurgical environments, Part I — OH- effect on various cations / R. Kim, H.C. Cho, K.N. Han // *Minerals & Metallurgical Processing*. – 2014. – Т. 1. – № 1. – С. 34-39.
120. OECD and Nuclear Energy Agency. Chemical Thermodynamics of Thorium : Chemical Thermodynamics / OECD and Nuclear Energy Agency. – OECD Publishing, 2008. – 942 с.
121. Harvie C.E. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C / C.E. Harvie, N. Møller, J.H. Weare // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1984. – Т. 48. – № 4. – С. 723-751.
122. Charles F.J.B. Hydrolysis of Cations / F.J.B. Charles, E.M. Robert. – Krieger Pub Co, 1986. – 489 с.
123. Shock E.L. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C / E.L. Shock, H.C. Helgeson // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1988. – Т. 52. – № 8. – С. 2009-2036.
124. Wood S.A. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium / S.A. Wood, I.M. Samson // *Ore Geology Reviews*. – 2006. – Т. 28. – № 1. – С. 57-102.
125. Blomberg P.B.A. The combination of transformed and constrained Gibbs energies / P.B.A. Blomberg, P.S. Koukkari // *Mathematical Biosciences*. – 2009. – Т. 220. – № 2. – С. 81-88.

126. Diakonov I.I. Standard Thermodynamic Properties and Heat Capacity Equations for Rare Earth Element Hydroxides / I.I. Diakonov, B.R. Tagirov, K. V. Ragnarsdottir // *Radiochimica Acta*. – 1998. – Т. 81. – № 2.
127. Koukkari P. Reaction rates as virtual constraints in Gibbs energy minimization / P. Koukkari, R. Pajarre, P. Blomberg // *Pure and Applied Chemistry*. – 2011. – Т. 83. – № 5. – С. 1063-1074.
128. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part XI. The solubility of $\text{Nd}(\text{OH})_3$ and hydrolysis of Nd^{3+} from 30 to 290°C at saturated water vapor pressure with in-situ pHm measurement / S.A. Wood [и др.] // *Water-rock interactions, ore deposits, and environmental geochemistry: a tribute to David Crerar, Special Publication*. – 2002.
129. Koukkari P. A Gibbs energy minimization method for constrained and partial equilibria / P. Koukkari, R. Pajarre // *Pure and Applied Chemistry*. – 2011. – Т. 83. – № 6. – С. 1243-1254.
130. Пимнева Л.А. Сорбция цветных и редких металлов из хлоридных и фторидно-хлоридных растворов катионитами : диссертация ... доктора химических наук : 05.17.02 / Л.А. Пимнева. – Екатеринбург, 2004. – 340 с.
131. Вольдман Г.М. Теория гидрометаллургических процессов / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман. – Интернет И. – М, 2003. – 464 с.
132. Протокол заседания Государственной комиссии по запасам Минприроды России № 298. – 1995.
133. Протокол №1189-оп Заседания государственной комиссии по заключению государственной экспертизы запасов Федерального агентства по недропользованию твердых полезных ископаемых. – 2006.
134. Протокол №4770-ОП Заседания государственной комиссии по заключению государственной экспертизы запасов Федерального агентства по недропользованию твердых полезных ископаемых. – 2016.
135. Попонина, Г.Ю. Отчёт о детальной разведке Далматовского месторождения с подсчётом запасов по состоянию на 01.01.1994 года / Г.Ю. Попонина, Н.И. Волков, С.Н. Марков. – Екатеринбург, 1994. – 176 с.
136. Selective ion exchange recovery of rare earth elements from uranium mining solutions / G.M. Bunkov [и др.]. – 2016. – С. 020017.

137. Scandium Sulfate Complexation in Aqueous Solution by Dielectric Relaxation Spectroscopy / S. Schrödle [и др.] // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Т. 47. – № 19. – С. 8619-8628.
138. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes / E.L. Shock [и др.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1997. – Т. 61. – № 5. – С. 907-950.
139. Haas J.R. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures / J.R. Haas, E.L. Shock, D.C. Sassani // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – Т. 59. – № 21. – С. 4329-4350.
140. An experimental study of hydroxo complex formation in basic and near-neutral solutions of rare-earth elements and yttrium at 25°C / S.A. Stepanchikova [и др.] // *Russian Geology and Geophysics*. – 2014. – Т. 55. – № 8. – С. 941-944.
141. Shironosova G.P. Thermodynamic modeling of REE partitioning between monazite, fluorite, and apatite / G.P. Shironosova, G.R. Kolonin // *Doklady Earth Sciences*. – 2013. – Т. 450. – № 2. – С. 628-632.
142. Shvarov, Y., 1999. Algorithmization of the numeric equilibrium modeling of dynamic geochemical processes. *Geochemistry International*, 37, pp. 571-576.
143. Rard J.A. Aqueous solubilities of praseodymium, europium, and lutetium sulfates / J.A. Rard // *Journal of Solution Chemistry*. – 1988. – Т. 17. – № 6. – С. 499-517.
144. Deactivation of the scandium concentrate recovered from uranium leach liquors / G.M. Bunkov [и др.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2016. – Т. 310. – № 3. – С. 1247-1253.
145. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Комиссарова Л.Н. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.
146. Thermodynamics and kinetics of thorium extraction from sulfuric acid medium by HEH(ENP) / L. Wang [и др.] // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Т. 150. – С. 167-172.
147. Study of scandium and thorium sorption from uranium leach liquors / G.M. Bunkov [и др.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2017. – Т. 312. – № 2. – С. 277-283.
148. Сорбционное извлечение скандия фосфорсодержащими ионитами / А.Л. Смирнов [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2016. –

- Т. 16. – № 4. – С. 439-445.
149. Жерин И.И. Химия тория, урана и плутония / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина. – Издательство Национального исследовательского Томского политехнического университета 2010, .
150. Trochimczuk, A. W. Synthesis of Bifunctional Ion-Exchange Resins through the Arbusov Reaction: Effect on Selectivity and Kinetics / A.W. Trochimczuk, S.D. Alexandratos // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1994. – Vol.52. – P. 1273-1277.
151. Соколова Ю.В. Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок / Ю.В. Соколова, К.Ю. Пироженко // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2015. – Т.15. №4. – С. 563-570.
152. Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса: пат. 2462523 Рос. Федерация: МПК: C22B 59/00, C22B 3/04, C22B 3/24 / Колясников С.В., Борисом М.М., Кириллов Е.В., Рыбина М.Л.; заявитель и патентообладатель ООО «Научно-производственное предприятие Уралхим». – 2011146510/02; заявл. 16.11.2011; опубл. 27.12.2012, Бюл. №36. – 7с.
153. Alexandratos S.D. Synthesis of α -, β -, and γ -Ketophosphonate Polymer-Supported Reagents: The Role of Intra-ligand Cooperation in the Complexation of Metal Ions / S.D. Alexandratos, L.A. Hussain // *Macromolecules*. – 1998. – Т. 31. – № 10. – С. 3235-3238.
154. Trochimczuk A.W. Synthesis of functionalized phenylphosphinic acid resins through Michael reaction and their ion-exchange properties / A.W. Trochimczuk // *Reactive and Functional Polymers*. – 2000. – Т. 44. – № 1. – С. 9-19.
155. Rychkov V.N. Uranium Sorption from Sulfate Solutions with Polyampholytes / V.N. Rychkov // *Radiochemistry*. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 56-60.
156. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions / F. Xie [и др.] // *Minerals Engineering*. – 2014. – Т. 56. – С. 10-28.
157. Коровин, В.Ю. Синтез, свойства и применение твёрдых экстрагентов (Обзор) / В.Ю. Коровин, С.Б. Рандаревич // *Химическая технология*. – 1991. – №5. – С. 3-13.
158. Твёрдый экстрагент с высокой динамической обменной емкостью для

- извлечения скандия и способ его получения: пат. 2650410 Рос. Федерация: МПК: C22B 3/24, C22B 59/00, C08F 2/00 / Кондруцкий Д.А., Кириллов Е.В., Рычков В.Н., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Востров Е.С., Третьяков В.А., Гаджиев Г.Р., Попонин Н.А., Смышляев Д.В.; заявитель Акционерное общество "Аксион - Редкие и Драгоценные Металлы"; патентообладатели Акционерное общество "Аксион - Редкие и Драгоценные Металлы", Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина", Акционерное общество "Далур". – 2017124151; заявл. 07.07.2017; опубл. 13.04.2018, Бюл. №11. – 7с.
159. Recovery of scandium from leaching solutions of tungsten residue using solvent extraction with Cyanex 572 / H. Nie [и др.] // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Т. 175. – С. 117-123.
160. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы М.: МГУ, 2012. — 54 с.
161. Qi D. Extractants Used in Solvent Extraction-Separation of Rare Earths: Extraction Mechanism, Properties, and Features / D. Qi // *Hydrometallurgy of Rare Earths*. – Elsevier, 2018. – С. 187-389.
162. Носкова М.П. Изучение взаимодействия ионов трехвалентных металлов с фосфорнокислыми катионитами методом колебательной спектроскопии / М.П. Носкова, Б.К. Радионов, Е.И. Казанцев // *Журнал физической химии*. – 1981. – Т. 55. – № 8. – С. 2007-2012.
163. Смирнов В.Ф. Изучение взаимодействия скандия с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой при экстракции / В.Ф. Смирнов, В.И. Никонов, Е.И. Моисеева // *Журнал неорганической химии*. – 1969. – Т. 14. – С. 3068-3071.
164. Qi D. Extraction of Rare Earths From RE Concentrates / D. Qi // *Hydrometallurgy of Rare Earths*. – Elsevier, 2018. – С. 1-185.
165. Smoliński A. Determination of rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry / A. Smoliński, M. Stempin, N. Howaniec // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2016. – Т. 116. – С. 63-74.
166. Schmeling M. X-ray fluorescence and emission | Total Reflection X-ray Fluorescence

- / M. Schmeling // Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. – Elsevier, 2013.
167. James P. Willis, Clive E. Feather K.T. Guidelines for XRF Analysis / K.T. James P. Willis, Clive E. Feather. – Cape Town (South Africa), 2014.
168. Семенов С,А., Резник А,М., Юрченко Л,Д, Экстракционное извлечение скандия при комплексной переработке различных видов сырья // Цветные металлы. – 1983. – №12. – С. 43-47.
169. ГОСТ Р 53777-2010 Лигатуры алюминиевые. Технические условия – М.: Стандартиформ, 2012 – 12 с.
170. Способ переработки сбросных скандийсодержащих растворов уранового производства: пат. 2622201 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 3/20, С22В 3/26 / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Боталов М.С., Смирнов А.Л., Машковцев М.А., Попонин Н.А., Смышляев Д.В.; заявитель ФГАОУ ВО "УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина"; патентообладатель Акционерное общество "Далур". – 2016111528; заявл. 28.03.2016; опубл. 13.06.2017, Бюл. №17. – 7с.

